



UnB

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DESCRIÇÃO TEÓRICA DO PERFIL MECANÍSTICO DA
INCORPORAÇÃO DE UM MONÔMERO POLAR NA LIGAÇÃO Pd-CH₃

Aluna BRENDA SPERANDIO PAULETTI

Orientador DAVI ALEXSANDRO CARDOSO FERREIRA

Brasília, DF

2019

“Toda a nossa ciência comparada com a realidade, é primitiva e infantil - e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos.” (Albert Einstein)

1. FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Brenda Sperandio Pauletti**, matrícula nº **17/0089088**, intitulada ***“Descrição teórica do perfil mecanístico da incorporação de um monômero polar na ligação Pd-CH₃”***, apresentada na Universidade de Brasília (UnB) em 21 de fevereiro de 2019.

Prof. Dr. Davi Aleksandro Cardoso Ferreira

Presidente de Banca

Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi

Membro Titular

Prof. Dr. José Alves Dias

Membro Titular IQ/UnB

Prof. Dr. Marcello Moreira Santos

Membro Suplente

Em 21 de fevereiro de 2019.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que fizeram parte da minha trajetória ao longo desses anos dentro da Química e principalmente àqueles que me deram todo o suporte para me aprofundar na área de Físico-Química Teórica.

Primeiramente, meus agradecimentos ao meu querido orientador professor Davi Alexsandro Cardoso Ferreira que me acompanha nessa jornada, desde a minha iniciação científica. Agradeço a ele por todo o seu apoio e contribuição como orientador, professor e amigo. No decorrer desses dois anos, pude aprender e absorver conhecimentos essenciais para a minha pesquisa, graças a sua paciência e altruísmo.

Agradeço ao meu antigo orientador de iniciação científica, professor Kleber Carlos Mundim, por um dia ter aceitado uma aluna fora da área para trabalhar com algo, até então, completamente inusitado, por toda sua paciência e por ter compartilhado tanta paixão sobre ciência, o que me trouxe tamanho estímulo.

Agradeço em especial ao meu grande amigo e mestre Thiago Sampaio Castro por estar sempre do meu lado quando mais precisei. A minha pesquisa não seria a mesma sem a ajuda dele, pois sempre me deu todo o suporte emocional e profissional, a todo tempo disposto a tirar minhas dúvidas, analisar meu trabalho e corrigir o que fosse necessário. Um grande amigo que desde a graduação me motivou a amar o que eu faço.

Agradeço também ao meu amigo Guilherme que assim como o Thiago esteve sempre disposto a me ajudar e tirar minhas dúvidas, várias tardes de discussões e descontração.

Agradeço ao meu amado namorado e tatuador Rodrigo de Oliveira Lessa que foi uma pessoa essencial durante esse trabalho, pois me trouxe conforto, carinho, companheirismo e, principalmente, agradeço ao seu apoio.

E por fim, deixo meus agradecimentos aos professores integrantes das bancas examinadoras, professores João Batista Lopes Martins, José Alves Dias, José Roberto dos Santos Politi e Marcello Moreira Santos, por terem aceito participar da avaliação do meu trabalho, e por se disponibilizarem em meio a tantas tarefas e compromissos em ler e criticar a pesquisa para me auxiliar na minha formação. Muito obrigada.

I. Sumário

LISTA DE ACRÔNIMOS	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	11
RESUMO	12
ABSTRACT	13
1. INTRODUÇÃO	14
1.1. Objetivos.....	16
2. POLIMERIZAÇÃO E COPOLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS VIA CATALISADORES M(II)- α -DIIMÍNICOS 17	
2.1. Aspectos Mecanísticos da Polimerização e Copolimerização	20
2.1.1. Ativação do Catalisador	20
2.1.2. Iniciação da Polimerização.....	21
2.1.3. Propagação	21
2.1.4. Mecanismos de Terminação	23
2.1.5. β -Eliminação e Chain Walking.....	24
2.1.6. Régio e estereosseletividade	26
3. MÉTODOS TEÓRICOS	29
3.1. Métodos de Estrutura Eletrônica e Modelos Químicos	29
3.1.1. Equação de Schrödinger	29
3.1.2. Método Hartree-Fock (HF).....	31
3.1.3. Teoria do Funcional de Densidade (DFT).....	35
3.1.4. Método ONIOM (Our own N-layered Integrated Molecular Orbital and Molecular Mechanics).....	38
3.1.5. Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM)	42
3.1.6. Orbitais Naturais de Ligação (NBO).....	44
3.2. Avanços na Catálise Computacional para Complexos de Paládio	46
4. METODOLOGIA.....	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1. Ensaio Metodológico.....	53
5.2. Mecânica da captura e inserção.....	57
5.3. Aspectos estatísticos da captura e inserção de olefinas.....	59
5.4. Análise Eletrônica do Processo de Coordenação.....	62
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	69
7. BIBLIOGRAFIA	70

LISTA DE ACRÔNIMOS

AO – Orbital Atômico

B3LYP – Funcional Becke-3-Lee-Yang-Parr

B3LYP D3 – Funcional Becke-3-Lee-Yang-Parr com correção de dispersão

BCP – *Bond Critical Point*

BD – NBO Ligante

BD* - NBO Antiligante

BP – *Bond Path*

CC – *Coupled Cluster*

CCP – Ponto Crítico de Estrutura de Gaiola

Cp – Ciclopentadienila

CP – Ponto crítico

CR – NBO Interno do tipo *Core*

DFT – Teoria do Funcional de Densidade

ECP – Potencial Efetivo de Carçoço

GGA – *Generalized Gradient Approximation*

HF – Hartree-Fock

IL – *Interatomic Line*

IMOMM – *Integrated MO + MM*

IMOMO – *Integrated MO + MO*

LanL2DZ – Conjunto de Base *Los Alamos National Laboratory Double Zeta*

LDA – *Local Density Approximation*

LP – NBO Não Ligante

LYP – Lee-Yang-Parr

M06-2x – Funcional Minnesota 06

MA – Metil Acrilato

MAO – Metilaluminoxano

MM – Mecânica Molecular

MO – Orbital Molecular

NA – Ponto Crítico de Atrator Nuclear

NAO – Orbital Atômico Natural

NBO – Orbital Natural de Ligação

NHO – Orbital Híbrido Natural

NLMO – Orbital Molecular Semi-Localizado

ONIOM – *Our Own N-Layered Integrated Molecular Orbital*

PE – Polietileno

QM – Mecânica Quântica

QTAIM – Teoria dos Átomos em Moléculas

RHF – *Restricted Hartree-Fock*

Ry – NBO de Rydberg

TS – Estado de Transição

UHF – *Unrestricted Hartree-Fock*

Z-N – Ziegler-Natta

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas moleculares dos complexos sintetizados por Brookhart (esquerda) e Guan (direita) contendo paládio, em que L é o monômero de eteno ou MA.	15
Figura 2: Polimerização com catalisador Ziegler-Natta convencional.	18
Figura 3: Ativação do metalloceno pelo MAO ¹⁴	19
Figura 4: Mecanismo genérico de ativação de um pré-catalisador.	21
Figura 5: Mecanismo de Cossee para polimerização de olefinas via Z-N com inserção direta, em que P denota a cadeia polimérica.	21
Figura 6: Mecanismo de Green-Rooney para polimerização de olefinas com transferência de hidrogênio.....	22
Figura 7: Mecanismo de Green-Rooney modificado para polimerização de olefinas com interação α -agóstica.	22
Figura 8: β -eliminação com transferência de cadeia para o monômero.	23
Figura 9: Terminação por hidrogenação.	23
Figura 10: β -eliminação com formação de hidreto.	24
Figura 11: Mecanismo de β -hidreto eliminação.	24
Figura 12: Interações do tipo α , β e γ agósticas.	25
Figura 13: Competição entre as interações γ e β Agósticas.	25
Figura 14: Propagação e isomerização da cadeia ¹⁶	26
Figura 15: Possibilidades de inserção do monômero polar na ligação M-C.....	27
Figura 16: Possibilidades de captura do monômero polar.	28
Figura 17: Possíveis arquiteturas adquiridas por uma cadeia polimérica.....	28
Figura 18: Sistema Modelo (camada interna e átomos de fronteira) e Sistema real (camada interna e externa).	40
Figura 19: Sistema Modelo (camada interna e átomos de fronteira) e Sistema real (camada interna e externa).	41
Figura 20: Delimitação das regiões para cálculo ONIOM; Parte ativa em vermelho.	48
.....	49
Figura 21: Distribuição de métodos DFT e conjunto de bases do tipo ECP empregados ao longo dos anos para otimização de geometria ⁴⁴	49
Figura 22: Distribuição de métodos DFT empregados ao longo dos anos para cálculos de energia ⁴⁴	50
Figura 23: Particionamento QM/MM adotado para a realização do estudo de inserção de olefinas polares e não polares na ligação Pd-CH ₃ presentes nos catalisadores de Brookhart e Guan aqui explorados.	51
Figura 24: (a) Estrutura catalítica de Brookhart e (b) Estrutura catalítica de Guan.	53
Figura 25: Esquemática da inserção de MA na ligação Pd-CH ₃ admitindo complexação-p através da região olefínica. Figura obtida com o funcional B3LYP.	54

Figura 26: Esquematização da inserção de MA na ligação Pd-CH ₃ admitindo complexação através do átomo de oxigênio carboxílico. Figura adaptada dos cálculos realizados através do funcional B3LYP.....	55
Figura 27: Estruturas otimizadas do sistema Brookhart na forma complexo- π (visão frontal, a , e superior, c) e estado de transição (visão frontal, b , e superior, d). Sistemas otimizadas através da combinação B3LYP/6-311++G(d,p), com LanL2DZ para Pd. Analogamente para o sistema de Guan.	56
Figura 28: Distribuição de carga em fragmentos vinílicos.	58
Figura 29: Modelo hipotético de inserção do MA para coordenação pelo heteroátomo na estrutura catalítica de Brookhart (analogamente para Guan).	59
Figura 30: Átomos envolvidos na ligação multicêntrica do fragmento olefínico com o centro metálico.	62
Figura 31: Orbitais naturais de ligação, para o complexo 24a envolvidos na complexação do eteno com o centro metálico.	63
Figura 32: Orbitais naturais de ligação, para o complexo 24a envolvidos na complexação do MA via face Re com o centro metálico.	64
Figura 33: Orbitais naturais de ligação, para o complexo 24a envolvidos na complexação do MA via face Si com o centro metálico.	64
.....	65
Figura 34: Orbitais naturais de ligação, para o complexo 24b envolvidos na complexação do eteno com o centro metálico.	65
Figura 35: Orbitais naturais de ligação, para o complexo 24b envolvidos na complexação do MA via face Re com o centro metálico.	65
Figura 36: Orbitais naturais de ligação, para o complexo 24b envolvidos na complexação do MA via face Si com o centro metálico.	66
Figura 37: Distribuição dos pontos críticos para complexos diimínicos na região do sítio ativo do catalisador.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados termodinâmicos para inserção de olefina na ligação Pd-Me. ³	54
Tabela 2: Dados termodinâmicos para inserção de eteno na ligação Pd-Me.....	56
Tabela 3: Dados termodinâmicos para inserção de MA na ligação Pd-Me.	57
Tabela 4: Dados termodinâmicos para inserção de MA na ligação Pd-Me via coordenação pelo oxigênio.....	59
Tabela 5: Distribuição de Boltzmann para as possíveis formas de complexação da olefina ao complexo de Brookhart.	60
Tabela 6: Distribuição de Boltzmann para possibilidades de inserção.	60
Tabela 7: Distribuição de Boltzmann para as possíveis formas de complexação da olefina ao complexo de Brookhart	61
Tabela 8: Distribuição de Boltzmann para possibilidades de inserção excluindo o complexo- σ	61
Tabela 9: Distribuição de Boltzmann para as possíveis formas de complexação da olefina ao complexo de Guan.	61
Tabela 10: Distribuição de Boltzmann para possibilidades de inserção.	61
Tabela 11: Índices Multicêntricos para os complexos 24a e 24b contendo olefinas não polares e polares.	62
Tabela 12: Dados topológicos para os complexos 24a e 24b contendo olefinas não polares e polares. Ponto crítico (BCP), densidade eletrônica (ρ), laplaciana de densidade eletrônica ($\nabla^2\rho$), elipticidade (ϵ) e densidade de energia potencial (V).	67

RESUMO

Neste trabalho – mediante o emprego de metodologias químico-computacionais com base em diversos métodos como a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), Our Own N-layered Integrated Molecular Orbital (ONIOM), Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) e Orbitais Naturais de ligação (NBO) – foi configurada uma proposição mecanística para o processo de inserção de um monômero polar, o metil acrilato (MA), na ligação Pd-CH₃ decorrente do processo de polimerização em dois sistemas catalíticos já ativados, os catalisadores de Brookhart e Guan. A análise mecanística foi alicerçada em estudos envolvendo barreiras energéticas, condições estéreas e dados eletrônicos, nos quais as interações do tipo agósticas são também investigadas. Ambos os catalisadores foram particionados pelo método ONIOM, em que a região ativa que engloba o centro metálico de paládio e a quebra/formação de ligações foi tratada com o conjunto de base LanL2DZ, e a região externa que envolve o ligante α -diimínico volumoso foi analisado por meio de três funcionais em conjunto com a base atômica 6-311++G(d,p). A partir de dados termodinâmicos experimentais retirados da literatura, tanto para a inserção de eteno quanto de MA, foi realizado um ensaio metodológico com os funcionais M06-2x, B3LYP e B3LYP D3 para escolha da melhor geometria molecular, dos quais o funcional que melhor representou o ambiente ligante dos catalisadores foi o funcional B3LYP. Ao definir o funcional mais adequado como consequência foi feito a análise das diversas formas que o MA pode se inserir na ligação Pd-CH₃, inserções via faces Re e Si com regioquímicas 1,2 e 2,1 e, por último, a inserção via coordenação pelo heteroátomo, ou seja, o oxigênio proveniente da carbonila.

Palavras Chaves: Catálise Organometálica, Polimerização, Estudo Teórico, Brookhart, Guan.

ABSTRACT

In this work - through the use of chemical-computational methodologies based on several methods such as Density Functional Theory (DFT), Our Own N-layered Integrated Molecular Orbital (ONIOM), Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) and Natural Bonding Orbital (NBO) - a mechanistic proposition was set up for the insertion process of a polar monomer, methyl acrylate (MA), at the Pd-CH₃ bond resulting from the polymerization process in two activated catalyst systems, the Brookhart and Guan catalysts. The mechanistic analysis was based on studies that involves energy barriers, stereo conditions and electronic data, which the agostatic interactions are also investigated. Both catalysts were partitioned by the ONIOM method, where the active region encompassing palladium and the bonds breakage / bonds formation were treated with LanL2DZ basis set, and the outer region surrounding metal center, the bulky α -diimine binder, was analyzed by three functionals together with the atomic basis 6-311 ++ G (d, p). From experimental thermodynamic data taken from literature for both ethylene and MA insertion, a methodological test was performed with the functionals M06-2x, B3LYP and B3LYP D3 to choose the best molecular geometry, which the functional that best represented the bulky binder was B3LYP functional. In defining the most appropriate functional, as a consequence, the analysis of the many ways MA can be inserted in Pd-CH₃ bond was made, insertions via Re and Si faces with 1,2 and 2,1 regiochemicals and finally the insertion through coordination by heteroatom, that is, the oxygen from the carbonyl.

Keywords: Organometallic Catalysis, Polymerization, Theoretical Study, Brookhart, Guan.

2. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, houve uma grande demanda no aprimoramento dos processos de polimerização via coordenação mediante catalisadores organometálicos, visto que a indústria busca materiais poliméricos com propriedades específicas que necessitam de um maior controle reacional. A inserção de comonômeros polares em polímeros não-polares continua sendo um desafio na síntese de copolímeros e, por isso, houve a necessidade em fazer modificações estruturais em sistemas catalíticos muito utilizados, como o de Ziegler-Natta (Z-N) que apresenta forte oxofilia, formação de óxidos como subprodutos ao longo da catálise, uma propriedade não desejada¹⁻³. A incorporação de grupos funcionais polares em poliolefinas não-polares se fez de grande interesse à comunidade científica e industrial devido ao aumento na extensão das características e aplicações dos polímeros sintetizados^{1, 4-7}.

Um dos grandes desafios na copolimerização de monômeros polares e não-polares está na taxa de inserção do monômero polar e no controle da morfologia final. Estudos realizados por Brookhart, Guan e demais colaboradores mostram que a copolimerização de um monômero não-polar, como o eteno, com monômeros polares derivados de acrilato, como o metil acrilato, MA, tem um alto nível de incorporação por parte do metil acrilato, quando utilizado um catalisador muito parecido com a estrutura de Z-N e dos metalocenos, porém o centro metálico é de paládio e o ligante bidentado é extremamente volumoso. Brookhart descobriu catalisadores formados por complexos catiônicos de Pd(II) e ligantes volumosos N,N- α -diimínicos que promovem a copolimerização dos dois monômeros de forma randômica e com alta taxa de ramificações, além do alto peso molecular e estabilidade térmica. Uma das vantagens em inserir um monômero polar ao eteno, por exemplo, está em diminuir sua cristalinidade, podendo formar materiais mais rígidos, menos hidrofílicos, com maior temperatura de arrefecimento e, conseqüentemente, maior durabilidade, uma vez que o polietileno puro é muito maleável e pouco estável em condições não ambientes.⁸ Além das mais variadas possibilidades que este tipo de modificação permite, a incorporação de monômeros polares em polietileno é uma alternativa para a síntese de novos materiais poliméricos funcionalizados.²

A natureza das espécies ligantes são de extrema relevância para que o catalisador constitua um sistema ativo e efetivo para o tipo de polímero que se deseja produzir, pois a natureza do ligante altera o ambiente químico em que a olefina é inserida e, conseqüentemente, pode exibir uma estrutura régio e estereoquimicamente diferente ao final. Ligantes como as α -diiminas ou 1,2-diiminas, ligadas a grupos muito volumosos, como anéis aromáticos, ciclofanos³ e outros, proporcionam um ambiente bem delineado na forma de cavidade e estrutura rígida. Devido a isso, apresentam forte controle na posição em que o monômero irá se coordenar frente ao direcionamento e grande impedimento estéreo criado, pois há forte proteção sobre as regiões

axiais do metal permitindo a existência de dois sítios cis de coordenação^{5, 9-10}. Além da orientação em como o monômero irá se coordenar, esse tipo de ligante promove proteção ao metal e ao monômero polar, impedindo que estes sejam envenenados por grupos funcionais oxigenados, nitrogenados e com ácidos de Bronsted-Lowry.² Esses complexos formados por ligantes diimínicos, vide Figura 1, seguem um mecanismo de isomerização denominado “Chain-walking” que produz polímeros ramificados com topologia e arquitetura específicas.

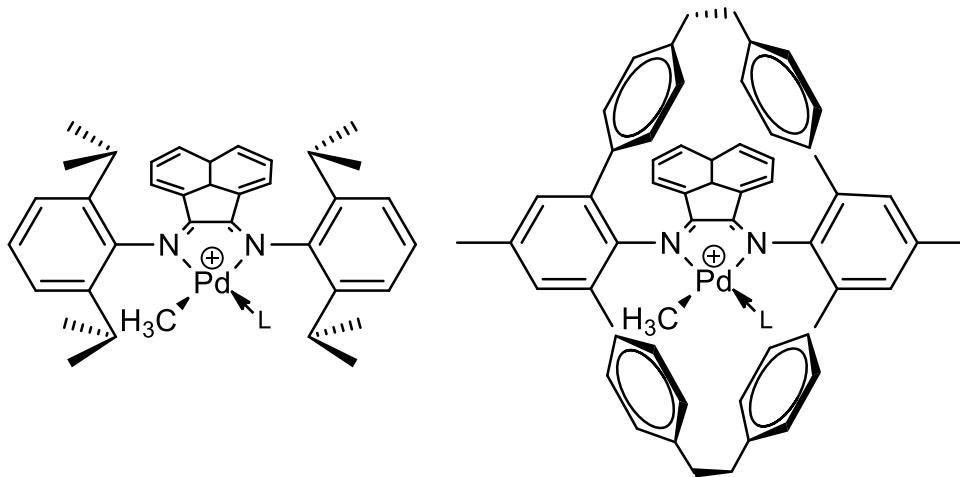


Figura 1: Estruturas moleculares dos complexos sintetizados por Brookhart (esquerda) e Guan (direita) contendo paládio, em que L é o monômero de eteno ou MA.

O mecanismo de polimerização em cadeia reside nas etapas de iniciação, propagação (*chain running*) e transferência de cadeia (*chain transfer*). A iniciação ocorre por meio de uma substância instável, como uma espécie radicalar, por exemplo, que ao atacar o monômero, torna este também instável e o ativa para que suceda a polimerização. A segunda etapa é a propagação que, a saber, é o aumento da cadeia polimérica por meio da transferência do monômero radicalar para outro. Por fim, a terminação se dá pelo desaparecimento do radical na cadeia, ou seja, a formação final do polímero. A terminação pode ocorrer pela junção de duas cadeias radicalares em crescimento, ou pela transferência do radical de uma cadeia para outra não radicalar ou por desproporcionamento entre cadeias, no qual as ligações são rearranjadas para estabilização de ambas cadeias. Embora a copolimerização radicalar tenha se mostrado um método bastante promissor para se obter poliolefinas ramificadas e funcionais, monômeros polares tendem a formar intermediários radicalares mais facilmente que os monômeros não polares, o que resulta em um copolímero com uma estrutura preferencialmente mais polar do que não polar. Diferentemente da copolimerização por meio de coordenação, que não apresenta tal seletividade monomérica, ou seja, a taxa de inserção é de origem aleatória, assim utiliza-se esse método para que a incorporação dos monômeros seja igualmente randômica sem que haja uma grande proporção de um em relação ao outro, e o produto não seja irregular.²

Os complexos com Pd(II) são particularmente estudados devido a sua habilidade singular em formar polímeros ramificados com diferentes estruturas arquitetônicas, maior facilidade de incorporação de monômeros polares, alto peso molecular, estabilidade térmica ao longo do processo e pelo fato de formarem complexos tetracoordenados com geometria quadrática plana.¹¹ Há dois sistemas em estudo, o sistema de Brookhart que se trata de um ligante volumoso e aromático, porém aberto, e o sistema de Guan^{3-4, 12}, que obtém as mesmas características exceto pela última, pois este se trata de um ligante ciclofânico, ou seja, obtém uma estrutura rígida e fechada, na forma de cavidade. Após a inserção da olefina no complexo, o metal de transição permanece eletronicamente instável, um complexo de 16 elétrons, e apresenta um orbital vacante que pode ser estabilizado por uma interação agóstica, geralmente mediante hidrogênio β , proveniente da cadeia olefínica, de modo que isso pode levar a uma β -eliminação, seguida de reinserção com diferente regioquímica. Assim, o polímero produzido apresenta ramificações ao longo de toda a cadeia. Essa interação agóstica, derivada do fragmento C-H da olefina, ocorre na etapa de propagação da cadeia e pode ser descrita como uma interação fraca, porém, mais forte que a ligação de hidrogênio, a qual ocorre para estabilização do centro metálico por meio de uma deslocalização eletrônica e redistribuição da ligação do fragmento alquil-metal, gerando uma distorção geométrica. Em complexos α -diimínicos, a etapa de terminação é tão lenta que esse tipo de sistema gera polímeros de alta massa molecular, principalmente quando coordenados a paládio, pois o complexo, por ser quadrado planar e apresentar ligantes volumosos, exibe forte impedimento estérico levando ao retardo da transferência de cadeia.²

Para entender melhor como e porque esses sistemas catalíticos funcionam tão adequadamente para inserção de comonômeros polares, é necessário avaliar, além do metal de transição, do ambiente propiciado pelo tipo de ligante e das interações participantes da estabilidade do complexo, também as outras duas variáveis extremamente relevantes na formação do copolímero, que são como o monômero polar é inserido em relação a cadeia, se é via face Re ou face Si, e a posição em que ocorre a transferência de cadeia, seja via inserção 2,1 ou 1,2, ou ainda por meio da coordenação pelo heteroátomo. Neste caso, o oxigênio proveniente da carbonila. Neste trabalho, serão expostos alguns resultados acerca da barreira de inserção de metil acrilato na ligação Pd-CH₃, tomando como ponto de partida dados experimentais apresentados por Guan e colaboradores^{1, 13}.

2.1. Objetivos

Neste trabalho deseja-se, a priori, buscar uma metodologia que descreva, com maior acurácia possível, as barreiras experimentais de inserção de etileno nas ligações Pd-CH₃ para

que, a posteriori, possamos propor um mecanismo de inserção de metil acrilato nesta mesma ligação e descrever os aspectos estruturais e eletrônicos dessa inserção.

3. POLIMERIZAÇÃO E COPOLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS VIA CATALISADORES M(II)- α -DIIMÍNICOS

A polimerização reside na junção de pequenas unidades estruturais denominadas monômeros que dão origem a uma macromolécula de grande massa molecular, o polímero. Essa junção ocorre por meio de reações de adição ou condensação, em que a última ocorre em etapas e verifica-se eliminação de subprodutos de baixa massa molecular. Não obstante, a copolimerização consiste em uma polimerização de duas ou mais espécies de unidades monoméricas distintas, usualmente olefinas, pequenos hidrocarbonetos acíclicos e insaturados. Em conjunto, um catalisador é uma substância utilizada para promover um novo caminho de reação de menor energia de ativação, de modo que a reação ocorra mais rapidamente. Seu uso se dá pelo benefício em alterar a velocidade do processo, sem o aumento de massa dos produtos e alteração dos mesmos. Como exemplo, o catalisador do tipo Ziegler-Natta é um catalisador muito utilizado em processos de polimerização de olefinas terminais e notório por apresentar um bom controle da morfologia dos polímeros resultantes: formato, diâmetro, configuração, taticidade específica, estereoquímica, granulometria, textura, porosidade, densidade, massa molecular, etc.

Em 1953, Karl Ziegler estudou a produção de polietileno, PE, por meio de uma mistura binária contendo compostos de alquil metais dos grupos IA ao IIIA e sais de metais de transição dos grupos IVB ao VIIIB. A princípio esse sistema foi descrito pelo par triálquilalumínio (AlEt_3) e tetracloreto de titânio (TiCl_4). No ano seguinte, Giulio Natta demonstrou que, com o mesmo sistema catalítico $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$, obtinha-se materiais poliméricos com diferentes aspectos. Mais tarde descobriu-se que isso estava vinculado a existência de estereorregularidade, pois a presença de carbonos assimétricos em α -olefinas faz com que o monômero se insira de várias maneiras durante a polimerização, alterando a taticidade do produto. Com isso, Natta também mostrou que o sistema catalítico de Ziegler poderia ser usado com um sal do mesmo metal, porém de valência menor, para produção de polímeros isotáticos mediante α -olefinas. Este catalisador é convencionalmente descrito por um sistema que contém cloreto de titânio (TiCl_3) e o ativador, um sal de triálquilalumínio, como cloreto de dietil alumínio ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$), para inserção vinílica, conhecido como cocatalisador.

A polimerização por intermédio de um catalisador do tipo Ziegler-Natta (Z-N) ocorre mediante coordenação ao centro metálico mais ativo, o metal de transição. Todavia, esse somente é ativado pela sua alquilação, com auxílio do alquil metal ou um hidreto. Dentre os

metais usados que se mostraram mais efetivos estão o alumínio, zinco, berílio e magnésio para o metal do cocatalisador, e titânio, vanádio, cromo, cobalto, níquel e paládio para o metal de transição. Isso não quer dizer que porque os metais anteriores formaram um sistema catalítico ativo e efetivo para uma certa olefina que será assim para as demais. No mecanismo de polimerização com catalisadores Ziegler-Natta, ilustrado pela Figura 2, a ligação metal-carbono é formada após a alquilação da espécie instável de Ti(IV), que acarreta em sua redução a Ti(III) e, assim, o Ti(III) é novamente alquilado, gerando a espécie ativa que contém a ligação Ti(III)-C. Catalisadores Z-N têm como principal etapa na polimerização, a inserção de olefinas entre o carbono e o metal dessa ligação.

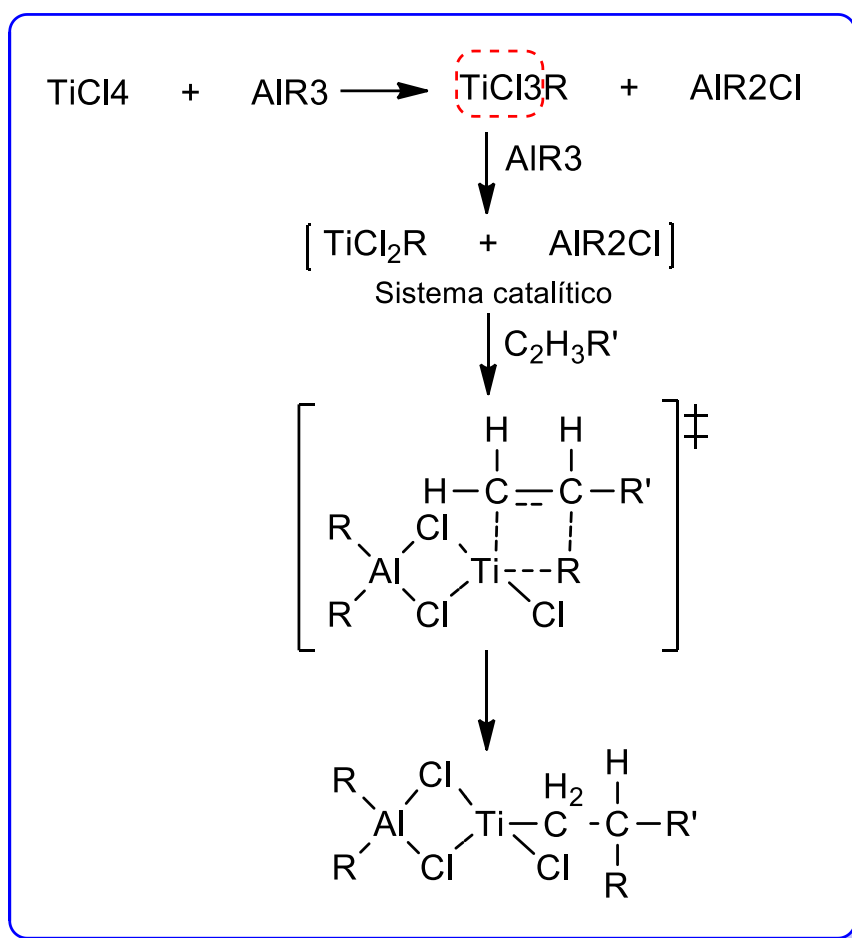


Figura 2: Polimerização com catalisador Ziegler-Natta convencional.

Diversas combinações catalisador/cocatalisador do tipo Z-N surgiram ao longo dos anos em busca de melhorias do sistema catalítico em função do polímero desejado. A maior parte das modificações reside na mudança do tipo de suporte, o cocatalisador, e a utilização de bases de Lewis (ligantes) como um agente doador de elétrons. A mudança do par catalisador/cocatalisador veio como formulador da segunda geração dos catalisadores Z-N. Tais modificações, em busca de um sistema catalítico mais efetivo, tornaram estas espécies catalíticas mais estereoespecíficas. No entanto, um dos grandes problemas nos catalisadores de segunda geração estava no fato de que o sal de titânio se tornava um resíduo que poluía o polímero e

deveria ser retirado. Assim, a terceira geração veio como uma alternativa a este obstáculo, em que o catalisador, então, é suportado em um portador sólido, em $MgCl_2$, o cocatalisador ainda é um sal de triálquilalumínio e há a presença de uma a duas bases de Lewis. Este sistema tem uma performance alta e acaba eliminando o processo de remoção residual. Estudos revelam que o uso de $MgCl_2$ aumenta a taxa de reação além do número de espécies ativas, este último ocorre devido à alta dispersão das espécies sobre a superfície de $MgCl_2$. A presença de bases de Lewis é necessária devido a formação de sítios não ativos, ou não estereoespecíficos, e a base atua tanto como um envenenador como um conversor. A grande vantagem em catálise heterogênea deste tipo está na habilidade em que o polímero tem de replicar a morfologia presente no sistema suportado. Assim, o polímero pode ter várias propriedades controladas, como tamanho da partícula, diâmetro e até mesmo compatibilidade, apenas mudando a arquitetura do sistema catalítico em suporte. ¹⁰

A quarta geração de catalisadores do tipo Ziegler-Natta, bastante utilizados, são os metallocenos em combinação com metilaluminoxano (MAO), descobertos em 1980 por Sinn e Walter Kaminsky, muito vantajosos por permitirem a síntese de variados homopolímeros e copolímeros com diversos tipos de estereorregularidade e alto rendimento. Os metallocenos são descritos, de uma forma geral, como sistemas formados por um metal de transição e dois grupos aniônicos e aromáticos, a priori, as ciclopentadienilas (Cp), coordenados a este. Além das duas ciclopentadienilas, o metal usualmente está coordenado a outros pequenos ligantes lábeis como halogenetos, os quais são substituídos pelos grupos metil do MAO, e os dois anéis de Cp que estão conectados por uma ponte a formar um ligante bidentado. A ativação se dá após a hidrólise do $Al(Me)_3$ gerando o MAO, o cocatalisador, que é responsável pela alquilação do metalloceno. Porém, em excesso, um dos grupos metilas é extraído deixando o metalloceno em sua forma catiônica, ativo e suscetível a inserção da olefina. A saída de um dos grupos metil ocasiona instabilidade eletrônica para o centro metálico, dando abertura para a inserção da olefina a ser polimerizada, vide Figura 3.

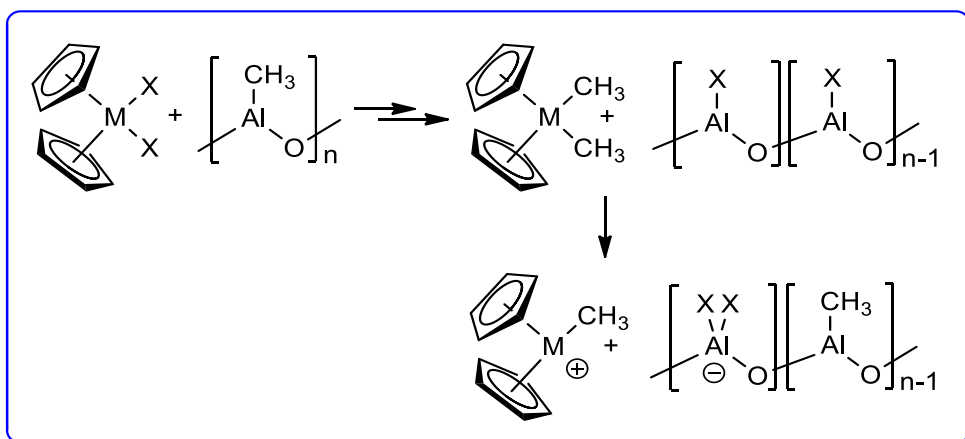


Figura 3: Ativação do metalloceno pelo MAO¹⁴.

Os catalisadores metalocênicos são conhecidos como catalisadores do tipo *single-site* que são catalisadores cujo sítios de coordenação são todos idênticos e ativos, o que é muito favorável para que haja a formação de polímeros uniformes¹⁰. O produto polimérico pode ter sua taticidade facilmente controlada dentro desse tipo de sistema por causa da estrutura e simetria do ligante bidentado. O direcionamento que os anéis tomam um em relação ao outro no espaço faz com que a posição da ramificação forme uma cadeia de uma só taticidade, isto é, não importa a forma como a inserção ocorre, sempre será pela mesma face enantiomérica. Todavia esse tipo de sistema catalítico não apresenta regioquímica específica.

Em meio a tantas gerações de catalisadores Z-N, surgiu a necessidade de se propor mecanismos para a polimerização de α -olefinas com intuito de entender melhor cada etapa do processo e poder desenvolver e modelar novos catalisadores a partir desses, pois a partir do conhecimento de todas as etapas, estados de transição e intermediários, seria possível formular estratégias para se controlar e obter o tipo de polímero de interesse. Todos os mecanismos e aspectos da copolimerização de α -olefinas serão discutidos na sessão seguinte.

3.1. Aspectos Mecanísticos da Polimerização e Copolimerização

3.1.1. Ativação do Catalisador

Muitos catalisadores provenientes da evolução em pesquisas relacionadas ao aperfeiçoamento de catalisadores do tipo Z-N, e suas gerações de metallocenos e não-metallocenos, apresentam-se com uma configuração bastante ativa para a polimerização de α -olefinas. Todavia, se utilizados unicamente sozinhos, não promovem a polimerização, e para isso é necessário um par catalisador/cocatalisador, no qual a escolha do cocatalisador é primordial, pois deve ser apropriado e efetivo para o sistema em específico. O vasto número de espécies de pares desenvolvidos e suas respectivas estruturas permitem controle sobre a arquitetura do polímero, sua microestrutura e sobre novas reações de polimerização, sem precedentes. O papel do cocatalisador consiste na ativação do catalisador, de maneira que o catalisador assuma sua forma catiônica e, assim, há a formação de um sítio vacante. Assim, o catalisador configura uma espécie instável e reativa pronta para a inserção do monômero e para o desenvolvimento do processo de polimerização, vide Figura 4. Usualmente utilizam-se cocatalisadores de metilaluminoxano (MAO) ou alquilalumínios para ativação do sistema catalítico, um sistema conhecido como “single site catalyst”, um catalisador de apenas um tipo de sítio ativo ou mais de um, porém todos idênticos.

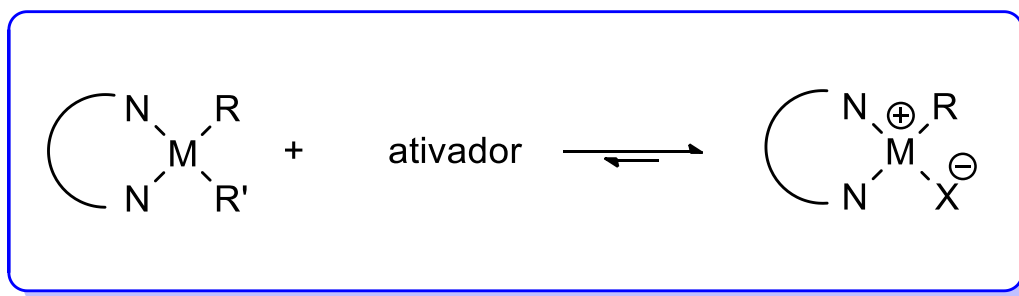


Figura 4: Mecanismo genérico de ativação de um pré-catalisador.

3.1.2. Iniciação da Polimerização

A iniciação se dá após a formação da espécie catalítica ativa que apresenta um sítio vacante e ativo para coordenação da α -olefina e um sítio para o crescimento da cadeia polimérica. Assim que a olefina se aproxima e coordena na espécie ativa, o processo de polimerização decorre e a cadeia propaga.

3.1.3. Propagação

A propagação da cadeia é de fato o crescimento da cadeia polimérica. Se trata da repetição da etapa de coordenação da olefina e inserção da mesma na ligação M-C do grupo alquil já presente na estrutura, ou seja, a cada monômero coordenado, o que era antes apenas um grupo alquil agora é uma grande cadeia que é sucessivamente transferida para outra olefina/monômero. O primeiro mecanismo proposto e aceito pela academia foi sugerido em 1964 por P. J. Cossee, em que o mecanismo é monometálico e envolve várias etapas sucessivas de coordenação e inserção da olefina^{5, 15}:

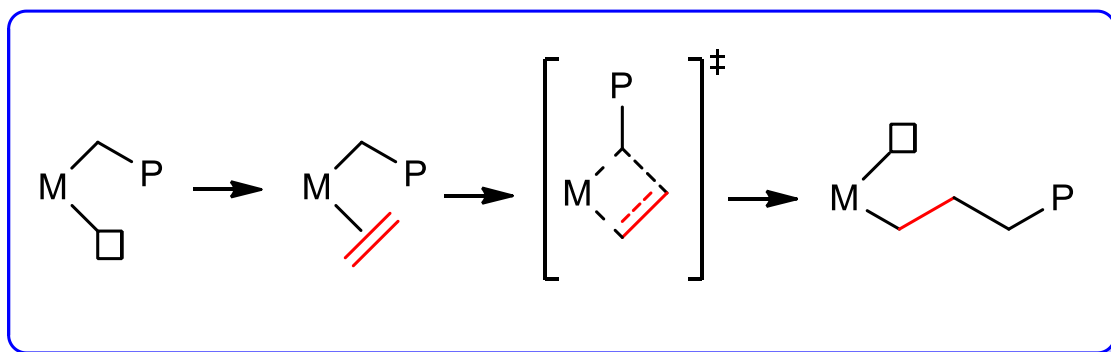


Figura 5: Mecanismo de Cossee para polimerização de olefinas via Z-N com inserção direta, em que P denota a cadeia polimérica.

O mecanismo de Cossee é atualmente aceito como o mecanismo simplificado da polimerização de α -olefinas mediante catalisadores do tipo Z-N. Outro mecanismo proposto foi o de Green-Rooney, onde etapas responsáveis pelo crescimento da cadeia se assemelham a metátese de olefinas¹⁵:

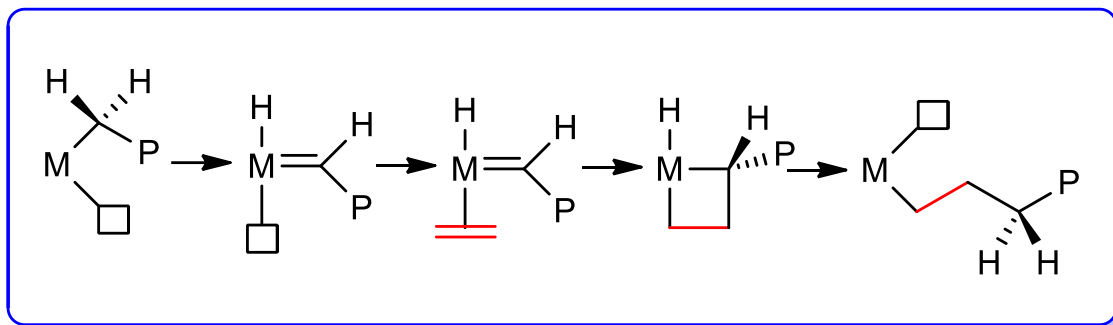


Figura 6: Mecanismo de Green-Rooney para polimerização de olefinas com transferência de hidrogênio.

Este mecanismo foi refutado por Grubbs uma vez que, na polimerização de olefinas, a predominância está em ligações simples e não duplas. Posteriormente, Green juntamente com Brookhart propuseram que a polimerização teria assistência de interações α -agósticas que estabilizariam o intermediário gerado durante a inserção do monômero na ligação metal-carbono¹⁵:

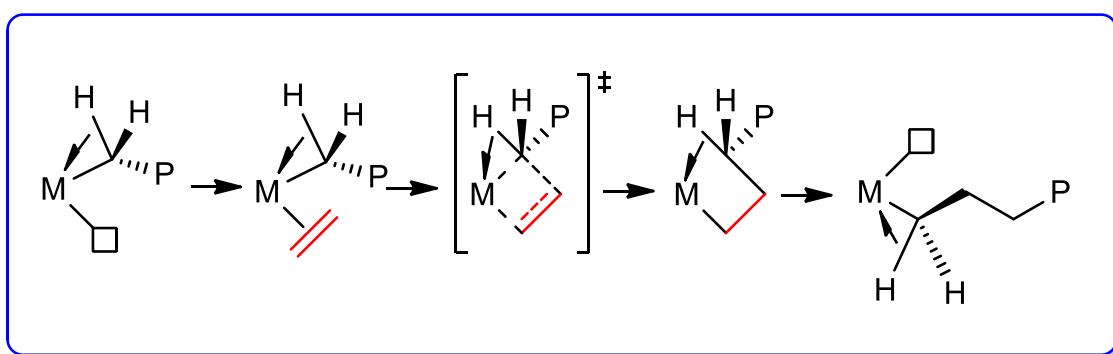


Figura 7: Mecanismo de Green-Rooney modificado para polimerização de olefinas com interação α -agóstica.

3.1.4. Mecanismos de Terminação

Posterior ao crescimento da cadeia polimérica que advém de várias etapas consecutivas de coordenação e inserção, ocorre a etapa de terminação da cadeia, ou seja, o crescimento é encerrado. Há várias formas de terminação de uma grande cadeia, fundamentalmente destacam-se três formas: Transferência de hidrogênio para o monômero, hidrogenação e β -eliminação com a formação de um hidreto. A primeira forma, Figura 8, ocorre mediante a interação do hidrogênio beta da cadeia em crescimento com a nova olefina coordenada ao metal, esse hidrogênio é transferido para olefina por uma β -eliminação e, assim, ocorre a saída da cadeia com uma ligação π -dupla:

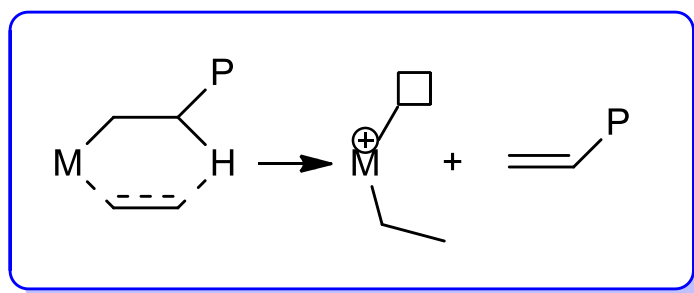


Figura 8: β -eliminação com transferência de cadeia para o monômero.

O segundo modo se dá pela hidrogenação da cadeia em crescimento, Figura 9, ficando apenas o metal ligado a um hidrogênio sobressalente e um sítio vacante:

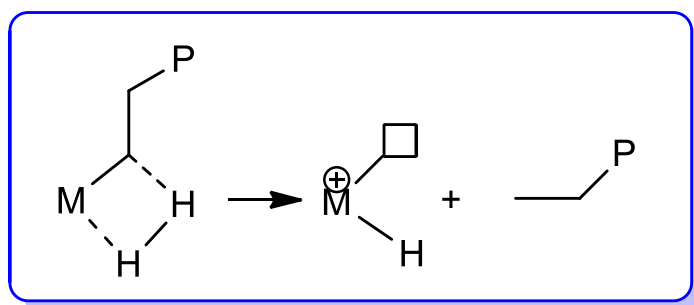


Figura 9: Terminação por hidrogenação.

A última condição decorre da eliminação de um hidrogênio da própria cadeia polimérica para o metal de transição, Figura 10, e o produto que sai se assemelha ao da primeira forma de terminação, com ligação π na estrutura final, já o complexo coincide com o anterior⁵:

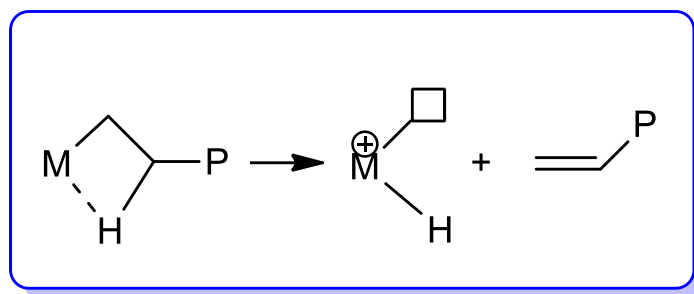


Figura 10: β -eliminação com formação de hidreto.

3.1.5. β -Eliminação e Chain Walking

As reações de transferência de cadeia (Chain Transfer) são reações que competem com a propagação da cadeia e ocorrem por meio de eliminação de β -hidreto e/ou por isomerização (Chain Walking)⁴. A β -eliminação se dá pela interação do hidrogênio β do grupo alquil transferido para olefina com o centro metálico. Essa interação, que geralmente se trata de uma interação β -agóstica, age sobre o metal a fim de estabilizá-lo eletronicamente e, em sequência, pode haver eliminação do hidreto do monômero para o metal. Para que haja β -eliminação, é necessário que o fragmento seja provido de hidrogênios β em sua estrutura, e que esta seja estericamente estável para que consiga adotar uma conformação coplanar, facilitando a saída do hidreto. Ademais, o centro metálico deve obter um sítio de coordenação vacante cisoidal ao fragmento que está doando o hidreto. Conseqüentemente, o metal deve ser eletrofílico o suficiente para participar dessa doação mediante interação agóstica, vide Figura 11.

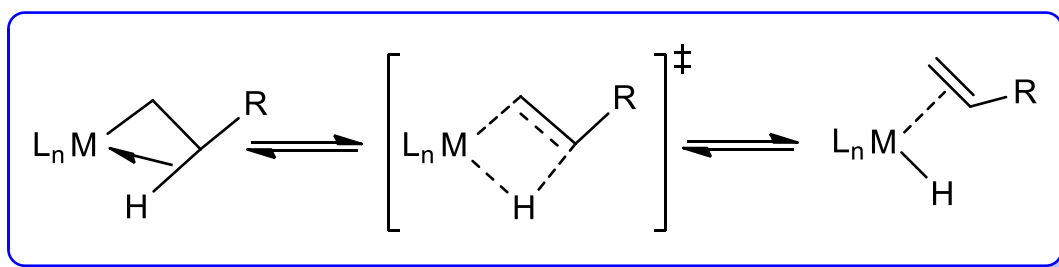


Figura 11: Mecanismo de β -hidreto eliminação.

A interação agóstica discute as várias manifestações de interações covalentes entre fragmentos C-H e um metal de transição presentes em compostos organometálicos, nas quais o átomo de hidrogênio está simultaneamente ligado ao carbono e ao centro metálico, uma interação tricêntrica gerada para estabilizar a deficiência eletrônica no sistema. Essas interações se diferenciam das convencionais por serem ligações de 3 centros e 2 elétrons. Isso pode ser visto se comparar os ângulos e comprimentos de ligação, além dos deslocamentos químicos. As

interações do tipo agósticas exibem comprimento M-H entre 1,8 a 2,3 Å e ângulos no intervalo de 90°-140°, enquanto que as interações anagósticas, têm comprimentos que variam de 2,3 a 2,9 Å e os ângulos de 110° a 170°, vide Figura 12¹³. Em termos de doação de densidade eletrônica para o centro, a interação depende primariamente do número de contagem dos elétrons do metal de transição (≤ 16), sua acidez de Lewis e carga eletrônica. Mediante tais características e condições de simetria, o tipo de interação pode ser estabelecido. Interações do tipo agósticas trazem informações de extrema importância sobre o sistema, uma vez que estas assistem o processo de coordenação e inserção ao longo de toda a polimerização, o que afeta a configuração da cadeia e suas propriedades, vide Figura 13.

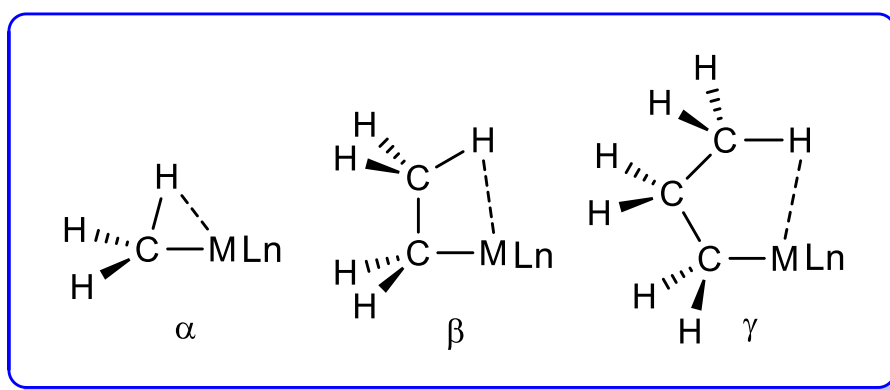


Figura 12: Interações do tipo α , β e γ agósticas.

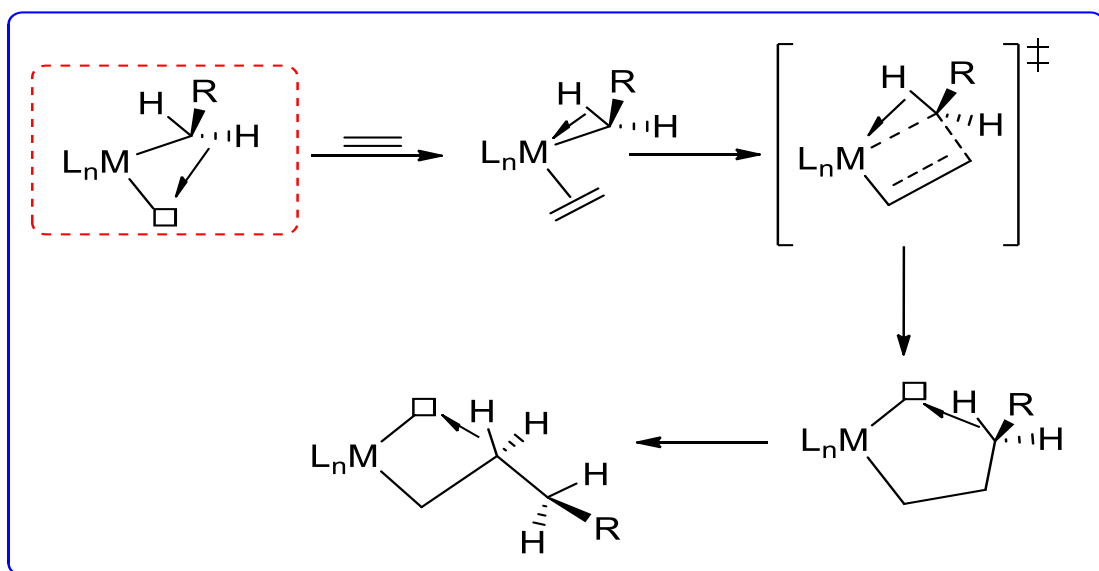


Figura 13: Competição entre as interações γ e β Agósticas.

A β -eliminação compete com a propagação da cadeia (Chain Running) e, enquanto há eliminação do hidreto, pode haver reinserção do mesmo em outro ponto da olefina, ou seja, com

uma diferente regioquímica. Em seguida, a inserção de novos monômeros ocorre de forma diferente quando comparado à primeira inserção, isto é, mediante a isomerização da cadeia há o surgimento de ramificações ao longo da mesma, veja Figura 14. O processo de Chain Walking é muito utilizado para o controle de massa molecular do polímero e ao mesmo tempo tem sido bastante estudado para que também exerça controle sobre a topologia do polímero. A topologia de um polímero pode ser controlada desde uma estrutura linear de moderada ramificação a uma estrutura com várias ramificações, conhecida como *hyperbranched* que são ramificações nas ramificações, principalmente modificando a pressão do monômero escolhido, temperatura e o tipo do catalisador. Para sistemas contendo paládio, a pressão da olefina é quase indiferente a quantidade de ramificações da cadeia, mas esta influencia nas ramificações das ramificações, ou seja, na arquitetura do polímero de uma forma geral.

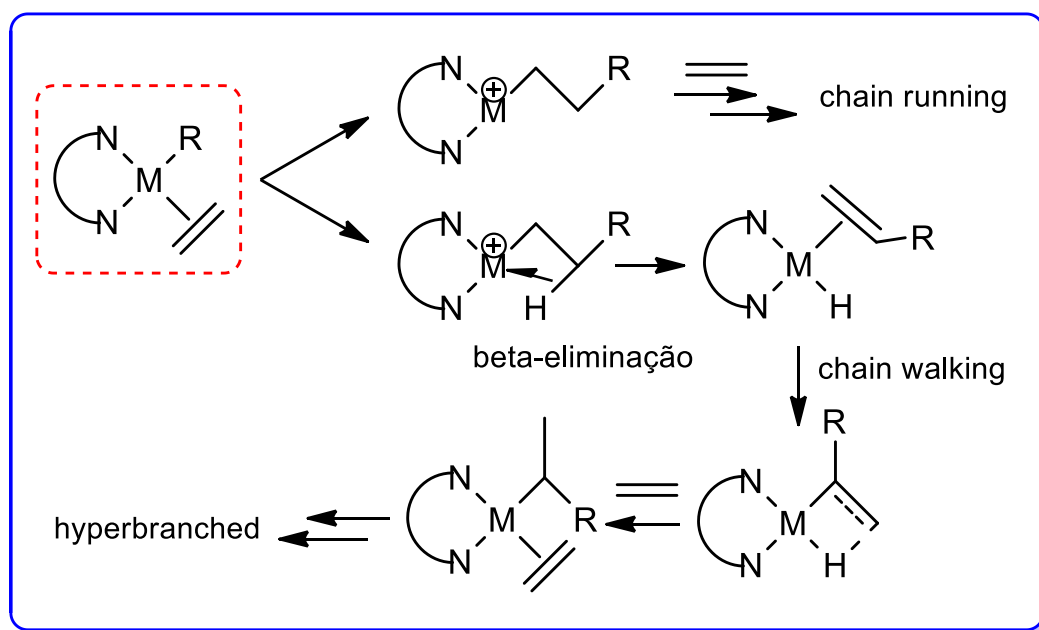


Figura 14: Propagação e isomerização da cadeia¹⁶.

3.1.6. Régio e estereosseletividade

O estudo deste trabalho discute o campo de polimerização de α -olefinas, no qual é abordado a copolimerização de olefinas apolares com olefinas polares, particularmente o par eteno e metil acrilato ou acrilato de metila. Apesar de todos os caminhos que a polimerização de olefinas pode tomar, há mais algumas variáveis importantes para a estruturação do polímero final. Neste sentido, a regioquímica e estereoquímica são conceitos primordiais para a formação da cadeia. Quando se trata da inserção de um comonômero polar, que pode apresentar regioquímica 1,2 ou 2,1, Figura 15, a prevalência de um ou outro depende de vários fatores

estéreo e eletrônicos presentes no monômero. Em uma inserção 2,1, o carbono da ligação dupla que apresenta maior densidade eletrônica estaria coordenado ao metal, estabilizando sua deficiência eletrônica e estabilizaria o próprio carbono que está com uma sobrecarga. No entanto, uma inserção do tipo 1,2 também se apresenta interessante, dado que o carbono de maior densidade eletrônica, ou mais substituído, estaria mais afastado estericamente dos ligantes volumosos que contornam o centro metálico.

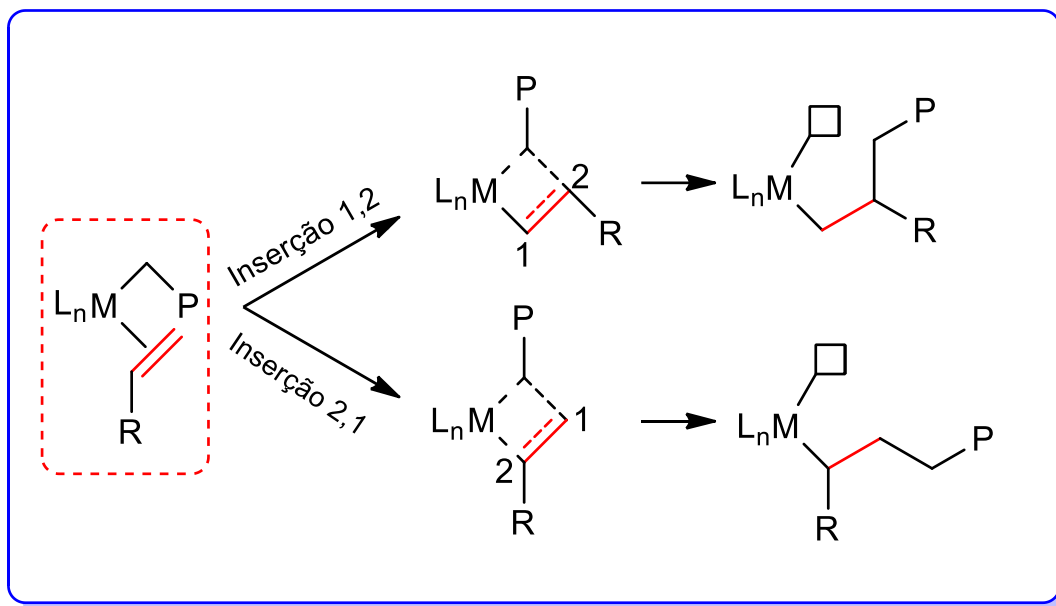


Figura 15: Possibilidades de inserção do monômero polar na ligação M-C.

Outro aspecto relevante que define o produto final da polimerização do metil acrilato é a presença de um carbono assimétrico ou pró-quiral em sua estrutura. Este carbono irá influenciar na forma como o monômero se coordena ao metal, seja via face Re ou face Si, vide Figura 16. Essa nomenclatura advém do estudo de isomeria óptica de Cahn-Ingold-Prelog em que a captura pela face Re gera um isômero R e a captura pela face Si gera um isômero S, ambos enantiômeros um do outro, isto é, imagem especular um do outro.

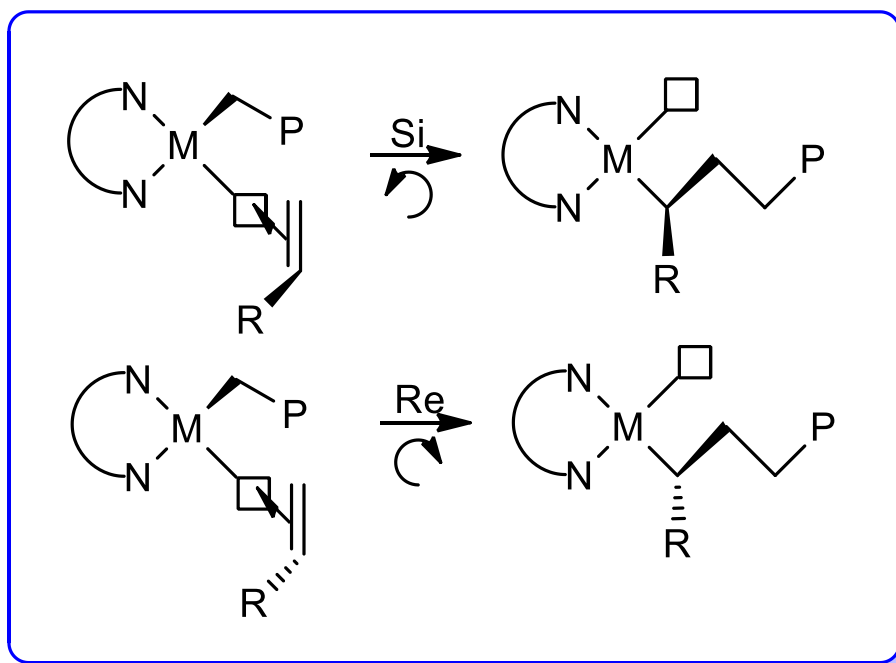


Figura 16: Possibilidades de captura do monômero polar.

A captura pela face Re ou Si influencia a estereorregularidade da cadeia polimérica a ser formada, isto é, caso haja uma estereosseletividade, uma preferência por alguma das faces, o polímero final apresentará ao longo da sua cadeia algum tipo de taticidade, entre elas:

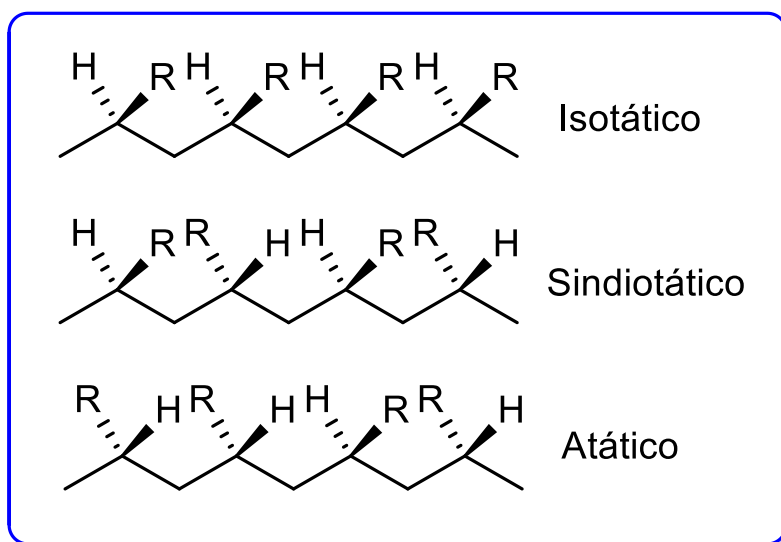


Figura 17: Possíveis arquiteturas adquiridas por uma cadeia polimérica.

4. MÉTODOS TEÓRICOS

4.1. Métodos de Estrutura Eletrônica e Modelos Químicos

4.1.1. Equação de Schrödinger

Erwin Schrödinger ¹⁷ propôs em 1926, com base nos estudos de De Broglie e Hamilton-Jacobi, uma das principais formulações matemáticas para a Mecânica Quântica. A nova visão sobre a matéria foi apresentada por meio de uma equação de onda. Essa equação diferencial descreve de maneira mais completa as propriedades dos átomos e moléculas e como estes interagem entre si. Esta equação, conhecida como Equação de Schrödinger, originalmente é expressa em uma dimensão e invariável em relação ao tempo:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) \right] \psi(r) = E\psi(r), \quad (1)$$

em que \hbar é a constante de Planck, m a massa da partícula, V o potencial de atração ou repulsão que a partícula está sujeita, E o autovalor da equação, cujo valor representa a energia total do sistema e, ψ que é a função de onda particular de cada sistema a ser descrito. A mesma equação pode ser escrita abreviadamente na forma:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (2)$$

na qual \hat{H} é o operador matemático hamiltoniano e as coordenadas x , y e z constituem o conjunto \mathbf{r} .¹⁸ O hamiltoniano é constituído do operador Energia Cinética, \hat{K} , e o operador Energia Potencial, \hat{V} , em que este último torna-se mais complexo em sistemas maiores, ou seja, com mais elétrons e mais núcleos. A dificuldade está em encontrar a função de onda que descreve o sistema em estudo de forma completa e exata, além de resolver a equação geral dado a complexidade matemática de \hat{V} , conforme o sistema aumenta. Considere um sistema concebido por N elétrons e M núcleos, o Hamiltoniano para esse sistema é apresentado a seguir, em unidades atômicas:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2M_A} \sum_{A=1}^M \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{1}{R_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_{AB}}{R_{AB}} \quad (3)$$

Dado a equação, tem-se que o primeiro e o segundo termos são as energias cinéticas dos elétrons e núcleos, respectivamente, \hat{T}_e e \hat{T}_N , e os demais termos estão relacionados à energia potencial, onde o terceiro termo representa o potencial de atração elétron-núcleo, \hat{V}_{Ne} , o quarto termo representa o potencial de repulsão elétron-elétron, \hat{V}_{ee} , e o último configura o potencial de repulsão entre núcleos, \hat{V}_{NN} . O termo de repulsão elétron-núcleo, \hat{V}_{Ne} , torna difícil a obtenção da função de onda uma vez que depende tanto das coordenadas nucleares quanto das eletrônicas, ou seja, não há como esta ser representada como um produto de funções, que implica em independência e facilitaria os cálculos matemáticos.

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{R}) * \psi(\mathbf{r}). \quad (4)$$

A partir disso faz-se necessário efetuar uma aproximação na equação, em que se considera que o núcleo é relativamente muito pesado e lento por ser muito mais massivo que o elétron. Logo, a energia cinética nuclear é aproximadamente nula em relação ao movimento eletrônico e o potencial de repulsão nuclear, \hat{V}_{NN} , é constante. Esta aproximação é conhecida como Aproximação de Born-Oppenheimer e permite que a função seja escrita como um produto de funções em que um dos termos não depende mais do movimento nuclear, apenas de forma paramétrica:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{R}) * \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (5)$$

Considerando a aproximação de Born-Oppenheimer, pode-se extrair da equação (3) o hamiltoniano eletrônico no qual será considerado que a energia cinética nuclear, \hat{T}_N , equivale ao valor zero e a energia potencial de repulsão nuclear, \hat{V}_{NN} , é invariável, conseqüentemente não afeta o autovalor da função de onda eletrônica:

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{Ne}. \quad (6)$$

Assim, a equação de Schrödinger na forma eletrônica é expressa por:

$$\mathbf{H}_e \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \mathbf{E}_e(\mathbf{R}) * \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (7)$$

em que a energia $\mathbf{E}_e(\mathbf{R})$ é o autovalor somente associado ao hamiltoniano eletrônico, enquanto que o $\mathbf{E}(\mathbf{R})$, a energia do hamiltoniano total, é considerado um potencial efetivo gerado por cada configuração que os núcleos tomam no sistema, ou seja, o hamiltoniano nuclear tem a forma:

$$\mathbf{H}_N = \mathbf{T}_N + \mathbf{E}(\mathbf{R}) \quad (8)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}) = \mathbf{E}_e(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_{AB}}{R_{AB}} \quad (9)$$

Portanto, a partir dessa aproximação, pode-se considerar que o movimento dos núcleos se dá sob um campo médio que é gerado pelos elétrons da molécula onde este termo representa uma superfície de energia potencial, pois seu valor varia com cada configuração nuclear tomada, isto é, à medida que os núcleos se movem, os elétrons se ajustam com base na posição assumida pelos núcleos. Apesar do ajuste paramétrico que facilita os cálculos ao separar o hamiltoniano em uma parte eletrônica e outra nuclear, ainda há um problema remanescente que está no fato de que o potencial de repulsão eletrônica fornece equações eletronicamente não separáveis¹⁹.

4.1.2. Método Hartree-Fock (HF)

Ao analisar a equação (6), verifica-se que o hamiltoniano eletrônico é formado por um hamiltoniano de um único elétron e um bieletrônico, em que este último se torna complexo com o crescimento do sistema:

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_{Ai}} \right) = \sum_{i=1}^N \mathbf{h}_i = \mathbf{T}_i + \mathbf{V}_{Ni}, \quad (10)$$

$$\mathbf{V}_i(\mathbf{ee}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{R_{ij}}, \quad (11)$$

$$\mathbf{H}_e = \sum_{i=1}^N \mathbf{h}_i + \mathbf{V}_i(\mathbf{ee}). \quad (12)$$

Uma solução para este problema surgiu em 1928 por Douglas Hartree que propôs que a função de onda fosse expressa como um produto de funções monoelétrônicas.¹⁹ Uma função constituída de N elétrons é representada por:

$$\Psi(1, 2, 3 \dots N) = \Phi(1) \cdot \Phi(2) \cdot \Phi(3) \dots \Phi(N) \quad (13)$$

isto posto, a equação de Schrödinger toma a forma:

$$\mathbf{H}_e \boldsymbol{\phi}(\mathbf{i}) = \varepsilon \boldsymbol{\phi}(\mathbf{i}). \quad (14)$$

Consequentemente, a energia total do sistema eletrônico é a soma de todos os autovalores associados a cada função de onda monoelétrica:

$$\mathbf{E}_e(\mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{i}) + \varepsilon(\mathbf{j}) + \dots + \varepsilon(\mathbf{N}). \quad (15)$$

Essa alteração transforma o problema de um sistema de N elétrons em um problema de um único elétron:

$$V_i(\mathbf{ee}) = \sum_{i \neq j} \int \frac{\boldsymbol{\phi}_j^* \boldsymbol{\phi}_i}{r_{ij}} d\tau_j = \sum_{i \neq j} J_j. \quad (16)$$

Apesar de solucionar a questão que envolve o termo bieletrônico, Hartree considerou que os elétrons fossem distinguíveis. O princípio de antissimetria dos elétrons descrito pelo Princípio de Exclusão de Pauli, caracteriza as orientações que os elétrons tomam no espaço, tornando-os indistinguíveis. O produto Hartree é uma função de onda em que os elétrons são distintos e independentes entre si, na qual a probabilidade de encontrar o elétron 1 no orbital de spin χ_i não interfere na probabilidade de encontrar o elétron 2 no orbital χ_j . Portanto, para torná-los indistinguíveis é necessário que a função de onda seja antissimétrica, isto é, ao exercer uma troca de coordenadas entre dois elétrons, o sinal da função deve mudar:

$$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = -\Psi(\mathbf{y}, \mathbf{x}). \quad (17)$$

A antissimetria, dentro de um sistema constituído de N elétrons, pode ser descrito por determinantes. Assim, a função de onda descrita anteriormente pode ser representada por um determinante conhecido como determinante de Slater:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix}, \quad (18)$$

em que o fator que antecede o determinante é a constante de normalização, x_1, \dots, x_N representa tanto a distribuição espacial (\mathbf{r}) quanto a de spin (α, β) e χ , descreve os orbitais monoelétrônicos de i à k . É notável que qualquer mudança de coordenadas neste determinante faz com que o princípio de antissimetria seja respeitado, pois a mudança de coordenadas entre 2 ou mais elétrons leva a mudança de duas linhas que matematicamente muda o sinal do determinante,

além disso, se 2 ou mais elétrons ocuparem o mesmo orbital, o determinante torna-se nulo pois duas colunas ficam iguais.

Em sua forma simplificada, o determinante de Slater pode ser representado por uma nova notação:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) \dots \chi_k(x_N)| \quad (19)$$

A aproximação de Hartree-Fock, HF, utiliza um determinante de Slater que minimize a energia do sistema ao considerar o potencial de repulsão eletrônica como um potencial médio sentido pelo iésimo elétron devido a presença de outros. A equação de HF tem a forma:

$$\hat{f}(i)\chi(x_i) = \epsilon\chi(x_i), \quad (20)$$

$$\hat{f}(i) = \frac{-1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i), \quad (21)$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{f}(i), \quad (22)$$

em que \hat{f} é conhecido como operador de Fock e v^{HF} é o potencial médio sentido pelos elétrons. O operador Fock possui a seguinte configuração:

$$\hat{f} = \hat{h}(i) + \sum_{b=1}^N \hat{J}_b - \hat{K}_b \quad (23)$$

O operador é rearranjado de tal maneira afim de separar os termos \hat{J}_b e \hat{K}_b . O termo \hat{J}_b representa o operador de Coulomb que descreve o potencial médio local sentido por apenas um elétron enquanto \hat{K}_b é um operador não local conhecido como operador de Troca, este é definido pelo seu efeito sobre o outro orbital em estudo. Os operadores são expressos por:

$$\hat{J}_b(1) = \int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \quad (24)$$

$$\widehat{K}_b(1)\chi_a(1) = \left[\int \mathbf{d}\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1). \quad (25)$$

As equações de HF podem ser resolvidas de duas maneiras, o método restrito (RHF) que descreve um sistema com mesmo orbital espacial para spins α e β , e o não restrito (UHF) que caracteriza um sistema com diferentes orbitais espaciais para cada spin, isto é, pelo sistema RHF todos os orbitais estão duplamente ocupados eletronicamente, já no UHF não. Suas energias são dadas pelas equações:

$$E_0(\text{RHF}) = 2 \sum_a h_{aa} + \sum_a \sum_b 2 J_{ab} - K_{ab} \quad (26)$$

$$E_0(\text{UHF}) = \sum_a h_{aa} + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b J_{ab} - K_{ab} \quad (27)$$

Como não há formas práticas de se obter soluções analíticas para sistemas moleculares foi, então, introduzido por Roothan um conjunto de funções de base atômicas, já conhecidas, que formam uma combinação linear. As equações diferenciais foram convertidas em equações algébricas, com intuito de resolvê-las por técnicas matriciais.

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \phi_{\mu}, \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (28)$$

A função ψ_i é a função de onda molecular, ${}^{20}k$ é o conjunto de funções atômicas e $C_{\mu i}$ é o coeficiente de contribuição eletrônica. Conforme o conjunto se torna mais e mais completo, a expansão fica cada vez mais acurada, aproximando a equação de onda molecular ao limite de Hartree-Fock.

$$\hat{f} \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu} = \epsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu} \quad (29)$$

$$\Leftrightarrow \sum_{\nu} C_{\nu i} \int \mathbf{d}\mathbf{r} \phi_{\mu}^* \hat{f} \phi_{\nu} = \epsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int \mathbf{d}\mathbf{r} \phi_{\mu}^* \phi_{\nu} \quad (30)$$

$$\Rightarrow \sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (31)$$

Ao aplicar o operador de Fock sobre a combinação linear de funções, verifica-se a formação de dois termos matriciais, $F_{\mu\nu}$ que é a matriz de Fock e $S_{\mu\nu}$ que é a matriz de Sobreposição, a qual representa o acoplamento dos orbitais atômicos. Além desses termos, C_{oi} constitui uma matriz de coeficientes que caracterizam a densidade eletrônica do sistema. Consequentemente, a expressão anterior pode ser escrita como:

$$FC = SC\varepsilon \quad (32)$$

4.1.3. Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

A Teoria do Funcional de Densidade, conhecido como método DFT, veio com intuito de minimizar o grande gasto computacional que os cálculos de HF envolvem e também como alternativa de não passar pela formalidade do método HF para se obter as energias eletrônicas. Pela DFT, o sistema molecular em estudo passa a ser descrito por uma função de densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, e não mais por uma função de onda, ψ . O ganho computacional em velocidade e espaço em memória consiste no fato de que uma função de densidade depende apenas de três coordenadas espaciais enquanto que uma função de onda com N elétrons depende de 4N coordenadas, 3 espaciais e uma de spin. Enquanto HF gera um esforço computacional na ordem de N^4 , a DFT o faz na ordem de N^3 .²⁰ A DFT é um método muito interessante dada sua simplicidade em conceito e eficiência computacional. Todavia, a prática não decorre como na teoria, a DFT gera se não igual, mas quase o mesmo gasto computacional que o método HF, uma vez que ambos são resolvidos da mesma forma, mediante o método de campo autoconsistente e princípio variacional. A diferença é que o HF inicia o cálculo com uma função de onda tentativa e na DFT essa função tentativa é a densidade eletrônica obtida a partir das funções de onda.

Na DFT, o hamiltoniano inclui a energia de correlação eletrônica, que é a energia que trata a interação entre os elétrons, que antes não era computada. Por isso eram feitas aproximações com HF que geravam resultados incoerentes com os dados experimentais obtidos, principalmente para sistemas moleculares mais complexos. Este hamiltoniano ao ser aplicado sobre a função resulta em um autovalor E de energia que agora é expresso em termos da densidade dos N elétrons. A função de densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, corresponde à probabilidade de se encontrar qualquer elétron entre os N elétrons do sistema em um certo volume $\rho(d\mathbf{r}_1)$. A DFT descreve a distribuição de carga eletrônica no sistema molecular, na qual pode-se retirar várias propriedades importantes, como a eletronegatividade, potencial químico, polarizabilidade e os conceitos de dureza e maciez de Pearson.

O embasamento teórico foi desenvolvido por Hohenberg, Kohn e Sham nos anos 1964 e 1965²¹⁻²². A DFT está fundamentada em dois teoremas, o primeiro teorema diz que o potencial externo $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica, ou seja, ao determinar a função de densidade, determina-se o potencial, o número de elétrons do sistema e todas as suas propriedades. O segundo teorema diz que o funcional de energia, $\mathbf{E}_v(\rho)$, sob um potencial externo, é o de valor mínimo quando o funcional de densidade eletrônica é exatamente a densidade do estado fundamental, $\rho_o(\mathbf{r})$. Basicamente os dois teoremas garantem que as propriedades do sistema são determinadas pela densidade eletrônica e que a densidade do sistema é aquela que minimiza a energia do mesmo. O funcional de densidade eletrônica é expresso da seguinte forma:

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2 = \rho_o(\mathbf{r}), \quad (33)$$

em que $\psi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})$ é o orbital de Kohn-Sham que é utilizado apenas para construir o funcional de densidade, não há significado físico. Semelhante ao método auto consistente HF, ele é construído definindo um conjunto de equações monoelétrônicas e usando o princípio variacional:

$$\mathbf{f}^{\text{KS}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{KS}}(\mathbf{r}), \quad (34)$$

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{KS}}(\mathbf{r})\right)\psi_i^{\text{KS}} = \epsilon_i\psi_i^{\text{KS}}, \quad (35)$$

em que

$$v_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{\text{XC}}(\mathbf{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{R_{1A}}, \quad (36)$$

em que $v_{\text{KS}}(\mathbf{r})$ é o potencial efetivo de um sistema, no qual as partículas não interagem, ou seja, se trata de um potencial não local em que seu valor será diferente para diferentes elétrons. Este potencial é chamado potencial de Kohn-Sham, já o primeiro termo do lado direito da última equação é o potencial de Hartree que descreve a interação coulômbica anteriormente obtido por Hartree, \mathbf{V}_{HF} , o terceiro termo, \mathbf{V}_{ext} , é o potencial de atração elétron-núcleo, enquanto o segundo termo, \mathbf{V}_{XC} , é o potencial que representa o termo de troca-correlação. Este está associado a \mathbf{E}_{XC} , que é a soma dos efeitos de troca e correlação e a parte de energia cinética compreendida pela interação entre os elétrons:

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho} \quad (37)$$

Todavia, na prática, não há uma forma ou método exato para se calcular V_{xc} , isto é, há a necessidade de se construir uma aproximação para o termo, havendo várias formulações descritas na literatura, pois cada uma é inerente ao sistema em estudo. Dentre essas aproximações existem duas muito utilizadas, a aproximação LDA, *local density approximation*, e a aproximação GGA, *generalized gradient approximation*. A aproximação LDA consiste na ideia de um gás homogêneo de elétrons em que estes não interagem entre si, conseqüentemente, em qualquer ponto em que se medir a densidade eletrônica, esta será constante. A energia de troca e correlação, E_{xc} , nesta aproximação é expressa da seguinte maneira:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (38)$$

em que ϵ_{xc} representa o termo energia de troca e correlação para cada partícula constituinte do gás de elétrons, esse termo é descrito como uma soma de mais dois outros termos de energia de troca e correlação:

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c, \quad (39)$$

em que a energia de troca é dada por:

$$\epsilon_x(\rho) = \frac{-3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (40)$$

Já o termo de energia de correlação eletrônica não pode ser obtido analiticamente, porém vários grupos de pesquisadores desenvolveram funções de r_s para representá-lo, em que r_s é o raio da esfera cujo volume é análogo ao volume por elétron de condução. Dentre os grupos que desenvolveram o termo de correlação, pode-se destacar os trabalhos de Ceperley e Adler, usando cálculos de Monte Carlo quântico, Perdew-Wang, grupo de Lund, Vosko-Wilk-Nusair, Cole-Perdew, Perdew-Zunger, entre outros.^{20, 23-27}

A aproximação LDA é muito utilizada e adequada para descrever sistemas moleculares onde a densidade eletrônica pode ser tratada como constante, ou seja, onde ela é praticamente uniforme, se isso não ocorre ou não há como fazer tal aproximação, o ideal é aplicar a aproximação GGA, uma aproximação não local que leva em consideração a não homogeneidade dos vários sistemas eletrônicos bem como sua dependência em relação ao gradiente.

A aproximação GGA tem seu termo de energia de troca e correlação descrito por:

$$E_{XC}^{GGA} = \frac{-3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) F(s) d\mathbf{r}, \quad (41)$$

em que $F(s)$ é um funcional de troca e correlação e, quando este é igual a 1, a aproximação GGA é equivalente à LDA. As aproximações do tipo GGA dependem e estimam a gradativa variação da densidade eletrônica dentro do sistema, sistemas contendo ligações químicas são adequadamente descritos, porém quando se trata de um composto que as interações de van der Waals se manifestam, os resultados obtidos não são convincentes. Posto isso, houve a necessidade de formular novos funcionais que se adequem a cada tipo de situação. Dentre os mais conhecidos, se destacam os trabalhos de Perdew-Becke, Lee-Yang-Parr (LYP) e Perdew.^{20, 28-31} A escolha entre um funcional ou outro depende do tipo de sistema molecular em estudo, discernimento químico e revisão bibliográfica são necessários para uma boa escolha e analisar o sucesso obtido quando comparado com os resultados experimentais. Dentro da aproximação GGA, há duas formas de se obter a energia de troca e correlação, *ab-initio* ou híbrida. As aproximações *ab-initio* são formulações que são obtidas usando condições exatas ou assintóticas, enquanto que as aproximações híbridas combinam resultados exatos com parâmetros ajustados a fim de se reproduzir dados experimentais já conhecidos. Um exemplo de aproximação GGA híbrida é a B3LYP que é dada por:

$$E_{XC}^{B3LYP}(\rho) = (1 - a)E_X^{LDA}(\rho) + aE_X^{exato}(\rho) + bE_X^{B88}(\rho) + cE_C^{LYP}(\rho) + (1 - c)E_C^{LDA}, \quad (42)$$

em que a, b e c são parâmetros empíricos, o primeiro termo de energia é o termo de troca proveniente da aproximação LDA, o segundo termo é a energia de troca exata obtida por Becke, o terceiro termo é a energia de troca com limite assintótico também obtida por Becke, já o penúltimo termo é a energia de correlação desenvolvida por Lee, Yang e Parr e o último termo se trata da energia de correlação da aproximação LDA. Uma boa alternativa para se tratar de sistemas grandes sem perder os efeitos da correlação eletrônica.

4.1.4. Método ONIOM (Our own N-layered Integrated Molecular Orbital and Molecular Mechanics)

Os métodos híbridos são aproximações para os orbitais moleculares que são descritos pela partição da parte ativa do sistema molecular em estudo utilizando conceitos *ab initio*, funcional de densidade e até mesmo semi-empírico, e com essas combinam outras

aproximações do mesmo nível descritivo ou mais baixo, como mecânica molecular, que são mais simples para descrever as partes inativas. Fundamentalmente, um método híbrido vem como alternativa para a dificuldade em se calcular sistemas moleculares extremamente grandes e complexos. Nesse método, o sistema é particionado em duas ou mais partes, chamadas de camadas, em que a parte de interesse e, em geral mais complexa, é tratada com um método mais sofisticado e o resto do sistema, parte externa, é tratado com um método que demanda menor gasto computacional. Os termos interno e externo não significam necessariamente que um está dentro do outro, as partes podem ser distribuídas da forma que se desejar. Ou seja, para que alguns sistemas moleculares sejam bem descritos no que tange as propriedades como energias de ligação e barreiras energéticas é necessária a utilização de métodos sofisticados que incluem correlação eletrônica, métodos esses que exigem um esforço computacional em uma escala de N^4 a N^5 . Assim, o uso de um método híbrido possibilita que o método sofisticado ainda seja usado, porém em uma parte restrita do sistema molecular, principalmente a parte que envolve quebra ou formação de ligações ³²⁻³³.

Os métodos híbridos desenvolvidos por Morokuma e colaboradores se subdividem em IMOMM, *Integrated MO + MM*, onde a parte ativa é descrita por métodos MO e a parte não ativa é tratada por mecânica molecular, IMOMO, *Integrated MO + MO*, em que a parte de interesse se descreve com um método MO sofisticado e a parte não ativa é tratada com um MO de nível mais baixo, e por último o ONIOM³²⁻³⁶, *Our Own N-layered Integrated Molecular Orbital and Molecular Mechanics*, que é um método que divide o sistema em n camadas como uma cebola, comumente em 3. Essas camadas são separadas em partes ativas, semiativas e não ativas, nas quais o nível do cálculo utilizado decresce respectivamente e são arbitrários. A vantagem na utilização do método ONIOM está na facilidade em implementar os cálculos em softwares mais acessíveis como o Gaussian, além dos resultados satisfatórios para a otimização da geometria molecular e suas propriedades.

Apesar do benefício de poder selecionar quais partes do sistema molecular serão calculadas com os métodos desejados, a partição do sistema pode gerar ligações pendentes entre os átomos que ficam na fronteira da camada interna com a camada externa. Esses átomos de fronteira, chamados de *link atoms*, são introduzidos de forma artificial na descrição do composto e, geralmente, são tratados como hidrogênios, ou seja, uma ligação C-C é descrita como uma ligação C-H, mas pode ser qualquer outra ligação que imite a ligação presente na fronteira, veja Figura 18 e Figura 19. Essa interação entre camadas pode gerar dois tipos de sistemas, o sistema de conexão ou de extrapolação, em que suas energias são expressas da seguinte forma, respectivamente:

$$E(X - Y) = E_{\text{high}}(X) + E_{\text{low}}(Y) + E_{\text{interlayer}}(X, Y) \quad (43)$$

$$E(X - Y) = E_{\text{low}}(X - Y) - E_{\text{low}}(X) + E_{\text{high}}(X) \quad (44)$$

em que na equação (43), a energia total do sistema de conexão, $E(X-Y)$, é definida como a soma da energia da camada de interesse, X , com um método de alto nível, mais a energia da camada externa, Y , com um método de baixo nível, juntamente da energia entre as camadas. No entanto, na equação (44), a energia total do sistema de extrapolação é descrita pela soma e subtração das energias da mesma camada com níveis de cálculo distintos em relação a energia total, porém calculada com um método de baixo nível quântico. Em resumo, a equação (43) descreve a energia de um método híbrido genérico, em que a energia total é a soma da região inativa do sistema real com mecânica molecular, MM, mais a região de interesse do sistema modelo com mecânica quântica, QM, e mais a região de interação entre as outras duas. Todavia, a equação (44) representa a energia do método ONIOM, em que o primeiro termo reflete o sistema real contendo todos os átomos, em nível MM, e os demais termos representam a parte ativa do sistema modelo em nível MM e QM, ou seja, diferentemente da equação para o método genérico, os termos da equação (44) se encontram em “sistemas completos”, enquanto que alguns termos da equação (43) se encontram em “sistemas parciais”. Ambas abordagens são equivalentes dada a seguinte condição:

$$E_{\text{low}}(Y) + E_{\text{interlayer}}(X, Y) = E_{\text{low}}(X - Y) - E_{\text{low}}(X) \quad (45)$$

Isto é, se a energia entre as camadas interna e externa equivale ao valor exato de energia de interação no respectivo nível de cálculo metodológico. As terminologias podem ser visualizadas no seguinte exemplo, com a molécula de etano:

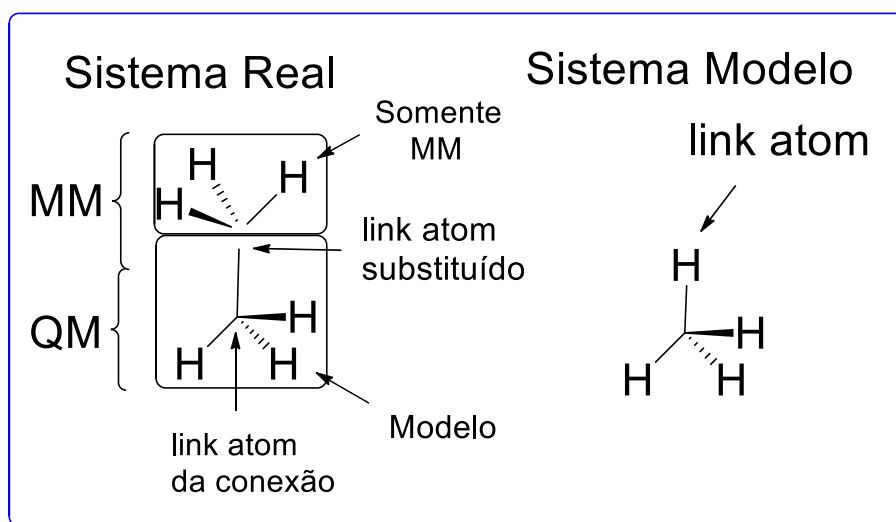


Figura 18: Sistema Modelo (camada interna e átomos de fronteira) e Sistema real (camada interna e externa).

Os átomos de interação ou de fronteira podem ser descritos substancialmente mediante a Figura 19:

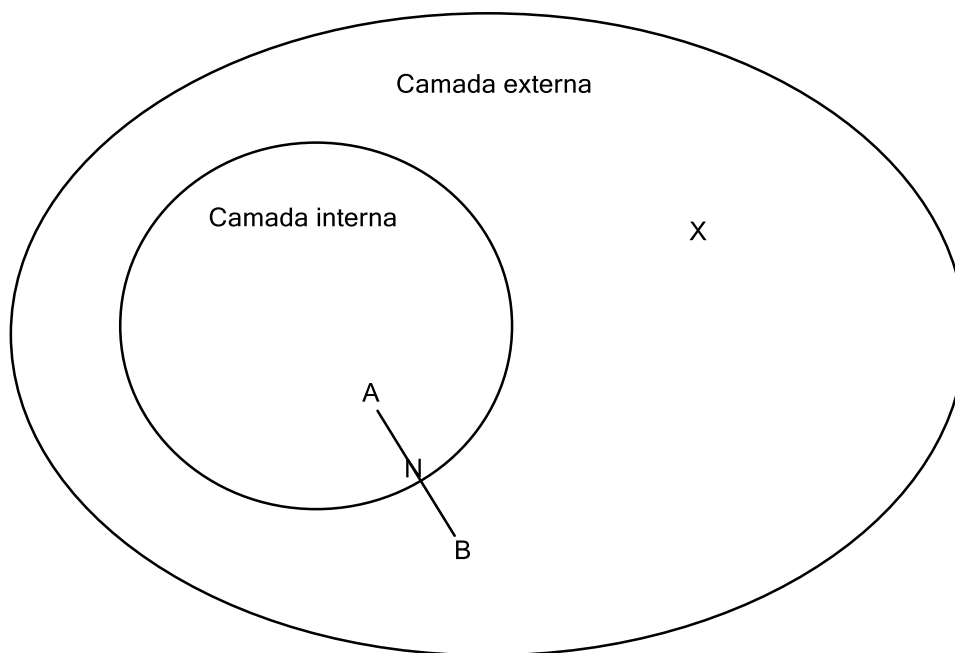


Figura 19: Sistema Modelo (camada interna e átomos de fronteira) e Sistema real (camada interna e externa).

em que o conjunto A representa os átomos, tanto do sistema modelo quanto o real, já o conjunto N trata dos átomos de fronteira que foram introduzidos artificialmente, que apenas existem no sistema modelo, pois no sistema real eles são substituídos pelo conjunto B. Ademais, os átomos constituintes da camada externa e que não são substituídos por átomos de fronteira se enquadram no conjunto X. Assim, o sistema real pode ser representado pelos conjuntos A, B e X, enquanto que o sistema modelo configura a junção dos conjuntos A e N, conseqüentemente para representar de forma correta o sistema modelo, o conjunto de coordenadas que configuram o sistema N é definido em função das coordenadas de A e B, ou seja, um funcional dessas. A exemplo de um átomo do conjunto A ligado a um átomo do conjunto B, o átomo de fronteira é colocado sobre o eixo da ligação A-B, e as coordenadas internas escolhidas para este são as mesmas que para o átomo do conjunto B, ou seja, os átomos de fronteira são sempre alinhados em relação aos vetores das ligações do sistema real. Todavia para cada hidrogênio posicionado ao longo de A-B é introduzido um fator paramétrico g . Se a distância A-B varia durante um cálculo de otimização geométrica, a distância A-H também varia, e assim uma boa forma de se escolher um valor para g é o valor padrão da distância de uma ligação do tipo A-H dividido pelo valor padrão da distância de uma ligação do tipo A-B³².

4.1.5. Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM)

A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas, também conhecida como método QTAIM³⁷⁻³⁸, se trata de uma metodologia alternativa a resolução da equação de Schrödinger, que caracteriza átomos em moléculas, isto é, uma molécula é um conjunto de átomos conectados por uma rede de ligações químicas. Essas ligações que formam a estrutura molecular e, por isso, suas propriedades singulares não perdem identidade mesmo quando combinados em um sistema maior. Mediante esse conceito, pode-se estabelecer um conjunto de propriedades padrão para um grupo funcional, mesmo este estando em sistemas moleculares diferentes, pois a massa de um átomo nunca é alterada, mesmo combinado a outro átomo. Dentro de uma molécula, a força de atração elétron-núcleo continua sendo a força dominante que rege como os átomos vão se rearranjar um em relação ao outro. Dado isso, a QTAIM descreve as propriedades da molécula topologicamente por meio da distribuição de densidade eletrônica ao longo da estrutura³⁹⁻⁴⁰. A QTAIM foi desenvolvida por Richard Bader e sua essência está na utilização do mapeamento topológico por meio da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, proveniente de outros métodos teóricos como a DFT, para descrever todas as propriedades do sistema molecular.

A força de atração elétron-núcleo estabelece um campo escalar ao redor dos átomos, pois os núcleos exercem um potencial atrativo sobre os elétrons distribuídos pela superfície da estrutura molecular. O conjunto desses atratores e o alcance gerado por eles formam as bacias atratoras. Essas bacias constituem um conjunto de trajetórias do vetor gradiente associado ao campo escalar que envolve os átomos e, assim, a densidade eletrônica tem um máximo local perto dos núcleos atratores e decai ao se afastar destes. Consequentemente, as trajetórias do vetor gradiente de um atrator acaba em outro. Como o vetor gradiente define o sentido e a direção, por deslocamento em relação a um ponto, seguindo o incremento da grandeza de densidade eletrônica, ele atende a seguinte condição matemática:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}_s) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_s) = 0 \quad (46)$$

em que $\nabla\rho(\mathbf{r}_s)$ é gradiente de densidade eletrônica, \mathbf{S} é a superfície interatômica e $\mathbf{n}(\mathbf{r}_s)$ é o vetor unitário normal da superfície. A condição se trata de um produto escalar entre dois vetores perpendiculares entre si, ou seja, o vetor gradiente de densidade eletrônica é normal a sua superfície. Essa equação explicita a condição de fluxo zero, isso significa que a trajetória do vetor gradiente nunca excede a superfície da bacia atratora de fluxo zero, ou seja, em cada ponto da superfície, o gradiente, que é normal a mesma, tem seu valor igual a zero. Por descrever a bacia como uma superfície de nível, matematicamente pode-se tratar as ligações químicas como pontos críticos ou pontos de extremo, conhecidos como CPs (*critical points*). Os CPs são pontos localizados entre dois atratores, onde a trajetória do vetor gradiente de densidade eletrônica de

um termina e a do outro se inicia, esses pontos formam as chamadas IL (*interatomic lines*) e BP (*bond path*), em que a ocorrência de um BP indica uma provável ligação química entre dois átomos. Neste ponto, a condição $\nabla\rho(\mathbf{r}_s)=\mathbf{0}$ deve ser satisfeita, isto é, qualquer ponto crítico no espaço, sendo este um ponto de máximo, de mínimo ou de sela, tem sua primeira derivada igual a zero. Para saber se esse ponto extremo é de máxima densidade eletrônica é necessário analisar o sinal da sua segunda derivada que determina o declive da curvatura. Em um ponto de máxima densidade eletrônica a segunda derivada será a diferença entre um declive negativo e um positivo e o resultado é um valor abaixo de zero, de forma análoga para um ponto de mínimo a segunda derivada será um valor acima de zero³⁹.

Bader observou que os valores das segundas derivadas traçavam um mapa topológico para um sistema multieletrônico, em que os tipos de CPs são definidos pelos autovalores da matriz de segundas derivadas da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, conhecida como matriz hessiana⁴¹:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_s) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2}{\partial x^2} & \frac{\partial^2}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2}{\partial y^2} & \frac{\partial^2}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{pmatrix} \rho(\mathbf{r}_s) \quad (47)$$

quando todos os autovalores λ_i da matriz hessiana $\mathbf{A}(\mathbf{r}_s)$ são negativos, o ponto crítico corresponde a um máximo local de densidade, enquanto que se os valores forem positivos, o ponto equivale a mínimo local. As CPs podem ser classificadas de acordo com o par (ω, σ) , em que ω é a quantidade de autovalores da matriz e σ é a assinatura que representa a soma dos sinais desses autovalores, dado isso, é interessante analisar o traço da matriz hessiana que é exatamente o valor da laplaciana de densidade eletrônica e que é obtido pela diagonalização da matriz⁴¹:

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (48)$$

Por conseguinte, uma CP do tipo (3, -3) corresponde a posição do atrator nuclear ou NA, uma CP (3, +3) condiz com a formação de uma estrutura de gaiola ou CCP, e uma CP do tipo (3, -1) se trata de um ponto de sela ou BCP, a qual indica ligação química. Em uma BCP (3, -1), os autovalores negativos λ_1 e λ_2 correspondem aos autovetores perpendiculares a ligação, enquanto que o valor positivo de λ_3 diz respeito ao vetor orientado ao longo da ligação, isto é, os primeiros autovalores medem a contração da densidade eletrônica na direção da BCP. Já o terceiro autovalor indica o deslocamento de densidade da BCP em relação ao núcleo. Se uma

ligação tem uma simetria de formato cilíndrico, ou seja, uma ligação sigma, então, em uma BCP (3, -1) os dois primeiros autovalores negativos são iguais, $\lambda_1 = \lambda_2$, porém conforme uma contribuição do tipo π surge essa igualdade se perde. Em vista disso, surge uma nova grandeza importante na QTAIM para avaliar o desvio de simetria, a elipticidade:

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (49)$$

A razão entre os dois autovalores carrega a informação relativa ao tipo de ligação, se λ_1 é muito maior que λ_2 , então, tem-se uma ligação do tipo π , enquanto que se $\lambda_1 = \lambda_2$ a ligação é sigma. Este raciocínio é embasado no fato de que quando $|\lambda_1/\lambda_2| > 1$, então, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ logo a contração da densidade eletrônica ao longo da ligação domina, o que indica um compartilhamento de densidade entre os átomos, um caráter covalente, já quando $|\lambda_1/\lambda_2| < 1$ e $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ o fluxo de saída de densidade eletrônica da BCP em direção ao núcleo rege a interação, conhecida como *closed-shell*, que é típica de ligações iônicas, ligações polares, ligações de hidrogênio e outras ligações que envolvem interações intermoleculares. Um alto valor positivo da laplaciana de densidade eletrônica não indica necessariamente que a ligação não é covalente, o valor da própria densidade deve ser avaliado em conjunto⁴¹.

Outra forma de se analisar a laplaciana de densidade eletrônica é mediante a equação contendo as densidades locais de energia cinética e energia potencial:

$$\frac{-\hbar^2}{4m} \nabla^2 \rho = 2\mathbf{G}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}(\mathbf{r}) \quad (50)$$

A partir da expressão (50), sabe-se que o acúmulo de densidade eletrônica em uma BCP, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$, é dominado pelo termo densidade de energia potencial, $\mathbf{V}(\mathbf{r})$, enquanto que a concentração de densidade nos núcleos é dominada pelo termo de densidade de energia cinética, $\mathbf{G}(\mathbf{r})$ ⁴¹. O uso de todas essas grandezas e variáveis permite uma melhor avaliação da ligação química dentro da teoria quântica, o seu comportamento e suas propriedades.

4.1.6. Orbitais Naturais de Ligação (NBO)

Os Orbitais Naturais de Ligação, conhecido como método NBO, aborda o conceito de orbitais naturais localizados, primeiramente introduzido por Löwdin. Em essência, Löwdin descreve um conjunto de funções monoelétrônicas $\theta_i(\mathbf{r})$ que, matematicamente, são vistas como

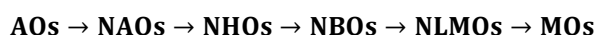
os “auto orbitais” da função de onda do sistema, ψ , isto é, os orbitais naturais são os autovalores θ_i 's da matriz de densidade reduzida de primeira ordem, \mathbf{C} , pois estes fazem uma boa e rápida descrição da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ associada a ψ , uma vez que as funções monoelétrônicas são funções intrínsecas ao sistema N-eletrônico.⁴² O método NBO se faz interessante no que diz respeito ao pouco gasto computacional e do ponto de vista da descrição visual do sistema, pois o NBO faz uma representação bastante acurada do que seria a estrutura de Lewis, mapas de contorno dos orbitais, deslocalização eletrônica, efeitos de hibridização e ressonância.

O uso da metodologia NBO permite uma análise da função de onda N-eletrônica do sistema molecular do ponto de vista das ligações localizadas da teoria de Lewis. Uma ponte entre os conceitos modernos de função de onda e os conceitos elementares sobre valência e ligação química⁴³. Como o método utiliza a matriz \mathbf{C} , de densidade eletrônica, conseqüentemente, a construção dos NBO independe da forma matemática das funções de base, ou seja, a escolha é arbitrária, no entanto, a seguinte condição deve ser satisfeita:

$$\mathbf{C}\theta_i = n_i\theta_i \quad (51)$$

em que n_i é o número de ocupação dos orbitais, que varia entre 0 e 2, respeitando o princípio de exclusão de Pauli. Isso porque os orbitais naturais são necessariamente adaptados por simetria e qualquer sistema que envolva átomos um pouco separados já apresenta os orbitais “mais deslocalizados”. Assim, a descrição NBO difere da descrição mecânico quântica que leva em consideração a simetria de sobreposição, mesmo que ínfima, neste caso. Assim, toma como princípio, a ocupação máxima, ou natural, em um centro, par isolado, ou em dois centros, par ligante, da molécula, pois a máxima ocupação de um orbital é intrinsecamente associada ao par de elétrons e estes não ocupam o mesmo estado quântico simultaneamente⁴²⁻⁴³.

Os NBOs são resultados de uma sequência de transformações de um conjunto de funções de base:



O glossário de acrônimos acima apresenta os orbitais atômicos, (AOs), os orbitais naturais atômicos, (NAOs), os orbitais naturais híbridos, (NHOs), os orbitais naturais de ligação, (NBOs), os orbitais moleculares (semi-) localizados, (NLMOs), e os orbitais moleculares, (MOs), respectivamente. Essa sequência mostra uma visão geral sobre a relação matemática entre os vários conjuntos de orbitais localizados e deslocalizados. As setas retratam uma cadeia hierárquica de transformações que levam desde as funções de orbitais atômicos até os orbitais moleculares deslocalizados, mediante vários conjuntos de orbitais localizados.

Substancialmente, os AOs formam os NAOs e estes constroem os NHOs que são os “blocos” constituintes dos NBOs⁴²⁻⁴³.

$$\sigma_{AB} = h_A c_A + h_B c_B \quad (52)$$

$$\sigma_{AB}^* = h_A c_A - h_B c_B \quad (53)$$

em que h_A e h_B são os NHOs, orbitais híbridos naturais de valência e ortonormais. Eles formam o σ_{AB} , o orbital ligante, e o σ_{AB}^* , o orbital antiligante. Ademais, c_A e c_B são os coeficientes de contribuição eletrônica normalizados que variam de $c_A=c_B$, caráter covalente, à $c_A \gg c_B$, caráter iônico. O sinal negativo presente na expressão (53) deriva da sobreposição dos orbitais híbridos que não estão em fase. Na teoria NBO, há vários tipos de orbitais, os NBOs internos, CR, conhecidos como “core” que significa núcleo, os NBOs não ligantes, LP, os NBOs ligantes, BD, e antiligantes, BD*, e os NBOs de Rydberg, Ry. Os BDs são tidos como doares de Lewis enquanto que os BD*s são receptores não típicos de Lewis. Esses receptores conceitualmente vazios em uma estrutura de Lewis, isto é, apresentam uma fraca ocupação em um BD*, o que gera um efeito de deslocalização indesejado, e a energia de estabilização devido a esse tipo de interação $\sigma_i \rightarrow \sigma_j^*$, pode ser estimada pela seguinte expressão⁴²:

$$\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = -2 \frac{\langle \sigma_i | \mathbf{F} | \sigma_j^* \rangle^2}{\epsilon_{j^*} - \epsilon_i}, \quad (54)$$

em que \mathbf{F} é o operador de energia, pode ser o operador de Fock ou de Kohn-Sham, e ϵ_i e ϵ_{j^*} são as energias dos NBOs doador e receptor, respectivamente. Já o termo (2) corresponde a estimativa da teoria de perturbação de segunda ordem. Mediante a correção, uma expansão de funções de base NBO forma uma combinação linear de termos de Lewis e termos não típicos de Lewis, gerando um NLMO. O mais interessante é que um determinante de Slater de NLMOs duplamente ocupados é equivalente a função de onda de um MO, isto é, o uso de funções NBO acarreta em simplicidade e a descrição do sistema não perde em acuracidade e precisão⁴².

4.2. Avanços na Catálise Computacional para Complexos de Paládio

A Química Computacional tem fornecido várias ferramentas importantíssimas para a descrição de sistemas moleculares quanto a compreensão, otimização e controle em nível atômico sobre o desenvolvimento de novos materiais em uma diversidade de áreas de ciências aplicadas. A caracterização quântica dos sistemas conduz a novas interpretações que propiciam

novas formas de orientar uma reação em laboratório, uma vez que a modelagem computacional não só estuda sistemas estáticos como a evolução destes ao longo do tempo, gerando progressos na ciência experimental.

Com o avanço da tecnologia e informática, nos últimos anos, tornou-se possível o estudo químico computacional de sistemas maiores como polímeros e sistemas catalíticos, áreas de grande interesse, pois o desenvolvimento de sínteses e rotas mecanísticas é um processo delicado e complexo, em que a química computacional pode oferecer previamente informações de estrutura, geometria, termodinâmica e demais dados viabilizando o experimento a ser realizado. No entanto, sistemas organometálicos ainda são sistemas de difícil tratamento computacional, uma vez que são sistemas muito grandes, com um número elevado de elétrons, e, por isso, ao longo dos anos foi necessário desenvolver novos métodos que unem metodologias semi-clássicas e quânticas para uma descrição executável e fiel desses sistemas.

Um dos grandes desafios atualmente é a descrição de sistemas organometálicos contendo metais de transição, como catalisadores, pois estes possuem regiões de alta relevância eletrônica em que o uso de um método de baixo nível quântico descritivo não gera resultados próximos dos experimentais. Ao mesmo tempo que o uso de um método muito refinado para o sistema molecular inteiro levaria a um custo computacional inviável, pois o tempo de cálculo computacional cresce exponencialmente com o número de átomos, elétrons e funções de base utilizadas.

O Paládio tem sido um metal de transição muito estudado há décadas pela química computacional. Entre as razões que justificam o seu uso, está a sua grande importância na área de catálise organometálica e o fato de que forma sistemas um pouco mais fáceis de se computar, uma vez que comumente formam complexos tetracoordenados com geometria quadrática planar. Porém, quando estabelecem interações do tipo agóstica ou retrodoações esses não podem ser tratados se não com um método quântico refinado. Uma das maneiras utilizadas para computar sistemas contendo paládio em que uma área necessita de método rigoroso e outra parte não, é a aplicação de métodos híbridos como o método ONIOM, descrito previamente.

Os sistemas moleculares em estudo desse trabalho são as estruturas desenvolvidas pelos pesquisadores Brookhart e Guan. Catalisadores organometálicos contendo paládio, ambos formados por ligantes N,N- α -diiminicos. Porém, um sistema contém um ligante volumoso aberto e o outro, o de Guan, apresenta um ligante ciclofânico que forma um micro ambiente na forma de cavidade. O estudo envolve a utilização desses sistemas como catalisadores para a produção de copolímeros constituídos de eteno e metil acrilato, ademais a etapa de interesse do estudo é

a incorporação do monômero polar à ligação paládio-carbono, ou seja, faz-se necessário uma descrição dinâmica do processo, cálculos envolvendo os reagentes e os estados de transição. Dado o alto nível e grau de complexidade associado a esses sistemas, a descrição química computacional desses exige o uso do método híbrido ONIOM, pois os sistemas do tipo Brookhart-Guan apresentam duas regiões de relevância, a região que contém o centro metálico que é relevante no quesito eletrônico e a região do ligante, relevante estericamente pois determina como o monômero se aproxima do sítio ativo de coordenação.

O método ONIOM foi aplicado particionando a molécula em uma porção ativa do sistema descrita pela Teoria do Funcional de Densidade em nível B3LYP, B3LYP D3 e M06-2X, em conjunto com a região contendo o metal, na qual foi utilizado o conjunto de base LanL2DZ, um potencial efetivo de caroço (ECP), e os demais utilizando a base 6-311++G(d,p). A parte externa, que distingue o sistema Guan de Brookhart, foi tratada com mecânica molecular. As regiões foram particionadas de acordo com a figura abaixo:

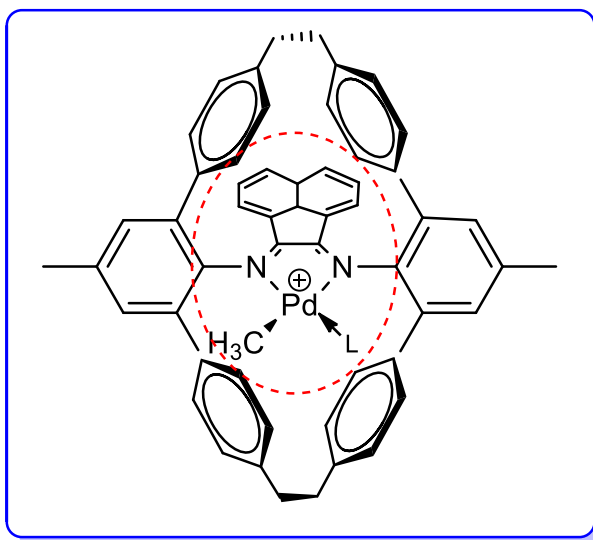


Figura 20: Delimitação das regiões para cálculo ONIOM; Parte ativa em vermelho.

O ideal na escolha de um método para este tipo de sistema é que a parte ativa seja descrita pela metodologia mais refinada. Métodos derivados do *coupled cluster* (CC) são geralmente considerados os mais sofisticados porém, impraticáveis nesse caso. Estudos revelam que sistemas organometálicos contendo paládio têm sido alvo de métodos híbridos DFT por se apresentar um método adequado quando verificada a acurácia termoquímica e custo computacional. Um dos funcionais pioneiros utilizados em sistemas como os estudados nesse trabalho ainda é o funcional B3LYP para descrever a região imediatamente próxima ao centro

metálico. Para a descrição do metal de transição, o conjunto de base LanL2DZ é dominante nas pesquisas⁴⁴.

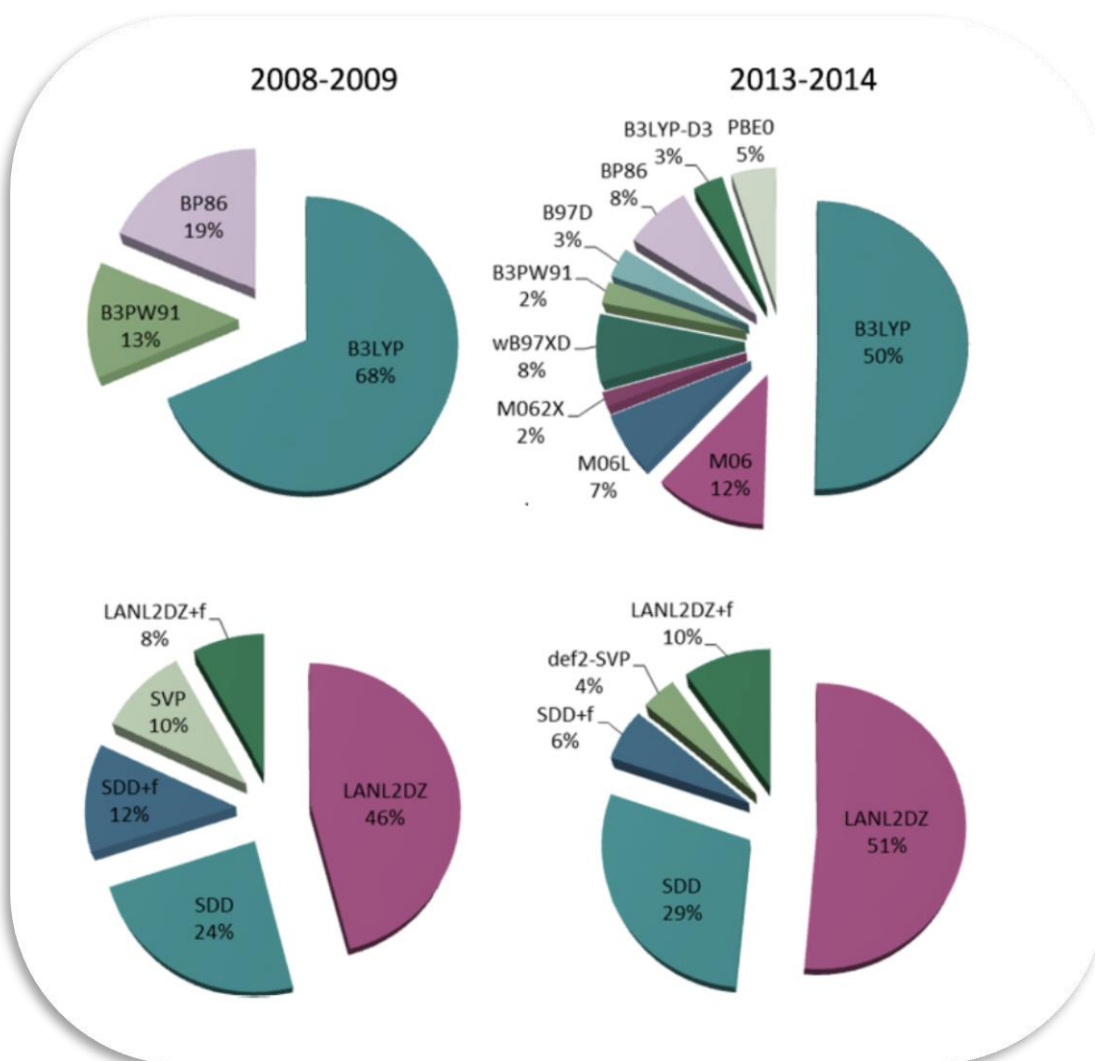


Figura 21: Distribuição de métodos DFT e conjunto de bases do tipo ECP empregados ao longo dos anos para otimização de geometria⁴⁴.

Apesar do grande uso do funcional B3LYP para a otimização de geometria molecular, muitos pesquisadores mostraram resultados mais satisfatórios com o mesmo funcional, porém com correção de dispersão, o B3LYP-D3, bastante empregado em cálculos de energia, principalmente para barreiras energéticas de ativação. Todavia, o funcional M06-2X ainda é a escolha principal.

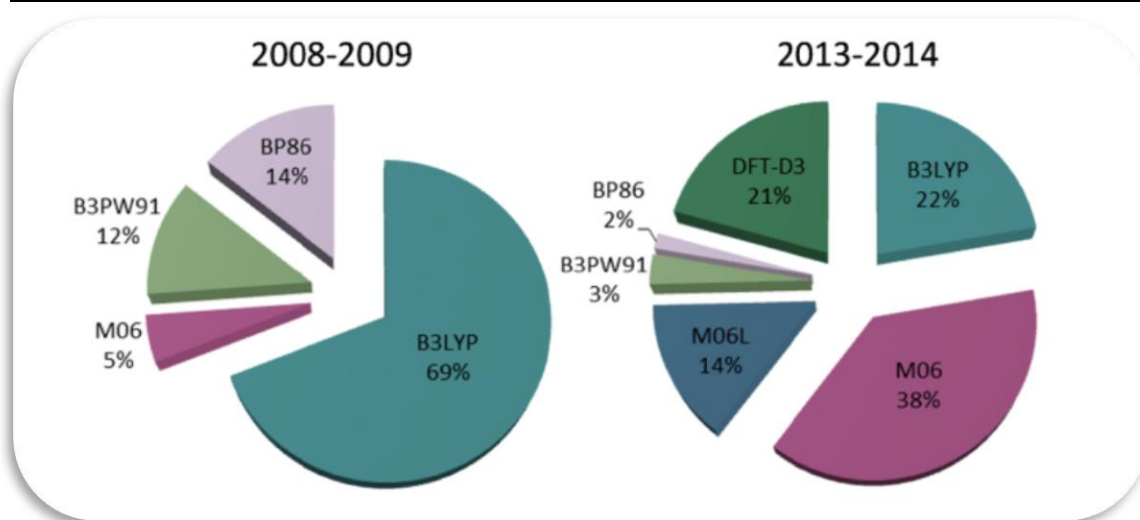


Figura 22: Distribuição de métodos DFT empregados ao longo dos anos para cálculos de energia⁴⁴.

Como o foco do trabalho é a incorporação de monômeros polares em sistemas Brookhart-Guan, então, necessariamente, é importante analisar a ligação Pd-CH₃, como se dá sua reatividade, descrever a suscetibilidade da ligação à clivagem, migração, substituição e/ou adição, isto é, como essa ligação é ativada. Mediante a revisão bibliográfica realizada, pode-se observar em estudos voltados a fim de compreender melhor a ativação C-H em complexos de paládio, que o uso dos funcionais B3LYP, B3LYP-D3, M06-2X, o conjunto LanL2DZ, e a base 6-311+G(d,p) são fortemente utilizados e oferecem resultados condizentes com o experimental⁴⁴.

5. METODOLOGIA

A construção de uma proposta adequada de inserção do MA na ligação Pd-CH₃ dos sistemas catalíticos de Brookhart e Guan teve embasamento na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), mediante os funcionais B3LYP, M06-2X e o B3LYP com correção de dispersão, B3LYP D3. Como o pacote Gaussian 09 não obtém um comando direto para o fator de dispersão, foi incluso no input dos arquivos o código IOp(3/124=3). A metodologia ONIOM foi aplicada para descrição do sistema em partições, atribuindo um conjunto de base proveniente do conceito do potencial de efetivo de caroço (ECP) à região que contém o centro metálico e por onde o monômero se insere. Assim, o conjunto de base utilizado para a descrição eletrônica do átomo de metal foi LanL2DZ, enquanto que para os demais átomos a função de base atômica usada foi 6-311++G(d,p). O particionamento adotado se encontra descrito na Figura 23 a seguir.

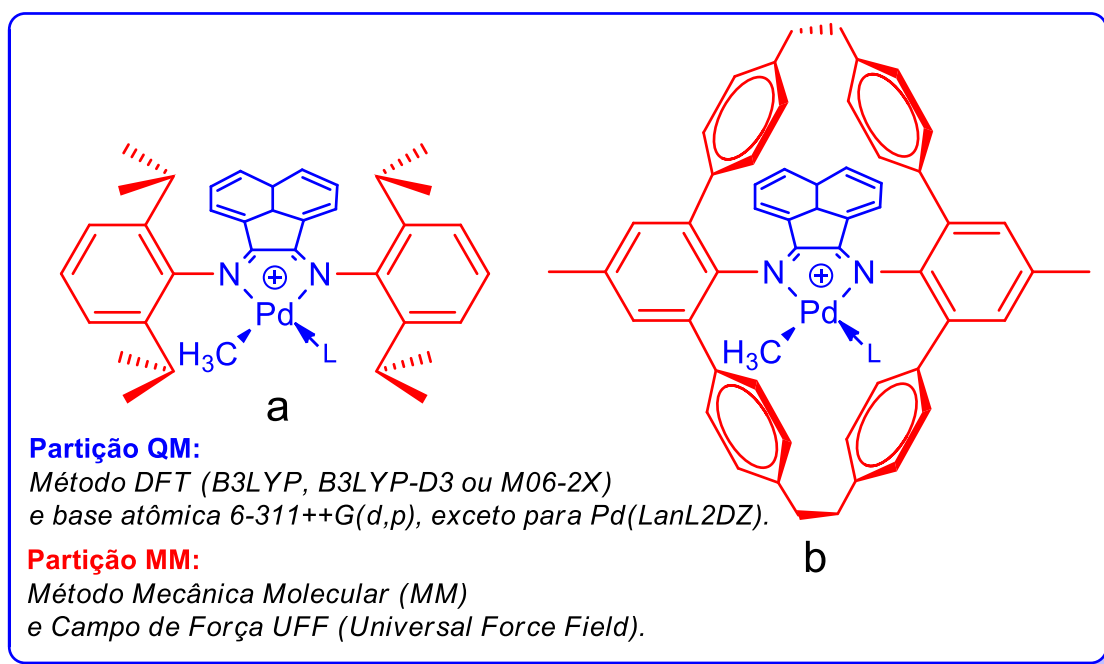


Figura 23: Particionamento QM/MM adotado para a realização do estudo de inserção de olefinas polares e não polares na ligação Pd-CH₃ presentes nos catalisadores de Brookhart e Guan aqui explorados.

A etapa inicial deste estudo consiste em determinar as observáveis termodinâmicas entalpia, entropia e energia livre com diferentes modelos DFT, comumente aplicados à sistemas catalíticos a base de paládio, para o estado de repouso e estado de transição correspondente à inserção do etileno na ligação Pd-CH₃. Em seguida foi estudado o mecanismo de inserção do metil acrilato, se ocorre por coordenação através do átomo de oxigênio ou por coordenação em faces Re ou Si do monômero polar em questão. Após a análise do mecanismo preferencial de inserção do metil acrilato, foram realizadas análises de estrutura eletrônica baseadas na Teoria

dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO) e na Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) para classificar as interações entre o centro metálico, os ligantes e o monômero inserido, desde fatores estéreos, distribuição de carga e interações do tipo agósticas. Todos os cálculos de otimização e frequência foram desenvolvidos através do programa Gaussian 09. Ademais os cálculos envolvendo QTAIM foram processados pelo pacote AIMAll e as explorações e visualizações espaciais das geometrias e propriedade atribuídas a molécula foram realizadas por meio dos programas ChemDraw Ultra 12.0 e ChemCraft 1.8. Os cálculos estatísticos foram efetuados mediante a plataforma MathCad.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa sessão, são avaliadas as possíveis formas e qual delas é a mais provável de ocorrer a incorporação do metil acrilato na ligação Pd-CH₃ nos complexos N,N- α -diimínicos compostos pelas estruturas catalíticas de Brookhart¹ e Guan³. A avaliação mecanística da incorporação do monômero polar ao catalisador de paládio será dada com base em análises estruturais, energéticas e eletrônicas, todas realizadas com as metodologias previamente descritas. Para o alicerce dos resultados em defesa dos métodos escolhidos, foram coletados dados experimentais dentro da literatura para uma boa descrição do processo.

6.1. Ensaio Metodológico

Em abril de 2007 os pesquisadores Popeney, Camacho e Guan do grupo *Natural Sciences* da Universidade da Califórnia publicaram uma pesquisa de forte impacto sobre a eficiência na incorporação de monômeros polares no processo de copolimerização entre eteno e demais monômeros polares, como o metil acrilato, utilizando catalisadores de paládio cujo ligante é do tipo ciclofano³. A eficiência foi analisada pelo grupo não no ponto de vista teórico, mas sim experimental, e os dados energéticos coletados por estes serão empregados como parâmetros de referência para os resultados teóricos obtidos nesse trabalho. A seguir a Tabela 1 é apresentada, obtida do artigo³ elaborado pelo grupo, contendo dados termodinâmicos experimentais sobre a inserção de olefinas na ligação Pd-CH₃ para os sistemas descritos na Figura 24.

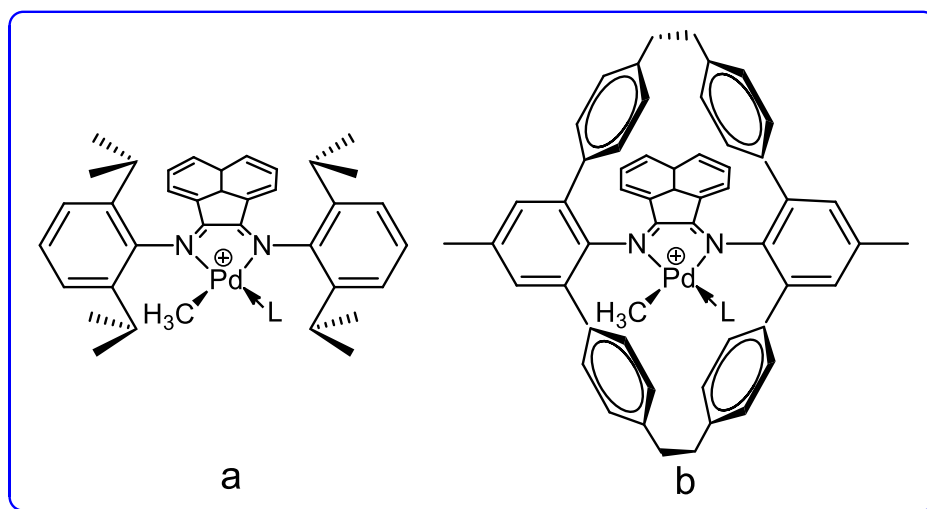


Figura 24: (a) Estrutura catalítica de Brookhart e (b) Estrutura catalítica de Guan.

Tabela 1: Dados termodinâmicos para inserção de olefina na ligação Pd-Me.³

Catalisador	Ligante L	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/mol.K)	ΔG^\ddagger (298 K, kcal/mol)
24a	Eteno	16.72±0.35	-4.60±1.44	18.14±0.56
24a	MA	14.68±0.60	-4.44±2.81	16.05±1.05
24b	Eteno	18.58±0.49	-0.89±1.92	18.58±0.77
24b	MA	16.54±0.35	+0.82±1.62	16.29±0.61

A partir dos dados termodinâmicos experimentais, é possível realizar um ensaio metodológico para avaliar qual método melhor descreve as barreiras de inserção do monômero, tanto polar quanto não-polar, nos sistemas catalíticos de Brookhart e Guan. Ao contrário da inserção do etileno, a inserção do MA depende de diversos fatores que podem variar desde a condição reacional até fatores estéreo-eletrônicos. Como para os dois sistemas catalíticos estudados a estrutura eletrônica é semelhante, propusemos arquivos de entrada para inserções do tipo 1,2 e 2,1, partindo de possíveis coordenações via faces Re ou Si (Figura 25).

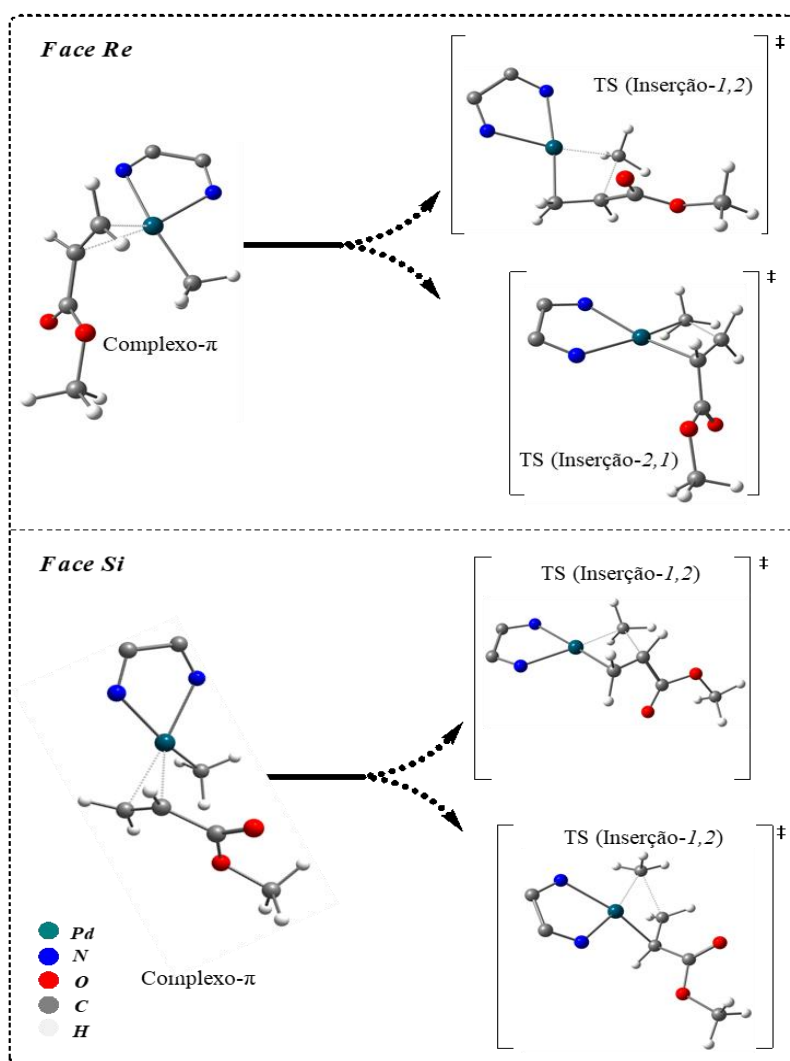


Figura 25: Esquematização da inserção de MA na ligação Pd-CH₃ admitindo complexação-p através da região olefínica. Figura obtida com o funcional B3LYP.

Uma proposta lançada é a coordenação direta pelo átomo de oxigênio da carbonila do MA, como descrito na Figura 26.

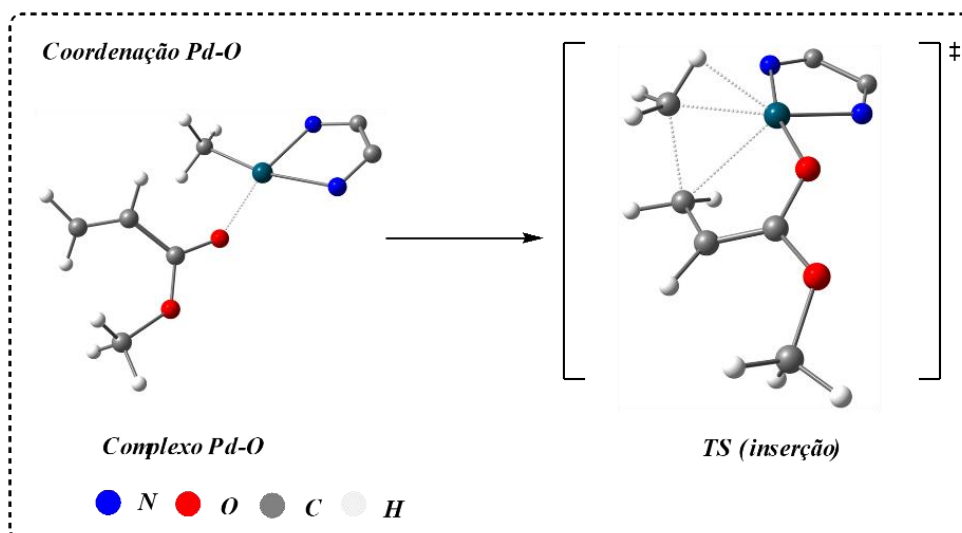


Figura 26: Esquematização da inserção de MA na ligação Pd-CH₃ admitindo complexação através do átomo de oxigênio carboxílico. Figura adaptada dos cálculos realizados através do funcional B3LYP.

Assim, mediante os três funcionais de densidade eletrônica M06-2X, B3LYP e o B3LYP com correção de forças dispersivas, mais a função de base 6-311++G(d,p) para descrição do ambiente do ligante, pode-se realizar a otimização de geometria molecular e comparar os resultados teóricos, obtidos nesse trabalho, com os experimentais, obtidos por Guan.

A partir do modelo clássico para mecanismos de polimerização com catalisadores Z-N foram construídas duas espécies catalíticas, já mencionadas, os sistemas de Brookhart e Guan. Para cada espécie foi montado o catalisador com um sítio ativo e vacante, com o monômero se aproximando, complexo π , e o seu estado de transição, com o monômero se inserindo entre a ligação Pd-CH₃, vide Figura 27.

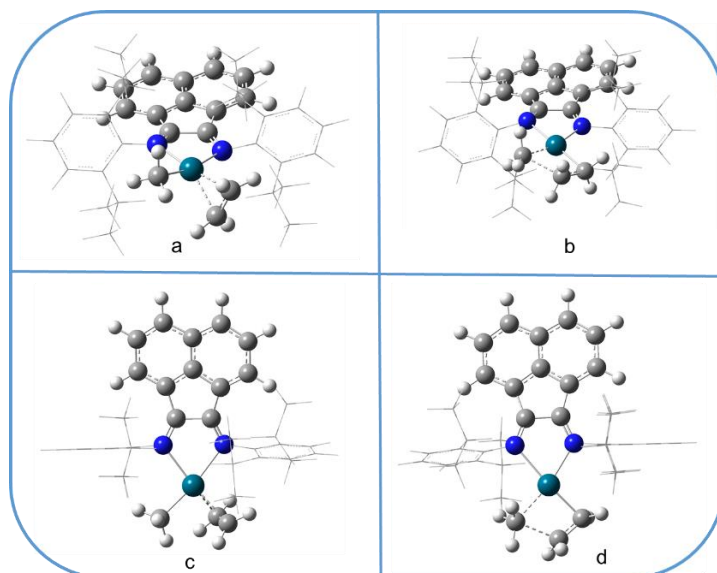


Figura 27: Estruturas otimizadas do sistema Brookhart na forma complexo- π (visão frontal, **a**, e superior, **c**) e estado de transição (visão frontal, **b**, e superior, **d**). Sistemas otimizados através da combinação B3LYP/6-311++G(d,p), com LanL2DZ para Pd. Analogamente para o sistema de Guan.

A otimização das geometrias moleculares acima, mediante cada funcional especificado, gerou uma tabela com os dados termodinâmicos teóricos para o eteno como segue abaixo:

Tabela 2: Dados termodinâmicos para inserção de eteno na ligação Pd-Me.

Catalisador	Funcional	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/mol.K)	ΔG^\ddagger (298 K, kcal/mol)
24a	M06-2X	13,204	-1,573	13,673
24a	B3LYP	15,485	-1,960	16,069
24a	B3LYP D3	15,464	-1,768	15,992
24b	M06-2X	13,962	-1,415	14,383
24b	B3LYP	-	-	-
24b	B3LYP D3	Não convergiu	-	-

Por meio dos dados experimentais retirados da literatura, nota-se que a descrição das observáveis termodinâmicas para o sistema Brookhart não é factível aplicando o funcional M06-2X, enquanto que os outros funcionais, B3LYP e B3LYP D3, geraram resultados melhores e mais próximos dos valores de ΔH^\ddagger e ΔG^\ddagger principalmente. Ao mesmo tempo, é possível notar que o funcional B3LYP se destaca na descrição da inserção do eteno na ligação Pd-CH₃ para o sistema 24a, colocando-o como um bom candidato na descrição deste mesmo processo envolvendo o sistema 24b.

Para corroborar a metodologia que indica ser a mais satisfatória na descrição da inserção do monômero na ligação Pd-CH₃ e, com isso, definir qual é o provável mecanismo de inserção do MA, foi repetido o procedimento anterior de ensaio metodológico com os mesmos funcionais; dessa vez, foram admitidas as coordenações através das faces *Re* e *Si* da região olefínica do

MA. As observáveis termodinâmicas para a barreira de ativação envolvendo a inserção de MA estão compiladas na Tabela 3.

Tabela 3: Dados termodinâmicos para inserção de MA na ligação Pd-Me.

Catalisador	Face	Inserção	Funcional	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/mol.K)	ΔG^\ddagger (298 K, kcal/mol)
24a	Re	1,2	M06-2X	11,466	-3,988	12,654
24a	Re	1,2	B3LYP	13,615	-5,376	15,218
24a	Re	1,2	B3LYP 3D	13,613	-5,364	15,212
24a	Re	2,1	M06-2X	9,421	-6,921	11,484
24a	Re	2,1	B3LYP	10,450	-10,645	13,624
24a	Re	2,1	B3LYP 3D	10,450	-10,638	13,622
24a	Si	1,2	M06-2X	-	-	-
24a	Si	1,2	B3LYP	14,558	+0,527	14,401
24a	Si	1,2	B3LYP 3D	14,560	+0,523	14,403
24a	Si	2,1	M06-2X	-	-	-
24a	Si	2,1	B3LYP	10,897	-6,674	12,887
24a	Si	2,1	B3LYP 3D	10,899	-6,677	12,889
24b	Re	1,2	M06-2X	16,395	-3,817	17,533
24b	Re	1,2	B3LYP	18,932	-2,630	19,716
24b	Re	1,2	B3LYP 3D	18,930	-2,627	19,713
24b	Re	2,1	M06-2X	13,826	-5,043	15,330
24b	Re	2,1	B3LYP	15,261	-5,379	16,864
24b	Re	2,1	B3LYP 3D	15,260	-5,377	16,863
24b	Si	1,2	M06-2X	6,267	-0,862	6,524
24b	Si	1,2	B3LYP	8,533	+1,517	8,081
24b	Si	1,2	B3LYP 3D	8,533	+1,518	8,080
24b	Si	2,1	M06-2X	18,770	-4,723	20,178
24b	Si	2,1	B3LYP	19,851	-1,427	20,277
24b	Si	2,1	B3LYP 3D	19,851	-1,426	20,276

Esta etapa do estudo indica que o funcional que mais se aproximou dos dados experimentalmente expostos por Guan e colaboradores foi o B3LYP. Nota-se que a preferência de inserção, analisando apenas as barreiras, seria a *Si-1,2* ou *Re-1,2* para o sistema Brookhart. Para o sistema catalítico de Guan, a preferência se dá via inserção *Re-2,1*. A outra possibilidade de coordenação a ser estudada envolve coordenação direta entre o átomo de paládio e o oxigênio carboxílico, formando um complexo σ .

6.2. Mecânica da captura e inserção

A coordenação por meio do heteroátomo também demonstra ser possível e, no caso do MA, ele coordena-se pelo oxigênio proveniente do grupo acila. Porém, estudos revelam que complexos formados dessa forma, complexos σ , sofrem competição com os complexos π . Essa preferência é influenciada justamente pela deficiência de elétrons do centro metálico, isto é, quanto mais deficiente o metal for, mais fraca é a retrodoação do metal para o fragmento C=C π^* , conseqüentemente, maior a chance da olefina se coordenar pelo oxigênio. No entanto, se o centro metálico for rico em elétrons, o contrário ocorre e a ligação pela dupla se dá de forma forte e estável. Os sistemas catalíticos de Brookhart e Guan em estudo envolvem complexos de

paládio II, complexos quadrados planares do tipo d^8 , em que há um centro metálico não tão deficiente em elétrons e cuja maciez indica favorecimento de complexos do tipo π , diferentemente dos metais níquel e os demais do grupo 4 utilizados por gerações passadas de catalisadores Z-N que apresentam maior eletrofilia. No entanto, não há como afirmar, de forma definitiva, que o paládio não estabelecerá uma ligação estável com o oxigênio; pois ao analisar a estrutura eletrônica do metil acrilato, verifica-se que a presença do grupo eletroreceptor acila conjugado a ligação dupla gera um efeito sobre a mesma. Isto corrobora a probabilidade de ocorrer a inserção a partir das formas clássicas mas, também especula-se a coordenação pelo oxigênio, dado que o fragmento metil se ligaria necessariamente ao carbono 1, mais eletrofílico⁴⁵. Classicamente, poder-se-ia compreender a deslocalização eletrônica no MA como descrito na Figura 28.

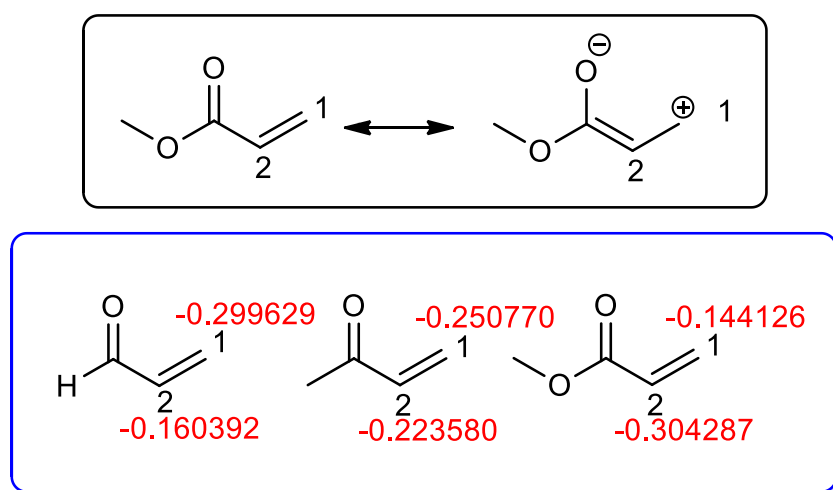


Figura 28: Distribuição de carga em fragmentos vinílicos.

A análise da distribuição de carga para diferentes olefinas polares terminais, Figura 28, indica que o monômero de MA, por apresentar um sistema conjugado com o grupo acila, ademais a presença do efeito indutivo proveniente do grupo tipo éster, agrega caráter de maciez à olefina podendo estabelecer uma ligação um pouco mais favorável com o Pd(II). A coordenação pelo oxigênio é considerada, pois, os estados de transição dos complexos descritos anteriormente, os complexos π , formam anéis de quatro membros gerando tensão anelar frente ao complexo σ que estabelecerá um sistema típico de reações eletrocíclicas que formam anéis de 5 a 6 membros. Estes são quimicamente mais favoráveis no que tange a estabilidade da estrutura. Na figura abaixo, encontra-se o mecanismo hipotético para uma inserção do MA via coordenação pelo oxigênio e os complexos que foram modelados para otimização geométrica, o complexo 1c como estado de repouso, complexo σ , e o complexo 1cTS para o estado de transição:

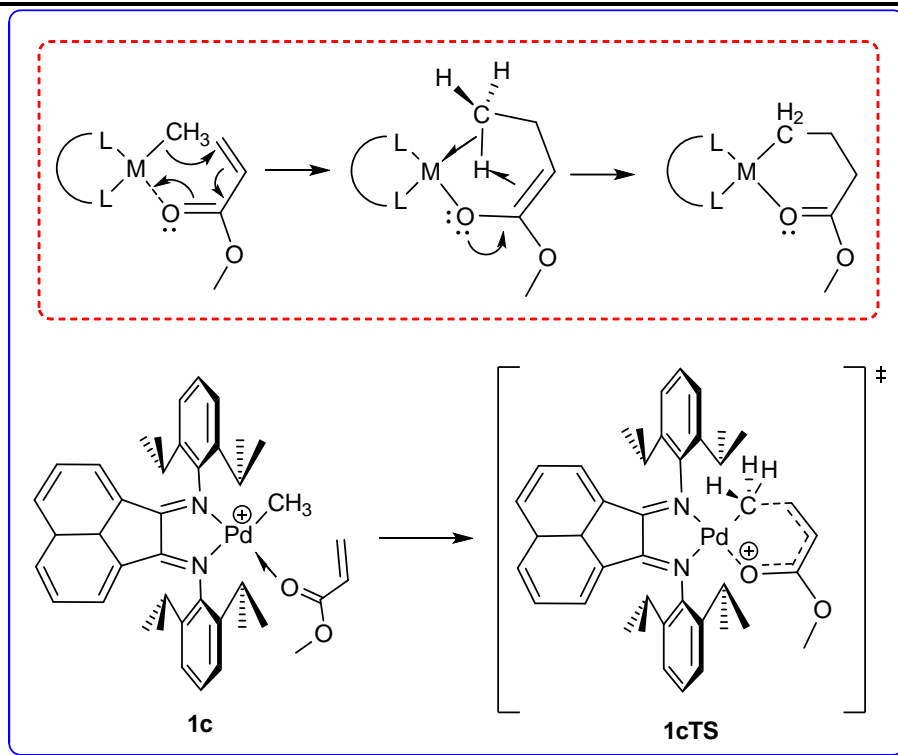


Figura 29: Modelo hipotético de inserção do MA para coordenação pelo heteroátomo na estrutura catalítica de Brookhart (analogamente para Guan).

Tabela 4: Dados termodinâmicos para inserção de MA na ligação Pd-Me via coordenação pelo oxigênio.

Catalisador	Funcional	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/mol.K)	ΔG^\ddagger (298 K, kcal/mol)
24a	B3LYP	38,72	-10,27	41,78

A partir dos dados termodinâmicos teóricos obtidos para a estrutura de Brookhart, pode-se verificar que, considerando a energia livre de ativação (ΔG^\ddagger), a barreira é muito elevada para que a reação ocorra através de um estado de transição cujo estado de repouso antecessor seja um complexo sigma. No entanto, cabe salientar que uma análise individual da energia somente do complexo σ não é suficiente para concluir o impedimento do curso de uma reação, uma vez que atingiu um valor menor que o do complexo π . Para isso, foram realizadas análises estatísticas considerando um universo reacional onde todas as possibilidades devam ser computadas. No tópico seguinte, serão explorados os aspectos estatísticos para a reação estudada.

6.3. Aspectos estatísticos da captura e inserção de olefinas

Para este tópico usamos o modelo clássico de Boltzmann descrito pela equação:

$$p_i = \frac{e^{\left(\frac{-E_i}{RT}\right)}}{\sum_{i=1}^n e^{\left(\frac{-E_i}{RT}\right)}} \quad (55)$$

em que p_i é a população de espécies com um estado i em um sistema com n estados possíveis. A quantidade E_i é a métrica de descrição do respectivo estado i , T a temperatura do sistema e R a constante universal dos gases. Neste caso especial, nosso objetivo é verificar, em termos termodinâmicos (em especial em termos de ΔG^\ddagger) quais espécies são preferencialmente geradas. Dessa forma, foram analisados inicialmente os complexos- π (estados de repouso) Re e Si e o complexo σ , ambos para o sistema 24a.

Tabela 5: Distribuição de Boltzmann para as possíveis formas de complexação da olefina ao complexo de Brookhart.

Sistema	Forma de Coordenação	População (%)
24a	Re	33.0
24a	Si	10.7
24a	M-O (complexo- σ)	56.3

De acordo com a descrição estatística da Tabela 5, a maior probabilidade de ocorrência é de complexos do tipo M-O (complexo- σ).

Realizando uma distribuição semelhante para as etapas de inserção, temos os valores expostos na Tabela 6:

Tabela 6: Distribuição de Boltzmann para possibilidades de inserção.

Sistema	Forma de Coordenação	População (p_i , %)
24a	Re 1,2	2.10
24a	Re 2,1	30.90
24a	Si 1,2	0.77
24a	Si 2,1	9.93
24a	M-O (TS via complexo- σ)	56.30

Assim, seria esperado (i) um polímero com morfologia e estereoquímica diferente da conhecida experimentalmente e (ii) uma barreira de ativação superior que a detectada experimentalmente. Fazendo uma média aritmética ponderada para ΔG^\ddagger , usando a equação:

$$\Delta \bar{G}^\ddagger = \sum_i^n [(\Delta G_i^\ddagger \times p_i) / 100] \quad (56)$$

Concluímos que a energia livre média de transição seria de $+29.44 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Tal análise apontaria uma barreira energética, $12.34 \text{ kcal.mol}^{-1}$ acima do experimentalmente observado.

Ao mesmo tempo, podemos notar que a barreira de inserção passando pelo complexo- σ seria proibitiva em condições descritas. Assim, realizamos um procedimento semelhante ao anterior, porém desconsiderando o estado de transição antecedido pelo complexo- σ , como descrito nas Tabelas 7 e 8:

Tabela 7: Distribuição de Boltzmann para as possíveis formas de complexação da olefina ao complexo de Brookhart.

Sistema	Forma de Coordenação	População (%)
24a	Re	75.5
24a	Si	24.5

Tabela 8: Distribuição de Boltzmann para possibilidades de inserção excluindo o complexo- σ .

Sistema	Forma de Coordenação	População (p_i , %)
24a	Re 1,2	4.79
24a	Re 2,1	70.71
24a	Si 1,2	1.76
24a	Si 2,1	22.74

Com estes dados, pode-se notar que o universo de 75.5% de coordenações em face Re, 70,71% das espécies poderiam passar por uma etapa de inserção do tipo Re-2,1 e 4.79% Re-1,2. Fazendo uma análise semelhante, chegaríamos a conclusão de que para espécies que passam por coordenação em face Si (24.5%), 22.74% das espécies poderiam passar por uma etapa de inserção do tipo Si-2,1 e 1.76% Si-1,2. Mediante esta análise, a energia livre média de transição é $\Delta G^\ddagger = +13,55 \text{ kcal.mol}^{-1}$, cerca de 1,45 kcal.mol^{-1} menor do que o valor experimental.

Análises semelhantes foram desenvolvidas para o sistema Guan (complexo 24b). Todos os dados foram distribuídos nas tabelas 9 e 10:

Tabela 9: Distribuição de Boltzmann para as possíveis formas de complexação da olefina ao complexo de Guan.

Sistema	Forma de Coordenação	População (%)
24b	Re	83.13
24b	Si	16.87

Tabela 10: Distribuição de Boltzmann para possibilidades de inserção.

Sistema	Forma de Coordenação	População (p_i , %)
24b	Re 1,2	0.67
24b	Re 2,1	82.46
24b	Si 1,2	16.87
24b	Si 2,1	0.00

Com estes dados, pode-se notar que o universo de 83.13% de coordenações em face Re, 82.46% das espécies poderiam passar por uma etapa de inserção do tipo Re-2,1 e 0.67% Re-1,2. Fazendo uma análise semelhante, chegaríamos a conclusão de que para espécies que

passam por coordenação em face Si (16.87%), todas das espécies poderiam passar por uma etapa de inserção do tipo Si-1,2. E para o complexo de Guan, a barreira de ativação média é $\Delta G^\ddagger = +15,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$, apenas $0,28 \text{ kcal.mol}^{-1}$ menor do que o detectado experimentalmente.

6.4. Análise Eletrônica do Processo de Coordenação

Inicialmente foram realizados cálculos de índices tricêntricos pelo modelo de Mayer⁴⁶, cuja equação geral pode ser descrita como:

$$I_{ABC} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \sum_{c \in C} [(\mathbf{PS})_{ab}(\mathbf{PS})_{bc}(\mathbf{PS})_{ca}] \quad (57)$$

onde \mathbf{P} é a matriz população e \mathbf{S} a matriz sobreposição, \mathbf{A} , \mathbf{B} e \mathbf{C} os átomos envolvidos na ligação e \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} o coeficientes de polarização. Esta análise permite saber quão forte é a interação entre a olefina e o centro metálico. Assim, os resultados obtidos para todos os complexos estudados foram inseridos na Tabela 11, pela análise da Figura 30:

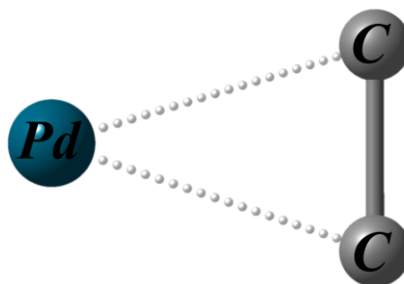


Figura 30: Átomos envolvidos na ligação multicêntrica do fragmento olefínico com o centro metálico.

Tabela 11: Índices Multicêntricos para os complexos 24a e 24b contendo olefinas não polares e polares.

Sistema	Olefina	Índice, I_{Pd-C-C}
24a	Eteno	0.226
24a	MA (Re)	0.182
24a	MA (Si)	0.214
24b	Eteno	0.244
24b	MA (Re)	0.066
24b	MA (Si)	0.214

Como é possível observar, para os dois complexos (24a e 24b) as coordenações são sempre mais efetivas quando a olefina envolvida é eteno. Quando o monômero é o MA, nota-se uma coordenação sempre mais forte pela face Si; como resultado, as barreiras energéticas para os complexos com maiores índices de ligação deveriam ser as maiores.

Em termos de Orbitais Naturais de Ligação (NBO), espera-se que compensações energéticas ocorridas pelas complexações sejam observadas. Com esta perspectiva, foram realizados cálculos NBO para quantificar a estabilização eletrônica resultante da complexação do fragmento olefínico com o centro metálico. As Figuras 31 a 36 expõem os diagramas de orbitais para os sistemas Brookhart e Guan:

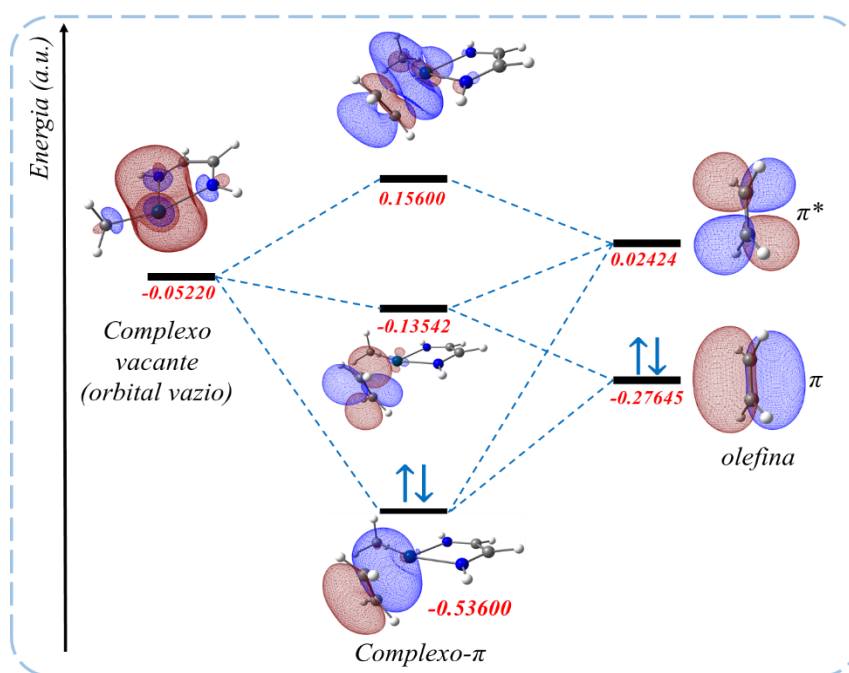


Figura 31: Orbitais naturais de ligação, para o complexo 24a envolvidos na complexação do eteno com o centro metálico.

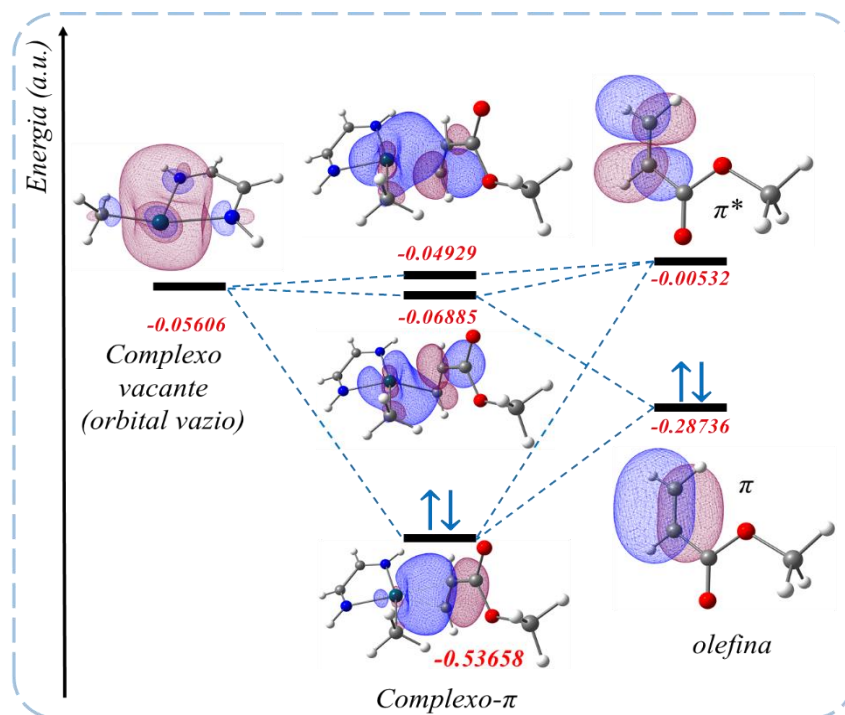


Figura 32: Orbitais naturais de ligação, para o complexo 24a envolvidos na complexação do MA via face Re com o centro metálico.

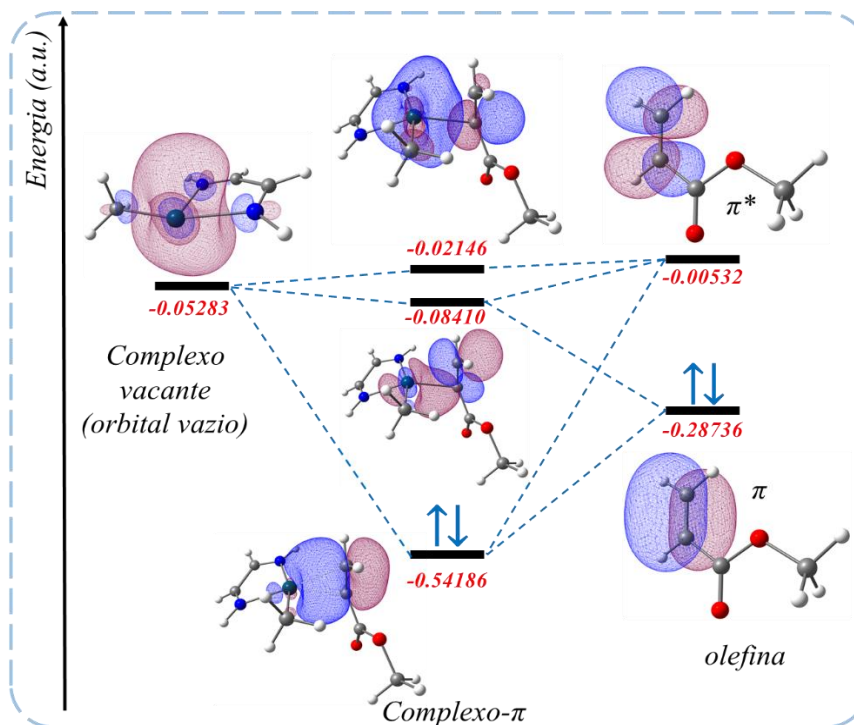


Figura 33: Orbitais naturais de ligação, para o complexo 24a envolvidos na complexação do MA via face Si com o centro metálico.

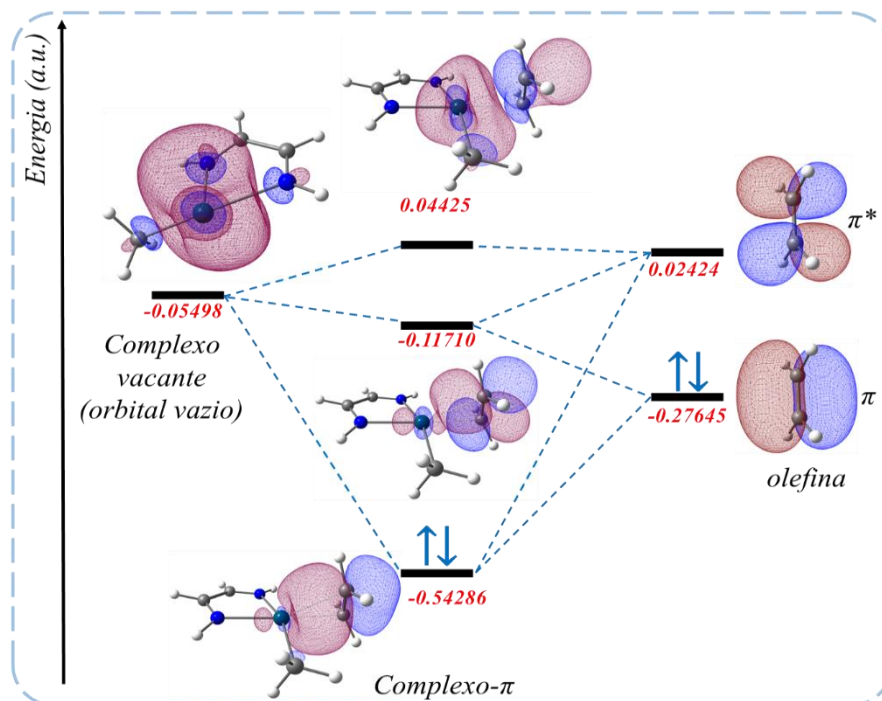


Figura 34: Orbitais naturais de ligação, para o complexo 24b envolvidos na complexação do eteno com o centro metálico.

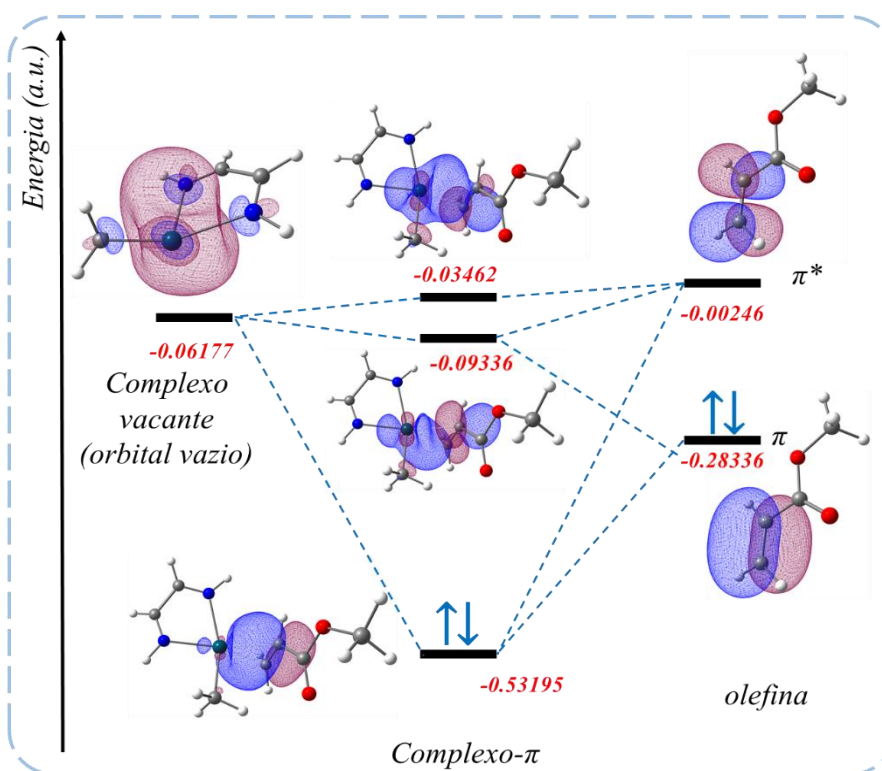


Figura 35: Orbitais naturais de ligação, para o complexo 24b envolvidos na complexação do MA via face Re com o centro metálico.

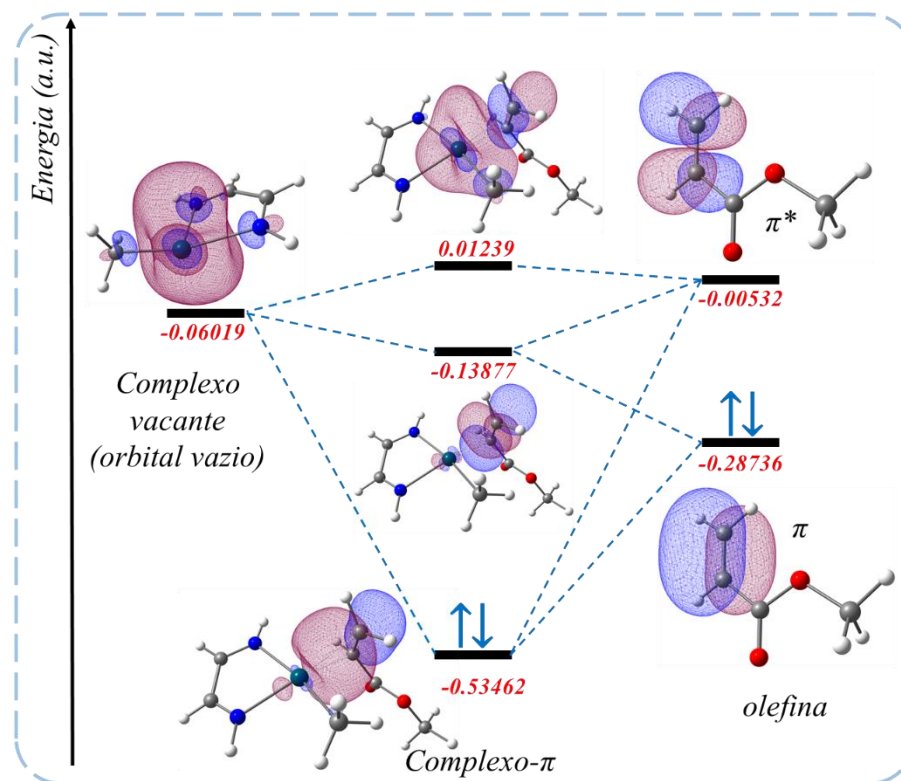


Figura 36: Orbitais naturais de ligação, para o complexo 24b envolvidos na complexação do MA via face Si com o centro metálico.

Nota-se que os níveis de separação entre os orbitais ligante e anti-ligante (“LUMO+1”) se relacionam com os índices de ligação de modo que os sistemas que apresentam maiores separações entre estes orbitais, maiores os índices tricêntricos para as coordenações. Além disso, é possível notar que a diferença energética, entre o orbital ligante da olefina (HOMO) e o orbital antiligante do complexo vacante, é maior para coordenação via face Si, conseqüentemente, a barreira de ativação também deve ser maior.

Para finalizar, foram realizadas análises baseadas na Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM), a fim de se verificar topologicamente a forma como a densidade eletrônica se distribui nos complexos- π em função da polaridade do monômero. Os dados obtidos foram organizados na Tabela 12, obedecendo a enumeração da Figura 37:

Tabela 12: Dados topológicos para os complexos 24a e 24b contendo olefinas não polares e polares. Ponto crítico (BCP), densidade eletrônica (ρ), laplaciana de densidade eletrônica ($\nabla^2\rho$), elipticidade (ϵ) e densidade de energia potencial (V).

Complexo	BCP	ρ (e/a ³)	$\nabla^2\rho$ (e/a ⁵)	ϵ	V (hartree.e/a ³)
24a (eteno)	C1-C2	0,3175470	-0,8969600	0,2259450	-0,4481930
	Pd-C1	0,0791660	0,2066120	5,2826340	-0,0949050
	Pd-C2	0,0798370	0,1967430	2,7453420	-0,0944170
	Pd-C3	0,1254030	0,0576630	0,0165890	-0,1338040
24a (MA Re)	C1-C2	0,3162480	-0,8880440	0,2175530	-0,4425460
	Pd-C1	-----	-----	-----	-----
	Pd-C2	0,0778000	0,1760350	1,3142650	-0,0890880
	Pd-C3	0,1248090	0,0498540	0,0189030	-0,1317850
24a (MA Si)	C1-C2	0,3167070	-0,8897820	0,2226360	-0,4455470
	Pd-C1	0,0766610	0,2137340	18,0095500	-0,0931870
	Pd-C2	0,0781330	0,1902450	2,0332190	-0,0917580
	Pd-C3	0,1247820	0,0517130	0,0196230	-0,1321160
24b (eteno)	C1-C2	0,3182730	-0,9004980	0,2288520	-0,4506710
	Pd-C1	-----	-----	-----	-----
	Pd-C2	0,1242720	0,0532290	0,0151730	-0,1315750
	Pd-C3	0,0787230	0,1921050	2,4122850	-0,0924080
24b (MA Re)	C1-C2	0,3186050	-0,9040660	0,2182790	-0,4487860
	Pd-C1	-----	-----	-----	-----
	Pd-C2	0,0753080	0,1826980	1,8276240	-0,0867390
	Pd-C3	0,1241700	0,0430110	0,0204920	-0,1303420
24b (MA Si)	C1-C2	0,3202190	-0,9112740	0,2233960	-0,4554560
	Pd-C1	0,0721090	0,1971860	6,6879030	-0,0848190
	Pd-C2	0,0724660	0,1901590	3,6274920	-0,0840280
	Pd-C3	0,1212890	0,0461180	0,0248520	-0,1253910

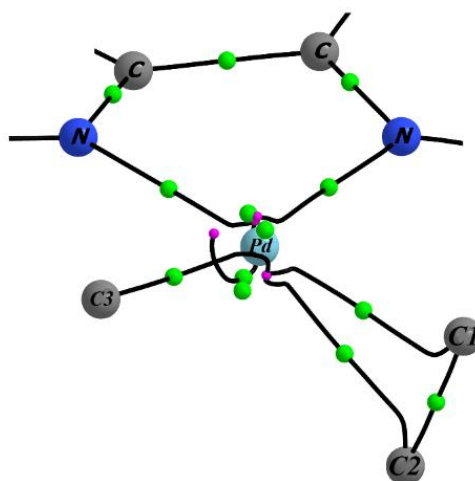


Figura 37: Distribuição dos pontos críticos para complexos diimínicos na região do sítio ativo do catalisador.

Como podemos notar, os pontos críticos de ligação Pd-C1 e Pd-C2, em geral, apresentaram valores elevados de elipticidade; o que indica alta deslocalização eletrônica. As laplacianas de densidade eletrônica indicam baixa interação entre olefinas e centro metálico para o complexo 24b. Isto é um reflexo das interações repulsivas entre a olefina e o sistema ligante,

que apresenta maior impedimento estérico frente a configuração 24a. Comparando os complexos 24a-eteno e 24b-eteno, notamos interações eletronicamente mais fortes para o sistema Guan. Ao mesmo tempo, notamos que há regiões não conectadas topologicamente, como por exemplo ausências de caminhos de ligação entre os átomos de carbono e de paládio nos complexos 24a-Re, 24b-eteno e 24b-Re. Estas ausências apontam enfraquecimentos em zonas específicas destes complexos.

7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os estudos iniciais foram alicerçados nos dados termodinâmicos experimentais obtidos por Guan e, a partir destes, foi possível realizar um ensaio metodológico para a descrição teórica das estruturas catalíticas de Brookhart e Guan. Percebe-se, a priori, que o funcional B3LYP apresentou melhor acurácia na descrição da inserção de eteno na ligação Pd-CH₃ e, a posteriori, a escolha deste funcional para descrição dos ensaios envolvendo a inserção de MA também resultou em dados condizentes com os valores experimentais, vide Tabelas 1,2 e 3.

A formação de um complexo do tipo σ , pela coordenação através do heteroátomo de oxigênio, mostrou ser viável mediante a possibilidade do estabelecimento de um estado de transição de seis membros, e pelos dados teóricos a formação de um complexo σ é mais provável que um complexo π (descrito na Figura 26 e suportado pelas Figuras 28 e 29). Todavia os cálculos demonstram não ser a rota preferencial de coordenação do fragmento polar, do ponto de vista cinético, uma vez que a barreira de ativação é muito maior e diverge da detectada experimentalmente, vide Tabelas 1, 4 e 5.

Ao analisar os dados das barreiras de ativação dos complexos π verifica-se que as barreiras energéticas de menor valor e mais próximas dos valores experimentais são mediante coordenação Re e Si ambas com inserção 1,2 para o complexo 24a, e coordenação Re com inserção 2,1 para o complexo 24b. No entanto, uma análise individual das energias dos estados de repouso indica que a complexação se dá mais facilmente via face Re para ambos os complexos (24a e 24b) e, a partir disso, como as barreiras energéticas obtêm valores muito próximos aos anteriores esta é a face majoritária e, por ela, a inserção 2,1 é predominante, confirmando a conjectura anterior para o complexo de Guan e demonstrando do ponto de vista termodinâmico e estatístico, o porquê do complexo de Brookhart não seguir pela face Si e inserção 1,2.

Em conjunto, o estudo dos aspectos topológicos e propriedades eletrônicas dos complexos mostram que mesmo havendo uma forte coordenação pela face Si, Tabela 11, a barreira energética entre orbital ligante e antiligante é maior quando comparada com a face enantiomérica Re, como pode ser visto nas Figuras 31 a 36.

8. BIBLIOGRAFIA

1. Johnson, L. K.; Mecking, S.; Brookhart, M., Copolymerization of Ethylene and Propylene with Functionalized Vinyl Monomers by Palladium(II) Catalysts. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118* (1), 267-268.
2. Nakamura, A.; Ito, S.; Nozaki, K., Coordination–insertion copolymerization of fundamental polar monomers. *Chemical Reviews* **2009**, *109* (11), 5215-5244.
3. Popeney, C. S.; Camacho, D. H.; Guan, Z., Efficient incorporation of polar comonomers in copolymerizations with ethylene using a cyclophane-based Pd (II) α -diimine catalyst. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (33), 10062-10063.
4. Guan, Z.; Cotts, P.; McCord, E.; McLain, S., Chain walking: a new strategy to control polymer topology. *Science* **1999**, *283* (5410), 2059-2062.
5. Huang, J.; Rempel, G., Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerization: mechanistic insights from metallocene systems. *Progress in Polymer Science* **1995**, *20* (3), 459-526.
6. Kaminsky, W., Highly active metallocene catalysts for olefin polymerization. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1998**, (9), 1413-1418.
7. Xu, J.-T.; Wang, Q.; Wu, F.; Fan, Z.-Q., Polymerization of vinyl chloride catalyzed by a titanium complex with an anionic oxygen tripod ligand. *European polymer journal* **2005**, *41* (1), 115-120.
8. Skupov, K. M.; Hobbs, J.; Marella, P.; Conner, D.; Golisz, S.; Goodall, B. L.; Claverie, J. P., Kinetic and mechanistic aspects of ethylene and acrylates catalytic copolymerization in solution and in emulsion. *Macromolecules* **2009**, *42* (18), 6953-6963.
9. Costa, T. H.; Costa, M. A.; de Santa Maria, L. C.; Coutinho, F. M.; Pires, N. M., Síntese de catalisadores Ziegler-Natta: algumas rotas e suas dificuldades. *Química Nova* **1997**, *20* (1), 93.
10. Soga, K.; Shiono, T., Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerizations. *Progress in Polymer Science* **1997**, *22* (7), 1503-1546.
11. Popeney, C. S.; Guan, Z., Effect of ligand electronics on the stability and chain transfer rates of substituted Pd (II) α -diimine catalysts (1). *Macromolecules* **2010**, *43* (9), 4091-4097.
12. Ferreira, D. A. C., Análise químico-computacional de sistemas catalíticos a base de paládio contendo ligantes do tipo Brookhart-Guan modificados. **2008**.
13. Brookhart, M.; Green, M. L.; Parkin, G., Agostic interactions in transition metal compounds. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2007**, *104* (17), 6908.
14. Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F., Selectivity in propene polymerization with metallocene catalysts. *Chemical Reviews* **2000**, *100* (4), 1253-1346.
15. Grubbs, R. H.; Coates, G. W., α -Agostic interactions and olefin insertion in metallocene polymerization catalysts. *Accounts of chemical research* **1996**, *29* (2), 85-93.

16. Tempel, D. J.; Johnson, L. K.; Huff, R. L.; White, P. S.; Brookhart, M., Mechanistic Studies of Pd (II)- α -Diimine-Catalyzed Olefin Polymerizations¹. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122 (28), 6686-6700.
17. Schrödinger, E., An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical Review* **1926**, 28 (6), 1049.
18. Alcacer, L., *Introdução A Mecânica Quântica: COM APLICAÇÕES A QUÍMICA COMPUTACIONAL MODERNA*. LIVRARIA DA FÍSICA.
19. Szabo, A.; Ostlund, N. S., *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation: 2012.
20. Ramachandran, K.; Deepa, G.; Namboori, K., *Computational chemistry and molecular modeling: principles and applications*. Springer Science & Business Media: 2008.
21. Hohenberg, P.; Kohn, W., Inhomogeneous electron gas. *Physical Review* **1964**, 136 (3B), B864.
22. Kohn, W.; Sham, L. J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review* **1965**, 140 (4A), A1133.
23. Pedroza, A. C., Teoria do funcional da densidade uma possível solução para o problema de muitos elétrons da mecânica quântica. *Physicae Organum: Revista dos Estudantes de Física da Universidade de Brasília* **2016**, 2 (1).
24. Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M., Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics* **1980**, 58 (8), 1200-1211.
25. Perdew, J. P.; Wang, Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B* **1992**, 45 (23), 13244.
26. Cole, L. A.; Perdew, J., Calculated electron affinities of the elements. *Physical Review A* **1982**, 25 (3), 1265.
27. Perdew, J. P.; Zunger, A., Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B* **1981**, 23 (10), 5048.
28. Morgon, N. H.; Coutinho, K., *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. Editora Livraria da Física: 2007.
29. Perdew, J. P., Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B* **1986**, 33 (12), 8822.
30. Becke, A. D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A* **1988**, 38 (6), 3098.
31. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* **1988**, 37 (2), 785.
32. Dapprich, S.; Komáromi, I.; Byun, K. S.; Morokuma, K.; Frisch, M. J., A new ONIOM implementation in Gaussian98. Part I. The calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives¹. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1999**, 461, 1-21.

33. Vreven, T.; Byun, K. S.; Komáromi, I.; Dapprich, S.; Montgomery Jr, J. A.; Morokuma, K.; Frisch, M. J., Combining quantum mechanics methods with molecular mechanics methods in ONIOM. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2006**, 2 (3), 815-826.
34. Ananikov, V. P.; Musaev, D. G.; Morokuma, K., Real size of ligands, reactants and catalysts: Studies of structure, reactivity and selectivity by ONIOM and other hybrid computational approaches. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2010**, 324 (1), 104-119.
35. Chung, L. W.; Sameera, W. M. C.; Ramozzi, R.; Page, A. J.; Hatanaka, M.; Petrova, G. P.; Harris, T. V.; Li, X.; Ke, Z.; Liu, F.; Li, H.-B.; Ding, L.; Morokuma, K., The ONIOM Method and Its Applications. *Chemical Reviews* **2015**, 115 (12), 5678-5796.
36. Svensson, M.; Humbel, S.; Froese, R. D. J.; Matsubara, T.; Sieber, S.; Morokuma, K., ONIOM: A Multilayered Integrated MO + MM Method for Geometry Optimizations and Single Point Energy Predictions. A Test for Diels–Alder Reactions and Pt(P(t-Bu)₃)₂ + H₂ Oxidative Addition. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100 (50), 19357-19363.
37. Bader, R. F., *Atoms in molecules*. Wiley Online Library: 1990.
38. Bader, R. F. W., A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 893-928.
39. Bader, R. F. W., *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Clarendon Press: 1994.
40. Bader, R. F., A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chemical Reviews* **1991**, 91 (5), 893-928.
41. Bushmarinov, I. S.; Lyssenko, K. A.; Antipin, M. Y. e., Atomic energy in the 'Atoms in Molecules' theory and its use for solving chemical problems. *Russian Chemical Reviews* **2009**, 78 (4), 283-302.
42. Weinhold, F.; Landis, C. R., Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts. *Chemistry Education Research and Practice* **2001**, 2 (2), 91-104.
43. Glendening, E. D.; Landis, C. R.; Weinhold, F., Natural bond orbital methods. *Wiley interdisciplinary reviews: computational molecular science* **2012**, 2 (1), 1-42.
44. Sperger, T.; Sanhueza, I. A.; Kalvet, I.; Schoenebeck, F., Computational studies of synthetically relevant homogeneous organometallic catalysis involving Ni, Pd, Ir, and Rh: an overview of commonly employed DFT methods and mechanistic insights. *Chemical Reviews* **2015**, 115 (17), 9532-9586.
45. Carey, F. A.; Sundberg, R. J., *Advanced organic chemistry: part A: structure and mechanisms*. Springer Science & Business Media: 2007.
46. Ponec, R.; Mayer, I., Investigation of some properties of multicenter bond indices. *The Journal of Physical Chemistry A* **1997**, 101 (9), 1738-1741.