

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

DAVÍ ALEXSANDRO CARDOSO FERREIRA

**MODELAGEM QUÂNTICA DE SISTEMAS ORGANOMETÁLICOS, CONTENDO  
LIGANTES NITROGENADOS, ATIVOS COMO CATALISADORES EM REAÇÕES  
DE POLIMERIZAÇÃO E DIMERIZAÇÃO DO ETENO**

Maceió

2012

DAVÍ ALEXSANDRO CARDOSO FERREIRA

**MODELAGEM QUÂNTICA DE SISTEMAS ORGANOMETÁLICOS, CONTENDO  
LIGANTES NITROGENADOS, ATIVOS COMO CATALISADORES EM REAÇÕES  
DE POLIMERIZAÇÃO E DIMERIZAÇÃO DO ETENO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Mario R. Meneghetti  
Coorientadora: Profa. Dra. Simoni M. P. Meneghetti

Maceió  
2012

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**  
**Bibliotecário Responsável: Valter dos Santos Andrade**

F383m	<p>Ferreira, Daví Alessandro Cardoso. Modelagem quântica de sistemas organometálicos, contendo ligantes nitrogenados, ativos como catalisadores em reações de polimerização e dimerização do eteno / Daví Alessandro Cardoso Ferreira . – 2012. [42] f. : il.</p> <p>Orientador: Mario Roberto Meneghetti. Co-orientadora: Simoni M. P. Meneghetti. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2012.</p> <p>Inclui bibliografia.</p> <p>1. Catalisadores. 2. Compostos organometálicos. 3. M(II)-<math>\alpha</math>-Diimina. 4. Ni(II)-bis[(Pirazolil)Etil]Amina. 5. ONIOM. 6. DFT. 7. Método de Hartree-Fock. 8. Polimerização de olefinas. 9. Eteno - Dimerização. I. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 54-44:66.095.7/.8</p>
-------	---



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E  
BIOTECNOLOGIA

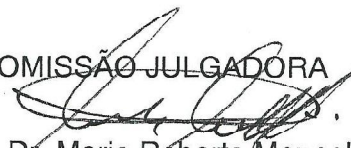


BR 104 Km14, Campus A. C. Simões  
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins  
57072-970, Maceió-AL, Brasil  
Fone: (82) 3214-1384  
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

**FOLHA DE APROVAÇÃO**

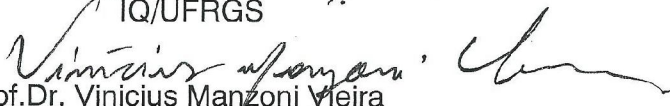
Membros da Comissão Julgadora da Tese de Doutorado de **Daví Alexandro Cardoso Ferreira**, intitulada: **“Modelagem Quântica de Sistemas Organometálicos, Contendo Ligantes Nitrogenados, Ativos como Catalisadores em Reações de Polimerização e Dimerização do Eteno”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 12 de junho de 2012, às 14horas, na Sala de Aula do PPGQB UFAL.

COMISSÃO JULGADORA

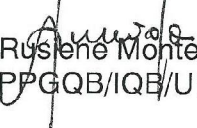
  
Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti  
Orientador - PPGQB/IQB/UFAL

  
Prof.ª Dr.ª Simoni Margareti Plentz Meneghetti  
Coorientadora-PPGQB/IQB/UFAL

  
Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande junior  
IQ/UFRGS

  
Prof. Dr. Vinicius Manzon Vieira  
IF/UFAL

  
Prof. Dr. Josealdo Tonholo  
PPGQB/IQB/UFAL

  
Prof.ª Dr.ª Ruzlene Monteiro de Almeida  
PPGQB/IQB/UFAL

***À minha família***

## AGRADECIMENTOS

A minha Família que tanto ajudou, durante toda a minha vida, ao me repreender pelas peraltices na infância e adolescência, para hoje se orgulhar pelo homem que sou: 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<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simoni M. Plentz Meneghetti, pela confiança e paciência ao longo dessa jornada.

Ao Prof. Dr. Marçal de Oliveira Neto, pelos ensinamentos e sugestões dadas no início dessa jornada, ainda em 2007, que foram fundamentais para a minha formação.

Ao Prof. Dr. Willian Ricardo Rocha, pelas sugestões dadas durante a realização desse trabalho e por proporcionar o desenvolvimento de parte desse trabalho e pela receptividade no LQCMM no DQ/UFMG.

Ao Prof. Walmilson Oliveira Santana (*in memoriam*), pela confiança e ensinamentos, que levarei até a eternidade.

Aos amigos, Aída Domithilla, Eid Cavalcante, Gabriela, Jailma, Jhosianna, Luís Carlos, Mônica Araújo, Monique Angelo, Nereu Victor, Raquel, Soraya, Walleska, Yariadner e aos demais, cerca de quarenta, companheiros do GCaR, pela paciência.

Ao amigo Anderson Freitas, pela amizade, pelos momentos de descontração e pela ajuda durante a conferência das equações durante a finalização deste trabalho.

E, mais uma vez, a mim, pois eu sou o autor deste trabalho (Eu me amo...I me mine!).

A Sara Figueirêdo, meu braço direito e meu cérebro, pela força e compreensão durante a elaboração deste trabalho e por me acalmar nos momentos em que tudo parecia perdido. Nunca conseguirei agradecer à altura.

Ao CNPq pela bolsa e ao INCT-Catálise pela oportunidade de realizar parte deste trabalho no LQCMM-DQ / UFMG.

Por fim, volto a agradecer à natureza por deixar pistas mesmo tentando esconder a verdade.

*“...Ev'rybody had a hard year  
Ev'rybody had a good time  
Ev'rybody had a wet dream  
Ev'rybody saw the sunshine  
Ev'rybody had a good year  
Ev'rybody let their hair down  
Ev'rybody pulled their socks up  
Ev'rybody put their foot down...”*

*(I've got a feeling – Lennon/McCartney)*

## RESUMO

A descoberta de catalisadores do tipo  $M(II)-\alpha$ -diimina ( $M=Ni, Pd$ ) vem promovendo uma revolução na produção industrial de poliolefinas, pois estes podem produzir polímeros com diferentes topologias variando apenas as condições reacionais, usando apenas o eteno como monômero. Esta habilidade foi explorada por diversos pesquisadores nas últimas décadas, em nível experimental e teórico. Neste estudo, desenvolvemos cálculos teóricos sobre o comportamento de diferentes sistemas catalíticos nas reações de polimerização e dimerização do eteno. No primeiro estudo, empregamos o Método Hartree-Fock (HF) para avaliar energias e estruturas envolvidas nos passos representativos da dimerização do eteno via complexo catiônico volumoso do tipo  $Ni(II)-bis[(pirazolil)etil]amina$ , discutindo o comportamento do complexo ao longo dos passos da dimerização, formação de complexos- $\pi$ , isomerização da cadeia e baixa probabilidade para trimerização durante o processo de dimerização. Nos dois últimos trabalhos descrevemos uma investigação teórica da reação de polimerização do eteno catalisada por complexos catiônicos volumosos  $Ni(II)-\alpha$ -diimina. Empregamos a combinação da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e Mecânica Molecular (MM), contida na aproximação ONIOM, para avaliar estruturas e energias dos passos representativos do mecanismo de polimerização do eteno catalisado pelos sistemas de Brookhart e Guan discutindo as influências eletrônicas e do ambiente estéreo imposto pelos ligantes em torno do sítio ativo em cada estágio do processo, enfatizando principalmente ângulos de coordenação da olefina e processo de isomerização da cadeia polimérica em crescimento.

**Palavras-chave:**  $M(II)-\alpha$ -diimina,  $Ni(II)-bis[(pirazolil)etil]amina$ , ONIOM, DFT, Hartree-Fock, Polimerização de olefinas, dimerização do eteno.



## ABSTRACT

The discovery of M (II)- $\alpha$ -diimine (M = Ni, Pd) catalysts has been promoting a revolution in industrial production of polyolefins, once these can produce polymers with different topologies only varying the reaction conditions, using only ethylene as monomer. This ability has been explored by many researchers in recent decades, experimental and theoretical levels. In this study, we developed theoretical calculations on the behavior of different catalytic systems in ethylene polymerization and dimerization reactions. In the first study, we employ the Hartree-Fock (HF) Method to evaluate energies and structures involved in steps representing the ethylene dimerization by Ni (II)-bis [(pyrazolyl) ethyl] amine cationic bulky complex, discussing the behavior of complex through the dimerization steps,  $\pi$ -complex formation, isomerization and low probability for trimerization during dimerization process. In the last two papers we describe a theoretical investigation of ethylene polymerization reaction catalyzed by cationic complexes bulky Ni (II)- $\alpha$ -diimine. We employ a combination of Density Functional Theory (DFT) and molecular mechanics (MM) contained in the ONIOM approach to evaluate structures and energies of representing steps of ethylene polymerization mechanism catalyzed by Brookhart and Guan systems, discussing electronic influences and stereo environment imposed by ligands around the active site in each stage of the process, highlighting the olefin coordination angles and isomerization process of growing polymer chain.

**Keywords:** M(II)- $\alpha$ -diimine, Ni(II)-*bis*[(pyrazolyl)ethyl]amine, ONIOM, DFT, Hartree-Fock, Polymerization of olefins, ethane dimerization.

## CONSTANTES FÍSICAS E FATORES DE CONVERSÃO<sup>1</sup>

### 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 ( $k_B$ ) =  $1.380658 \times 10^{-23}$  J/K

### FATORES DE CONVERSÃO

1 Eletron Volt (ev) = 23.06037 kcal/mol

1Hartree = 627.5095 kcal/mol = 27.2116 eV

---

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

## SUMÁRIO

1 APRESENTAÇÃO	1
2 CARACTERÍSTICAS GERAIS DA POLIMERIZAÇÃO E OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS	4
3 ASPECTOS GERAIS DO MODELO DE HARTREE-FOCK E DA TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE	8
4 ESTUDO TEÓRICO DA DIMERIZAÇÃO DO ETENO A 1-BUTENO VIA COMPLEXO DE Ni(II) CONTENDO O LIGANTE <i>BIS</i> [(PIRAZOLIL)ETIL]AMINO	
5 QUANTUM MECHANICS/MOLECULAR MECHANICS INVESTIGATION OF THE ETHENE POLYMERIZATION MECHANISM CATALYZED BY A BULKY DIIMINE-Ni(II) COMPLEX	
6 ETHYLENE POLYMERIZATION CATALYZED BY A CYCLOPHANE-DIIMINE-BASED Ni(II) COMPLEX, A QUANTUM/MOLECULAR MECHANIC STUDY	
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	

---

## APRESENTAÇÃO

---

## 1.1 Introdução

**A pesquisa de novos materiais, bem como o controle de suas propriedades gerais e prováveis aplicações, é uma das preocupações da ciência contemporânea que busca principalmente nas ciências atômico-moleculares muitas das respostas para o comportamento físico e químico de tais materiais. Nestas buscas surgem novas interpretações, baseadas em estudos de sistemas modelos, para problemas experimentais. Nesse âmbito, muito progresso já foi atingido e boa parte deste se dá graças empenho de físicos e químicos teóricos na compreensão das variáveis que norteiam as transformações químicas<sup>1</sup>.**

Uma das estratégias para a compreensão dessas transformações é a aplicação da Química Computacional, que desempenha com grande êxito uma revolução que abrange diversas áreas do conhecimento via análise eletrônico-estrutural da matéria<sup>2</sup>.

A química computacional é muito empregada atualmente por pesquisadores experimentalistas no planejamento de sínteses de espécies químicas moleculares ou mesmo para a elucidação de mecanismos de reação mais elaborados, otimizando o tempo e reduzindo gastos financeiros desnecessários. Em muitos casos, sem um planejamento teórico, poderia tornar difícil o desenvolvimento completo de novas estruturas moleculares<sup>3</sup>. Atualmente os grandes núcleos de pesquisa têm equipes dedicadas exclusivamente ao estudo da natureza eletrônica de materiais via computação, numa tentativa de elucidar o comportamento de sistemas complexos reais de interesse, que vão da Catálise<sup>4</sup> à Óptica Não-Linear<sup>5</sup>.

No campo da Catálise Molecular destacam-se os Organometálicos e Organometalóides que são exaustivamente explorados e aplicados experimentalmente, mas que ainda são pouco estudados em nível teórico, devido ao seu nível de complexidade eletrônico-estrutural. Então, numa tentativa de simplificar os estudos de sistemas complexos como os organometálicos, 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. As técnicas químico-computacionais comumente aplicadas são Teoria do Funcional da Densidade (DFT)<sup>6</sup> e o Método do Campo Auto Consistente de Hartree-Fock (SCF-HF)<sup>7</sup> – para sistemas onde a estrutura eletrônica necessita de um tratamento mais rigoroso – e Método Semiempírico – tratamento intermediário da estrutura eletrônica – com aproximações AM1 (Austin Model 1)<sup>8</sup>, PM3 (Parametric Model 3)<sup>9</sup>, PM6 (Parametric Model 6)<sup>10</sup> e, mais recentemente, o modelo RM1 (Recife Model 1)<sup>11</sup>.

Já para estudos onde efeitos espaciais são mais relevantes e efeitos eletrônicos não são pronunciáveis é empregada a Mecânica Molecular, que apresenta uma variedade de modelos de campos de

força, tais como Amber, UFF, Dreiding<sup>12</sup>. Campos de força são conjuntos de equações newtonianas usadas para descrever termos de energia potencial.

Nos anos de 1990, Morokuma<sup>13</sup> e colaboradores desenvolveram uma estratégia computacional capaz de juntar Mecânica Molecular e Métodos Quânticos num só cálculo. O objetivo principal dessa técnica era reduzir o custo computacional e facilitar o estudo de sistemas complexos. Esta combinação, comumente denominada de Método Híbrido ou Clássico-Quântico ou Método Iterativo<sup>13</sup>, é usada principalmente no estudo de sistemas moleculares grandes ou complexos contendo metais de transição, cujo custo computacional não favoreça o uso direto de métodos quânticos de forma integral<sup>14</sup>.

A busca por resultados cada vez mais próximos da realidade experimental para sistemas moleculares complexos, onde a relevância eletrônica é determinada por elétrons *d* ou *f*, é um constante desafio para químicos teóricos<sup>11</sup>. Diversas aproximações computacionais já foram propostas objetivando respostas acerca de organometálicos à base de Metais de Transição Interna e Externa, devido à aplicabilidade de muitos destes últimos em catálise.<sup>11,15</sup> Aspectos teóricos da química dos compostos complexos a base de Ni(II), Pd(II) e Pt(II) vem recebendo um grande destaque em catálise desde a década de 1940<sup>16,17</sup>. Em geral, esses sistemas são pequenos e relativamente fáceis de computar com os avanços teóricos sobre metais de transição<sup>18</sup>. 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 *interações agósticas*\* 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<sup>19,20</sup>.

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, o uso de bases sofisticadas pode 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.

A seguir, serão expostas algumas das características gerais da polimerização e oligomerização de olefinas – enfatizando os aspectos mecanísticos – e as conseqüências da modificação de ligantes sobre as propriedades do catalisador. Logo em seguida,

\* 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.

serão apresentados os fundamentos teóricos dos métodos aplicados na realização dos três artigos apresentados nesta Tese.

Nos dois primeiros artigos, relatamos um estudo teórico acerca do processo de polimerização do eteno catalisado por sistemas do tipo Ni(II)- $\alpha$ -diiminicos contendo ligantes volumosos, sendo o primeiro um sistema complexo do tipo Brookhart e o segundo um sistema complexo do tipo Guan. Devido ao alto grau de complexidade agregado ao estudo quântico-computacional de sistemas desta natureza, fez-se necessário o uso do método ONIOM<sup>21,22</sup> (descrito na seção 3) e para tal, foi usado o pacote Gaussian03<sup>23</sup>, que nos permitiu o tratamento do sistema com a Teoria do Funcional da Densidade, com funcional híbrido B3LYP<sup>24,25</sup> e pseudopotencial LANL2DZ<sup>26</sup>, para a região eletronicamente relevante, e Mecânica Molecular, com campo de

## Referências

[1] Ferreira, D. A. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2008.

[2] Albrecht, S. S.; Onida, G.; Reining, L.; Del Sole R.; *Comp. Mat. Science*, **1998**, 10, 356-361.

[3] Camacho, D.H.; Salo, E.V.; Guan, Z.; Ziller, J. W.; *Organometallics*, **2005**, 24, 4933-4939.

[4] Michalak, Artur; Ziegler, Tom; *Organometallics* **2003**, 22, 2660.

[5] Drozd, M.; Marchewka, M.K.; *J. of Mol. Structure: THEOCHEM*. **2005**, 716, 175.

[6] Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev.*, **1964**, 136, B864.

[7] Roothaan, C.C.; *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69 - 89.

[8] M. J. S. Dewar, Zuebisch, E.G.; Healy, E.F.; Stewart, J. J. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902-3909

[9] Stewart, J.J.; *J. Comp. Chem.* **1989**, 10, 209, 221.

[10] Stewart, J.J.P.; *J. Mol. Modeling*, **2007**, 13, 1173.

[11] Rocha, G.B.; Freire, R.O.; Simas, A.M.; Stewart, J.J.P.; *Journal of Computational Chemistry*, **2006**, 1101.

[12] Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard III, W. A.; Skiff, W. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10024.

[13] Maseras, F.; Morokuma, K.; *J. Comp. Chem.* **1995**, 16, 1170.

[14] Humbel, S.; Sieber, S.; Morokuma, K.; *J. Chem. Phys.* **1996**,

Força UFF, para a região espacialmente importante no complexo. Com estes cálculos foi possível modelar os principais passos do processo de polimerização do eteno, bem como entender de forma mais clara a dinâmica do processo *Chain Walking*<sup>†</sup>.

No terceiro artigo, realizamos um estudo acerca do processo de dimerização seletiva do eteno a 1-buteno catalisada por um sistema complexo do tipo Ni(II)-Pirazolil. Neste estudo lançamos uma proposta mecanística para a dimerização, tomando como base observações experimentais de Casagrande e Colaboradores.<sup>27</sup> Para o estudo da dimerização seletiva, como a separabilidade em níveis de cálculo é complexa, foi aplicado o Método Hartree-Fock<sup>28,29</sup> e função pseudopotencial do tipo LANL2MB<sup>30,31,32</sup> objetivando analisar qualitativamente o processo de oligomerização do eteno.

105, 1959.

[15] Cundari, T. R.; Deng, J., *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1999**, 39 (2), 376.

[16] Kuhn, H. *Journal of Chem. Phys.*, **1948**, 7, 16.

[17] Elding, L.I.; Oisson, L.F., *Journal of Phys. Chem.* **1978**, 82, 1.

[18] Niu, S.; Hall, M.B.; *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 353.

[19] Michalak, A.; Ziegler, T.; *Macromolecules*, **2005**, 38, 2544.

[20] Rendina, L. M.; Puddephatt, R. J. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1735.

[21] Svensson, M.; Humbel, S.; Froese, R. D. J.; Matsubara, T.; Sieber, S.; Morokuma, K.; *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19357.

[22] Dapprich, S.; Komáromi, L.; Byun, K. S.; Morokuma, K.; Frisch, M. J.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1999**, 1-21, 461.

[23] 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.,

<sup>†</sup> Mecanismo de polimerização que descreve o surgimento de ramificações através de sucessivas reações de  $\beta$ -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.

---

Wallingford CT, **2004**.

[24] Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

[25] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

[26] Hay, P. J.; Wadt, W. R.; *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.

[27] Ajellal, N.; Kuhn, M. C. A.; Boff, A. D. G.; Hörner, Thomas, C.M.; Carpentier, Jean-François; Casagrande, Jr; O. L. *Organometallics* **2006**, *25*, 1213.

[28] Hartree, D. R. *Proc. Cam. Phil. Soc.*, **1928**, *24*, 328.

[29] Fock, V. A. *Z. Phys.* **1928**, *15*, 328.

[30] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.

[31] Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.

[32] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.

---

**CARACTERÍSTICAS GERAIS DA POLIMERIZAÇÃO E OLIGOMERIZAÇÃO  
DE OLEFINAS**

---

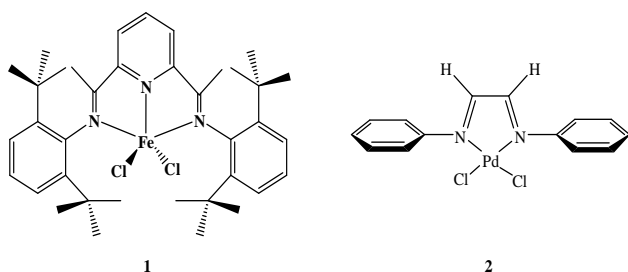


## 2 - Características Gerais da Polimerização e Oligomerização de Olefinas

### 2.1 Introdução

Por volta de 1953, Karl Ziegler<sup>1</sup> 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 alquilalúminio ( $Et_3Al$  e  $Et_2AlCl$ ). Assim, em 1954, usando o sistema catalítico  $TiCl_4/AlEt_3$ , Giulio Natta e seus colaboradores<sup>2</sup>, no Instituto di Chimica Industriale del Politécnico de Milano, 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 relacionado com a taticidade do processo. Todos esses resultados conduziram a equipe de Natta a propor a existência de estereorregularidade em polímeros a partir de  $\alpha$ -olefinas obtidos e que tal estereorregularidade se deve à configuração do carbono assimétrico que surge durante o crescimento da cadeia polimérica.

Já no final dos anos 1990, Gibson<sup>3</sup> e Brookhart<sup>4</sup> (Figura 2.1) desenvolveram complexos não-metalocênicos a base de  $Fe(II)$ -piridinoimina e  $Pd(II)$ -diimina altamente ativos na polimerização do eteno.



**Figura 2.1** Sistemas catalíticos propostos por Gibson(1) e Brookhart(2).

Apesar de ambos os estudos apresentarem relevância no campo da nova geração dos catalisadores Ziegler-Natta, o sistema desenvolvido por Brookhart foi o que mais se destacou nos últimos anos.

A produção de blocos poliméricos lineares ou ramificados a partir do uso de sistemas catalíticos a base de  $M(II)$ - $\alpha$ -diimina constituem um capítulo a parte na história do uso de catalisadores Ziegler-Natta, devido às suas propriedades bastante peculiares. Catalisadores desta classe, a base de  $Pd(II)$  e  $Ni(II)$ , são hábeis em produzir polímeros hiperramificados usando o eteno como único

monômero, propriedade não observada em sistemas Ziegler-Natta clássicos. Estas estruturas poliméricas ramificadas são resultantes de sucessivas reações de eliminação e reinserção de hidreto.

Diversos fatores podem influenciar a topologia do polímero obtido através de catálise usando complexos  $M(II)$ - $\alpha$ -Diimina. Por exemplo, sistemas a base de paládio são mais hábeis em produzir polímeros hiperramificados em comparação com sistemas à base de níquel, nas mesmas condições. Outro fator determinante é o ambiente estéreo oferecido pelo ligante em torno do sítio catalítico, bem como sua estrutura eletrônica, que pode atuar sinergicamente modulando o comportamento do catalisador pela sua influência sobre o centro metálico. Outro fato que favoreceu a exploração das propriedades desta classe de catalisadores foi a propriedade de produzir polímeros com alta massa molecular, graças a introdução de ligantes volumosos que, proporcionam inserções de olefinas em ligações  $M(II)$ -C com menores energias<sup>5,6</sup> e dificultam o processo de transferência de cadeia, e a conseqüente geração de oligômeros<sup>7</sup>. Além destes fatores estéreo-eletrônicos, as condições reacionais também afetam drasticamente o comportamento destes sistemas catalíticos<sup>8,9,10,11</sup>. Por exemplo, a baixas pressões de etileno, aumenta-se a probabilidade de surgimento de pontos de ramificação, proporcionando a formação de blocos poliméricos que podem variar de estruturas ramificadas até estruturas hiperramificadas ou dendríméricas. Por outro lado, sob pressões elevadas, a probabilidade de inserção se sobrepõe a probabilidade de surgimento de pontos de ramificação, conduzindo a blocos poliméricos lineares<sup>12</sup>.

Neste item serão abordados os aspectos gerais dos mecanismos de polimerização e oligomerização de olefinas, enfatizando os estágios de inserção migratória, design de ligantes diimínicos, processo chain walking, bem como os possíveis mecanismos espontâneos de terminação do processo de polimerização e oligomerização de olefinas que serão abordados ao longo desse trabalho.

### 2.2 Aspectos Mecanísticos

Os trabalhos de Brookhart e Colaboradores ao longo da década de 1990 foram cruciais para o entendimento do processo de oligomerização e polimerização do eteno a partir de catalisadores do tipo  $M(II)$ - $\alpha$ -diimínicos<sup>13</sup>. Porém, além de todos os estudos experimentais realizados, muito foi compreendido a partir de exploração teórica de tais sistemas, por diversos grupos de pesquisa espalhados pelo mundo, que tem sua grande importância por esclarecer detalhes acerca dos aspectos mecanísticos e eletrônico-estrutural destes catalisadores. Como os processos de

polimerização e oligomerização do eteno apresentam mecanismos similares e como, basicamente o ligante é o responsável pela modulação da atividade do centro metálico, muitas das afirmativas feitas aqui poderão auxiliar no entendimento de ambos os processos.

### 2.2.1 Crescimento de Cadeia por Inserção Migratória

A polimerização ocorre através e sucessivas inserções migratórias do eteno, anteriormente coordenado ao centro metálico, em ligações *cis* do tipo M-C<sup>14,15</sup>. Basicamente duas espécies diferentes aparecem durante o ciclo catalítico de polimerização, um intermediário contendo complexo- $\pi$  contendo 16 elétrons e um sistema do tipo agóstico contendo 14 elétrons. A forma como o sistema se apresenta maior parte do tempo (*resting state*) depende de uma série de fatores tais como ligante, centro metálico, olefina, solvente e tipo de cadeia polimérica vicinal apresentada<sup>7,16,17,18,19</sup>. Estudos teóricos<sup>5,20,21</sup> apontam que o motivo da atividade catalítica diferenciada em sistemas M(II)- $\alpha$ -diimínicos se dá pela desestabilização do *resting state* causada pelo sistema ligante volumoso. Por exemplo, para sistemas do tipo Brookhart, a substituição do grupo metil por isopropil, na posição *orto*, conduz a uma redução suave sobre a barreira energética de

inserção do eteno em ligações M(II)-C, com M=Pd,Ni.<sup>16,22</sup> A inserção do eteno em ligações M(II)-C, para átomo de carbono *iso*-metalado, é mais rápida do que em ligações M(II)-C primários para sistemas contendo paládio. Esse comportamento cinético se deve essencialmente ao intermediário agóstico gerado, que favorece a isomerização da cadeia. Para sistemas contendo Ni(II), o comportamento se inverte.

### 2.2.2 O Mecanismo Chain Walking

Uma das características dos sistemas catalíticos a base de metais mais à direita da tabela periódica é a capacidade de produzir poliolefinas com topologias que variam com as condições reacionais. Tais características foram investigadas exaustivamente durante as décadas de 1990 e 2000. O mecanismo que explica o processo de isomerização da cadeia polimérica em crescimento é chamado *chain walking*, iniciado quando o sistema catalítico de 14 elétrons é estabilizado pela densidade eletrônica  $\sigma$  C-H (interação agóstica), que sofre eliminação-1,2 de hidreto, formando um complexo- $\pi$ , seguido pela reinserção-2,1 de hidreto, como mostrado na Figura 2.2.

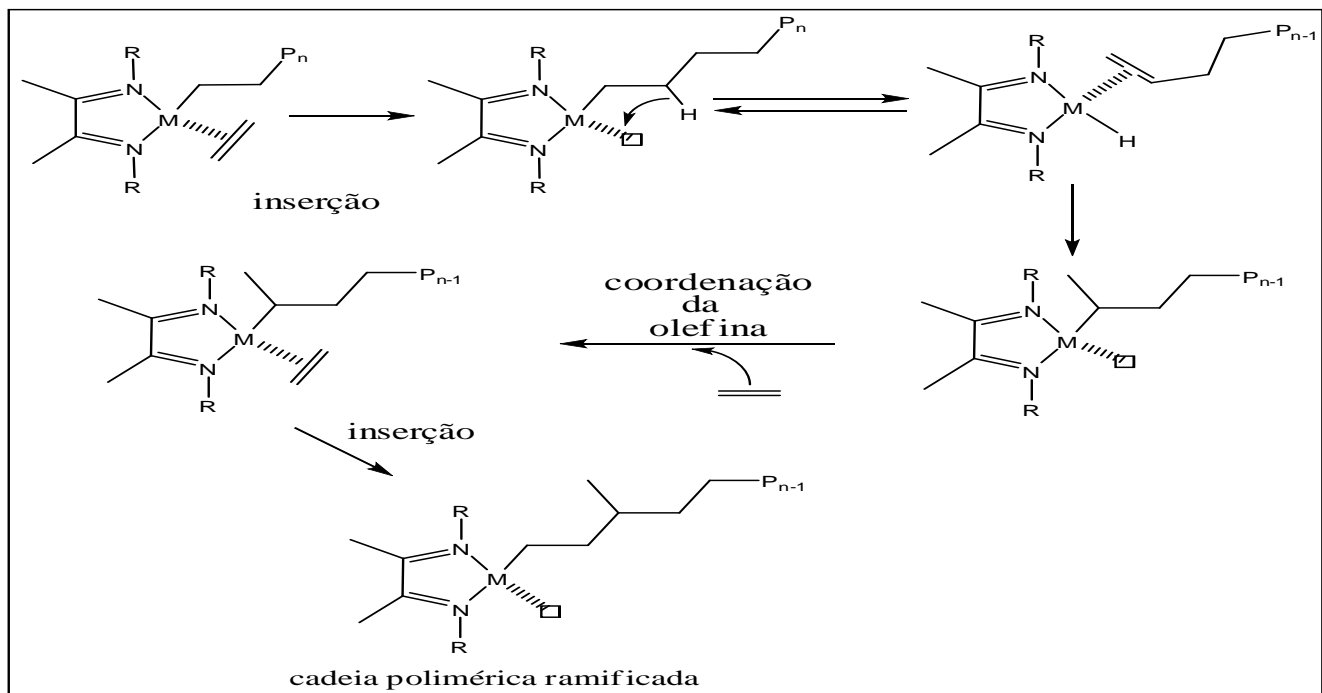


Figura 2.2 Mecanismo chain walking.

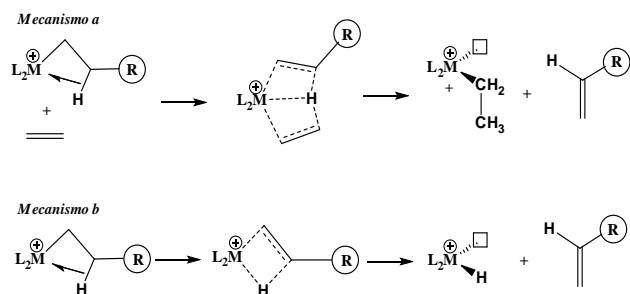
Dessa forma o mecanismo *chain walking* sugere o passeio do catalisador sobre a cadeia polimérica em crescimento. Estudos mecanísticos apontaram que a barreira de isomerização de sistemas agósticos Pd(II)-nPr a Pd(II)-iPr é cerca de 10.7 kcal.mol<sup>-1</sup> menor que a barreira de inserção migratória<sup>16</sup>. Em um estudo desenvolvido recentemente pelo nosso grupo, observamos um comportamento semelhante para um sistema diimínico do tipo Brookhart, mas nesse caso a barreira energética relativa é de aproximadamente 8.0 kcal.mol<sup>-1</sup>. Os estudos experimentais<sup>23</sup> e teóricos<sup>6</sup> sugerem que a etapa de eliminação é extremamente

rápida, com uma barreira calculada de apenas 8.0 kcal.mol<sup>-1</sup> menor que a barreira de isomerização. Investigações computacionais do processo de isomerização de polietileno via catalisadores a base de Ni(II) sugeriram que a barreira à eliminação de hidreto é de (14 kcal.mol<sup>-1</sup>)<sup>21</sup>, que está dentro da margem experimental (16 kcal.mol<sup>-1</sup>)<sup>22</sup>.

### 2.2.3 Transferência de Cadeia

A terminação espontânea dos processos de polimerização ou

oligomerização do eteno pode ser explicada classicamente por dois mecanismos, um por (a) transferência de hidreto de uma cadeia superior (polimérica ou oligomérica) para um monômero olefínico, gerando uma olefina superior e um complexo do tipo M-alkil, e o outro por (b)  $\beta$ -eliminação de hidreto, gerando uma olefina superior e um complexo do tipo M-hidreto (Figura 2.3).

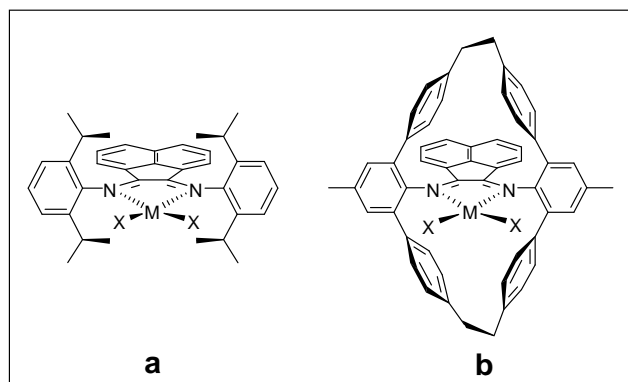


**Figura 2.3** Mecanismos de terminação por transferência de cadeia(a) e  $\beta$ -eliminação de hidreto (b).

Sem dúvida, a presença de ligantes volumosos nessa classe de catalisadores proporciona a produção de polímeros com elevadas massas moleculares, devido ao impedimento oferecido ao processo de transferência de cadeia. A transferência de cadeia normalmente está ligada a um processo de substituição associativa da cadeia polimérica em crescimento por uma olefina, de cadeia curta, que captura um hidreto proporcionando assim a saída da cadeia polimérica na forma de olefina superior. Em outras palavras, a transferência de cadeia sugere a transferência do hidreto entre o complexo agóstico e o monômero que se aproxima. O processo de transferência de cadeia pode ser inibido pela presença de ligantes volumosos que tornem difíceis aproximações de monômeros pelas regiões axiais dos complexos de Ni(II) e Pd(II). No entanto os resultados experimentais até agora não se mostraram conclusivos acerca do mecanismo de transferência de cadeia<sup>19</sup>.

#### 2.2.4 Modificações em Ligantes do Tipo $\alpha$ -Diiminas

Os diversos estudos realizados nos últimos anos proporcionaram a recente elucidação dos efeitos eletrônicos sobre as propriedades catalíticas dos complexos M(II)- $\alpha$ -diimina<sup>24</sup>. Uma investigação sistemática de efeitos eletrônicos do ligante sobre a acidez do centro metálico foi realizado por Ragaini e colaboradores<sup>25,26</sup>. Aproveitando todas as informações disponíveis até o momento, Guan e colaboradores também investigaram a estrutura eletrônica das diiminas concluindo que: (i) ligantes doadores tornam os catalisadores M(II)- $\alpha$ -diimina mais estáveis na polimerização do eteno; (ii) catalisadores M(II)- $\alpha$ -diimina contendo ligantes doadores proporcionam a produção de polietilenos lineares e de baixa massa molecular; e que (iii) catalisadores M(II)- $\alpha$ -diimina contendo ligantes doadores são mais tolerantes aos monômeros polares. Nos últimos anos diversos sistemas catalíticos, contendo como ligantes estruturas baseadas em  $\alpha$ -diiminas orto-substituídas (Figura 2.4), surgiram como promessas na polimerização de olefinas. Uma das mais novas gerações de catalisadores traz consigo um ligante  $\alpha$ -diiminico terfenil orto-dissubstituído<sup>12</sup> (Figura 2.4b).



**Figura 2.3** Sistemas complexos desenvolvidos por

Como é sabido, a substituição orto nas arilas causa um deslocamento do ângulo diedro entre o plano da diimina e os grupos arílicos, impedindo aproximações de monômeros por regiões axiais ao sítio ativo, proporcionando a formação de polietileno de altas massa molecular e densidade de ramificação.

O sistema ciclofânico possui uma estrutura cíclica fechada que minimiza efeitos térmicos danosos sobre o catalisador, além de impedir transferência de cadeia por aproximação de monômeros através de sítios axiais<sup>12,27</sup>. A estratégia usada por Guan e colaboradores combina geometria da coordenação do M(II), forma de doação de densidade eletrônica ao metal além de fornecer um microambiente que protege o centro catalítico de todos os ângulos, mas deixando apenas dois sítios *cis* usados no processo de polimerização. Como consequência dessa combinação de efeitos, Guan desenvolveu um sistema versátil e termicamente mais robusto. Contudo, mesmo com tais propriedades, o uso dos ciclofanos como ligantes para a catálise de polimerização continua inexplorado<sup>28</sup>. Nos trabalhos iniciais do uso de ciclofanos como ligantes, Guan objetivava superar a baixa estabilidade térmica dos sistemas catalíticos do tipo Brookhart.

Em complexos acíclicos os grupos os circuitos arilas se apresentam perpendiculares ao plano N-M(II)-N de forma que os substituintes isopropil nas arilas são posicionados nos sítios axiais, evitando transferência de cadeia<sup>7,29</sup>. Porém, quando submetidos a temperaturas superiores as arilas giram, tendo por resultado transferência de cadeia<sup>24</sup>. Já no sistema desenvolvido por Guan, o sítio catalítico é posicionado no cerne do ligante de modo que os sítios são completamente obstruídos<sup>12</sup>. A presença do ligante macrociclo proporciona ao catalisador estabilidade térmica até cerca de 80°C aproximadamente, além de proporcionar a produção de polietileno mais ramificado<sup>12</sup>.

---

## Referências

- [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] 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.
- [3] 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.
- [4] Brookhart, M.; Small, B.L.; Bennett, A.M.A., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049.
- [5] Deng, L.; Woo, T.K.; Cavallo, L.; Margl, P.M.; Ziegler, T., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6177.
- [6] Musaev D.G.; Svensson, M.; Morokuma, K.; Stromberg, S.; Zetterberg, K.; Siegbahn P.E.M., *Organometallics*, **1997**, *16*, 1933.
- [7] Johnson, L.K.; Killian, C.M.; Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6414.
- [8] Guan, Z., *J Polym Sci Part A: Polym. Chem.* , **2003**, *41* , 3680.
- [9] Guan, Z.; Cotts, P.M.; McCord, E.F.; McLain, S.J., *Science*, **1999**, *283*, 2059.
- [10] Cotts, P.M.; Guan, Z.; McCord, E.; McLain, S., *Macromolecules* , 2000, *33*, 6945.
- [11] Guan, Z. (2002) *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8* , 3086.
- [12] Camacho, D.H.; Salo, E.V.; Ziller, J. W.; Guan, Z., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1821.
- [13] Ittel, S.D.; Johnson, L.K.; Brookhart, M., *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1169.
- [14] Brintzinger, H.H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 1143.
- [15] Cossee, P. (1964) *J. Catal.* , **1964**, *3*, 80.
- [16] Tempel, D.J.; Johnson, L.K.; Huff, R.L.; White, P.S.; Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 6686.
- [17] Fan, L.; Harrison, D.; Woo, T.K.; Ziegler, T., *Organometallics*, **1995**, *14*, 2018.
- [18] Svejda, S.K.; Johnson, L.K.; Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 10634.
- [19] Shultz, L.H.; Tempel, D.J.; Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 11539.
- [20] Deng, L.; Margl, P.; Ziegler, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 1094.
- [21] Froese, R.D.J; Musaev, D.G.; Morokuma K., *J. Am. Chem. Soc.* , **1998**, *120*, 1581.
- [22] Leatherman M , Svejda SA , Johnson LK , Brookhart M *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125* , 3068.
- [23] Shultz, L.H.; Brookhart, M., *Organometallics*, **2001**, *20*, 3975.
- [24] Gates, D.P.; Svejda, S.K.; Onate, E.; Killian, C.M.; Johnson, L.K.; White, P.S.; Brookhart, M., *Macromolecules* , **2000**, *33* : 2320.
- [25] Gasperini M , Ragaini F., *Organometallics*, **2004**, *23* : 995.
- [26] Gasperini, M.; Ragaini, F.; Gazzola, E.; Caselli, A.; Macchi, P., *Dalton Trans.*, **2004**, 3376.
- [27] Camacho, D.H.; Salo, E.V.; Guan, Z., *Org. Lett.*, **2004**, *6* : 865.
- [28] Uhrhammer, R.; Black, D.G.; Gardner, T.G.; Olsen, J.D.; Jordan, R.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115* : 8493.
- [29] Johnson, L.K; Mecking, S.; Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.* , **1996**, *118* : 267.

---

**ASPECTOS GERAIS DO MODELO DE HARTREE-FOCK E DA TEORIA DO  
FUNCIONAL DE DENSIDADE**

---

## 3.1 Aspectos gerais do modelo Hartree-Fock e da Teoria do Funcional de Densidade

Nesta seção serão expostos os aspectos gerais dos métodos de estrutura eletrônica usados no desenvolvimento dos trabalhos presentes nesta tese. Inicialmente será apresentado o princípio da Aproximação de Born-Oppenheimer, seguido do Modelo de Hartree-Fock, que apesar de apresentar limitações pode ajudar da descrição qualitativa de diversos processos químicos. Os fundamentos da Teoria do Funcional de Densidade e do Método ONIOM também serão abordados nesta seção, devido ao exaustivo uso dessas técnicas no desenvolvimento de dois (dos três) trabalhos que constituem a presente tese e em diversos trabalhos nos últimos anos em Química Organometálica Teórica. A abordagem dos métodos de estrutura eletrônica nesta seção não serão apresentados com todo o rigor físico-matemático, pois o objetivo principal é mostrar conceitos gerais dos métodos aplicados nas seções seguintes.

### 3.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Quando desejamos entender o comportamento de um elétron em um átomo, podemos usar como ferramenta a equação de Schrödinger<sup>1</sup> na sua forma simplificada. Tal equação apresenta uma estrutura relativamente simples e trata o elétron, sob o domínio de um campo nuclear, como uma onda estacionária simplificando muito o tratamento físico-matemático de átomos hidrogenóides. Porém, quando o número de elétrons e/ou núcleos aumenta, a equação simplificada de Schrödinger não pode ser usada no estudo da estrutura eletrônica dos sistemas, pois novas interações, tais como interações elétron-elétron e núcleo-núcleo, não são previstas na estrutura matemática da equação de Schrödinger, fazendo desta uma abordagem inadequada para sistemas de muitos corpos. Para isso, precisaríamos usar uma equação mais complexa, uma versão expandida da equação de Schrödinger, que se apresenta na forma

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

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

onde  $\hat{H}$  é o Hamiltoniano do sistema que inclui  $M$  núcleos e  $N$  elétrons em um sistema complexo livre de campos externos,  $\vec{x}_i$  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  $i$  e  $j$  de 1 até  $N$ .

Na equação (3.2) os dois primeiros termos representam, respectivamente, a energia cinética dos elétrons e dos núcleos; o terceiro termo representa a energia da interação elétron-núcleo, enquanto que os dois últimos correspondem às energias das interações repulsivas elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente. Esta expressão pode ser simplificada admitindo que, como os *momenta* dos elétrons e dos núcleos são da mesma ordem de grandeza (devido às suas massas relativamente mais elevadas), os núcleos apresentarão velocidades muito menores que os elétrons. Com isso, relativo ao movimento dos núcleos, os elétrons relaxam muito mais rapidamente para a configuração correspondente ao estado fundamental. Esta simplificação é conhecida como Aproximação de Born-Oppenheimer<sup>2</sup> e nela os movimentos eletrônicos e nucleares, antes representados por uma só hamiltoniano (3.2), são separados e esta separação facilita a descrição de propriedades de estrutura eletrônica pela hamiltoniana representada na equação (3.3) que é comumente representada pela expressão (3.4):

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

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

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 (3.5), onde a energia em termos nucleares (3.6) será tomada como um parâmetro externo

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

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

A solução aproximada da equação (3.4) pode ser obtida pela aplicação do método variacional<sup>3</sup> (3.7), onde a função de onda  $\Psi_{el}$  pode ser obtida através da função de onda num estado fundamental  $\Psi$ , escrita como um produto anti-simétrico – do tipo

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

determinante de Slater<sup>4</sup>  $\Psi_{SD}$  – de  $N$  funções de onda monoelétrônicas  $\phi_i(\vec{x}_i)$ , ( $\psi \rightarrow N$ ), com energia mínima  $E_0$  descrito na equação (3.7) e (3.8)

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

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

Cada função  $\phi_i(\vec{x}_i)$  é do tipo spin-orbital consistindo numa parte orbital  $\chi_i(\vec{r})$  e de função de spin  $\sigma(s)$ , que pode tomar valores  $\alpha(s)$  e  $\beta(s)$ , tal que  $\phi(\vec{x}) = \chi_i(\vec{r})\sigma(s)$  e  $\sigma(s) = \alpha(s), \beta(s)$  onde  $\langle \alpha(s) | \beta(s) \rangle = 0$  e  $\langle \alpha(s) | \alpha(s) \rangle = \langle \beta(s) | \beta(s) \rangle = 1$ . Por fim, aplicando a equação (3.7), podemos determinar os estados de mais baixa energia do sistema eletrônico pela busca das melhores funções  $\Psi_{SD}$

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

### 3.1.2 Método de Hartree-Fock

A energia de Hartree-Fock<sup>5,6</sup> representa um funcional de spin-orbitais  $E_{HF} = E[\{\phi_i\}]$ . Para escolher estas funções, que correspondam aos mais baixos valores de  $E_{HF}$ , usualmente se utilizam as conhecidas Equações do tipo Hartree-Fock

$$f\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (3.10)$$

com  $i=1, \dots, N$ ; sendo  $f$  o operador de Fock. Um operador de um elétron é definido de acordo com a equação

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

A equação para o orbital de cada elétron inclui as coordenadas de outros elétrons como parâmetros. Nas equações do tipo (3.10) as quantidades  $\varepsilon_i$  (autovalores de operador  $f$ ) podem ser interpretadas como energias de orbitais. Os primeiros dois termos na equação (3.11) representam a energia cinética e o potencial atrativo de interação elétron-núcleo.  $U_{HF}$  é o potencial efetivo de Hartree-Fock. Este potencial representa a média de potencial repulsivo que existe entre  $i$ -ésimo elétron e outros  $(N-1)$  elétrons

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

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

onde  $\hat{J}_j$  representa o potencial de Coulomb de um elétron na posição  $\vec{x}_1$  gerado pela distribuição média de carga de outro elétron de spin-orbital  $\phi_j$  e  $|\phi_j(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_2$  a probabilidade de encontrar o elétron no elemento de volume  $d\vec{x}_2$ . Assim, o potencial de Coulomb pode ser escrito como:

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

Já o segundo termo da equação (3.12) inclui o operador de troca  $\hat{K}$ , que não possui análogo clássico, usado na determinação da parte de energia potencial ligada à correlação dos spins, que pode ser definido como

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

cujas necessidades do potencial de troca se deve à natureza fermiônica dos elétrons. Uma solução aproximada para um problema de  $N$  elétrons pode ser obtida aplicando a equação de Hartree-Fock juntamente o determinante (3.8), de forma tal que

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

Para cálculos de sistemas atômicos as equações de Hartree-Fock podem ser resolvidas analiticamente, no entanto para sistemas complexos não é possível a sua resolução analítica, devido ao grau de complexidade agregado às funções de onda que tal sistema poderia assumir. Para contornar este problema Clemens C. J. Roothaan<sup>7</sup> sugeriu usar a aproximação da combinação linear de orbitais atômicos (LCAO)\*, descrito em 3.17, como alternativa para a resolução da Equação de Hartree-Fock para sistemas moleculares, uma vez que os orbitais atômicos ou moleculares podem ser obtidos de forma auto-consistente como combinações lineares de determinadas funções matemáticas ou funções de base. Aqui  $N$  é o número de elétrons da base e os coeficientes  $C_{ji}$  formam uma matriz não degenerada. Nesta maneira obtemos  $N$  funções  $\phi_i$  linearmente independentes e o único problema que resta é calcular os coeficientes  $C_{ji}$ .

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

A aplicação direta do método de Hartree-Fock a sistemas contendo muitos átomos encontra dificuldades, que podem ser contornadas pela abordagem matricial do problema feita pelo Método de Hartree-Fock-Roothaan<sup>7</sup>. Como primeiro passo, reescrevemos a equação (3.10) para o elétron 1 e função espacial  $\phi_a(1)$  ocupada por este elétron,  $f_1\phi_a(1) = \varepsilon_a\phi_a(1)$  (3.18).

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

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

Se multiplicarmos ambos os membros da equação de (3.19) pelas funções da base  $\theta_i^*(1)$  e integrarmos, chegamos à

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

simplicemente escrita como

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

A equação (3.21) pode ser escrita numa forma matricial, desenvolvida por Clemens Roothaan e George G. Hall, e por isso conhecida como equação de Roothaan-Hall<sup>8</sup>

$$FC = \varepsilon SC \quad (3.22).$$

Aqui  $c$  é uma matriz quadrada  $N \times N$  com elementos  $c_{ja}$ ,  $\varepsilon$  é uma matriz diagonal, onde os elementos são energias dos orbitais  $\varepsilon_a$ . A equação (3.22) tem solução não trivial quando o seguinte critério está satisfeito:  $\det|F - \varepsilon S| = 0$  (3.23).

O procedimento usual para realização dos cálculos numéricos de obtenção dos coeficientes  $C_{ja}$  é o método de campo auto-consistente SCF (Self-Consistent Field).

Mas apesar de muito útil e de ter sido o precursor dos métodos da sua classe, o modelo Hartree-Fock apresenta limitações em seus

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

fundamentos. Neste método, a função de onda que descreve o sistema molecular é representada por um único determinante de Slater enquanto uma função de onda anti-simétrica geral deve ser escrita em termo de um conjunto completo de determinantes<sup>9</sup>. Nesta aproximação, cada elétron está sujeito a um potencial auto-consistente (potencial médio). Dessa forma uma pequena parte da energia total do sistema tratado com o modelo Hartree-Fock – energia de correlação – não é obtida, mesmo tomando o melhor determinante de Slater.

Essa energia de correlação é definida como a diferença entre a energia exata e a energia de Hartree-Fock usando uma base completa que contém um número infinito de funções de base<sup>10</sup>:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}} \quad (3.24)$$

Embora a energia de correlação seja frequentemente pequena em comparação a energia total do sistema, ela é essencial para a descrição dos processos eletrônicos e a sua exclusão pode levar a resultados irrealistas. A obtenção da energia de correlação de forma sistemática é conseqüentemente a descrição correta do processo físico e químico e o desafio central dos cálculos “*ab initio*” atômicos e moleculares para o estado estacionário. Existem vários métodos para determinar a energia de correlação, conhecidos em geral como métodos pós-HF. Como exemplos destes métodos, podemos citar interações de configurações (*Configurations interactions* – CI) e a Teoria de Perturbação de Moller-Plesset (*Perturbation Theory of Moller-Plesset* – PTMP).

### 3.1.3 Fundamentos da Teoria de Funcional de Densidade

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT)<sup>11,12</sup> é um dos métodos de cálculo de estrutura eletrônica com vasta aplicação para sistemas moleculares simples e complexos e baseia-se na idéia de que a energia total de um sistema é um funcional único da densidade eletrônica, e que o mínimo desse funcional é a energia do estado fundamental.

Todas as informações necessárias para entender o comportamento do elétron num átomo podem ser extraídas da função de onda  $\psi$  do sistema. Dessa forma, com a resolução das equações de Hartree-Fock, podemos obter informações físicas relevantes do sistema. Por outro lado, a aplicação do Método de Hartree-Fock tende a ficar mais difícil à medida que o número de elétrons aumenta, podendo tornar pouco precisa a descrição de algumas propriedades de sistemas complexos. Como uma alternativa foi desenvolvida a Teoria de Funcional de Densidade

O Método de Hartree-Fock consiste em descrever sistemas polieletrônicos através de processos aproximativos objetivando prever quantitativamente, ou qualitativamente, propriedades moleculares. Em 1964 a solução exata, para essa problemática, foi dada por Hohenberg e Kohn<sup>11</sup>, sendo conhecida como Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory ou DFT*), que emergiu como uma alternativa aos métodos tradicionais *ab initio* numa tentativa de facilitar ainda mais a exploração das propriedades de sistemas moleculares no estado fundamental. Para o estudo de sistemas em estado excitados, aplica-se a formulação

alternativa da DFT conhecida como Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo<sup>13</sup> (Time Dependent Density Functional Theory – TD-DFT). Como os trabalhos aqui apresentados tratam de sistemas em estado fundamental, não serão abordadas aqui as bases teóricas da TDDFT.

Os responsáveis pela elaboração DFT foram Hohenberg, Kohn e Sham. No ano de 1998, Walter Kohn recebeu o premio Nobel de Química juntamente com John Pople, sendo que este último pela sua contribuição no desenvolvimento de estratégias computacionais empregando teorias tais como DFT.

Ao contrário do que ocorre com os  $\psi$  usados na Mecânica Quântica Ondulatória, que não pode ser experimentalmente observada, a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  pode ser observada e medida por difração de raios X e esta proporcional à probabilidade de encontrar elétrons num volume  $\rho(d\vec{r}_1)$ , independentemente da natureza do spin dos elétrons deste sistema.

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 ds_1 ds_2 \dots ds_N d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (3.25)$$

A DFT está baseada nos dois Teoremas de Hohenberg-Kohn:

1. A função de onda  $\psi$  de um dado sistema, no estado fundamental, é funcional único da densidade  $\rho(\vec{r})$  do estado fundamental. Ou seja

$$\psi_0(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_0[\rho_0(r)]. \quad (3.26)$$

2. Um funcional universal para a energia  $E_0[\rho]$  em termos de densidade pode ser definido e estabelece um princípio variacional associado a nova variável, a densidade, de modo que

$$E_0(\rho_0) = \langle \psi(\rho_0) | \hat{H} | \psi(\rho_0) \rangle. \quad (3.27)$$

atinge seu valor mínimo para densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  exata, ou seja, para  $\rho(\vec{r})$  do estado fundamental verdadeiro.

Então, para um sistema de  $N$  elétrons sob a influência de um potencial externo  $\mathcal{G}(\vec{r})$  o operador hamiltoniano pode ser escrito como

$$H = T + V + U \quad (3.28), \text{ onde}$$

$$T = \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(\vec{r}) \nabla \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.29),$$

é a energia cinética,

$$V = \int \mathcal{G}(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} = \int \mathcal{G}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.30)$$

o novo potencial externo, e

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \nabla \psi^*(\vec{r}) \nabla \psi^*(\vec{r}') \nabla \psi(\vec{r}) \nabla \psi(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.31).$$

o potencial de interação coulômbica elétron-elétron. Aqui  $\psi$  e  $\psi^*$  são operadores de campo e as equações de Schrödinger para  $\psi$  aparecem como conseqüência da variação da ação correspondente pela variável  $\psi^*$ .



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

$$E_0[\rho] = \int \mathcal{G}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho]. \quad (3.32)$$

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  $\rho$ . A forma geral deste funcional é a seguinte:

$$F[\rho] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (3.33)$$

sendo que  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$  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 no 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 Sham sugeriram uma aproximação eficiente para o funcional universal  $F[\rho]$ :

$$F = T + J + E_{XC} \quad (3.34)$$

sendo  $T$  é a energia cinética do sistema de elétrons não interagentes,  $J$  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.

\*Aproximação Kohn- Sham

Inicialmente imagina-se um sistema de  $N$  partículas não interajam entre si com uma densidade eletrônica  $\rho_S$ . Admita-se que a densidade  $\rho_S$  equivale à densidade eletrônica  $\rho_0$  do sistema real, levando em consideração interações entre as partículas. Agora, obtemos o determinante de Slater  $\Psi_{SD}$  para este sistema  $\rho_S$ . Este determinante é o análogo da equação (3.8). Para orbitais  $\varphi_i$  – elementos do determinante de Slater, podemos reescrever as equações (3.10) e (3.11) como  $\hat{f}^{KS}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i$  (3.35).

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

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \mathcal{G}_S(\vec{r}), \quad (3.36)$$

sendo que  $\mathcal{G}_S(\vec{r})$  é um potencial efetivo do nosso sistema

artificial, escolhida forma tal que a densidade eletrônica  $\rho_S$  coincida com a densidade do sistema real  $\rho_0$  no estado fundamental.

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

$$T_S = -\frac{1}{2} \int \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle. \quad (3.37)$$

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  $T_S$

$$E_{XC} = (T - T_S) + (E_{ee} - J). \quad (3.38)$$

Como na teoria de Hartree-Fock, usamos o princípio variacional e obtemos os orbitais  $\varphi_i$  – orbitais Kohn-Sham, cujo significado físico existe apenas para o último orbital – que correspondem ao mínimo da energia do sistema, como resultado chega-se à equação (3.39).

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 + \mathcal{G}_S(\vec{r})\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (3.39).$$

$$\mathcal{G}_S(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (3.40).$$

Aqui  $\mathcal{G}_S$  é o análogo da equação (3.36). A equação (3.39) 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  $\rho_S$ . Infelizmente, nas situações reais não se conhece  $V_{XC}$  exatamente, 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 a ser estudado.

Perdew 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<sup>14</sup>. O resultado tem a seguinte forma:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]d\vec{r}. \quad (3.41)$$

Existem várias propostas para o funcional  $E_{XC}^{GGA}[\rho]$ , uma delas foi sugerida em 1988 por Becke<sup>15</sup>. 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, devido à natureza de curto alcance do funcional de correlação das aproximações LDA (*Local Density Approximation*) e GGA. Por isso existem várias modificações das aproximações LDA e GGA (meta-GGA, FT97, PW91, B86 entre outros), e aproximações híbridas (BP86, BLYP, B3LYP, BPW91, PBE, etc).

O fato de estes 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.

Os métodos baseados na DFT descrevem de forma coerente as propriedades relacionadas ao estado fundamental de diversos sistemas moleculares. No entanto, estes métodos apresentam limitações inerentes ao seu caráter aproximativo que faz parte do seu próprio formalismo. Dessa forma, não é possível descrever os efeitos de emissão da radiação usando a estrutura original do DFT.

Outra limitação é para a aplicação direta dos métodos baseados em DFT no cálculo de propriedades de condução elétrica, uma vez que normalmente é observada a subestimação do *gap* de espécies isolantes e semicondutoras quando comparado com dados experimentalmente observados. Neste caso essa subestimação ocorre devido às aproximações nos potenciais de troca e correlação, de modo que o erro no *gap* pode variar com os efeitos de correlação<sup>16</sup>. Felizmente a maior parte dos processos catalíticos envolvendo compostos organometálicos se processa em estado fundamental, o que torna os métodos baseados em DFT ferramentas úteis na descrição da catálise organometálica.

### 3.1.4 Método ONIOM

Em alguns estudos teóricos precisos de sistemas complexos contendo muitos átomos, o sistema complexo real pode ser substituído por um análogo menor, no entanto alguns dos efeitos eletrônicos e espaciais da parte não descrita do sistema real são desprezados, comprometendo assim a credibilidade do estudo. Outra possibilidade de abordagem é tratar o sistema real com uma metodologia mais simples, porém tal tratamento pode comprometer as relações quantitativas necessárias para o estudo.

Observando estes problemas de abordagem inerentes desse estudo, diversos métodos foram desenvolvidos com o objetivo de tratar um único sistema de interesse com diferentes abordagens e sem perdas consideráveis do caráter quantitativo necessário nos estudos de estrutura eletrônica. Uma das metodologias é conhecida como ONIOM (*Own N-layered Integrated molecular Orbital and Molecular Mechanics*)<sup>1718</sup> que consiste na divisão do sistema molecular em duas ou três partes que são tratadas com diferentes

métodos computacionais, de acordo com o rigor exigido no estudo, de modo que ao final do cálculo os resultados são combinados automaticamente para o fornecimento de uma única resposta, como descrito na equação abaixo.

$$E_{ONIOM(QMreal)} = E_{QM(modelo)} + (E_{MM(real)} - E_{MM(modelo)}) \quad (3.42)$$

Em dois estudos que serão discutidos nos próximos capítulos, a aplicação do Método ONIOM foi crucial para a obtenção de respostas rápidas, e sem perder a precisão, no estudo de sistemas moleculares contendo vários átomos sendo que grande parte desses átomos exerciam apenas efeitos espaciais sobre a vizinhança.

Dessa forma, o Método ONIOM foi aplicado (em dois dos trabalhos que serão discutidos a seguir) para reduzir o custo computacional, através da aplicação de mecânica molecular nas regiões onde os efeitos espaciais mais pronunciados, e ao mesmo tempo tratar com o rigor necessário a região de alta relevância eletrônica de cada sistema complexo aqui estudado.

A seguir, serão apresentados os trabalhos que constituem esta tese. O primeiro trabalho constitui um estudo acerca do processo de dimerização seletiva do eteno a 1-buteno catalisado por um sistema do tipo Ni(II)-Pirazolil. Através deste estudo lançamos uma proposta mecanística que justifica o comportamento químico deste catalisador. Nos demais estudos apresentados, realizamos ensaios teóricos do processo de polimerização do eteno via complexos do tipo Ni(II)- $\alpha$ -Diimínicos. Nesta fase descrevemos o mecanismo chain walking apontando como os sistemas ligantes podem influenciar a morfologia do polímero obtido.

---

## Referências

- [1] Schrödinger, E., *Ann Phys*, **1926**, *79*, 361-376.
- [2] Born, M.; Oppenheimer, R.; *Ann. der. Phys.*, **1927**, *84*, 457.
- [3] Levine, I.N.; *Quantum Chemistry*, 5<sup>a</sup> edição, Prentice Hall, Upper Saddle River, **1999**.
- [4] Slater, J.C.; *Phys. Rev.*, **1951**, *81*, 385 - 390.
- [5] Hartree, D. R.; *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1928**, *24*, 89.
- [6] Fock, V.; *Z. f. Phys.* **1930**, *61*, 126.
- [7] Roothaan, C.C.; *Rev. Mod. Phys.*, **1951**, *23*, 69 - 89.
- [8] Hall, G.G.; *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1951**, *205*, 541.
- [9] M. A. Castro e S. Canuto, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Ed. N. H. Morgon e K. Coutinho, Editora Livraris da Física, São Paulo, 2007
- [10] P. Löwdin, *Phys. Rev.* **97**, 1509 (1955).
- [11] Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev.*, **1964**, *136*, B864.
- [12] Kohn, W.; Sham, L.J.; *Phys. Rev.*, **1965**, *140*, A1133.
- [13] Runge, E.; Gross, E. K. U.; *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, *52 (12)*, 997.
- [14] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77(18)*, 3865.
- [15] Becke, A. D.; *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098.
- [16] R. O. Jones, *Rev. of Mod. Physics*, **1989**, *61*, 698.
- [17] Svensson, M.; Humbel, S.; Froese, R. D. J.; Matsubara, T.; Sieber, S.; Morokuma, K.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19357.
- [18] Dapprich, S.; Komáromi, L.; Byun, K. S.; Morokuma, K.; Frisch, M. J.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1999**, *1-21*, 461.

---

**ESTUDO TEÓRICO DA DIMERIZAÇÃO DO ETENO A 1-BUTENO VIA  
COMPLEXO DE Ni(II) CONTENDO O LIGANTE  
*BIS*[(PIRAZOLIL)ETIL]AMINO**

---

*Daví A.C. Ferreira,<sup>a</sup> Sara F. de A. Morais,<sup>a</sup> Simoni M. P. Meneghetti,<sup>a</sup> Mario R.*

*Meneghetti,<sup>a\*</sup> Osvaldo L. Casagrande Jr<sup>b</sup>*

<sup>a</sup>Grupo de Catálise e Reatividade Química

<sup>a</sup>Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas

<sup>b</sup>Instituto de Química-Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Em processo de Submissão

# Estudo teórico da dimerização do eteno a 1-buteno via complexo de Ni(II) contendo o ligante bis[(pirazolil)etil]amino

## 4.1 Resumo

Neste trabalho descrevemos uma investigação teórica da reação de dimerização do eteno a 1-buteno catalisada por um complexo catiônico volumoso tridentado do tipo Ni(II)-bis[(pirazolil)etil]amino. Empregamos o método Hartree-Fock (HF) para avaliar as estruturas e energias envolvidas na dimerização do eteno. Todas as estruturas intermediárias e de transição ao longo destes passos elementares foram tratadas como representativas do processo de dimerização do eteno. Discutimos a conformação do ligante em torno do sítio ativo ao longo dos passos da reação de dimerização, o ângulo de coordenação e o ângulo de coordenação da olefina, complexo- $\pi$ , isomerização da cadeia e a baixa probabilidade de trimerização durante o processo de dimerização.

## 4.2 Introdução

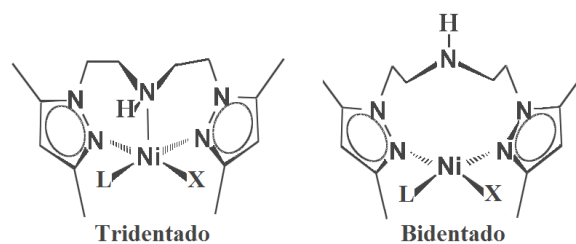
A oligomerização do eteno representa um dos mais importantes processos industriais para a produção de olefinas superiores, que são extensivamente usadas como base para preparação de detergentes, solventes, películas plastificantes, produtos de química fina e na produção de comonômeros usados na preparação de polietileno linear de baixa densidade<sup>1</sup>. A descoberta de complexos catiônicos do tipo Ni(II)-Diimina como catalisadores para a oligomerização do eteno<sup>2</sup> despertou o interesse no *design* de novos complexos catalíticos contendo ligantes com os mais variados ambientes estéreos e capacidades de coordenação, tais como diiminas e sistemas tridentados. Olefinas lineares foram originalmente manufaturadas pelo processo desenvolvido por Ziegler<sup>3-5</sup>, no entanto a combinação de catalisadores a base de alquilaluminíums e metais mais à direita da Tabela Periódica, tal como, complexos de Ni(II) e Pd(II) contendo ligantes bidentados nitrogenados e ou fosforados, são exemplos comuns de sistemas catalíticos amplamente empregados pela indústria<sup>2,6</sup>.

Recentemente, ligantes tridentados receberam destaque em dimerização seletiva do eteno a 1-buteno. Em muito desses casos, o mecanismo de reação para a oligomerização ainda não está bem estabelecido com relação à seletividade encontrada em termos da relação 1-buteno e 2-buteno, *cis*-2-buteno e *trans*-2-buteno, buteno e hexeno, etc. Neste trabalho avaliamos, em nível teórico, a eficiência do complexo da classe NiR<sub>2</sub>{bis[2-(3,5-dimetilpirazolil)etil]amino} (classe dos ligantes potencialmente tridentados NZN, em que Z = N, O, S, etc) na dimerização do eteno, onde sugerimos, com base em dados cinéticos e termodinâmicos obtidos a partir de modelagem quântica, um mecanismo alternativo que justifica a seletividade à 1-buteno, tomando como ponto de partida dados experimentalmente conhecidos e explorados por Casagrande e Colaboradores<sup>7</sup>.

Daví A. C. Ferreira, \*<sup>a</sup> Sara F. de A. Morais,<sup>a</sup> Simoni M. P. Meneghetti, Osvaldo de L. Casagrande Jr,<sup>b</sup> Mario R. Meneghetti<sup>† a</sup>

## 4.3 Detalhes Computacionais

Todos os cálculos de otimização de geometria e de frequência, para toda a coordenada de reação envolvendo o complexo NNN nas formas bidentada e tridentada (Figura 4.1), foram desenvolvidos usando o método Hartree-Fock<sup>8-11</sup> com a combinação 4-31G<sup>12-15</sup> para H, C e N e LanL2DZ<sup>16-19</sup> para Ni. Cálculos para comparação entre terminação por assistência axial ou por transferência de cadeia foram realizados usando a combinação HF/LanL2MB<sup>17-21</sup>. Em todos os cálculos, os sistemas moleculares foram tomados como catiônicos, exceto os precursores catalíticos neutros.



**Figura 4.1** Formas bidentada e tridentada da espécie catalítica ativa NNN.

Todos os complexos estudados são tidos como de multiplicidade de spin simpleto, sendo que todos os valores de energia livre individuais obtidos já incluem a correção de energia do ponto zero. Os valores energéticos aqui apresentados não são medidas absolutas, devendo ser analisados de forma comparativa entre os sistemas catalíticos aqui apresentados. Todos os cálculos *ab initio* aqui relatados foram desenvolvidos usando o software Gaussian03<sup>22</sup> e as estruturas foram visualizadas com o software ORTEP 3<sup>23</sup>. Os cálculos teóricos foram comparados com dados obtidos experimentalmente e com dados obtidos em estudos teóricos similares realizados para sistemas a base de Ni(II) para que houvesse validação do método empregado neste estudo.

## 4.4 Resultados e Discussões

Neste trabalho foram calculadas as estruturas, e suas respectivas energias, das etapas essenciais potencialmente envolvidas no processo de dimerização de eteno, empregando o catalisador em questão, focando, principalmente a coordenação do Ni(II)-eteno em sistemas N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N, N<sup>^</sup>N (tri e bidentado, respectivamente), interconversão entre as coordenação N<sup>^</sup>N em N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N, inserção de olefinas na ligação Ni(II)-H e Ni(II)-C, isomerização entre 1-buteno e demais isômeros, bem como, na verificação de uma possível reação de trimerização do eteno. As energias relativas foram medidas e, para todos os passos, e alguns parâmetros geométricos dos complexos são apresentados ao longo da discussão com auxílio das ilustrações.

4.4.1 Coordenação do Eteno para Sistemas N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N, N<sup>^</sup>N e Interconversão de N<sup>^</sup>N em N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N

Neste estudo, a coordenação do eteno é considerada como o primeiro passo da dimerização. Para esta análise, tomaremos como ponto de partida a estrutura do precursor catalítico (Figura 4.2) que origina a espécie ativa aqui estudada.

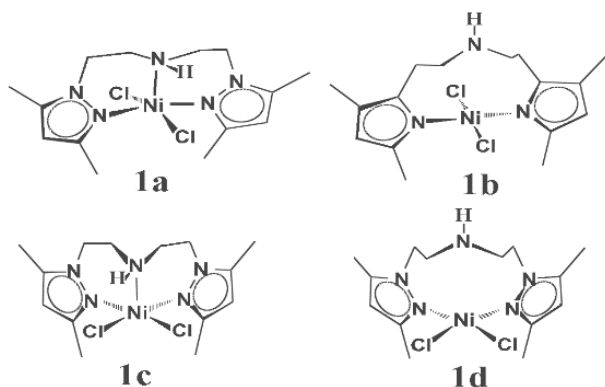


Figura 4.2 Possibilidades estruturais de complexação bidentada e tridentada do precursor catalítico.

Como podemos observar, poderíamos esperar, *a priori*, quatro complexos ativos. Contudo, os sistemas contendo pontos quelantes transóides (sistemas **1a** e **1b**) não seriam ativos por (i) apresentarem sítios ativos não vicinais – o que não atenderia sequer a proposta mecanística clássica da dimerização – e (ii) devido ao efeito *trans* pronunciado, que enfraqueceria a coordenação Ni(II)-Eteno. Descartando tais possibilidades, restam apenas as estruturas **1c** e **1d**. Considerando tudo isso e admitindo que a espécie ativa seria um complexo metal-hidreto, consideramos que a etapa inicial do processo de dimerização seria, em termos teóricos, um complexo Ni-H catiônico, deficiente em elétrons (14e), ver figura 4.2. Neste caso, duas geometrias poderiam ser obtidas, uma com sítio vacante para coordenação da olefina *trans* a ligação Ni-H (**2a**) e outra na posição *cis* (**2b**), porém apenas a estrutura **2b** geraria a espécie que permitiria dar início a reação de dimerização, em que os ligantes H e eteno se encontrariam em posição *cis* e assim dar início a etapa de inserção da olefina na ligação Ni-H (ver Figura 4.3).

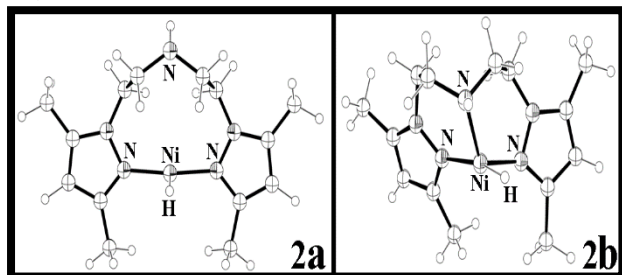


Figura 4.3 Estruturas otimizadas para os complexos Ni-H bidentado (**2a**) e tridentado (**2b**).

Faz-se necessário também verificar se há possibilidade de interconversão nos sistemas N<sup>^</sup>N em sistemas N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N. Nossos estudos apontaram que, para o caso dos sistemas **2a** e **2b**, a

barreira de interconversão (energia de ativação) é de +8.02 kcal.mol<sup>-1</sup>, favorecendo a forma de coordenação N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N no sistema reacional. A interconversão de N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N em N<sup>^</sup>N acontece endergonicamente com uma barreira energética de +32.86 kcal.mol<sup>-1</sup>. Mesmo com a alta barreira energética de interconversão N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N em N<sup>^</sup>N, a forma que justifica a seletividade e termodinâmica na dimerização do eteno é a forma N<sup>^</sup>N, mas só após a coordenação do eteno, uma vez que a geometria do complexo N<sup>^</sup>N vacante apresentar-se-á como inativa. Dessa forma, para o nosso modelo, o processo de dimerização, através desse sistema, se inicia pela coordenação do eteno ao complexo Ni-N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N. Na Figura 4.3 temos a ilustração das estruturas Ni-H(η<sup>2</sup>-eteno), tanto para quando o ligante está ligado de forma N<sup>^</sup>N (bidentada, **3a**) como na forma N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N (tridentada, **3b**).

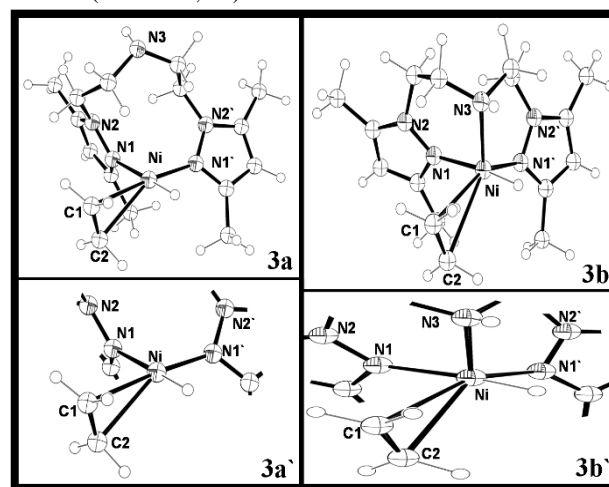


Figura 4.4 estruturas otimizadas para os complexos Ni-H bidentado (**3a**) e tridentado (**3b**). As imagens 3a' e 3b' são apenas magnificações sobre a região do sítio ativo das formas bi- e tridentada do complexo.

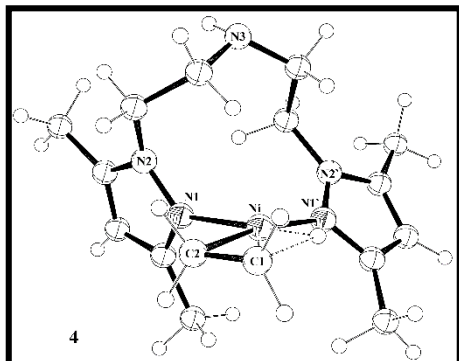
Como podemos verificar o complexo N<sup>^</sup>N apresenta menores comprimentos de ligação Ni-(η<sup>2</sup>-eteno) e Ni-N, quando comparados com os respectivos comprimentos de ligação no sistema N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N (expostos na Tabela 4.1).

Tabela 4.1 dados estruturais, em angstroms e graus, para alguns passos representativos da coordenada de reação de dimerização do eteno via NNN.

Estrutura	Ni-π*	Ni-N1	Ni-N1'	Ni-N3	Ni-R**	C=C***	N1-Ni-N1'
<b>2</b>	-	1.997	1.976	1.996	1.452	-	102.12
<b>3b</b>	2.851	2.000	2.001	2.113	1.439	1.323	99.11
<b>3a</b>	2.467	2.009	1.926	-	1.434	1.332	97.34
<b>5</b>	-	1.912	2.039	-	1.836	-	104.19
<b>6</b>	2.821	1.937	2.070	-	1.869	1.325	95.47
<b>8</b>	-	2.027	1.927	-	1.839	-	102.68
<b>10</b>	2.463	1.911	2.035	-	1.439	1.345	94.04
<b>12</b>	2.789	1.996	2.004	2.251	1.881	1.331	98.99

O principal motivo dessas variações se deve à doação de densidade eletrônica (coordenação axial) ao centro metálico por parte do grupo *sec*-amino. Reconhecidamente o sistema N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N, por apresentar três pontos de coordenação entre o metal e o ligante, apresenta maior estabilidade termodinâmica e, por isso, essa conformação apresentar-se-á em maior quantidade no sistema reacional. Por outro lado, o estado de transição para o

processo de inserção do eteno coordenado na ligação Ni-H passa por uma espécie de geometria de coordenação N<sup>4</sup>N (4) (Figura 4.5).



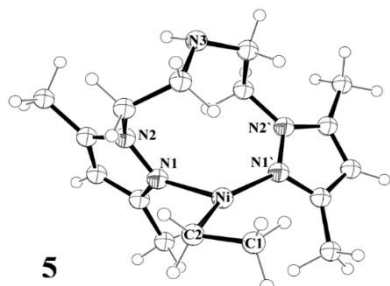
**Figura 4.5** geometria de estado de transição (4) para a inserção do eteno na ligação Ni-H.

Verifica-se, neste caso, que a barreira energética de inserção do eteno em Ni-H é de +8.11 kcal.mol<sup>-1</sup> (Figura 4.5) para N<sup>4</sup>N (3a) e +12.15 kcal.mol<sup>-1</sup> para N<sup>4</sup>N<sup>4</sup>N (3b).

#### 4.4.2 Dimerização do Eteno a 1-Buteno e Isômeros

Com a análise mecanística feita nas seções anteriores, podemos assumir que o processo de dimerização do eteno se inicia pela coordenação da olefina ao complexo 2b de 16e (Figura 4.2), conduzindo a um sistema Complexo-π (3b) de 18e (Figura 4.3), eletronicamente saturado que se interconverte em 3a através de uma barreira de +17.32 kcal.mol<sup>-1</sup>, atingindo uma configuração de 16e.

Estudos realizados por Guan<sup>24</sup> e colaboradores acerca do processo de polimerização de eteno via complexos M(II)-α-diimínicos apontaram que uma assistência axial em centros metálicos Pd(II) e Ni(II), por parte de um fragmento ligante piridínico, proporciona a geração de olefinas lineares, uma vez que o centro metálico ficaria eletronicamente saturado inviabilizando o estabelecimento de interação agóstica e o consequente processo chain walking<sup>25</sup>. Em outro estudo usando complexo contendo ligantes potencialmente tridentados, Meneghetti<sup>26</sup> e colaboradores mostram que ligantes nitrogenados fluxonais podem atuar como pinças estabilizando, por doação de densidade eletrônica via assistência axial, centros metálicos, conferindo aos complexos que os contém propriedades especiais. Neste trabalho percebemos que a assistência axial por parte do fragmento amínico é indispensável para que o processo de dimerização se inicie e se encerre uniformemente. Com a formação da espécie bidentada 3a, o

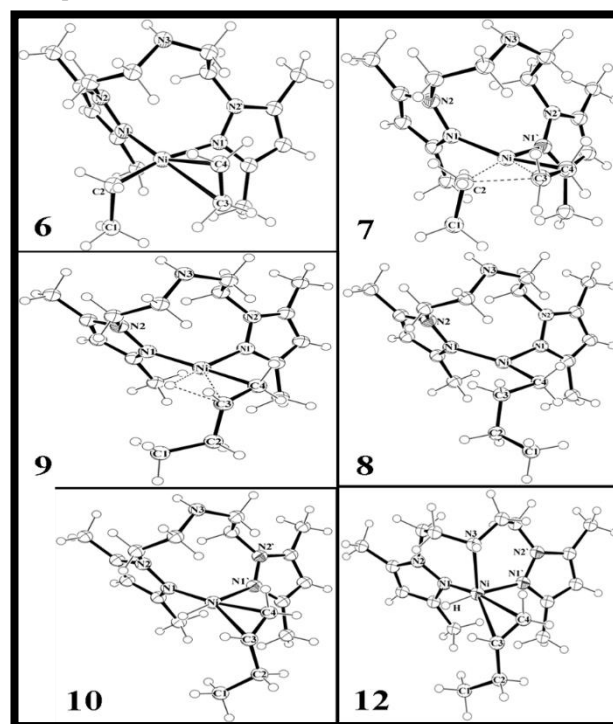


**Figura 4.6** Estrutura otimizada do complexo 5 estabilizado por interação β-agóstica.

eteno se insere na ligação Ni-H vencendo uma barreira energética da ordem de +8.11 kcal.mol<sup>-1</sup>, facilmente convertido no complexo 5 de 14e, que é estabilizado por interação do tipo β-agóstica (Figura 4.6).

A partir daí, o processo de dimerização segue com a captura de outra molécula de eteno (6), levando novamente a um complexo de 16e (figura 6.6). Este estágio de captura de eteno é exergônico (-13.95 kcal.mol<sup>-1</sup>) com relação à captura 2→3b do início do processo (-3.82 kcal.mol<sup>-1</sup>). A próxima etapa de inserção do eteno, gerando a estrutura 8. Esta etapa tem uma barreira energética de +26.11 kcal.mol<sup>-1</sup> através da estrutura de estado de transição 7.

Em um trabalho recente desenvolvido pelo nosso Grupo, observamos uma tendência de aumento de energia nas capturas de olefinas, devido à necessidade de romper a interação agóstica. Essa tendência pode ser considerada típica em processos catalíticos de oligomerização e polimerização de olefinas. Lembrando que também a captura de gases, normalmente, é entendida como um processo que proporciona redução de entropia.



**Figura 4.7** Estruturas otimizadas do complexo-π Ni-Etil (6), Estado de Transição de Inserção do eteno na ligação Ni-Etil (7) e posterior complexo vacante estabilizado por interação agóstica (8), β-Eliminação de hidreto (9), produto da reinserção-2,1 de hidreto(10) e complexo tridentado complexo-π (12).

Logo após o estágio 7, o sistema atinge estabilidade através de uma forte assistência β-agóstica como indicado na Figura 6.6, estrutura 8. Não foi observada convergência para estabilização γ-agóstica. A forte assistência β-agóstica proporciona uma barreira da ordem de +20.70 kcal.mol<sup>-1</sup> para a eliminação-β (via espécie 9) que conduz à estrutura 10 de 16e. Por sua vez, como visto anteriormente, o sistema 10, bidentado, se interconverte no sistema tridentado 12 através de uma barreira da ordem de +11.15 kcal.mol<sup>-1</sup>, via espécie 11.

Após a liberação do buteno, a partir da estrutura 12, o sistema

retoma a espécie **2** que reiniciará o ciclo de dimerização do eteno. Todo o processo de dimerização do eteno via complexo Ni(II)-bis[(pirazolil)etil]amino é acompanhado por mudanças estruturais, em que podem ser usadas para entender o comportamento deste catalisador.

Tais mudanças estruturais revelam propriedades ligadas às tendências observadas experimentalmente por Casagrande e colaboradores. É fácil notar que durante todo o processo de dimerização, os comprimentos de ligação são geralmente menores para os sistemas insaturados eletronicamente. Outro fato notável é a diminuição relativa do comprimento de ligação Ni- $\pi$ , quando o sistema passa da forma tridentada para a forma bidentada, o que indica que potencialmente o estabelecimento da ligação Ni-N3 pode de fato proporcionar uma eventual descoordenação da olefina superior durante o processo de dimerização do eteno.

#### 4.4.3 Possibilidade da Trimerização do Eteno e Geração de Isômeros

Dados experimentalmente sobre o processo de dimerização com este tipo de catalisador, Ni(II)-bis[(pirazolil)etil]amino, mostram que apenas traços de 1-hexeno são detectados.<sup>Erro! Indicador não definido.</sup> Baseados nestas observações realizamos cálculos para a coordenação de uma terceira molécula de eteno, pressupondo uma reação de trimerização, a fim de se obter informações, em nível molecular, acerca dos fatores que dificultam tal processo. Para a geração do complexo- $\pi$  **13**, a estrutura **8** captura endergonicamente uma molécula de eteno (+9.27 kcal.mol<sup>-1</sup>). A coordenação do eteno leva a formação do complexo- $\pi$  **13**, mas nessa condição percebemos claramente a baixa ordem de ligação entre os átomos de carbono olefínicos e o níquel (evidenciada pelos dados estruturais apresentados no material suplementar).

A próxima etapa seria o processo de inserção do eteno, gerando a estrutura **15**, passando por uma barreira energética de +27.78 kcal.mol<sup>-1</sup>, através da estrutura de estado de transição **14** (Figura 4.8).

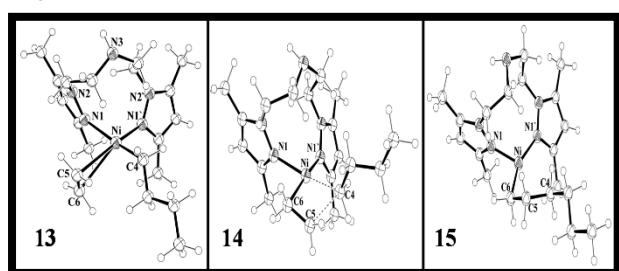


Figura 4.8 Estruturas otimizadas das espécies **13**, **14** e **15**.

Visto que a barreira de  $\beta$ -eliminação da ordem de +26.70 kcal.mol<sup>-1</sup>, entre a estrutura **8**→**10**, fica evidente o motivo da pouca formação de trímeros, e conseqüente seletividade ao 1-buteno. De fato, podemos considerar que a barreira total para a inserção de uma terceira olefina a partir da estrutura **8** é cerca de 1.0 kcal.mol<sup>-1</sup> maior que a barreira de  $\beta$ -eliminação. A preferência pela isomerização à trimerização pode ser claramente observada na superfície de energia potencial, onde a partir da estrutura **8**, o sistema tem a alternativa de (i) capturar uma olefina e, sem etapas intermediárias, inseri-la na ligação Ni-

C ou simplesmente (ii) passar por uma eliminação- $\beta$ , de barreira energética inferior, estabilizando-se nos intermediários **10** ou **12**, e em seguida realizar a reinserção 2,1-hidreto (**10**→**17**).

Comparando as barreiras energéticas de  $\beta$ -eliminação e reinserção de eteno com a trimerização, percebemos que passar pelos dois primeiros estágios citados é mais vantajoso cinética e termodinamicamente, uma vez que para a trimerização, a barreira energética é mais alta e em um só passo, sem intervalos de estabilização por intermediários.

Quanto à análise da seletividade entre isômeros, o que se observa é que após a reinserção-2,1 de hidreto, o complexo atinge uma estabilização  $\beta$ -agóstica que, por reorganização conformacional do fragmento *iso*-butil, pode conduzir o sistema complexo a dois outros tipos de estabilização  $\beta$ -agóstica em que uma leva à formação do *trans*-2-buteno e outra à formação do *cis*-2-buteno.

Dados experimentais mostram que o produto *cis*-2-buteno é o isômero produzido de forma magoritária, mas com o aumento da temperatura da reação a razão *cis/trans*-2-buteno diminui, levando a formação do produto termodinamicamente mais estável (*trans*-2-buteno). Nossos estudos teóricos corroboram tais observações, apontando uma barreira energética de +21.75 kcal.mol<sup>-1</sup> para o produto de  $\beta$ -eliminação a partir do complexo **18 cis**, o que levará a formação do *cis* 2-buteno, e de +23.02 kcal.mol<sup>-1</sup> a partir do complexo **18 trans**, que conduz ao *trans* 2-buteno (Figura 4.9).

#### 4.4.4 Proposta Mecanística de Iniciação e Terminação

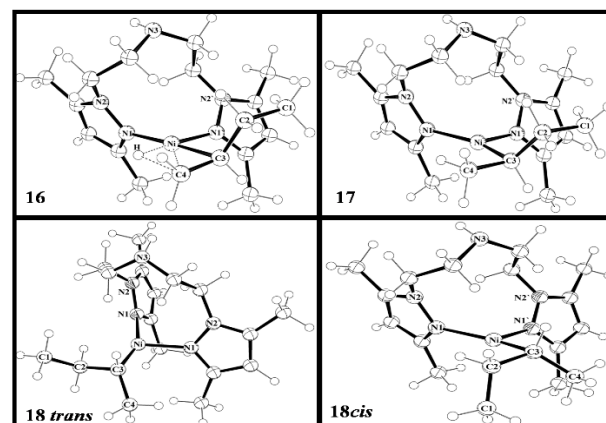
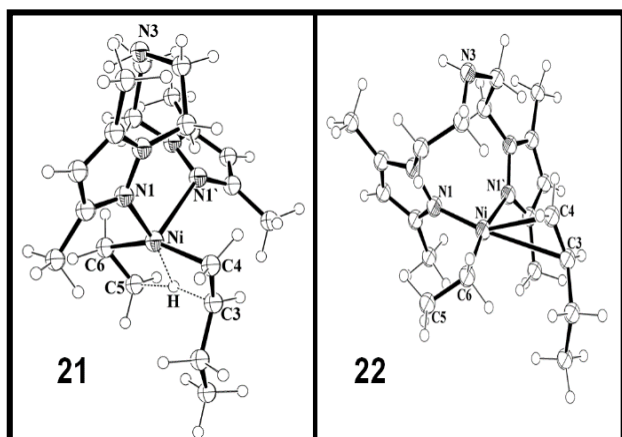


Figura 4.9 Estruturas otimizadas do Estado de Transição de reinserção-2,1 de hidreto (**16**) e posterior complexo vacante estabilizado por interação agóstica (**17**), Seguido dos conformeros cisóide (**18 cis**) e transóide (**18 trans**), estabilizados por interações agósticas responsáveis pela geração dos isômeros do 1-buteno.

Reações de dimerização, muito provavelmente, passam por mecanismos de reação de inserção de olefinas na ligação M-C ou M-H, porém o mecanismo de terminação, muitas vezes pode ocorrer por processos de  $\beta$ -eliminação, seguido da descoordenação da olefina gerada e/ou por transferência de cadeia. Essa é uma das grandes dúvidas que devem ser respondidas. Em uma das propostas, que já foi comentado, o complexo **8** passa por uma  $\beta$ -eliminação (através do estado de transição **9**) gerando o complexo **10**, que se interconverte em um complexo- $\pi$  tridentado **12** que enfraquece a ligação Ni-olefina, permitindo a descoordenação, pelo estado de transição de assistência axial. Por outro lado, o sistema Ni-nBu (**8**) poderia

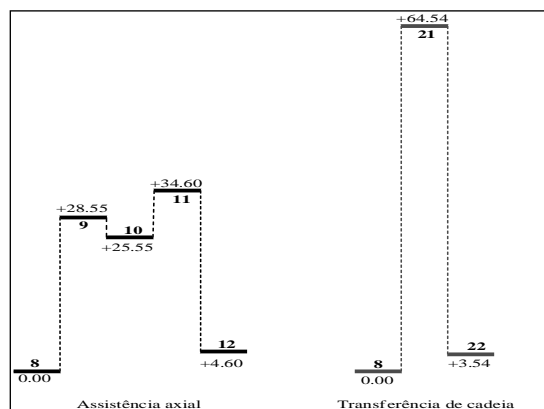


também sofrer, paralelamente, transferência de cadeia, via estrutura **21** com a aproximação de uma olefina, gerando a estrutura **22**. Esta estrutura pode posteriormente descoordenar o produto desejado, 1-buteno, através da assistência axial do ligante bis[(pirazolil)etil]amino (Figura 4.10).



**Figura 4.10** Estruturas otimizadas para os complexos envolvidos no processo de terminação da dimerização do eteno.

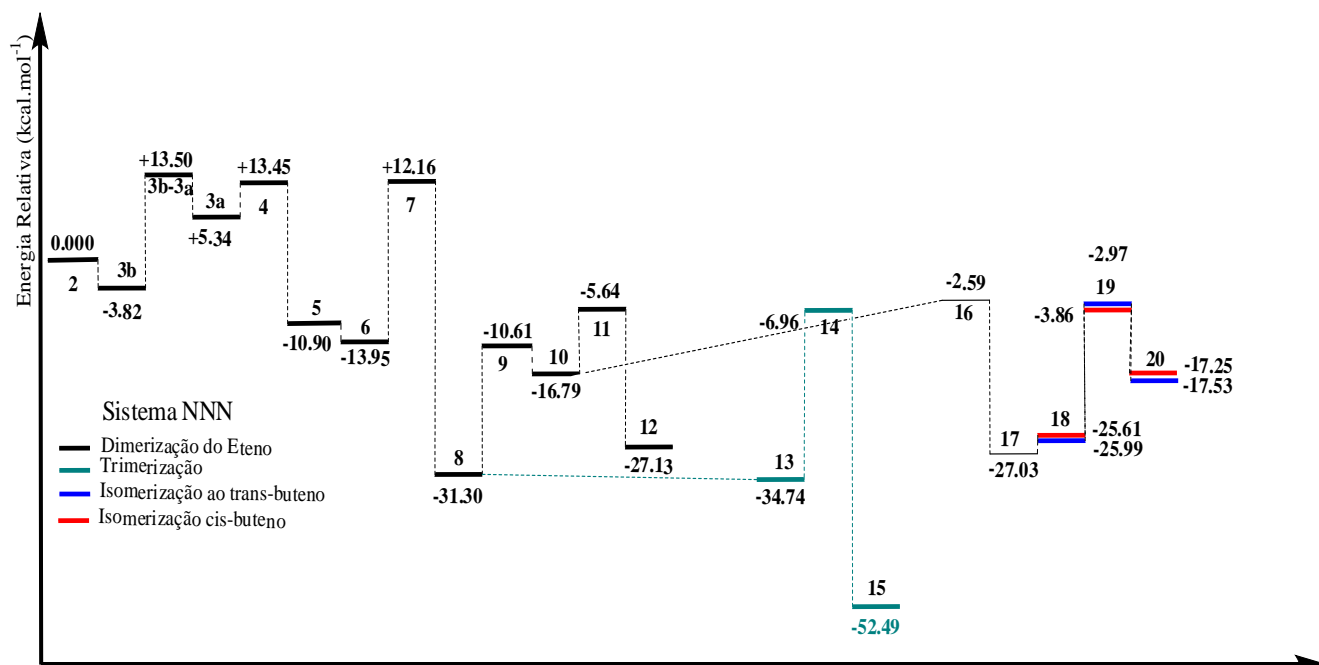
A Figura 4.11 resume comparativamente as energias envolvidas nos dois processos de terminação de cadeia. Claramente observa-se que o processo por  $\beta$ -eliminação e posterior descoordenação da olefina por assistência axial é o processo menos oneroso energeticamente.



**Figura 4.11** Coordenada de reação dos dois possíveis caminhos para o processo de terminação da dimerização do eteno via complexo Ni(II)-bis[(pirazolil)etil]amino.

Como podemos observar nas superfícies acima, o processo de terminação da dimerização do eteno ocorre preferencialmente pela doação de densidade eletrônica ao centro metálico, através do sítio axial. A assistência axial tem como papel principal saturar eletronicamente o átomo de níquel, forçando a saída da olefina da esfera de coordenação do centro metálico.

A partir dos cálculos realizados, podemos descrever o processo de dimerização do eteno a 1-buteno com a coordenada de reação da Figura 4.12.



**Figura 4.12** Superfície de potencial do processo de dimerização do eteno a 1-buteno empregando o complexo catalítico Ni(II)-bis[(pirazolil)etil]amino.

## 4.5 Conclusões

Observa-se que, preferencialmente, a terminação ocorre através de mecanismo de  $\beta$ -eliminação, seguido por efeito eletrônico axial básico exercido pelo nitrogênio amínico sobre o Ni(II), saturando-o e forçando a liberação do 1-butenos de sua esfera de coordenação, com isso o processo de transferência de cadeia já conhecido para sistemas organometálicos não se aplica a classe NZN devido a questões estereo-eletrônicas que elevariam a energia do processo. A alta seletividade na formação de 1-butenos pode ser entendida pela barreira energética superior que os processos de  $\beta$ -eliminação e reinserção que levam a formação de olefinas internas. Já a baixa taxa de produção de 1-hexeno, por sua vez, podem ser entendida pela fraca coordenação do eteno ao complexo, que diminui ainda mais a medida que a cadeia cresce, elevando a barreira de inserção de eteno na ligação Ni-C<sub>alquil</sub>.

## 4.6 Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, CAPES e FAPEAL pelo suporte financeiro.

[1] Vogt, D. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Cornils, B., Herrmann, W. A., Eds.; Wiley-VCH, Inc.: Weinheim, 2000, p 245.

[2] Svejda, S. A.; Brookhart, M. *Organometallics* **1998**, *18*, 65.

[3] Ziegler, K.; Gellert, H. G.; Holzkamp, E.; Wilke, G. *Brennst.-Chem.* **1954**, *35*, 321.

[4] Hlatky, G. G. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1347.

[5] Razavi, A.; Atwood, J. L. *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, *497*, 105.

[6] Bianchini, C.; Gonsalvi, L.; Oberhauser, W.; Semeril, D.; Bruggeller, P.; Gutmann, R. *Dalton Transactions* **2003**, 3869.

[7] Ajellal, N.; Kuhn, M. C. A.; Boff, A. D. G.; Hörner, M.; Thomas, C. M.; Carpentier, J.-F.; Casagrande, O. L. *Organometallics* **2006**, *25*, 1213.

[8] Hartree, D. R. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1928**, *24*, 89.

[9] Hartree, D. R. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1928**, *24*, 111.

[10] Fock, V. *Z. Physik* **1930**, *61*, 126.

[11] Fock, V. *Z. Physik* **1930**, *62*, 795.

[12] Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724.

[13] Gordon, M. S. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 163.

[14] Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 209.

[15] Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.

[16] Dunning, J., T. H.; Hay, P. J. In *Modern Theoretical Chemistry*; Schaefer III, H. F., Ed.; Plenum: New York, 1976; Vol. 3, p 1.

[17] Hay, J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.

[18] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.

[19] Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.

[20] Collins, J. B.; Schleyer, P. v. R.; Binkley, J. S.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 5142.

[21] Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2657.

[22] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.;

Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2004.

[23] Farrugia, L. *Journal of Applied Crystallography* **1997**, *30*, 565.

[24] Leung, D. H.; Ziller, J. W.; Guan, Z. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 7538.

[25] Guan, Z.; Cotts, P. M.; McCord, E. F.; McLain, S. J. *Science* **1999**, *283*, 2059.

[26] Meneghetti, S. P.; Lutz, P. J.; Kress, J. *Organometallics* **2001**, *20*, 5050.

---

**QUANTUM MECHANICS/MOLECULAR MECHANICS INVESTIGATION OF  
THE ETHENE POLYMERIZATION MECHANISM CATALYZED BY A  
BULKY DIIMINE-Ni(II) COMPLEX<sup>1</sup>**

---

*Daví A. C. Ferreira,<sup>a</sup> Simoni M. P. Meneghetti,<sup>a</sup> Marçal de Oliveira Neto,<sup>b</sup>*

*Willian R. Rocha,<sup>c</sup> Mario R. Meneghetti<sup>a</sup>*

<sup>a</sup>Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas

<sup>b</sup>Instituto de Química, Universidade de Brasília

<sup>c</sup>Departamento de Química - ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo

## Quantum Mechanics/Molecular Mechanics Investigation of the Ethene Polymerization Mechanism Catalyzed by a Bulky Diimine-Ni(II) Complex

Daví A. C. Ferreira,<sup>a</sup> Simoni M. P. Meneghetti,<sup>a</sup> Marçal de Oliveira Neto,<sup>b</sup>  
Willian R. Rocha<sup>c</sup> and Mario R. Meneghetti<sup>\*,a</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Campus A.C. Simões,  
Av. Lourival de Melo Mota, 57072-970 Maceió-AL, Brazil

<sup>b</sup>Instituto de Química, Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Asa Norte,  
70910-900 Brasília-DF, Brazil

<sup>c</sup>Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular, Departamento de Química -  
ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte-MG, Brazil

Neste trabalho descrevemos um estudo teórico sobre a reação de polimerização do eteno catalisada por um complexo catiônico volumoso do tipo Ni(II)- $\alpha$ -diimina. Empregamos a combinação da teoria do funcional de densidade (DFT) e mecânica molecular (MM), contida na aproximação ONIOM, para avaliar as estruturas e energias envolvidas na polimerização do eteno, usando o sistema catalítico de Brookhart. Todas as estruturas intermediárias e de transição ao longo destes passos elementares foram tratadas como representativas do processo de polimerização. Discutimos a conformação do ligante em torno do sítio ativo ao longo das etapas da reação de polimerização, o ângulo de coordenação da olefina, complexo- $\pi$ , e a formação de ramificações na cadeia polimérica em crescimento durante o processo de polimerização.

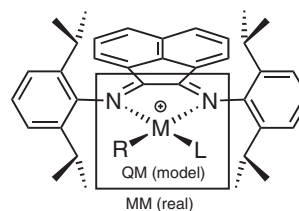
In this work we describe a theoretical investigation of the ethene polymerization reaction catalyzed by a bulky cationic  $\alpha$ -diimine Ni(II) complex. We employed the combination of density functional theory (DFT) and molecular mechanics (MM), within the ONIOM approach, to evaluate the structures and energies involved on the most representative reactions observed on ethene polymerization, using the Brookhart catalytic system. All intermediates and transition state structures along these elementary steps were treated as representatives of the polymerization process. We discuss the conformation of the ligands around the active site along the polymerization reaction steps, the coordination angle of the coordinated olefin,  $\pi$ -complexes, and branch formation of the growing chain during the polymerization process.

**Keywords:** chain walking mechanism, olefin polymerization,  $\alpha$ -diimine ligands, ONIOM, DFT

## Introduction

In the middle of the 1990 years, Brookhart and co-workers<sup>1,2</sup> have demonstrated that metallic complexes of late transition metals (Ni and Pd), bearing bulky  $\alpha$ -diimine ligands, were able to polymerize ethene,  $\alpha$ -olefins, and even polar monomers with satisfactory yields, leading to high molecular weight polymers with different microstructures.<sup>3,4</sup> This discovery enlarged the number of applications of molecular Ziegler-Natta catalytic systems<sup>5-7</sup> on the development of new polyolefinic materials.<sup>8</sup> Particularly, by

setting specific polymerization reaction conditions, Pd(II) and Ni(II) complexes, bearing a bulky  $\alpha$ -diimine ligands, like *bis*[*N*-(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene (Figure 1),

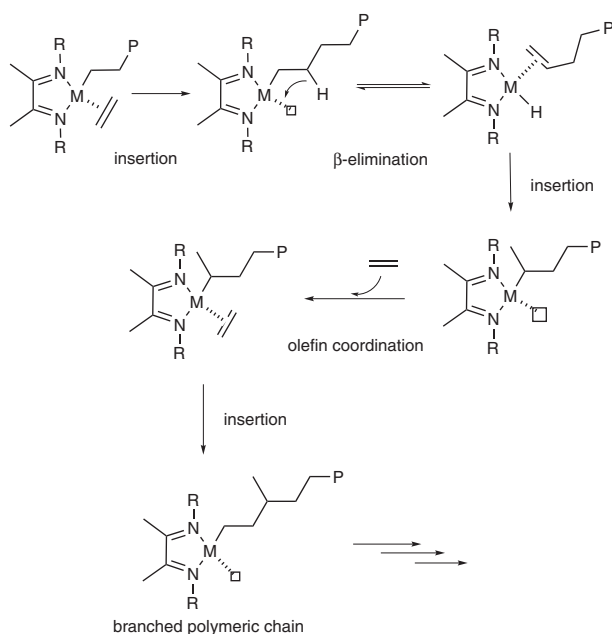


**Figure 1.** QM/MM partitions adopted on the molecular systems studied, where M = late transition metals (Ni or Pd); R = H or an alkyl ligand; L =  $\eta^2$ -olefin ligand or vacant site.

\*e-mail: mrm@qui.ufal.br

are able to catalyze homopolymerization of ethene, generating polymers with different molecular microstructures.

The formation of these different molecular species is attributed to a mechanism involving the isomerization of the polymer chain, now known as “chain walking”.<sup>9</sup> This process suggests that the catalyst “walk” on the growing polymeric chain, allowing the formation of diverse types of ramification. The chain walk mechanism is based on successive  $\beta$ -eliminations and reinsertions of the growing polymeric chain (Figure 2).



**Figure 2.** Proposed reaction mechanism for Brookhart catalytic systems.

It is important to remark that the chain walk process will properly occur if the environment around the catalytic site, promoted, for example, by bulky  $\alpha$ -diimine ligands, hinders termination polymerization reactions, like  $\beta$ -hydride transfer from the growing chain to the monomer. Thus, under suitable polymerization reaction conditions, polyethylenes with different microstructures, from linear to hyperbranched, can be obtained.<sup>9</sup> Due to these sets of characteristics on this kind of catalytic system, several academic and industrial research groups<sup>10–13</sup> are now involved in the development of other molecular catalysts displaying higher thermal stability, or bringing up other diverse polymeric materials.<sup>1,2,14,15</sup>

Ziegler’s and Morokuma’s groups have carried out remarkable theoretical studies, shedding more light on essential electronic and steric factors influencing the growth of the polymer chain.<sup>16,17</sup> They have compared several substituted and non-substituted  $\alpha$ -diimine ligands to evaluate the major electronic and steric effects taking

place in the main steps of polymerization process. With this work we want to shed even more light on the polymerization mechanism on Brookhart’s catalysts, adding new insights on essential steps of olefin polymerization reactions. For this purpose, the bulky  $\alpha$ -diimine ligand *bis*[*N*-(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene, which is *a priori* more rigid than those studied previously, was used as model system.

## Experimental

### Computational methods and details

Full geometry optimization and frequency calculations were performed using a combined quantum-mechanics (QM) and molecular-mechanics (MM) approach according to the ONIOM methodology.<sup>18,19</sup> The set of atoms treated with QM and MM parts are assigned on Figure 1. For comparison, the border line between the QM and MM treatments adopted in this work was the same of carried out on previous works.<sup>20</sup> Besides, the border line assumed, indeed, takes into account the minimum number of atoms with QM treatment. This choice reduced significantly the computational cost without compromising the comparison among the relative free energies of the molecular structures here evaluated.

Local minima were identified by the absence of negative eigenvalues (NIMAG = 0) in the vibrational frequency analysis on the Hessian matrix, while transition state structures had only one negative eigenvalue (NIMAG = 1). As can be seen, the QM region include the polymerization reaction center, comprising the nickel center and its inner coordination sphere, *i.e.* all elements forming the chelating system, the coordinated olefin, and the alkyl (or hydride) ligand.

The ONIOM method is described in details in the review articles of Morokuma and co-workers.<sup>18,19</sup> The implementation used in this work considers that all energies are obtained summing up the contribution of the QM region ( $E_{\text{QM}}$ ) and the external region ( $E_{\text{ext}}$ ), which accounts for the chemical and the physical environment around the QM region (see Figure 1). The  $E_{\text{ext}}$  is obtained, performing a MM calculation on the whole real system ( $E_{\text{MM}(\text{real})}$ ), and subtracting the energy obtained by the MM calculation of the model system ( $E_{\text{MM}(\text{model})}$ ). Thus, the energies are calculated according to equation 1:

$$E_{(\text{ONIOM})} = E_{\text{QM}} + (E_{\text{MM}(\text{real})} - E_{\text{MM}(\text{model})}) \quad (1)$$

With this ONIOM approach we can also obtain the gradient of the energies and the Hessian of the energy,

allowing the optimization and frequency calculations on the optimized structures. The QM region were treated at the gradient-corrected density functional theory (DFT)<sup>21</sup> level using the three-parameter fit of the exchange-correlation potential suggested by Becke, B3, in conjunction with the correlation functional suggested by Lee, Yang and Parr, LYP.<sup>22,23</sup> The inner shell electrons of the Ni atom (1s, 2s and 2p) were treated by the effective core potential of Hay and Wadt, LANL2DZ,<sup>24</sup> and the valence electrons (3s, 3p, 4s and 3d) were included explicitly in the calculations, using the associated double- $\xi$  basis set with the original [55/5/4] contraction scheme. All other atoms in the QM region were treated with the Dunning, all electrons, valence double- $\xi$  basis set, D95V.<sup>25</sup> The MM region was treated using the UFF force field. This level of calculation will hereafter be called (B3LYP:UFF). The stationary points located on the gas phase potential energy surface were characterized by calculating the Hessian matrices at the (B3LYP:UFF) level, where the minimum energy structures have no imaginary frequency, and the transition-state structures have one imaginary frequency. It is important to mention that all molecular structures here studied were considered cationic with singlet spin multiplicity.

All *ab initio* calculations reported here were performed using the Gaussian 03 program<sup>26</sup> and the molecular structures were drawn using the ORTEP 3 program<sup>27</sup> was adopted. The theoretical calculations were always compared to experimental and similar theoretical studies in order to validate our results.<sup>28-31</sup> All calculations reported here have been carried out in the gas phase. From now on the ligand *bis*[*N*-(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene will be referred simply as diimine.

In this study, we compared the relative free energy of each molecular structure, normalizing the energy value of the starting molecular system, *i.e.*, we considered the sum of energies of one mol of the uncoordinated complex **1** and two mol of ethene molecules (**1** + 2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) as 0.0 kcal mol<sup>-1</sup> of Ni. Also, all energies obtained had the zero point energy (ZPE) correction included.

## Results and Discussions

Our chemical computational results considered a mechanism involving three fundamental polymerization steps: olefin coordination, migratory insertion, and growing chain isomerization. Furthermore, we divided our discussion on three parts, since we divided our polymerization model on three main stages. Each of them starts with the formation of the respective resting state, [Ni( $\eta^2$ -ethene)(diimine)(alkyl)]<sup>+</sup>, where the alkyl groups are methyl (Me), *n*-propyl (<sup>*n*</sup>Pr), and *i*-propyl (<sup>*i*</sup>Pr). The relative

energies measured for all steps and stages of this work are summarized on Figure 9, and the important geometric parameters of the complexes are cited in the discussion section. More details are presented in the Supplementary Information.

### Olefin coordination - stage I

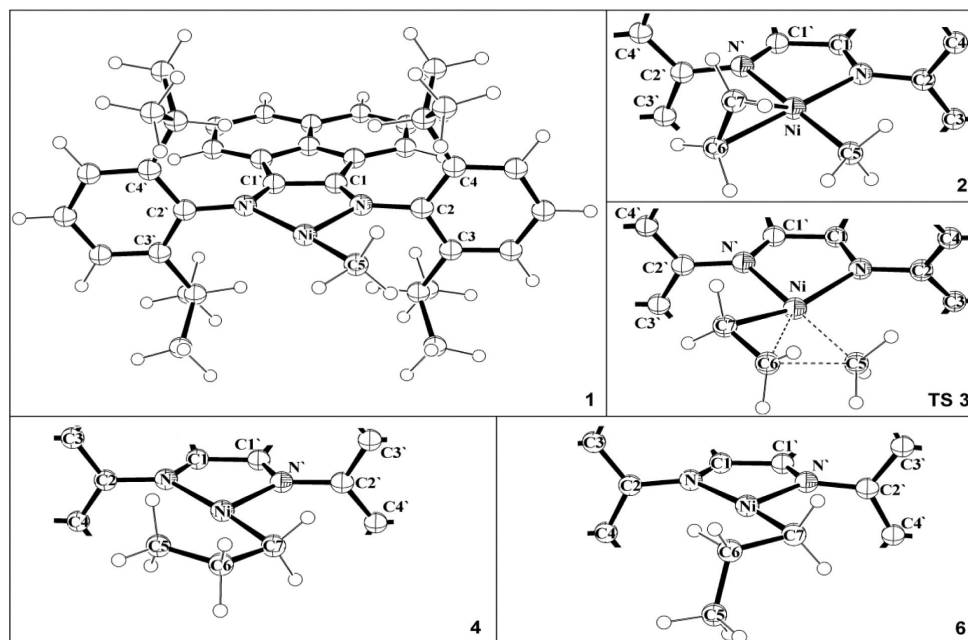
In several chemical computational studies, monomer coordination on a cationic M-methyl diimine complex, where M = Ni or Pd, is normally considered as the first step of olefin polymerization on Brookhart catalysts. Following the same approach, we start verifying the bond energy of the cationic 14 electrons [Ni(diimine)(Me)]<sup>+</sup> complex **1** with ethene, 13.3 kcal mol<sup>-1</sup>, forming the cationic 16 electrons square planar complex **2**. This value is in agreement with experimental<sup>32</sup> and former computational<sup>16,17</sup> studies. It is important to remark here, that, due the steric demand of the diimine ligand, structure **2** presents a deviation of 27.3° of the coordinated olefin in relation to the N–Ni–N plane (Figure 3).

Previous theoretical studies have demonstrated that the typical coordination of an olefin on a square planar  $\pi$ -complex, *i.e.* perpendicular to the plane of the coordinated ligands, can be modified by the steric hindrance of the other ligand(s) around the coordination site.<sup>13,20,33</sup> Ziegler and co-workers<sup>20,34</sup> have already observed, via chemical computational studies, large deviations of bonded olefins from the typical coordination geometries on a square planar complex. Nevertheless, experimental data were obtained only with an analogous [Pt( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)(diimine)]<sup>+</sup> complex. It was verified just a slight deviation of the typical olefin coordination position, that must be related to the larger distance of the Pt( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) bond, decreasing steric interactions between the bulk aryl substituents of the diimine ligand and the coordinated olefin.<sup>34</sup>

### Migratory insertion - stage I

For an effective migratory insertion reaction on Brookhart catalysts the olefin of the  $\pi$ -complex must orientated towards to the  $\alpha$ -carbon of the alkyl ligand (growing chain). The groups of Morokuma *et al.*,<sup>17</sup> and Ziegler and Michalak<sup>16</sup> have demonstrated by that even in Ni-bulk diimine complexes the ethene ligand rotates around its coordination axis. The rotational energy barrier is quite low, permitting to achieve easily the suitable conformation required for a migratory insertion TS **3** (see Figure 3).

It is possible to verify that TS **3** (i222.104 cm<sup>-1</sup>) is a planar 4-member ring with a  $\pi$ -center deviation of 18.8° from the N–Ni–N plane. On stage I, the migratory insertion



**Figure 3.** Top views of the molecular geometries: of the cationic 14 electrons  $[\text{Ni}(\text{diimine})(\text{Me})]^+$  structure **1**; of the  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-ethene})(\text{diimine})(\text{Me})]^+$   $\pi$ -complex **2**; of the migratory insertion TS **3**; of the  $\gamma$ -agostic complex **4**; and of the  $\beta$ -agostic complex **6**.

is characterized by an energy barrier of  $11.33 \text{ kcal mol}^{-1}$ , leading to **4**, that is stabilized by a  $\gamma$ -agostic interaction ( $\text{C-H}_\gamma = 1.109 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ni-H} = 2.137 \text{ \AA}$ ). Structure **4** easily goes to the more stable  $\beta$ -agostic structure **6** ( $\text{C-H}_\beta = 1.188 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ni-H} = 2.471 \text{ \AA}$ ), through rotational motion of the ethyl group on the  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$  bond, with an energy barrier of  $2.22 \text{ kcal mol}^{-1}$ , via TS **5**. The energy difference observed between these two agostic interactions was  $5.24 \text{ kcal mol}^{-1}$ . It is important to remark that the  $\beta$ -agostic structure **6** is  $12.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  more stable than the former  $\pi$ -complex **2**, which emphasize the higher stability of structures containing agostic interactions. Previous experimental<sup>14,20,30,31</sup> and theoretical<sup>17,30-32</sup> studies with similar bulk Ni-diimine complexes are in agreement with all these observation.

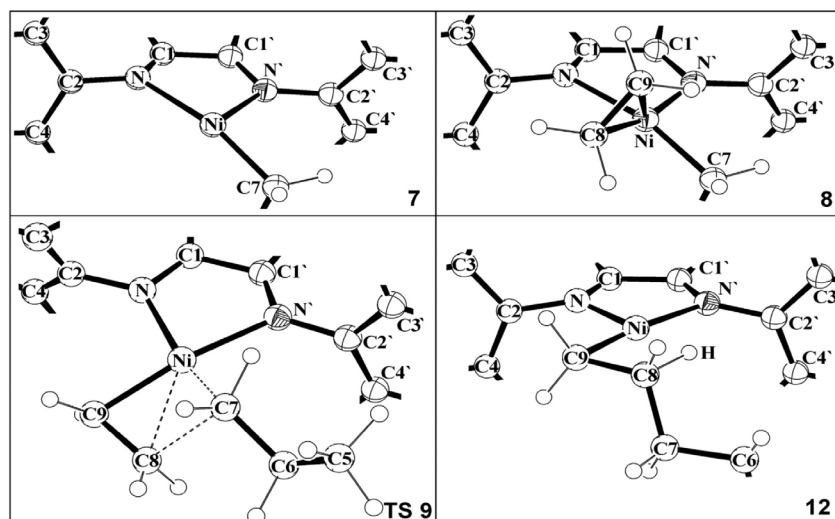
#### Olefin coordination - stage II

We modeled the increase of a linear growing chain fragment starting by the measurement binding energy of the  $\pi$ -bond on **8**,  $20.19 \text{ kcal mol}^{-1}$ , via coordination of a new ethene molecule on a cationic 14 electrons  $[\text{Ni}(\text{diimine})(\text{Pr})]^+$  complex, **7**, without agostic interactions. It is interesting to note that the system represented by the  $\text{Ni}(\text{Pr})$  with  $\beta$ -agostic interaction and free olefin, **6** +  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , is slightly more stable,  $1.19 \text{ kcal mol}^{-1}$ , than the correspondent  $\pi$ -complex **8**. Here is remarkable the distortion of the square planar geometry after olefin coordination. The deviation angle from the  $\text{N-Ni-N}$  plane is  $43.8^\circ$  and  $23.1^\circ$  for the Ni-olefin

bond, and for the Ni-C bond of the  $\text{Pr}$  ligand, respectively (Figure 4). Despite the significant level of distortion of the Ni-olefin bond there is an assistance of a  $\pi$  bond interaction (back-bonding) between the empty  $\pi^*$  olefin orbital with both full  $d_z^2$  and  $d_{xz}$  metal orbitals that can stabilize properly this intermediate (Figure 5).<sup>13,35</sup> In order to better understand the orbital interactions on 16 electrons  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-ethene})(\text{diimine})(\text{alkyl})]^+$   $\pi$ -complexes, a qualitative energy diagram of the involved orbitals is depicted on Figure 6.

#### Migratory insertion - stage II

Here, the activation barrier for ethene migratory insertion into the Ni-( $\text{Pr}$ ) bond,  $14.10 \text{ kcal mol}^{-1}$ , is just slightly higher than that occurred in the Ni-(Me) bond. This value is in accordance with experimental<sup>32</sup> and previous theoretical studies.<sup>17,35</sup> However, we obtained a significant different structure for this transition state (TS). In Figure 4, one can see that TS **9** is a 4-center butterfly-like conformation involving the atoms  $\text{C9-C8-C7-Ni}$  as real TS, with one imaginary frequency ( $i289.415 \text{ cm}^{-1}$ ). After migratory insertion, the system achieves a fundamental state **10**, initially stabilized by a double  $\gamma$ -agostic interaction ( $\text{C-H}_\gamma = 1.114 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ni-H} = 2.112 \text{ \AA}$ ) that can easily be converted to the more stable  $\beta$ -agostic structure **12** ( $\text{C-H}_\beta = 1.195 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ni-H} = 1.708 \text{ \AA}$ ), passing through an energy barrier of only of  $1.80 \text{ kcal mol}^{-1}$ , via TS **11**. In this case, structure **12** is  $13.65 \text{ kcal mol}^{-1}$  more stable than the previous  $\pi$ -complex **8**.



**Figure 4.** Top views of the molecular geometries of: the cationic 14 electrons  $[\text{Ni}(\text{diimine})(\text{Pr})]^+$  structure **7**; of the  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-ethene})(\text{diimine})(\text{Pr})]^+$   $\pi$ -complex **8**; of the migratory insertion TS **9**; and of the  $\beta$ -agostic complex **12**.

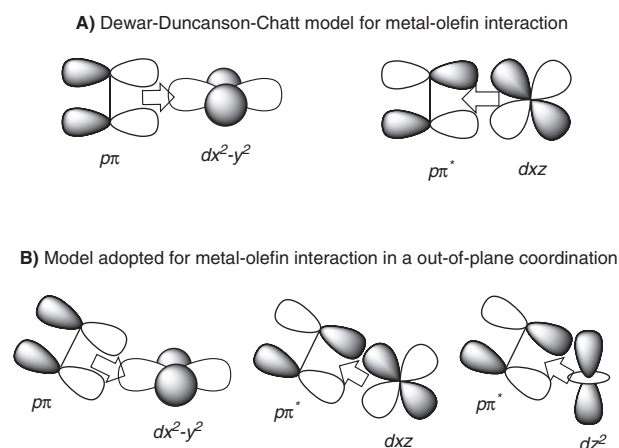
### Growing chain isomerization - stage III

The high probability of isomerization of the growing chain during the migratory insertions of the coordinated monomers is the main reason that allow Brookhart's catalyst systems to generate branched and hyperbranched polyethylenes. The isomerization occurs due to a series of consecutive  $\beta$ -H eliminations and reinsertions, with different regiochemistry, into the M-H bond that the growing chain undergoes in its alkyl and olefin forms, respectively. These series of events are now called "chain walking" of the catalytic complex over the growing alkyl chain.<sup>32</sup> In fact, this process already has been studied by quantum chemical methods.<sup>17,36</sup> Nevertheless, other aspects of the model for chain propagation, and isomerization, using QM/MM ONIOM of a real Brookhart molecular catalytic system are considered here.

The isomerization process begins when the  $\beta$ -agostic complex **6** undergoes  $\beta$ -H elimination, leading to structure **13**, a  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-propene})(\text{diimine})(\text{H})]^+$  complex, which is 12.93 kcal mol<sup>-1</sup> higher in energy than **6** (Figure 6). The subsequent migratory insertion of the propene ligand into the Ni-H bond, restoring the C-H bond, but in a different regiochemistry, generates the  $\beta$ -agostic structure **14** ( $\text{C-H}_\beta = 1.167 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ni-H} = 1.759 \text{ \AA}$ ), a Ni(Pr) complex (see Figure 6), that is just 1.31 kcal mol<sup>-1</sup> more stable than its Ni(Pr) isomer **6**. As also reported by Morokuma and co-workers,<sup>17,37</sup> we were not able to determine the TS between **6** and **13** as well between **13** and **14**, since the potential energy surface on this path is very flat. For that reason, the Ni-H structure **13** can be considered, indeed, as the isomerization TS of the growing chain process.

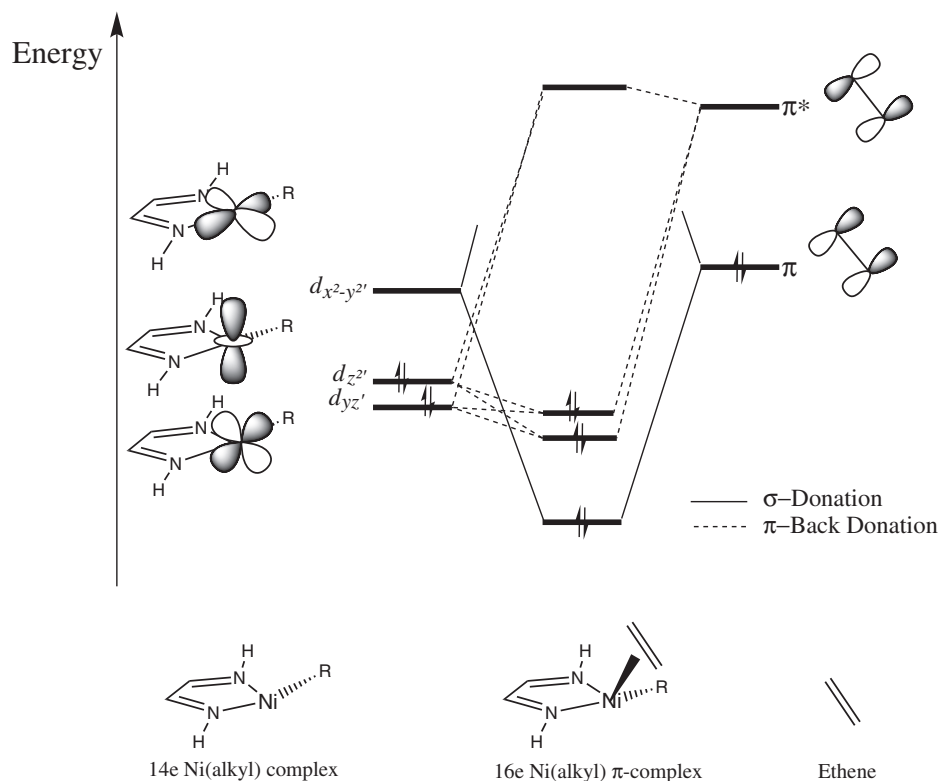
### Olefin coordination - stage III

The formation of a branch in the growing chain was modeled starting with the evaluation of the binding energy of a new monomer on a cationic 14 electrons  $[\text{Ni}(\text{diimine})(\text{Pr})]^+$  complex, **15**, without agostic interactions. This leads to structure **16**, in which the binding energy of the Ni-( $\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2$ )  $\pi$ -bond is 20.29 kcal mol<sup>-1</sup> (see Figure 7). This is practically the same value for the analogous Pr structure on stage II (structure **8**). Besides that, the system **14** +  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  is just 1.31 kcal mol<sup>-1</sup> more stable than the corresponding system, **6** +  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , on stage I. These results demonstrate the similar energy correlation of olefin coordination on cationic 14 electrons  $[\text{Ni}(\text{diimine})(\text{alkyl})]^+$  complexes, containing either primary or secondary alkyl ligands. Complex **14** also presents a considerable distortion of the expected square planar geometry. The deviation angle

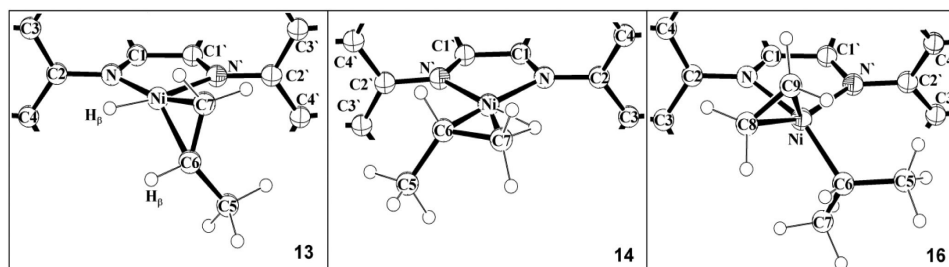


**Figure 5.** Metal-olefin orbital interaction models in a typical (A), and distorted (B) square-planar complexes.





**Figure 6.** Schematic energy diagram showing the molecular orbitals involved in the out-of-plane olefin coordination of 16 electrons  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-ethene})(\text{diimine})(\text{alkyl})]^+$   $\pi$ -complexes.



**Figure 7.** Top views of the molecular geometries: of the  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-propene})(\text{diimine})(\text{H})]^+$  hydride complex **13**; and of the  $\beta$ -agostic  $[\text{Ni}(\text{diimine})(\text{Pr})]^+$  complex **14**. Top and side views of the  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-ethene})(\text{diimine})(\text{Pr})]^+$   $\pi$ -complex **16**.

of the N–Ni–N plane is  $39.4^\circ$  for the olefin coordinated, and  $34.9^\circ$  for the Ni–C bond of the *i*Pr group.

In comparison to the observed on complex **8**, the analogous complex **16** increased the deviation angle of the Ni–C bond, but decreased it in relation to the Ni–olefin bond. Here also, the system **14** +  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  is  $4.62 \text{ kcal mol}^{-1}$  more stable than the correspondent  $\pi$ -complex **16**.

#### Migratory insertion - stage III

The activation barrier for ethene migratory insertion into the Ni–(*i*Pr) bond,  $16.53 \text{ kcal mol}^{-1}$ , is  $2.43 \text{ kcal mol}^{-1}$  higher than in the analogous Ni–(*n*Pr) bond.<sup>17,35,38</sup> On

Figure 8, again one can see a distorted migratory insertion TS **17**, with  $35.2^\circ$  out of the N–Ni–N plane. After migratory insertion, the system achieves fundamental states stabilized by agostic interactions. The first of them is the uncommon detected  $\delta$ -agostic structure **18** ( $\text{C}-\text{H}_\delta = 1.127 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ni}-\text{H} = 1.859 \text{ \AA}$ ). This interaction must be favored due to the conformation assumed by the isopentyl fragment just after migratory insertion reaction, and **18** is  $1.65 \text{ kcal mol}^{-1}$  more stable than the following  $\gamma$ -agostic structure **20** ( $\text{C}-\text{H}_\gamma = 1.126 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ni}-\text{H} = 1.945 \text{ \AA}$ ). We were also able to find out the energy barrier between the  $\delta$ - to  $\gamma$ -agostic interactions,  $3.79 \text{ kcal mol}^{-1}$ , represented by the structure TS **19**. Additionally, the

more stable  $\beta$ -agostic structure **22** ( $C-H_{\beta} = 1.193 \text{ \AA}$ ,  $Ni-H = 1.716 \text{ \AA}$ ) can be easily formed from **20** via TS **21**, with an energy barrier of only of  $1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>17,39</sup> In this case, the whole process, from the  $\pi$ -complex **16** to the  $\beta$ -agostic structure **22** is exothermic,  $15.43 \text{ kcal mol}^{-1}$  more stable than the former species.

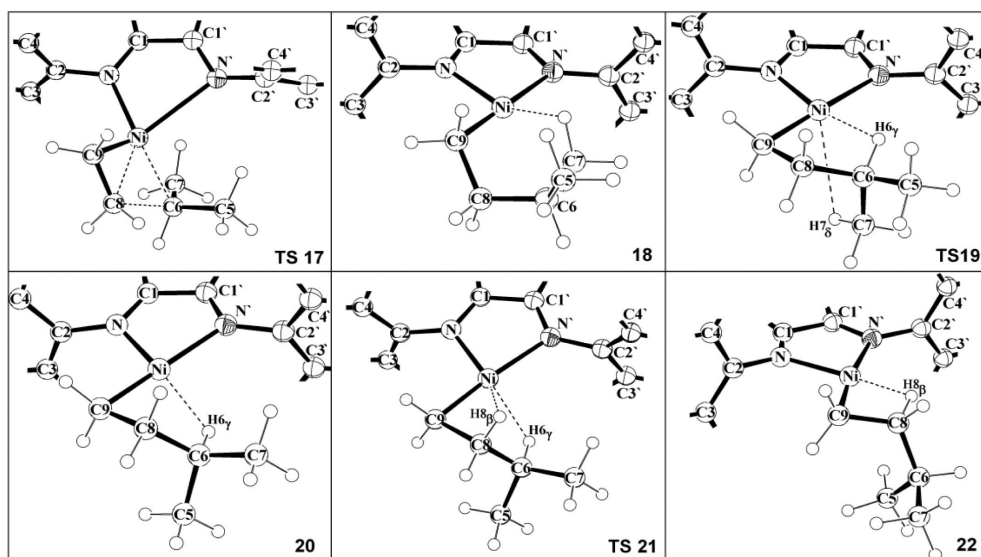
One of the interesting results raised from this work was the verification of the actual olefin coordination angle for cationic bulky  $\alpha$ -diimine Ni(II)  $\pi$ -complexes (structures **2**, **8** and **16** from the N–Ni–N plane,  $27.3^\circ$ ,  $43.8^\circ$ , and  $39.4^\circ$ , respectively). As we have already mentioned, the out-of-plane olefin coordination involves practically the same orbitals that are required on non-distorted  $\pi$ -complexes (see Figure 5). The genuine olefin-metal bond on distorted  $\pi$ -complexes can be confirmed not only by their bond energies, but also by the comparison of the olefin C=C bond distances and bond orders of the respective  $\pi$ -complex **2**, **8** and **16** with the free ethene (Table 1). One can see that in all  $\pi$ -complexes the olefin C=C bond distances and bond

orders are significantly lower than that observed on the respective free olefins.

Finally, Figure 9 displays an overview of all reaction steps, by plotting the relative potential energy profile of all structures involved on the three different stages of the ethene polymerization reaction model adopted on this work.

The  $[Ni(\eta^2\text{-ethene})(\text{diimine})(\text{alkyl})]^+$   $\pi$ -complexes, and the  $\beta$ -agostic complexes are the fundamental structures (wells) of the polymerization sequence, but the  $\beta$ -agostic complexes are the most stable structures in all polymerization sequences. Nevertheless, it was experimentally detected that the resting state of Brookhart polymerization reactions are the  $\pi$ -complexes.<sup>1,40</sup>

This apparent divergence can be explained by the fact that the concentrations of  $\pi$ - and agostic complexes in polymerization reactions are closely related to the monomer concentration in the reaction medium. This also explains why at lower monomer pressures  $\beta$ -elimination reactions are favored, leading to high branched polymers.

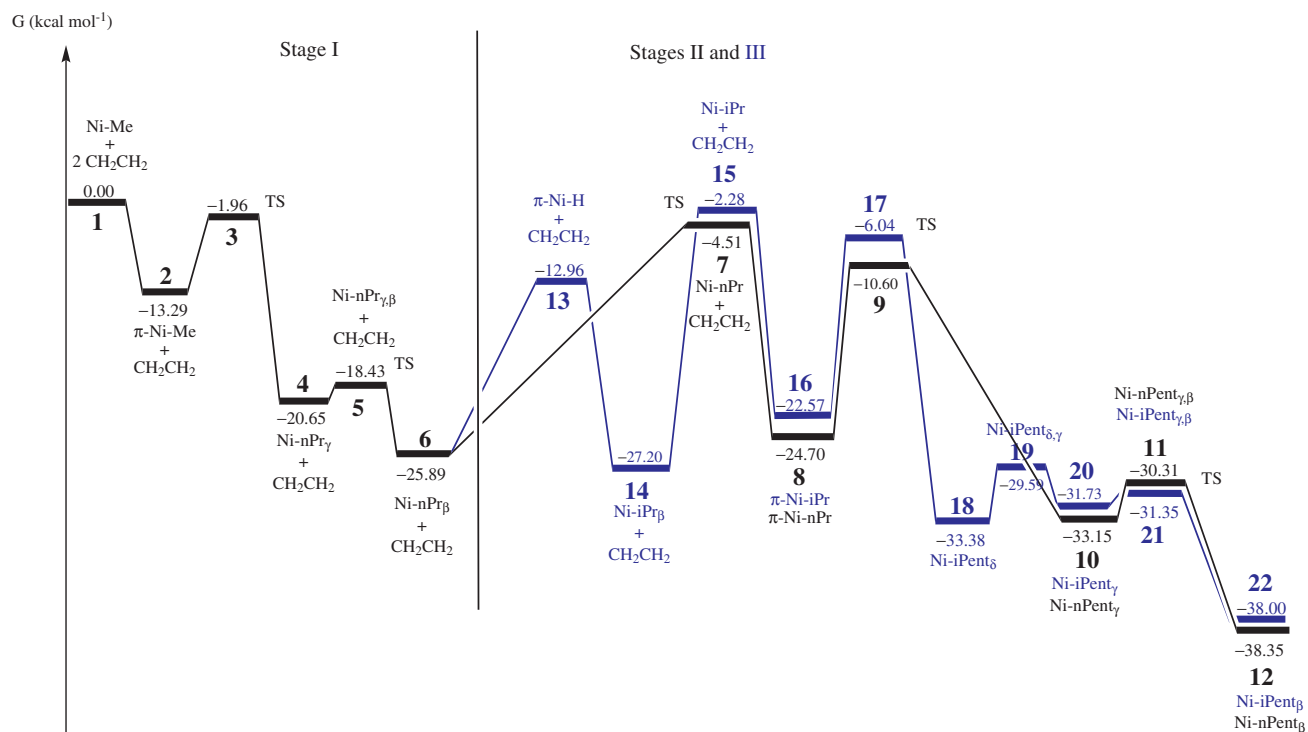


**Figure 8.** Top views of the molecular geometries of: the migratory insertion TS **17**, the agostic complex **18** ( $\delta$ -agostic), the  $\delta,\gamma$ -agostic TS **19**, the agostic complex **20** ( $\gamma$ -agostic), the  $\gamma,\beta$ -agostic TS **21**, and the agostic complex **22** ( $\beta$ -agostic).

**Table 1.** Bond distances ( $\text{\AA}$ ), and bond orders (in parentheses) of the Ni–C1, Ni–C2, and C1–C2 bonds of complexes **2**, **8**, **16** and the free ethene molecule, according to the labeled atoms depicted on their general olefin distorted coordination structure<sup>a</sup>

General olefin distorted coordination structure	Bond	<b>2</b>	<b>8</b>	<b>16</b>
 16e Ni(alkyl) $\pi$ -complex	Ni–C1	2.129 (0.456)	2.111 (0.484)	2.088 (0.512)
	Ni–C2	2.162 (0.484)	2.134 (0.483)	2.118 (0.528)
	C1–C2	1.388 (1.389)	1.393 (1.362)	1.398 (1.333)

<sup>a</sup> 1.348  $\text{\AA}$  and 1.956 are, respectively, the bond distance and bond order of the free ethene molecule calculated by QM treatment.



**Figure 9.** Relative potential energy profiles of the key structures involved in the three different stages of the ethene polymerization reaction model adopted in this work.

## Conclusions

The potential surface, obtained for all steps of our polymerization reaction model, leads to very coherent results. Some of them are very similar to that observed on experimental results, and are quite similar to that verified on previous computational studies. Very distorted olefin coordination geometries were obtained for all  $\pi$ -complexes here studied, which was found to be related to strong steric interaction promoted by the bulky diimine ligand. Despite of such a large distortion, the  $\pi$ -complexes formed are stable because the olefin-metal bond involves practically the same set of orbitals that are used for non-distorted square planar  $\pi$ -complexes. Thus, we have demonstrated that pseudopotentials can be used to obtain suitable chemical computational results with less computational cost, even when agostic interactions are important features to be analyzed.

## Supplementary Information

Complementary views of the different molecular species modeled and tables displaying the main molecular parameter of some significant chemical species modeled, *i.e.* bond distances and angles are available free of charge at <http://jbc.org.br> as PDF file.

## Acknowledgments

We are grateful to Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Catálise (INCT-Catálise) and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas (FAPEAL) for the financial support. D. A. C. F. thanks CNPq for his doctoral fellowship.

## References

- Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.
- Gates, D. P.; Svejda, S. A.; Killian, C. M.; Johnson, L. K.; White, P. S.; Brookhart, M.; *Macromolecules* **2000**, *33*, 2320.
- Margl, P.; Deng, L.; Ziegler, T.; *Organometallics* **1999**, *18*, 5701.
- McCord, E. F.; McLain, S. J.; Nelson, L. T. J.; Arthur, S. D.; Coughlin, E. B.; Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Tempel, D.; Killian, C. M.; Brookhart, M.; *Macromolecules* **2001**, *34*, 362.
- Hlatky, G. G.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347.
- Razavi, A.; Atwood, J. L.; *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 105.
- Oliveira, O. B.; Brandão, S. T.; Freitas, A. J. D.; Silva, E. P.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; *Polym. Int.* **2008**, *57*, 1012.
- Popeney, C. S.; Camacho, D. H.; Guan, Z.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10062.

9. Guan, Z.; Cotts, P. M.; McCord, E. F.; McLain, S. J.; *Science* **1999**, *283*, 259.
10. Camacho, D. H.; Salo, E. V.; Ziller, J. W.; Guan, Z.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1821.
11. Camacho, D. H.; Salo, E. V.; Guan, Z.; *Org. Lett.* **2004**, *6*, 865.
12. Popeney, C. S.; Rheingold, A. L.; Guan, Z.; *Organometallics* **2009**, *28*, 4452.
13. Ferreira, D. A. C.; *MSc Dissertation*, Universidade Federal de Alagoas, Brazil, 2008. [http://bdtf.ufal.br/tde\\_busca/arquivo.php?codArquivo=452](http://bdtf.ufal.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=452).
14. Souza, R. F.; Soares, J. B. P.; Simon, L. C.; *Polym. React. Eng.* **2001**, *9*, 199.
15. Meneghetti, S. M. P.; Lutz, P. J.; Kress, J.; *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1823.
16. Michalak, A.; Ziegler, T.; *Kinet. Catal.* **2006**, *47*, 310.
17. Musaev, D. G.; Froese, R. D. J.; Morokuma, K.; *Organometallics* **1998**, *17*, 18750.
18. Svensson, M.; Humbel, S.; Froese, R. D. J.; Matsubara, T.; Sieber, S.; Morokuma, K.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19357.
19. Dapprich, S.; Komáromi, L.; Byun, K. S.; Morokuma, K.; Frisch, M. J.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1999**, *461*, 1.
20. Woo, T. K.; Ziegler, T.; *J. Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 204.
21. Parr, R. G.; Yang, W.; *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: Oxford, 1989.
22. Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
23. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37*, 785.
24. Hay, P. J.; Wadt, W. R.; *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
25. Dunning Jr., T. H.; Hay, P. J. In *Modern Theoretical Chemistry*; Schaefer III, H. F., ed.; Plenum: New York, 1976, v. 3.
26. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, S.; Dapprich, A. D.; Daniels, M. C.; Strain, O.; Farkas, D. K.; Malick, A. D.; Rabuck, V. G.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; J. Fox, D.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; *GAUSSIAN 03*, Revision C.02; Gaussian Inc., Wallingford CT, 2004.
27. Farrugia, L. J.; *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
28. Martinez-Salazar, J.; Muñoz-Escalona, A.; Ramos, J.; Cruz, V.; *Polymer* **2003**, *44*, 2169.
29. Martinez-Salazar, J.; Muñoz-Escalona, A.; Ramos, J.; Cruz, V.; *Polymer* **2003**, *44*, 2177.
30. Froese, R. D. J.; Musaev, D. G.; Matsubara, T.; Morokuma, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7190.
31. Niu, S.; Hall, M. B.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 353.
32. Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2000**, *100*, 1169.
33. Shiotsuki, M.; White, P. S.; Brookhart, M.; Templeton, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4058.
34. Deng, L.; Woo, T. K.; Cavallo, L.; Margl, P. M.; Ziegler, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6177.
35. Popp, B. V.; Thorman, J. L.; Morales, C. M.; Landis, C. R.; Stahl, S. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14832.
36. Froese, R. D. J.; Musaev, D. G.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1581.
37. Musaev, D. G.; Froese, R. D. J.; Svensson, M.; Morokuma, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 367.
38. Michalak, A.; Ziegler, T.; *Organometallics* **1999**, *18*, 3998.
39. Lohrenz, J. C. W.; Woo, T. K.; Ziegler, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12793.
40. Woo, T. K.; Blöchl, P. E.; Ziegler, T.; *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 121.

Submitted: February 15, 2010

Published online: October 19, 2010

# Supplementary Information

## Quantum Mechanics/Molecular Mechanics Investigation of the Ethene Polymerization Mechanism Catalyzed by a Bulky Diimine-Ni(II) Complex

Daví A. C. Ferreira,<sup>a</sup> Simoni M. P. Meneghetti,<sup>a</sup> Marçal de Oliveira Neto,<sup>b</sup>  
Willian R. Rocha<sup>c</sup> and Mario R. Meneghetti<sup>\*,a</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Campus A.C. Simões,  
Av. Lourival de Melo Mota, 57072-970 Maceió-AL, Brazil

<sup>b</sup>Instituto de Química, Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Asa Norte,  
70910-900 Brasília-DF, Brazil

<sup>c</sup>Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular, Departamento de Química -  
ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte-MG, Brazil

The figures below depict complementary views of the different molecular species modeled on this work. Also, a series of tables are presented displaying the main molecular parameter of some significant chemical species modeled, *i.e.* bond distances and angles.

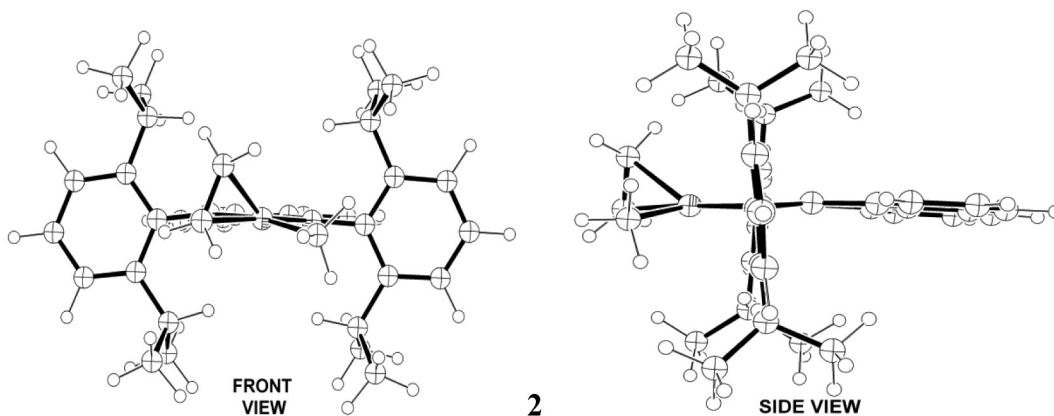
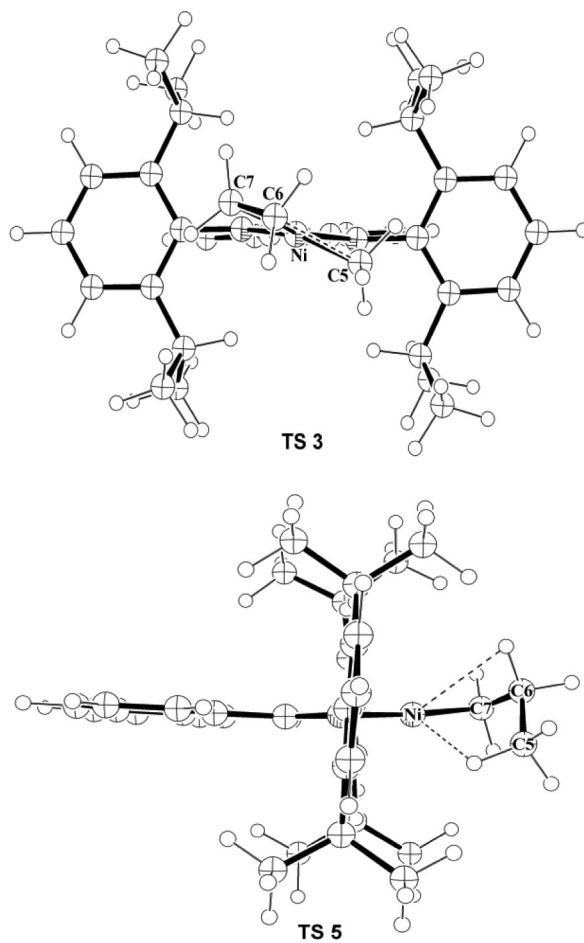
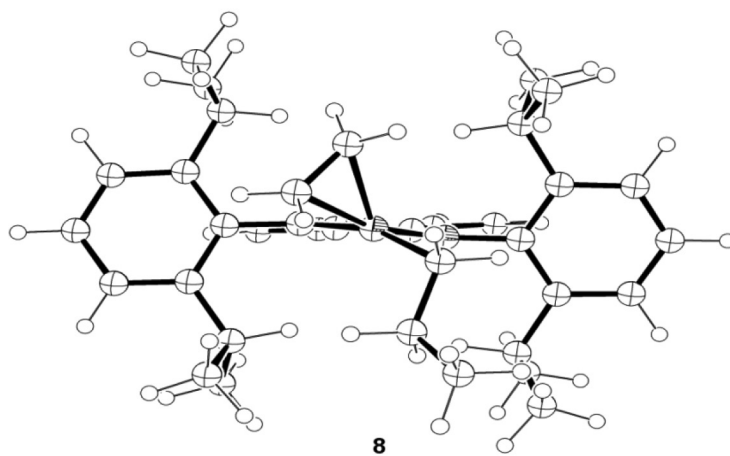


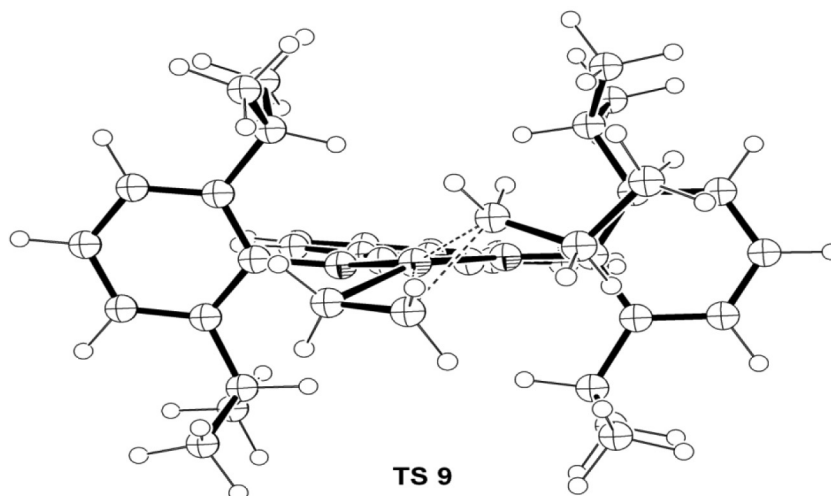
Figure S1. Front and side views of the molecular geometry of the  $\pi$ -complex 2.



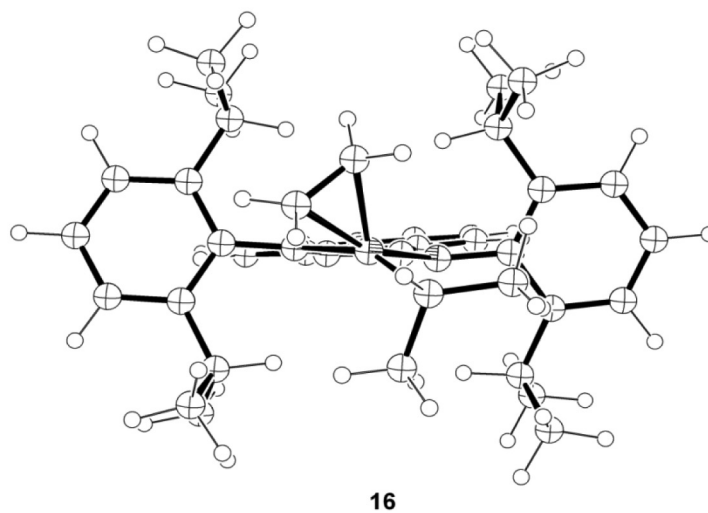
**Figure S2.** Front and side views of the molecular geometries of the migratory insertion **TS 3** and **TS 5**, respectively.



**Figure S3.** Front view of the molecular geometries of the  $\pi$ -complex **8**.



**Figure S4.** Front view of the molecular geometry of the migratory insertion TS 9.



**Figure S5.** Front view of the molecular geometry of the  $\pi$ -complex 16.

**Table S1.** Relevant bond lengths (Å) of computed diimine complexes during stage I

Bond	1	2	3	4	5	6
C1-C1'	1.479	1.481	1.472	1.476	1.476	1.477
N-C1	1.295	1.292	1.292	1.289	1.291	1.291
N'-C1'	1.289	1.290	1.294	1.297	1.298	1.295
Ni-N	1.929	2.056	2.118	2.108	2.081	2.044
Ni-N'	2.082	2.162	2.044	1.940	1.925	1.947
Ni-C7	-	2.129	2.011	1.902	1.884	1.902
Ni-C6	-	2.161	2.287	-	2.319	2.210
Ni-C5	1.867	1.923	2.030	-	2.594	-
C5-C6	-	-	2.249	1.570	1.567	1.541
C6-C7	-	1.388	1.405	1.532	1.535	1.501
Ni-H5*	2.244	2.499	2.281	2.151	2.137	-
Ni-H6*	-	-	-	-	2.471	1.731
C5-H5	1.115	1.095	1.098	1.109	1.108	1.095
C6-H6	-	-	-	1.096	1.105	1.188

\* Hydrogen atoms with agostic interactions or hydrogen atom closest to the metal. # Average distance.

**Table S2.** Relevant bond lengths (Å) of computed diimine complexes during stage II

Bond length	8	9	10	11	12
C1-C1'	1.480	1.474	1.475	1.475	1.479
N-C1	1.289	1.295	1.298	1.299	1.296
N'-C1'	1.294	1.292	1.289	1.291	1.292
Ni-N	2.152	2.012	1.941	1.923	1.946
Ni-N'	2.076	2.127	2.096	2.065	2.029
C8-C9	1.393	1.427	1.534	1.535	1.498
C6-H6*	1.100	-	-	-	-
C7-H7*	1.096	1.101	1.115	1.109	1.099
C8-H8*	1.087	1.089	1.098	1.115	1.194
Ni-C7	1.931	2.092	2.266	2.680	-
Ni-C8	2.134	2.162	2.551	2.254	2.196
Ni-C9	2.111	1.977	1.904	1.882	1.906
Ni-H7*	2.548	2.111	2.093	2.236	3.239
Ni-H8*	2.673	2.599	-	2.282	1.708

\* Hydrogen atoms with agostic interactions or hydrogen atom closest to the metal. # Average distance.



**Table S3.** Relevant bond lengths (Å) of computed diimine complexes during stage III

Bond length	13	14	16	17	18	19	20	21	22
C1–C1'	1.481	1.477	1.484	1.496	1.475	1.479	1.475	1.475	1.476
N–C1	1.293	1.291	1.289	1.302	1.297	1.297	1.298	1.299	1.295
N'–C1'	1.291	1.296	1.292	1.284	1.289	1.291	1.291	1.292	1.292
Ni–N	1.963	2.053	2.165	1.956	1.959	1.941	1.929	1.924	1.947
Ni–N'	2.148	1.961	2.168	2.662	2.098	2.121	2.081	2.068	2.040
C6–C7	1.387	1.511	1.536	1.551	1.543	1.547	1.542	1.544	1.547
C8–C9	-	-	1.398	1.445	1.539	1.529	1.531	1.534	1.498
C6–H6	1.090	1.093	1.095	1.089	1.099	1.133	1.126	1.119	1.101
C7–H7*	1.087 <sup>#</sup>	1.166	1.099	1.109	1.106	1.097	-	-	-
C8–H8*	-	-	1.086	1.089	1.102	-	1.103	1.110	1.193
Ni–C6	2.259	1.913	1.959	2.121	3.131	2.503	2.545	2.605	-
Ni–C7	2.099	2.187	1.959	2.313	2.329	3.128	3.608	-	-
Ni–C8	-	-	2.118	2.194	2.824	2.588	2.371	2.279	2.207
Ni–C9	-	-	2.088	1.931	1.936	1.908	1.892	1.886	1.906
Ni–H6*	2.695	2.502	2.486	-	-	1.901	1.945	2.078	-
Ni–H7*	-	1.758	2.700	2.061	2.166	2.818	3.522	-	-
Ni–H8*	-	-	-	-	-	-	-	2.374	1.716
Ni–H6	1.451	-	-	-	-	-	-	-	-

\* Hydrogen atoms with agostic interactions or hydrogen atom closest to the metal. # Average distance.

**Table S4.** Relevant angles (°) of computed diimine complexes during stage I

Angle (°)	1	2	3	4	5	6
N–Ni–N'	85.20	81.38	81.63	84.08	84.91	84.97
N'–Ni– $\pi$ *	98.11	-	111.12	-	-	-
N–Ni– $\pi$ *	-	164.47	162.32	-	-	-
N–Ni–C5	100.10	92.53	90.13	-	-	-
N'–Ni–C5	174.62	170.14	164.75	-	-	-
C5–Ni– $\pi$ *	-	89.83	79.93	-	-	-
C5–C6–C7	-	-	113.61	109.33	112.13	117.02

\*  $\pi$  correspond to middle point of C=C bond.

**Table S5.** Relevant bond angles (°) of computed diimine complexes during stage II

Bond angle (°)	8	9	10	11	12
N–Ni–N'	81.24	82.04	84.13	85.02	85.06
N'–Ni–C7	96.87	95.65	-	-	-
N'–Ni– $\pi$ *	146.70	150.93	-	-	-
N–Ni–C7	-	158.48	-	-	-
C9–C8–C7	-	109.08	109.41	114.03	118.22
N–Ni– $\pi$ *	99.33	115.13	-	-	-
Ni–C9–C8	78.76	76.98	95.20	81.87	79.33

\*  $\pi$  correspond to middle point of C=C bond.

**Table S6.** Relevant angles (°) of computed diimine complexes during stage III

Bond angle (°)	13	14	16	17	18	19	20	21	22
N–Ni–N'	83.07	84.87	79.72	75.33	83.82	83.97	84.73	85.03	84.96
N'–Ni– $\pi$ *	107.28	105.25	102.05	101.37	-	-	-	-	-
N'–Ni–C7	100.87	147.65	-	87.39	175.29	-	-	-	-
N–Ni– $\pi$ *	107.28	-	-	-	-	-	-	-	-
N'–Ni– $\pi$ *	-	-	142.56	138.94	-	-	-	-	-
N–Ni– $\pi$ *	-	-	101.26	119.45	-	-	-	-	-

\*  $\pi$  correspond to middle point of C=C bond.**Table S7.** Relevant dihedral angles (°) of computed diimine complexes during stage I

Dihedral angle (°)	1	2	3	4	5	6
N–C1–C1'–N'	0.11	6.53	8.67	1.56	1.58	1.07
C2'–N'–Ni– $\pi$ *	-	27.30	21.57	-	-	-
C6–C7–Ni–C5	-	-92.11	3.81	-	-	-
C2–N–Ni–C5	2.68	-7.49	-20.96	-	-	-
C1–N–C2–C4	88.69	88.91	89.43	89.04	87.18	91.78
Ni–N–C2–C4	-93.19	-88.33	-79.71	-90.98	-99.50	-81.78
C1'–N'–C2'–C4'	-88.82	-89.21	-86.97	-88.83	-91.17	-88.10
Ni–N'–C2'–C4'	93.05	105.08	103.24	95.89	92.67	87.10
C3'–C2'–C2–C3	1.62	9.38	13.86	0.91	-6.85	3.61

\*  $\pi$  correspond to middle point of C=C bond.**Table S8.** Relevant dihedral angles (°) of computed diimine complexes during stage II

Dihedral angle (°)	8	9	10	11	12
N–C1–C1'–N'	11.06	9.23	0.29	-0.08	0.99
C2'–N'–Ni–C7	-23.12	-24.21	-	-	-
C2–N–Ni– $\pi$ *	-43.79	34.61	-	-	-
C7–Ni–C9–C8	-	-35.12	-	-	-
C1–N–C2–C4	93.61	85.14	87.62	90.04	88.83
Ni–N–C2–C4	-74.91	-107.62	-89.06	-85.78	-82.11
C1'–N'–C2'–C4'	-84.17	-91.97	-88.97	-83.41	-84.98
Ni–N'–C2'–C4'	108.48	81.40	88.24	87.46	85.79
C3'–C2'–C2–C3	20.97	-16.16	2.64	8.36	8.85

\*  $\pi$  correspond to middle point of C=C bond.

**Table S9.** Relevant dihedral angles (°) of computed diimine complexes during stage III

Dihedral angles(°)	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>22</b>
N-C1-C1'-N'	1.02	2.75	10.81	16.57	-2.26	3.64	1.81	1.96	1.86
C2'-N'-C6-C7	75.77	-12.57	-113.14	-	-	-	-	-	-
C2'-N'-Ni-C6	-25.61	-7.38	-34.95	-48.22	-	-	-	-	-
Ni-C6-C8-C9	-	-	90.69	-10.10	-	-	-	-	-
C2-N-Ni-C9	-	-	-58.66	-43.05	2.33	7.51	-13.74	-14.63	1.62
N-Ni-C9-C8	-	-	-	161.12	-146.31	-166.18	-166.11	-170.15	174.74
Ni-C9-C8-C6	-	-	-	10.07	-52.68	-29.42	-53.95	-62.64	-111.53
C1-N-C2-C4	88.05	92.25	-84.18	-79.40	-90.28	-86.77	-87.78	-87.75	-87.27
Ni-N-C2-C4	-110.23	-76.85	99.78	104.47	90.46	85.89	101.51	101.63	91.72
C1'-N'-C2'-C4'	-85.81	-91.18	90.51	84.33	88.00	88.76	89.58	93.09	88.19
Ni-N'-C2'-C4'	104.96	86.51	-73.07	-62.37	-97.98	-75.13	-94.38	-92.94	-84.96
C3'-C2'-C2-C3	-2.23	1.22	21.80	25.27	-6.49	6.79	2.48	4.95	1.96

---

**ETHYLENE POLYMERIZATION CATALYZED BY A CYCLOPHANE-  
DIIMINE-BASED Ni(II) COMPLEX, A QUANTUM/MOLECULAR  
MECHANIC STUDY<sup>1</sup>**

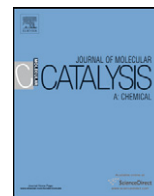
---

Daví A.C. Ferreira, Sara F. de A. Morais, Simoni M. P. Meneghetti, Mario R.

Meneghetti

Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas

*1. J. Mol.Catal. A: Chemical, 363-364, 1-9, 2012.*



## Review

## Ethylene polymerization catalyzed by a cyclophane-diimine-based Ni(II) complex, a quantum/molecular mechanic study

Davi A.C. Ferreira, Sara F. de A. Morais, Simoni M.P. Meneghetti, Mario R. Meneghetti\*

Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Campus A.C. Simões, Av. Lourival de Melo Mota, Maceió/AL CEP 57072-970, Brazil

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 14 November 2011  
 Received in revised form 16 April 2012  
 Accepted 25 May 2012  
 Available online 8 June 2012

## Keywords:

Chain walking mechanism  
 Olefin polymerization  
 Cyclophane  
 ONIOM  
 DFT

## ABSTRACT

In work, employing quantum/molecular mechanical calculations, we describe the main steps of ethene polymerization reactions catalyzed by a cationic Ni(II) complex, bearing a cyclophane  $\alpha$ -diimine ligand. The combination of Density Functional Theory (DFT) and Molecular Mechanics (MM), within the ONIOM approach, was employed to evaluate the molecular structures and energies involved in ethene polymerization. All intermediate and transition state structures, obtained along these elementary step reactions, were treated as representative molecular arrangements of the polymerization process. The steric environment and the electronic influence imposed by the cyclophane ligand were evaluated for all intermediate and transition state structures, and correlated to that observed with the analogous bulky diimine ligand, *bis*[*N*-(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene, present in the Brookhart's catalyst.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

## Contents

1. Introduction.....	1
2. Methods.....	2
3. Results and discussions.....	3
3.1. Olefin coordination – stage I.....	4
3.2. Migratory insertion – stage I.....	4
3.3. Olefin coordination – stage II.....	4
3.4. Migratory insertion – stage II.....	5
3.5. Growing chain isomerization – stage III.....	6
3.6. Olefin coordination – stage III.....	7
3.7. Migratory insertion – stage III.....	7
4. Conclusions.....	8
Acknowledgments.....	9
Appendix A. Supplementary data.....	9
References.....	9

## 1. Introduction

Metallic complexes of late transition metals (Ni and Pd) bearing bulky  $\alpha$ -diimine ligands are able to polymerize ethene, and  $\alpha$ -olefins [1,2], leading to high molecular weight polymers with different microstructures [3,4]. This innovation expanded the number of applications of molecular Ziegler–Natta catalytic systems [5–7] for the development of new polyolefinic materials [8].

Particularly, cationic Pd(II) and Ni(II) complexes bearing bulky  $\alpha$ -diimine ligands, such as *bis*[*N*-(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene (see Fig. 1), containing non coordinating anions, are able to catalyze the homopolymerization of ethene, and generate a variety of polymers with different characteristics.

The singular structural aspects of these different polymers are attributed to an isomerization mechanism on the polymer chain known as “chain walking” [9]. This mechanism is based on successive  $\beta$ -eliminations and reinsertions reactions undergo by the growing chain. This process, indeed, the responsible the obtaintion

\* Corresponding author.

E-mail address: [mrm@qui.ufal.br](mailto:mrm@qui.ufal.br) (M.R. Meneghetti).

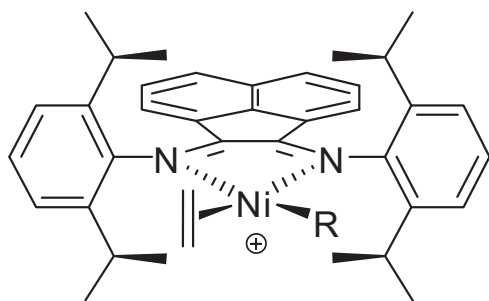


Fig. 1. Molecular structure of the Brookhart's catalyst, where R = H or an alkyl ligand.

of the diverse type of molecular microstructures of the polymeric chain.

Chain walking occurs properly if the environment around the catalytic site, promoted by specific ligands, hinders termination polymerization reactions, such as  $\beta$ -hydride transfer from the growing chain to the monomer, and olefin change. Thus, under suitable polymerization reaction conditions, polyethylenes with different microstructures (from linear to hyperbranched) can be obtained [9]. Because of the unique characteristics of this catalytic system, several academic and industrial research groups are now involved in the development of new or improved molecular catalyst systems, that display, for example, higher thermal stability, or are able to produce other diverse polymeric materials [10–14].

Research groups headed by Ziegler [15] and Morokuma [16] initiated a series of theoretical studies on olefin polymerization, employing Brookhart catalytic systems. Most of these works compare generic substituted and non-substituted  $\alpha$ -diimine ligands to evaluate the energies involved in the main steps of the polymerization process [17]. Recently, we published a theoretical study in which we treated all of the ground, intermediate and transition state structures of a series of elementary steps as representative structures of the polymerization process for a typical Brookhart bulky  $\alpha$ -diimine catalyst system [18]. On this preview work, we carried out systematic evaluation of the structural arrangement of all structures (intermediates and transition states), giving particular interest in the olefin coordination angles on  $\pi$ -complexes, and agostic interactions during the growth of the polymer chain. Here it is important to remark that the  $\pi$ -complexes display large olefin coordination distortion angles, with significant participation of the  $d_z^2$  orbital in the olefin-metal bond [18].

Recently, Guan and co-workers [8,13,19–21] proposed a new Brookhart type catalyst for olefin polymerization, which bears a cyclophane  $\alpha$ -diimine ligand (see Fig. 2). This cyclophane ligand is very rigid, and when coordinated to the metal center, strongly shields all sides of the catalytic metal center, with the exception of two *cis* coordination sites. Furthermore, because of their structural features, cyclophane ligands can improve the thermal stability of the catalytic complex. However, despite their promise, the use and mechanistic implications of cyclophane transition-metal complexes in olefin polymerization remains mostly unexplored [22]. Therefore, we report a chemical computational study of the elementary steps of an ethene polymerization reaction performed with an *m*-terphenyl-based cyclophane Ni(II) catalyst, and compared with the counterpart, bearing the conventional bulky  $\alpha$ -diimine ligand, *bis*[*N*-(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene [18].

## 2. Methods

All calculations reported in the present study were performed using the Gaussian03 program [23], and molecular structures were drawn using the ORTEP 3 program [24]. Theoretical calculations

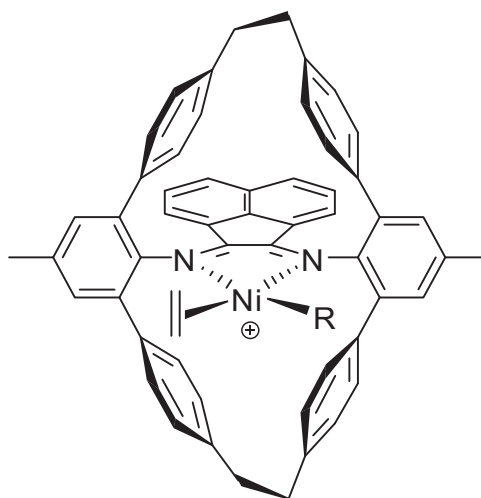


Fig. 2. Molecular structure of the Brookhart–Guan's catalyst, where R = H or an alkyl ligand.

were always compared to similar experimental and theoretical studies, in order to validate our results. All calculations reported here were carried out in the gas phase, taking in account just the cation fragments of the species of interest. The ligand, *m*-terphenyl-based cyclophane, will be hereafter referred to as diimine.

Full geometry optimization and frequency calculations were performed using a combined quantum-mechanic (QM) and molecular-mechanic (MM) approach, according to ONIOM methodology [25,26]. The set of atoms treated with QM and MM are assigned in Fig. 3. Local minima were identified by the absence of negative eigenvalues (NIMAG = 0) in the Hessian matrix following vibrational frequency analysis, while transition state structures had only one negative eigenvalue (NIMAG = 1).

Using this ONIOM approach, we can also obtain the gradient and Hessian of the energies, allowing for optimization and frequency calculations to be performed on the optimized structures. The QM regions were treated at the gradient-corrected Density Functional Theory (DFT) level [27] using the three-parameter fit of the exchange-correlation potential suggested by Becke, B3, in conjunction with the correlation function suggested by Lee, Yang and Parr, LYP [28,29]. The inner shell electrons of the Ni atom (1s, 2s and 2p) were treated by the effective core potential of Hay and Wadt, LANL2DZ [30], and the valence electrons (3s, 3p, 4s and 3d) were included explicitly in the calculations, using the associated

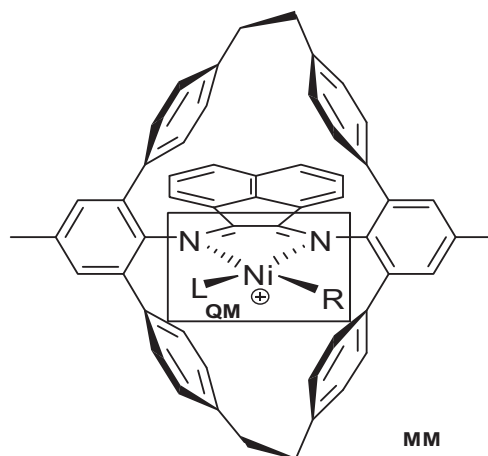
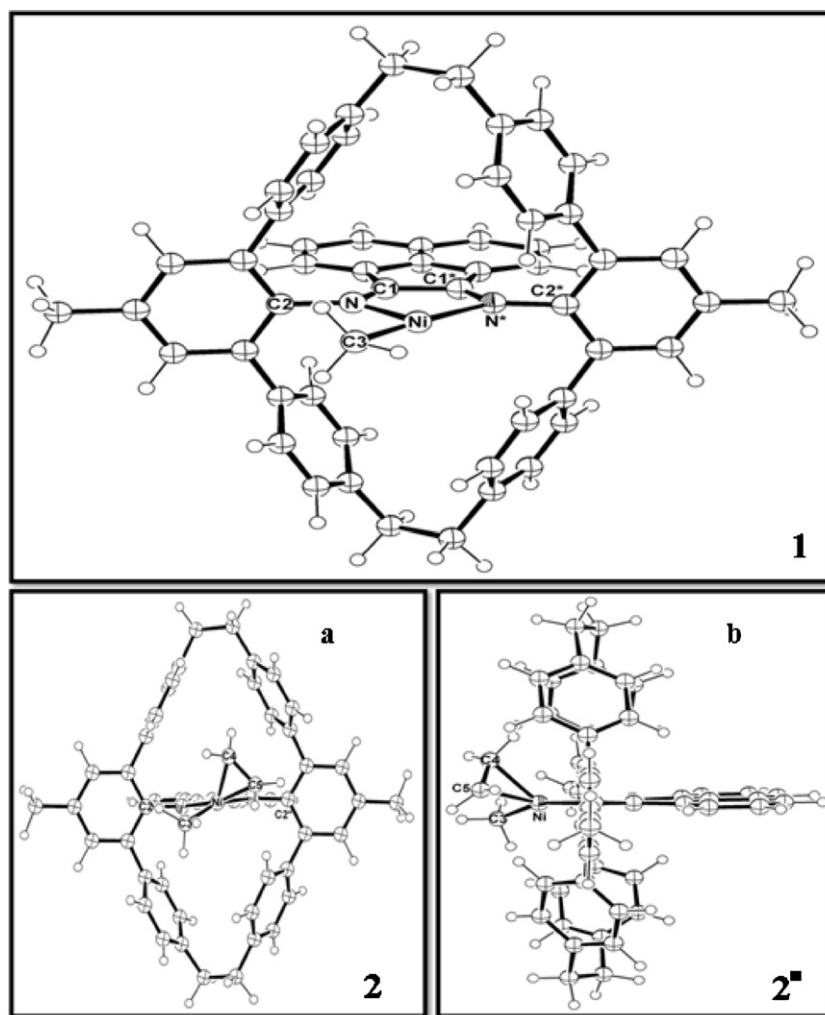


Fig. 3. QM/MM partitions adopted for the molecular systems studied, where R = H or an alkyl ligand; L =  $\eta^2$ -olefin ligand or vacant site.



**Fig. 4.** Top view of the molecular geometry of cationic 14 electron  $[\text{Ni}(\text{diimine})(\text{Me})]^+$  structure **1**; front (a) and side (b) views of the  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-ethene})(\text{diimine})(\text{Me})]^+$   $\pi$ -complex **2**.

double- $\xi$  basis set with the original (55/5/4) contraction scheme. All other atoms in the QM region were treated according to Dunning et al.: i.e., all electrons, valence double- $\xi$  basis set and D95V [31]. The MM region was treated using the UFF force field. This level of calculation will hereafter be referred to as (B3LYP:UFF). Stationary points located on the gas phase potential energy surface were characterized by calculating Hessian matrices at the (B3LYP:UFF) level, where minimum energy structures have no imaginary frequency, and transition-state structures have one imaginary frequency. Note that all molecular structures studied here were considered to be cationic, with singlet spin multiplicity. In this study, we compared the relative free energies of each molecular structure, normalized to the energy value of the starting molecular system. Specifically, we considered the sum of energies in 1 mol of coordinatively unsaturated complex **1** and 2 mol of ethene molecules ( $1 + 2\text{C}_2\text{H}_4$ ) to be  $0\text{ kcal mol}^{-1}$  of Ni. Also, all energies obtained included the Zero Point Energy (ZPE) correction. It worth to remark that this level of calculation has been adopted by other groups [32,33], as well in a former work of our group [18,34], with good quality of geometries, and energies of the structures obtained. To understand the solvent effect on olefin polymerization by Ni–cyclophane complex was accomplished single point calculations on molecular structures **1**, **2**, **3** and **4** (optimized by methodology above described) employing the IEFPCM model (*Integral-Equation-Formalism Polarizable Continuum Model*) containing toluene as solvent. In this model, the solvent is treated as a continuous medium characterized by its dielectric

constant and the dielectric polarization effect is approximated by a model cavity in a continuum dielectric medium [35].

### 3. Results and discussions

Like in our preview study, the chemical computational results will be presented from the perspective of three fundamental polymerization steps: (1) olefin coordination; (2) migratory insertion; and (3) growing chain isomerization. Furthermore, we divided our discussion into three parts, corresponding to the three main stages of our polymerization model. Each stage starts with the formation of the respective resting state [2],  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-ethene})(\text{diimine})(\text{alkyl})]^+$ , where the alkyl group can be: methyl (Me); *n*-propyl ( $^n\text{Pr}$ ); or *i*-propyl ( $^i\text{Pr}$ ).

For comparison, the border line adopted between the QM and MM treatments is the same as that used in previews works [18], where, for all practical purposes, the QM region corresponds to the polymerization reaction center. This choice allowed us to consider the minimum number of atoms with QM treatment, without compromising the energies, and the geometry of the molecular structures evaluated [13]. We have also performed QM treatments including all atoms of the naphthenic ring, and non important modification of the relative potential energy profile of all structures involved in the ethene polymerization reaction model adopted in this study.

It worth to comment that despite the counterion and the solvent are important variables to be considered in experimental catalytic studies [36,37]; but their role in chemical-computational studies are normally neglected. Indeed, the counterions used in this kind of catalytic systems are considered highly non-coordinating anions, for that reason this approach can be adopted. Nevertheless, the role of a non-polar solvent (toluene) was also checked, and non significant variations on the relative trends energies were obtained. More details about our results and calculation methods are presented in the supplementary information.

### 3.1. Olefin coordination – stage I

In several chemical computational studies, monomer coordination on a cationic M-methyl diimine complex, where M = Ni or Pd, is normally considered to be the first step of the olefin polymerization process. Initially, we verified the bond energy of the cationic 14 electron  $[\text{Ni}(\text{diimine})(\text{Me})]^+$  complex **1** with ethene ( $10.20 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), which leads to the formation of the cationic 16 electron square planar complex **2**. This energy value is in agreement with experimental [38] and previous computational studies [15,16,18] involving similar structures.

The olefin in the Ni-cyclophane complex **2** is coordinated out of the square planar plane, with a deviation of  $30.2^\circ$  from the medium point of the C–C olefin double bond ( $\pi$  center) with respect to the N–Ni–N plane (see Fig. 4). This property was also observed by our group in a previous chemical computational study of an analogous sterically demanding  $\alpha$ -diimine complex [18], and by Hofmann and co-workers [39]. This late group has performed a very elegant work, isolating and full characterizing a *cis*-alkyl ethene distorted complex,  $(\kappa^2\text{-dtbpm})\text{Rh}(\text{Np})(\eta^2\text{-ethene})$ , bearing a bulky, electron-rich *cis*-chelating bisphosphine ligand (dtbpm = *bis*(*di-tert*-butylphosphino)methane; Np = neopentyl). This complex can be considered as a neutral isoelectronic structural models of  $\pi$ -complexes present on olefin polymerization reactions catalyzed by  $d^8\text{-L}_2\text{M}(\text{alkyl})^+$  species (M = Ni<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup>) [39]. Their results are strong evidences of the non-square-planar olefin coordination occurrence.

In order to verify the electronic and steric origin of the non-square-planar coordination mode of the olefin moiety, we performed calculations with the non-substituted diimine ligand (non-bulky ligand) [39]. One can see that non-substituted diimine, *bis*[N-(phenyl)imino]acenaphthene, presents classical square-planar coordination mode (Fig. 5). This result suggests that the origin of the non-square-planar coordination mode must be related to steric effects prompted by the bulky cyclophane ligand. One can see that the most stable conformation of the complex **2**,

that containing the cyclophane ligand, has an olefin coordination angle of  $30.2^\circ$ . On the other hand, the  $\pi$ -complexes represented on Fig. 5, is practically square planar, with an olefin coordination angle of  $0.9^\circ$ . Table 1, shows the relative energy calculations of  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-ethene})(\text{diimine})(\text{Me})]^+$   $\pi$ -complexes, bearing bulky and non-bulky diimine ligands, at different olefin coordination angles. One can verify that the optimal coordination position of the olefin on the  $\pi$ -complexes are, indeed, around  $30.2^\circ$ , and  $0.9^\circ$ , for the complexes containing the bulky, and non-bulky diimine ligand, respectively.

### 3.2. Migratory insertion – stage I


In order to olefin migratory insertion occurs, the C=C of the  $\pi$ -complex must be aligned toward the  $\alpha$ -carbon of the alkyl ligand (growing chain) in the respective TS. Morokuma [16] and Ziegler [15] groups have demonstrated that even in Ni-bulk diimine complexes, the ethene ligand rotates around its coordination axis with low rotational energy barriers, enabling easy achievement of conformations required for migratory insertion reactions. Although this tendency was verified here, with the cyclophane ligand, the TS arrangement was more distorted. TS **3** ( $i219.071 \text{ cm}^{-1}$ ) is a planar 4-member ring (Ni–C5–C4–C3), with a deviation of  $20.0^\circ$  from the N–Ni–N plane (see Fig. 5). In stage I, migratory insertion is associated with an energy barrier of  $11.87 \text{ kcal mol}^{-1}$ , leading to structure **4**, which is characterized by the presence of a  $\gamma$ -agostic interaction (C3–H $_\gamma$  =  $1.114 \text{ \AA}$ , Ni–H =  $2.130 \text{ \AA}$ ). Structure **4** easily converts to the more stable  $\beta$ -agostic structure **6** (C4–H $_\beta$  =  $1.190 \text{ \AA}$ , Ni–H =  $1.723 \text{ \AA}$ ), through rotation of its ethyl group on the C4–C5 bond (which has an energy barrier of only  $2.19 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) via TS **5** (see Fig. 6).

The energy difference observed between these two agostic interactions was  $6.17 \text{ kcal mol}^{-1}$ . It is important to note that the  $\beta$ -agostic species **6** is  $12.76 \text{ kcal mol}^{-1}$  more stable than the former  $\pi$ -complex **2**. This energy difference illustrates the level of stability that structures containing agostic interactions can achieve. Previous experimental [40] and theoretical [15,16,18,41,42] studies on similar bulk Ni-diimine complexes are in agreement with all of these observations.

### 3.3. Olefin coordination – stage II

We modeled the increase of a linear growing chain by first measuring the energy of Ni-olefin binding to structure **8**, by activation barrier of  $19.02 \text{ kcal mol}^{-1}$  (TS **7**). Structure TS **7** was then identified as the transition state arrangement for olefin coordination (Fig. 7).

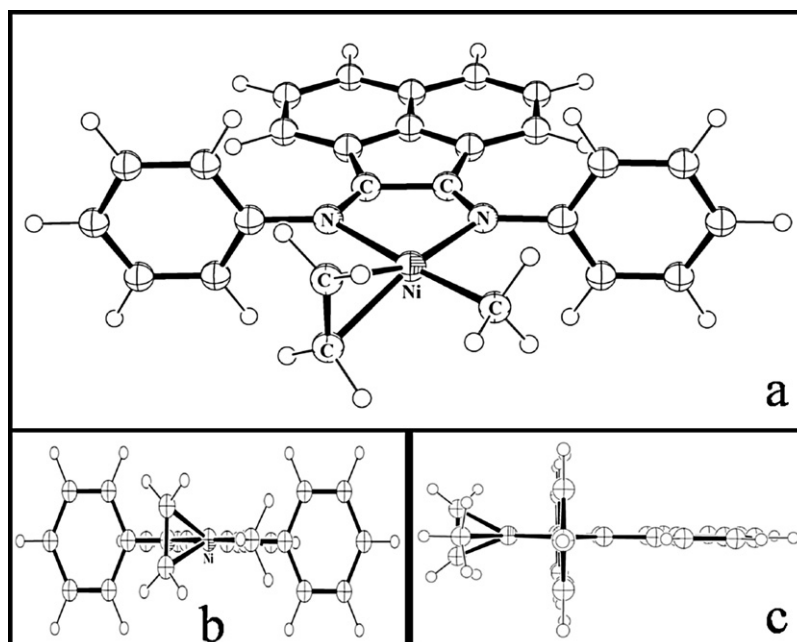
**Table 1**  
Relative energies of  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-ethene})(\text{imine})(\text{Me})]^+$   $\pi$ -complexes (bearing bulky and non-bulky diimine ligands) at different olefin coordination angles.

General structure of a distorted olefin coordination $\alpha$ -diimine complex	Bulky Ni-cyclophane		Non-bulky Ni-diimine	
	Coordination angle, $\theta$ ( $^\circ$ )	Relative energy ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )	Coordination angle, $\theta$ ( $^\circ$ )	Relative energy ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )
	0.0	0.00	0.9 <sup>b</sup>	0.00
	10.0	–320.68	10.0	0.52
	20.0	–348.07	20.0	2.18
	30.2 <sup>a</sup>	–351.94	30.0	4.76
	40.0	–348.72	40.0	7.93

<sup>a</sup> Values obtained for the ground state of the structures showed in Fig. 4.

<sup>b</sup> Values obtained for the ground state of the structures showed in Fig. 5.



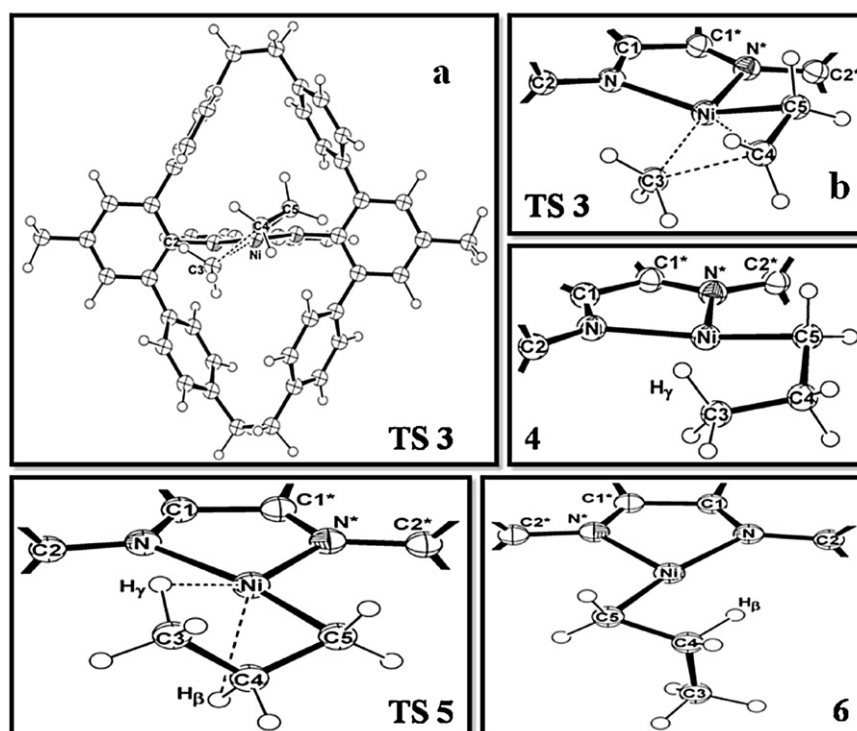


**Fig. 5.** Different views of the  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-ethene})(\text{non-substituted diimine})(\text{Me})]^+$   $\pi$ -complex model. (a) Low steric demanding ligand (*bis*[*N*-(phenyl)imino]acenaphthene). The typical olefin coordination is clear in the model.

Similar olefin coordination approach geometry was also observed by Ziegler and co-workers [17], in which coordination is assisted by an agostic interaction. It is interesting to note that the system represented by the  $\beta$ -agostic interaction structure **6** and the free olefin is slightly more stable ( $4.08 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) than the corresponding  $\pi$ -complex **8**. Here again, we observed remarkable distortion of the square planar geometry of structure **8**: the deviation angle of the medium point of the C–C olefin double bond from the N–Ni–N plane was  $29.3^\circ$  (Fig. 7).

### 3.4. Migratory insertion – stage II

The activation barrier ( $10.28 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) of ethene migratory insertion into the Ni–( $^n\text{Pr}$ ) bond is only slightly lower than that of an analogous structure with a Ni–(Me) bond. Furthermore, this value is in accordance with experimental [2] and previous theoretical studies [15,18] for analogous complexes. As can be seen in Fig. 8, TS **9** ( $i266.305 \text{ cm}^{-1}$ ) clearly has a planar four-member ring geometry (Ni–C7–C6–C5), with a



**Fig. 6.** Front (a) and top (b) views of olefin migratory insertion TS **3**; top views of the agostic complex **4** ( $\gamma$ -agostic), the  $\gamma,\beta$ -agostic TS **5**, and the agostic complex **6** ( $\beta$ -agostic).

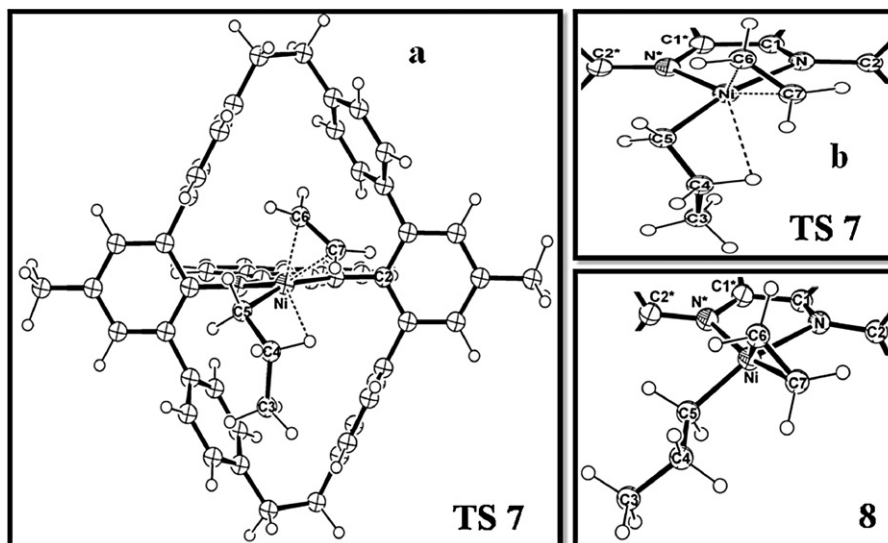


Fig. 7. Front (a) and top (b) views of the ethene capture TS 7, and top view of  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-ethene})(\text{diimine})(\text{Pr})]^+$   $\pi$ -complex 8.

deviation angle of  $21.0^\circ$  from the N–Ni–N plane. Here, it worth to mention that in our former calculations, that transition state, in an analogous complex that contains the more typical *bis*[N-(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene as the bulky diimine ligand, has, however, a butterfly four-member ring geometry [18]. The end of this migratory insertion reaction mechanism leads to the formation of the fundamental state **10**, which is first stabilized by a  $\gamma$ -agostic interaction ( $\text{C5-H}_\gamma = 1.127 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ni-H} = 1.895 \text{ \AA}$ ) that is subsequently easily converted into the more stable  $\beta$ -agostic species **12** ( $\text{C6-H}_\beta = 1.189 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ni-H} = 1.720 \text{ \AA}$ ), by passing through an energy barrier of only  $2.28 \text{ kcal mol}^{-1}$  via TS **11**. Note that structure **12** is  $12.27 \text{ kcal mol}^{-1}$  more stable than the previous  $\pi$ -complex **8** (see Fig. 8).

### 3.5. Growing chain isomerization – stage III

The high probability of growing chain isomerization reactions during olefin migratory insertions is the main reason that Brookhart's catalysts are able to produce both branched and hyperbranched polyethylenes using only ethene as a monomer. This level of isomerization is attributed to "chain walking" of the catalytic complex over the growing alkyl chain [1,2,5]: a series of events that has been intensively studied by quantum chemistry [15,18,43].

In this work, the isomerization process was modeled beginning with the  $\beta$ -H elimination reaction on structure **6**, leading to structure **13**, a  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-propene})(\text{diimine})(\text{H})]^+$  complex (see Fig. 9) which is  $18.15 \text{ kcal mol}^{-1}$  higher in energy than **6**.

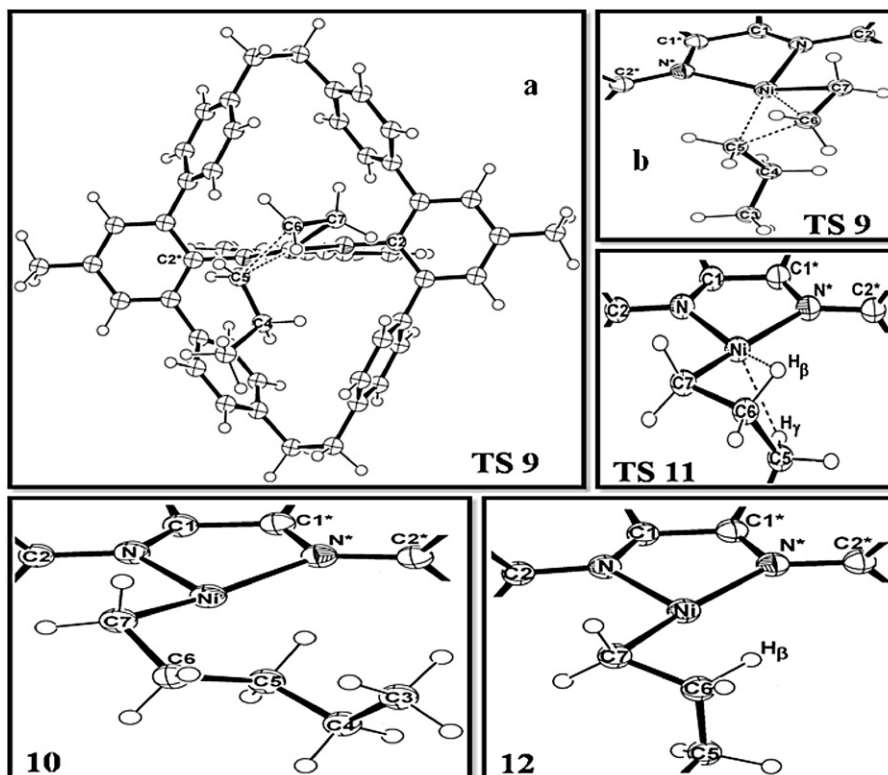
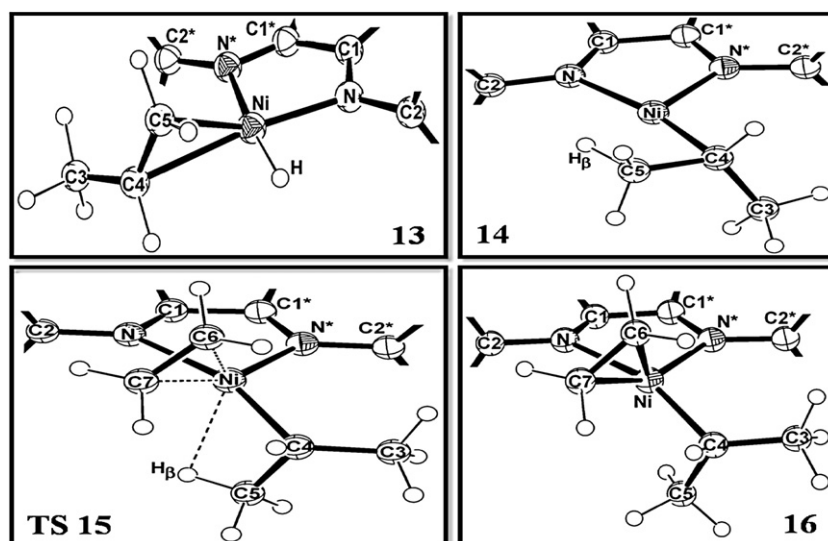


Fig. 8. Front (a) and top (b) views of migratory insertion TS 9; top views of the agostic complex **10** ( $\gamma$ -agostic), the  $\gamma,\beta$ -agostic TS **11**, and the agostic complex **12** ( $\beta$ -agostic).



**Fig. 9.** Top views of  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-propene})(\text{diimine})(\text{H})]^+$  hydride complex **13**, of the  $\beta$ -agostic  $[\text{Ni}(\text{diimine})(i\text{Pr})]^+$  complex **14**, olefin capture TS **15** and  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-ethene})(\text{diimine})(i\text{Pr})]^+$   $\pi$ -complex **16**.

The subsequent migratory insertion of the propene ligand into the Ni–H bond restores the C–H bond, but with different regiochemistry. This process generates the  $\beta$ -agostic structure **14** ( $\text{C5-H}_\beta = 1.167 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ni-H} = 1.753 \text{ \AA}$ ), a  $\text{Ni}(i\text{Pr})$  complex (see Fig. 9) that is only  $2.63 \text{ kcal mol}^{-1}$  more stable than its  $\text{Ni}(^n\text{Pr})$  isomer **6**. Similar to Morokuma and co-workers [15,44], we were unable to determine the TS between **6** and **13**, or between **13** and **14**, because the potential energy surface on this path is very flat. Therefore, the Ni–H structure **13** can indeed be considered to be the isomerization TS of the growing chain process.

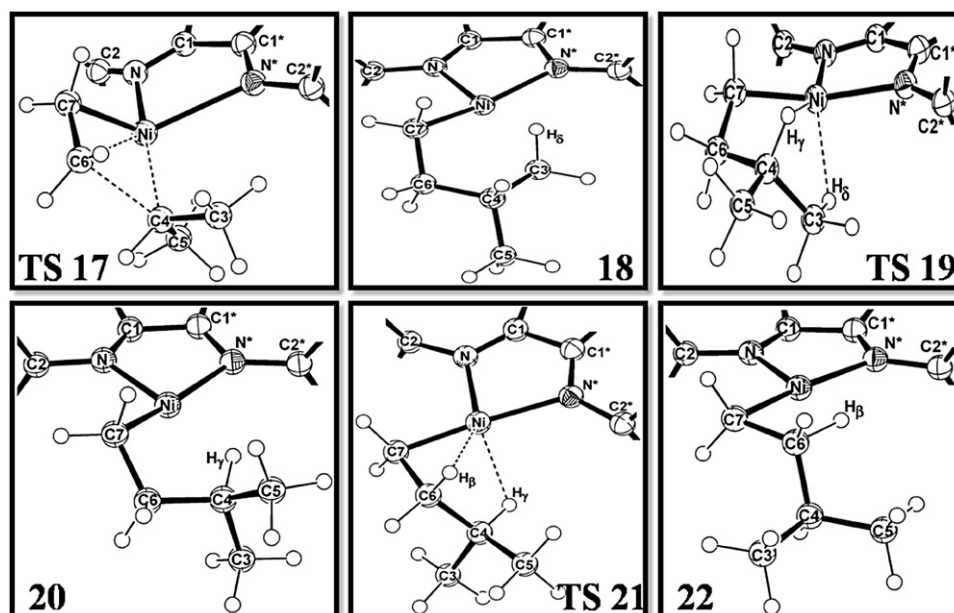
### 3.6. Olefin coordination – stage III

The formation of a branch in the growing chain was modeled by evaluating the energy of Ni–ethene binding to structure **16**, by activation barrier of  $14.25 \text{ kcal mol}^{-1}$ . This value is lower than found

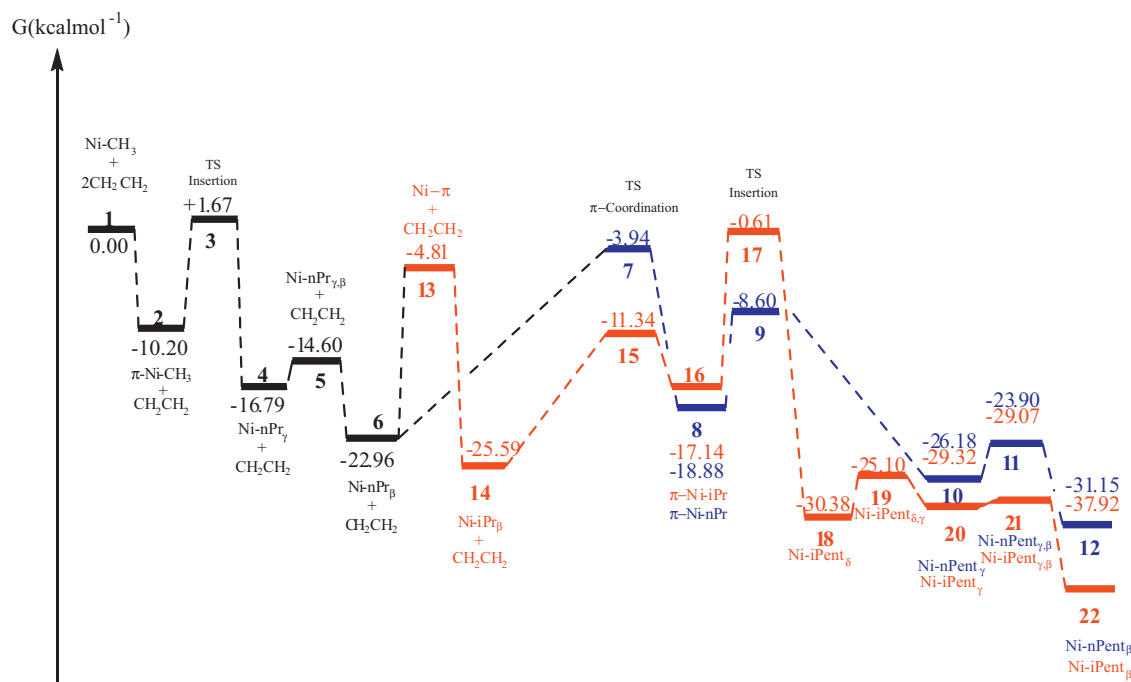
for an analogous  $^n\text{Pr}$  structure in stage II (structure **8**). In addition, the system **14** +  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  is just  $1.31 \text{ kcal mol}^{-1}$  more stable than the corresponding system, **6** +  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , from stage I. These results demonstrate the similar levels of Ni–ethene binding energies for these series of  $\pi$ -complexes. Structure **16** also presents a considerable distortion from the expected square planar geometry (see Fig. 9). The deviation angle of the medium point of the olefin double bond from the N–Ni–N plane is  $40.5^\circ$ . Here also, the system **14** +  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  is  $8.45 \text{ kcal mol}^{-1}$  more stable than the corresponding  $\pi$ -complex **16**.

### 3.7. Migratory insertion – stage III

The activation energy barrier for ethene migratory insertion into the Ni–( $i\text{Pr}$ ) bond ( $16.53 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) is  $6.25 \text{ kcal mol}^{-1}$  greater than in the corresponding structure containing the Ni–( $^n\text{Pr}$ ) bond



**Fig. 10.** Top views of migratory insertion TS **17**, the agostic complex **18** ( $\delta$ -agostic), the  $\delta,\gamma$ -agostic TS **19**, the agostic complex **20** ( $\gamma$ -agostic), the  $\gamma,\beta$ -agostic TS **21**, and the agostic complex **22** ( $\beta$ -agostic).



**Fig. 11.** Relative potential energy profiles of the key structures involved in the three different stages of the ethene polymerization reaction model adopted in this work.

[15,18,45] Again, in Fig. 10, TS 17 ( $195.077\text{ cm}^{-1}$ ) clearly has a planar four-member ring arrangement (Ni–C7–C6–C4), with a deviation of  $46.8^\circ$  from the N–Ni–N plane. After migratory insertion, the system achieves a series of fundamental states stabilized by agostic interactions.

The first of these is the rarely detected  $\delta$ -agostic [18] structure **18** ( $\text{C3–H}_\delta = 1.127\text{ \AA}$ ,  $\text{Ni–H} = 1.799\text{ \AA}$ ). This interaction must be favored because of the conformation assumed by the *iso*-pentyl fragment immediately after the migratory insertion reaction, and structure **18** is  $1.06\text{ kcal mol}^{-1}$  more stable than the following  $\gamma$ -agostic structure **20** ( $\text{C4–H}_\gamma = 1.142\text{ \AA}$ ,  $\text{Ni–H} = 1.811\text{ \AA}$ ). Moreover, we found that the energy barrier between the  $\delta$ - to  $\gamma$ -agostic interactions ( $5.28\text{ kcal mol}^{-1}$ ) is represented by structure TS **19**. In addition, the more stable  $\beta$ -agostic structure **22** ( $\text{C6–H}_\beta = 1.197\text{ \AA}$ ,  $\text{Ni–H} = 1.689\text{ \AA}$ ) can be easily converted from **20** via TS **21**, because it has an energy barrier of only of  $0.25\text{ kcal mol}^{-1}$  [15,18,46]. In this case, the whole process, from the  $\pi$ -complex **16** to the  $\beta$ -agostic structure **22**, is exergonic, and  $20.78\text{ kcal mol}^{-1}$  more stable than the former.

At last, Fig. 11 displays an overview of all reaction steps, through the relative potential energy profile of all structures involved in the three different stages of the ethene polymerization reaction model adopted in this study. Here, it is interesting to note that all structures containing  $\beta$ -agostic secondary  $\alpha$ -carbons alkyl fragments (**14** and **22**) are more stable than their linear ones (**6** and **12**). Also, the coordination of ethylene to the metal center tends to be easier on secondary  $\beta$ -agostic secondary  $\alpha$ -carbons alkyl fragments (**14**  $\rightarrow$  **15**) than on their linear counterparts (**6**  $\rightarrow$  **7**). On the other hand, the olefin insertion reaction is easier on linear alkyl fragments (**8**  $\rightarrow$  **9**) than on secondary  $\alpha$ -carbons analogs (**16**  $\rightarrow$  **17**). In practice, the ramification degree is indeed regulated by the amount of ethylene in the reaction medium. The crucial point is the isomerization step, here represented by step (**6**  $\rightarrow$  **13**  $\rightarrow$  **14**). If we increase the relative amount of ethylene in the reaction medium the coordination step is favored in respect to “chain walk process” (chain isomerization) [9,47].

At that point, it worth to remark, that other elementary step reactions could be included in this olefin polymerization mechanism model; however these here presented seems to be the most representative species to obtain a wide overview of the polymerization processes.

#### 4. Conclusions

This work shows that the macrocycle ligand designed by Guan and co-workers has indeed very similar stereo and electronic characteristics displayed by the classical bulky analogous diimine ligand developed by Brookhart for olefin polymerization with late transition metals. The potential energy surface obtained for all steps of our polymerization reaction model has produced very coherent results, even when agostic interactions are analyzed, and are very similar to experimentally determined values. In particular, here again the out-of-plane olefin coordination geometries on nickel were observed for all nickel  $\pi$ -complexes studied, and this distortion appears to be related to the occurrence of strong steric interactions between the coordinated olefin of the alkyl group (growing chain model) and the rigid cyclophane ligand, however is electronically compensated by olefin interaction with the  $d_z^2$  (back-bond donation). It seems indeed that this non-square-planar coordination mode of the olefin moiety is the typical structural arrange for  $[\text{d}^8\text{-L}_2\text{M}(\text{alkyl})(\eta^2\text{-olefin})]^+$  species. This distortion is also consistent with the respective square planar migratory insertion transition states. Monomer coordination and insertion ethene into the Ni–C bond tends to be easier for secondary versus primary  $\alpha$ -carbons.

Finally, it is important to mention that despite the number of computational studies published about the mechanism olefin polymerization via Ziegler–Natta catalysts, computational chemistry still has an important role to be acted. One of them is the comparison between catalytic systems in order to underline the current knowledge of olefin polymerization reaction. This work is an example of this approach.

## Acknowledgments

We thank Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Catálise (INCT-Catálise), and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas (FAPEAL) for financial support. D.A.C.F. thanks CNPq for a Doctoral Fellowship. M.R.M. and S.M.P.M. are indebted to CNPq for a research fellowship.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2012.05.017>.

## References

- [1] L.K. Johnson, C.M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 6414–6415.
- [2] D.P. Gates, S.A. Svejda, C.M. Killian, L.K. Johnson, P.S. White, M. Brookhart, *Macromolecules* 33 (2000) 2320–2334.
- [3] P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *Organometallics* 18 (1999) 5701–5708.
- [4] E.F. McCord, S.J. McLain, L.T.J. Nelson, S.D. Arthur, E.B. Coughlin, S.D. Ittel, L.K. Johnson, D. Tempel, C.M. Killian, M. Brookhart, *Macromolecules* 34 (2001) 362–371.
- [5] G.G. Hlatky, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1347–1376.
- [6] A. Razavi, J.L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* 497 (1995) 105–111.
- [7] O.B. Oliveira, S.T. Brandão, A.J.D. Freitas, E.P. Silva, S.M.P. Meneghetti, M.R. Meneghetti, *Polym. Int.* 57 (2008) 1012–1016.
- [8] C.S. Popeney, D.H. Camacho, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 10062–10063.
- [9] Z. Guan, P.M. Cotts, E.F. McCord, S.J. McLain, *Science* 283 (1999) 2059–2062.
- [10] R.F. Souza, J.B.P. Soares, L.C. Simon, *Polym. React. Eng.* 9 (2001) 199–223.
- [11] S.M.P. Meneghetti, P.J. Lutz, J. Kress, *Macromol. Chem. Phys.* 201 (2000) 1823–1832.
- [12] C.S. Popeney, Z. Guan, *Macromolecules* 43 (2010) 4091–4097.
- [13] C.S. Popeney, C.M. Levins, Z. Guan, *Organometallics* 30 (2011) 2432–2452.
- [14] J. Yuan, T. Mei, P.T. Gomes, M.M. Marques, X. Wang, Y. Liu, C. Miao, X. Xie, *J. Organomet. Chem.* 696 (2011) 3251–3256.
- [15] A. Michalak, T. Ziegler, *Kinet. Catal.* 47 (2006) 310–325.
- [16] D.G. Musaev, R.D.J. Froese, K. Morokuma, *Organometallics* 17 (1998) 1850–1860.
- [17] T.K. Woo, T. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* 591 (1999) 204–213.
- [18] D.A.C. Ferreira, S.M.P. Meneghetti, M. de Oliveira Neto, W.R. Rocha, M.R. Meneghetti, *J. Braz. Chem. Soc.* 3 (2011) 428–436.
- [19] D.H. Camacho, E.V. Salo, J.W. Ziller, Z. Guan, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 1821–1825.
- [20] D.H. Camacho, E.V. Salo, Z. Guan, *Org. Lett.* 6 (2004) 865–868.
- [21] C.S. Popeney, A.L. Rheingold, Z. Guan, *Organometallics* 28 (2009) 4452–4463.
- [22] C.S. Popeney, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 12384–12393.
- [23] 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.J. 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, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [24] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* 30 (1997) 565–566.
- [25] M. Svensson, S. Humbel, R.D.J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19357–19363.
- [26] S. Dapprich, L. Komáromi, K.S. Byun, K. Morokuma, M.J. Frisch, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 1–21 (1999) 461–462.
- [27] R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press, 1989.
- [28] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [29] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789.
- [30] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299–310.
- [31] T.H. Dunning Jr., P.J. Hay, in: H.F. Schaefer III (Ed.), *Modern Theoretical Chemistry*, vol. 3, Plenum, New York, 1976.
- [32] B.D. Alexander, T.J. Dines, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 146–156.
- [33] J. Ramos, A. Muñoz-Escalona, V. Cruz, J. Martínez-Salazar, *Polymer* 44 (2003) 2177–2186.
- [34] D.A.C. Ferreira, *Análise Químico-Computacional de Sistemas Catalíticos a Base de Paládio Contendo Ligantes do Tipo Brookhart–Guan Modificados*, Master Dissertation, February 2008.
- [35] J. Tomasi, B. Mennucci, E. Cancès, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 464 (1999) 211–226.
- [36] C. Zuccaccia, A. Macchioni, I. Orabona, F. Ruffo, *Organometallics* 18 (1999) 4367–4372.
- [37] D. Pappalardo, M. Mazzeo, C. Pellicchia, *Macromol. Rapid Commun.* 18 (1997) 1017–1023.
- [38] S.D. Ittel, L.K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1169–1203.
- [39] H. Urtel, C. Meier, F. Rominger, P. Hofmann, *Organometallics* 29 (2010) 5496–5503.
- [40] M. Shiotsuki, P.S. White, M. Brookhart, J.L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 4058–4067.
- [41] L. Deng, T.K. Woo, L. Cavallo, P.M. Margl, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 6177–6186.
- [42] B.V. Popp, J.L. Thorman, C.M. Morales, C.R. Landis, S.S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 14832–14842.
- [43] R.D.J. Froese, D.G. Musaev, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 1581–1587.
- [44] D.G. Musaev, R.D.J. Froese, M. Svensson, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 367–374.
- [45] A. Michalak, T. Ziegler, *Organometallics* 18 (1999) 3998–4004.
- [46] J.C.W. Lohrenz, T.K. Woo, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 12793–12800.
- [47] D.J. Tempel, L.K. Johnson, R.L. Huff, P.S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 6686–6700.

---

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

---

## 7. Considerações Finais

Ultimamente temos observado o impacto da Química Teórica na Catálise, em especial no entendimento dos mecanismos de polimerização de olefinas através de sistemas contendo paládio e níquel como sítios ativos. Graças aos métodos teóricos atuais é possível entender, de forma sistemática, muitos processos químicos de sistemas existentes ou até mesmo entender o comportamento de sistemas ainda idealizados. Nossos estudos acenam para a possibilidade de desenvolvimento de sistemas catalíticos mais eficazes, sem grandes custos e com grandes chances de aplicações reais.

Apresentamos cálculos que apontaram para assistências eletrônicas não-convencionais que posteriormente foram constatadas por pesquisadores de renome internacional em sistemas semelhantes, como no caso da formação de complexos- $\pi$  fora do plano assistidos por orbital  $d_{z^2}$ . Em outro estudo, apresentamos um provável mecanismo de reação que nos ajuda na compreensão dos resultados experimentais, acerca da dimerização do eteno, apresentados por Casagrande e colaboradores. Dessa forma, fica claro o papel da modelagem quântica no desenvolvimento de catalisadores e na determinação mecanística de processos nos quais tais catalisadores organometálicos são aplicados.

Força UFF, para a região espacialmente importante no complexo. Com estes cálculos foi possível modelar os principais passos do processo de polimerização do eteno, bem como entender de forma mais clara a dinâmica do processo *Chain Walking*.

No terceiro artigo, realizamos um estudo acerca do processo de dimerização seletiva do eteno a 1-buteno catalisada por um sistema

complexo do tipo Ni(II)-Pirazolil. Neste estudo lançamos uma proposta mecanística para a dimerização, tomando como base observações experimentais de Casagrande e Colaboradores.<sup>1</sup> Para o estudo da dimerização seletiva, como a separabilidade em níveis de cálculo é complexa, foi aplicado o Método Hartree-Fock<sup>2,3</sup> e função pseudopotencial do tipo LANL2MB<sup>4,5,6</sup> objetivando analisar qualitativamente o processo de oligomerização do eteno.

Estamos finalizando as análises de um sistema complexo inédito, ainda não sintetizado, e que deve ser ativo na polimerização do eteno. Este novo sistema apresenta um ambiente ainda mais seletivo que o sistema de Brookhart e provavelmente mais robusto que o sistema catalítico desenvolvido por Guan, discutido neste trabalho. Estas previsões foram possíveis graças às ferramentas computacionais existentes atualmente, que permitem obter informações eletrônico-estruturais úteis para o entendimento do comportamento químico de diversas espécies moleculares.

Estudos numa tentativa de comparar o comportamento dos complexos de Brookhart e Guan, com centros metálicos do tipo Ni(II) e Pd(II) foram concluídos, bem como os cálculos do sistema desenhado pelo nosso Grupo. Dessa forma publicaremos trabalhos mostrando as características gerais dos antigos sistemas – de Brookhart e Guan – e o idealizado em nossos estudos.

Quanto aos sistemas complexos da classe NZN, os cálculos também foram finalizados e os resultados acerca dos complexos NON e NSN estão em análise. Ainda estamos investigando as interações agósticas, numa tentativa de encontrar mais evidências acerca da estabilidade dos sistemas com cadeias em crescimento.

### 7.1. Referências

[1] Ajellal, N.; Kuhn, M. C. A.; Boff, A. D. G.; Hörner, Thomas, C.M.; Carpentier, Jean-François; Casagrande, Jr; O. L. *Organometallics* 2006, 25, 1213.

[2] Hartree, D. R. *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 1928, 24, 328.

[3] Fock, V. A. *Z. Phys.* 1928, 15, 328.

[4] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 270.

[5] Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 284.

[6] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 299.