



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

VINÍCIUS ESTEVES TEIXEIRA

**ESTUDO TEÓRICO DFT DO MECANISMO DE INSERÇÃO DE ETILENO
POR CATALISADORES DO TIPO FERRO BIS-IMINO PIRIDINA E NÍQUEL
 α -DIIMINA**

Dissertação de mestrado

Porto Alegre, 2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

VINÍCIUS ESTEVES TEIXEIRA

**ESTUDO TEÓRICO DFT DO MECANISMO DE INSERÇÃO DE ETILENO
POR CATALISADORES DO TIPO FERRO BIS-IMINO PIRIDINA E NÍQUEL
 α -DIIMINA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de mestre em Química

Prof. Dr. Paolo Roberto Livotto
Orientador

Porto Alegre, 2014

The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble. It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of the main features of complex atomic systems without too much computation.

Paul Dirac

*Dedico esta dissertação a minha
querida esposa, companheira de
todas as horas e todos os tempos
Marisol Westphal.
A gente ainda nem começou!*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Dr. Paolo Roberto Livotto pelos numerosos ensinamentos, pela grande paciência e amizade demonstrada por todo o curso de mestrado.

A professora Dr. Irene Teresinha Santos Garcia pelas dicas e conselhos sempre valiosos e também por toda ajuda que tem dado desde os tempos longínquos da graduação na UFPEL.

Ao professor Dr. Dimitrios Samios por ser fonte de inspiração aos seus alunos.

Aos professores Dr. Henri Stephan Schrekker e Dr. Eduardo Fischli Laschuk por terem participado do exame de qualificação e contribuído para o aprimoramento da dissertação.

Aos professores que dispuseram de seu tempo para participar da banca.

A UFRGS por proporcionar a mim e tantos outros o conhecimento que o mundo carece.

Ao CAPES pelo apoio financeiro.

Aos colegas do Grupo de Química Teórica Tiago Espinosa de Oliveira, Luis André Baptista dos Santos e Vanessa Petry do Canto pela preciosa troca de informações.

Aos colegas Eliane Lazzari e Diego Soares de Moura pela amizade que perdura desde os tempos de UFPEL.

Ao glorioso colega Marcius Andrei Ullmann por ser tão maluco quanto eu.

Aos meus familiares e amigos pelo apoio e palavras de incentivo.

Ao meu pai e minha mãe que têm me apoiado incondicionalmente.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE ESQUEMAS	X
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XIII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1. INTRODUÇÃO	01
1.1. POLÍMEROS	01
1.2. CATALISADORES DE BROOKHART-GIBSON	03
1.3. TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE	05
1.4. OBJETIVOS	07
1.4.1. Objetivos gerais	07
1.4.2. Objetivos específicos	07
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	09
2.1. TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE	09
2.1.1. O modelo de Thomas-Fermi	09
2.1.2. O modelo de Thomas-Fermi-Dirac	10
2.1.3. Teoremas de Hohenberg-Kohn	11
2.1.4. Método de Kohn-Sham	12
2.1.5. Funcionais de troca e correlação	16
2.1.6. Aproximação da Densidade Local	16
2.1.7. Aproximação do Gradiente Generalizado	19
2.1.8. Meta-GGA	21
2.1.9. Híbrido-GGA	22
2.2. O DFT E AS FORÇAS DE DISPERSÃO	24
2.3. MÉTODO DFT-D	26
2.4. SUPERFÍCIES DE ENERGIA POTENCIAL	29
2.4.1. O conceito de superfície de energia potencial	29
2.4.2. Otimização das geometrias moleculares	32
2.4.3. Análises das frequências vibracionais	33
2.4.4. Energia de ponto zero	34
2.4.5. Mecanismos e modelos teóricos para inserção de olefinas por catalisadores organometálicos	35

3. PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1. APRESENTAÇÃO DOS DADOS	42
4.2. MECANISMO DE REAÇÃO PROMOVIDO PELO CATALISADOR NÍQUEL (II)1,4-BIS(2,6-DIMETILFENIL)-ACENAFTENO DIIMINA METIL CÁTION	44
4.2.1. Análise conformacional do catalisador NIAD metil cátion	44
4.2.2. Análise conformacional dos reagentes I	46
4.2.3. Análise conformacional do estado de transição I e produtos I	49
4.2.4. Mecanismo de inserção I: Iniciação de cadeia	51
4.2.5. Análise dos reagentes II	57
4.2.6. Análise do estado de transição II e produtos II	60
4.2.7. Mecanismo de inserção II: Propagação de cadeia	61
4.2.8. Mecanismo de Isomerização	66
4.3. MECANISMO DE REAÇÃO PROMOVIDO PELO CATALISADOR FERRO (II) [2-6-BIS(1-(2,6-DIMETILFENIL)-IMINO)PIRIDINA] METIL CÁTION	68
4.2.1. Convenções adotadas	68
4.2.2. Análise conformacional do catalisador FEBIP metil cátion	69
4.2.3. Análise conformacional dos reagentes I	71
4.2.4. Análise do estado de transição I e produtos I	73
4.2.5. Mecanismo de reação I: iniciação de cadeia	75
4.2.6. Análise dos reagentes II	81
4.2.7. Análise do estado de transição II e produtos II	84
4.2.8. Mecanismo de reação II: Propagação de cadeia	85
4.2.9. Mecanismo de terminação	90
5. CONCLUSÕES	94
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
APÊNDICES	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular do polietileno	01
Figura 2: Tipos de polietileno quanto ao grau de ramificação	02
Figura 3: Catalisador de Brookhart	04
Figura 4: Catalisador de Brookhart-Gibson	04
Figura 5: Dicloreto de Ferro (II) [2,6-Bis (1-(2,6-dimetilfenil)-imino) piridina]	07
Figura 6: Dicloreto de Níquel (II) 1,4-bis-(2,6-dimetilfenil) acenafteno – α -diimina	07
Figura 7: Interações de hidrogênio entre as bases adenina e timina	25
Figura 8: Posição de empilhamento entre as bases adenina e timina	25
Figura 9: Superfície de potencial para a reação de isomerização do ozônio.	31
Figura 10: Coordenada bidimensional para a reação de isomerização do ozônio.	31
Figura 11: Estrutura obtida com B3LYP	45
Figura 12: Estrutura obtida com B97D	45
Figura 13: Vista superior ao plano do anel diimina para complexo π perpendicular	48
Figura 14: Vista ao nível do plano do anel diimina do complexo π perpendicular	48
Figura 15: Vista superior ao plano do anel diimina para complexo π paralelo	48
Figura 16: Vista ao nível do plano do anel diimina do complexo π paralelo	48
Figura 17: Estrutura otimizada para o produto γ -agóstico obtida com B3LYP	50
Figura 18: Estrutura otimizada para o produto β -agóstico obtida com o B97D	50
Figura 19: Estado de transição calculado com B3LYP.	50
Figura 20: Complexo π com cadeia no plano	58
Figura 21: Complexo π com cadeia fora do plano	58
Figura 22: Estado de transição II	60
Figura 23: Complexo π NIAD perpendicular após sofrer eliminação β	66
Figura 24: Complexo NIAD isopropil cátion	66
Figura 25: Complexo equatorial FEBIP metil cátion	68
Figura 26: Ligantes axiais são mostrados em cor roxa enquanto que o ligante equatorial é mostrado em cor verde	68
Figura 27: Catalisador FEBIP ativado em conformação axial	69
Figura 28: Catalisador FEBIP ativado em conformação equatorial	69
Figura 29: Estado de transição I	73
Figura 30: Produto γ -agóstico I	73

Figura 31: Produto β -agóstico I	73
Figura 32: Complexo π FEBIP metil cátion em conformação axial	75
Figura 33: Complexo π FEBIP metil cátion em conformação equatorial	75
Figura 34: Estado de transição para inserção no plano axial	75
Figura 35: Estado de transição para inserção no plano equatorial.	76
Figura 36: Produto γ -agóstico.	77
Figura 37: Estado de transição equatorial	85
Figura 38: Estado de transição axial β	85
Figura 39: Estado de transição axial α	85
Figura 40: Complexo π FEBIP propil cátion β -agóstico em conformação axial	90
Figura 41: Complexo π FEBIP etil cátion β -agóstico em conformação axial	90

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Reação de ativação do catalisador	07
Esquema 2: Primeiro teorema de Hohenberg-Kohn	12
Esquema 3: Algoritmo autoconsistente utilizado em DFT	16
Esquema 4: Reação de isomerização do ozônio	30
Esquema 5: Mecanismo de Cossee-Arlman	35
Esquema 6: Mecanismo Brookhart-Green	36
Esquema 7: Mecanismo Chain Walking	38
Esquema 8: Procedimento para a otimização I	40
Esquema 9: Procedimento para pré-otimização	40
Esquema 10: Procedimento para otimização II	41
Esquema 11: Procedimento para cálculos de frequências	41
Esquema 12: Procedimento para cálculo do IRC	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Funções de base n para alguns métodos	06
Tabela 2: Diferenças entre os potenciais	14
Tabela 3: Escada de Jacó	17
Tabela 4: Energia de ionização para diversos átomos leves	19
Tabela 5: Energia de troca obtida com LSDA e GGA (BP86)	20
Tabela 6: As energias de interação para as bases são dadas em KJ/mol e os valores de referência foram obtidos experimentalmente	25
Tabela 7: Coeficientes de dispersão para diversos átomos	27
Tabela 8: Barreira de inserção calculada por diversos estudos	37
Tabela 9: Barreira de inserção migratória para o mecanismo de iniciação	52
Tabela 10: Barreira de inserção calculada a partir do complexo π paralelo	55
Tabela 11: Barreira torsional calculada para a conversão para a conversão do produto γ -agóstico para o produto β -agóstico	55
Tabela 12: A distância foi medida a partir do centro da ligação dupla até o metal.	58
Tabela 13: A distância foi medida a partir do centro da ligação dupla até o metal.	58
Tabela 14: Comparação entre as interações agósticas obtida nos produtos da primeira e segunda inserção do monômero no catalisador	60
Tabela 15: Barreira de inserção migratória II.	63
Tabela 16: Barreira torsional II.	63
Tabela 17: Valores previstos para a entalpia e energia livre da reação entre as etapas e somatória total.	64
Tabela 18: Energias relativas em kcal/mol para as diversas conformações encontradas para o complexo π em relação ao complexo metil axial apontado na Figura 24.	71
Tabela 19: Energia relativa em kcal/mol ao complexo metil axial.	81
Tabela 20: Energia relativa em kcal/mol ao complexo metil axial.	82
Tabela 21: Entalpia de reação e energia livre para a reação em kcal/mol	88
Tabela 22: Parâmetros geométricos importantes para o catalisador NIAD metil cátion	106
Tabela 23: Parâmetros geométricos importantes para complexo π NIAD perpendicular	107

Tabela 24: Parâmetros geométricos importantes para complexo π NIAD paralelo	108
Tabela 25: Parâmetros geométricos para o estado de transição I	109
Tabela 26: Parâmetros geométricos importantes produto γ -agóstico	110
Tabela 27: Parâmetros geométricos importantes produto β -agóstico	111
Tabela 28: Parâmetros geométricos para o complexo π NIAD perpendicular II	112
Tabela 29: Parâmetros geométricos para o estado de transição II	113
Tabela 30: Parâmetros geométricos para o produto γ -agóstico II	114
Tabela 31: Parâmetros geométricos para o produto β -agóstico II	115
Tabela 32: Parâmetros geométricos para o complexo axial FEBIP metil cátion	126
Tabela 33: Parâmetros geométricos do complexo equatorial FEBIP metil cátion	127
Tabela 34: Parâmetros geométricos importantes para o complexo π FEBIP α - agóstico equatorial	128
Tabela 35: Parâmetros geométricos para o estado de transição I	129
Tabela 36: Parâmetros geométricos para o produto axial FEBIP propil cátion γ - agóstico	130
Tabela 37: Parâmetros geométricos para o produto axial FEBIP propil cátion β - agóstico	131
Tabela 38: Parâmetros geométricos para o complexo π FEBIP propil cátion β - agóstico equatorial	132
Tabela 39: Parâmetros geométricos importantes para o estado de transição II	133
Tabela 40: Parâmetros geométricos para o produto δ -agóstico	134
Tabela 41: Parâmetros geométricos para o produto β -agóstico II	135

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PEAD	Polietileno de Alta densidade
PEBDL	Polietileno de Baixa Densidade Linear
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
HF	Método de Hartree-Fock
HFR	Método de Hartree-Fock-Roothan
DFT	Density Functional Theory
MAO	Metilaluminoxano
FEBIP	Ferro bis-imino piridil
NIAD	Níquel α -diimina
B3LYP	Funcional de troca de três parâmetros de Becke (B3) e funcional de correlação de Lee, Yang e Parr
B97D	Funcional de troca eletrônica de Becke 97 com correções para forças de dispersão
LDA	Local Density Approximation
GGA	Generalized Gradient Approximation
B95	Funcional de troca eletrônica de Becke 95
LSDA	Local Density Spin Approximation
VWN	Funcional de correlação de Vosko, Wilk e Nusair
B88	Funcional de troca eletrônica de Becke 88
LYP	Funcional de correlação eletrônica de Lee, Yang e Parr
PBE	Funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof
GDIIS	Geometry Direct Inversion in the Iterative Subspace
HPC	Hessian-based Predictor-Corrector
IRC	Intrinsic reaction coordinate

RESUMO

Sistemas baseados em níquel com ligantes α -diimina e ferro com ligantes bis-imino piridil têm se mostrado relevantes para catálise organometálica devido à capacidade de polimerizar e copolimerizar α -olefinas polares e apolares. Diversos estudos experimentais e teóricos têm sido publicados na literatura buscando elucidar aspectos do mecanismo de polimerização, proporcionando o conhecimento necessário para aprimoramento desses sistemas catalíticos. Neste trabalho, foi utilizada a teoria do funcional da densidade para estudar o mecanismo da reação de polimerização em sistemas do tipo níquel (II) 1,4-bis (2,6-dimetilfenil)-acenafteno α -diimina metil cátion (NIAD) e ferro (II) [2,6-bis (1-(2,6-dimetilfenil)-imino) piridina] metil cátion (FEBIP). Além do funcional B3LYP, foi utilizado o funcional B97D e a base de qualidade dupla zeta dgdzvp2 duplamente polarizável, a fim observar também o grau de importância das forças de dispersão para catalisadores organometálicos. Para o catalisador NIAD, os cálculos apontaram que o reagente para a reação de inserção do monômero no catalisador é um complexo do tipo π . A barreira de inserção calculada para o mecanismo de propagação de cadeia foi de 13,4 kcal/mol (B3LYP) e 15,2 kcal/mol (B97D). Para o catalisador FEBIP, a barreira de inserção no mecanismo de propagação de cadeia foi estimada em 4,94 kcal/mol (B3LYP) e 3,80 kcal/mol (B97D). Foi constatado que o reagente para a reação de inserção com este catalisador é um complexo π , contendo uma interação β -agóstica.

ABSTRACT

Nickel-based systems with α -diimine ligands and iron with bis-pyridyl imino ligands have been shown to be relevant to organometallic catalysis due to polymerize capacity and copolymerize α -olefins polar and nonpolar. Several experimental and theoretical studies have been published in the literature to elucidate aspects of the polymerization mechanism, providing the knowledge to improve these catalytic systems. In this work, the density functional theory was used to study the mechanism of polymerization reaction type systems nickel (II) 1,4-bis (2,6-dimethylphenyl) methyl -acenafteno α -diimine cation (NIAD) and iron (II) [2,6-bis (1- (2,6-dimethylphenyl) imino) pyridine] methyl cation (FEBIP). In addition to the B3LYP functional was used functional B97D and double zeta quality basis dgdzvp2 polarizable, to also observe the degree of importance of dispersion forces for organometallic catalysts. For NIAD catalyst, the calculations indicated that the reagent for the monomer insertion reaction the catalyst is a complex of the π type. The insertion barrier calculated for the chain propagation mechanism was 13.4 kcal/mol (B3LYP) and 15.2 kcal/mol (B97D). For FEBIP catalyst, the insertion barrier for the chain propagation mechanism was estimated to be 4.94 kcal/mol (B3LYP) and 3.80 kcal/mol (B97D). It was found that the reagent for the insertion reaction with this catalyst is a π complex having a β -agóstica interaction.

1. INTRODUÇÃO

1.1. POLÍMEROS

Polímeros são compostos químicos de elevada massa molecular constituído pela união de pequenas moléculas em uma reação de polimerização. Estes materiais podem ser de origem natural ou sintética. Exemplos de polímeros naturais incluem a seda, a lã e a celulose. Estes materiais de origem natural têm sido utilizados pelo homem desde a Idade Antiga. Os chineses utilizavam um verniz extraído da seiva da árvore “*Rhus verniciflua*” há pelo menos três mil anos¹. Os polímeros de origem sintética por sua vez principiaram a serem utilizados em 1846 quando o químico germânico-suíço Christian Frederick Schönbein sintetizou o nitrato de celulose utilizado inicialmente na fabricação de bolas de bilhar. Atualmente a produção de polímeros sintéticos gira em torno de 200 milhões de toneladas por ano. O polietileno responde por 22% da produção mundial de polímeros sendo o principal produto da indústria de polímeros². Foi sintetizado pela primeira vez pelo químico alemão Hans von Pechmann em 1898, mas teve sua produção industrial iniciada na Grã Bretanha em 1934 onde era utilizado como material isolante nos radares militares. O polietileno tem sua estrutura molecular constituída basicamente de carbono e hidrogênio em unidades sequenciais como mostra a Figura 1.

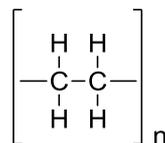


Figura 1: Estrutura molecular do polietileno.

Existem diversos tipos de polietileno que se diferenciam estruturalmente pela presença ou não de ramificações na cadeia polimérica e também pelo tamanho da cadeia. Os mais comuns encontrados em uso atualmente podem ser relacionados em três classes que diferem em relação à estrutura macromolecular:

- **Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)**
- **Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL)**
- **Polietileno de Alta Densidade (PEAD)**

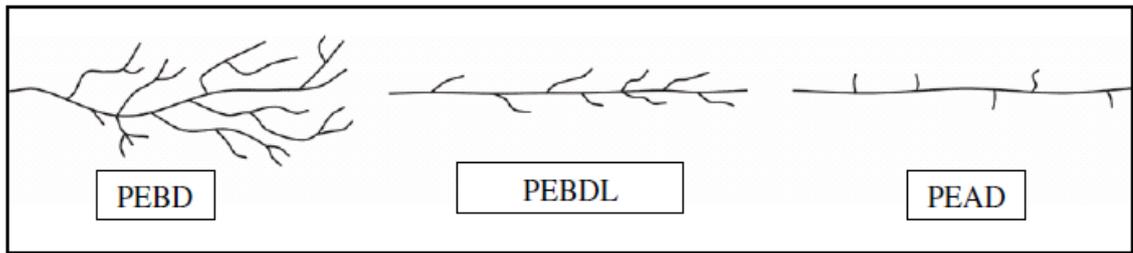


Figura 2: Tipos de polietileno quanto ao grau de ramificação.

Estas diferenças estruturais resultam em polímeros com propriedades diferentes e consequentemente com diferentes aplicações. De tal modo, a síntese de um polímero de etileno deve ser cuidadosamente dirigida para convergir para um determinado conjunto de propriedades desejáveis. Como as propriedades do polímero são determinadas pela estrutura química da molécula torna-se crucial o controle do processo de síntese. Um dos fatores mais importantes para controlar a estrutura final de um polímero são os tipos de catalisadores utilizados no processo de polimerização. Por exemplo, catalisadores Ziegler-Natta baseados em titânio são utilizados na homopolimerização do etileno para a obtenção de polietileno de alta densidade (PEAD) com cadeias lineares e elevado grau de cristalinidade. Já catalisadores contendo ligantes α -diimina acoplados ao paládio quando utilizados na homopolimerização do etileno produzem polietilenos altamente ramificados e de baixa densidade (PEBD).

1.2. CATALISADORES DE BROOKHART-GIBSON

Os catalisadores de Ziegler-Natta foram uma das mais importantes descobertas na ciência de polímeros, permitindo a produção em massa de diversos materiais como plásticos, fibras, elastômeros e também o surgimento de uma indústria bilionária. Atualmente a produção de poliolefinas ultrapassa a marca de 72 milhões de toneladas por ano, sendo a produção de polietileno responsável por mais da metade deste valor³. O sucesso dos catalisadores de Ziegler-Natta motivou intensa pesquisa na área, e muitos avanços têm sido obtidos como, por exemplo, o desenvolvimento dos catalisadores metalocênicos a partir do início da década de 80⁴⁻⁵. Apesar da revolução provocada pelos catalisadores de Ziegler-Natta e metalocênicos, estes catalisadores apresentavam algumas limitações para a catálise tais como dificuldade de controle da microestrutura polimérica, a necessidade de uso de elevada quantidade de solvente, baixa processabilidade dos polímeros produzidos e principalmente limitações para a catálise de α -olefinas polares. Estes catalisadores contendo metais de transição dos primeiros grupos (3-7) da tabela periódica, tais como titânio, zircônio ou vanádio, são metais eletropositivos, fortes ácidos de Lewis, ligando-se preferencialmente a porções polares do monômero ao invés da porção olefínica⁶⁻⁸. Isto os torna incapazes de catalisar reações de polimerização de monômeros polares como acrilatos, acetatos vinílicos, haletos vinílicos e acrilonitrilas³. Catalisadores contendo metais de transição mais a direita da tabela periódica como o ferro e o níquel não apresentam esta limitação, no entanto estes metais acoplados a sistemas catalíticos organometálicos clássicos podem produzir apenas dímeros ou oligômeros de baixa massa molecular devido ao favorecimento cinético/termodinâmico da reação de terminação sobre a reação de alongamento de cadeia⁹⁻¹⁰. Em 1995, Brookhart e colaboradores¹¹ relataram um novo tipo de catalisador organometálico, baseado em sistemas de níquel (II) e paládio (II), contendo ligantes α -diimina e volumosos grupos aril com substituintes alquil em posição orto (Figura 3). Pouco depois, de forma independente de Brookhart, Gibson¹² sintetizou catalisadores baseados em ligantes do tipo bis-imino piridil ligado ao ferro (II) ou cobalto (II) com grupos substituintes igualmente volumosos análogos aos de Brookhart (Figura 4). Estes novos tipos de catalisadores exibiam altas taxas de atividade catalítica¹³⁻¹⁵ e possibilitavam grande controle sobre a microestrutura do polímero²⁰ e a capacidade de polimerizar α -olefinas apolares e polares²⁰. Johnson e colaboradores sugeriram que o estado de transição para a reação de terminação deve ocupar a região

axial da molécula. Assim os volumosos grupos aril com grupos alquil em posição orto acima e abaixo do sítio ativo do catalisador desestabilizariam a reação de terminação¹¹. Esta descoberta permitiu o surgimento de uma nova geração de catalisadores baseados em metais de transição para além do grupo 7 da tabela periódica.

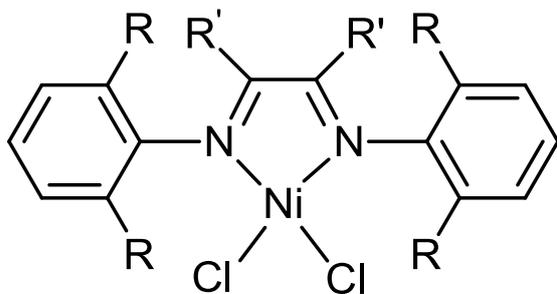


Figura 3: Catalisador de Brookhart.

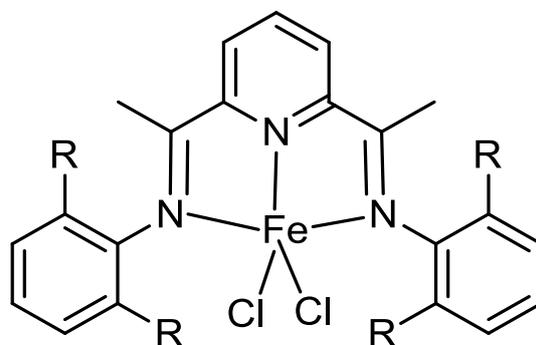


Figura 4: Catalisador de Brookhart-Gibson.

Observação 1: R e R' podem ser grupos alquil, aril ou hidrogênio.

1.3. TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

A Mecânica Quântica foi desenvolvida no início do século XX e permitiu uma melhor descrição física e química de átomos e moléculas. O primeiro postulado da Mecânica Quântica nos diz que o estado de um sistema é completamente descrito por uma função de onda $\Psi(r_1, r_2, \dots, t)$. Por exemplo, para um sistema composto por apenas uma partícula a equação de onda unidimensional dependente do tempo é dada por:

$$-\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\pi m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t)\Psi(x, t)$$

Equação 1: Equação de Schrödinger unidimensional dependente do tempo.

Onde o primeiro termo a direita se refere à energia cinética e o segundo termo a energia potencial para a partícula. Resolvendo a equação Schrödinger obteríamos todas as propriedades de uma partícula, átomo ou molécula. Paul Dirac diante das descobertas da Mecânica Quântica chegou a declarar a 6 de abril de 1929 que a Química e parte da Física teriam chegado ao seu fim. No entanto, o próprio Dirac viria a admitir que a aplicação exata das leis quânticas levariam à equações muito complicadas e difíceis de serem solucionadas. Soluções exatas para a equação de Schrödinger puderam ser obtidas somente para sistemas monoelétrônicos como átomos hidrogenóides, moléculas maiores levavam a equações que não podiam ser resolvidas de forma exata. Devido a esta dificuldade pesquisadores têm desde então, trabalhado para desenvolver metodologias com objetivo de obter soluções aproximadas para a equação de Schrödinger. O método de Hartree-Fock (HF) idealizado na metade do século XX, por exemplo, é uma tentativa de se obter soluções aproximadas da equação de Schrödinger. A aproximação de Hartree-Fock serviu de ponto de partida para uma série de novas metodologias mais exatas que se apoiavam cada vez mais no contínuo progresso da capacidade computacional dos novos processadores para computadores. Porém estes métodos revelaram um alto custo computacional em sua execução.

A Teoria do Funcional de Densidade foi proposta em 1964 por Walter Kohn que publicou, juntamente de Pierre Hohenberg, um artigo onde apresentavam uma reformulação da Mecânica Quântica baseada, não em funções de onda (como no método de Hartree-Fock), mas sim na densidade eletrônica de sistemas nucleares¹⁶. A densidade eletrônica é normalmente representada por $\rho(\mathbf{r})$, e mede a probabilidade de encontrarmos um elétron em determinado ponto do espaço. Inicialmente formulada para

estados não degenerados foi posteriormente ampliada nos anos 1965/66 por Walter Kohn e Lu Sham, para o desenvolvimento de equações autoconsistentes incluindo efeitos de troca e de correlação¹⁷ formam a base da teoria hoje denominada de DFT (da sigla inglesa para Density Functional Theory) ou em português: Teoria do Funcional da Densidade. A grande vantagem do método do funcional de densidade sobre outros métodos *ab initio* tais como o método HFR (Hartree-Fock-Roothan) está no ganho em custo computacional e de memória. “Considerando-se um sistema arbitrário qualquer modelado com n funções de base, o esforço computacional no estudo deste sistema utilizando DFT aumenta na ordem de n^3 , enquanto que para os métodos Hartree-Fock aumenta em n^4 ou n^5 para técnicas de interação de configuração¹⁸”.

Escala	Método
n^3	DFT
n^4	Hartree-Fock
n^5	CISD

Tabela 1: Funções de base n para alguns métodos. Adaptado de Souza¹⁹.

A DFT juntamente com o desenvolvimento da capacidade computacional permitiu que as equações de Kohn-Sham pudessem ser facilmente resolvidas para sistemas cada vez mais complexos tais como grandes sistemas moleculares orgânicos e inorgânicos permitindo prever propriedades de átomos, moléculas, bem como aspectos do mecanismo de reações.

1.4. OBJETIVOS

Neste trabalho, foram escolhidos dois precursores catalíticos clorados não-metalocênicos o dicloreto de [2,6-Bis (1-(2,6-dimetilfenil)-imino) piridina] Ferro (II) e dicloreto de 1,4-bis-(2,6-dimetilfenil) acenafteno α -diimina Níquel (II) para estudo. Suas estruturas moleculares estão representadas nas Figuras 5 e 6. O precursor catalítico dá origem ao catalisador através da reação com um cocatalisador como, por exemplo, metilaluminoxano (MAO), gerando uma espécie catiônica metilada (esquema 1). Os catalisadores que se originam desta reação serão nomeados por simplicidade como FEBIP (um acrônimo para ferro bis-imino piridil) e NIAD (Um acrônimo para níquel α -diimina). Estes catalisadores exibem altas taxas de atividade catalítica¹³⁻¹⁵ podendo ser utilizados para a produção de polietilenos lineares (FEBIP) ou ramificados (NIAD) com propriedades diferentes dos polietilenos produzidos por outros métodos²¹. Neste estudo, é utilizado o modelo catiônico. Neste modelo, o complexo catalítico é o único responsável pelo crescimento da cadeia polimérica e de suas características sendo considerados irrelevantes efeitos de contra íon e de solventes na reação.

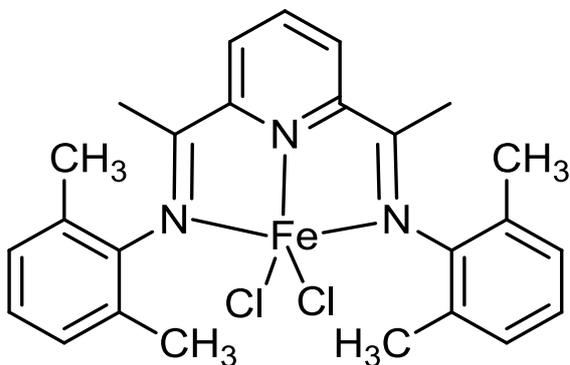


Figura 5: Dicloreto de [2,6-Bis (1-(2,6-dimetilfenil)-imino) piridina] Ferro (II).

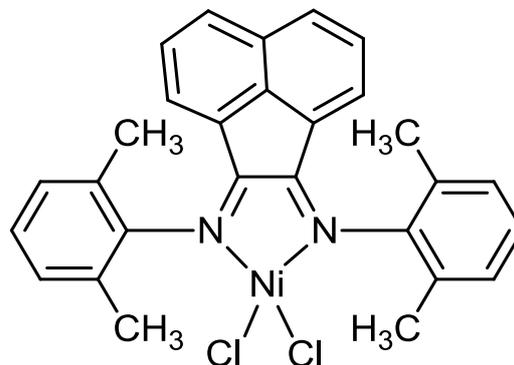
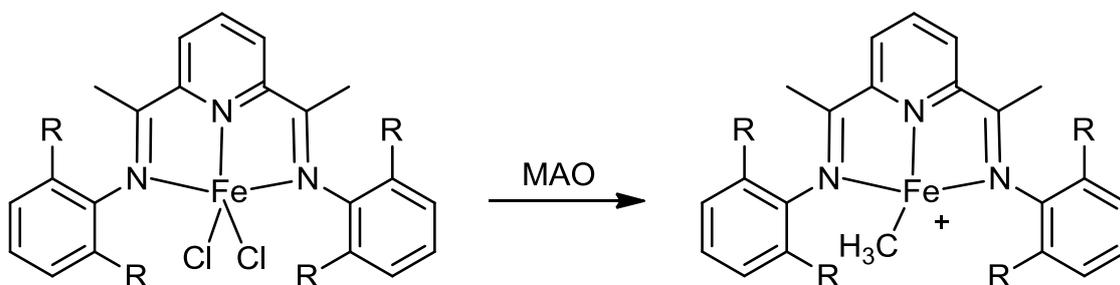


Figura 6: Dicloreto de 1,4-bis-(2,6-dimetilfenil) acenafteno α -diimina Níquel (II).



Esquema 1: Reação de ativação do catalisador.

1.3.1. Objetivos gerais

O objetivo deste trabalho é utilizar metodologias da química quântica computacional para estudar o mecanismo de inserção do etileno nos catalisadores Ferro (II) [2,6-Bis (1-(2,6-dimetilfenil)-imino) piridina] metil cátion e Níquel (II) 1,4-bis-(2,6-dimetilfenil) acenafteno α -diimina metil cátion comparando o desempenho dos funcionais de troca e correlação.

1.3.2. Objetivos específicos

- I. Obter as energias e geometrias moleculares dos reagentes, estado de transição e produtos através dos funcionais B3LYP e B97D.
- II. Comparar o desempenho dos funcionais de troca e correlação para a descrição do mecanismo de inserção do etileno nos catalisadores.
- III. Calcular a primeira e segunda barreira de inserção na coordenada de reação de ambos catalisadores.
- IV. Comparar os resultados obtidos pelos funcionais.
- V. Estudar mecanismos de isomerização *chain walking* no catalisador NIAD.
- VI. Estudar mecanismo de terminação por transferência do hidrogênio β para o catalisador FEBIP.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

2.1.1. O modelo de Thomas-Fermi

Apesar de a Teoria do Funcional da Densidade ser estabelecida em 1964, suas fundações remontam o modelo de Thomas-Fermi apresentado em 1927 por Enrico Fermi e Llewellyn Thomas. Neste modelo a energia cinética e a energia potencial são representadas apenas por termos clássicos desconsiderando efeitos quânticos de troca e correlação. O termo referente à energia cinética é obtido considerando-se a ideia de um gás de elétrons não interagente de densidade uniforme, ou seja, um modelo fictício de densidade eletrônica constante. A energia cinética no modelo de Thomas-Fermi T_{TF} é dada pela equação:

$$T_{TF} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(r) dr$$

Equação 2

Combinando esta expressão com os termos clássicos para a energia potencial núcleo-elétron e energia potencial elétron-elétron obtém-se a famosa expressão de Thomas Fermi para a energia:

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} dr + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_2 - r_1|} dr_1 dr_2$$

Equação 3

Para o estado fundamental de um sistema atômico, a densidade eletrônica que minimiza o funcional $E_{TF}[\rho]$ o faz sob uma restrição:

$$N = N\rho(r) = \int \rho(r)dr$$

Equação 4

Onde N é o número de elétrons do sistema. Utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange esta restrição pode ser incorporada e a densidade eletrônica do estado fundamental deve obedecer ao princípio variacional:

$$\delta \left\{ E_{TF}[\rho] - \mu_{TF} \left(\int \rho(r)dr - N \right) \right\} = 0$$

Equação 5

Esta equação produz a equação de Euler-Lagrange:

$$\mu_{\text{TF}} = \frac{\delta E_{\text{TF}}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \frac{3}{6} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{2}{3}} - \phi(r)$$

Equação 6

Onde $\phi(r)$ é o potencial eletrostático devido à carga nuclear e a distribuição eletrônica. Esta equação pode então ser resolvida mantendo a restrição dada pela Equação 4 gerando uma densidade eletrônica que então é utilizada para calcular a energia do sistema com a Equação 3.

Assim a ideia básica do modelo de Thomas-Fermi leva a uma simplificação do cálculo das propriedades dos sistemas através da utilização da densidade eletrônica como variável fundamental, gerando equações muito mais simples do que, aquelas obtidas pela função de onda. Este procedimento seria incorporado anos mais tarde na DFT, permitindo cálculos quânticos de propriedades de sistemas moleculares antes inacessíveis a este tipo de abordagem.

2.1.2. O modelo de Thomas-Fermi-Dirac

Em 1930 Paul Dirac expandiu o modelo de Thomas-Fermi a fim de incluir a energia de troca oriunda da interação entre spins paralelos. No modelo de Thomas Fermi a energia da molécula é dada pela equação:

$$E_{\text{TF}}[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

Equação 7

Onde o primeiro termo, $T_s[\rho]$, corresponde à energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes. O segundo termo, $V_{ne}[\rho]$, corresponde à energia potencial núcleo-elétron e o terceiro termo, $V_{ee}[\rho]$, à energia potencial elétron-elétron. A parte clássica não quântica de $V_{ee}[\rho]$ é a energia potencial de Coulomb:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_2 - r_1|} dr_1 dr_2$$

Equação 8

Dirac propôs que, se assumirmos que efeitos de correlação eletrônica pudessem ser ignorados o termo para a energia potencial elétron-elétron poderia ser escrito forma dada pela Equação 9:

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + K_D[\rho]$$

Equação 9

O termo $K_D[\rho]$ é definido pela famosa fórmula para a energia de troca eletrônica proposta em 1930 por Paul Dirac²²:

$$k_D[\rho] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr$$

Equação 10

Acrescentando este termo no funcional de energia de Thomas-Fermi obtemos o funcional de energia para o modelo de Thomas-Fermi-Dirac:

$$E_{TFD}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(r) dr + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_2 - r_1|} dr_1 dr_2 + \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr$$

Equação 11

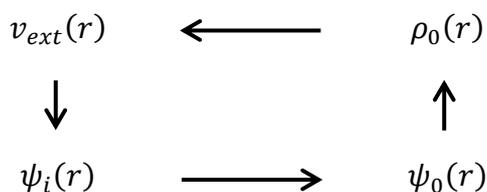
2.1.3. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Em 1964 Pierre Hohenberg e Walter Kohn demonstraram que para moléculas que possuem um estado fundamental não degenerado, a energia molecular do estado fundamental, a equação de onda e todos as outras propriedades eletrônicas são unicamente determinadas por uma função probabilística de densidade eletrônica do estado fundamental designada por $\rho_0 = (x, y, z)$. Portanto, a energia eletrônica do estado fundamental é um funcional da densidade que pode ser escrito como $E_0 = E_0[\rho]$. Estas conclusões permitem obter uma solução aproximada para o hamiltoniano de muitos corpos interagentes tornando possível o cálculo de propriedades quânticas para sistemas mais complexos. Os dois teoremas de Hohenberg e Kohn estabeleceram a base teórica do DFT.

- **Teorema 1:** O potencial externo, v_{ext} , atuante sobre os elétrons é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(r)$.

Este teorema garante que podemos escrever a energia do estado fundamental como funcional da densidade eletrônica do estado fundamental já que cada potencial corresponde necessariamente a uma densidade eletrônica diferente. Portanto, determinando a densidade eletrônica obtemos o potencial externo que por sua vez

determina todos os estados quânticos do sistema incluindo o estado fundamental. O Esquema 2 esboça estas afirmações.



Esquema 2: Primeiro teorema de Hohenberg-Kohn. Diagrama adaptado de Martin²³.

- **Teorema 2:** Se para determinado potencial externo $v_{ext}(r)$, o funcional de energia para o estado fundamental do sistema for o valor mínimo global para este funcional, então a densidade $\rho(r)$ que minimiza este funcional é a densidade do estado fundamental $\rho_0(r)$.

O segundo teorema garante que a energia do estado fundamental tem a propriedade do princípio variacional²⁴:

$$E_0[\rho_0] < E[\rho]$$

Equação 12: Princípio variacional

2.1.4. Método de Kohn-Sham

De acordo com os teoremas de Hohenberg-Kohn, se pudermos conhecer a densidade eletrônica do sistema, então, todas as propriedades deste sistema podem ser determinadas. No entanto, estes teoremas não mostram de forma explícita como isso pode ser feito. Para resolver estes problemas em 1965, Walter Kohn e Lu Sham desenvolveram uma nova abordagem¹⁶⁻¹⁷ que permitiria que a DFT se tornasse uma ferramenta prática para cálculos rigorosos de sistemas quânticos moleculares. Eles propuseram a introdução de orbitais monoelétrônicos como forma de tornar mais acurado o cálculo da energia cinética. A energia cinética exata para um sistemas de elétrons não interagentes é dada pela Equação 13.

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle$$

Equação 13

A energia cinética total será a soma da energia de cada elétron ocupando um determinado orbital de forma isolada. Contudo, no mundo real os elétrons interagem uns com os outros, e conseqüentemente, a partir da equação 13 não se obtém a energia cinética total para o sistema real, apesar de corresponder em mais de dois terços deste valor. Além disso, a energia potencial eletrostática clássica dos sistemas não descreve interações quânticas. A pequena parte faltante para a energia cinética e para a energia potencial é incorporada no termo para a energia de troca e correlação ($E_{xc}[\rho]$) inserido na equação de Kohn-Sham:

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

Equação 14

Ou:

$$E_{KS}[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle + \sum_k^N \int \frac{Z_k}{|r - r_k|} \rho(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho]$$

Equação 15

O primeiro termo corresponde a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes somado com a energia potencial núcleo-elétron e energia potencial elétron-elétron. A energia de troca e correlação corresponde a diferença entre a energia cinética de um sistema de elétrons interagentes e não interagentes mais a diferença entre a energia potencial clássica e a energia potencial não clássica elétron-elétron:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho])$$

Equação 16

Desta forma a Equação 16 incorpora efeitos clássicos e não clássicos de troca e correlação eletrônica. No entanto, não se conhecem ainda os termos analíticos exatos para a energia cinética $T[\rho]$ e para o potencial quântico elétron-elétron $V_{ee}[\rho]$ sendo nestes termos empregados as aproximações em DFT. É importante ressaltar que como o valor para a energia de troca e correlação é pequeno e as diversas aproximações empregadas são menos sensíveis a erros em comparação a outros métodos tais como o de Hartree-Fock. A Tabela 2 ilustra a pequena diferença entre os termos para a energia cinética no funcional de troca e correlação. Valores semelhantes são obtidos pela diferença entre os potenciais $V_{ee}[\rho]$ e $J[\rho]$ para sistemas semelhantes.

Átomo	$T[\rho] - T_s[\rho]$ (eV)
H⁻	0,8
He	1,0
Li⁺	1,1
Be²⁺	1,1
Li	1,7
Be	2,0

Tabela 2: Diferenças entre os potenciais de troca e correlação para os termos de energia cinética²⁵.

A energia de um sistema molecular pode então ser obtida a partir das equações de Kohn-Sham através de um procedimento autoconsistente. A densidade eletrônica que minimiza a equação 14 deve satisfazer o critério de Euler:

$$\mu = v_{\text{ef}} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)}$$

Equação 17

Com a seguinte restrição:

$$N = \int \rho(r) dr$$

Equação 18

A restrição implica que os N elétrons do sistema correspondem à somatória da densidade eletrônica gerada por cada um dos elétrons componentes do sistema.

O potencial efetivo Kohn-Sham é definido como:

$$v_{\text{ef}} = v_r + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} + v_{\text{xc}}$$

Equação 19

Como o potencial de troca e correlação definido pela expressão:

$$v_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(r)}$$

Equação 20

O hamiltoniano para o sistema pode ser obtido com a expressão:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{ef}}(r) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

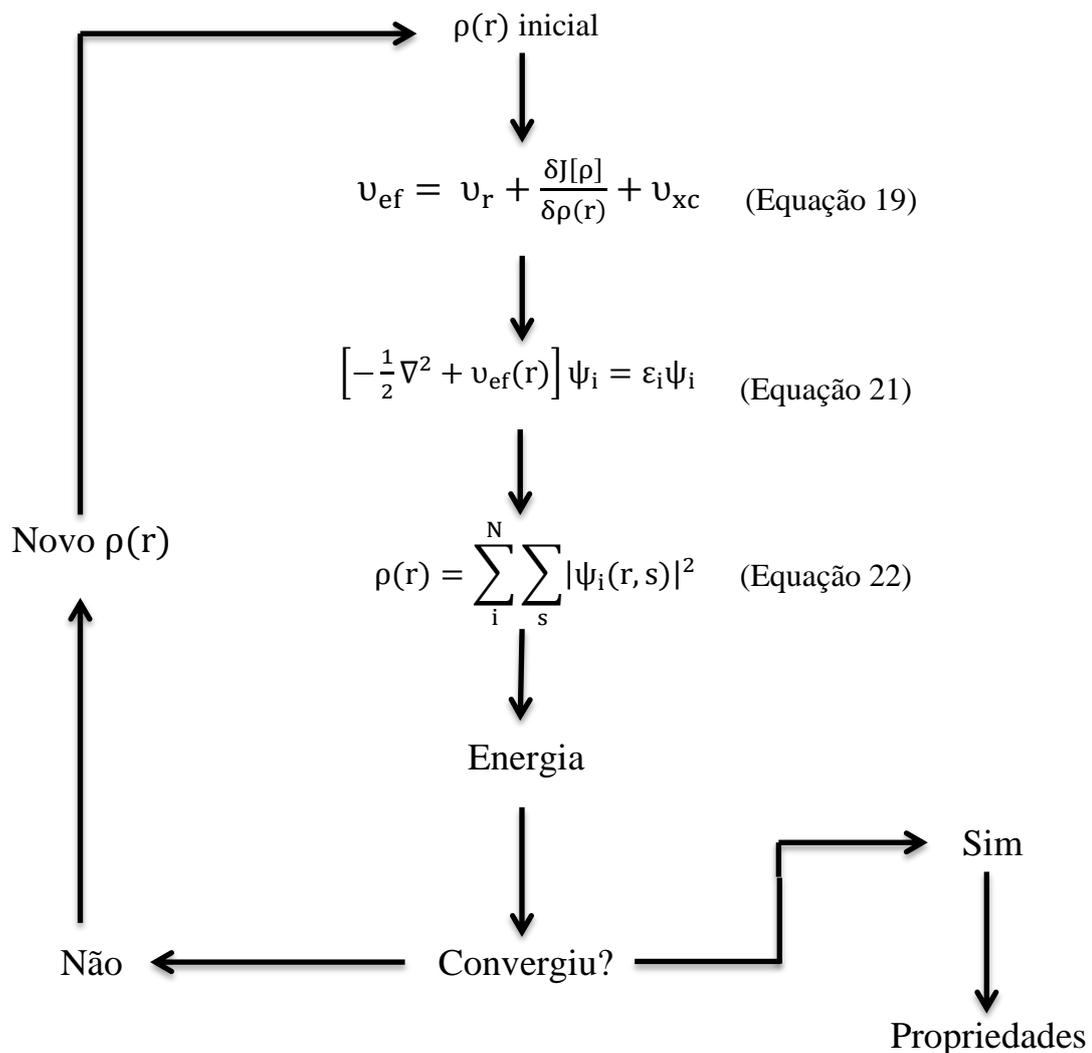
Equação 21

O que pode ser usado para calcular uma nova densidade para o sistema:

$$\rho(r) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(r, s)|^2$$

Equação 22

As equações 19-22 são denominadas equações de Kohn-Sham²⁶ e permitem resolver a Equação 14 de forma autoconsistente. O primeiro passo para a resolução envolve a escolha de uma densidade eletrônica para os sistema. Esta densidade eletrônica é então utilizada para calcular um potencial efetivo pela Equação 19. Uma vez obtido este potencial o hamiltoniano pode ser calculado pela Equação 21. O hamiltoniano por sua vez é utilizado para gerar uma nova densidade eletrônica (Equação 22) que é utilizada para obter a energia do sistema através da Equação 14. O Esquema 3 resume o procedimento autoconsistente utilizado para resolver as equações de Kohn-Sham.



Esquema 3: Algoritmo autoconsistente utilizado em DFT. Adaptado de Parr²⁸.

2.1.5. Funcionais de troca e correlação

Como dito anteriormente no termo para o funcional de troca e correlação residem as aproximações utilizadas nos vários métodos de DFT. Atualmente existem inúmeros métodos disponíveis com variado grau de sofisticação e acurácia. Estes métodos podem ser classificados em quatro classes principais:

- I. Aproximação da Densidade Local (LDA)
- II. Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)
- III. Meta GGA
- IV. Híbrido GGA

Perdew classificou esses métodos segundo uma crescente sofisticação na formulação matemática do método em sua famosa *Jacob ladder*²⁹ onde cada degrau ou nível representa uma hierarquia. A cada degrau escalado ocorre um aumento na complexidade matemática com o qual o funcional de troca e correlação é construído. No primeiro nível apenas densidades locais são computadas enquanto que no nível imediatamente superior o gradiente da densidade é também considerado. No último nível o funcional de troca e correlação utilizado é exato, não local, e não parametrizado empiricamente. Métodos situados em níveis superiores são normalmente mais acurados, mas também possuem maior custo computacional. Todos estes métodos serão descritos posteriormente.

Nível	Método	Variáveis	Exemplo
5	Não local	?	?
4	Híbrido GGA	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$ ou τ, E_x^{HF}	B3LYP
3	Meta GGA	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$ ou τ	B95
2	GGA	$\rho, \nabla\rho$	BLYP
1	Densidade Local	ρ	LSDA

Tabela 3: Escada de Jacó. Adaptado de Perdew²⁹.

2.1.6. Aproximação da Densidade Local

A mais simples metodologia para o funcional de troca e correlação assume que a energia de troca e correlação de um determinado ponto no espaço é uma função da densidade eletrônica daquele ponto e pode ser obtida por meio da densidade eletrônica

de um gás homogêneo de elétrons de igual densidade. A energia de troca e correlação neste método é escrita como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) e_{xc}[\rho(r)] dr$$

Equação 23

Como o termo para a energia de troca e correlação subdividido em:

$$e_{xc} = e_x(\rho) + e_c(\rho)$$

Equação 24

A primeira aproximação deste tipo foi proposta por Paul Dirac e utilizada no modelo de Thomas-Fermi-Dirac, era aproximada por :

$$E_x^{LDA}[\rho] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr$$

Equação 25

Com $E_c^{LDA} = 0$.

O método X_α introduzido por J.C. Slater em 1951, uma variante da metodologia LDA (da sigla inglesa de Local Density Approximation) utilizava a seguinte expressão para a energia de troca:

$$E_x^{X_\alpha}[\rho] = \alpha \frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} dr$$

Equação 26

No método X_α original proposto por Slater, o parâmetro α possui valor igual a 1. No entanto, foi verificado que com $\alpha = \frac{3}{4}$ os resultados obtidos eram mais satisfatórios. Se $\alpha = \frac{2}{3}$ a energia de troca X_α se reduz à Equação 25. A Aproximação de Densidade de Spin Local (da sigla inglesa *Local Density Spin Approximation* LSDA) representa um caso de aplicação mais geral do método LDA devido a introdução dos spins nos funcionais. Nesta abordagem a energia de troca é escrita como:

$$E_x^{LSDA}[\rho] = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \left(\rho_\sigma^{4/3} + \rho_\beta^{4/3} \right) dr$$

Equação 27

Os termos sigma e beta estão relacionados com o spin alto e spin baixo. Para sistemas de camada fechada a soma dos elétrons com spins α e β são iguais e o funcional para a energia de troca E_x^{LSDA} se torna idêntico ao funcional E_x^{LDA} .

O funcional para a energia de correlação eletrônica pode ser aproximado por interpolações a partir de cálculos utilizando o método de Monte Carlo para uma série de valores de densidade diferentes em um gás de elétrons homogêneo³⁰. Foram desenvolvidas diversas formulações para o funcional de correlação. Uma das formulações mais conhecidas é a VWN, desenvolvida por Vosko, Wilk e Nusair³¹ em 1980:

$$e_c^{VWN}(r_s, \zeta) = e_c(r_s, 0) + e_a(r_s) \left[\frac{f_2(\zeta)}{f_2''(0)} \right] (1 - \zeta^4) + [e_c(r_s, 1) - e_c(r_s, 0)] f_2(\zeta) \zeta^4$$

Equação 28

Onde:

$$f_2(\zeta) = \frac{(f_1 - 2)}{\left(\frac{1}{2^3} - 1\right)}$$

Equação 29

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Equação 30

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho} = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}$$

Equação 31

A função ζ é a função de polarização de spin, um formalismo necessário para descrição de sistemas de camada aberta. O termo r_s expressa a densidade eletrônica em termos de um raio efetivo esférico produzido por um elétron.

As funções e_a e e_c são parametrizadas por uma outra equação contendo uma série de constantes:

$$e_{a/c}(x) = A \left\{ \ln \frac{x^2}{x^2 + bx + c} + \frac{2b}{\sqrt{4c - b^2}} \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{4c - b^2}}{2x + b} \right) - \frac{bx_0}{x_0^2 + bx_0 + c} \left[\ln \frac{(x - x_0)^0}{x^2 + bx + c} + \frac{2(b + 2x_0)}{\sqrt{4c - b^2}} \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{4c - b^2}}{2x + b} \right) \right] \right\}$$

Equação 32

As constantes A, b, c, e x_0 são ajustadas dependendo da formulação para e_a e e_c com $x = \sqrt{r_s}$. A energia de troca é também escrita em termos da função de polarização de spins:

$$e_x = e_x^0 + \{e_x^0 - e_x^1\} \left[\frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)} \right]$$

Equação 33

Nesta equação e_x^0 representa a energia de troca LDA ou X_α . É possível notar que se tratando de um sistema de camada fechada $\zeta = 0$ o segundo termo da Equação 33 se torna zero e a aproximação LSDA se reduz a aproximação LDA.

Apesar de sua simplicidade conceitual o método das aproximações da densidade local é um método exato para cálculo de sistemas ideais com distribuição eletrônica uniforme ou com pequenas variações de densidade. Para sistemas atômicos e moleculares foi demonstrado que a LSDA subestima a energia de troca em cerca de 10% e superestima a energia de correlação por um fator de 2 ou mais. Este cancelamento de erros leva normalmente a bons resultados para o funcional de troca e correlação. A Tabela 4 mostra os resultados obtidos pelas metodologias LDA e LSDA no cálculo da energia de ionização de diversos átomos leves. É possível observar que os resultados obtidos são melhores ou comparáveis a aqueles obtidos pelo método de Hartree-Fock.

Átomo	LSDA	LDA	Hartree-Fock	Experimental
Li	5,7	5,4	5,3	5,4
O	14,2	16,5	11,9	13,6
Ne	22,6	22,5	19,8	21,6
Na	5,6	5,3	4,9	5,1
Ar	16,2	16,1	14,8	15,8
K	4,7	4,5	4,0	4,3

Tabela 4: Adaptado de Parr³².

2.1.7. Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Sistemas moleculares reais não possuem distribuição uniforme de elétrons. Nestes sistemas a densidade eletrônica pode variar grandemente de um ponto a outro na coordenada espacial e conseqüentemente, exibem comportamento diverso do previsto pela aproximação LSDA. Para levar em conta este comportamento, o método GGA propõe que o funcional de troca e correlação não seja apenas dependente da densidade eletrônica, mas também do gradiente da densidade eletrônica. Foram

propostos muitos funcionais de troca e correlação do tipo GGA e em geral são construídos adicionando o termo de correção ao funcional de troca e correlação LSDA³³:

$$e_{x/c}^{GGA} = e_{x/c}^{LSDA}[\rho(r)] + \Delta e_{x/c}^{GGA} \left[\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)} \right]$$

Equação 34

Um dos primeiros funcionais para a energia de troca foi proposto por A. D. Becke e ficou conhecido pela abreviatura B88³⁴:

$$e_x^{B88} = e_x^{LSDA} + \Delta e_x^{B88}$$

Equação 35

Com:

$$\Delta e_x^{B88} = -\beta\rho^{1/3} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1} x} \quad x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}$$

Equação 36

Equação 37

O parâmetro β é ajustado de acordo com cálculos do gradiente para gases nobres e vale 0,0042. O funcional de troca B88 reduz o erro na energia de troca LSDA por um fator de 2 ordens de magnitude representando uma significativa melhora nos resultados³⁵. A Tabela 5 ilustra este fato comparando as energias de troca obtidas com os métodos LSDA e GGA (funcional de troca de Perdew e Wang) com o valor exato obtido com o método Hartree-Fock.

Átomo	LSDA	GGA	Exato
Li	-1,538	-1,789	-1,781
Be	-2,31	-2,68	-2,67
Ne	-11,03	-12,22	-12,11
Ar	-27,86	-30,29	-30,18
Zn	-65,63	-69,93	-69,7

Tabela 5: Energia de troca obtida com LSDA e GGA (BP86³⁶). Adaptado de Parr³⁷.

Para a energia de correlação um funcional extremamente popular é o funcional de Lee, Yang e Parr (LYP)³⁸:

$$\begin{aligned}
e_c^{\text{LYP}} = & -\mu \int \frac{4}{1 + d\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho} \\
& - ab \int \omega \left\{ \rho_\alpha \rho_\beta \left[2^{11/3} C_F (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + \frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta |\nabla \rho|^2 \right. \right. \\
& - \left. \left. \left(\frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) - \frac{\delta - 11}{9} \left(\frac{\rho_\alpha}{\rho} |\nabla \rho_\alpha|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho} |\nabla \rho_\beta|^2 \right) \right] \right. \\
& \left. - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla \rho|^2 + \left(\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\alpha^2 \right) |\nabla \rho_\beta|^2 + \left(\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2 \right) |\nabla \rho_\alpha|^2 \right\}
\end{aligned}$$

Equação 38

Onde:

$$\omega = \frac{\exp(-c\rho^{1/3})}{1 + d\rho^{-1/3}} \rho^{-11/3}$$

Equação 39

$$\delta = c\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1 + d\rho^{-1/3}}$$

Equação 40

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$$

Equação 41

Os parâmetros a, b, e c são baseados em cálculos do valor para o gradiente de densidade eletrônico para gases nobres e valem: $a = 0,04918$, $b = 0,132$, $c = 0,2533$, $d = 0,349$.

2.1.8. Meta-GGA

Como dito anteriormente o método GGA propõem que o funcional de troca e correlação não seja apenas dependente da densidade eletrônica, mas também do gradiente da densidade eletrônica. Uma extensão natural desta ideia seria permitir que o funcional de troca e correlação dependa de derivadas de ordens maiores³⁹, expandindo o termo de correção de gradiente $\nabla \rho$ para o Laplaciano ($\nabla^2 \rho$). Apesar da inclusão do Laplaciano permitir uma melhora nos resultados em relação aos métodos GGA existem problemas de ordem técnica em relação à estabilidade numérica dos algoritmos empregados. Uma alternativa que traz mais estabilidade numérica é incluir a dependência no funcional de troca e correlação à densidade de energia cinética dos orbitais já que a energia cinética dos orbitais e o Laplaciano carregam essencialmente a mesma informação. Uma das primeiras tentativas de construir um funcional de troca expandido foi feita por Becke e Roussel⁴⁰. Neste trabalho o poço do potencial de troca perto de um ponto de referência r em uma esfera de raio s foi expandido com uma série de Taylor:

$$\rho_\sigma(r, s) = \rho_\sigma + \frac{1}{6} \left[\nabla^2 \rho - 2\gamma \left(\tau_\sigma - \frac{1}{4} \frac{(\nabla \rho_\sigma)^2}{\rho_\sigma} \right) \right] s^2 + \dots$$

Equação 42

Com o parâmetro $\gamma = 1$, o termo τ_σ é definido como a densidade de energia cinética.

$$\tau_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_i^{\text{ocup}} |\nabla \phi_i(r)|^2$$

Equação 43

2.1.9. Híbrido GGA

Usando o teorema de Hellmann–Feynman⁴¹ é possível calcular a energia de troca e correlação pela expressão:

$$E_{xc} = \int_0^1 \langle \Psi_\gamma | V_{xc}(\gamma) | \Psi_\gamma \rangle d\gamma$$

Equação 44

A integração é feita sobre o parâmetro γ que representa a extensão das interações dos elétrons do sistema. Com $\gamma = 0$, temos um sistema de elétrons não interagente e portanto, com energia de correlação nula havendo apenas energia de troca. Com $\gamma = 1$, temos um sistema de elétrons interagentes. A Equação 44 também é denominada fórmula da conexão adiabática e nos permite transformar um sistema eletrônico não interagente em um sistema eletrônico interagente. Becke e colaboradores⁴²⁻⁴³ mostraram que a integral da Equação 44 pode ser aproximadamente estimada como a média entre os valores dos dois extremos do parâmetro γ :

$$E_{xc} \approx \frac{1}{2} (\langle \Psi_0 | V_{xc}(0) | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_1 | V_{xc}(1) | \Psi_1 \rangle)$$

Equação 45

O primeiro termo da Equação 45 pode ser equacionado como a energia de troca Hartree-Fock que oferece o valor exato. No entanto, o segundo termo da equação é desconhecido, mas pode ser aproximado por LSDA:

$$E_{xc} = \frac{1}{2} E_x^{\text{exato}} + \frac{1}{2} (E_x^{\text{LSDA}} + E_c^{\text{LSDA}})$$

Equação 46

Becke constatou que esta aproximação simplificada levava a resultados semelhantes aos resultados obtidos com metodologias mais sofisticadas como os métodos GGA. Cálculos realizados por Becke mostraram que para a entalpia de formação de uma série de compostos computados com a Equação 45 levavam a um erro de 6,5 kcal/mol, enquanto que com o funcional BPW91 (GGA), o erro era de 5,7 kcal/mol sobre a mesma série de compostos⁴⁴. Como os métodos GGA levaram a melhoria nos resultados obtidos em relação ao método LSDA, era de se esperar que uma versão da fórmula adiabática, incluindo gradientes de correção, produzisse resultados ainda melhores. A combinação de diversos métodos na fórmula de conexão adiabática forma a base da filosofia da metodologia híbrida⁴⁵. Um dos funcionais mais populares atualmente emprega o potencial de troca híbrido de três parâmetros de Becke^{46,47} mais o potencial de correlação de Lee, Yang e Parr³⁸, o B3LYP, é definido como:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^{B88} + (1 - c)E_c^{VWN} + cE_c^{LYP}$$

Equação 47

O funcional B3LYP é uma combinação da soma dos potenciais de troca e correlação da aproximação LSDA, Hartree-Fock e GGA. Os três parâmetros empíricos de Becke são ajustados por dados experimentais de energia de atomização, potenciais de ionização e afinidades protônicas dependendo também da escolha das expressões para a energia de troca e correlação. Valores típicos para estes parâmetros giram em torno de $a \approx 0,2$, $b \approx 0,7$, e $c \approx 0,8$.

Existem funcionais híbridos em que o funcional de troca e correlação, além de depender dos potenciais de troca de Hartree-Fock, da densidade eletrônica e de seu gradiente, depende também da densidade de energia cinética. Esses métodos são chamados de métodos Híbridos Meta GGA e possuem uma acurácia um pouco melhor que os métodos Híbridos tradicionais no cálculo da altura das barreiras de reação e energia de atomização.

2.2. O DFT E AS FORÇAS DE DISPERSÃO

A acurácia e o relativo baixo custo computacional levaram a Teoria do Funcional da Densidade a se tornar o método mais utilizado atualmente em estudos teóricos envolvendo cálculos de estrutura eletrônica de moléculas. Análises realizadas na *Web of Science* mostram que nos últimos 30 anos a Teoria do Funcional da Densidade foi campo mais ativo da Física, com crescentes aplicações em estudos na área da Química e das Ciências de Materiais⁴⁸. No entanto, apesar de ser uma teoria a princípio exata, as aproximações feitas no potencial de troca e correlação e a utilização de bases finitas torna a teoria do funcional da densidade uma teoria aproximada na prática⁴⁹. Estas aproximações resultam em algumas desvantagens, sendo uma das mais importantes é a incapacidade de descrever de forma correta interações envolvendo forças de dispersão entre átomos e moléculas⁵⁰⁻⁵². Estas forças atrativas se originam quando flutuações de carga em uma região induzem a formação de um dipolo em outra região resultando em uma interação intramolecular ou intermolecular. As forças de dispersão existem em todas as moléculas e apesar de fracas aumentam em importância com o aumento da massa molecular da molécula. Estas forças se tornam importantes em sistemas químicos como biomoléculas, agregados e agrupamentos cristalinos⁵³. Os potenciais de troca e correlação clássicos são incapazes de descrever este tipo de interação por que flutuações de densidade instantâneas não são consideradas e, além disso, consideram apenas propriedades locais para o cálculo do potencial de troca e correlação⁴⁹. Por exemplo, o conhecido funcional GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof^{54, 55} prevê energias de ligação do gás criptônio significativamente mais baixas do que as obtidas com técnicas experimentais de espectroscopia⁵⁶. No modelo experimental mais acurado, a curva exibe o comportamento assintótico correto para o decaimento das forças, que é de aproximadamente $-1/r^6$, onde r é a distância de separação entre os pares de partículas. Este comportamento não é descrito corretamente pelo funcional PBE que prevê um decaimento aproximadamente igual à $\exp(-r)$. Para sistemas biológicos as forças de dispersão desempenham igualmente um papel fundamental^{59, 58}. Elas são responsáveis juntamente com as ligações de hidrogênio por manter a estrutura helicoidal da molécula de DNA. Jurecka e colaboradores⁵⁷, mostraram que apesar do funcional PBE prever interações de hidrogênio de forma aceitável, falha completamente na descrição da energia de dispersão entre pares de bases nitrogenadas do DNA, a

adenina e a timina, como pode ser visto na Tabela 6. O resultado obtido com o funcional PBE sugere que a estrutura helicoidal do DNA não é estável.

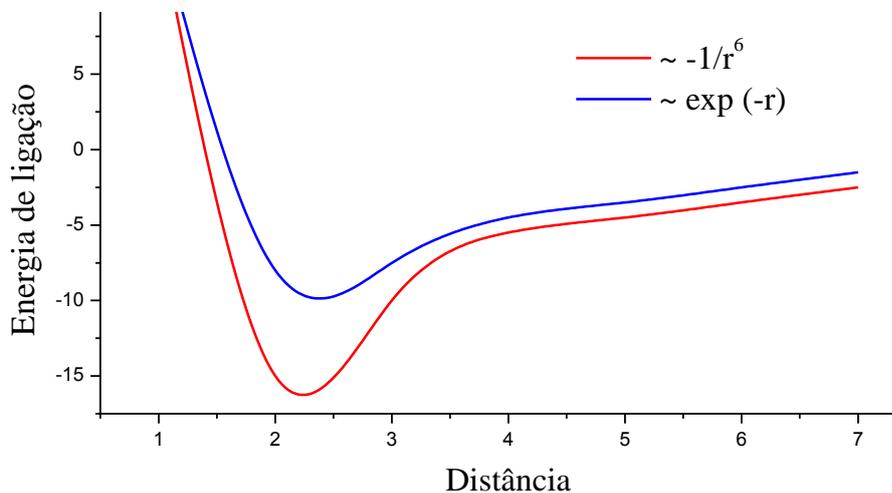


Gráfico 1: Curvas para energia de ligação para o criptônio prevista por modelo experimental acurado em vermelho. As curvas obtidas com o funcional PBE se encontram em azul.

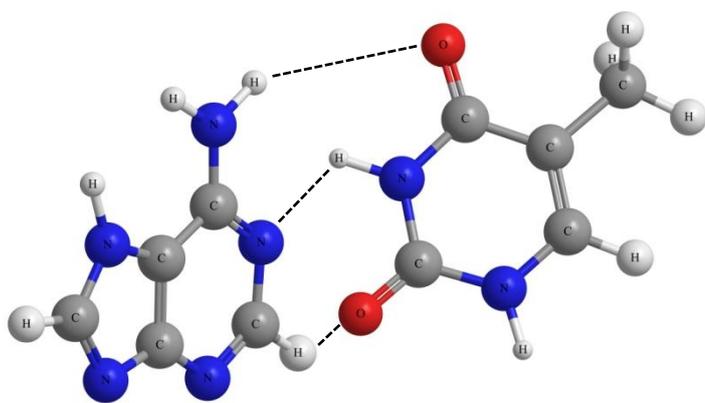


Figura 7: Interações de hidrogênio entre as bases adenina e timina

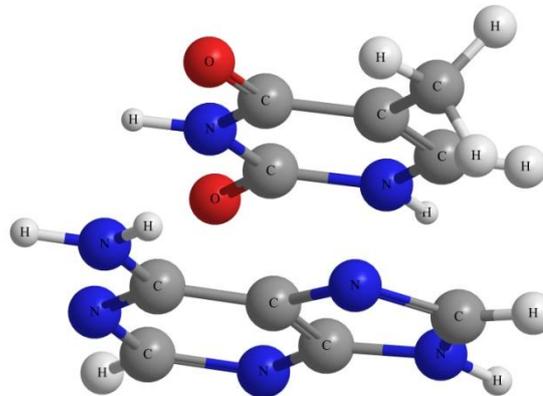


Figura 8: Posição de empilhamento entre as bases adenina e timina

Energia	Referência	PBE	Energia	Referência	PBE
Interação de hidrogênio	68,4	59,9	Energia de dispersão	51,1	5,9

Tabela 6: As energias de interação para as bases são dadas em KJ/mol e os valores de referência foram obtidos experimentalmente. Adaptado de Klimes⁴⁹.

2.3. MÉTODO DFT-D

Como as forças de dispersão desempenham papel importante em muitos sistemas químicos foi necessário desenvolver novas abordagens teóricas para lidar com estas forças. Muitas propostas têm sido feitas com diferentes abordagens. O método DFT-D⁶⁰⁻⁶⁵ é baseado na adição de uma função empírica para a correção das forças de dispersão. Um dos funcionais de troca e correlação de maior popularidade dentro do método DFT-D é o B97-D⁶⁶⁻⁶⁸, uma reparametrização do funcional híbrido B97⁶⁹ de Becke. Neste funcional a energia de troca é dada pela expressão:

$$E_x^{B97} = \sum_{\sigma} \int e_{x\sigma}^{LSDA}(\rho_{\sigma}) g_{x\sigma}(s_{\sigma}^2) d^3r$$

Equação 48

Sendo $e_{x\sigma}^{LSDA}$ o potencial de troca definido pela aproximação de densidade local e $g_{x\sigma}$ o fator de gradiente aumentado que busca corrigir o fato da LSDA subestimar o potencial de troca para sistemas não homogêneos:

$$s_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}}$$

Equação 49

Já a energia de correlação é dada pela expressão:

$$E_c^{B97} = E_{c\sigma\sigma}^{B97} + E_{c\sigma\beta}^{B97}$$

Equação 50

O termo referente a correlação entre elétrons de mesmo spin é dado por:

$$E_{c\sigma\sigma}^{B97} = - \int e_{\sigma\sigma}^{LSDA}(\rho_{\sigma}) g_{\sigma\sigma}(s_{\sigma}^2) d^3r$$

Equação 51

E o termo referente a correlação entre elétrons de spins diferentes dado por:

$$E_{c\sigma\beta}^{B97} = - \int e_{\sigma\beta}^{LSDA}(\rho_{\sigma}, \rho_{\beta}) g_{\sigma\beta}(s_{m\u00e9dia}^2) d^3r$$

Equação 52

Sendo:

$$s_{\text{média}}^2 = \frac{1}{2} (s_{\sigma}^2 + s_{\beta}^2)$$

Equação 53

No funcional B97-D adiciona-se a energia de dispersão à energia calculada pela Equação 13 com o potencial de troca e correlação definido pelas Equações 48 e 50. Utilizando esta nova metodologia a energia total será dada pela equação:

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{DFT-KS}} + E_{\text{Disp}}$$

Equação 54

Sendo a energia dispersiva dada pela equação:

$$E_{\text{Disp}} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{\text{at}}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{\text{dmp}}(R_{ij})$$

Equação 55

O termo s_6 depende do funcional densidade utilizado e R_{ij} é a distância interatômica e N_{at} representa o número de átomos e C_6^{ij} o coeficiente de dispersão para o par de partículas ij .

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j}$$

Equação 56

A Tabela 7 exemplifica valores para os coeficientes de dispersão para alguns átomos e raios de van der Waals, derivados da fórmula de London para dispersão, calculada com DFT.

Elemento	C_6	R_0
Ne	0,63	1,243
Si	9,23	1,716
Cl	5,07	1,639
Kr	12,01	1,727

Tabela 7: Coeficientes de dispersão para diversos átomos.

A função de amortecimento é dada por:

$$f_{\text{dmp}}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(\frac{R}{R_0} - 1)}}$$

Equação 57

Esta função é necessária, pois infelizmente o modelo correção de dispersão não exibe o correto comportamento assintótico para energia de ligação em pequenas distâncias de separação interatômicas.

2.4 SUPERFÍCIES DE ENERGIA POTENCIAL

2.4.1. O conceito de superfície de energia potencial

O conceito de superfície de energia potencial desempenha um papel muito importante para a descrição teórica da reatividade, propriedades e das estruturas moleculares. É um artifício matemático que nos permite relacionar a energia potencial com uma determinada estrutura molecular de um sistema químico e, de como mudanças estruturais alteram sua posição pontual sobre a superfície de energia potencial. Assim cada arranjo espacial possível para os átomos de uma molécula ocupam um único ponto na superfície de energia potencial podendo ser representado pelo vetor⁷⁰:

$$X \equiv (x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n)$$

Equação 58

Sendo x_i, y_i, z_i as coordenadas cartesianas do átomo i . Esta ideia surge naturalmente da aplicação da aproximação de Born-Oppenheimer na Equação de Schrödinger. Para qualquer sistema molecular o hamiltoniano pode ser definido como⁷¹:

$$H = T_e + T_n + V(r, R)$$

Equação 59

Sendo T_e o operador para energia cinética eletrônica e T_n o operador para a energia cinética dos núcleos. O termo $V(r, R)$ remete a um conjunto de operadores para a energia potencial resultante das interações entre as partículas carregadas. Pela aproximação de Born-Oppenheimer podemos considerar o movimento nuclear desprezível em relação ao movimento eletrônico devido ao fato da massa das partículas nucleares serem três ordens de magnitude maior que a massa dos elétrons. Portanto, o hamiltoniano se reduz a:

$$H_e = T_e + V(r, R)$$

Equação 60

Escrevendo a Equação de Schrödinger independente do tempo:

$$H\Psi = E\Psi$$

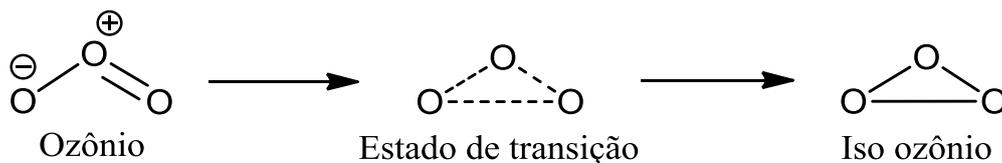
Equação 61

Inserindo o resultado da aproximação de Born-Oppenheimer na Equação 61 temos:

$$[T_e + V(r, R)]\Psi(r, R) = E(R)\Psi(r, R)$$

Equação 62

Observando a Equação 62 notamos que a função de onda Ψ depende da posição dos elétrons e dos núcleos e a energia E depende parametricamente dos graus de liberdade nucleares⁷². Plotando graficamente a energia em função R obtemos a superfície de energia potencial. O grande interesse desta construção matemática para a química teórica é que ela nos permite visualizar propriedades físico-químicas do sistema. A Figura 9 mostra um exemplo de superfície de energia potencial para uma reação química de isomerização, a conversão do ozônio em iso ozônio:



Esquema 4: Reação de isomerização do ozônio

Uma das coordenadas para o eixo horizontal da superfície é definida em termos do ângulo entre os oxigênios e a outra em termos de distância entre eles. A coordenada vertical é definida em termos de energia. Podemos observar que a hipersuperfície nos permite caracterizar reagentes, estados de transição e produtos. Uma analogia muito comum é comparar a hipersuperfície com uma região de geografia montanhosa. Quanto mais alto na topologia da hipersuperfície, maior é a energia relativa da estrutura molecular para o sistema. Utilizando esta analogia dizemos que os locais no topo das elevações na hipersuperfície possuem energia relativa mais alta e o fundo dos vales uma energia relativa mais baixa. Locais no fundo de vales são ditos pontos de mínimo e o ponto de mínimo mais inferior é dito ponto de mínimo global. Diferentes pontos de mínimo indicam a existência de diferentes isômeros, conformações ou produtos de uma reação química do sistema estudado. Um ponto de máximo que conecta dois pontos de mínimo através de uma coordenada de reação é denominado ponto de sela e caracteriza um estado de transição. A superfície de energia potencial também pode ser representada da forma bidimensional se removermos todas as coordenadas com exceção da coordenada que pretendemos analisar. Uma representação deste tipo pode ser visualizada na figura 10.

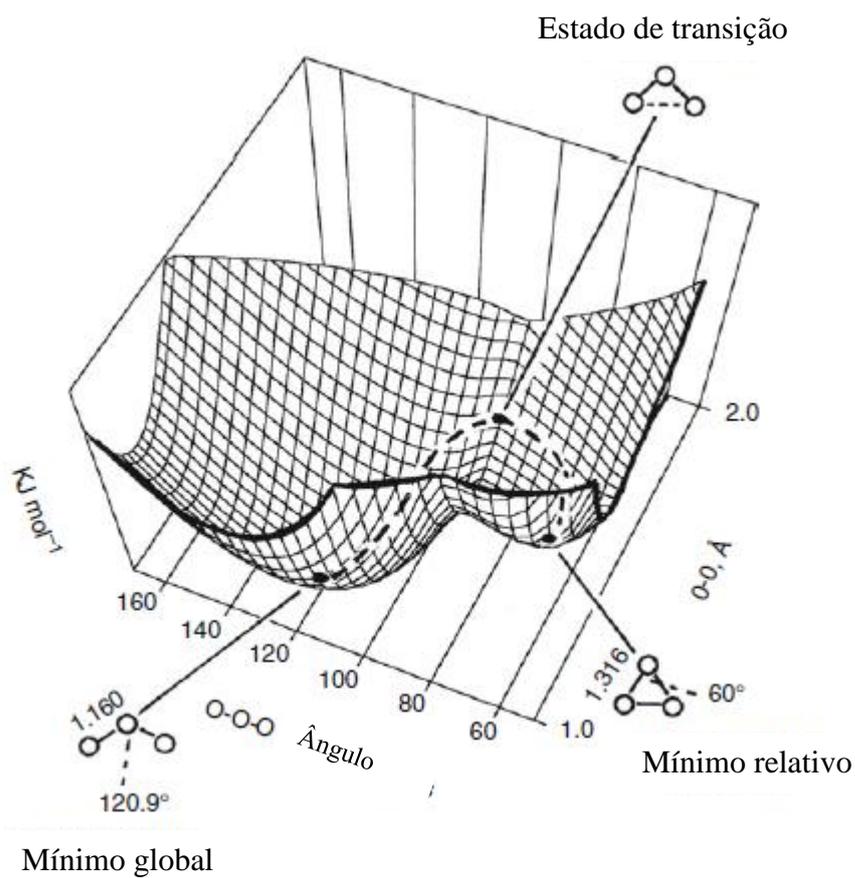


Figura 9: Superfície de potencial para a reação de isomerização do ozônio. Adaptado de Hrant⁷³.

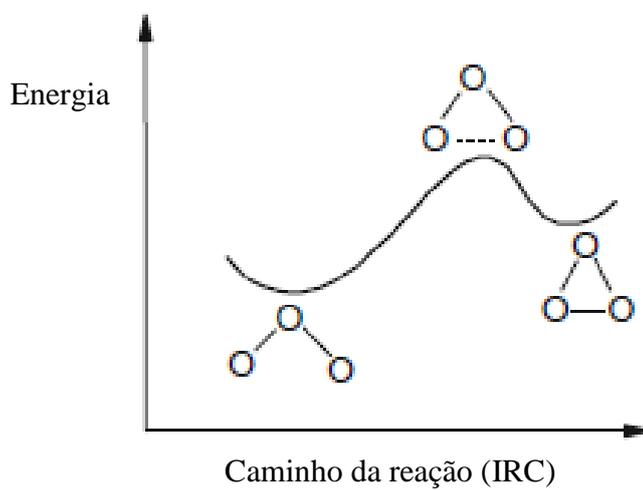


Figura 10: Coordenada bidimensional para a reação de isomerização do ozônio. Adaptado de Hrant⁷³.

2.4.2. Otimização das geometrias moleculares

O termo otimização da geometria molecular em Química Teórica remete à tentativa de encontrar pontos de mínimo ou de máximo, na superfície de energia potencial e conseqüentemente prever as geometrias de equilíbrio. A análise das derivadas de energia permite caracterizar estes pontos, pois estes possuem gradiente de energia potencial nulo em relação às coordenadas nucleares. Como o gradiente representa o negativo das forças atuantes sobre os núcleos, as forças serão também zero neste ponto⁷⁴. Por isso estes pontos são denominados pontos estacionários. Matematicamente os pontos estacionários são caracterizados pela equação abaixo:

$$\frac{\partial E}{\partial q} = 0$$

Equação 63

Sendo E a energia vibracional e q as coordenadas nucleares. A análise da primeira derivada parcial da energia potencial nos permite identificar os pontos estacionários, mas não nos dizem se é um ponto de máximo ou de mínimo. Os pontos estacionários de mínimos e de máximos podem ser diferenciados por suas segundas derivadas da energia potencial⁷⁵. Para um ponto de mínimo teremos para toda série de coordenadas:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} > 0$$

Equação 64

Para um ponto de máximo teremos valores positivos para todas as coordenadas, com exceção ao longo da coordenada de reação onde teremos:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} < 0$$

Equação 65

No programa Gaussian 09 o padrão de convergência para otimizações de geometria obedece a quatro critérios²⁸:

I. A diferença da quantificação das forças envolvidas no passo anterior e o atual devem ser no máximo de 0,00045.

II. O desvio quadrático médio das forças entre o passo anterior e o atual deve ser de no máximo 0,0003.

III. O deslocamento das coordenadas atômicas para o sistema para as coordenadas calculadas no próximo passo deve ser menor que 0,0018.

IV. O desvio quadrático médio das coordenadas deve ser menor que 0,0012.

2.4.3. Análise das frequências vibracionais

Cálculos de otimização de energia são realizados sobre uma superfície de energia potencial construída para um conjunto de núcleos em posições fixas. O cálculo das vibrações moleculares dos pontos estacionários permite identificar a natureza do ponto estacionário através da análise das frequências e também prever a intensidade das linhas espectrais. Como dito anteriormente a segunda derivada da energia potencial permite identificar a natureza do ponto estacionário. Isso se dá devido ao fato que a segunda derivada em relação à posição assumida pelos núcleos definir também as frequências vibracionais. Se acomodarmos cada um das séries das segundas derivadas parciais da energia em uma matriz diagonalizável obtemos a matriz Hessiana⁷⁶.

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial E}{\partial q_1 q_1} & \cdots & \frac{\partial E}{\partial q_n q_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial E}{\partial q_n q_n} & \cdots & \frac{\partial E}{\partial q_n q_n} \end{pmatrix}$$

Equação 66

O termo n representado nas colunas da matriz Hessiana remete a cada N coordenadas para caracterizar a molécula. Assim uma molécula tri atômica dá origem a uma Hessiana 9x9⁷⁶. A matriz Hessiana pode ser decomposta em três matrizes quadradas:

$$H = PDP^{-1}$$

Equação 67

Na matriz P estão representados os vetores direcionais para as vibrações e suas constantes de força são dadas pela matriz D. A matriz P^{-1} é a matriz inversa de P:

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial E}{\partial q_1 q_1} & \cdots & \frac{\partial E}{\partial q_n q_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial E}{\partial q_n q_n} & \cdots & \frac{\partial E}{\partial q_n q_n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_1 & \cdots & q_n \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ q_n & \cdots & q_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1 & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 \\ 0 & 0 & k_n \end{pmatrix} P^{-1}$$

Equação 68

Para os movimentos rotacionais e translacionais $k = 0$ ou aproximadamente igual a zero. Cada um dos k_n modos de vibração normal possuem suas coordenadas vetoriais x , y e z dadas pela matriz P . A frequência de oscilação é dada pela equação abaixo:

$$v_k = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

Equação 69

Sendo o termo c , a velocidade da luz, k a constante de força para a vibração e μ a massa reduzida das partículas. Assim a matriz P é composta pelos autovetores para cada um dos k autovalores que fornecem uma previsão para as frequências vibracionais, pois estão arrolados a movimentos de deslocamento atômico. Se todos os autovalores forem positivos, as frequências vibracionais serão reais, e o ponto estacionário é um mínimo, e todos os movimentos representam forças restaurativas como os de um oscilador harmônico. Se pelo menos um dos autovalores é negativo, o ponto estacionário é um máximo, e o estado de transição é caracterizado pela presença de uma constante de força negativa indicando que este modo de vibração inclui forças não restaurativas.

2.4.4. Energia de ponto zero

A energia de uma molécula é dada pela equação abaixo:

$$E_{molécula} = E_{trs} + E_{rot} + E_{vib} + E_{ele} + E_{nuc}$$

Equação 70

Sendo os termos da soma identificados respectivamente como a energia translacional, energia rotacional, energia vibracional, energia eletrônica e energia de repulsão nuclear da molécula. Aplicando a aproximação de Born-Oppenheimer o último termo da Equação 70 se torna nulo. Pela utilização do modelo do rotor rígido podemos afirmar que a geometria molecular não é afetada pelos movimentos translacionais e rotacionais e assim podemos suprimir também os dois primeiros termos da Equação 70. A equação para a energia da molécula fica reduzida a:

$$E_{molécula} = E_{vib} + E_{ele}$$

Equação 71

Assumindo os núcleos estáticos a energia vibracional pode ser excluída da Equação 71. No entanto, cálculos de frequência incluem normalmente análise da termoquímica do sistema a temperatura de 298 K. Estes dados termodinâmicos são obtidos por extrapolação de 0 K já que a esta temperatura o movimento nuclear é mínimo. Para cálculos que demandam mais precisão a energia de ponto zero precisa ser adicionada à energia da molécula devido a efeitos vibracionais que persistem mesmo a 0 K⁷⁷.

O movimento vibracional dos núcleos pode ser descrito por uma sobreposição de movimentos periódicos de diversas frequências de vibrações chamados de modos normais de vibração. Em uma molécula não linear existem $3N - 6$ modos normais de vibração para N núcleos. Já em uma molécula linear existem $3N - 5$ modos normais de vibração. Para uma molécula não linear a energia vibracional pelo modelo do oscilador harmônico:

$$E_{vib} = \sum_{k=1}^{3N-6} \left(v_k + \frac{1}{2} \right) h\nu_k$$

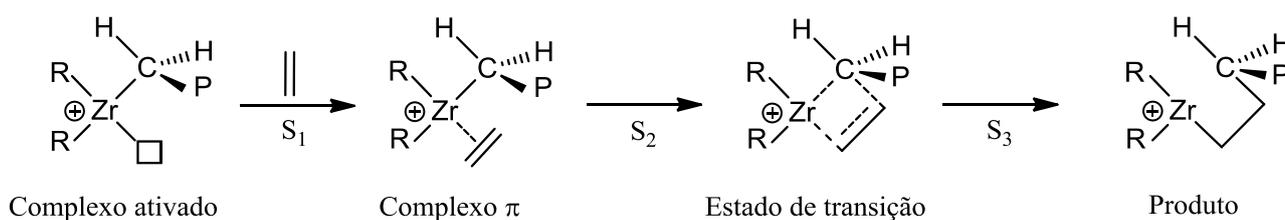
Equação 72

Sendo $k = 0,1,2,3, \dots$, ou seja cada um dos modos vibracionais normais dos núcleos em $3N - 6$ graus de liberdade. O termo v_k é o número quântico vibracional ($v_k = 0,1,2,3 \dots$), ν_k é a frequência de vibração harmônica e h é a constante de Planck. Fazendo $v_k = 0$ podemos obter a energia de ponto zero.

2.4.5. Mecanismos e modelos teóricos para inserção de olefinas por catalisadores organometálicos

O mecanismo de Cossee-Arlman⁷⁸⁻⁸⁰ é o mais aceito para descrever o mecanismo de inserção de olefinas por catalisadores organometálicos. Neste mecanismo em um primeiro passo, o precursor catalítico reage com o cocatalisador, como por exemplo, o metilaluminoxano, para gerar o catalisador, um composto organometálico catiônico metilado ativado. A primeira etapa (S1) do mecanismo, que pode ser visto no Esquema 5, envolve a complexação da olefina originando um complexo π . Na segunda etapa da reação (S2), ocorre a inserção da olefina no sítio ativo do catalisador em um

estado de transição cíclico de quatro membros. O processo de inserção é denominado inserção migratória uma vez que a cadeia polimérica migra de sua posição original em ligação com o metal para a posição de ligação com o monômero. Ao final do estado de transição (S3), o complexo organometálico possui a cadeia aumentada. O processo é repetido subsequentemente, e novas inserções ocorrem até a liberação da cadeia aumentada pelo catalisador. Então o processo de catálise reinicia até o término da reação de polimerização. A coordenada de reação típica para o modelo de Cossee-Arlman para inserção de olefinas é mostrada no Gráfico 2.



Esquema 5: Mecanismo de Cossee-Arlman.

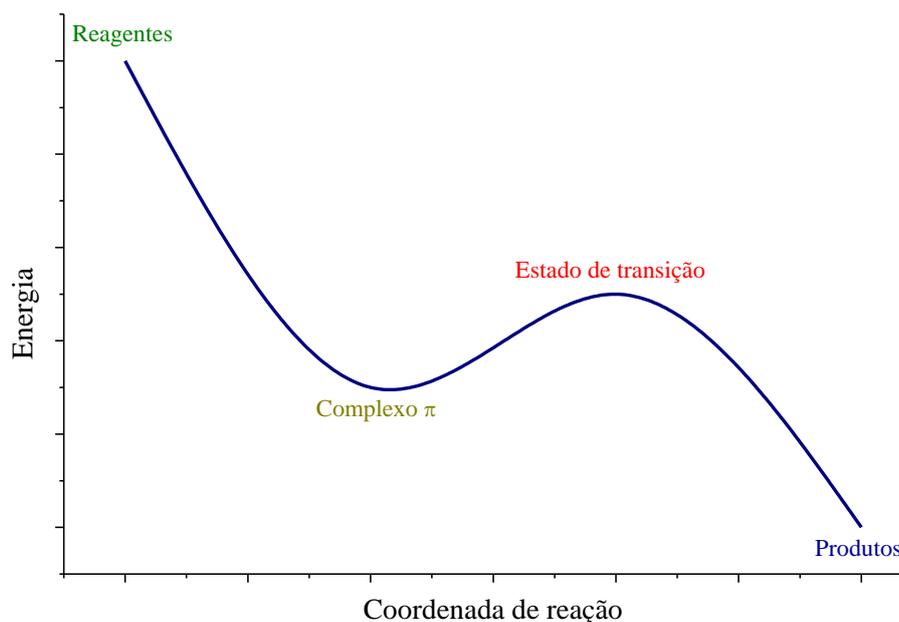
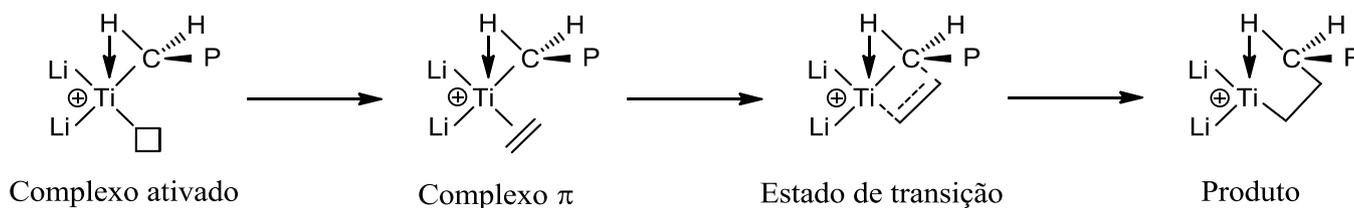


Gráfico 2: Coordenada de reação típica para o mecanismo de Cossee-Arlman.

No entanto, o mecanismo de Cossee-Arlman sozinho não consegue explicar todos os detalhes envolvidos na reação como, por exemplo, a formação de ramificações na cadeia polimérica ou do papel das interações agósticas nestas reações. O termo agóstico é oriundo do grego significando: *o que se segura em si mesmo*. Essas interações ocorrem quando um hidrogênio se encontra simultaneamente ligado covalentemente a um carbono e a um metal de transição. Em 1983 Brookhart e Green⁸¹

sugeriram um novo mecanismo a fim de complementar as ideias de Cossee-Arlman. No mecanismo de Brookhart-Green as interações agósticas facilitam a inserção de α -olefinas no catalisador ao estabilizar o estado de transição. O Esquema 6 demonstra o mecanismo de Brookhart-Green em um típico catalisador Ziegler-Natta estabilizado por uma interação α -agóstica por toda a coordenada de inserção.



Esquema 6: Mecanismo Brookhart-Green.

As interações α -agósticas e também as β e γ -agósticas desempenham um importante papel em sistemas de Ziegler-Natta e metalocênicos. Em catalisadores baseados em metais de transição mais a direita da tabela periódica como os catalisadores de Brookhart e Gibson a interação β -agóstica se torna especialmente importante pela grande estabilidade conferida por esta interação em relação às interações do tipo α e γ ⁸². Numerosos estudos teóricos⁸³⁻⁹¹ têm estabelecido o Gráfico 3 como uma coordenada típica para o mecanismo de inserção α -olefinas em catalisadores do tipo níquel α -diimina.

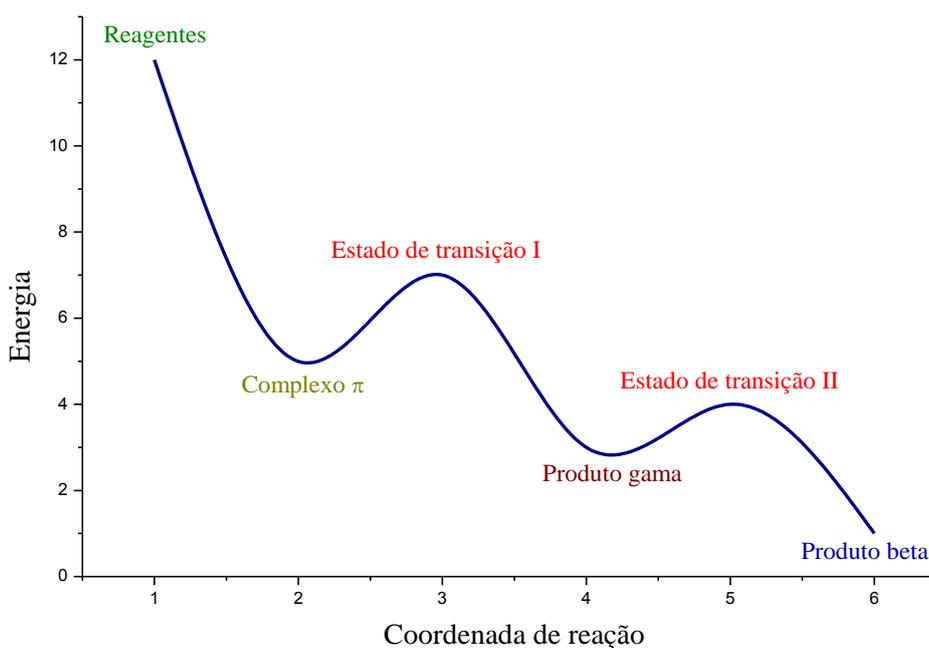


Gráfico 3: Coordenada típica para o mecanismo de Brookhart-Green com níquel α -diimina.

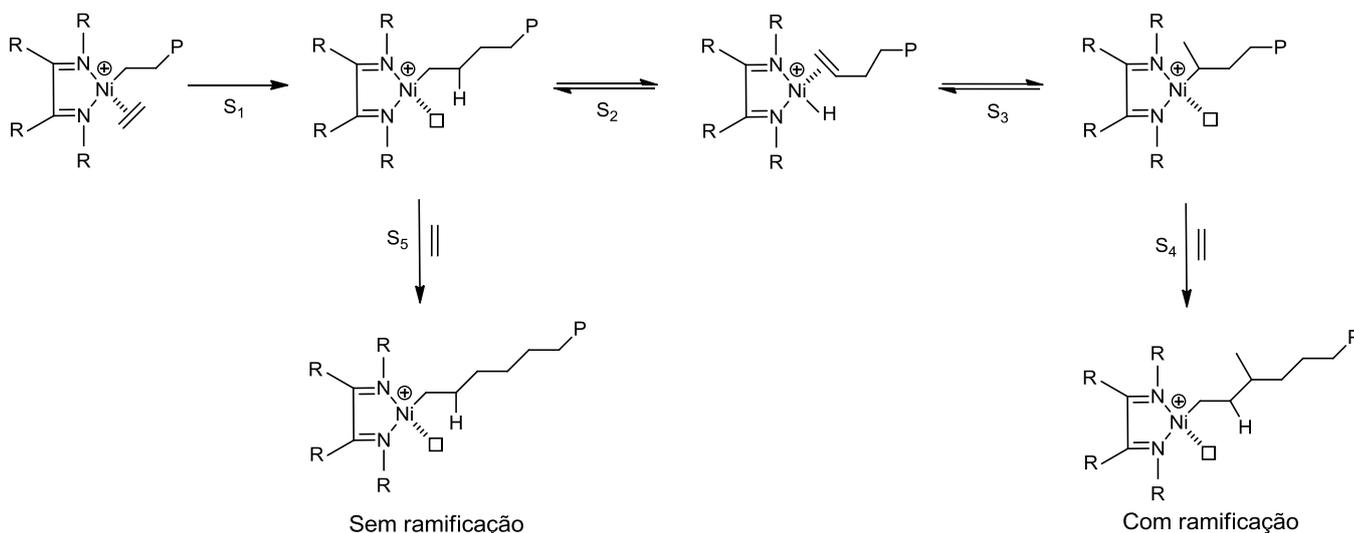
Neste mecanismo após a formação do complexo π ocorre a inserção da olefina através do estado de transição I levando a formação do produto, um complexo níquel α -diimina alquil cátion estabilizado por uma interação γ -agóstica. O produto γ -agóstico se converte para a conformação β -agóstica mais estável através de uma pequena barreira torsional, geralmente menor do que 5 kcal/mol obtida por métodos híbridos QM/MM⁹⁰. A coordenada para o mecanismo de inserção para catalisadores do tipo ferro bis-imino piridil é bem mais complexa⁹⁵⁻⁹⁷, no entanto, após a inserção o produto γ ou δ -agóstico se converte para a forma termodinamicamente mais estável, o produto β -agóstico. A barreira de inserção do etileno para sistemas do tipo Níquel α -diimina foi estimada experimentalmente por Brookhart³ entre 13-14 kcal/mol. A Tabela 8 resume a barreira de inserção calculada com diversos níveis de teoria para catalisadores tipo níquel α -diimina semelhantes ao utilizado neste estudo. Em muitos estudos a barreira de inserção calculada com metodologias teóricas subestima grandemente o valor obtido experimentalmente^{92, 93}. Isso levou a autores a afirmar que o modelo teórico catiônico utilizado apresenta deficiências e que a atividade catalítica depende do contra íon presente⁹⁴. Para sistemas do tipo ferro bis-imino piridil o cálculo da barreira de inserção depende da conformação geométrica e distribuição eletrônica do complexo π reagente podendo variar entre 1-30 kcal/mol.

Estudo	Método	Barreira
Ref. 83	DFT (BP86)	9,30
Ref. 87	DFT* (B3LYP)	9,90
Ref. 87	IMMON ⁹⁸⁻¹⁰⁰ (MM/B3LYP)	3,80
Ref. 88	ONIOM ¹⁰¹⁻¹⁰² (MM/B3LYP)	11,3
Ref. 90	DFT* (BP86)	17,0

Tabela 8: Barreira de inserção calculada por diversos estudos.

Os complexos catiônicos alquil β -agósticos são importantes também por ser o ponto de partida para mecanismos de terminação e de isomerização de cadeia tais como o mecanismo “*Chain Walking*” mostrado no Esquema 7. Neste mecanismo o produto da inserção (S_1) do etileno no catalisador de Brookhart é um complexo catiônico estabilizado por uma interação β -agóstica entre o metal e o hidrogênio destacado no esquema. Neste sistema pode ocorrer eliminação beta (S_2) levando a formação de um complexo formado por um hidreto metálico e uma α -olefina. A reinserção (S_3) ocorre com uma regioquímica diferente levando a formação de um ponto de ramificação na

cadeia polimérica. Após uma nova inserção (S_4) do monômero ocorre a formação do produto β -agóstico e o mecanismo *Chain Walking* pode recomeçar novamente e o polímero produzido será do tipo ramificado. Caso o mecanismo de isomerização seja desfavorecido ocorre apenas a inserção migratória pelo monômero (S_5) levando a formação de polímeros lineares. O cálculo da barreira de isomerização tem se mostrado difícil devido à dificuldade de se encontrar a estrutura de transição. Diversos autores⁸⁷⁻⁸⁹ sustentam que a superfície de energia potencial é demasiadamente achatada nesta região o que dificulta o processo de otimização. Catalisadores tipo ferro bis-imino piridil não produzem reações tipo *Chain Walking* visto que experimentalmente foi constatado que podem apenas produzir polímeros lineares³. Isto se deve ao grande desfavorecimento cinético do estágio de reação referente à reinserção (S_3 no Esquema 7) em relação à inserção (S_5 no Esquema 7).



Esquema 7: Mecanismo Chain Walking.

Devido à grande importância das interações agósticas para sistemas catalíticos organometálicos tal como os estudados neste trabalho é preciso explicar que uma interação será considerada agóstica quando a distância entre o metal e o hidrogênio que interage variar entre 1,8 – 2,3 Å. Interações onde a distância entre o metal e o hidrogênio variam entre 2,3 – 2,9 Å serão consideradas interações anagósticas, ou seja, derivam de efeitos majoritariamente eletrostáticos⁸².

3. PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

As estruturas moleculares dos catalisadores, reagentes e produtos foram montadas com auxílio do programa GaussView 5 e estudadas pelo mecanismo de Cossee-Arlman e Brookhart-Green. Todos os cálculos foram executados no programa Gaussian 09¹⁰³. As estruturas a ser analisadas foram submetidas ao procedimento de otimização de geometria em fase gasosa utilizando o método GDIIS^{104,105} (Geometry Direct Inversion in the Iterative Subspace) e a energia da molécula computada com os funcionais B3LYP^{38,46,47} e B97D⁶⁶⁻⁶⁸. A menos que seja mencionada uma opção diferente em todos os cálculos foi utilizado multiplicidade de spin singleto, camada fechada, e carga +1. Os orbitais moleculares foram emulados matematicamente com uma base difusa e polarizável dgdzvp2 (d, p)¹⁰⁶ para os átomos de carbono, nitrogênio e hidrogênio, dgdzvp2 (f)¹⁰⁷ para os átomos de níquel e ferro para uma boa descrição eletrônica dos orbitais dos metais de transição. Os pontos estacionários de mínimo foram confirmados pela obtenção de frequências somente positivas e os pontos de máximo pela obtenção de uma única frequência imaginária correspondente ao estado de transição. A energia de ponto zero para cada uma das estruturas obtidas com os cálculos de frequência foi somada à energia eletrônica e também aos potenciais termodinâmicos. Para comprovar a conectividade do estado de transição com os reagentes e produtos obtidos foram realizados cálculos de IRC utilizando o algoritmo HPC^{108, 109, 73}, padrão para o Gaussian 09. O procedimento computacional utilizado para a otimização geométrica das estruturas envolvia as seguintes palavras:

```
# opt=gdiis rb3lyp/dgdzvp2
```

Esquema 8

Para obter as estruturas de transição envolvendo a reação de inserção foi primeiramente empregada uma pré-otimização com as seguintes palavras chaves:

```
# opt=(modredundant,gdiis) rb3lyp/dgdzvp2
```

Esquema 9

As coordenadas mantidas fixas pelo comando *modredundant* são as dos átomos participantes do estado de transição. Com a geometria obtida após esta pré-otimização efetuava-se um novo cálculo liberando as coordenadas para convergir ao ponto estacionário de máximo como apontado no Esquema 10:

```
# opt=(calcfc,ts,gdiis,noigentest) rb3lyp/dgdzvp2
```

Esquema 10

O comando *noigentest* foi utilizado para suprimir os testes de curvatura para o algoritmo de otimização e assim evitar problemas relacionados a hessiana para a convergência do cálculo. O termo *calcfc* especifica que as constantes de força sejam computadas apenas para o primeiro ponto. Para a análise das frequências de vibração foram utilizadas as seguintes palavras chaves:

```
freq=noraman rb3lyp/dgdzvp2
```

Esquema 11

O IRC foi computado utilizando:

```
# irc=(maxpoints=40,calcfc, stepsize=5) rb3lyp/dgdzvp2
```

Esquema 12

O comando *maxpoints=40* especifica que o cálculo deve ser feito para 40 pontos em direção dos reagentes e 40 pontos em direção aos produtos partindo do estado de transição. O termo *stepsize* se refere ao tamanho do passo computado em direção aos produtos e reagentes em Bohr. Neste trabalho foi utilizado *stepsize=5*, metade do padrão utilizado no Gaussian 09. Este procedimento foi adotado depois que diversos cálculos de IRC resultaram em erros de convergência.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. APRESENTAÇÃO DOS DADOS

Para facilitar a exposição de dados os resultados serão divididos em tópicos para cada catalisador. Os passos para o mecanismo da reação catalisada pelo NIAD serão divididos em:

- i. Análise conformacional do catalisador NIAD metil cátion
- ii. Análise conformacional dos reagentes I
- iii. Análise conformacional dos produtos I
- iv. Mecanismo de inserção: Iniciação de cadeia
- v. Análise conformacional dos reagentes II
- vi. Análise conformacional dos produtos II
- vii. Mecanismo de inserção: Propagação de cadeia
- viii. Análise conformacional dos reagentes III
- ix. Análise conformacional dos produtos III
- x. Mecanismo de isomerização

Para este catalisador o mecanismo de reação será repartido em vários estágios reacionais:

- Estágio 1: Complexo NIAD metil cátion ativado
- Estágio 2: Formação do complexo π perpendicular I
- Estágio 3: Formação do complexo π paralelo I
- Estágio 4: Estado de transição para inserção I
- Estágio 5: Produto γ -agóstico I
- Estágio 6: Estado de transição torsional I
- Estágio 7: Produto β -agóstico I
- Estágio 8: Formação do complexo π perpendicular II
- Estágio 9: Estado de transição para inserção II
- Estágio 10: Produto γ -agóstico II
- Estágio 11: Estado de transição torsional II
- Estágio 12: Produto β -agóstico II

As estruturas correspondentes a todos os estágios de reação mencionados acima podem ser visualizadas no apêndice.

Já os passos para o mecanismo da reação catalisada pelo FEBIP serão divididos em:

- i. Análise conformacional do catalisador FEBIP metil cátion
- ii. Análise conformacional dos reagentes I
- iii. Análise conformacional dos produtos I
- iv. Mecanismo de inserção: Iniciação de cadeia
- v. Análise conformacional dos reagentes II
- vi. Análise conformacional dos produtos II
- vii. Mecanismo de inserção: Propagação de cadeia
- viii. Mecanismo de terminação por transferência do hidrogênio beta

Para este catalisador o mecanismo de reação será repartido em vários estágios reacionais:

- Estágio 1: Complexo FEBIP metil cátion ativado
- Estágio 2: Formação do complexo π I
- Estágio 3: Estado de transição para inserção I
- Estágio 4: Formação do produto axial FEBIP propil cátion γ -agóstico
- Estágio 5: Estado de transição torsional
- Estágio 6: Formação do produto axial FEBIP propil cátion β -agóstico
- Estágio 7: Formação do complexo π II
- Estágio 8: Estado de transição para a inserção II
- Estágio 9: Formação do produto axial FEBIP pentil cátion δ -agóstico
- Estágio 10: Estado de transição torsional II
- Estágio 11: Formação do produto axial FEBIP pentil cátion β -agóstico

Todas as estruturas correspondentes a cada estágio de reação para ambos catalisadores podem ser visualizadas no apêndice. A segunda barreira de inserção será tomada como representativa para a barreira de inserção do mecanismo de propagação de cadeia já que experimentalmente é demonstrado que a barreira de inserção aumenta muito pouco neste mecanismo³.

4.2. MECANISMO DE REAÇÃO PROMOVIDO PELO CATALISADOR NIAD METIL CÁTION

4.2.1. Análise conformacional do catalisador NIAD metil cátion

Em um primeiro passo, a estrutura correspondente ao catalisador, um complexo NIAD metil cátion conforme sugerido por Brookhart¹¹, foi otimizada com um nível de teoria B3LYP e B97D. Os pontos estacionários para o complexo catiônico de Brookhart correspondem às estruturas representadas pelas Figuras 11 e 12. Com ambos funcionais o catalisador não possui plano de simetria pertencendo ao grupo pontual C_1 , mas podemos considerar que possui geometria quadrado plana em relação ao metal, com o sítio de ligação vacante localizado em um dos eixos. As estruturas obtidas com ambos funcionais são muito semelhantes com pequenas diferenças. A maior diferença se dá em relação à posição dos substituintes aril em relação ao plano de anel diimina como pode ser observado no ângulo diédrico mostrado na Tabela 22 no apêndice, que resume vários parâmetros geométricos importantes calculados pelos funcionais B3LYP e B97D. Ramos e colaboradores¹¹⁰ utilizando DFT e o funcional BP86 obtiveram outras duas conformações para o catalisador ativado. Estas conformações diferenciam-se por possuírem os grupos aril situados em diferentes ângulos em relação ao plano do anel diimina, inclusive em uma das conformações um dos grupos dimetilfenil se encontravam muito próximo da planaridade com o anel diimina. No entanto, nestes estudos, o catalisador possuía hidrogênios ligados aos dois carbonos do anel diimina ao invés do grupo acenafteno utilizado neste estudo. Como não foram encontradas outras conformações é possível concluir que o volumoso grupo acenafteno limita a movimentação dos grupos aril ao redor do anel diimina impedindo a formação de outras conformações para o catalisador. Analisando os parâmetros geométricos de comprimento de ligação entre o metal e os nitrogênios, é possível observar que o comprimento da ligação entre Ni – N₄ é maior que o comprimento da ligação Ni – N₁. Isso se deve a presença do grupo metil que por efeito de indução trans provoca um alongamento da ligação do metal com o nitrogênio 4 para cerca de 2,0 Å, estando por volta de 0,15 Å além do que seria normalmente esperado para este nível de teoria.

Analisando os parâmetros geométricos da Tabela 22 podemos observar a existência de duas interações envolvendo os hidrogênios 21 e 29, com o átomo de níquel. A maior inclinação do substituinte aril na estrutura obtida com o funcional B97D permite o

hidrogênio 21 se aproximar mais do metal ocasionando uma interação mais intensa em relação à estrutura obtida com o B3LYP. O ângulo diédrico entre os átomos do $C_3 - N_4 - C_8 - C_{10}$ e $C_3 - N_4 - C_8 - C_9$ mostra de forma explícita a maior inclinação dos grupos aril da estrutura obtida com o B97D. As distâncias medidas entre o $C_{27} - H_{29}$ é de 1,11 Å em ambos funcionais indicando um pequeno enfraquecimento desta ligação já que a inspeção Tabela 22 revela um comprimento de ligação normal entre 1,09-1,10 Å para o carbono e o hidrogênio. A distância entre $Ni - H_{29}$ é de 2,27 Å (B3LYP) e de 2,37 Å (B97D). Essas medidas permitem caracterizar uma interação α -agóstica muito fraca com o funcional híbrido B3LYP. Já a extensão de ligação medida entre $C_{19} - H_{21}$ é de 1,10 Å (B3LYP) e 1,11 Å (B97D), e a distância $Ni - H_{21}$ encontrada foi de 2,82 Å com o funcional B3LYP e 2,67 Å com o funcional B97D. Estas medidas indicam que, pelo critério de Brookhart⁸², a interação entre o hidrogênio 21 e o átomo do níquel não condizem com uma interação agóstica e sim uma interação anagóstica, ou seja, um efeito predominantemente eletrostático.

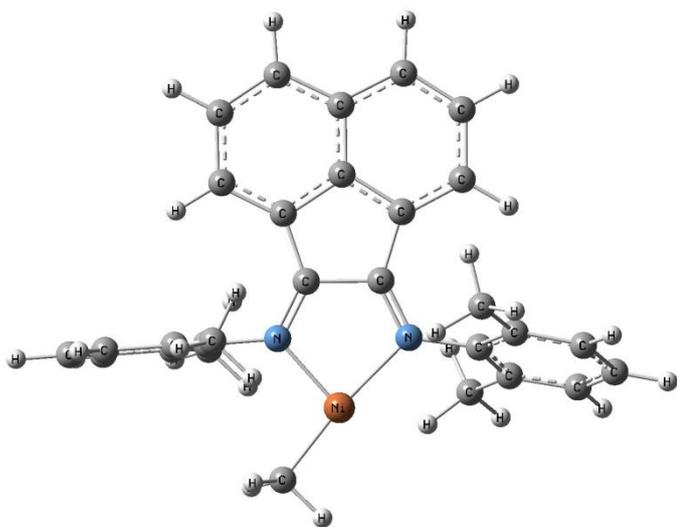


Figura 11: Estrutura obtida com B3LYP correspondente ao estágio de reação 1.

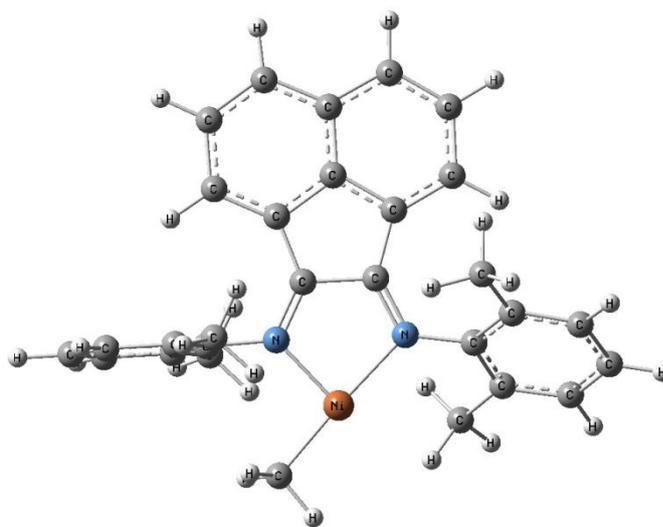


Figura 12: Estrutura obtida com B97D correspondente ao estágio de reação 1.

4.2.2. Análise conformacional dos reagentes I

O primeiro passo na reação de inserção migratória envolve a coordenação do monômero com o complexo catiônico NIAD ativado de 14 elétrons. Após uma suficiente aproximação do etileno ao centro metálico ocorre a formação do complexo π com 16 elétrons. Através do escaneamento da superfície de energia potencial foram identificadas duas conformações de menor energia para o complexo π . Cálculos de otimização geométrica e de frequências confirmaram que ambas as estruturas obtidas são pontos de estacionários de mínimo. Em uma das conformações a molécula do etileno fica disposta de tal maneira que a ligação dupla se posiciona formando um ângulo de 90° em relação ao plano do anel diimina. Devido a esta disposição espacial autores como Musaev⁸⁶ denominaram-na de complexo π perpendicular. Esta conformação pode ser visualizada nas Figuras 13 e 14. Na outra conformação encontrada para o complexo π a ligação dupla do monômero se encontra disposta de forma paralela à ligação Ni – C₂₇ e ao plano do anel diimina, sendo, portanto, denominada de complexo π paralelo, em contrapartida ao complexo π perpendicular. A conformação paralela para o complexo π pode ser visualizada nas Figuras 15 e 16. As geometrias obtidas com os funcionais para as conformações perpendicular e paralela diferem muito pouco entre si. Os ligantes estão dispostos ao redor do níquel em geometria quadrado plana com o ponto médio da ligação dupla do etileno situado em um dos eixos da geometria. Podemos observar nas Tabelas 23 e 24 no apêndice que o complexo π perpendicular e o complexo π paralelo não apresentam interações do tipo agósticas e, além disso, é possível notar que os substituintes 2,6-dimetil-fenil do catalisador níquel diimina se encontram em posição praticamente perpendicular ao plano do anel diimina evitando assim um maior impedimento estérico à aproximação do etileno. O etileno se encontra coordenado com o centro metálico a uma distância de 1,96 Å pelo funcional B3LYP e 1,94 Å pelo funcional B97D na conformação perpendicular. Esta distância foi calculada a partir do ponto médio da ligação dupla. Este ponto médio se encontra aqui representado pela letra grega π . Utilizando este ponto constatou-se que o monômero se encontra coordenado no mesmo plano do anel diimina com o funcional B3LYP já que o ângulo diédrico medido entre C₁₆ – N₁₉ – Ni – π é de 180° . Este mesmo ângulo foi estimado em 176° com o B97D indicando um pequeno desvio do monômero em relação ao plano de coordenação com este funcional. Outras conformações para o complexo π com ângulos de complexação maiores onde o etileno

se coordena fora do plano do anel diimina apresentam energias superiores às conformações onde o monômero coordena-se no plano, ou aproximadamente, no plano do anel diimina. Este resultado encontra eco em Ramos⁸³ e Deng⁹⁰. Devido a esta constatação optou-se por concentrar o estudo no caminho de reação de menor energia para o mecanismo de iniciação de cadeia, envolvendo apenas conformações aproximadamente ou no mesmo plano do anel diimina. A formação do complexo π perpendicular provoca um pequeno aumento de 0,04 Å no comprimento da ligação dupla do etileno e também um aumento de 0,05 Å no comprimento da ligação Ni – C₃₈ indicando um enfraquecimento destas ligações. Já na conformação paralela o etileno está coordenado ao centro metálico a uma distância um pouco maior 2,05 Å pelo funcional B3LYP e 2,00 Å pelo funcional B97D. Isto ocorre devido à maior restrição estérica para a conformação paralela. Nesta conformação o ângulo diédrico medido entre C₃ – N₄ – Ni – π é 180° com ambos funcionais, indicando que o monômero se coordena no mesmo plano do anel diimina. Em comparação ao complexo NIAD metil cátion a ligação Ni – C₂₇ encontra-se ainda mais distendida. Os cálculos apontam uma distensão de 0,11 Å e 0,12 Å para B3LYP e B97D respectivamente para esta ligação. Uma pequena diferença no comprimento da ligação entre C₂₇ – H₃₀ foi detectada com ambos funcionais para o complexo π paralelo. Com B3LYP a mudança é tão pequena que o arredondamento levou o comprimento medido para o valor observado na Tabela 24. Já pelo B97D a mudança é mais pronunciada e leva a uma pequena diminuição do comprimento da ligação C₂₇ – H₃₀. A explicação para este efeito reside na maior aproximação do carbono 31 e hidrogênios 32 e 33 da molécula do etileno, o que não ocorria na conformação perpendicular.

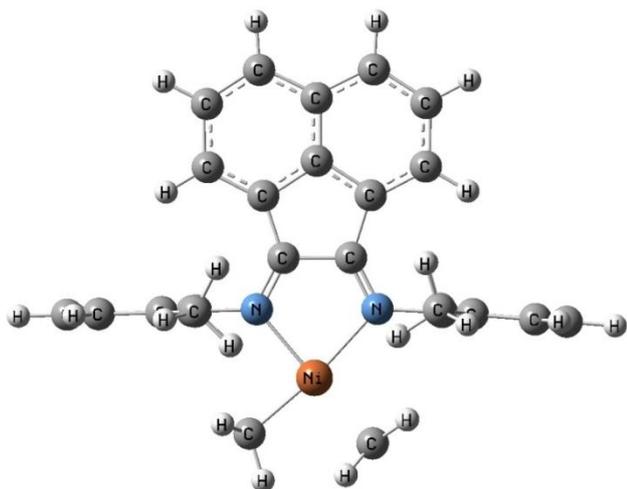


Figura 13: Vista superior ao plano do anel diimina para complexo π perpendicular correspondente ao estágio de reação 2.

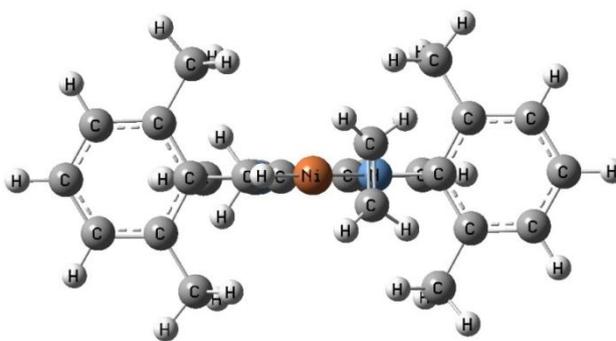


Figura 14: Vista ao nível do plano do anel diimina do complexo π perpendicular correspondente ao estágio de reação 2.

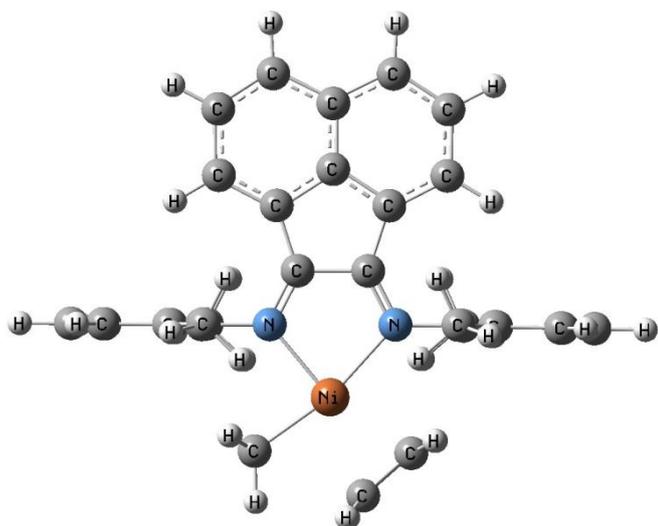


Figura 15: Vista superior ao plano do anel diimina para complexo π paralelo correspondente ao estágio de reação 3.

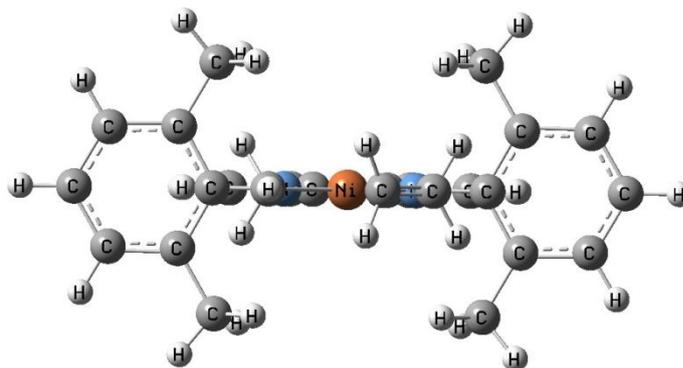


Figura 16: Vista ao nível do plano do anel diimina do complexo π paralelo correspondente ao estágio de reação 3.

4.2.3. Análise conformacional do estado de transição e dos produtos I

Diversos parâmetros geométricos para a estrutura de transição, para o produto gama e beta agóstico podem ser observados nas Tabelas 25, 26 e 27 no Apêndice I. Observando estas tabelas é possível concluir que não existem interações do tipo agóstica para a estrutura correspondente ao estado de transição ao contrário dos produtos da reação de inserção que são notavelmente estabilizados por interações deste tipo. Por exemplo, no complexo NIAD propil cátion estabilizado por interação gama, o hidrogênio (H_{28}) apontado na Tabela 26 encontra-se a 1,84 Å do níquel e 1,12 Å do carbono gama (C_{27}) com o funcional B3LYP. Já no complexo propil cátion estabilizado por interação β -agóstica (Tabela 27) o hidrogênio beta (H_{33}) se encontra a apenas 1,62 Å de distância do átomo de níquel e a 1,21 Å do carbono beta (C_{31}) com o funcional B97D. Considerando que neste nível de teoria a distância para uma ligação efetiva entre o níquel e o hidrogênio seja por volta de 1,5 Å os cálculos apontam a existência de uma interação agóstica intensa entre o hidrogênio 33 e o metal e a hiperconjugação resultante explica a grande estabilidade obtida nos cálculos para o produto β -agóstico. O Gráfico 15 no Apêndice II mostra a variação do comprimento da ligação dupla do etileno conforme a reação avança. O comprimento desta ligação é de 1,34 Å (B97D) e 1,35 Å (B3LYP) para o etileno isolado neste nível de teoria. Conforme a reação avança e o complexo π perpendicular e paralelo são formados a ligação dupla do monômero vai se enfraquecendo adquirindo por fim, no estágio de reação 5 um caráter de ligação simples. É interessante notar que com a formação do complexo contendo a interação beta agóstica ocorre uma pequena diminuição da ligação simples entre os carbonos que anteriormente comportavam a ligação dupla. Isso ocorre devido ao deslocamento do hidrogênio agóstico em direção ao metal e conseqüentemente da densidade eletrônica o que provoca um encurtamento da ligação carbono-carbono. Outro resultado interessante observado no decorrer da reação foi a mudança do efeito trans originário da interação do níquel com os nitrogênios no anel diimina. A variação do comprimento da ligação $Ni - N_1$ e $Ni - N_4$ conforme o avanço da reação se encontra resumido no Gráfico 17 no Apêndice IV. Inicialmente podemos observar que o efeito trans provoca um alongamento da ligação do metal com o nitrogênio 4 e um pequeno encurtamento da ligação com o nitrogênio 1 no complexo metil cátion. O comprimento inicial da ligação $Ni - N_1$ é de 1,85 Å e a ligação $Ni - N_4$ de 1,99 Å, valores praticamente equidistantes do valor esperado para o comprimento desta ligação, cerca de 1,90 Å. Com a formação

do complexo π estes valores sobem devido ao requerimento eletrônico provocado pela aproximação do monômero ao catalisador de Brookhart. A partir do estágio de reação 4 a relação de distância se inverte e o efeito trans provoca um alongamento da ligação $Ni - N_1$ e encurtamento da ligação $Ni - N_4$. Isso ocorre devido à inserção de uma molécula de etileno no catalisador organometálico e a cadeia alquila que se liga ao catalisador passa a ser trans em relação ao nitrogênio 1. O gráfico 17 no apêndice IV mostra a mudança de comprimento da ligação entre o metal e os nitrogênios com avanço da reação.

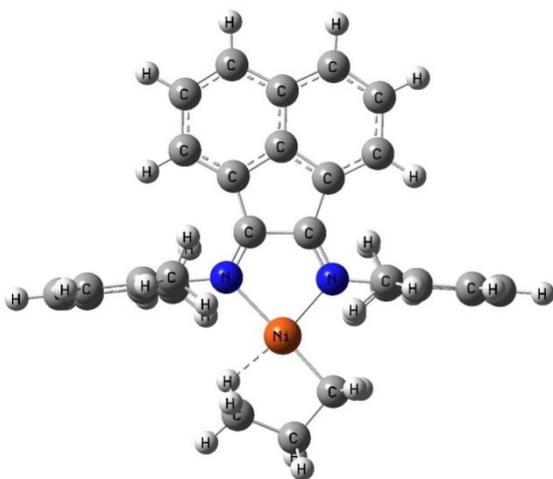


Figura 17: Estrutura otimizada para o produto γ -agóstico obtida com B3LYP correspondente ao estágio de reação 5.

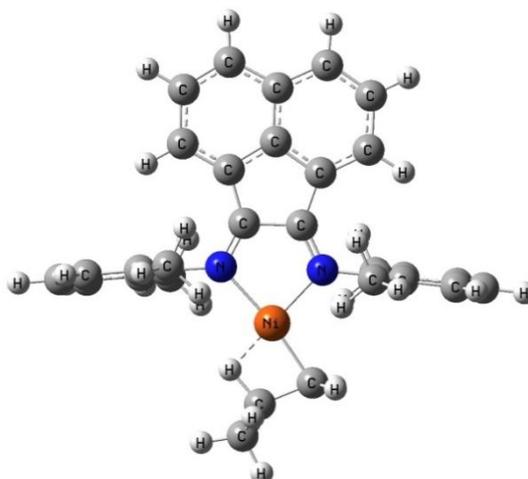


Figura 18: Estrutura otimizada para o produto γ -agóstico obtida com o B97D correspondente ao estágio de reação 5.

Obs. As linhas tracejadas indicam a interação agóstica. Mais detalhes podem ser consultados na Tabela 10.

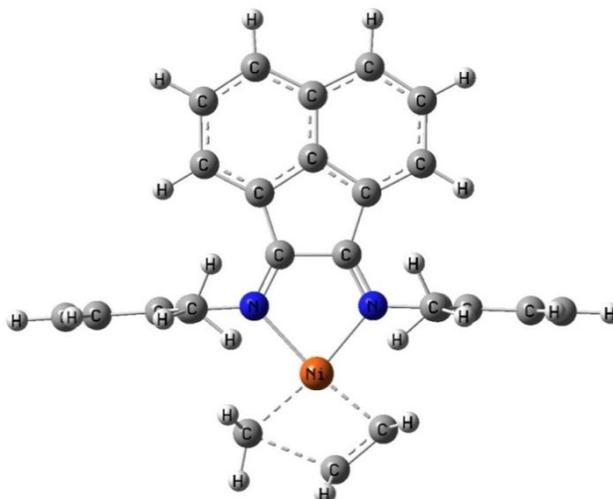


Figura 19: Estado de transição calculado com B3LYP correspondente ao estágio de reação 4. A estrutura correspondente obtido com o B97D não apresenta grandes diferenças.

4.2.4. Mecanismo de inserção I: Iniciação

Como dito na Seção 4.1 para um melhor ordenamento, o mecanismo de iniciação de cadeia foi dividido em 8 etapas e as estruturas correspondentes a cada uma destas etapas pode ser visualizada no Apêndice I. As etapas foram ordenadas da seguinte maneira:

- Estágio 1: Complexo NIAD metil cátion ativado
- Estágio 2: Formação do complexo π perpendicular I
- Estágio 3: Formação do complexo π paralelo I
- Estágio 4: Estado de transição para inserção I
- Estágio 5: Produto γ -agóstico I
- Estágio 6: Estado de transição torsional I
- Estágio 7: Produto β -agóstico I
- Estágio 8: Formação do complexo π perpendicular II
- Estágio 9: Estado de transição para inserção II
- Estágio 10: Produto γ -agóstico II
- Estágio 11: Estado de transição torsional II
- Estágio 12: Produto β -agóstico II

A primeira etapa da reação compreende a formação do complexo NIAD metil cátion ativado. A energia desta estrutura é tomada como referência e o ponto de partida na coordenada da reação. Admitindo que a reação siga o mecanismo de Cossee-Arman deverá ocorrer na segunda etapa a formação de um complexo π . Para que ocorra a formação do complexo π a molécula do etileno precisa se aproximar do catalisador até as adjacências do átomo do metal. O Gráfico 4 mostra a energia do sistema em função da distância (em angstroms) entre o catalisador NIAD e a molécula do etileno obtida com cálculos de escaneamento pontual sobre a superfície de energia potencial com um nível de cálculo B3LYP. Tomando por referência uma reta ligando metal a um ponto mediano na ligação dupla do etileno foram calculados seis pontos em uma trajetória de aproximação do monômero ao átomo de níquel com 0,5 Å de incremento por passo de uma distância de 4,57 Å até 2,07 Å, uma distância bastante próxima à necessária para a formação do complexo π . Podemos observar pelo Gráfico 4 que a aproximação do monômero do catalisador ocorre energeticamente “colina abaixo” sem a detecção de pontos de máximo na superfície de potencial nesta região. Isso significa que a molécula

do etileno pode se aproximar do catalisador sem ter que superar qualquer barreira de energia.

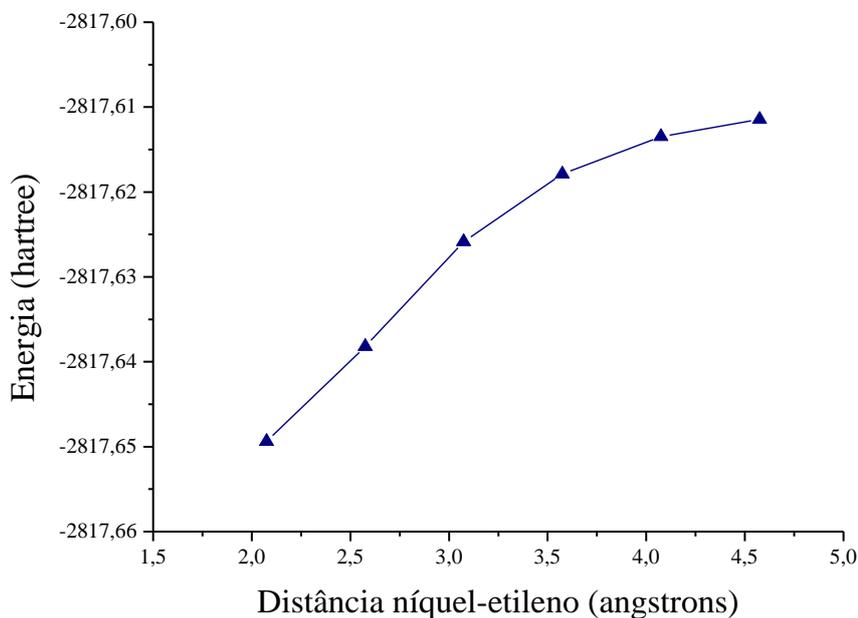


Gráfico 4: Curva de energia em função da distância entre o monômero e o átomo de níquel.

Após aproximação suficiente do monômero, uma distância de cerca 2,00 Å entre o centro da ligação π e o átomo do metal, ocorre a formação de um complexo π . Como dito anteriormente foram identificados duas conformações possíveis para este tipo de complexo: a conformação perpendicular e a conformação paralela. A conformação perpendicular para o complexo π é 11 kcal/mol mais estável que a outra conformação sendo consenso entre autores consultados na literatura⁸³⁻⁹¹ que esta conformação corresponde ao estado de repouso para o sistema. A formação deste complexo é também espontânea e exotérmica em ambos funcionais. No entanto, para que a reação de inserção ocorra a partir do complexo π perpendicular é preciso primeiro que o etileno gire ao redor de seu eixo de coordenação alinhando-se em paralelo com a ligação Ni – C₂₇ conforme sugerido por Morokuma¹¹² e Michalak¹¹³. Musaev e colaboradores⁸⁶ afirmaram que é esperado que o caminho para o mecanismo de inserção passe nas proximidades do ponto equivalente ao complexo π paralelo na superfície de energia potencial. Portanto, este complexo seria uma espécie química intermediária no mecanismo de inserção migratória. A estrutura correspondente ao estado de transição para a reação de inserção é um anel cíclico planar de quatro membros apontado na Figura 19. Para confirmar o estado e transição foram feitos os cálculos de frequência

obtendo-se $i314,95\text{ cm}^{-1}$ para o B97D e $i296,02\text{ cm}^{-1}$ para o B3LYP. As frequências imaginárias obtidas correspondem perfeitamente ao movimento molecular de quebra e formação de ligação prevista no mecanismo de Cossee. O estado de transição para a inserção migratória se encontra $13,2\text{ kcal/mol}$ (B3LYP) / $14,9\text{ kcal/mol}$ (B97D) acima da conformação mais estável para o complexo π . A Tabela 9 resume as barreiras de inserção calculadas para a energia eletrônica, entálpica e de Gibbs:

Barreira	B3LYP	B97D
Eletrônica	13,2	14,9
Entalpia	12,8	14,6
Gibbs	13,6	14,9

Tabela 9: Barreira de inserção migratória para o mecanismo de iniciação.

Esta mesma barreira foi estimada em $10,7\text{ kcal/mol}$ por Musaev⁸⁶ e $9,9\text{ kcal/mol}$ por Froese⁸⁷ com um nível de teoria B3LYP. Estes valores subestimam a barreira obtida experimentalmente por Brookhart³ para catalisadores organometálicos do tipo NIAD que se situam na faixa de $13\text{-}14\text{ kcal/mol}$. Esta redução da acurácia do método nestes trabalhos pode ser atribuída a fatores como a utilização de modelos simplificados para a estrutura do catalisador ou cálculos utilizando o modelo estrutural completo, mas realizado com um conjunto de base pequeno. Estes procedimentos são adotados visando diminuir o custo computacional afim de que os cálculos possam ser realizados em um prazo de tempo razoável. Em outros trabalhos, como o de Deng⁹⁰, uma solução para o elevado custo computacional foi testada com o método híbrido QM/MM. No entanto, os valores obtidos nestes trabalhos para a barreira de inserção migratória também são subestimados. Para demonstrar a conexão entre reagente e produto e o estado de transição foi realizado um cálculo de IRC. Em ambos funcionais a curva em direção ao produto convergiu como era esperado para o complexo NIAD propil cátion estabilizado por interação γ - agóstica. No entanto, a curva em direção ao reagente convergiu para uma estrutura de complexo π em conformação paralela, idêntica a estrutura representada na Figura 15 estando 11 kcal/mol acima da conformação perpendicular mais estável. Este resultado contrariam aqueles obtidos por autores como Froese⁸⁷, Ferreira⁸⁸, Musaev⁸⁶ e Ramos⁸⁴. Nestes trabalhos o reagente para a reação de inserção migratória no mecanismo de iniciação de cadeia é o complexo π perpendicular. Se admitirmos que o complexo π paralelo de fato é o reagente para a reação de inserção então deve haver um estado de transição rotacional ligando as duas conformações.

Considerável esforço foi despendido em busca de um estado de transição rotacional que conectasse perfeitamente as duas conformações para o complexo π . As melhores estruturas de transição deste tipo localizadas situavam-se por volta de 11 kcal/mol acima da conformação perpendicular em um patamar energético muito próximo (B3LYP) ou pouco abaixo (B97D) da energia obtida para a conformação paralela. Além disso, as estruturas de transição obtidas não se encontram no mesmo plano do anel diimina. Para buscar mais informações acerca da conversão entre as conformações foi realizado um escaneamento da superfície de energia potencial. O resultado deste cálculo parece sugerir que a conversão de uma conformação em outra não se dá apenas através da rotação do etileno sobre seu próprio eixo. Além da rotação, paralelamente ocorre um movimento de translação do monômero para fora do plano do anel diimina e uma posterior “aterisagem” do monômero em posição paralela à ligação Ni – C₂₇. Este estado de transição não pode ser identificado em nenhum dos trabalhos consultados na literatura, mas autores como Ziegler¹¹³ sugerem que a barreira rotacional é muito baixa. No entanto, os resultados obtidos neste trabalho indicam que para o mecanismo de iniciação de cadeia a rotação do etileno sobre seu eixo de coordenação não é tão simples assim, e não envolvem baixa energia rotacional já que 11 kcal/mol separam as conformações paralela e perpendicular do complexo π . Este valor é comparável a barreira de inserção.

Se medirmos a barreira de inserção migratória a partir da conformação paralela para o complexo π obtemos os resultados apontados na Tabela 10. A diferença do valor obtido entre os funcionais se dá devido a maior estabilidade computada à complexos do tipo π pelo B97D. Esta maior estabilidade advém do melhor tratamento das forças de dispersão por este funcional. Observando o Gráfico 5 é possível notar o distanciamento entre as coordenadas de reação a partir da formação do complexo π , ou seja, quando as forças de dispersão se tornam ainda mais relevantes, o computo destas forças pelo B97D torna os complexos do tipo π mais estáveis do que seriam se avaliados apenas pelo B3LYP. Podemos observar que as curvas das coordenadas de ambos funcionais voltam a se aproximar ao final do estado de transição com a formação do produto, onde já não mais existem interações de complexo π e conseqüentemente as forças de dispersão já não são tão mais relevantes. Devido a esta estabilidade extra, as barreiras de inserção medidas neste trabalho com o B97D tendem a ser um pouco maiores do que as medidas pelo B3LYP.

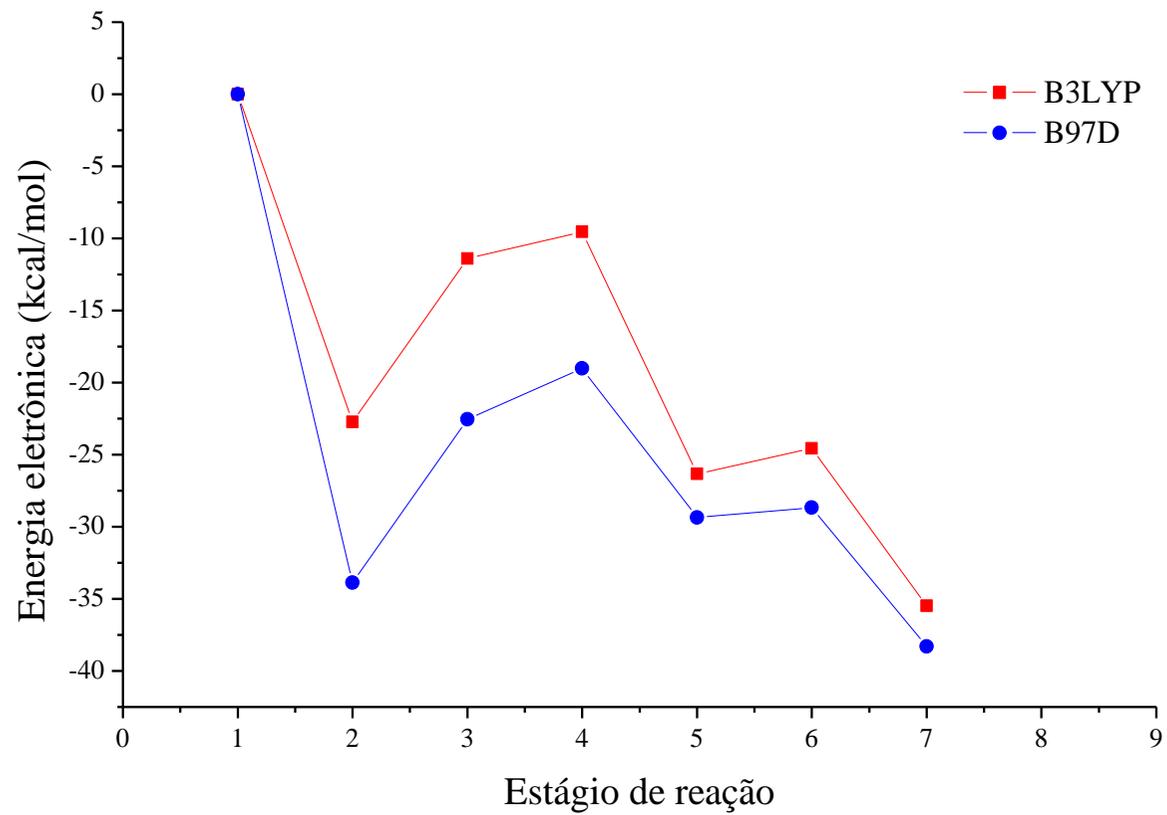
Barreira	B3LYP	B97D
Eletrônica	1,85	3,60
Entalpia	1,40	3,40
Gibbs	3,27	3,13

Tabela 10: Barreira de inserção calculada a partir do complexo π paralelo.

O produto da inserção migratória é um complexo NIAD propil cátion estabilizado por uma interação γ -agóstica. Este complexo facilmente pode se converter para uma conformação mais estável, estabilizada por uma forte interação β -agóstica através de um estado de transição torsional com uma barreira menor que 2 kcal/mol como podemos observar na Tabela 11. Em outros estudos¹¹⁴⁻¹¹⁶ relacionados à catálise de reações de polimerização de α -olefinas, barreiras de torsão similares a encontradas neste estudo foram calculadas abaixo de 3 kcal/mol. Este baixo valor para a barreira torsional se deve à falta de impedimento estérico e eletrônico para a rotação. A formação do produto β -agóstico encerra o ciclo para o primeiro mecanismo de inserção.

Barreira	B3LYP	B97D
Eletrônica	1,7	0,7
Entalpia	1,5	0,6
Gibbs	1,7	-0,5

Tabela 11: Barreira torsional calculada para a conversão do produto γ -agóstico para o produto β -agóstico.



Estágio	1	2	3	4	5	6	7
B3LYP	0	-22,7	-11,4	-9,55	-26,3	-24,6	-35,5
B97D	0	-33,9	-22,6	-19	-29,4	-28,7	-38,3

Gráfico 5: Coordenada de reação eletrônica para o mecanismo de iniciação de cadeia.

4.2.5. Análise dos reagentes II

Com a formação do produto da primeira inserção, o complexo NIAD propil cátion estabilizado pela interação β -agóstica, encerra-se o primeiro ciclo no mecanismo de inserção. O segundo ciclo do mecanismo se inicia com a aproximação de uma segunda molécula de etileno a esta estrutura a formação de um complexo π . Partindo deste ponto inicial foram estudadas todas as conformações possíveis para o complexo π . Os cálculos revelaram a existência de três conformações possíveis. Em todas estas conformações o monômero se encontra coordenado fora do plano do anel diimina diferenciando-se apenas em relação à posição da cadeia alquila ligada ao metal. Em duas destas conformações a cadeia alquila se encontra posicionada acima e abaixo do plano do anel, possuindo a mesma energia com uma pequena diferença no momento de dipolo. Na outra conformação a cadeia alquila se encontra aproximadamente no mesmo plano do anel e esta estrutura se encontra a apenas 0,91 kcal/mol com B3LYP e 2,35 kcal/mol com B97D acima das outras duas conformações. Como os parâmetros geométricos variam muito pouco entre as conformações em que a cadeia alquila se situa acima e abaixo do plano do anel diimina a estrutura representada pela Figura 21 será tomada como representativa para estas duas conformações. As conformações representadas nas Figuras 20 e 21 possuem algumas diferenças definidas. Estudos teóricos^{88, 91} demonstraram que o impedimento estérico pode modificar o ângulo de coordenação da olefina levando a formação de complexos π com geometria distorcida. Existem ainda poucas evidências experimentais para existência deste tipo de complexo. Urtel e colaboradores¹¹⁷ forneceram a primeira evidência experimental ao constatar desvios grandes para o ângulo de coordenação de olefinas em complexos com Rutênio. Neste estudo, também foram verificados a existência de complexos π de geometria distorcida. Para os complexos obtidos por este trabalho os cálculos indicam desvios da geometria quadrado plana em ambos funcionais sendo mais acentuados com o B97D. Podemos observar claramente nas Figuras 20 e 21 este desvio da geometria molecular com a olefina coordenada acima do plano de coordenação. Analisando os dados da Tabela 28 é possível observar que o funcional B97D prevê ângulos de coordenação notavelmente maiores daqueles previstos com o B3LYP. Ferreira e colaboradores⁸⁸ sugeriram que o motivo do monômero coordenar fora do plano do anel diimina está relacionado a um efeito estérico devido aos substituintes em posição orto dos anéis aromáticos. Deste modo, ângulos de coordenação menores provocariam um aumento do

requerimento estérico. Isso explicaria por que não foi possível encontrar conformações planares estáveis para o complexo π . Presumivelmente efeitos estéricos também impossibilitam a formação de um complexo π paralelo, do mesmo tipo localizado no mecanismo de iniciação de cadeia.

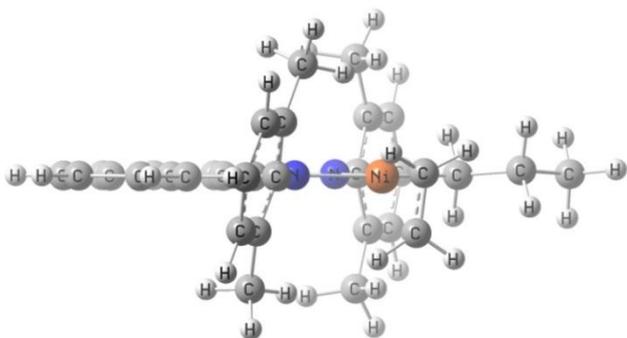


Figura 20: Complexo π com cadeia no plano.

	B3LYP	B97D
Desvio do plano	4,80°	19,1°
Distância de coordenação	1,94	1,92

Tabela 12: A distância foi medida a partir do centro da ligação dupla até o metal para o complexo π com cadeia no plano. A unidade é o angstrom.

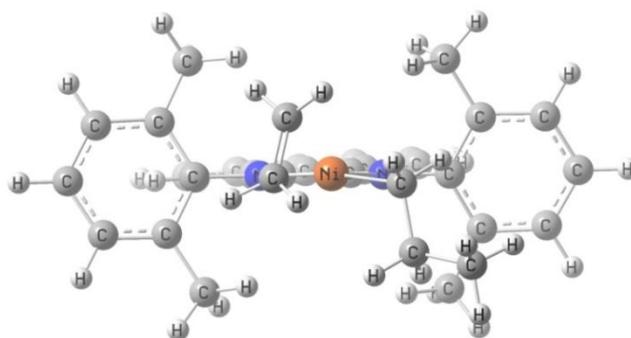


Figura 21: Complexo π com cadeia fora do plano correspondente ao estágio de reação 8.

	B3LYP	B97D
Desvio do plano	18,2°	24,0°
Distância de coordenação	1,94	1,93

Tabela 13: A distância foi medida a partir do centro da ligação dupla até o metal para o complexo π com cadeia fora do plano. A unidade é o angstrom.

No entanto, uma inserção migratória só é possível através do complexo mostrado na Figura 21. Por isso a análise da conformação incidirá apenas sobre esta conformação. Observando a Tabela 28 no Apêndice I é possível visualizar diversos parâmetros geométricos para o complexo π perpendicular II. Ao contrário do que seria de se esperar o efeito trans não recrudescer apesar do maior capacidade de doação de elétrons do grupo propil em relação ao grupo metil. Devido aumento da cadeia alquila acoplado ao catalisador ocorre um também um aumento na tensão do anel diimina. O ângulo entre o níquel e os nitrogênios diminui em 0,7°(B3LYP) /0,9°(B97D) em relação ao primeiro complexo chegando a 82,0°(B3LYP) /81,7°(B97D) distanciando ainda mais do ângulo ideal 90° para um complexo quadrado plano. Mas a característica mais notável para o segundo complexo π perpendicular é o ângulo de coordenação da olefina com o catalisador. Se no mecanismo de iniciação de cadeia o etileno se encontrava coordenado no mesmo plano do anel diimina no mecanismo de propagação de cadeia isso não ocorre. O ângulo de coordenação medido para o complexo π NIAD propil cátion com o funcional B3LYP é de 16,4°, e para o B97D, 21,5°. A coordenação da olefina no plano

do anel diimina não é possível devido a repulsão estérica com o grupo propil ligado ao catalisador. É possível perceber também um pequeno desvio do ângulo de ligação entre o carbono α (carbono 34 na Tabela 28) e o níquel em relação ao plano do anel diimina. Inicialmente, no estágio de reação 1, o grupo metil se encontra ligado ao metal no mesmo plano do anel, mas com a primeira inserção no estágio de reação 4 e a formação do produto termodinâmico β -agóstico ocorre o aumento do volume da cadeia ligada ao metal. Isto provoca um pequeno desvio no ângulo de ligação entre o níquel e o carbono alfa (carbono 34). Este desvio chega a marca de 5° com o funcional B97D. Portanto os cálculos apontam uma distorção não apenas do ângulo da coordenação do metal com o monômero, mas também do ângulo de ligação da cadeia alquila com o metal. Além disso, não foi detectada nenhuma interação agóstica em complexos do tipo π neste trabalho ao contrário de estudos como o executado pelo grupo de Deng⁹⁰. Já outros grupos como o de Ramos⁸⁵ também não encontraram indícios de interação agósticas em qualquer complexo do tipo π para catalisadores do tipo NIAD.

4.2.6. Análise do estado de transição II e produtos II

Depois da formação do complexo π NIAD propil cátion o próximo passo para reação leva ao estado de transição para a inserção migratória. A estrutura obtida para este passo pode ser visualizada na Figura 22 e diversos parâmetros geométricos podem ser vistos na Tabela 29 no Apêndice I. É possível perceber que o estado de transição para inserção corresponde a uma estrutura cíclica de quatro membros

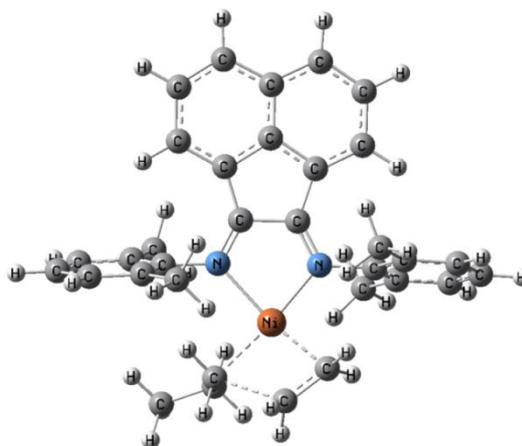


Figura 22: Estado de transição correspondente ao estágio de reação 9

situado fora do plano do anel diimina, ao contrário da primeira reação de inserção do monômero no catalisador que ocorre no mesmo plano. Devido ao impedimento estérico o etileno se encontra 13° acima deste plano com o funcional B3LYP enquanto a cadeia alquila ligada ao metal se encontra 10° abaixo do plano. Com o B97D o etileno se encontra apenas $2,69^\circ$ acima do plano diimina, mas a cadeia alquila se encontra 11° abaixo do plano. Observando os parâmetros geométricos exibidos nas Tabelas 27 a 29 é possível observar o gradual enfraquecimento da ligação do metal com o carbono alfa e também da ligação π entre os carbonos da molécula do etileno. O produto da reação é um complexo NIAD pentil cátion estabilizado por interação γ -agóstica. Posteriormente ocorrerá a conversão para a forma β -agóstica, termodinamicamente mais estável, através de um estado de transição torsional. O comprimento das interações gama e beta agóstica não variam muito em relação à primeira inserção do monômero pelo catalisador como pode ser visto na Tabela 14.

Interação	NIAD propil cátion	NIAD pentil cátion			
		B3LYP	B97D	B3LYP	B97D
γ -agóstica	$C_\gamma - H_\gamma$	1,12	1,12	1,13	1,13
	$Ni - H_\gamma$	1,84	1,84	1,79	1,78
β -agóstica	$C_\beta - H_\beta$	1,19	1,21	1,19	1,21
	$Ni - H_\beta$	1,64	1,62	1,63	1,61

Tabela 14: Comparação entre parâmetros de ligação para as interações agósticas. A unidade é o angstrom.

4.2.6. Mecanismo de inserção II: Propagação de cadeia

A segunda parte para o mecanismo inserção principia a partir do estágio de reação 7 com a formação do produto NIAD propil cátion β -agóstico e termina com a formação do produto NIAD pentil cátion β -agóstico no estágio de reação 12 da coordenada de reação. Ao contrário do mecanismo de iniciação de cadeia a aproximação de uma segunda molécula de etileno ao produto NIAD propil cátion β -agóstico se dá contra uma pequena barreira de energia. Uma inspeção visual na figura do complexo NIAD propil cátion β -agóstico no estágio de reação 7 do apêndice IX mostra que a molécula do etileno precisa se aproximar do catalisador em direção ao hidrogênio beta. Se o monômero se aproximar vindo em direção à cadeia alquila não poderá ocorrer inserção, pois o carbono alfa bloqueia o acesso ao metal. No entanto, podemos observar que para que se forme o complexo π perpendicular mostrado na Figura 21 é necessário não apenas que o etileno se aproxime do catalisador em direção ao hidrogênio beta, mas também que ocorra a quebra da interação β -agóstica e que a cadeia alquila gire em torno de 50° ao redor do eixo de ligação do carbono alfa com o metal de maneira que o carbono beta se posicione em um plano inferior ao do anel diimina. Como o rompimento da interação agóstica e a rotação dos ligantes em torno do eixo de ligação carbono-metal sugerem um estado de transição foi realizada uma série de cálculos de escaneamento da superfície de energia potencial a fim de investigar a trajetória do monômero até o catalisador. O Gráfico 6 resume o resultado destes cálculos e mostra a variação na energia do sistema conforme o etileno se aproxima do centro metálico. Podemos observar que por volta de $3,00 \text{ \AA}$ ocorre um pico de energia. Esta região da superfície de energia compreende a quebra da interação β -agóstica e o início da rotação da cadeia alquila mencionado acima. A seguir procedeu-se um cálculo de otimização de energia buscando um ponto estacionário de máximo nesta região. Com o funcional B3LYP obteve-se uma estrutura de transição confirmada pela obtenção de uma frequência imaginária na faixa de $i91,18 \text{ cm}^{-1}$. Esta estrutura corresponde a aproximação do monômero e a rotação do carbono beta ao longo do eixo da ligação do carbono alfa e o átomo de níquel. Assim a barreira de aproximação e formação do complexo π pôde ser caracterizada e calculada em $5,31 \text{ kcal/mol}$.

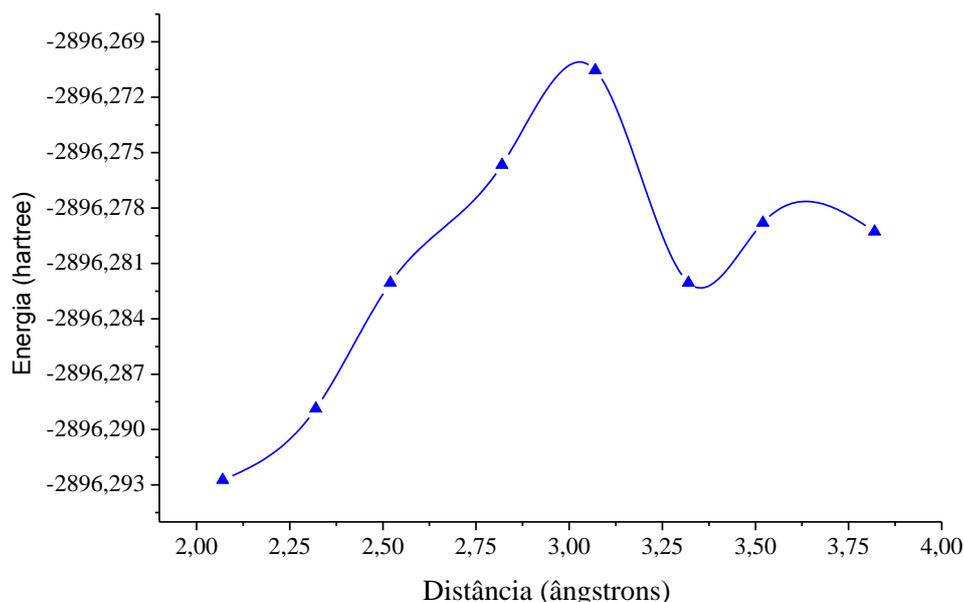


Gráfico 6: Gráfico da energia em função da distância do monômero ao centro metálico. A unidade de energia utilizada é o Hartree e a distância é anotada em angstroms.

O funcional B3LYP aponta uma energia de complexação muito baixa para a formação do complexo π , apenas 4,8 kcal/mol em um processo fracamente exotérmico e não espontâneo. Já o funcional B97D assinala uma energia de complexação alta quase 20 kcal/mol em um processo fortemente exotérmico e espontâneo. Esta grande diferença se deve ao fato do funcional B97D, ao contrário do B3LYP, ser capaz de lidar com forças de dispersão. Este comportamento já havia sido observado no mecanismo de iniciação de cadeia onde se constatou que a formação do complexo π e o consequente aumento da relevância das forças de dispersão, as coordenadas dos funcionais distanciavam-se devido ao aumento da estabilidade destes complexos quando calculado com o funcional B97D. Como as forças de dispersão se tornam cada vez mais relevantes com o aumento do número de átomos contidos em um sistema químico já é de se esperar que o distanciamento das coordenadas entre o B3LYP e o B97D recrudesça. Este comportamento pode ser observado no Gráfico 7 para a coordenada de reação completa, ao se comparar o distanciamento das coordenadas calculadas pelos funcionais para os produtos γ e β -agóstico do mecanismo de iniciação de cadeia e propagação de cadeia. Nos Apêndices VII e VIII é possível visualizar a coordenada de reação completa para a entalpia de reação e energia livre de Gibbs para a reação. Ainda em relação à energia de complexação resultante da formação do complexo π o Gráfico 7 mostra uma diferença grande de energia entre o complexo formado no estágio de reação 2 para o formado no estágio de reação 8. Com o B3LYP a energia de complexação calculada para o estágio

reação 2 foi de 22,7 kcal/mol enquanto que a calculada no estágio 8 é de apenas 4,8 kcal/mol. O motivo para a energia de complexação ser muito baixa se deve a quebra da interação β -agóstica para a formação do complexo π no estágio de reação 8, o que não ocorre no estágio de reação 2.

Como mencionado anteriormente o monômero se coordena com o centro metálico fora do plano do anel diimina devido ao impedimento estérico que impede a coordenação no mesmo plano do anel diimina. Presumivelmente pelo mesmo motivo não foi possível obter um

Barreira	B3LYP	B97D
Eletrônica	13,4	15,2
Entalpia	13,0	15,0
Gibbs	14,1	15,2

Tabela 15: Barreira de inserção migratória II. Os valores se encontram em kcal/mol.

complexo π em conformação paralela com ambos funcionais. A reação de inserção migratória deve ocorrer diretamente a partir do complexo π perpendicular através de um pequeno movimento de rotação do monômero, cerca de 60° , a fim que se possa assumir a conformação necessária para o estado de transição cíclico apontado na Figura 22. Para confirmar o estado de transição foi executado cálculos de frequências obtendo as imaginárias em $i301,54 \text{ cm}^{-1}$ (B3LYP) e $i288,09 \text{ cm}^{-1}$ (B97D) com vibrações que correspondem a quebra e formação das ligações previstas pelo mecanismo de Cossee. O cálculo de IRC foi realizado para demonstrar a conexão entre produtos e reagentes convergindo em direção ao complexo π perpendicular e o produto γ -agóstico. O estado de transição se encontra 13,4 kcal/mol (B3LYP) e 15,2 kcal/mol (B97D) acima do estado correspondente aos reagentes como pode ser observado pela Tabela 15. Os resultados obtidos encontram boa concordância, principalmente para o funcional B3LYP, com a energia de ativação para a reação obtida experimentalmente por Brookhart³ para sistemas tipo NIAD por volta de 13-14 kcal/mol.

O produto da inserção é um complexo NIAD pentil cátion estabilizado por uma interação γ -agóstica. Este complexo é mais de 20 kcal/mol mais estável que o complexo NIAD metil cátion γ -agóstico obtido no estágio de reação 5. A conversão do produto γ -agóstico para o produto β -agóstico ocorre contra uma pequena barreira torsional. Os valores para a barreira torsional estão listados na Tabela 16. Comparando estes valores com os

Barreira	B3LYP	B97D
Eletrônica	1,1	3,2
Entalpia	0,8	3,2
Gibbs	1,5	1,7

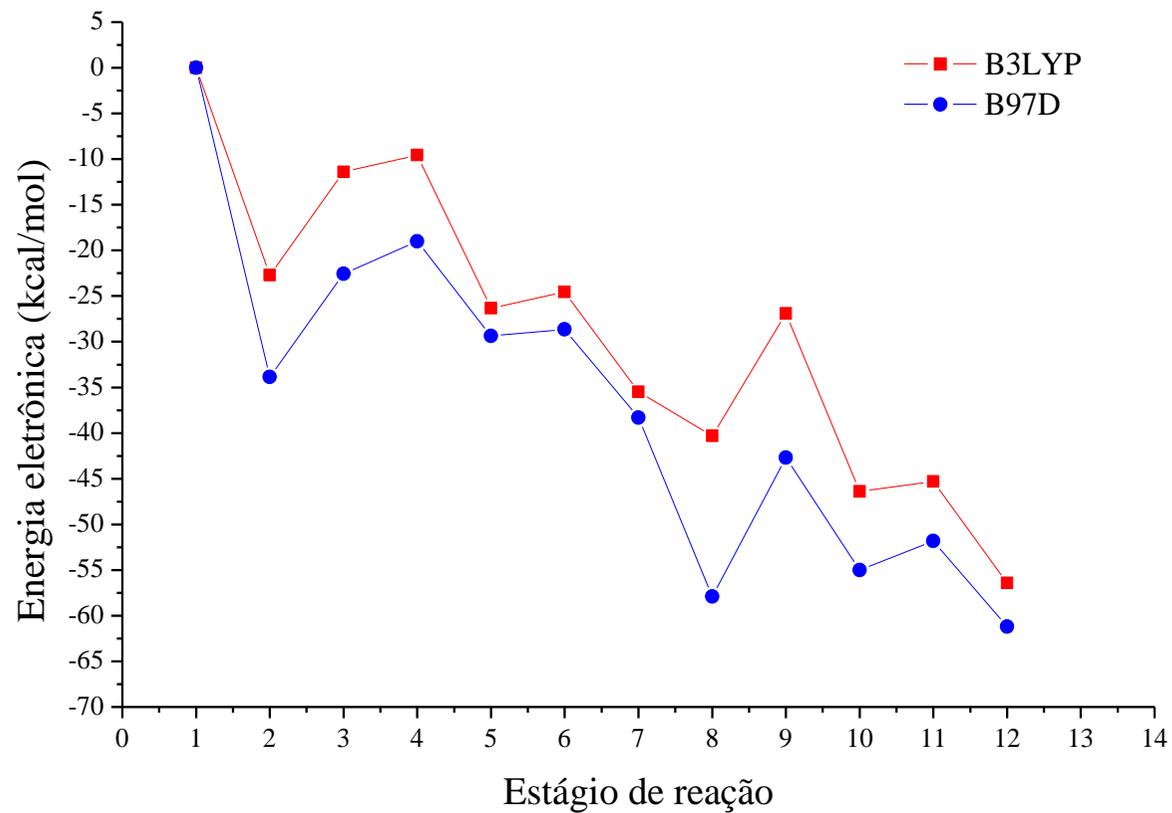
Tabela 16: Barreira torsional II. Os valores se encontram relacionados em kcal/mol.

da Tabela 11 é possível observar um pequeno aumento na altura destas barreiras, provavelmente devido ao maior requerimento estérico. Tal como o produto γ -agóstico o segundo produto β -agóstico formado no estágio de reação 12 é mais de 20 kcal/mol mais estável que o primeiro formado no estágio de reação 7. Este resultado faz com que a coordenada de reação possua um formato de “colina abaixo” como pode ser observado nos gráficos para a coordenada de reação.

A conversão da ligação dupla do monômero em uma ligação simples pode ser observada no Gráfico 16 do apêndice III, caracterizando a inserção do monômero na cadeia alquila ligada ao catalisador. Já no Gráfico 18 no apêndice V é possível observar toda a extensão do efeito trans no comprimento da ligação do níquel com os nitrogênios para a coordenada envolvendo duas reações de inserção. Como a cadeia alquila muda de lado em relação aos nitrogênios o efeito migra de um lado para o outro do anel diimina e o gráfico adquire uma aparência de montanha russa. A depressão observada no efeito trans no comprimento da ligação Ni – N₁ entre os estágios 5 e 7 da reação se devem ao aparecimento das interações γ e β -agóstica que por hiperconjugação transferem parte da densidade eletrônica ao metal através do hidrogênio diminuindo assim parte do efeito indutivo da cadeia alquila. A Tabela 17 mostra os valores previstos teoricamente para entalpia e energia livre da reação para o mecanismo de iniciação e propagação de cadeia. O reagente tomado como referência no mecanismo de iniciação é o complexo π paralelo. Os cálculos para os mecanismos apontam uma reação exotérmica e espontânea, fato constatado experimentalmente. A diminuição observada entre os valores para energia livre e entalpia se deve ao fato do reagente no mecanismo de iniciação ser o complexo π paralelo que é muito menos estável que o reagente para o mecanismo de propagação, o complexo π perpendicular II.

	Iniciação de cadeia		Propagação de cadeia		Somatória	
	B3LYP	B97D	B3LYP	B97D	B3LYP	B97D
Entalpia de reação	-24,1	-15,7	-16,3	-3,2	-40,4	-18,2
Energia livre	-24,5	-16,0	-17,6	-5,1	-42,1	-21,1

Tabela 17: Valores previstos para a entalpia e energia livre da reação entre as etapas e somatória total. Os valores se encontram em kcal/mol.



Estágio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
B3LYP	0	-22,7	-11,4	-9,55	-26,3	-24,5	-35,5	-40,3	-26,9	-46,4	-45,3	-56,4
B97D	0	-33,9	-22,6	-19,2	-29,4	-28,7	-38,3	-57,9	-42,7	-55	-51,8	-61,2

Gráfico 7: Coordenada de reação eletrônica para os mecanismos de iniciação em propagação de cadeia.

4.2.7. Mecanismo de Isomerização

Como dito na Seção 2.4.5 catalisadores do tipo níquel diimina podem sofrer uma reação de isomerização através de um mecanismo denominado de *Chain Walking* que lhes conferem pontos de ramificação na estrutura da cadeia polimérica. Este mecanismo foi investigado neste trabalho utilizando os funcionais B3LYP e B97D. O mecanismo se inicia com o complexo NIAD propil cátion estabilizado por interação β -agóstica no estágio de reação 13 para o mecanismo de isomerização. Neste mecanismo o complexo NIAD propil cátion β -agóstico sofre um processo de eliminação β levando à formação de um complexo π mostrado na

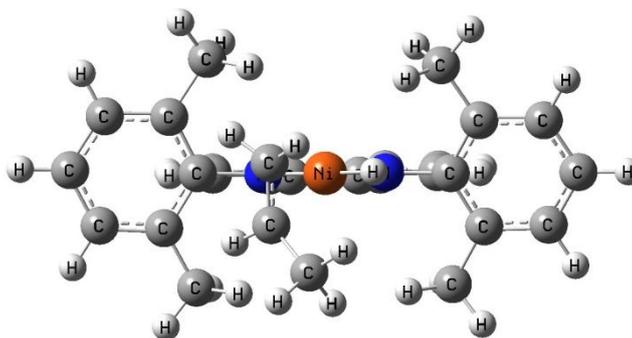


Figura 23: Complexo π após sofrer eliminação β . A figura corresponde ao estágio de reação 15.

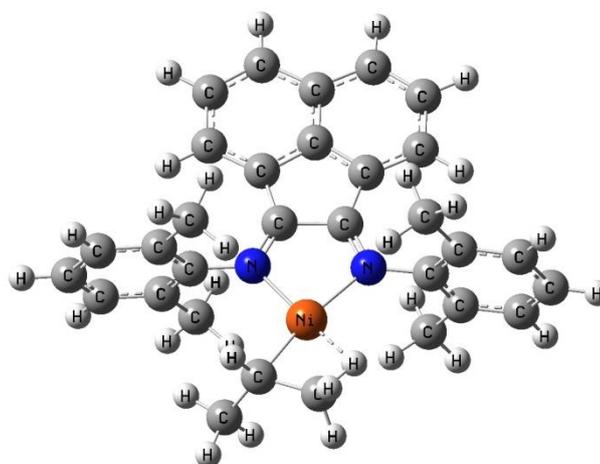


Figura 24: Complexo NIAD isopropil cátion. A figura corresponde ao estágio de reação 17.

Figura 23. Este complexo se encontra 11,4 kcal/mol (B3LYP) e 8,2 kcal/mol (B97D) acima do complexo NIAD propil cátion β -agóstico de partida. Não foi possível localizar a estrutura de transição referente à transferência do hidrogênio para o níquel. Cálculos de escaneamento da superfície de energia potencial com o B3LYP apontaram uma energia de 6,5 kcal/mol para esta transferência. Um valor muito baixo, no entanto este cálculo não levou em consideração o movimento de torção da cadeia. Pela simples transferência do hidrogênio do estágio de reação 13 deveríamos esperar a formação de um complexo π paralelo, mas isso não ocorre. Não foram encontradas estruturas estáveis deste tipo com este nível de teoria.

A transferência do hidrogênio é acompanhada com um movimento de torção da cadeia ocasionando a formação de um complexo π perpendicular. Localizar esta estrutura de

transição tem se mostrado desafiador e outros grupos^{86,89,88,91} também não puderam localizar esta estrutura. A reinserção deste complexo π na ligação metálica segue de uma regioquímica diferente produzindo um ponto de ramificação na estrutura da cadeia polimérica. O complexo NIAD isopropil cátion é estabilizado por uma interação β -agóstica e possui com o funcional B3LYP aproximadamente a mesma energia que a estrutura de partida do mecanismo, o complexo NIAD propil cátion β -agóstico. Já o B97D aponta que inserção de um ponto de ramificação na cadeia torna o complexo NIAD isopropil cátion 3,3 kcal/mol mais estável em relação ao complexo NIAD propil cátion de cadeia linear. A coordenada de reação para a energia eletrônica pode ser visualizada no Gráfico 8 e as estruturas correspondentes a cada um dos estágios de reação podem ser visualizadas no Apêndice X. Novamente é possível notar o distanciamento das coordenadas calculadas pelos funcionais devido ao melhor tratamento das forças de dispersão pelo B97D.

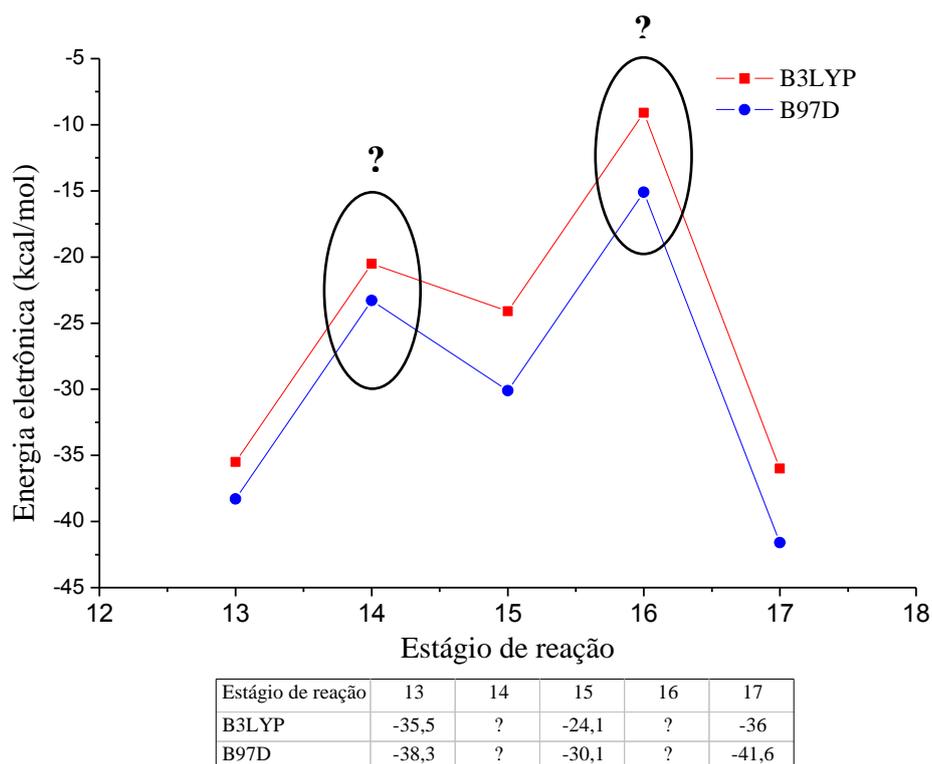


Gráfico 8: Coordenada de energia eletrônica para o mecanismo de isomerização.

4.3. MECANISMO DE REAÇÃO PROMOVIDO PELO CATALISADOR FEBIP METIL CÁTION

4.2.1. Convenções adotadas

É admissível que seja considerado simbolicamente⁹⁵⁻⁹⁶ que o catalisador FEBIP tenha aproximadamente uma geometria octaédrica com os três ligantes nitrogenados no mesmo plano e um acréscimo dos dois orbitais d vacantes como mostrado na Figura 26. A distribuição singleto para os orbitais implica que os elétrons do ferro estejam acomodados como $(dxz)^2(dy^2)^2(dxy)^2$. O orbital vacante dz^2 se encontra acima e abaixo do átomo de ferro enquanto o orbital vacante dx^2-dy^2 se encontra no plano equatorial. Se o ligante alquil ocupar as posições acima e abaixo do átomo de ferro é dito se tratar de uma conformação axial. Se o ligante alquil ocupar a posição equatorial, trans em relação ao ligante piridil é dito se tratar de uma conformação equatorial (Figura 25). Outra convenção utilizada⁹⁷ diz respeito ao ataque do monômero ao catalisador. No plano axial o monômero pode se aproximar e se coordenar com o átomo de ferro em duas direções.

Se a aproximação se der através da face do catalisador pelo meio da “abertura” mais estreita ocasionada pela posição do grupo orto de ambos os grupos dimetilfenil o ataque é denominado frontal. Do contrário, se a aproximação se der pela abertura mais larga o ataque é denominado dorsal. Se a aproximação do monômero se der no plano equatorial é dito que o monômero executa um “ataque equatorial” ao catalisador.

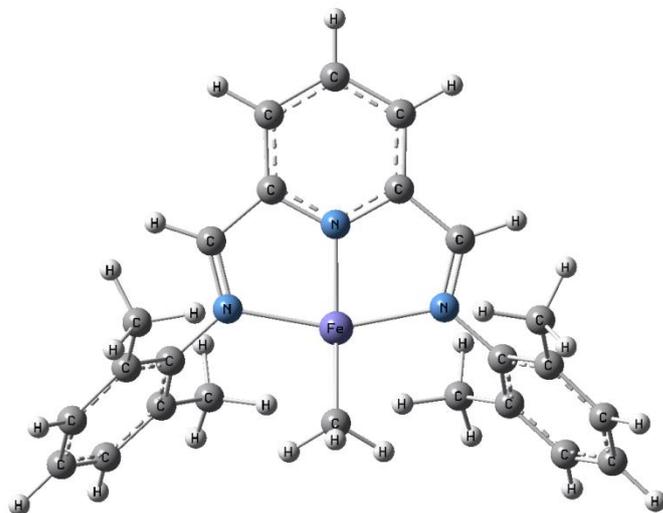


Figura 25: Catalisador FEBIP metil cátion em conformação equatorial.

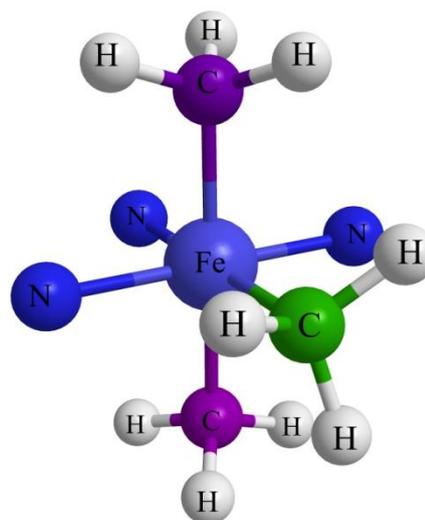


Figura 26: Ligantes axiais são mostrados em cor roxa enquanto que o ligante equatorial é mostrado em cor verde.

4.2.2. Análise conformacional do catalisador

O primeiro passo no estudo da reação de polimerização do etileno catalisada pelo ferro II envolve a otimização da estrutura do catalisador ativado. Foram identificadas duas estruturas de menor energia para o catalisador ativado com o funcional B3LYP. As estruturas podem ser visualizadas ao lado do texto nas Figuras 27 e 28. Os cálculos realizados com o funcional B3LYP mostraram que a estrutura em conformação axial é 19,5 kcal/mol mais estável que a conformação equatorial. Esta conclusão vem de encontro com outros trabalhos⁹⁵⁻⁹⁷ com catalisadores FEBIP. Curiosamente com o funcional B97D apenas a conformação axial se mostrou eletronicamente estável. As Tabelas 32 e 33 no Apêndice XI resumem diversos parâmetros geométricos importantes para as conformações axial e equatorial. Para a conformação axial é possível observar que os parâmetros variam muito pouco entre o B97D e o B3LYP.

Comparando os parâmetros exibidos pelas Tabelas 32 e 33 para a conformação axial e equatorial do catalisador não é possível perceber o motivo de a primeira ser quase 20 kcal/mol mais estável que a segunda. A estrutura em conformação equatorial possui uma forte interação α -agóstica entre o metal e o hidrogênio 29, além de exibir duas interações anagóstica com hidrogênios 11 e 20 e o átomo de ferro. Já a estrutura em conformação axial possui duas interações agósticas entre o metal e os hidrogênios 11 e 13 além de uma interação anagóstica com o hidrogênio 27. O fato do grupo metil se aproximar do plano anel provoca um aumento na repulsão estérica nos anéis imino que sofre uma pequena constrição que pode ser observada na diminuição dos ângulos entre

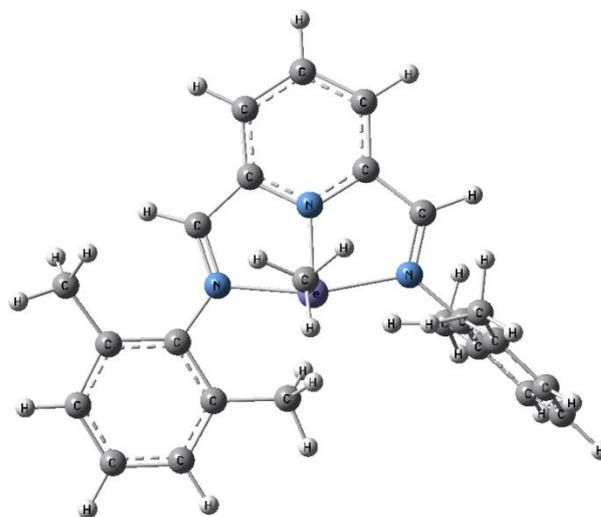


Figura 27: Catalisador ativado em conformação axial. A figura corresponde ao estágio de reação 1.

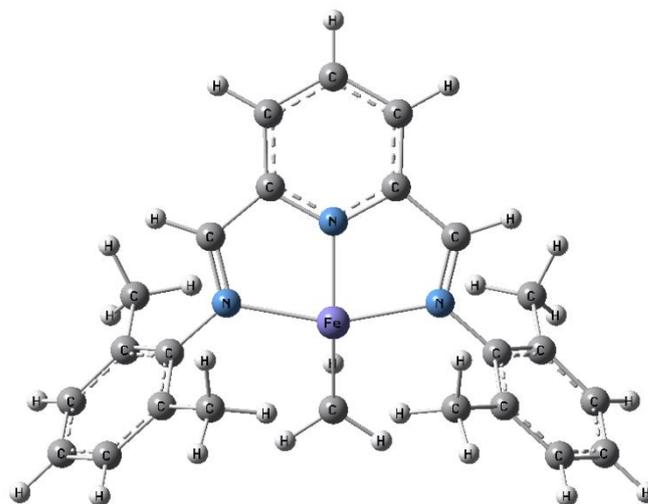


Figura 28: Catalisador ativado em conformação equatorial.

os nitrogênios e o ferro. No entanto a forte interação agóstica existente na conformação equatorial deveria compensar em termos de energia o aumento da restrição estérica no anel de maneira que a grande diferença de estabilidade entre as conformações permaneceria sem explicação razoável. Khoroshum⁹⁶ sugeriu que os orbitais dx^2-dy^2 do átomo de ferro seriam desestabilizados por ação dos ligantes nitrogenados, principalmente devido à interação trans com o ligante piridil. Assim a ligação sigma entre o metal e o carbono alfa seria fortemente desestabilizada caso o carbono ocupasse a posição equatorial devido à interação desfavorável entre o orbital sp^3 do carbono com o orbital dx^2-dy^2 do átomo de ferro desestabilizado pelo ligante piridil. Esta hipótese explica o motivo de por que as conformações equatoriais normalmente exibirem interações agósticas mais fortes do que suas contrapartes axiais. Na conformação axial, como o orbital sp_3 do carbono α interage com o orbital dz^2 do átomo de ferro a doação da par de elétrons envolvido na interação agóstica se dá no orbital vacante dx^2-dy^2 desestabilizado pelos ligantes nitrogenados. Na conformação equatorial a interação agóstica incide sobre o orbital dz^2 , de energia menor e consequentemente propiciam uma interação agóstica muito mais intensa.

4.2.3. Análise conformacional dos reagentes I

Através da análise da superfície de energia potencial singlete foram identificados 6 conformações possíveis para o complexo π evidenciando um mecanismo de reação consideravelmente mais complexo que o do catalisador NIAD. A Tabela 18 mostra as energias relativas de cada um destes complexos π localizados com o funcional B3LYP. As energias destas estruturas, assim como de todas as outras estruturas aqui relatadas são dadas em referência ao complexo FEBIP metil cátion em posição axial apontado na Figura 27. As estruturas de todos estes complexos listados na Tabela 18 podem ser visualizados no Apêndice XVI e foram obtidas simulando a aproximação do monômero com cálculos de escaneamento pontual da superfície de energia ou por simples inspeção visual e estrutural. Como no caso do catalisador NIAD a conformação paralela para o complexo π denota que o eixo ao longo da ligação dupla do etileno se encontra em paralelo com a ligação σ entre o metal e o átomo de carbono α . É interessante observar que para as conformações axiais representadas na Tabela 18, as que possuem interações agósticas são menos estáveis do que as que não possuem. A diferença entre o complexo I e V chega a 12,8 kcal/mol, indicando que a doação do par de elétrons por hiperconjugação ao orbital dx^2-dy^2 tende a desestabilizar a conformação axial como sugere Koroshum⁹⁵.

	Complexo π FEBIP metil cátion	Energia relativa	Ataque
I.	Não agóstico axial	-8,94	Equatorial
II.	Não agóstico paralelo axial	-6,55	Equatorial
III.	α -agóstico paralelo equatorial	-3,79	Dorsal*
IV.	α -agóstico paralelo axial	+0,825	Frontal*
V.	α -agóstico axial	+3,87	Frontal*
VI.	Não agóstico equatorial	+6,57	**

Tabela 18: Energias relativas em kcal/mol para as diversas conformações encontradas para o complexo π em relação ao complexo metil axial apontado na Figura 24. Os resultados foram obtidos utilizando o funcional B3LYP. O asterisco (*) denota que a espécie pode ser formada pelo ataque especificado tanto na conformação metil axial quanto na conformação metil equatorial. Dois asteriscos denotam que a espécie mencionada é formada pelo ataque frontal da conformação metil equatorial ou ataque dorsal da conformação metil axial pelo monômero.

Os cálculos apontaram que a inserção direta só é possível partindo do complexo II e III. No entanto, a barreira de inserção computada para uma inserção a partir do complexo II é treze vezes maior que a barreira de inserção computada com o complexo III como reagente. Por isso a análise conformacional incidirá principalmente sobre a

conformação equatorial α -agóstica em paralelo (Complexo III na Tabela 18). Neste complexo, tomando por referência um ponto central na ligação dupla o etileno se coordena com o centro metálico a uma distância de 1,96 Å. Uma distância de coordenação ainda mais curta que para o complexo π paralelo análogo para o NIAD apesar do maior raio atômico do ferro. A distância de coordenação para a conformação π equatorial α -agóstico em paralelo é também a mais curta dentre todas as conformações apontadas na Tabela 18. A segunda medida mais curta obtida corresponde ao complexo π equatorial não agóstico, que se coordena com o átomo de ferro a 2,04 Å. Já a mais longa pertence ao complexo π axial não agóstico paralelo que se coordena a 2,20 Å do centro metálico. O comprimento da ligação dupla do etileno para o complexo π equatorial α -agóstico paralelo é de 1,41 Å, comparativamente a mais longa observada entre as conformações descritas pela Tabela 18 que oscilam entre 1,36-1,37 Å. Estes dados indicam que indicam que o complexo π equatorial α -agóstico paralelo (complexo III da Tabela 18) é a conformação mais ativada para a reação de inserção. A interação alfa ocorre entre o metal e o hidrogênio 28 e seus parâmetros geométricos podem ser vistos na tabela 34 no Apêndice XI. A existência desta única interação neste complexo é a explicação para esta conformação ser mais de 10 kcal/mol mais estável do que a conformação equatorial não agóstica (complexo VI na Tabela 18).

4.2.4. Análise do estado de transição e produtos

Com ambos funcionais o estado de transição é estabilizado por uma interação α -agóstica. Os parâmetros geométricos para esta interação podem ser visualizados na Tabela 35. As distâncias e ângulos calculados não diferem muito de um funcional para outro e, além disso, os ângulos de ligação e diédricos mostram que as estruturas guardam notável grau de simetria. O comprimento da ligação do monômero revela o enfraquecimento esperado estando em um meio termo entre o comprimento característico para uma ligação dupla e o comprimento característico para uma ligação simples. O comprimento da ligação entre o carbono α e o átomo de ferro se encontra em seu ápice de estiramento saindo de 1,87 Å no catalisador FEBIP metil cátion ativado passando a 1,92 Å no complexo π paralelo chegando a 1,96 Å no estado de transição (Fig.29). O ângulo diédrico entre os átomos de $C_{26} - Fe - C_{30} - C_{33}$ medidos com ambos funcionais indicam que um estado de transição perfeitamente planar.

A diferença de comprimento das ligações entre os nitrogênios imino, o nitrogênio piridil e o ferro pode estar relacionada a repulsão eletrônica dos orbitais p do nitrogênio imino com os orbitais dos hidrogênios alquil. Esta repulsão move ambos os nitrogênios imino a um comprimento de ligação com o átomo de ferro para além do que se deveria esperar com este nível de teoria, por volta de 1,86 Å. Esta diferença no comprimento da ligação

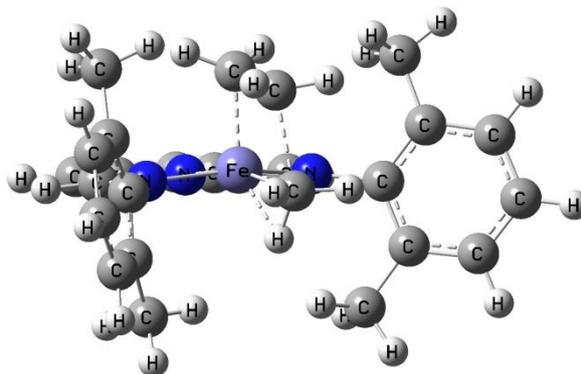


Figura 29: Estado de transição I correspondente ao estágio de reação 3.

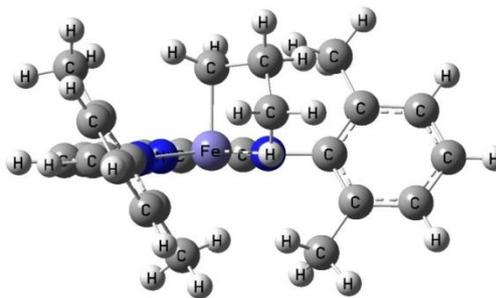


Figura 30: Produto axial FEBIP metil cátion γ -agóstico correspondente ao estágio de reação 4.

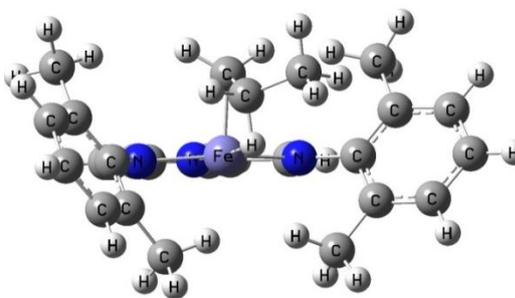


Figura 31: Produto axial FEBIP metil cátion β -agóstico correspondente ao estágio de reação 5.

entre os ligantes nitrogenados e o ferro foi também observada em análise de raio-X¹¹⁸. Oscilações no comprimento da ligação entre os nitrogênios e o ferro são também observados conforme o carbono α se move da posição axial para equatorial. A adequação do grupo metil em posição equatorial exige comprimentos de ligações maiores para a ligação nitrogênio-ferro além de uma diminuição dos ângulos de ligação nos nitrogênios imino indicando aumento da tensão estérica em relação ao arranjo axial. Como no caso do catalisador NIAD o produto da inserção é um complexo estabilizado por uma interação γ -agóstica entre o átomo de ferro, o hidrogênio 28 e o carbono 26 apontados na Tabela 36 do apêndice. Este complexo através da rotação em torno do eixo de ligação entre o carbono alfa e beta se converte no produto termodinâmico da reação, um complexo do tipo β -agóstico. Os parâmetros para este complexo podem ser visualizados na Tabela 37 do apêndice. Comparando o comprimento da interação γ -agóstica entre carbono e hidrogênio interagentes dos sistemas catalíticos NIAD e FEBIP com ambos funcionais observa-se extensões idênticas, 1,12 Å com o B3LYP e 1,13 Å com o B97D. Em relação para a interação entre o metal e o hidrogênio também permanecem aproximadamente idênticas se levarmos em consideração o maior raio atômico do átomo de ferro. No entanto, para o caso da interação β -agóstica, este tipo de interação parece ser mais forte no catalisador NIAD. Neste catalisador a distância entre o carbono e hidrogênio beta se encontra em 1,19 Å (B3LYP) e 1,21 Å (B97D) enquanto que no catalisador FEBIP se situam entre 1,15 Å (B3LYP) e 1,16 (B97D). A distância da interação entre o hidrogênio agóstico e o metal não muda significativamente considerando, como dito anteriormente o maior raio atômico de ferro.

4.2.5. Mecanismo de reação: Iniciação de cadeia

O mecanismo de iniciação de cadeia inicia-se após a ativação do precursor catalítico com MAO. A espécie predominante na mistura para o catalisador deverá ser um complexo do tipo Ferro [2,6-Bis-(1-(2,6-metil-fenil)-imino) piridina] metil cátion em conformação axial, já que esta conformação se revelou ser quase 20 kcal/mol mais estável que a outra conformação disponível para o catalisador. O complexo ativado em conformação axial poderá sofrer o ataque do monômero em três direções dando origem a distintas conformações para o complexo π . No entanto, muitas destas conformações para o complexo π não serão discutidas aqui, pois não é possível haver a reação de inserção migratória a partir destas estruturas.

A superfície de energia potencial singlete foi investigada com o funcional B3LYP em busca de possíveis pontos de onde seria possível a inserção do monômero no catalisador. Foram encontrados dois pontos que correspondem a estruturas de transição envolvendo a reação de inserção migratória do monômero. Esses estados de

transição têm como ponto de partida para a reação complexos do tipo π , como previsto no mecanismo de Cossee (Figuras 32 e 33). O complexo π FEBIP metil cátion axial

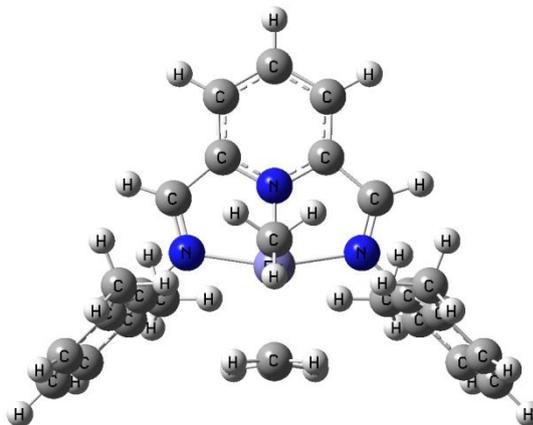


Figura 32: Complexo π FEBIP metil cátion axial

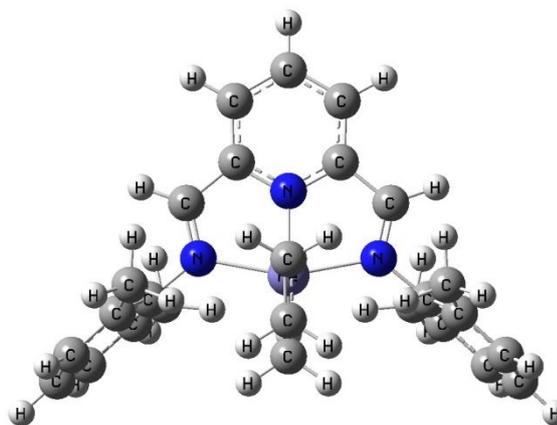


Figura 33: Complexo π FEBIP metil cátion equatorial correspondente ao estágio de reação 2.

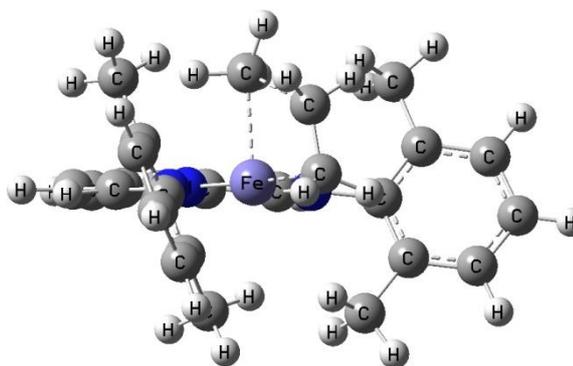


Figura 34: Estado de transição para inserção no plano equatorial

pode se formar diretamente a partir do ataque equatorial da conformação FEBIP metil cátion axial (Figura 27) seguido da rotação do grupo 2,6-dimetilfenil através de um estado de transição. A aproximação da molécula do etileno ao catalisador implica quase sempre em uma ou mais estruturas de transição devido às mudanças conformacionais que o catalisador sofre. Apesar destas estruturas correspondentes a esses estados de transição que aparecem frente à aproximação do etileno ser de origem eletrônica e/ou estéricas elas serão coletivamente denominadas como barreiras de coordenação e seu módulo corresponde a maior barreira encontrada nesta região da superfície de energia potencial. Ainda que esta dissertação não tenha como foco o estudo destas barreiras foram realizados alguns cálculos de escaneamento e otimização a fim de se obter uma estimativa da altura destas barreiras. O resultado destes cálculos sugerem barreiras de coordenação muito baixas, entre 2-3 kcal/mol para a formação dos complexos π listados na Tabela 18. Com estes dados tem-se uma base para se afirmar que o complexo π FEBIP metil cátion axial é formado pelo ataque equatorial do catalisador FEBIP metil cátion axial através de uma barreira de coordenação energeticamente pequena. Uma vez formado este complexo π a inserção pode ocorrer por meio da estrutura de transição mostrada pela Figura 34. A barreira calculada para esta inserção é alta, 24,0 kcal/mol, e a constatação da existência de uma frequência imaginária em $i431,05\text{ cm}^{-1}$ caracteriza esta estrutura como de transição. O produto da inserção é um complexo do tipo FEBIP propil cátion estabilizado por uma interação γ -agóstica apresentando conformação equatorial. O fato do produto da inserção possuir a conformação equatorial explica a alta barreira de inserção, pois esta conformação é desfavorecida frente à conformação axial⁹⁵⁻⁹⁷. Como já era esperado produto equatorial propil γ -agóstico se converte para a forma mais estável, a forma β através de um estado de transição não calculado.

O segundo ponto encontrado na superfície de energia potencial correspondente à uma inserção a partir de um complexo π FEBIP metil cátion equatorial. A formação deste complexo π pode ocorrer através do ataque dorsal do complexo FEBIP metil cátion axial

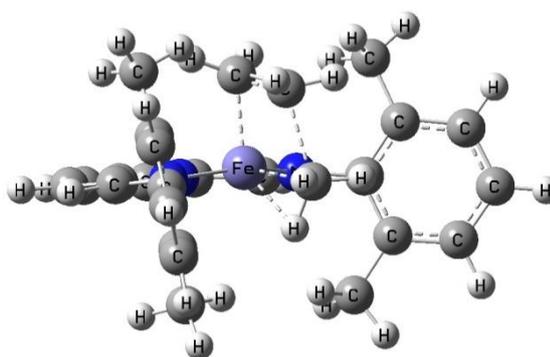


Figura 35: Estado de transição (Estágio de reação 3) para inserção no plano axial. Esta estrutura é estabilizada por uma interação α -agóstica mostrada pela linha pontilhada.

(Figura 27) se aproximando em direção à cadeia alquila, forçando seu deslocamento para a posição equatorial. E como dito anteriormente a barreira de coordenação é muito baixa de forma que este complexo equatorial pode se formar sem grandes dificuldades. O estado de transição se encontra apenas 1,84 kcal/mol acima deste complexo. Valores semelhantes foram encontrados por grupos como o de Deng⁹⁶. As frequências imaginárias foram obtidas em $i248,67\text{ cm}^{-1}$ (B3LYP) e $i70,78\text{ cm}^{-1}$ (B97D), permitindo caracterizar as estruturas como de transição. A frequência obtida com o B97D é um tanto incomum para um estado de transição de inserção, mas a vibração imaginária emula perfeitamente a oscilação característica para inserção via mecanismo de Cossee. Não foi possível obter o complexo π FEBIP metil cátion equatorial com o funcional B97D. Além disso, não foi possível realizar o cálculo de IRC com este funcional provavelmente devido a problemas de parametrização deste funcional. Por isso, não é possível estabelecer a conexão entre o estado de transição localizado e um complexo π reagente com o B97D. Mas por inspeção visual das estruturas exibidas no Apêndice XVI é possível defender que a inserção poderia se dar a partir de outro complexo π diferente. No entanto, todos os complexos obtidos com o B97D, em uma posição plausível para ser inserido na ligação com o metal (como o complexo IV do Apêndice XVI), tem energia maior que o estado de transição encontrado com este funcional.

O produto direto da inserção é um complexo tipo FEBIP propil cátion em conformação axial estabilizado por uma interação γ -agóstica descrita pelos parâmetros exibidos na Tabela 36. Exatamente como no caso do NIAD este complexo não é o produto

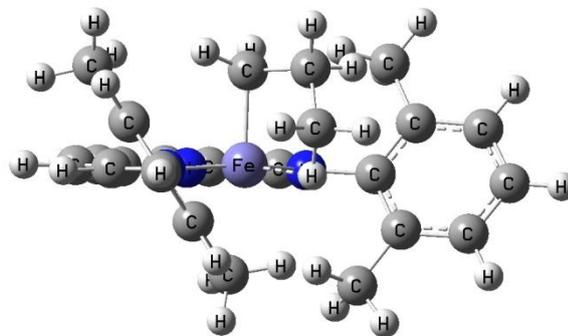
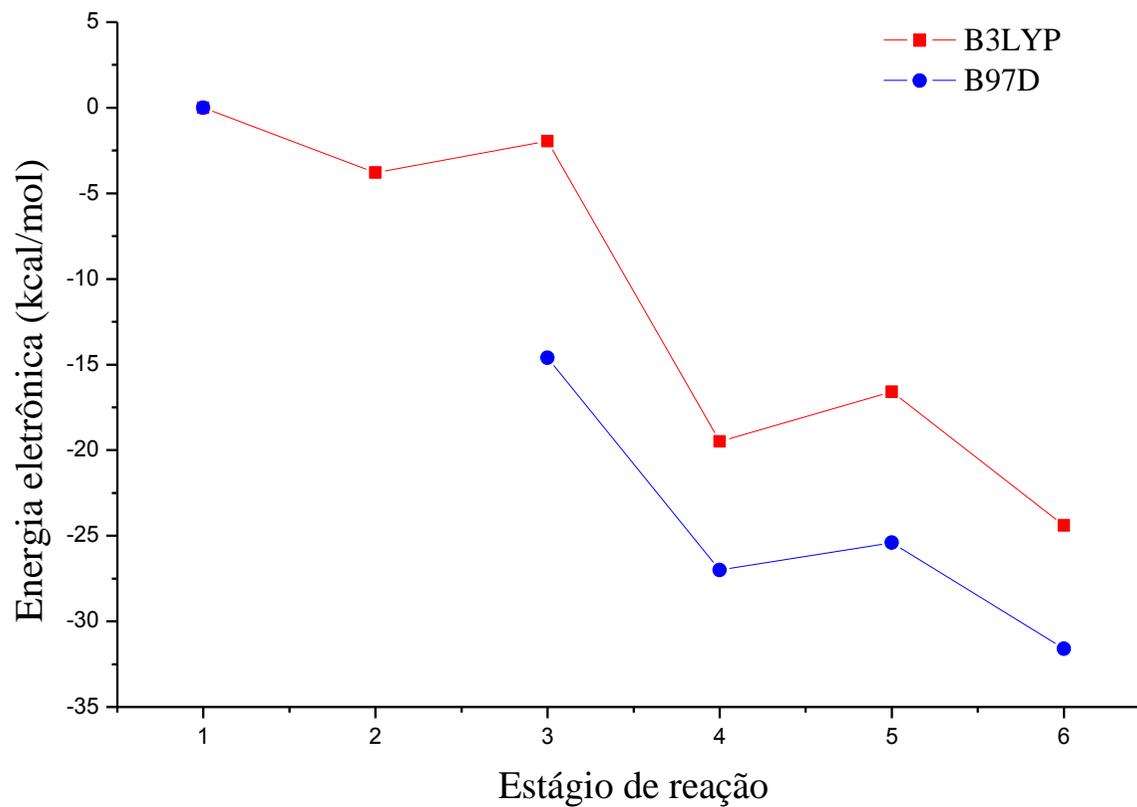


Figura 36: Produto γ -agóstico representado pelo estágio de reação 4. A interação agóstica é apontada pela linha pontilhada.

termodinâmico da reação. O produto termodinâmico da reação é um complexo axial FEBIP propil cátion estabilizado por β interação, e a conversão se dá por meio de um estado de transição torsional situado 2,9 kcal/mol acima da conformação γ -agóstica com o B3LYP. Este estado de transição é caracterizado pela frequência imaginária em $i34,16\text{ cm}^{-1}$. Esta mesma barreira foi calculada em 1,6 kcal/mol com o funcional B97D com a frequência imaginária em $i55,57\text{ cm}^{-1}$. O Gráfico 9 mostra a coordenada de reação obtida com o B3LYP e com o B97D, e nos Apêndices XIII e XIV também

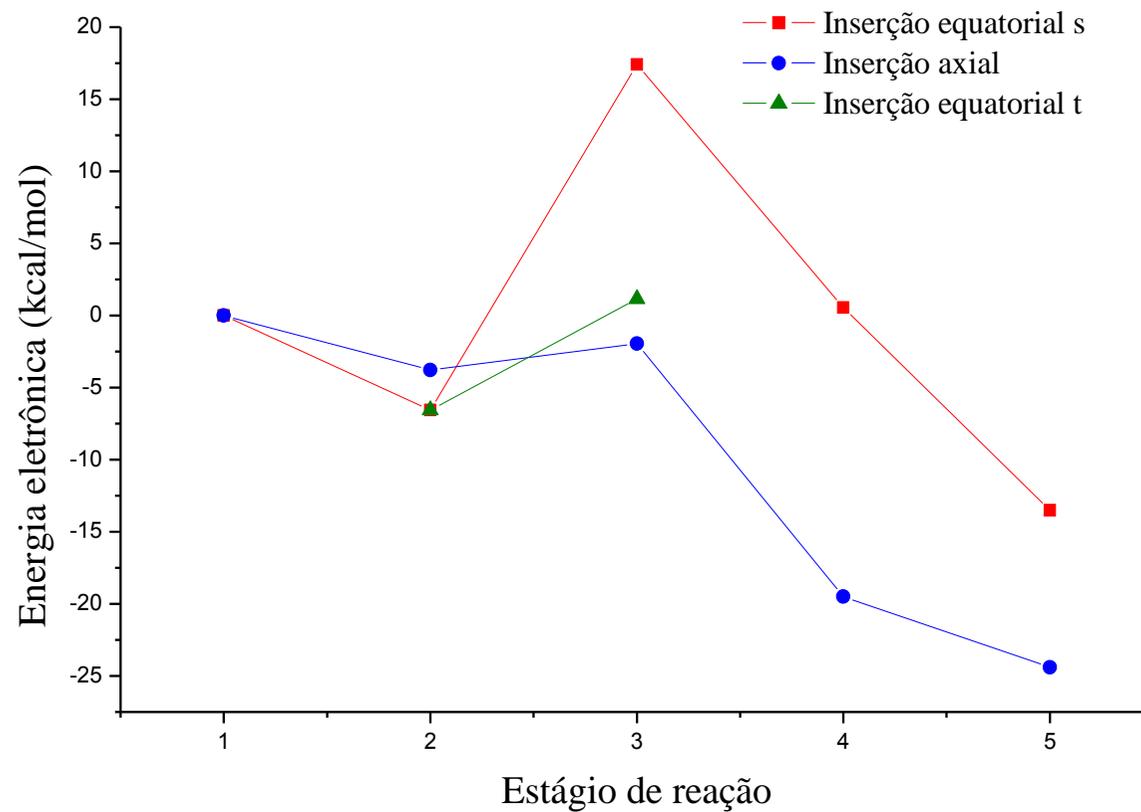
podem ser visualizadas as coordenadas para a entalpia e energia livre. É possível observar novamente que a contagem das forças de dispersão pelo B97D torna todas as conformações mais estáveis do que seriam se computadas por funcionais sem coeficientes de dispersão. Devido a este fato o estado de transição representado pelo estágio de reação 3 computado com o B97D é 12,7 kcal/mol mais estável que o estado de transição computado com o B3LYP. O mesmo vale para o produto termodinâmico da reação, o complexo propil cátion β -agóstico, mais de 7 kcal/mol mais estável com o B97D.

O Gráfico 10 mostra uma comparação das coordenadas obtidas com um nível de cálculo B3LYP para estes dois pontos de inserção obtidos na superfície de potencial. É fácil perceber que o caminho de reação que leva à inserção no plano equatorial é muito desfavorecido em relação ao caminho que leva à inserção no plano axial. Esta diferença se deve maior estabilidade do produto da inserção no plano axial, um complexo em conformação axial. Khoroshum⁹⁵ e Deng⁹⁶ sugeriram que estados de configuração eletrônica do tipo tripleto $[(dz)^2(dx^2-y^2)^1(dyz)^1(dx^2-y^2)^1]$ para catalisadores do tipo FEBIP permitem maior estabilidade para as conformações equatoriais. Para examinar a proposta destes autores o estado de transição correspondente à inserção no plano equatorial foi calculado utilizando uma distribuição eletrônica tripleto para os elétrons do subnível d. Com esta configuração eletrônica a barreira de inserção baixou de 24,0 kcal/mol para 7,69 kcal/mol corroborando a ideia do grupo de Deng⁹⁶.



Estágio de reação	1	2	3	4	5	6
B3LYP	0	-3,79	-1,95	-19,5	-16,6	-24,4
B97D	0	-	-14,6	-27	-25,4	-31,6

Gráfico 9: Coordenada da reação para a energia eletrônica. A energia é mostrada em kcal/mol e no apêndice pode ser visualizada a geometria correspondente a cada estágio mostrado pelo gráfico.



Estágio de reação	1	2	3	4	5
Inserção equatorial s	0	-6,55	17,4	0,55	-13,5
Inserção axial	0	-3,79	-1,95	-19,5	-24,4
Inserção equatorial t	-	-6,55	1,14	-	-

Gráfico 10: Coordenada de inserção equatorial versus inserção axial. Os termos s e t no gráfico referem-se ao estado eletrônico singlete e tripleto. A energia é apresentada em kcal/mol. No Apêndice XV podem ser visualizadas as estruturas correspondentes a cada um dos estágios de reação mostrado pelo gráfico.

4.2.6. Análise conformacional dos reagentes II

O mecanismo de iniciação de cadeia termina com a formação do produto termodinâmico, um complexo tipo FEBIP propil cátion estabilizado pela interação β -agóstica que por hiperconjugação doa um par de elétrons de maneira que o ferro adquira 18 elétrons na configuração eletrônica. Como o caminho que leva ao ataque e inserção no plano axial é grandemente favorecido sobre o caminho de reação que leva à inserção equatorial o complexo axial FEBIP propil cátion β -agóstico deverá ser o produto majoritário numa mistura reacional após a primeira inserção do monômero. Este complexo é o ponto de partida para o mecanismo de propagação de cadeia. A partir deste ponto, foram investigadas outras conformações possíveis para complexos do tipo alquil cátion. A Tabela 19 resume as energias relativas obtidas para todas as conformações encontradas. Observando estes dados é possível perceber que o produto termodinâmico reação de inserção é também o complexo mais estável dentre todas as conformações encontradas, portanto, deve predominar na mistura reacional.

Complexo FEBIP propil cátion	Energia relativa
VII. β-agóstico axial	-24,4
VIII. β-agóstico equatorial	-13,5
IX. α-agóstico axial	-17,1
X. α-agóstico equatorial	-0,678
XI. Axial I	-17,7
XII. Axial II	-19,4
XIII. γ-agóstico axial	-19,5
XIV. γ-agóstico equatorial	+0,60

Tabela 19: Energia relativa em kcal/mol ao complexo metil axial. As geometrias dos complexos mostrados nesta tabela podem ser vistos no Apêndice XVII.

O próximo passo na análise da superfície de energia potencial consiste em investigar os tipos de complexo π que podem se formar quando etileno se aproxima do complexo catalítico. Foram encontradas oito conformações disponíveis para um complexo do tipo π , e suas energias relativas podem ser vistas na Tabela 20. Observando as Tabelas 19 e 20 é possível perceber que as conformações axiais são favorecidas termodinamicamente em relação às conformações equatoriais. Além disso, os complexos do tipo π paralelo se mostraram mais estáveis do que suas contrapartes não paralelas. A diferença entre os complexos XVI e XVII é de 8 kcal/mol enquanto a diferença entre XVIII e XIX é de

11,6 kcal/mol. A causa provável desta diferença possivelmente reside em uma maior restrição estérica para as conformações não paralelas, devido à interação repulsiva do etileno com o grupo metil em posição orto. Para complexos formados por ataque equatorial do monômero (XX-XXII) não existem interações repulsivas com o grupo metil orto, mas a interação repulsiva com os hidrogênios do carbono α impede a formação de um complexo π do tipo paralelo para estas conformações.

	Complexo π FEBIP propil cátion	Energia relativa	Ataque
XV.	β-agóstico axial	-25,8	Frontal ^a
XVI.	β-agóstico equatorial não paralelo	-15,6	Dorsal ^b
XVII.	β-agóstico paralelo equatorial	-23,6	Dorsal ^b
XVIII.	α-agóstico equatorial não paralelo	-11,8	Dorsal ^c
XIX.	α-agóstico paralelo equatorial	-23,4	Dorsal ^c
XX.	Axial I	-23,7	Equatorial ^d
XXI.	Axial II	-24,6	Equatorial ^d
XXII.	Axial III	-24,6	Equatorial ^d

Tabela 20: Energia relativa em kcal/mol ao complexo metil axial. Este composto é formado pelo ataque frontal do etileno ao complexo VII^a. Este composto é formado pelo ataque dorsal do etileno aos complexos VII ou VIII^b. Este composto é formado pelo ataque dorsal do etileno ao complexo IX ou X^c. Este composto é formado pelo ataque equatorial do etileno ao complexo IX^d. As geometrias dos complexos desta tabela podem ser vistos no Apêndice XVIII.

Na superfície de energia potencial singleto a inserção pode ocorrer diretamente dos complexos π XVII, XIX e XX. No entanto, a barreira para a inserção a partir do complexo π XX é muito alta, sendo, portanto desfavorecida em relação à inserção a partir do complexo XIX. No entanto, o mecanismo de inserção que passa pelo complexo XVII é favorecido cineticamente sobre XIX. Assim a análise se dirigirá sobre o complexo XVII. A rota mais simples para a formação deste complexo envolve uma aproximação dorsal do monômero ao complexo FEBIP propil cátion β -agóstico em conformação axial provocando o deslocamento da cadeia alquila para o plano equatorial. Como a interação agóstica se mantém por todo o processo a energia requerida é muito baixa, sendo estimada em menos de 3 kcal/mol por cálculos de escaneamento da superfície de energia potencial. A Tabela 38 no Apêndice XIX exhibe alguns parâmetros geométricos importantes deste complexo π FEBIP propil cátion β -agóstico em conformação equatorial. A interação β ocorre entre o hidrogênio 34 e o átomo de ferro. O funcional B97D prevê uma interação agóstica mais intensa com o

hidrogênio β a 1,74 Å de distância do átomo de ferro. A estrutura do sítio ativo do catalisador é também mais compacta com este funcional como pode ser observado pelo comprimento das ligações entre os nitrogênios imino, nitrogênio piridil e o átomo de ferro. O comprimento destas ligações calculado com B97D é 0,03 Å mais curta para o nitrogênio piridil e 0,12 Å mais curta para os nitrogênios imino. Estas medidas ocorrem não só neste complexo, mas de todos os complexos FEBIP avaliados neste estudo e constituem a principal diferença entre as estruturas obtidas com o B3LYP e B97D. A formação do complexo π provoca um enfraquecimento da ligação dupla do monômero que se expande em 0,06 Å conforme o etileno se coordena a uma distância de um pouco menos de 2,00 Å do metal. A complexação do monômero provoca também o enfraquecimento da ligação do ferro com o carbono α . Esta ligação se expande 0,1 Å. Em paralelo à expansão da ligação entre o carbono α e o ferro foi observado através da comparação entre os parâmetros da Tabela 37 e 38 do Apêndice XIX um encurtamento no comprimento da ligação entre o carbono α e o carbono β .

4.2.7. Análise do estado de transição II e produtos II

Depois de ocorrer a formação do complexo π o sistema pode passar pelo estado de transição. A Tabela 39 no Apêndice XI lista parâmetros geométricos importantes para a estrutura de transição. Por esta tabela é possível observar a manutenção da interação β -agóstica entre o hidrogênio 34 e o átomo de ferro. Assim neste caminho de reação, essa interação é mantida desde a formação do produto termodinâmico, o complexo axial FEBIP propil cátion β -agóstico ao final do ciclo de iniciação de cadeia, até o estado de transição para a segunda inserção no mecanismo de propagação de cadeia. O monômero se aproxima ainda mais em relação ao complexo π e conseqüentemente a ligação entre os carbonos do monômero se enfraquece ainda mais, adquirindo um comprimento intermediário entre ligação dupla e simples. A ligação do carbono α com o metal se encontra quase desfeita caracterizando o estado de transição. Ao contrário do estado de transição I, no mecanismo de iniciação de cadeia, o estado de transição não é perfeitamente planar, o ângulo diedro $C_{30} - Fe - C_{36} - C_{39}$ aponta um desvio de $10,0^\circ$ com o B97D e $8,65^\circ$ com o B3LYP. Uma possível explicação para a não planaridade é uma maior restrição estérica para esta estrutura de transição. Os hidrogênios 40 e 41 do carbono 39 do monômero e os hidrogênios 31 e 32 se encontram muito próximos devido à grande proximidade entre o carbono α (carbono 30) e o carbono 39. Dentre as estruturas de transição obtidas neste estudo, não foi constatado aproximação maior entre um dos carbonos do etileno e o carbono α do catalisador FEBIP. O produto da inserção é um complexo axial FEBIP pentil cátion δ -agóstico. A interação ocorre entre o átomo de ferro e o hidrogênio 34. Com a inserção do monômero a interação β é convertida em interação δ -agóstica sem que haja mudança no hidrogênio interagente. Esta interação é mais fraca do que as que a precedem no mecanismo de propagação de cadeia. Tomando o funcional B97D como exemplo, depois da formação do complexo axial FEBIP propil cátion β -agóstico o comprimento de interação medido é de $C_\beta - H_\beta = 1,16 \text{ \AA}$ e $Fe - H_\beta = 1,79 \text{ \AA}$. Com a formação do complexo π a intensidade da interação aumenta: $C_\beta - H_\beta = 1,18 \text{ \AA}$ e $Fe - H_\beta = 1,74 \text{ \AA}$. No estado de transição a interação se enfraquece $C_\beta - H_\beta = 1,15 \text{ \AA}$ e $Fe - H_\beta = 1,78 \text{ \AA}$ e posteriormente com a formação do produto δ -agóstico se torna $C_\delta - H_\delta = 1,13 \text{ \AA}$ e $Fe - H_\delta = 1,81 \text{ \AA}$. Este complexo se converte para a forma β -agóstica termodinamicamente mais estável que exibe uma interação mais intensa.

4.2.7. Mecanismo de reação: Propagação de cadeia

Para tentar obter o caminho de reação cinética ou termodinâmico mais favorável à inserção do etileno no catalisador de Brookhart-Gibson foram realizados diversos cálculos com o funcional B3LYP. A descrição do mecanismo de propagação de cadeia se inicia com a formação do produto da primeira reação de inserção, o complexo FEBIP propil cátion estabilizado pela interação β -agóstica. Como apontado na Tabela 19 este complexo é a espécie do tipo alquil cátion mais estável encontrada na superfície de energia potencial singlete e, assim sendo deverá ser a conformação predominante existente na mistura reacional para este complexo.

A partir deste ponto inicial um caminho de reação poderá ser traçado para cada um dos três pontos de inserção encontrados sobre a superfície de energia potencial singlete. Todos estes pontos tiveram sua natureza transitória confirmada através da obtenção de uma frequência imaginária. Dois destes pontos correspondem a inserções que ocorrem no plano axial, no entanto uma destas inserções tem o estado de transição estabilizado por uma

interação α -agóstica (Figura 39) e a outra por uma interação β -agóstica (Figura 38). O outro ponto de inserção ocorre no plano equatorial (Figura 37). O Gráfico 11 lista os quatro últimos pontos para a coordenada de reação envolvendo os pontos de inserção encontrados e nos Apêndices XX-XXII é possível visualizar as estruturas envolvidas em

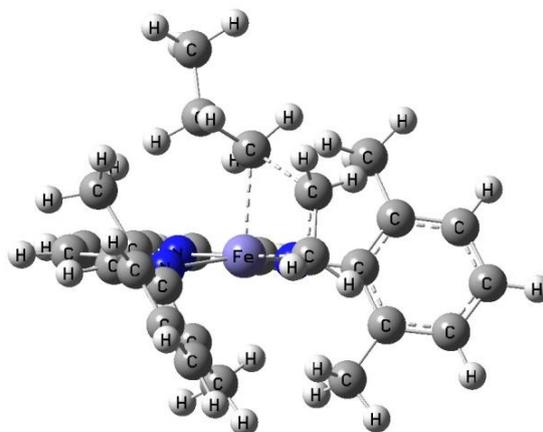


Figura 37: Estado de transição equatorial.

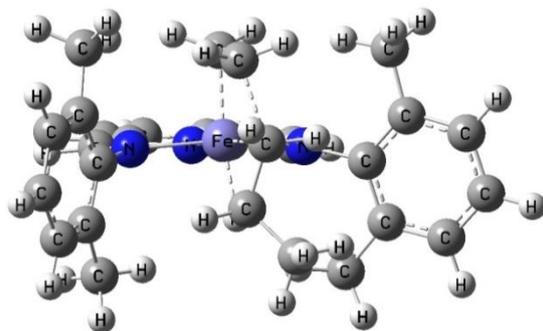


Figura 38: Estado de transição axial β (Estágio de reação 8).

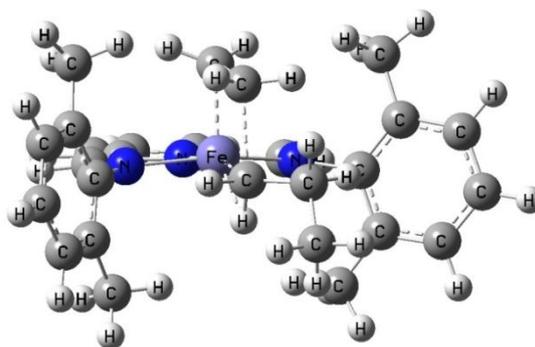


Figura 39: Estado de transição axial α

cada estágio da reação.

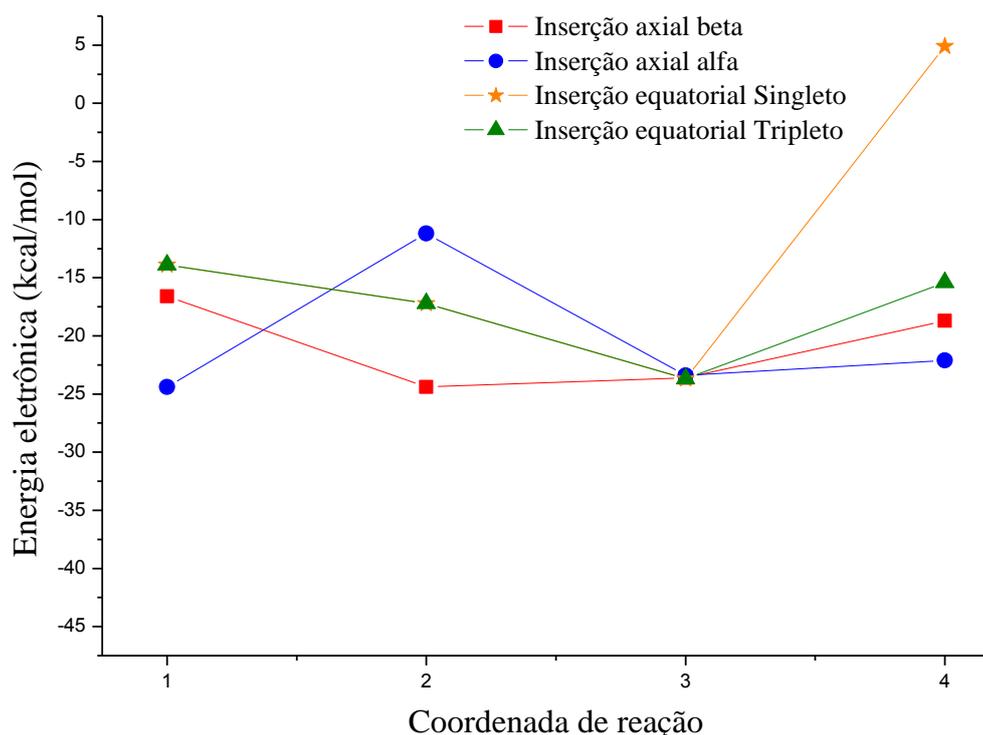


Gráfico 11: Coordenada de reação para o mecanismo de inserção axial e equatorial. O ponto 4 na coordenada de reação corresponde ao estado de transição tanto para a inserção axial quanto para a inserção equatorial do monômero. Nos Apêndices XX-XXII é possível visualizar as estruturas correspondentes às coordenadas no eixo das abcissas apontadas neste gráfico.

O caminho que leva à inserção no plano equatorial começa com isomerização do complexo axial FEBIP propil cátion estabilizado pela interação β -agóstica para a forma de complexo axial FEBIP propil cátion α -agóstico situado 7,20 kcal/mol acima. A barreira para a isomerização foi calculada em 10,1 kcal/mol. Esta espécie pode ser atacada no plano equatorial levando à formação de um complexo π axial no estágio de reação 2 do Gráfico 11. A partir deste complexo para que ocorra inserção o sistema precisa vencer uma barreira de energia de 28,6 kcal/mol através do estado de transição (frequência imaginária em $i425,17 \text{ cm}^{-1}$) mostrado na Figura 37 no estágio de reação 4 do Gráfico 11. Já o caminho de reação leva a ambas as inserções no plano axial passam pela formação de um complexo π em conformação equatorial estabilizado por interação β -agóstica representado pelo ponto 1 no Gráfico 11. A formação deste complexo ocorre após ataque dorsal do complexo FEBIP propil cátion β -agóstico. Para que ocorra a inserção através do estado de transição mostrado na Figura 39 este complexo precisa sofrer isomerização para a forma α -agóstica. O estágio de reação 2 do Gráfico 11 correspondente a essa isomerização e possui uma barreira de 12,4 kcal/mol. Uma vez ocorrido esta isomerização

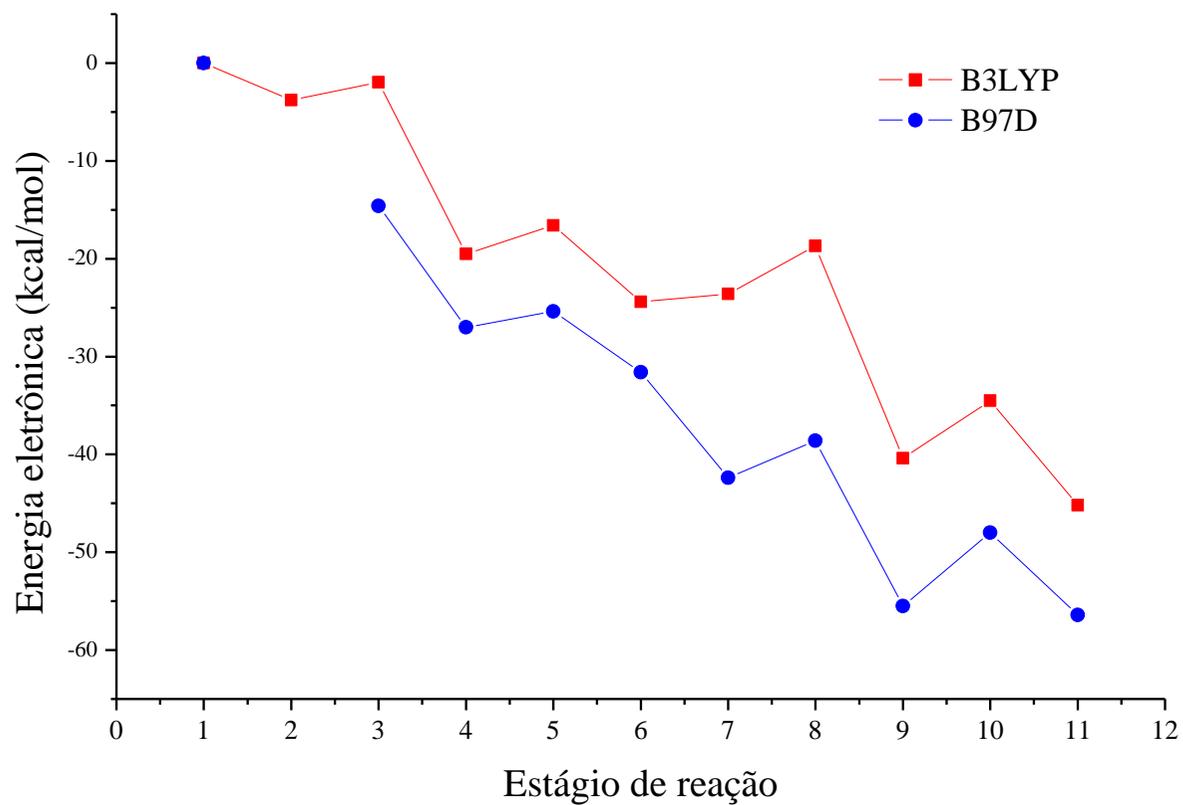
a inserção ocorre contra uma barreira de apenas 1,31 kcal/mol por meio de um estado de transição estabilizado por uma interação α -agóstica. Alternativamente o complexo π equatorial β -agóstico pode ser o ponto de partida para outro tipo de inserção no plano axial. O estado de transição mostrado pela Figura 38 no estágio de reação 4 do Gráfico 11 se situa a 4,94 kcal/mol acima desta estrutura. Comparando no Gráfico 11, a altura das barreiras obtidas para os três pontos de inserção localizados na superfície de energia potencial podemos notar a grande diferença de energia requerida para a inserção no plano equatorial. Isso ocorre devido à instabilidade do produto direto desta inserção, um complexo FEBIP pentil cátion γ -agóstico em conformação equatorial⁹⁵⁻⁹⁷. A barreira de inserção equatorial pode ser diminuída para 8,35 kcal/mol se o catalisador puder adotar a configuração eletrônica de tripleto. Analisando os resultados exibidos no Gráfico 11 e utilizando o princípio de Curtin-Hammett concluímos que o caminho de reação que leva a inserção axial α é desfavorecido cineticamente em relação à inserção axial β . Esta conclusão fica bem clara ao inspecionarmos o Gráfico 25 no Apêndice XXIII que mostra uma comparação entre o caminho de reação para a inserção α e β obtida com B3LYP. Apesar da energia do estado de transição e da barreira de inserção no caminho de reação para inserção α serem menores, a barreira requerida para a isomerização no estágio de reação oito desfavorece este caminho. De forma análoga o caminho de reação que leva à inserção no plano equatorial é também desfavorecido em relação à inserção β . Assim, o caminho de reação mais provável passa pelo estado de transição apontado pela Figura 38. Para este estado de transição foram obtidas as frequências imaginárias em $i226,31\text{ cm}^{-1}$ (B3LYP) e $i194,99\text{ cm}^{-1}$ (B97D). A barreira calculada com o B97D resultou em um valor um pouco menor do que o calculado com o B3LYP, 3,80 kcal/mol. A coordenada de reação completa para este caminho de reação pode ser visto no Gráfico 12 assim como as estruturas correspondentes a cada estágio pode ser consultada no Apêndice XV. As coordenadas de reação para a variação da entalpia e energia livre de Gibbs se encontram nos Apêndices XIII e XIV. A inserção no estágio de reação 8 do Gráfico 12 com ambos funcionais leva à formação de um complexo FEBIP pentil cátion estabilizado por uma interação δ -agóstica. A conversão para a forma β -agóstica ocorre através de um estado de transição torsional representado no estágio de reação 10. A barreira torsional é de 5,90 kcal/mol (B3LYP) e 7,5 kcal/mol (B97D). Como foram obtido um valor de 3,8 kcal/mol (B3LYP) e 5,4 kcal/mol (B97D) para a conversão do complexo FEBIP pentil cátion γ -agóstico para a forma β -agóstica no caminho de reação para inserção α é possível concluir

que a conversão da interação δ para β -agóstica requer mais energia. As estruturas obtidas pelos funcionais são muito semelhantes, no entanto o mesmo não pode ser dito a respeito da energia calculada. Como já era esperado o cálculo das energias com o funcional B97D confere principalmente aos complexos do tipo π energia de estabilização extra, provocando um distanciamento grande na coordenada de reação entre os funcionais, evidenciando a importância das forças de dispersão para sistemas catalíticos organometálicos. Efeitos semelhantes também foram observados em trabalhos¹¹⁹ utilizando catalisadores de Ziegler-Natta. A diferença mais marcante entre as coordenadas obtidas entre os funcionais ocorre na formação do complexo π β -agóstico no estágio de reação 7. O B3LYP prevê um aumento de energia com a formação desta estrutura, uma entalpia de formação aproximadamente nula e energia livre de 14,0 kcal/mol. Já o B97D prevê uma diminuição da energia do sistema, uma entalpia de -12,1 kcal/mol e energia livre de 1,9 kcal/mol. Devido a grande estabilidade dos produtos da inserção o gráfico para a coordenada de reação apresenta a aparência de “colina abaixo” dirigindo o processo para sucessivos caminhos de reação que levam a novas inserções do monômero no catalisador.

Os cálculos com um nível de teoria DFT/B3LYP indicam uma reação altamente exotérmica e espontânea fato já experimentalmente consolidado¹¹⁸. Os dados termodinâmicos para a reação podem ser visualizados na Tabela 21. Como não foi possível calcular a barreira de inserção com o B97D para a primeira coordenada não é possível contabilizar a somatória total para as duas reações de inserção. Pela Tabela 21 é possível notar que ao contrário do catalisador NIAD (Tabela 17) não ocorre uma diminuição do valor dos potenciais termodinâmicos entre as etapas de iniciação de cadeia e propagação de cadeia. Isso ocorre por que o mecanismo de reação do catalisador FEBIP permite manter a interação agóstica por toda a coordenada de reação. O passo determinante para a reação é o processo de isomerização dos produtos da reação e consequentemente não envolve o monômero. Esta conclusão contraria as evidências experimentais¹²¹ que indicam que a etapa determinante da reação envolve o monômero.

	Iniciação de cadeia		Propagação de cadeia		Somatória	
	B3LYP	B97D	B3LYP	B97D	B3LYP	B97D
Entalpia de reação	-20,9	-	-21,2	-13,4	-43,0	-
Energia livre	-20,4	-	-23,2	-15,8	-42,3	-

Tabela 21: Entalpia de reação e energia livre para a reação em kcal/mol.



Estágio de reação	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
B3LYP	0	-3,79	-1,95	19,5	-16,6	-24,4	-23,6	-18,7	-40,4	-34,5	-45,2
B97D	0	-	-14,6	-27	-25,4	-31,6	-42,4	-38,6	-55,5	-48	-56,4

Gráfico 12: Coordenada de reação para o mecanismo de inserção do etileno.

4.2.7. Mecanismo de terminação

Para catalisadores do tipo FEBIP foram encontrados evidências experimentais que um dos mecanismos de terminação mais provável envolva processos de transferência do hidrogênio β para o monômero ou para o metal¹¹⁸. Estudos teóricos⁹⁶ sugeriram o predomínio do mecanismo de transferência do hidrogênio β para o monômero sobre a transferência do hidrogênio β para o metal. Nesta dissertação o mecanismo de terminação por transferência do hidrogênio β para o monômero foi estudado. Este mecanismo principia com o

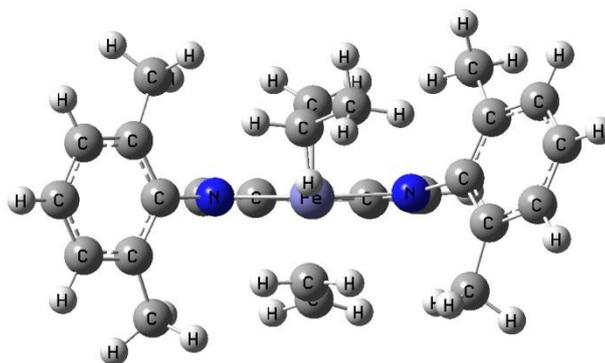


Figura 40: Complexo π FEBIP propil cátion β -agóstico axial

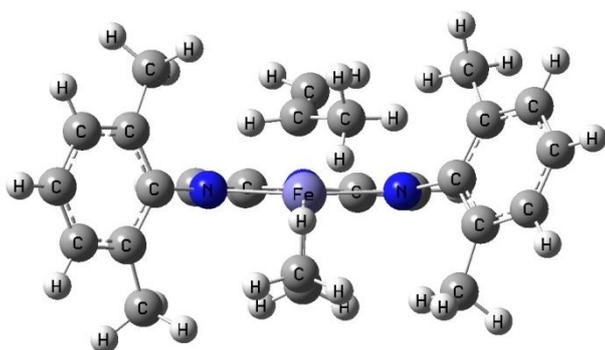
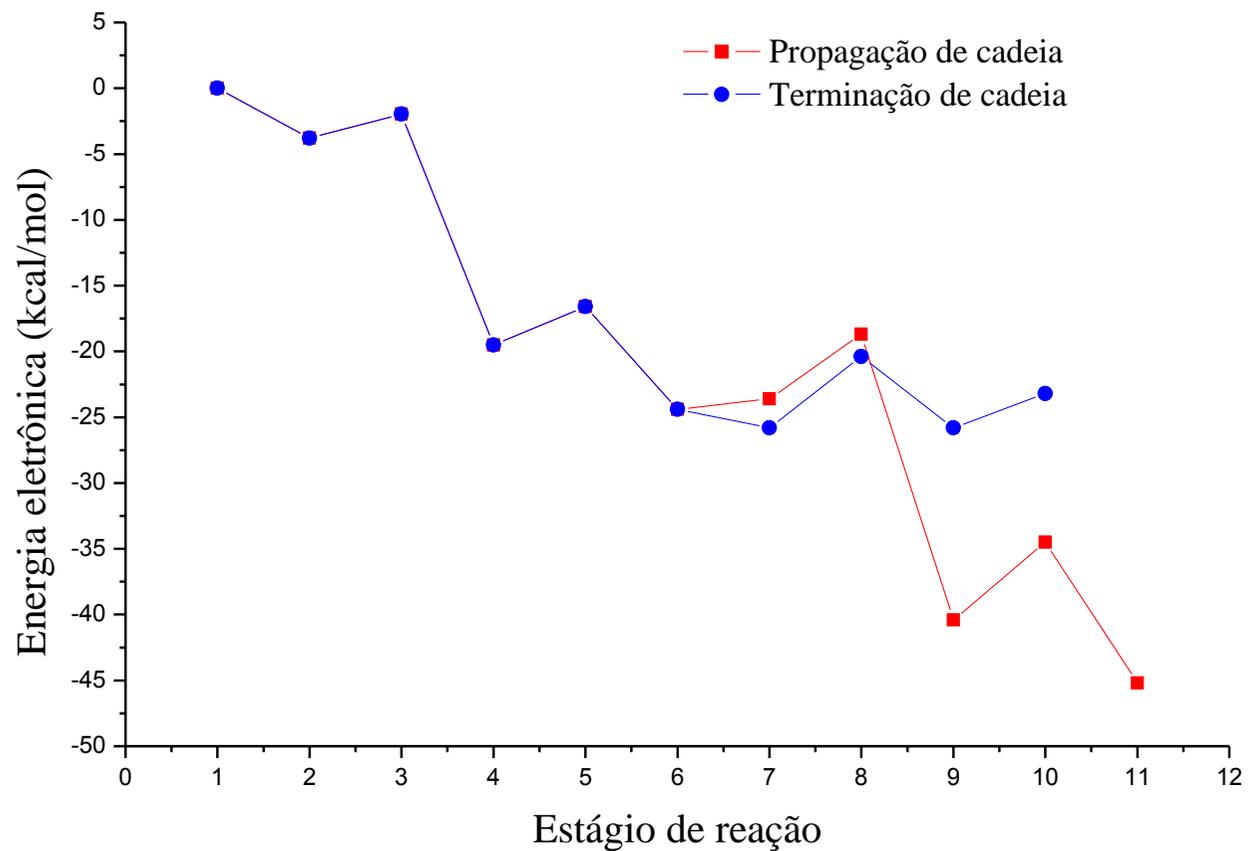


Figura 41: Complexo π FEBIP etil cátion β -agóstico axial

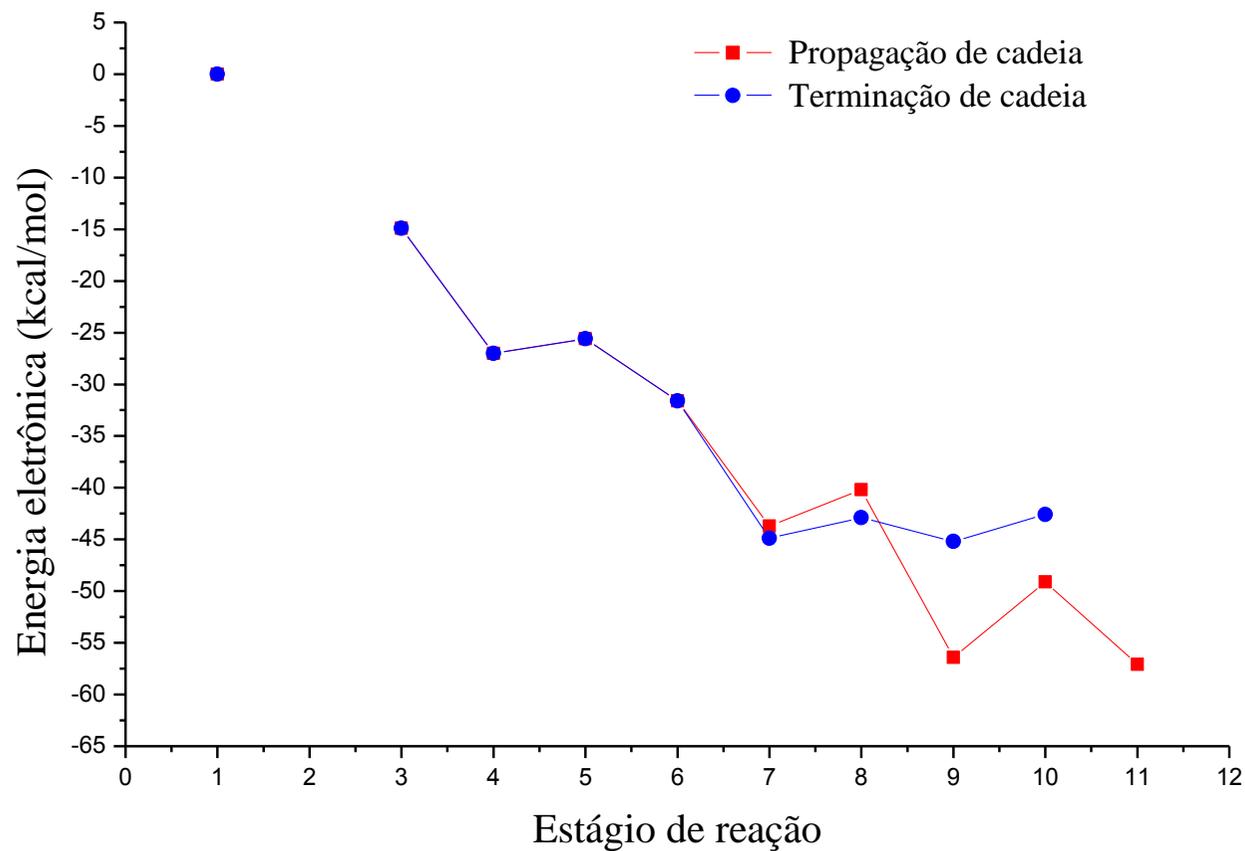
complexo FEBIP propil cátion estabilizado por interação β -agóstica, formado após o término do mecanismo de iniciação de cadeia. O grupo propil acoplado ao metal será tomado como representativo para a cadeia polimérica. Esta espécie pode sofrer ataque frontal pelo etileno levando a formação de um complexo π em conformação axial mostrado na Figura 40. A barreira de coordenação não foi calculada, mas supõe-se que seja pequena a exemplo de outras barreiras de coordenação obtidas que não passam de 3 kcal/mol. A interação β agóstica não só é mantida com a formação do complexo π como também se torna mais intensa principalmente com o funcional B97D. Com este funcional a distância entre $C_{\beta} - H_{\beta}$ aumenta de 1,16 Å para 1,20 Å e a distância entre $Fe - H_{\beta}$ diminui de 1,79 Å para 1,67 Å com a formação do complexo π . A energia de complexação com este funcional é também notavelmente maior 13,0 kcal/mol contra apenas 1,4 kcal/mol do B3LYP. Consequentemente a formação do complexo é exotérmica com ambos funcionais, mas é cinco vezes mais exotérmica com o B97D. O estado de transição referente à transferência do hidrogênio β para o etileno se encontra 5,4 kcal/mol acima com o B3LYP e apenas 1,7 kcal/mol com o B97D sendo

um processo endotérmico e não espontâneo. As frequências imaginárias foram obtidas em $i1016,23 \text{ cm}^{-1}$ (B3LYP) e $i887,09 \text{ cm}^{-1}$ (B97D) e correspondem ao movimento de transferência do hidrogênio para o monômero. O produto da transferência é também um complexo π onde o catalisador se encontra complexado por um grupo vinil terminal da cadeia polimérica. A barreira para a liberação da cadeia polimérica é de 2,60 kcal/mol com o funcional B3LYP. Os Gráficos 13 e 14 mostram a coordenada eletrônica obtida com os cálculos DFT para o mecanismo de terminação por transferência do hidrogênio β . Apesar da transferência do hidrogênio ser em si um processo não espontâneo e endotérmico os cálculos indicam que o reagente e o produto da transferência devem coexistir em equilíbrio na mistura. No entanto, o processo de liberação da cadeia polimérica é um processo termodinamicamente irreversível. Observando os Gráficos 13 e 14 que mostram a coordenada de propagação de cadeia versus terminação de cadeia com ambos funcionais e utilizando o princípio de Curtin-Hammett podemos concluir que a reação de terminação tanto com o B97D e com o B3LYP é favorecida sobre o mecanismo de propagação de cadeia. Estes resultados se opõem aos obtido por Deng⁹⁶ e Ramos⁹⁷ que utilizando um sistema catalítico FEBIP semelhante observaram uma predominância do mecanismo de propagação de cadeia sobre o mecanismo de terminação de cadeia em um estado de spin singleto para o átomo de ferro. Já cálculos Khoroshun⁹⁵ com um nível de cálculo DFT/MM sugeriram que a reação de propagação de cadeia é favorecida sobre a reação de terminação para estados de spin alto, tripleto e quinteto para catalisadores do tipo FEBIP. Yang¹²³ encontrou resultados semelhantes para complexos catalíticos baseados em ferro com ligantes 2-metil-8-(benzamidazol) quinolil. Evidências experimentais¹¹⁸⁻¹²¹ baseadas em análises de RMN indicam que precursores catalíticos do tipo FEBIP ativos para a polimerização de olefinas possuem estados de spin alto.



Estágio de reação	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Propagação	0	-3,79	-1,95	-19,5	-16,6	-24,4	-23,6	-18,7	-40,4	-34,5	-45,2
Terminação	0	-3,79	-1,95	-19,5	-16,6	-24,4	-25,8	-20,4	-25,8	-23,2	-

Gráfico 13: Coordenada de reação comparativa entre propagação de cadeia e terminação de cadeia com o funcional B3LYP. As estruturas referentes aos estágios de reação para a propagação de cadeia podem ser vistos no Apêndice XVIII. Para a terminação de cadeia os estágios de reação 7-10 podem ser vistos no Apêndice XXI.



Estágio de reação	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Propagação	0	-	-14,9	-27	-25,6	-31,6	-43,7	-40,2	-56,4	-49,1	-57,1
Terminação	0	-	-14,9	-27	-25,6	-31,6	-44,9	-42,9	-45,2	-42,6	-

Gráfico 14: Coordenada de reação comparativa entre propagação de cadeia e terminação de cadeia com o funcional B97D. As estruturas referentes aos estágios de reação para a propagação de cadeia podem ser vistos no Apêndice XVIII. Para a terminação de cadeia os estágios de reação 7-10 podem ser vistos no Apêndice XXI.

5. CONCLUSÕES

Nesta dissertação foi examinado o mecanismo de inserção do etileno por catalisadores organometálicos do tipo níquel (II) 1,4-bis (2,6-dimetilfenil)-acenafteno α -diimina metil cátion (NIAD) e ferro (II) [2,6-bis (1-(2,6-dimetilfenil)-imino) piridina] metil cátion (FEBIP) utilizando metodologias computacionais e a Teoria do Funcional de Densidade. Para o catalisador do tipo NIAD a barreira de inserção calculada para a etapa de iniciação de cadeia medida a partir de um complexo π em conformação perpendicular foi de 13,2 kcal/mol (B3LYP) e 14,9 kcal/mol (B97D). No entanto, cálculos de IRC sugerem que a reação de inserção não se processa imediatamente a partir do complexo π em conformação perpendicular como aceito na literatura^{84, 86-88} e sim a partir de uma conformação paralela e planar para o complexo π . Nestas condições a barreira de inserção se torna 1,85 kcal/mol (B3LYP) e 3,60 kcal/mol (B97D). O produto da inserção é um complexo NIAD propil cátion estabilizado por interação γ -agóstica. Esta espécie se converte no produto termodinâmico da reação um complexo do tipo NIAD propil cátion estabilizado por interação β -agóstica através de uma barreira torsional de 1,7 kcal/mol (B3LYP) e 0,7 kcal/mol (B97D). O produto termodinâmico para a iniciação de cadeia serve de ponto de partida para dois caminhos de reação. O primeiro caminho leva a uma segunda inserção do monômero através de um complexo π perpendicular coordenado fora do plano do anel diimina. A barreira de inserção foi calculada em 13,4 kcal/mol (B3LYP) e 15,2 kcal/mol (B97D) e se processa através de um estado de transição cíclico. Este valor encontra boa concordância com a barreira obtida experimentalmente para catalisadores NIAD que se situa na faixa de 13-14 kcal/mol. De forma análoga ao primeiro ciclo de inserção no mecanismo de propagação de cadeia, o produto termodinâmico β -agóstico se forma através de uma pequena barreira torsional de 1,1 kcal/mol (B3LYP) e 3,2 (B97D) a partir da espécie γ -agóstica. Portanto, o produto final da segunda reação de inserção é um complexo NIAD pentil cátion estabilizado por interação β -agóstica. O segundo caminho de reação leva ao mecanismo de isomerização. Apesar de importantes estruturas de transição para este mecanismo não terem sido identificadas foi possível observar que o produto de cadeia ramificada NIAD isopropil cátion é um pouco mais estável que a espécie NIAD propil cátion de cadeia linear. Isso indica que este caminho de reação é perfeitamente viável do ponto de vista teórico.

Os dados obtidos nesta dissertação analisados em conjunto possibilitam as seguintes conclusões:

- i. O caminho de reação de inserção do monômero se dá no mesmo plano do anel diimina para o mecanismo de iniciação de cadeia e fora do plano para o mecanismo de propagação de cadeia.
- ii. A inserção, com este nível de teoria, se processa para o mecanismo de iniciação de cadeia a partir de um complexo π paralelo.
- iii. O aumento da repulsão estérica impede a formação de complexo π em conformação paralela para o mecanismo de propagação de cadeia.
- iv. O distanciamento das coordenadas de reação obtidas é creditado à melhor tratamento das forças de dispersão pelo B97D. Pontos da coordenada que envolve estruturas de complexos do tipo π se mostraram os mais importantes em termos de energia de dispersão. Foi possível constatar que os complexos do tipo π são muito mais estáveis quando analisados com o funcional B97D.
- v. Com ambos funcionais os cálculos mostraram que a reação de inserção do etileno em catalisadores do tipo NIAD é um processo exotérmico e espontâneo, o que é confirmado experimentalmente.
- vi. A barreira de inserção calculada possui boa correspondência com a barreira de inserção obtida experimentalmente com o funcional B3LYP. O Funcional B97D superestima ligeiramente a barreira de inserção em relação ao valor experimental.

Já para o catalisador FEBIP metil cátion existem múltiplas possibilidades de pontos de inserção. Neste trabalho se buscou identificar o mecanismo de inserção mais provável utilizando o funcional B3LYP. Uma vez identificado o mecanismo de inserção mais provável a coordenada foi então obtida também com o B97D. Duas possibilidades para a reação de inserção foram identificadas para o mecanismo de iniciação de cadeia. Uma possibilidade é a inserção no plano equatorial e outra possibilidade inserção no plano axial. A barreira para inserção equatorial é de 24,0 kcal/mol e a barreira de inserção axial foi avaliada em 1,84 kcal/mol. Conclui-se que a inserção axial é muito favorecida em termos de energia. Com o funcional B97D apesar de ter sido possível identificar o estado de transição para inserção axial não foi possível identificar nenhum complexo π reagente nas imediações deste ponto estacionário na superfície de energia potencial. A

causa mais provável para este comportamento é creditada a um erro de parametrização para o átomo de ferro do funcional B97D. O produto direto para a inserção do etileno no mecanismo de iniciação de cadeia é um complexo axial FEBIP propil cátion γ -agóstico que se converte para a forma β , mais estável através de um estado de transição torsional. Estas barreiras de conversão foram calculadas em 2,9 kcal/mol (B3LYP) e 1,6 kcal/mol (B97D). A formação do complexo axial FEBIP propil cátion β -agóstico marca o fim do mecanismo de iniciação de cadeia e o começo do mecanismo de propagação de cadeia. Para o mecanismo de propagação de cadeia foram encontrados três pontos para a inserção do monômero. Uma inserção no plano equatorial e duas inserções no plano axial. A barreira para a inserção no plano equatorial é de 28,6 kcal/mol sendo muito desfavorecida em relação aos pontos de inserção encontrados no plano axial. Neste plano foram encontrados dois pontos viáveis: uma inserção via um estado de transição estabilizado por interação α -agóstica e outro estado de transição estabilizado por interação β -agóstica. A barreira de inserção α foi calculada em 1,31 kcal/mol e a barreira de inserção β em 4,94 kcal/mol. Apesar da barreira de inserção α ser menor o caminho de reação que a envolve é desfavorecido, pois requer uma isomerização de um complexo π β -agóstico para um complexo π α -agóstico. Apesar de estes complexos possuírem energias muito semelhantes esta conversão passa por uma barreira de quase 13 kcal/mol, muito provavelmente de origem eletrônica. Este fato foi também observado no trabalho de Deng⁹⁶. Com o B97D a barreira de inserção para o caminho de reação para a inserção β foi calculada em 3,80 kcal/mol, um pouco menor do que a obtida com o (B3LYP). O produto da inserção β é um complexo axial FEBIP pentil cátion δ -agóstico. A conversão para a forma β requer 5,9 kcal/mol (B3LYP) e 7,5 kcal/mol (B97D). O mecanismo de terminação de cadeia por transferência do hidrogênio β para o monômero foi investigado. A menor barreira encontrada neste caminho de reação com ambos funcionais corresponde à transferência do hidrogênio beta para o monômero sendo, portanto a barreira que caracteriza o mecanismo de terminação de cadeia. Esta barreira foi estimada em 5,36 kcal/mol para o funcional B3LYP e apenas 1,71 kcal/mol para o funcional B97D.

Os dados obtidos nesta dissertação analisados em conjunto possibilitam as seguintes conclusões:

- i. Tanto no mecanismo de iniciação de cadeia quanto no mecanismo de propagação de cadeia a reação de inserção ocorre no plano axial.
- ii. A reação de inserção no plano equatorial é extremamente desfavorecida em relação aos pontos de inserção no plano axial.
- iii. O caminho de reação que leva ao mecanismo de propagação de cadeia principia com o ataque dorsal do monômero ao catalisador.
- iv. O ataque frontal do monômero ao catalisador leva ao mecanismo de terminação.
- v. Em geral, na superfície de energia potencial singlete as conformações axiais são favorecidas em relação às conformações equatoriais.
- vi. Ao contrário do catalisador NIAD as conformações paralelas para o complexo π são mais estáveis que suas contrapartes não paralelas.
- vii. Novamente foi observado em todas as coordenadas de reação que o melhor tratamento das forças de dispersão pelo B97D confere uma maior estabilidade aos complexos do catalisador FEBIP. Isso evidencia a necessidade de se utilizar funcionais com correção para as forças de dispersão para se lidar com cálculos teóricos DFT com estes catalisadores organometálicos.
- viii. Para os produtos da reação de inserção a conformação estabilizada por interação β -agóstica é preferida.
- ix. O estado de transição estabilizado por interação α é mais estável que o estado de transição estabilizado por interação β -agóstica.
- x. A conversão de estrutura estabilizada por uma interação γ para uma interação β -agóstica é um processo energeticamente mais fácil do que a conversão de uma interação δ para uma interação β -agóstica.
- xi. O passo determinante para a velocidade da reação envolve a conversão do produto δ para o produto β -agóstico. Como o monômero não participa deste passo o modelo teórico utilizado neste trabalho prevê que a velocidade de reação deverá ser de ordem zero em relação ao etileno.
- xii. A reação de inserção é exotérmica e espontânea. Fato verificado experimentalmente.
- xiii. A despeito das limitações do modelo catiônico, os cálculos mostraram que na superfície de energia potencial singlete, a reação de terminação de cadeia por transferência do hidrogênio β prevalece sobre a reação de propagação de cadeia. Em outras palavras o modelo teórico onde o átomo de ferro possui uma

distribuição eletrônica singleto prevê um catalisador não ativo para a polimerização do etileno.

Apesar da boa concordância das barreiras de inserção obtidas com DFT utilizando o modelo catiônico com os valores calculados experimentalmente é conhecido que a barreira de inserção é afetada diretamente pelo contra íon gerado na ativação do catalisador e pelo solvente utilizado. Isso indica que apesar do bom desempenho dos funcionais de troca e correlação é necessário mais estudos para quantificar o efeito do contra íon e do solvente na coordenada de reação, a fim desenvolver modelos teóricos mais acurados que possam auxiliar o desenvolvimento de novos catalisadores.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pitt, F.D.; Boing, D.; *Rev. Unifebe* **2011**, N°9.
2. Pattel, R.M.; Jain, P.; Polyethylene: an account of scientific discovery and industrial innovation, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, p. 71-102.
3. Ittel, S.D.; Johnson, L.K., *Chem. Rev.* **2000**, 100, p. 1169-1203.
4. Makio, H.; Terao, H.; *Chem. Rev.* **2011**, 111, p. 2363–2449.
5. Kaminsky, W. *Macromol.; Chem. Phys.* **2008**, p. 209, 459.
6. Guam, Z.; Popeney, C.; *Organomet Chem* **2009**, 26, p. 179–220.
7. Doak, K.W.; *Encyclopedia of polymer science and engineering*, 6, Wiley, New York, **1986**.
8. Edgecombe B.D.; Stein J.A.; *Macromolecules* **1998**, 31, p. 1292 – 1304.
9. Deng L., Woo, T.K., Cavallo, L., P.M. Margl, T. Ziegler,; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, p. 6177.
10. Deng L.; Margl P.M.; Ziegler, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, p.1094.
11. Johnson, L.K., Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, p. 6414-6415.
12. Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; McTavish, S. J.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D.; *J. Chem. Commun.* **1998**, p. 849.
13. Pappalardo, D.; Mazzeo, M.; Pellicchia, C.; *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, 18, p. 1017-1023.
14. Small, L.B.; Brookhart, M.; Bennet A.M.A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, p. 4049-4050.
15. Gates, D. P.; Brookhart M. et al; *Macromolecules* **2000**, 33, p. 2320-2334.
16. Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev. B* **1964**, 136, p. 864.
17. Kohn, W.; Sham, L.; *J. Phys. Rev.* **1965**, 140, p. 1133.
18. Nelson, H.M.; Custódio, R.; *Química Nova* **1995**, 18.
19. Souza, S.F.; Fernandes P.A.; Ramos, M.J.; *J. Phys. Chem.* **2007**, 111, p. 10439-10452.
20. Popeney, C. S.; Guam, Z.; *Macromolecules* **2010**, 43, p. 4091–4097.
21. Derek, P.G.; Steven, A. S.; *Macromolecules* **2000**, 33, p. 2320-2334.
22. Parr, R.G.; Yang, W.; *Density Functional Theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, New York **1989**, p. 108.

23. Martin, R.M.; *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, Cambridge **2004**, p. 122.
24. Koch, W.; Holthausen, M.C.; *A Chemist Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim **2001**, p. 36.
25. Almbladh, C.O.; Pedroza, C.A.; *Phys. Rev.* **1984**, 29, p. 2322-2330.
26. Parr, R.G.; Yang, W.; *Density Functional Theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, New York **1989**, p. 145.
27. Foresman, J.B., Frisch, A.; *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc., Pittsburgh **1995**, p. 41.
28. Parr, R.G.; Yang, W.; *Density Functional Theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, New York **1989**, p. 145-147.
29. Perdew, J. P.; Schmidt, K. *Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. In Density Functional Theory and Its Applications to Materials*; Van Doren, V. E., Van Alseoy, K., Geerlings, P., Eds.; AIP Press: New York, **2001**.
30. Ceperley, D. M.; Alder, B.; *J. Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, p. 566.
31. Vosko, S.J.; Wilk, L.; Nusair, M.; *Can. J. Phys.* **1980**, 58, p.1200.
32. Parr, R.G.; Yang, W.; *Density Functional Theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, New York **1989**, p.178.
33. Cramer, J.C.; *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2nd ed.; John Wiley, Chichester **2004**, p. 263.
34. A. D. Becke, *A Phys. Rev.* **1988**, 38, p. 3098.
35. Jensen, F.; *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed., John Wiley, Chichester **2007**, p. 249.
36. Perdew, J.P.; Yue, W.; *Phys. Rev. B.***1986**, 33, p. 8800-8802.
37. Parr, R.G.; Yang, W.; *Density Functional Theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, New York **1989**, p. 198.
38. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; *Phys. Rev. B.* **1988**, 37, p. 785.
39. Souza, S.F.; Fernandes, P.A.; *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, p. 10439-10452.
40. Becke, A.D.; Roussel, M.R.; *Phys. Rev. A* **1989**, 39, p. 3761.
41. Harris, J.; *Phys. Rev. A* **1984**, 29, p. 1648.
42. Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, p. 5648.
43. Becke, A.D.; *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, p. 1372.

44. Cramer, J.C.; *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2nd ed.; John Wiley, Chichester **2004**, p. 266.
45. Cramer, J.C.; *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2nd ed.; John Wiley, Chichester **2004**, p. 267.
46. Becke, A.D.; *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, p. 1040.
47. Becke, A. D.; *Phys. Rev. A* **1988**, 38, p. 3098.
48. Becke, A.D.; *J. Chem. Phys.* **2014**, 140, p.18a301.
49. Klimes, J.; Michaelides, A.; *J. Chem. Phys.* **2012**, 137, p. 120901.
50. Lacks, D.J.; Gordon, R.G.; *Phys. Rev. A* **1993**, 47, p. 4681.
51. Reimers, R.; Hush, N. S.; *N. Y. Acad. Sci.* **2003**, 1006, p. 235.
52. Kristyan, S.; Pulay, P.; *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 229, p. 175.
53. Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H.; *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, p.154104.
54. Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, p. 3865.
55. Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, p. 1396.
56. Tang, K.T.; Toennies, J.P.; *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, p. 4976.
57. Jurecka, P.; Šponer, J.; *Phys. Chem.* **2006**, 8, p. 1985.
58. Stone, A. J.; *Theory of Intermolecular Forces*; Clarendon, Oxford, **1996**.
59. Šponer, J.; Riley, K.E.; Hobza, P.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, p. 2595.
60. Lilienfeld, O.A.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Sebastiani, D.; *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, p. 153004.
61. Lilienfeld, O.A.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Sebastiani, D.; *Phys. Rev. B* **2005**, 71, p. 195119.
62. Lin, I.C.; Coutinho-Neto, M. D.; Felsenheimer, C.; Lilienfeld, O.A.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; *Phys. Rev. B* **2007**, 75, p. 205131.
63. Aeberhard, P.C.; Arey, J.S.; Lin, I.C.; Rothlisberger, U.; *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, 5, p. 23.
64. DiLabio, G.A.; *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 455, p. 348.
65. Mackie, I.D.; DiLabio, G.A.; *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, p. 10968.
66. Grimme, S.; *J. Comp. Chem.* **2004**, 25, p.1463.
67. Grimme, S. *J. Comp. Chem.* **2006**, 27, p. 1787.
68. Anthony, J.; Grimme, S.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, p. 5287.
69. Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, p. 8554.

70. Cramer, J.C.; *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2nd ed.; John Wiley, Chichester **2004**, p. 6.
71. Levine, I.N.; *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey **1999**, p. 45.
72. Jensen, F.; *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed., John Wiley, Chichester **2007**, p. 11.
73. Hranchian, H.P.; Schlegel, H.B.; *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*, Editado por Dykstra et al. **2005**, 10, p. 195.
74. Jensen, F.; *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed., John Wiley, Chichester **2007**, p. 380.
75. Jensen, J.H.; *Molecular Modeling Basics*; CRC Press; **2004**.
76. Lewards, E.G.; *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Application of Molecular and Quantum Mechanics*; Springer, **2011**, p. 29.
77. Foresman, J.B., Frisch, A.; *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc., Pittsburgh **1995**, p.68.
78. Cossee, P.; *J. Catal.* **1964**, 3, p. 80.
79. Arlman, E.J.; *J. Catal.* **1964**, 3, p. 89.
80. Arlman, E.J.; Cossee, P.; *J. Catal.* **1964**, 3, p. 99.
81. Brookhart, M.; Green, M.L.H.; *J. of Organomet. Chem.* **1983**, 250, p. 395.
82. Brookhart, M.; Green, M.L.H.; *PNAS* **2007**, 104, 17, p. 6908.
83. Ramos, V.C.; Muñoz-Escalona A.; Martinez, S.; Martinez-Salazar, J.; *Polymer* **2003**, 44, p. 2169.
84. Ramos, V.C.; Muñoz-Escalona A.; Martinez, S.; Martinez-Salazar, J.; *Polymer* **2003**, 44, p. 2177.
85. Ramos, J.; Cruz, V.C.; Martinez-Salazar, J.; Brasse, M.; Palma, P.; Campora, J.; *J. Pol. Science* **2010**, 48, p. 1160.
86. Musaev, D.G.; Froese, D.J.; Svensson, M.; Morokuma, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, p. 367.
87. Froese, D.J.; Musaev, D.G.; Morokuma, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, p. 1581.
88. Ferreira, D.A.C.; Meneghetti, S.M.P.; Neto, M.O.; Rocha, W.R.; Meneghetti, M.R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, 22, 3, p. 428.
89. Froese, D.J.; Musaev, D.G.; Morokuma, K.; *Organometallics* **1998**, 17, p. 1850.
90. Deng, L.; Woo, T.K.; Cavallo, L.; Margl, P.M.; Ziegler, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, p. 6177.

91. Ferreira, D.A.C.; Meneghetti, S.M.P.;Morais, S.F.A.; Meneghetti, M.R.; *J. Mol. Catal. A* **2012**, 1-9, p. 363.
92. Lohrenz, J. C. W.; Woo, T. K.; Ziegler, T.; *J Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, p. 12793.
93. Margl, P.; Lohrenz, J. C. W.; Ziegler, T.; Blöchl, P. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, p. 4434.
94. Correa, A.; Cavallo, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, p. 10952.
95. Khoroshum, D.V.; Musaev, D.G.; Vreven, T.; Morokuma; K.; *Organometallics* **2001**, 20, p. 2007.
96. Deng, L.; Woo, T.K.; Margl, P.M.; Ziegler, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121,p. 6479.
97. Ramos, V.C.; Muñoz-Escalona A.; Martinez, S.; Martinez-Salazar, J; *Polymer* **2002**, p. 3635.
98. Maseras, F.; Morokuma, K. J.; *Comput. Chem.* **1995**, 16, p. 1170.
99. Matsubara, T.; Maseras, F.; Koga, N.; Morokuma, K.; *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, p. 2573.
100. Matsubara, T.; Sieber, S.; Morokuma, K.; *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, 60, p. 1101.
101. Svensson, M.; Humbel, S.; Froese, R. D. J.; Matsubara, T.; Sieber, S.; Morokuma, K.; *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, p. 19357.
102. Dapprich, S.; Komáromi, L.; Byun, K. S.; Morokuma, K.; Frisch, M. J.; *J. Mol. Struct.* **1999**, 461, p. 1.
103. Gaussian 09, Revision A.1, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G.

- A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, **2009**.
104. Csaszar, P. Pulay, P.; *J. Mol. Struct.* **1984**, 104, p. 31
105. Farkas, O.; Schlegel H.B.; *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, p. 10806.
106. Godbout, N.; Salahub, D.R.; *Can. J. Chem.* **1992**, 70, p. 560.
107. Sosa, C.; Andzelm, J.; Elkin, B.C.; Wimmer, E.; Dobbs, K.D.; Dixon, D.A.; *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, p. 6630.
108. Hratchian, P.H.; Schlegel, H.P.; *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, p. 9918.
109. Hratchian, P.H.; Schlegel, H.P.; *J. Chem. Theory and Comput.* **2005**, 1, p. 61.
110. Ramos, V.C.; Muñoz-Escalona A.; Martinez, S.; Martinez-Salazar, J; *Polymer* **2001**, 42, p. 8019.
111. Johnson, L. K.; Mecking, S.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, p. 267.
112. Musaev, D.G.; Froese, R.D.J.; Morokuma, K.; *Organometallics* **1998**, 17, p. 1850.
113. Michalak, A.; Ziegler, T.; *Kinet. Catal.* **2006**, 47, p. 310.
114. Deng, L.; Margl, P. M.; Ziegler, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, p. 1094.
115. Lohrenz, J. C. W.; Woo, T. K.; Ziegler, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, p. 12793.
116. Woo, T. K.; Margl, P. M.; Lohrenz, J. C. W.; Ziegler, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, p. 13021.
117. Urtel, H.; Meier, C.; Rominger, F.; Hofmann, P.; *Organometallics* **2010**, 29, p. 5496.
118. Britovsek, G.J.P.; Bruce, M.; Gibson, V.C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**; 121, p. 8728.
119. D'Amore, M.; Credendino, R.; Budzelaar, P.H.M.; *J. Catal.* **2012**, 286, p. 103.
120. Britovsek, G.J.P.; Bruce, M.; Gibson, V.C.; Kimberley, B.S. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, p. 8728.
121. Britovsek, G.J.P.; Baugh, S.P.D.; *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, 345, p. 279.
122. Santos, J.H.Z.; Fisch, N.S.M.; Cardozo, A.R.; *Quim Nova* **2008**, 31, p.1199.
123. Yang, W.; Taniike, T.; Terano, M.; Chen, Y.; Sun, W.H.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, 00, p. 1.

APÊNDICES

APÊNDICE I: PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DAS ESTRUTURAS PARA O CATALISADOR NIAD

Comprimento	B3LYP	B97D	Comprimento	B3LYP	B97D
Ni – N ₁	1,88	1,85	C ₁₉ – H ₂₂	1,09	1,10
Ni – N ₄	2,00	1,99	C ₁₅ – H ₁₆	1,09	1,10
Ni – C ₂₇	1,86	1,89	C ₁₅ – H ₁₇	1,09	1,10
Ni – H ₂₁	2,82	2,67	C ₁₅ – H ₁₈	1,09	1,10
Ni – H ₂₉	2,27	2,37	C ₁₁ – H ₁₂	1,09	1,10
C ₂₇ – H ₂₈	1,09	1,10	C ₁₁ – H ₁₃	1,09	1,10
C ₂₇ – H ₂₉	1,11	1,11	C ₁₁ – H ₁₄	1,09	1,10
C ₂₇ – H ₃₀	1,09	1,10	C ₂₃ – H ₂₄	1,09	1,10
C ₁₉ – H ₂₀	1,09	1,10	C ₂₃ – H ₂₅	1,09	1,10
C ₁₉ – H ₂₁	1,10	1,11	C ₂₃ – H ₂₆	1,09	1,10

Ângulo de ligação	B3LYP	B97D	Ângulo diédrico	B3LYP	B97D
N ₁ – Ni – N ₄	86,0°	86,5°	C ₂ – N ₁ – C ₅ – C ₇	90,4°	87,6°
N ₁ – Ni – C ₂₇	101°	96,5°	C ₂ – N ₁ – C ₅ – C ₆	90,7°	92,0°
N ₄ – Ni – C ₂₇	173°	177°	C ₃ – N ₄ – C ₈ – C ₁₀	71,5°	55,1°
C ₂ – N ₁ – C ₅	121°	119°	C ₃ – N ₄ – C ₈ – C ₉	113°	130°
C ₃ – N ₄ – C ₈	124°	124°	C ₂ – N ₁ – Ni – C ₂₇	179°	179°

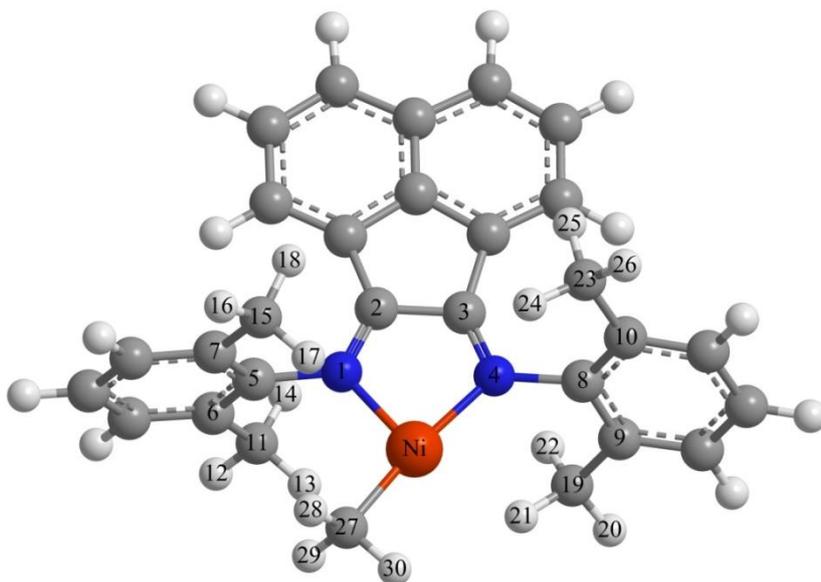


Tabela 22: Parâmetros geométricos importantes para o catalisador NIAD metil cátion.

Comprimento	B3LYP	B97D	Comprimento	B3LYP	B97D
Ni – N ₁	2,00	1,98	C ₁₉ – H _{20,21,22}	1,09	1,10
Ni – N ₄	2,08	2,03	C ₁₅ – H _{16,17,18}	1,09	1,10
Ni – C ₂₇	1,91	1,93	C ₁₁ – H _{12,13,14}	1,09	1,10
Ni – H ₂₁	3,31	3,28	C ₂₃ – H _{24,25,26}	1,09	1,10
Ni – H ₃₀	2,57	2,58	C ₃₁ – H _{32,33}	1,08	1,09
Ni – π	1,96	1,94	C ₃₄ – H _{35,36}	1,08	1,09
C ₂₇ – H _{28,29,30}	1,09	1,10	C ₃₁ – C ₃₄	1,38	1,39

Ângulo de ligação	B3LYP	B97D	Ângulo diédrico	B3LYP	B97D
N ₁ – Ni – N ₄	82,0°	82,6°	C ₂ – N ₁ – C ₅ – C ₇	90,4°	92,9°
N ₁ – Ni – C ₂₇	91,0°	90,1°	C ₂ – N ₁ – C ₅ – C ₆	90,4°	87,4°
N ₄ – Ni – C ₂₇	173°	173°	C ₃ – N ₄ – C ₈ – C ₁₀	90,7°	94,0°
N ₄ – Ni – π	96,4°	95,4°	C ₃ – N ₄ – C ₂₀ – C ₉	90,6°	86,5°
C ₂ – N ₁ – C ₅	119°	118°	C ₂ – N ₁ – Ni – C ₂₇	180°	177°
C ₃ – N ₄ – C ₈	120°	119°	C ₃ – N ₄ – Ni – π	180°	184°

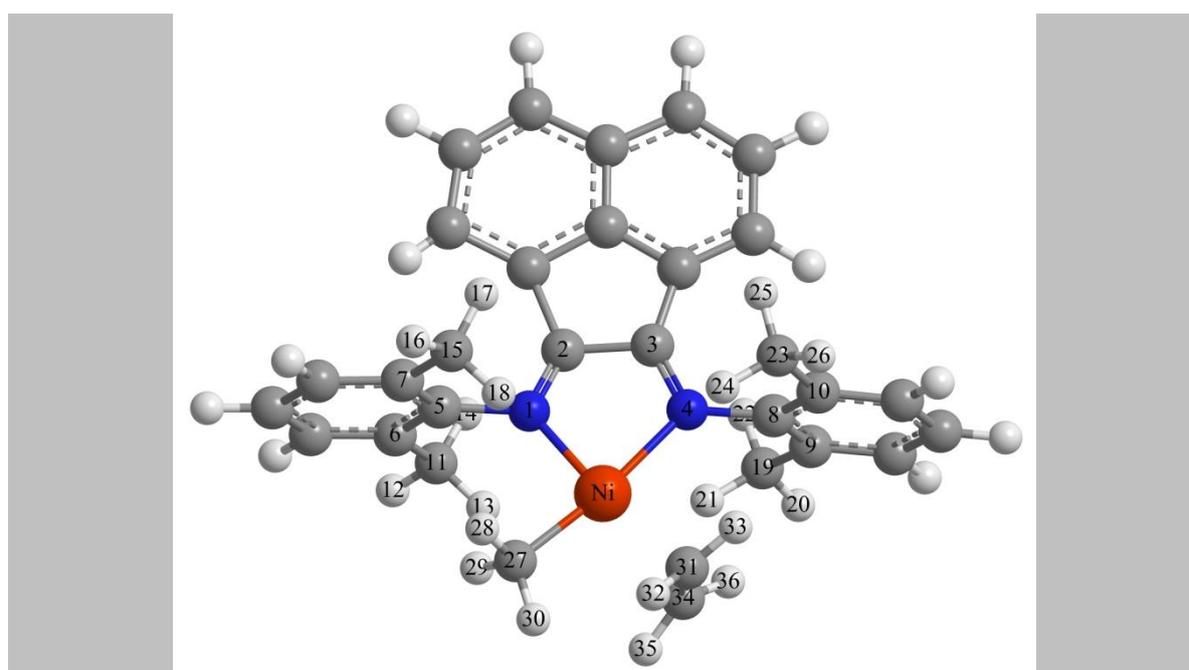


Tabela 23: Parâmetros geométricos importantes para complexo π NIAD perpendicular.

Comprimento	B3LYP	B97D	Comprimento	B3LYP	B97D
Ni – N ₁	2,01	2,00	C ₁₉ – H _{20,21,22}	1,09	1,10
Ni – N ₄	2,08	2,05	C ₁₅ – H _{16,17,18}	1,09	1,10
Ni – C ₂₇	1,97	2,01	C ₁₁ – H _{12,13,14}	1,09	1,10
Ni – H ₃₀	2,74	2,76	C ₂₃ – H _{24,25,26}	1,09	1,10
Ni – π	2,00	2,05	C ₃₁ – H _{32,33}	1,08	1,09
C ₂₇ – H _{28,29}	1,09	1,10	C ₃₄ – H _{35,36}	1,08	1,09
C ₂₇ – H ₃₀	1,09	1,09	C ₃₁ – C ₃₄	1,37	1,38

Ângulo de ligação	B3LYP	B97D	Ângulo diédrico	B3LYP	B97D
N ₁ – Ni – N ₄	81,3°	81,2°	C ₂ – N ₁ – C ₅ – C ₇	89,9°	89,2°
N ₁ – Ni – C ₂₇	86,3°	84,8°	C ₂ – N ₁ – C ₅ – C ₆	89,9°	89,2°
N ₄ – Ni – C ₂₇	168°	166°	C ₃ – N ₄ – C ₈ – C ₁₀	90,4°	89,7°
N ₄ – Ni – π	102°	101°	C ₃ – N ₄ – C ₈ – C ₉	90,4°	89,7°
C ₂ – N ₁ – C ₅	117°	115°	C ₂ – N ₁ – Ni – C ₂₇	180°	180°
C ₃ – N ₄ – C ₈	117°	116°	C ₃ – N ₄ – Ni – π	180°	180°

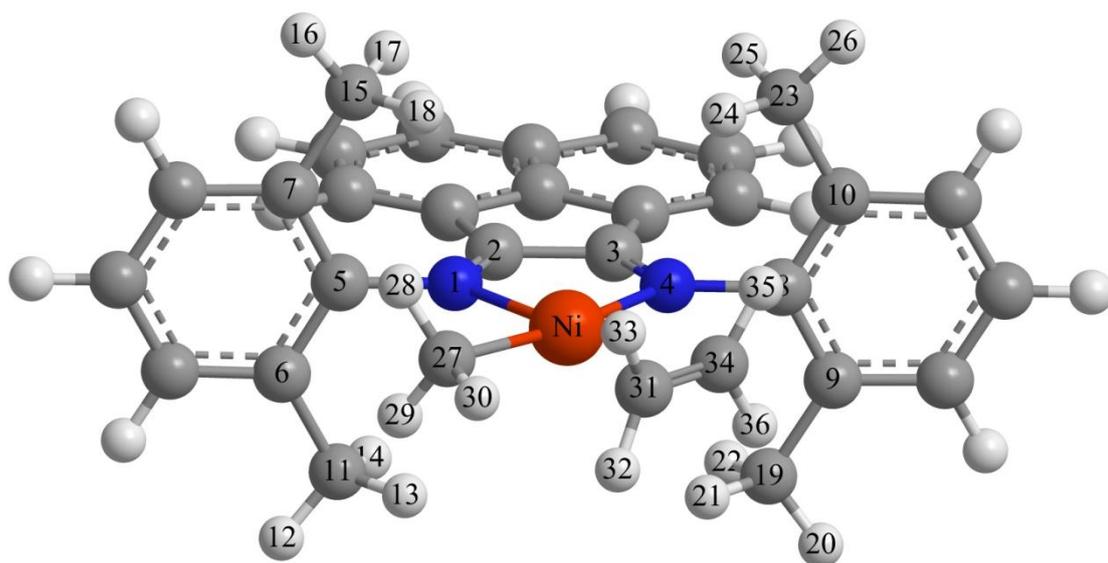


Tabela 24: Parâmetros geométricos importantes para complexo π NIAD paralelo.

Comprimento	B3LYP	B97D	Comprimento	B3LYP	B97D
Ni – N ₁	2,06	2,03	C ₁₉ – H _{20,21,22}	1,09	1,10
Ni – N ₄	1,98	1,93	C ₁₅ – H _{16,17,18}	1,09	1,10
Ni – C ₂₇	2,04	2,10	C ₁₁ – H _{12,13,14}	1,09	1,09
Ni – C ₃₄	1,94	1,92	C ₂₃ – H _{24,25,26}	1,09	1,09
Ni – π	1,95	1,92	C ₃₁ – H _{32,33}	1,08	1,09
C ₂₇ – H _{28,29}	1,09	1,10	C ₃₄ – H _{35,36}	1,08	1,09
C ₂₇ – H ₃₀	1,08	1,09	C ₃₁ – C ₃₁	1,41	1,44

Ângulo de ligação	B3LYP	B97D	Ângulo diédrico	B3LYP	B97D
N ₁ – Ni – N ₄	82,1°	83,0°	C ₂ – N ₁ – C ₅ – C ₇	90,7°	88,1°
N ₁ – Ni – C ₂₇	88,5°	88,7°	C ₂ – N ₁ – C ₅ – C ₆	90,7°	93,5°
N ₄ – Ni – C ₂₇	171°	171°	C ₃ – N ₄ – C ₈ – C ₁₀	90,4°	91,8°
N ₄ – Ni – π	111°	113°	C ₃ – N ₄ – C ₈ – C ₉	90,4°	88,2°
C ₂ – N ₁ – C ₅	119°	119°	C ₂ – N ₁ – Ni – C ₂₇	180°	182°
C ₃ – N ₄ – C ₈	118°	118°	C ₃ – N ₄ – Ni – π	180°	181°

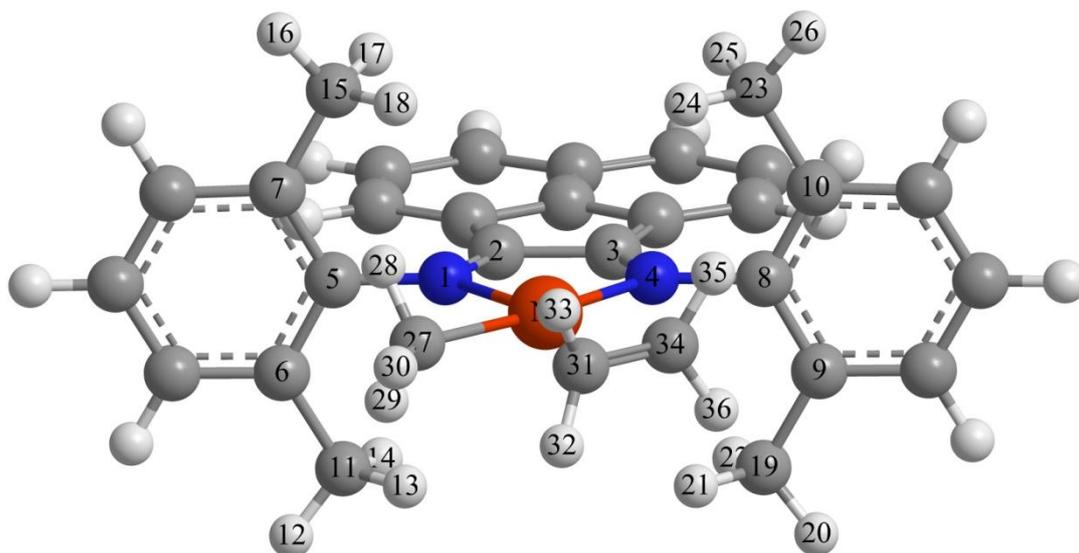


Tabela 25: Parâmetros geométricos para o estado de transição.

Comprimento	B3LYP	B97D	Comprimento	B3LYP	B97D
Ni – N ₁	2,04	2,02	C ₃₁ – H ₃₂	1,09	1,10
Ni – N ₄	1,90	1,87	C ₃₁ – H ₃₃	1,09	1,10
Ni – C ₃₄	1,90	1,91	C ₁₁ – H _{12,13,14}	1,09	1,10
Ni – H ₂₈	1,84	1,84	C ₁₅ – H _{16,17,18}	1,09	1,10
Ni – H ₃₃	3,22	3,03	C ₁₉ – H _{20,21,22}	1,09	1,10
C ₂₇ – H ₂₈	1,12	1,12	C ₂₃ – H _{24,25,26}	1,09	1,10
C ₂₇ – H _{29,30}	1,09	1,10	C ₃₄ – C ₃₁	1,53	1,52
C ₃₄ – H _{35,36}	1,09	1,10	C ₃₁ – C ₂₇	1,55	1,56

Ângulo de ligação	B3LYP	B97D	Ângulo diédrico	B3LYP	B97D
N ₁ – Ni – N ₄	84,8°	85,3°	C ₂ – N ₁ – C ₅ – C ₇	87,9°	65,4°
N ₁ – Ni – C ₃₄	178°	178°	C ₂ – N ₁ – C ₅ – C ₆	95,2°	119°
N ₄ – Ni – C ₃₄	96,9°	95,6°	C ₃ – N ₄ – C ₈ – C ₁₀	89,5°	84,8°
C ₂ – N ₁ – C ₅	122°	123°	C ₃ – N ₄ – C ₈ – C ₉	91,5°	95,6°
C ₃ – N ₄ – C ₈	120°	119°	C ₂ – N ₁ – Ni – C ₃₄	181°	184°

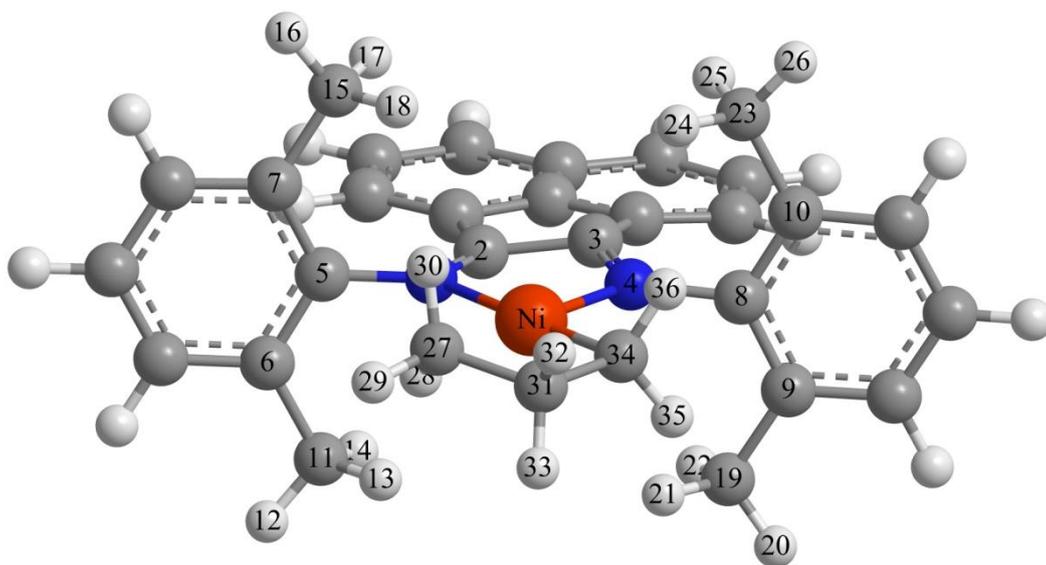


Tabela 26: Parâmetros geométricos importantes produto γ -agóstico.

Comprimento	B3LYP	B97D	Comprimento	B3LYP	B97D
Ni – N ₁	2,04	2,02	C ₃₁ – H ₃₂	1,09	1,10
Ni – N ₄	1,90	1,87	C ₆₁ – H ₃₃	1,19	1,21
Ni – C ₃₄	1,90	1,91	C ₁₁ – H _{12,13,14}	1,09	1,10
Ni – H ₃₃	1,64	1,62	C ₁₅ – H _{16,17,18}	1,09	1,10
C ₂₇ – H ₂₈	1,12	1,12	C ₁₉ – H _{20,21,22}	1,09	1,10
C ₂₇ – H _{29,30}	1,09	1,10	C ₂₃ – H _{24,25,26}	1,09	1,10
C ₃₈ – H ₄₁	1,09	1,10	C ₃₄ – C ₃₁	1,53	1,52
C ₃₄ – H _{35,36}	1,09	1,10	C ₃₁ – C ₂₇	1,55	1,56

Ângulo de ligação	B3LYP	B97D	Ângulo diédrico	B3LYP	B97D
N ₁ – Ni – N ₄	84,8°	85,3°	C ₂ – N ₁ – C ₅ – C ₇	87,9°	65,4°
N ₁ – Ni – C ₃₄	178°	178°	C ₂ – N ₁ – C ₅ – C ₆	95,2°	119°
N ₄ – Ni – C ₃₄	96,9°	95,6°	C ₃ – N ₄ – C ₈ – C ₁₀	89,5°	84,8°
C ₂ – N ₁ – C ₅	122°	123°	C ₃ – N ₄ – C ₈ – C ₉	91,5°	95,6°
C ₃ – N ₄ – C ₈	120°	119°	C ₂ – N ₁ – Ni – C ₃₄	180°	187°

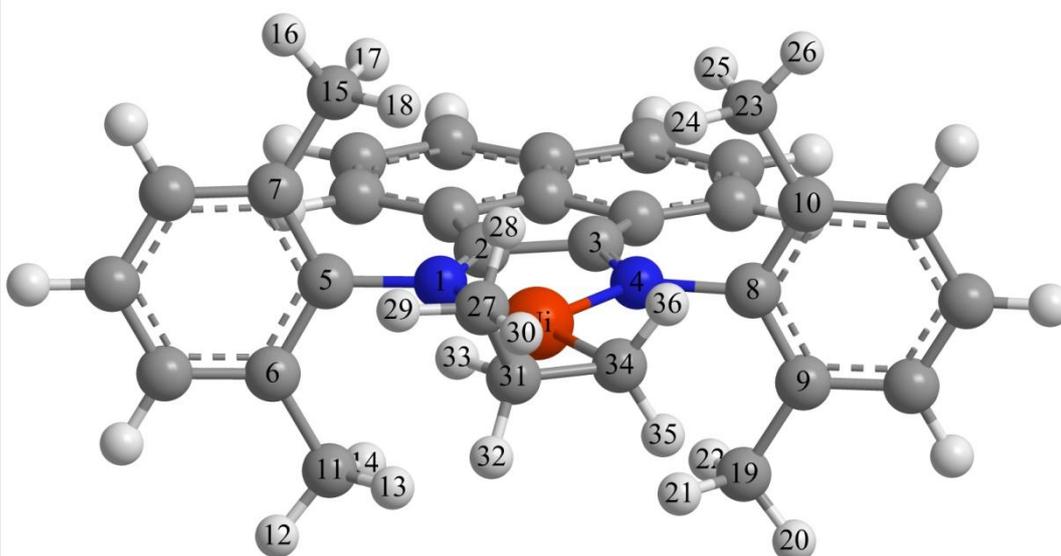


Tabela 27: Parâmetros geométricos importantes produto β -agóstico.

Comprimento	B3LYP	B97D	Comprimento	B3LYP	B97D
Ni – N ₁	2,10	2,06	C ₂₃ – H _{24,25,26}	1,09	1,10
Ni – N ₄	2,03	2,01	C ₃₄ – H _{35,36}	1,09	1,10
Ni – C ₃₄	1,93	1,94	C ₃₁ – H _{32,33}	1,09	1,10
Ni – π	1,94	1,92	C ₃₇ – H _{38,39}	1,08	1,10
C ₂₇ – H _{28,29,30}	1,09	1,10	C ₄₀ – H _{41,42}	1,08	1,10
C ₁₁ – H _{12,13,14}	1,09	1,10	C ₃₇ – C ₄₀	1,38	1,40
C ₁₅ – H _{16,17,18}	1,09	1,10	C ₃₄ – C ₃₁	1,53	1,53
C ₁₉ – H _{20,21,22}	1,09	1,10	C ₃₁ – C ₂₇	1,54	1,55

Ângulo de ligação	B3LYP	B97D	Ângulo diédrico	B3LYP	B97D
N ₁₁ – Ni – N ₄	81,3°	81,7°	C ₂ – N ₁ – C ₅ – C ₇	80,9°	73,0°
N ₁ – Ni – π	96,2°	96,1°	C ₂ – N ₁ – C ₅ – C ₆	101°	110°
N ₄ – Ni – C ₃₄	92,8°	92,8°	C ₃ – N ₄ – C ₈ – C ₁₀	99,7°	106°
C ₃₄ – Ni – π	90,7°	91,5°	C ₃ – N ₄ – C ₈ – C ₉	81°	75,0°
C ₂ – N ₁ – C ₅	120°	120°	C ₃ – N ₄ – Ni – C ₃₄	184°	185°
C ₃ – N ₄ – C ₈	119°	118°	C ₂ – N ₁ – Ni – π	162°	156°

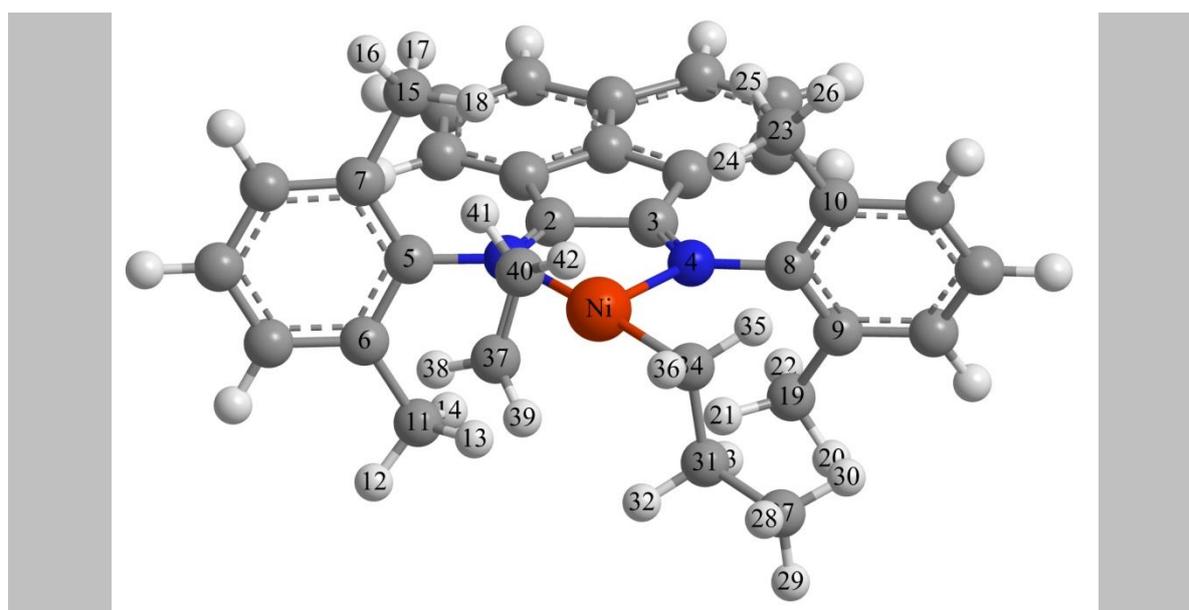


Tabela 28: Parâmetros geométricos para o complexo π NIAD perpendicular II.

Comprimento	B3LYP	B97D	Comprimento	B3LYP	B97D
Ni – N ₁	1,97	1,92	C ₂₃ – H _{24,25,26}	1,09	1,10
Ni – N ₄	2,10	2,08	C ₃₄ – H _{35,36}	1,09	1,09
Ni – C ₃₄	2,10	2,15	C ₃₁ – H _{32,33}	1,09	1,10
Ni – π	1,94	1,92	C ₃₇ – H _{38,39}	1,09	1,09
C ₂₇ – H _{28,29,30}	1,09	1,10	C ₄₀ – H _{41,42}	1,09	1,09
C ₁₁ – H _{12,13,14}	1,09	1,10	C ₃₇ – C ₄₀	1,41	1,44
C ₁₅ – H _{16,17,18}	1,09	1,10	C ₃₄ – C ₃₁	1,53	1,53
C ₁₉ – H _{20,21,22}	1,09	1,10	C ₃₁ – C ₂₇	1,54	1,55

Ângulo de ligação	B3LYP	B97D	Ângulo diédrico	B3LYP	B97D
N ₁ – Ni – N ₄	81,6°	82,3°	C ₂ – N ₁ – C ₅ – C ₇	97,2°	95,0°
N ₁ – Ni – π	112°	113°	C ₂ – N ₁ – C ₅ – C ₆	84,1°	85,4°
N ₄ – Ni – C ₃₄	92,1°	91,2°	C ₃ – N ₄ – C ₈ – C ₁₀	80,4°	80,0°
C ₃₄ – Ni – π	76,6°	74,6°	C ₃ – N ₄ – C ₈ – C ₉	102°	110°
C ₂ – N ₁ – C ₅	119°	117°	C ₃ – N ₄ – Ni – C ₃₄	190°	191°
C ₃ – N ₄ – C ₈	119°	119°	C ₂ – N ₁ – Ni – π	167°	176°

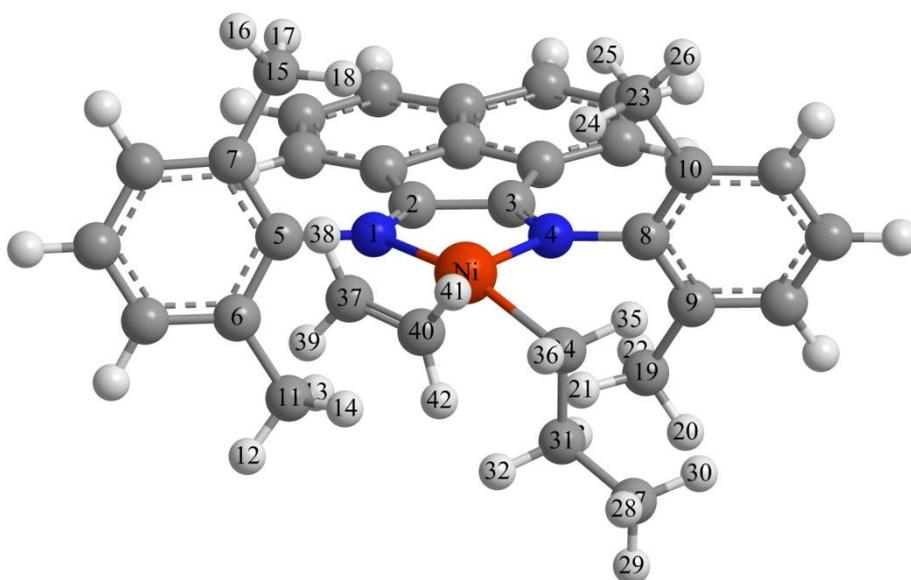


Tabela 29: Parâmetros geométricos para o estado de transição II.

Comprimento	B3LYP	B97D	Comprimento	B3LYP	B97D
Ni – N ₁	1,90	1,87	C ₂₇ – H _{28,29,30}	1,09	1,10
Ni – N ₄	2,04	2,02	C ₁₁ – H _{12,13,14}	1,09	1,10
Ni – C ₃₇	1,89	1,91	C ₁₅ – H _{16,17,18}	1,09	1,10
C ₃₇ – H _{38,39}	1,09	1,10	C ₁₉ – H _{20,21,22}	1,09	1,10
C ₄₀ – H ₄₁	1,09	1,10	C ₂₃ – H _{24,25,26}	1,09	1,10
C ₄₀ – H ₄₂	1,08	1,10	C ₃₇ – C ₄₀	1,52	1,52
C ₃₄ – H ₃₅	1,09	1,10	C ₄₀ – C ₃₄	1,56	1,57
C ₃₄ – H ₃₆	1,13	1,13	C ₃₄ – C ₃₁	1,53	1,54
C ₃₁ – H _{32,33}	1,10	1,10	C ₃₁ – C ₂₇	1,53	1,54

Ângulo de ligação	B3LYP	B97D	Ângulo diédrico	B3LYP	B97D
N ₁ – Ni – N ₄	84,8°	85,1°	C ₂ – N ₁ – C ₅ – C ₇	91,0°	85,4°
N ₁ – Ni – C ₃₇	97,7°	95,4°	C ₂ – N ₁ – C ₅ – C ₆	89,9°	94,9°
N ₄ – Ni – C ₃₇	176°	178°	C ₃ – N ₄ – C ₈ – C ₁₀	79,9°	63,2°
C ₂ – N ₁ – C ₅	120°	119°	C ₃ – N ₄ – C ₈ – C ₉	104°	122°
C ₃ – N ₄ – C ₈	122°	123°	C ₂ – N ₁ – Ni – C ₃₇	178°	177°

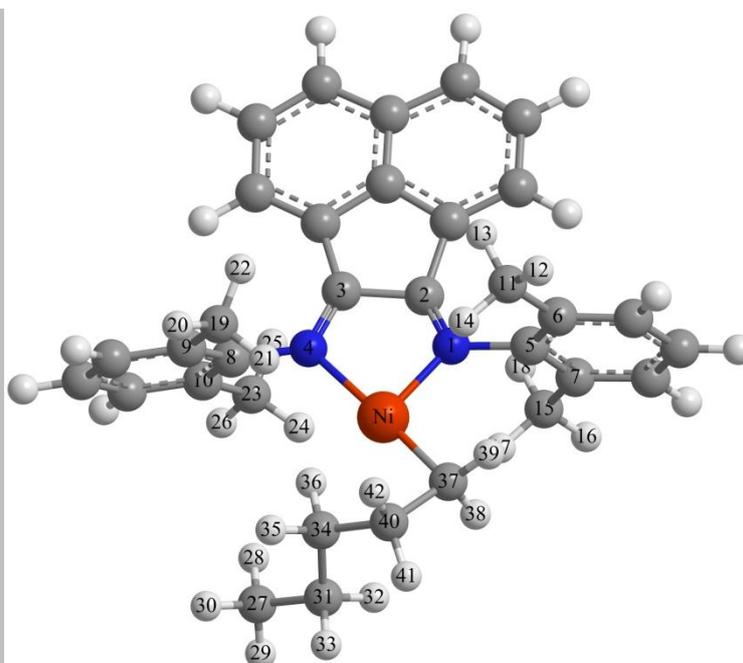


Tabela 30: Parâmetros geométricos para o produto γ -agóstico II.

Comprimento	B3LYP	B97D	Comprimento	B3LYP	B97D
Ni – N ₁	1,92	1,89	C ₂₇ – H _{28,29,30}	1,09	1,10
Ni – N ₄	1,99	1,97	C ₁₁ – H _{12,13,14}	1,09	1,10
Ni – C ₃₇	1,89	1,90	C ₁₅ – H _{16,17,18}	1,09	1,10
C ₃₇ – H _{38,39}	1,09	1,10	C ₁₉ – H _{20,21,22}	1,09	1,10
C ₄₀ – H ₄₁	1,09	1,09	C ₂₃ – H _{24,25,26}	1,09	1,10
C ₄₀ – H ₄₂	1,19	1,21	C ₃₇ – C ₄₀	1,48	1,48
C ₃₄ – H ₃₅	1,10	1,10	C ₄₀ – C ₃₄	1,54	1,54
C ₃₄ – H ₃₆	1,10	1,10	C ₃₄ – C ₃₁	1,54	1,54
C ₃₁ – H _{32,33}	1,10	1,10	C ₃₁ – C ₂₇	1,53	1,54

Ângulo de ligação	B3LYP	B97D	Ângulo diédrico	B3LYP	B97D
N ₁ – Ni – N ₄	85,3°	85,7°	C ₂ – N ₁ – C ₅ – C ₇	91,1°	95,3°
N ₁ – Ni – C ₃₇	103°	101°	C ₂ – N ₁ – C ₅ – C ₆	90,6°	85,5°
N ₄ – Ni – C ₃₇	172°	179°	C ₃ – N ₄ – C ₈ – C ₁₀	88,3°	66,1°
C ₂ – N ₁ – C ₅	121°	120°	C ₃ – N ₄ – C ₈ – C ₉	94,4°	117°
C ₃ – N ₄ – C ₈	121°	122°	C ₂ – N ₁ – Ni – C ₃₇	179°	179°

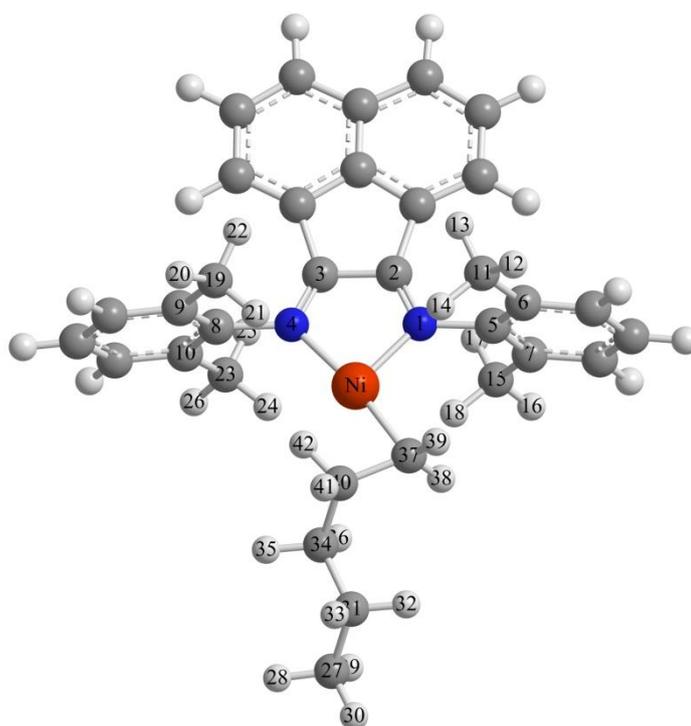


Tabela 31: Parâmetros geométricos para o produto β -agóstico II.

APÊNDICE II: COMPRIMENTO DA LIGAÇÃO DUPLA CONFORME O AVANÇO DA REAÇÃO COMPREENDENDO OS ESTÁGIOS 1-6

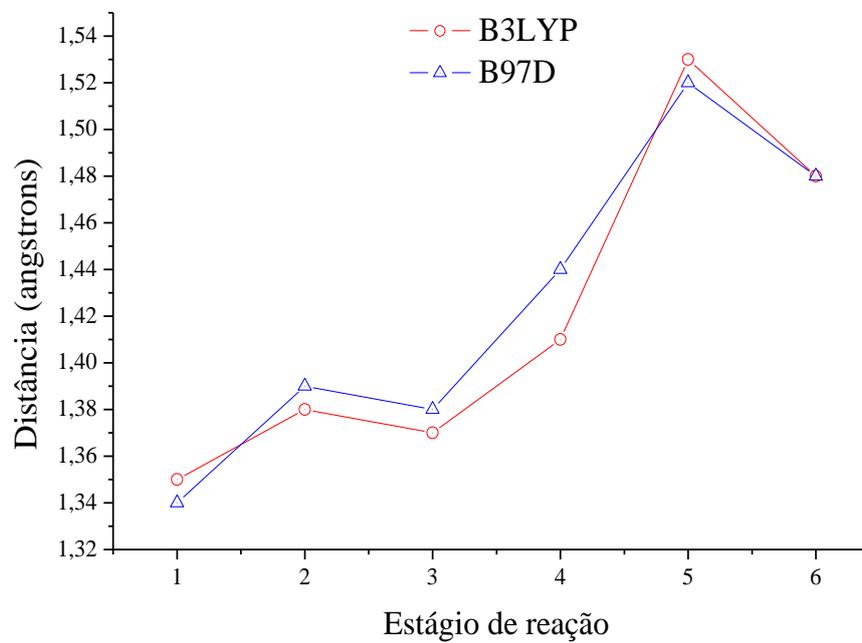


Gráfico 15: Comprimento da ligação dupla do etileno conforme o avanço da reação.

APÊNDICE III: COMPRIMENTO DA LIGAÇÃO DUPLA VS AVANÇO DA REAÇÃO COMPREENDENDO OS ESTÁGIOS 6-10

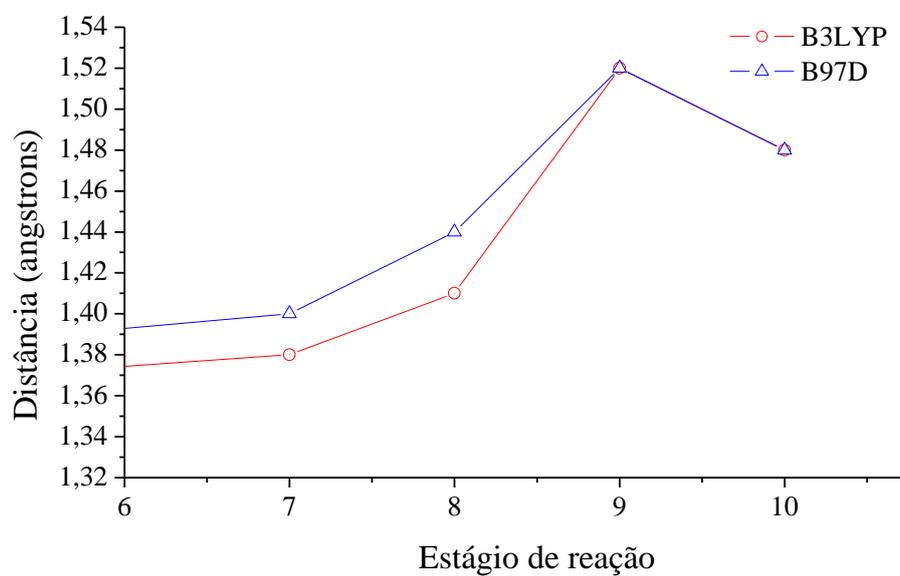


Gráfico 16: Comprimento da ligação dupla do monômero conforme o avanço da reação.

APÊNDICE IV: EFEITO TRANS PARA OS ESTÁGIOS DE REAÇÃO 1-6

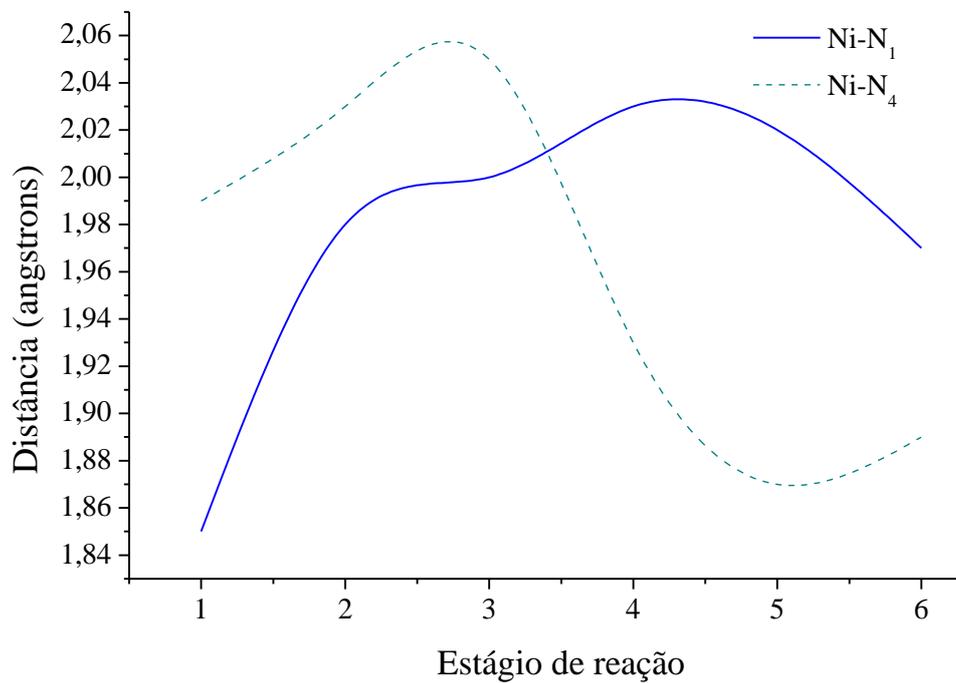


Gráfico 17: Variação do efeito trans sobre o comprimento da ligação entre o átomo de níquel e os átomos de nitrogênio. Curva obtida com o funcional B3LYP.

APÊNDICE V: EFEITO TRANS PARA OS ESTÁGIOS DE REAÇÃO 1-10

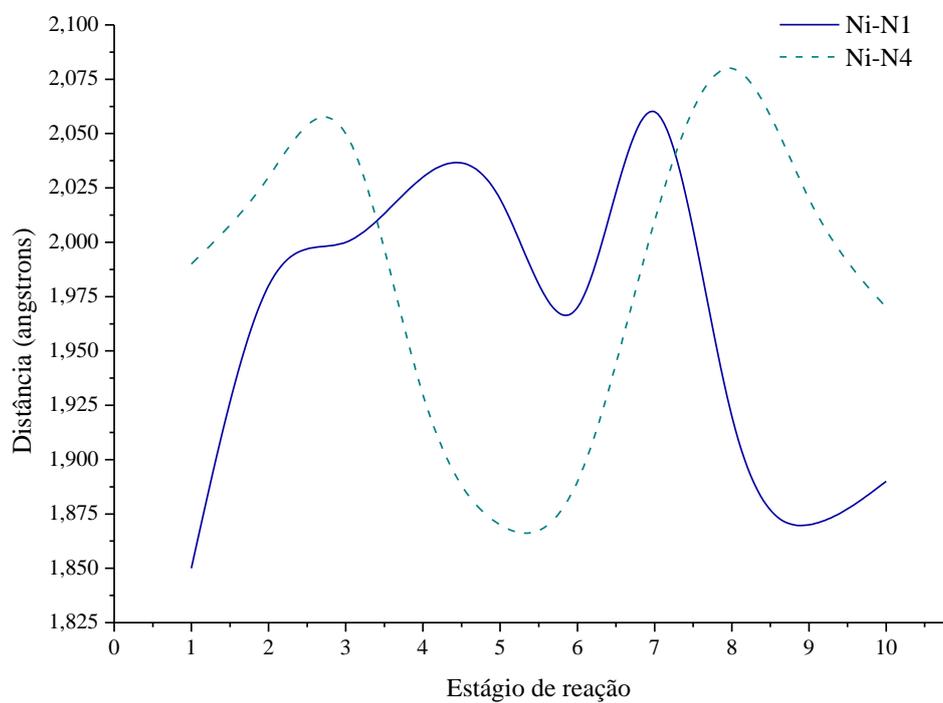
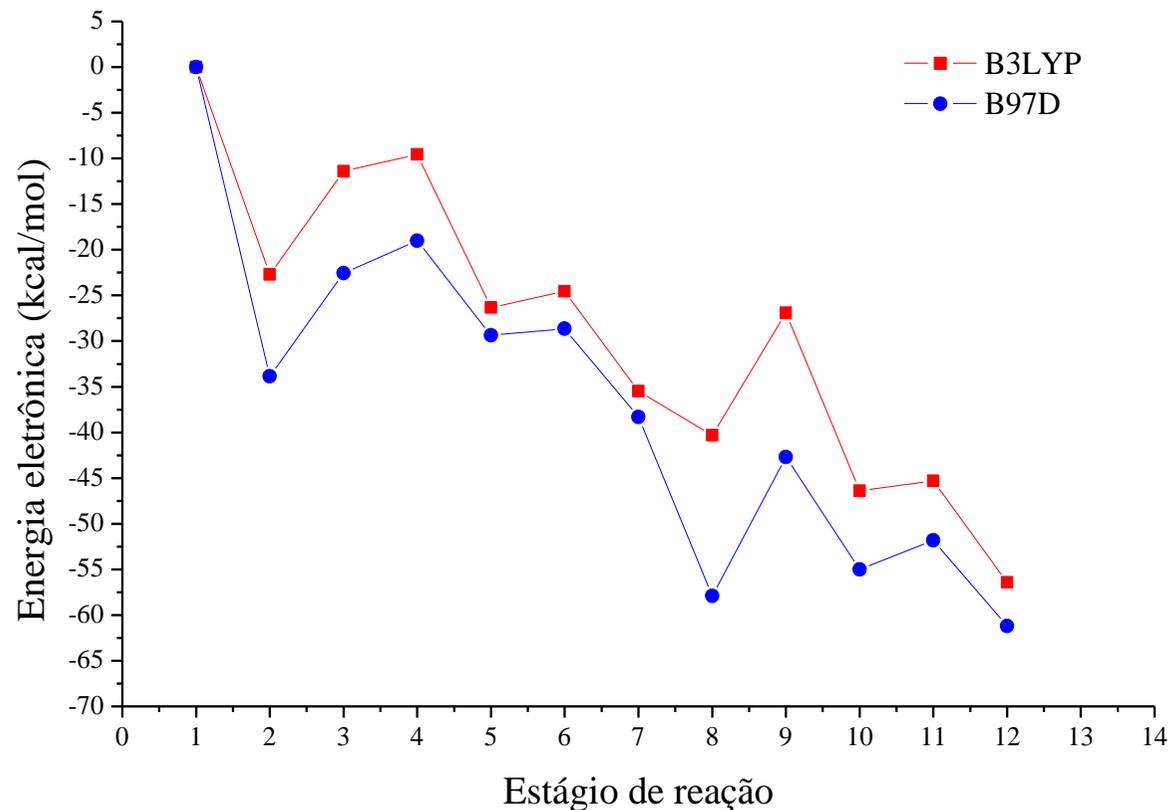


Gráfico 18: Variação do efeito trans sobre o comprimento da ligação entre o átomo de níquel e os átomos de nitrogênio. Curva obtida com o funcional B3LYP.

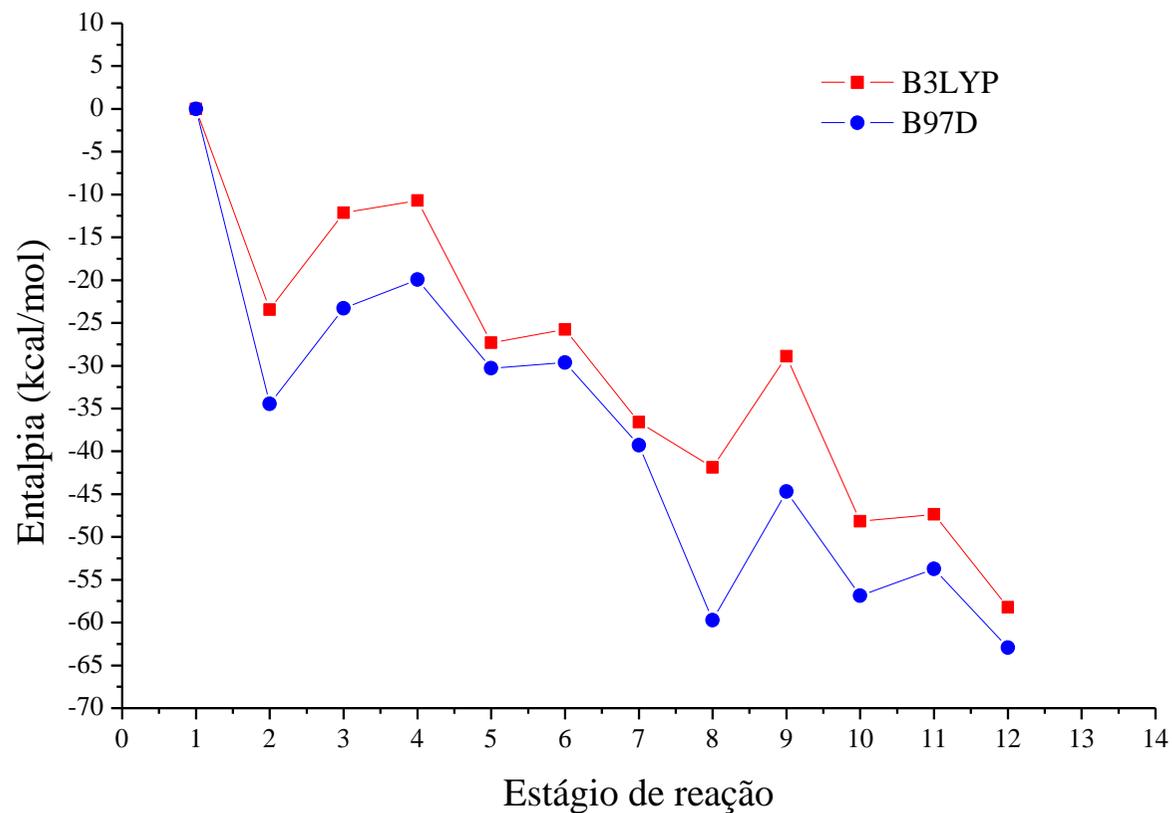
APÊNDICE VI: COORDENADA ENERGIA ELETRÔNICA PARA INSERÇÃO DO ETILENO NO CATALISADOR NIAD



Estágio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
B3LYP	0	-22,7	-11,4	-9,55	-26,3	-24,5	-35,5	-40,3	-26,9	-46,4	-45,3	-56,4
B97D	0	-33,9	-22,6	-19,2	-29,4	-28,7	-38,3	-57,9	-42,7	-55	-51,8	-61,2

Gráfico 19: Coordenada de reação para a Energia eletrônica.

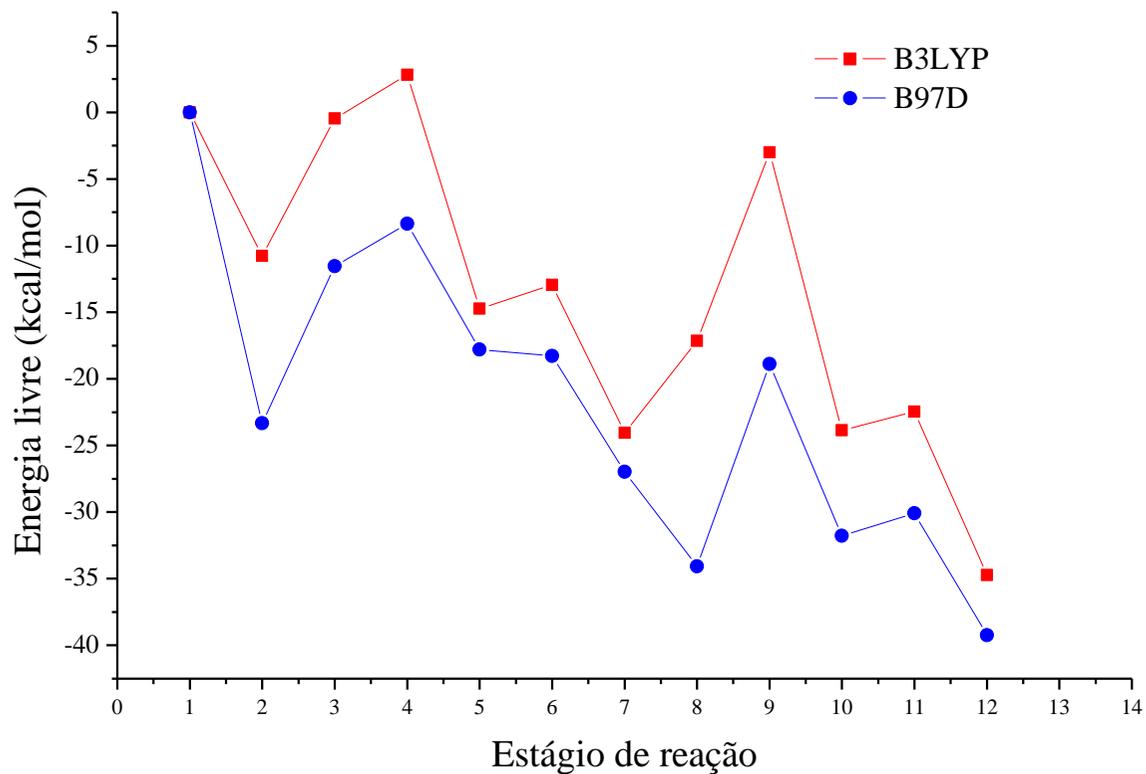
APÊNDICE VII: COORDENADA PARA ENTALPIA DA REAÇÃO DE INSERÇÃO DO ETILENO PELO CATALISADOR NIAD



Estágio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
B3LYP	0	-23,5	-12,1	-10,7	-27,3	-25,8	-36,6	-41,9	-28,9	-48,2	-47,4	-58,2
B97D	0	-34,5	-23,3	-19,9	-30,3	-29,7	-39,3	-59,7	-44,7	-56,9	53,7	-62,9

Gráfico 20: Coordenada de reação para a Entalpia.

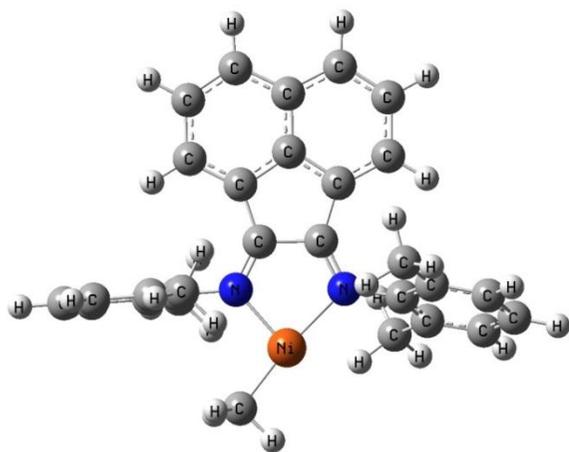
APÊNDICE VIII: COORDENADA ENERGIA LIVRE DA REAÇÃO DE INSERÇÃO DO ETILENO PELO CATALISADOR NIAD



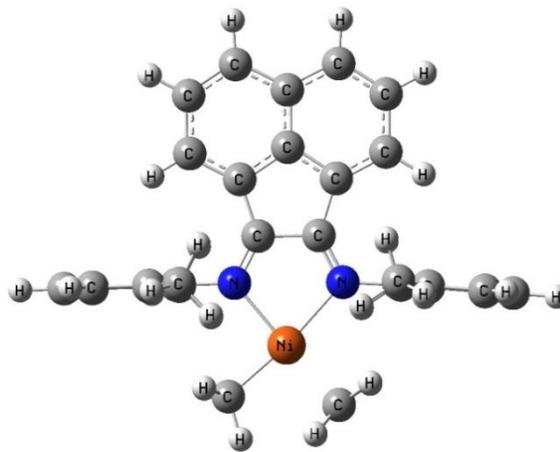
Estágio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
B3LYP	0	-10,8	-0,46	2,81	-14,7	-13	-24	-17,1	-3	-23,9	-22,4	-34,7
B97D	0	-23,3	-11,5	-8,37	-17,8	-18,3	-27	-34,1	-18,9	-31,8	-30,1	-39,2

Gráfico 21: Coordenada de reação para a energia livre de Gibbs.

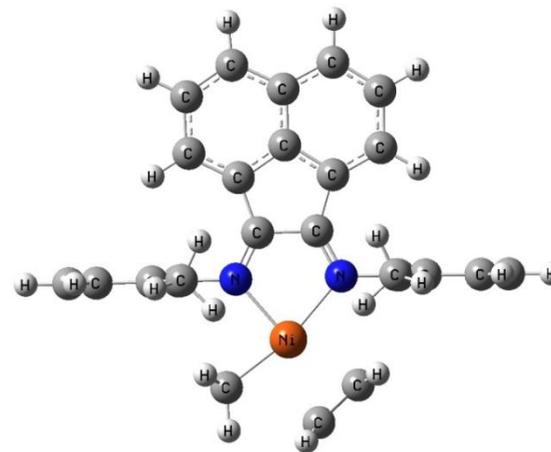
APÊNDICE IX: ESTRUTURAS PARA O MECANISMO DE INICIAÇÃO E PROPAGAÇÃO DE CADEIA



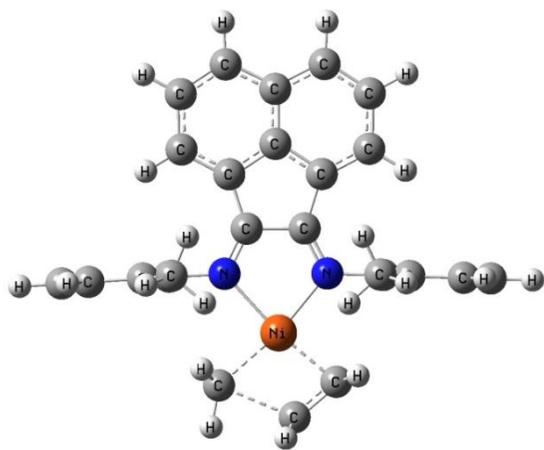
Estágio de reação 1



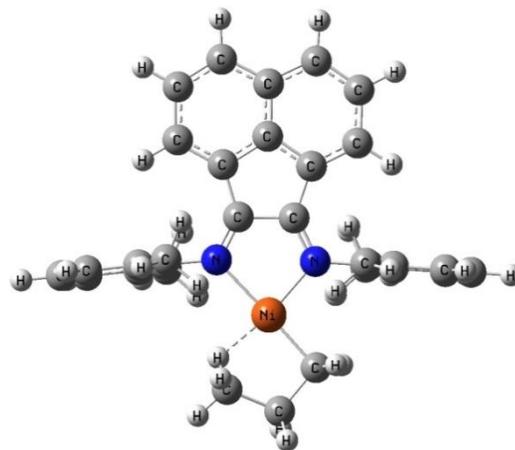
Estágio de reação 2



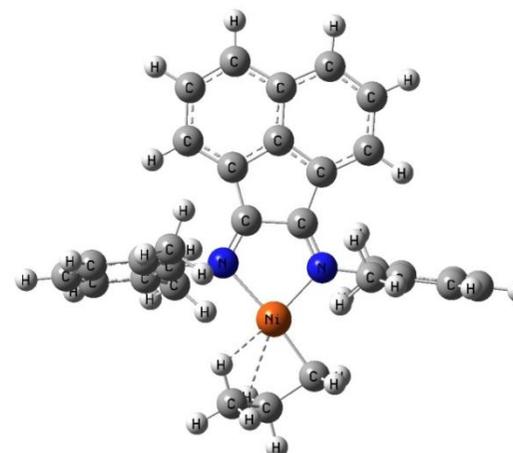
Estágio de reação 3



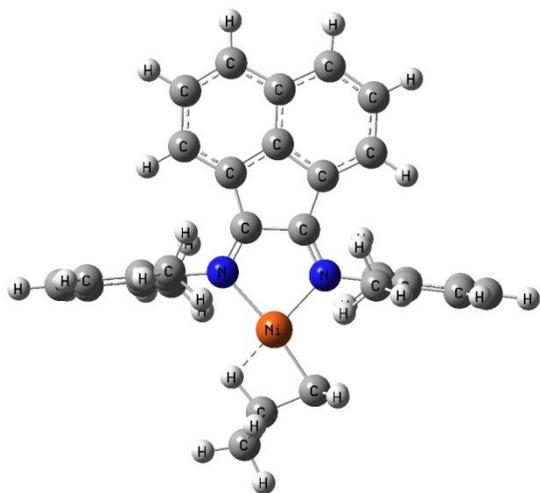
Estágio de reação 4



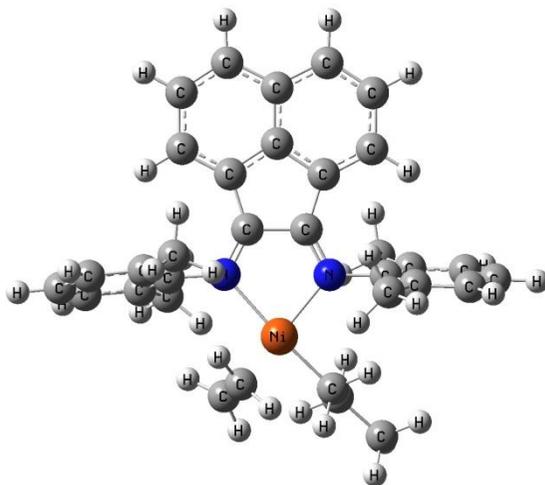
Estágio de reação 5



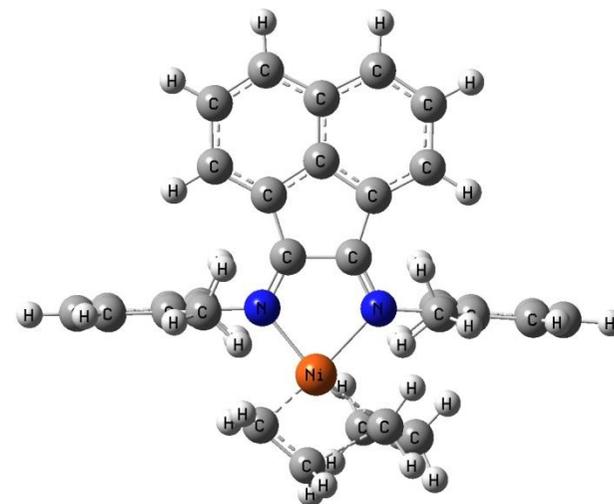
Estágio de reação 6



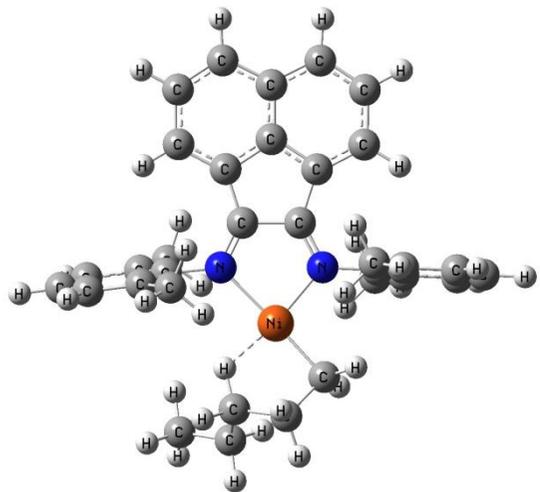
Estágio de reação 7



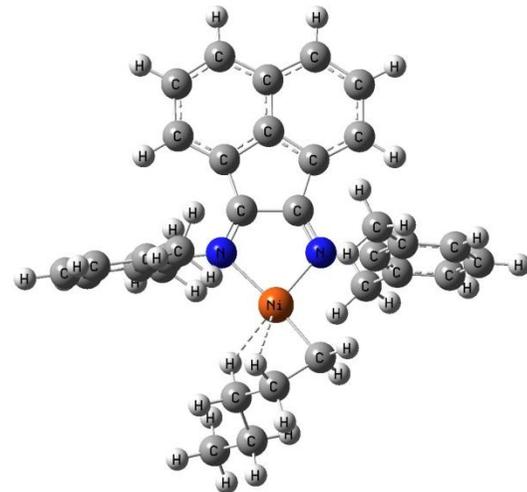
Estágio de reação 8



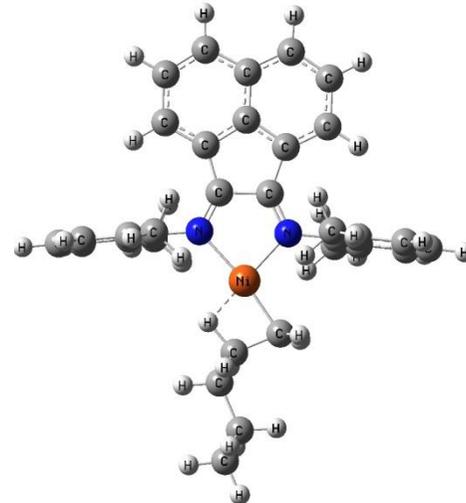
Estágio de reação 9



Estágio de reação 10

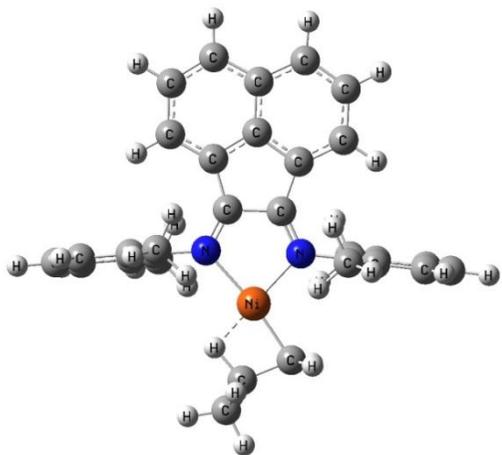


Estágio de reação 11

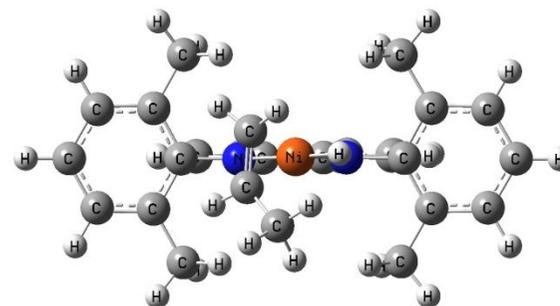


Estágio de reação 12

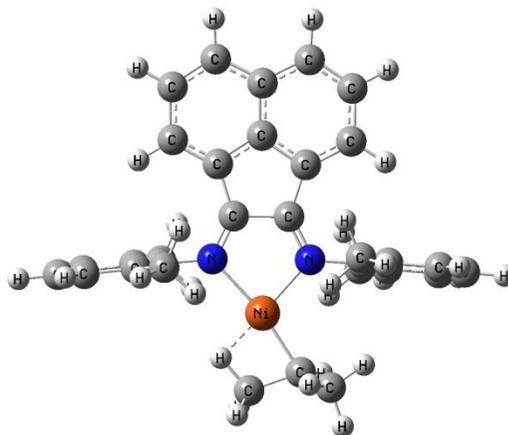
APÊNDICE X: ESTRUTURAS PARA O MECANISMO DE ISOMERIZAÇÃO



Estágio de reação 13



Estágio de reação 14



Estágio de reação 15

APÊNDICE XI: PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DAS ESTRUTURAS PARA O CATALISADOR FEBIP

Comprimento	B3LYP	B97D	Comprimento	B3LYP	B97D
Fe – N ₁	1,96	1,93	C ₂₆ – H ₂₈	1,09	1,10
Fe – N ₂	1,82	1,79	C ₂₆ – H ₂₉	1,09	1,10
Fe – N ₃	2,00	1,91	C ₁₀ – H ₁₁	1,12	1,13
Fe – C ₂₆	1,97	1,97	C ₁₀ – H ₁₂	1,09	1,10
Fe – H ₁₁	1,87	1,84	C ₁₀ – H ₁₃	1,11	1,12
Fe – H ₁₃	2,15	2,08	C ₁₄ – H _{15,16,17}	1,09	1,10
Fe – H ₂₇	2,52	2,48	C ₁₈ – H _{19,20,21}	1,09	1,10
C ₂₆ – H ₂₇	1,10	1,10	C ₂₂ – H _{23,24,25}	1,09	1,10

Ângulo de ligação	B3LYP	B97D	Ângulo diédrico	B3LYP	B97D
N ₁ – Fe – N ₂	82,7°	90,6°	Fe – N ₁ – C ₄ – C ₅	14,9°	15,5°
N ₂ – Fe – N ₃	81,2°	82,2°	Fe – N ₁ – C ₄ – C ₆	18,0°	16,6°
N ₁ – Fe – C ₂₆	91,5°	90,6°	Fe – N ₃ – C ₇ – C ₈	82,0°	90,0°
N ₂ – Fe – C ₂₆	89,7°	87,9°	Fe – N ₃ – C ₇ – C ₉	96,3°	85,0°
N ₃ – Fe – C ₂₆	94,7°	96,5°			

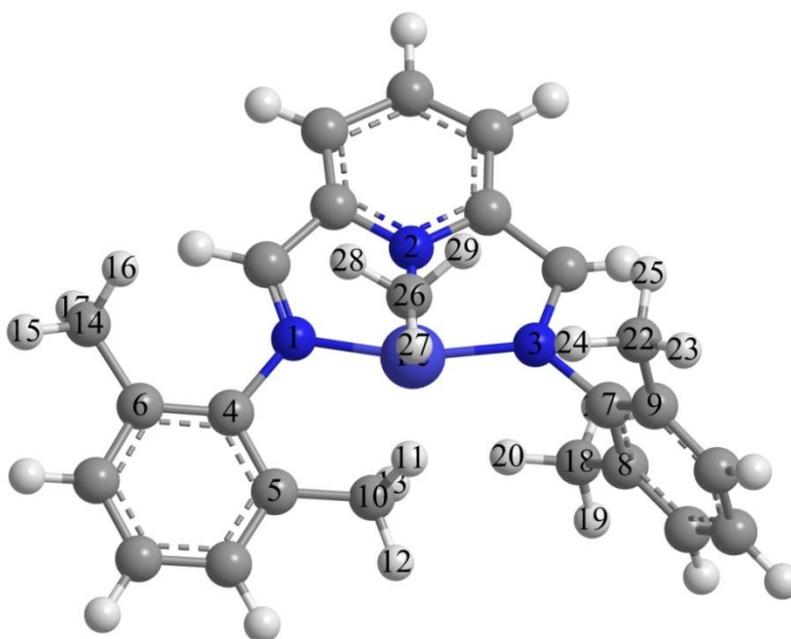


Tabela 32: Parâmetros geométricos para o complexo FEBIP metil cátion axial.

Comprimento	B3LYP	B97D	Comprimento	B3LYP	B97D
Fe – N ₁	2,03	-	C ₂₆ – H ₂₉	1,17	-
Fe – N ₂	1,93	-	C ₁₀ – H ₁₁	1,10	-
Fe – N ₃	2,03	-	C ₁₀ – H ₁₂	1,09	-
Fe – C ₂₆	1,87	-	C ₁₀ – H ₁₃	1,09	-
Fe – H ₁₁	2,76	-	C ₁₄ – H _{15,16,17}	1,09	-
Fe – H ₂₀	2,77	-	C ₁₈ – H _{19,20,21}	1,09	-
Fe – H ₂₉	1,84	-	C ₁₈ – H ₂₀	1,10	-
C ₂₆ – H _{27,28}	1,09	-	C ₂₂ – H _{23,24,25}	1,09	-

Ângulo de ligação	B3LYP	B97D	Ângulo diédrico	B3LYP	B97D
N ₁ – Fe – N ₂	79,5°	-	Fe – N ₁ – C ₄ – C ₅	65,7°	-
N ₂ – Fe – N ₃	79,5	-	Fe – N ₁ – C ₄ – C ₆	112°	-
N ₁ – Fe – C ₂₆	99,9°	-	Fe – N ₃ – C ₇ – C ₈	65,7°	-
N ₂ – Fe – C ₂₆	160°	-	Fe – N ₃ – C ₇ – C ₉	112°	-
N ₃ – Fe – C ₂₆	99,9°	-			

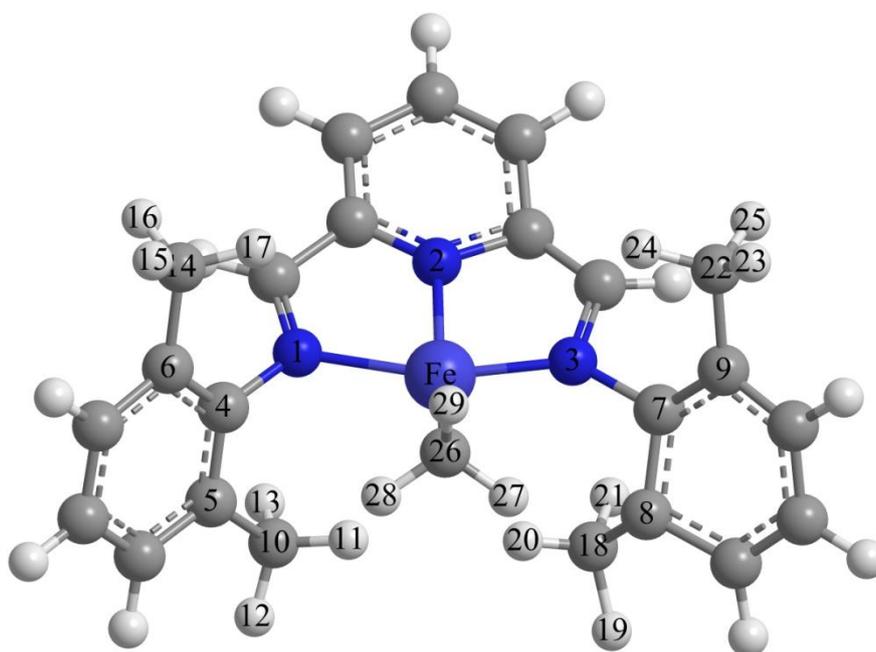


Tabela 33: Parâmetros geométricos do complexo FEBIP metil cátion equatorial.

Comprimento	B3LYP	B97D	Comprimento	B3LYP	B97D
Fe – N ₁	2,07	-	C ₁₀ – H _{11,12,13}	1,09	-
Fe – N ₂	1,92	-	C ₁₄ – H _{15,16,17}	1,09	-
Fe – N ₃	2,07	-	C ₁₈ – H _{19,20,21}	1,09	-
Fe – C ₂₆	1,92	-	C ₂₂ – H _{23,24,25}	1,09	-
Fe – H ₂₈	2,04	-	C ₃₀ – H _{31,32}	1,08	-
Fe – π	1,96	-	C ₃₃ – H _{34,35}	1,08	-
C ₂₆ – H ₂₈	1,13	-	C ₃₀ – C ₃₃	1,41	-
C ₂₆ – H _{27,29}	1,09	-	C ₂₆ – C ₃₃	2,34	-

Ângulo de ligação	B3LYP	B97D	Ângulo diédrico	B3LYP	B97D
N ₁ – Fe – N ₂	79,1°	-	Fe – N ₁ – C ₄ – C ₅	91,2°	-
N ₂ – Fe – N ₃	79,1°	-	Fe – N ₁ – C ₄ – C ₆	88,6°	-
N ₁ – Fe – C ₂₆	98,9°	-	Fe – N ₃ – C ₇ – C ₈	91,2°	-
N ₂ – Fe – C ₂₆	203°	-	Fe – N ₃ – C ₇ – C ₉	88,6°	-
N ₃ – Fe – C ₂₆	98,9°	-			

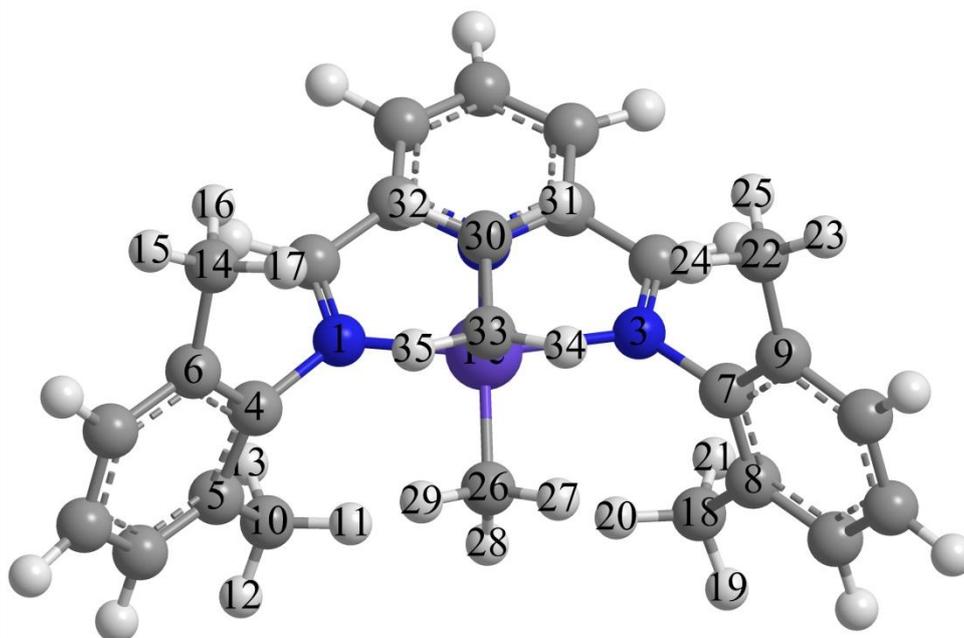


Tabela 34: Parâmetros geométricos importantes para o complexo π FEBIP α-agóstico equatorial.

Comprimento	B3LYP	B97D	Comprimento	B3LYP	B97D
Fe – N ₁	2,04	1,95	C ₁₀ – H _{11,12,13}	1,09	1,10
Fe – N ₂	1,87	1,87	C ₁₄ – H _{15,16,17}	1,09	1,10
Fe – N ₃	2,04	1,95	C ₁₈ – H _{19,20,21}	1,09	1,10
Fe – C ₂₆	1,96	1,94	C ₂₂ – H _{23,24,25}	1,09	1,10
Fe – H ₂₈	1,90	1,88	C ₃₀ – H _{31,32}	1,09	1,09
Fe – π	1,92	1,91	C ₃₃ – H _{34,35}	1,08	1,09
C ₂₆ – H ₂₈	1,13	1,14	C ₃₀ – C ₃₃	1,44	1,44
C ₂₆ – H _{27,29}	1,09	1,09	C ₃₃ – C ₂₆	2,10	2,20

Ângulo de ligação	B3LYP	B97D	Ângulo diédrico	B3LYP	B97D
N ₁ – Fe – N ₂	80,0°	80,5°	Fe – N ₁ – C ₄ – C ₅	78,8°	76,5°
N ₂ – Fe – N ₃	80,0°	80,5°	Fe – N ₁ – C ₄ – C ₆	101°	101°
N ₁ – Fe – C ₂₆	98,7°	98,2°	Fe – N ₃ – C ₇ – C ₈	78,8°	76,5°
N ₂ – Fe – C ₂₆	196°	197°	Fe – N ₃ – C ₇ – C ₉	101°	101°
N ₃ – Fe – C ₂₆	98,7°	98,2°	C ₂₆ – Fe – C ₃₀ – C ₃₃	0,03°	0,02°

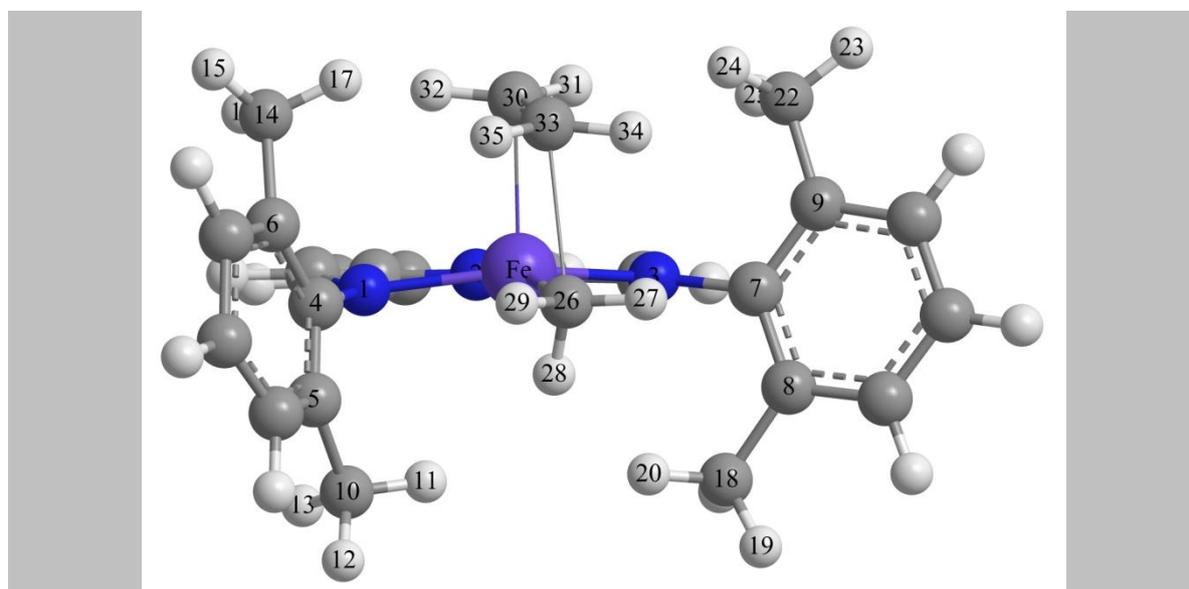


Tabela 35: Parâmetros geométricos para o estado de transição I.

Comprimento	B3LYP	B97D	Comprimento	B3LYP	B97D
Fe – N ₁	2,03	1,95	C ₁₀ – H _{11,12,13}	1,09	1,10
Fe – N ₂	1,84	1,81	C ₁₄ – H _{15,16,17}	1,09	1,10
Fe – N ₃	2,01	1,94	C ₁₈ – H _{19,20,21}	1,09	1,10
Fe – C ₂₆	2,54	2,45	C ₂₂ – H _{23,24,25}	1,09	1,10
Fe – C ₃₀	1,95	1,96	C ₃₀ – H _{31,32}	1,09	1,10
Fe – H ₂₈	1,97	1,90	C ₃₃ – H _{34,35}	1,09	1,10
C ₂₆ – H ₂₈	1,12	1,13	C ₃₀ – C ₃₃	1,53	1,52
C ₂₆ – H _{27,29}	1,09	1,10	C ₃₃ – C ₂₆	1,55	1,56

Ângulo de ligação	B3LYP	B97D	Ângulo diédrico	B3LYP	B97D
N ₁ – Fe – N ₂	80,8°	81,8°	Fe – N ₁ – C ₄ – C ₅	64,0°	58,1°
N ₂ – Fe – N ₃	81,2°	81,9°	Fe – N ₁ – C ₄ – C ₆	115°	118°
N ₁ – Fe – C ₃₀	94,5°	93,4°	Fe – N ₃ – C ₇ – C ₈	62,2°	63,8°
N ₂ – Fe – C ₃₀	96,2°	94,3°	Fe – N ₃ – C ₇ – C ₉	114°	113°
N ₃ – Fe – C ₃₀	93,6°	93,1°	Fe – C ₃₀ – C ₃₃ – C ₂₆	31,1°	30,5°

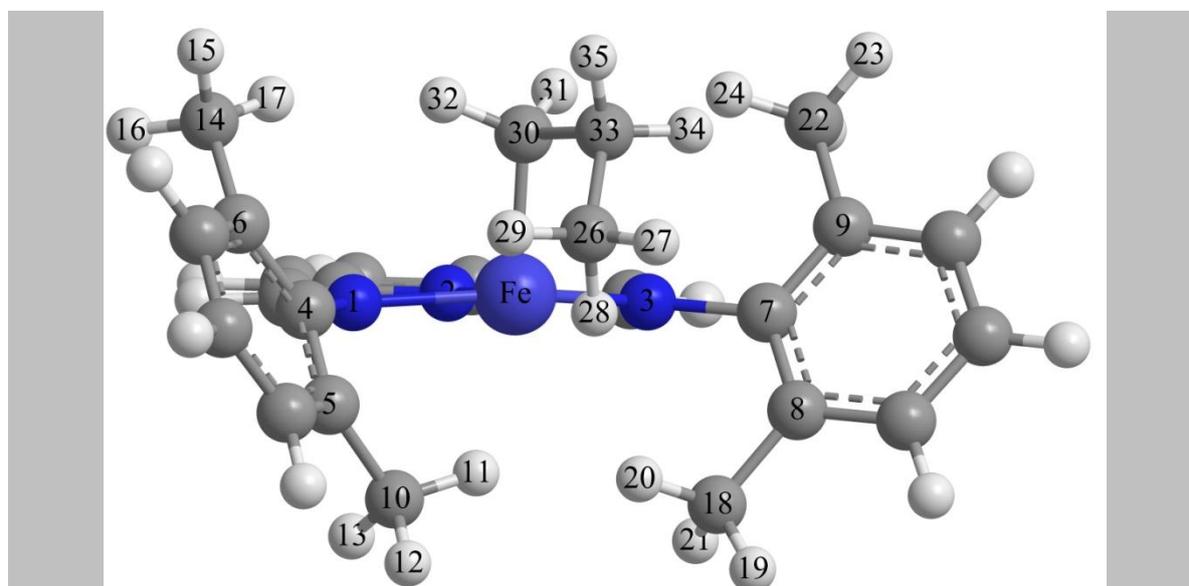


Tabela 36: Parâmetros geométricos para o produto FEBIP propil cátiõny-agõstico.

Comprimento	B3LYP	B97D	Comprimento	B3LYP	B97D
Fe – N ₁	2,02	1,95	C ₁₀ – H ₁₁	1,10	1,10
Fe – N ₂	1,84	1,82	C ₁₄ – H _{15,16,17}	1,09	1,10
Fe – N ₃	2,03	1,95	C ₁₈ – H _{19,21}	1,09	1,10
Fe – C ₂₆	3,51	3,49	C ₁₈ – H ₂₀	1,10	1,10
Fe – C ₃₀	1,93	1,94	C ₂₂ – H _{23,24,25}	1,09	1,10
Fe – H ₃₄	1,82	1,79	C ₃₀ – H _{31,32}	1,09	1,09
Fe – H ₁₁	2,67	3,13	C ₃₃ – H ₃₄	1,15	1,16
Fe – H ₂₀	2,72	2,58	C ₃₃ – H ₃₅	1,09	1,10
C ₂₆ – H _{27,28,29}	1,09	1,10	C ₃₀ – C ₃₃	1,51	1,51
C ₁₀ – H _{12,13}	1,09	1,10	C ₃₃ – C ₂₆	1,53	1,54

Ângulo de ligação	B3LYP	B97D	Ângulo diédrico	B3LYP	B97D
N ₁ – Fe – N ₂	80,8°	81,5°	Fe – N ₁ – C ₄ – C ₅	61,9°	57,1
N ₂ – Fe – N ₃	80,7°	81,3°	Fe – N ₁ – C ₄ – C ₆	116°	118°
N ₁ – Fe – C ₃₀	93,9°	92,3°	Fe – N ₃ – C ₇ – C ₈	60,9°	60,2°
N ₂ – Fe – C ₃₀	104°	105°	Fe – N ₃ – C ₇ – C ₉	117°	115°
N ₃ – Fe – C ₃₀	94,7°	93,5°	Fe – C ₃₀ – C ₃₃ – C ₂₆	126°	127°

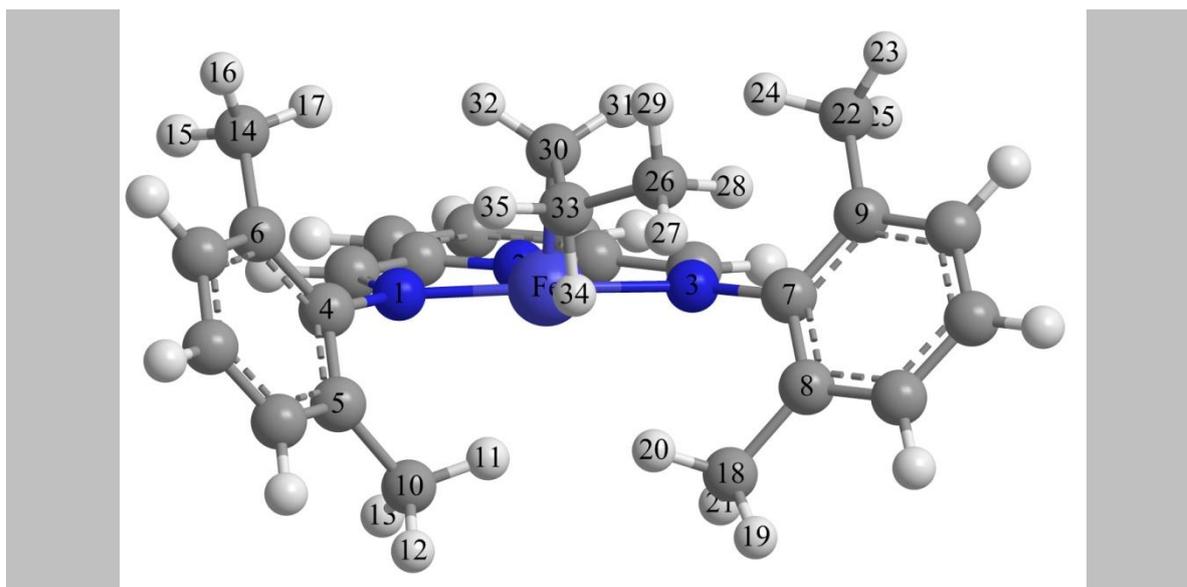


Tabela 37: Parâmetros geométricos para o produto FEBIP propil cátion β -agóstico.

Comprimento	B3LYP	B97D	Comprimento	B3LYP	B97D
Fe – N ₁	2,11	1,99	C ₂₂ – H _{23,24,25}	1,09	1,10
Fe – N ₂	1,92	1,89	C ₂₆ – H _{27,28,29}	1,09	1,10
Fe – N ₃	2,13	2,01	C ₃₃ – H ₃₄	1,17	1,18
Fe – C ₃₀	2,02	2,04	C ₃₃ – H ₃₅	1,09	1,09
Fe – H ₃₄	1,77	1,74	C ₃₆ – H _{37,38}	1,09	1,09
Fe – π	1,99	1,98	C ₃₉ – H _{40,41}	1,08	1,08
C ₃₀ – H _{31,32}	1,09	1,09	C ₃₀ – C ₃₃	1,49	1,48
C ₁₀ – H _{11,12,13}	1,09	1,10	C ₂₆ – C ₃₃	1,53	1,54
C ₁₄ – H _{15,16,17}	1,09	1,10	C ₃₆ – C ₃₉	1,39	1,40
C ₁₈ – H _{19,20,21}	1,09	1,10	C ₃₀ – C ₃₉	2,49	2,42

Ângulo de ligação	B3LYP	B97D	Ângulo diédrico	B3LYP	B97D
N ₁ – Fe – N ₂	78,5°	79,3°	Fe – N ₁ – C ₄ – C ₅	94,6°	92,3°
N ₂ – Fe – N ₃	78,3°	79,4°	Fe – N ₁ – C ₄ – C ₆	85,0°	87,1°
N ₁ – Fe – C ₃₀	99,0°	97,6°	Fe – N ₃ – C ₇ – C ₈	98,9°	96,6°
N ₂ – Fe – C ₃₀	196°	192°	Fe – N ₃ – C ₇ – C ₉	81,8°	84,4°
N ₃ – Fe – C ₃₀	102°	102°			

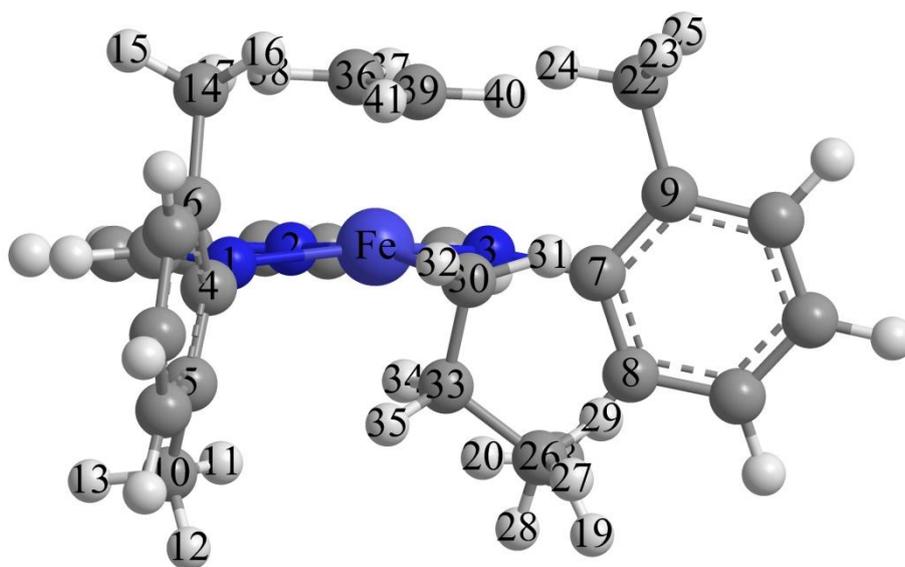


Tabela 38: Parâmetros geométricos para o complexo π-FEBIP propil cátion β-agostico equatorial.

Comprimento	B3LYP	B97D	Comprimento	B3LYP	B97D
Fe – N ₁	2,08	1,98	C ₂₂ – H _{23,24,25}	1,09	1,10
Fe – N ₂	1,87	1,84	C ₂₆ – H _{27,28,29}	1,09	1,10
Fe – N ₃	2,07	1,98	C ₃₃ – H ₃₄	1,14	1,15
Fe – C ₃₀	2,13	2,14	C ₃₃ – H ₃₅	1,09	1,09
Fe – H ₃₄	1,80	1,78	C ₃₆ – H _{37,38}	1,09	1,09
Fe – π	1,96	1,95	C ₃₉ – H _{40,41}	1,08	1,09
C ₃₀ – H _{31,32}	1,09	1,09	C ₃₀ – C ₃₃	1,52	1,52
C ₁₀ – H _{11,12,13}	1,09	1,10	C ₂₆ – C ₃₃	1,54	1,55
C ₁₄ – H _{15,16,17}	1,09	1,10	C ₃₆ – C ₃₉	1,44	1,45

Ângulo de ligação	B3LYP	B97D	Ângulo diédrico	B3LYP	B97D
N ₁ – Fe – N ₂	79,3°	80,1°	Fe – N ₁ – C ₄ – C ₅	90,1°	87,8°
N ₂ – Fe – N ₃	79,7°	80,4°	Fe – N ₁ – C ₄ – C ₆	90,0°	91,9°
N ₁ – Fe – C ₃₀	104°	104°	Fe – N ₃ – C ₇ – C ₈	95,7°	95,1°
N ₂ – Fe – C ₃₀	186°	185°	Fe – N ₃ – C ₇ – C ₉	84,4°	83,9°
N ₃ – Fe – C ₃₀	96,0°	95,4°	C ₃₀ – Fe – C ₃₆ – C ₃₉	8,65°	10,0°

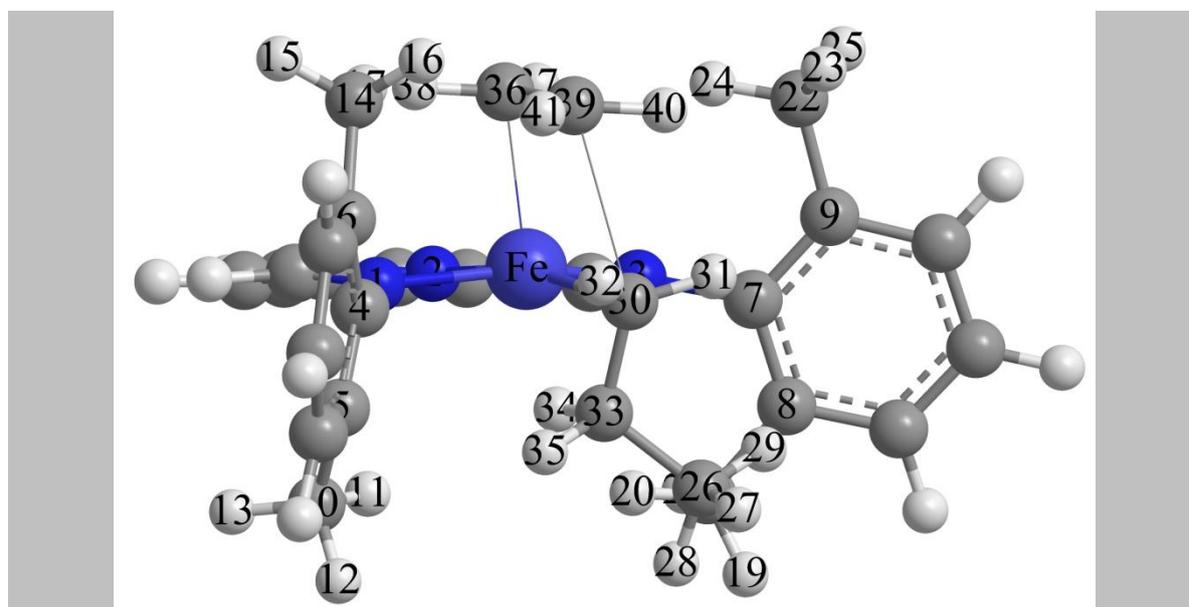


Tabela 39: Parâmetros geométricos importantes para o estado de transição II.

Comprimento	B3LYP	B97D	Comprimento	B3LYP	B97D
Fe – N ₁	2,02	1,94	C ₂₆ – H _{27,28,29}	1,09	1,10
Fe – N ₂	1,84	1,81	C ₃₃ – H ₃₄	1,12	1,13
Fe – N ₃	2,03	1,93	C ₃₃ – H ₃₅	1,09	1,10
Fe – C ₃₆	1,97	1,98	C ₃₆ – H _{37,38}	1,09	1,10
Fe – H ₃₄	1,89	1,81	C ₃₉ – H _{40,41}	1,10	1,10
C ₃₀ – H _{31,32}	1,10	1,10	C ₃₀ – C ₃₃	1,53	1,53
C ₁₀ – H _{11,12,13}	1,09	1,10	C ₂₆ – C ₃₃	1,53	1,53
C ₁₄ – H _{15,16,17}	1,09	1,10	C ₃₆ – C ₃₉	1,54	1,53
C ₂₂ – H _{23,24,25}	1,09	1,10	C ₃₃ – C ₃₉	1,53	1,54

Ângulo de ligação	B3LYP	B97D	Ângulo diédrico	B3LYP	B97D
N ₁ – Fe – N ₂	81,1°	82,1°	Fe – N ₁ – C ₄ – C ₅	63,5°	60,2°
N ₂ – Fe – N ₃	80,8°	81,8°	Fe – N ₁ – C ₄ – C ₆	116°	117°
N ₁ – Fe – C ₃₆	92,4°	90,9°	Fe – N ₃ – C ₇ – C ₈	66,0°	71,6°
N ₂ – Fe – C ₃₆	91,8°	90,2°	Fe – N ₃ – C ₇ – C ₉	114°	106°
N ₃ – Fe – C ₃₆	94,9°	93,7°			

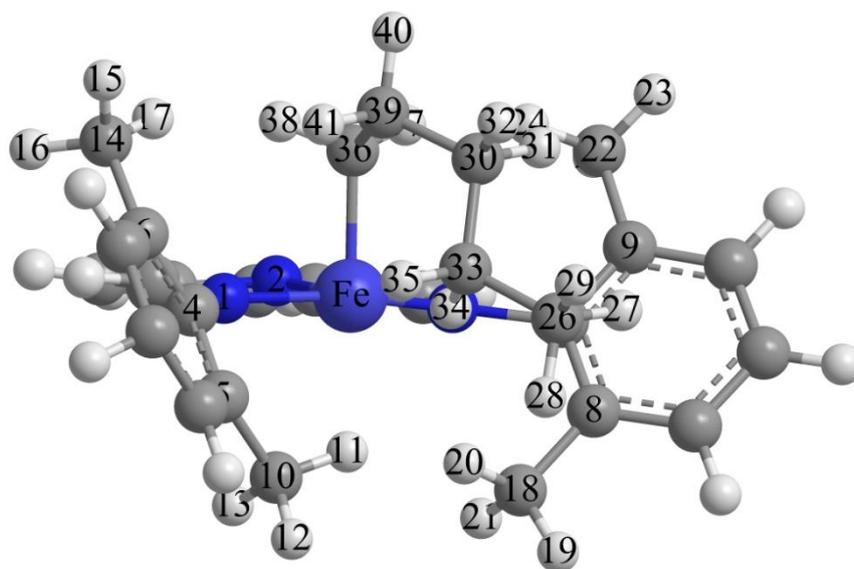


Tabela 40: Parâmetros geométricos para o produto δ -agóstico.

Comprimento	B3LYP	B97D	Comprimento	B3LYP	B97D
Fe – N ₁	2,02	1,95	C ₃₃ – H _{34,35}	1,09	1,10
Fe – N ₂	1,84	1,82	C ₁₀ – H _{11,12,13}	1,09	1,10
Fe – N ₃	2,03	1,95	C ₁₄ – H _{15,16,17}	1,09	1,10
Fe – C ₃₆	1,93	1,94	C ₁₈ – H _{19,20,21}	1,09	1,10
Fe – C ₃₀	3,52	3,48	C ₂₂ – H _{23,24,25}	1,09	1,10
Fe – H ₄₁	1,82	1,77	C ₂₆ – H _{27,28,29}	1,09	1,10
C ₃₆ – H _{37,38}	1,09	1,09	C ₃₆ – C ₃₉	1,51	1,51
C ₃₉ – H ₄₀	1,09	1,10	C ₃₉ – C ₃₀	1,54	1,54
C ₃₉ – H ₄₁	1,15	1,16	C ₃₀ – C ₃₃	1,54	1,54
C ₃₀ – H _{31,32}	1,09	1,10	C ₃₃ – C ₂₆	1,54	1,54

Ângulo de ligação	B3LYP	B97D	Ângulo diédrico	B3LYP	B97D
N ₁ – Fe – N ₂	80,8°	81,4°	Fe – N ₁ – C ₄ – C ₅	61,9°	61,4°
N ₂ – Fe – N ₃	80,7°	81,3°	Fe – N ₁ – C ₄ – C ₆	116°	114°
N ₁ – Fe – C ₃₆	93,9°	92,2°	Fe – N ₃ – C ₇ – C ₈	60,8°	61,0°
N ₂ – Fe – C ₃₆	104°	106°	Fe – N ₃ – C ₇ – C ₉	118°	115°
N ₃ – Fe – C ₃₆	94,8°	93,3°	Fe – C ₃₆ – C ₃₉ – C ₃₀	127°	126°

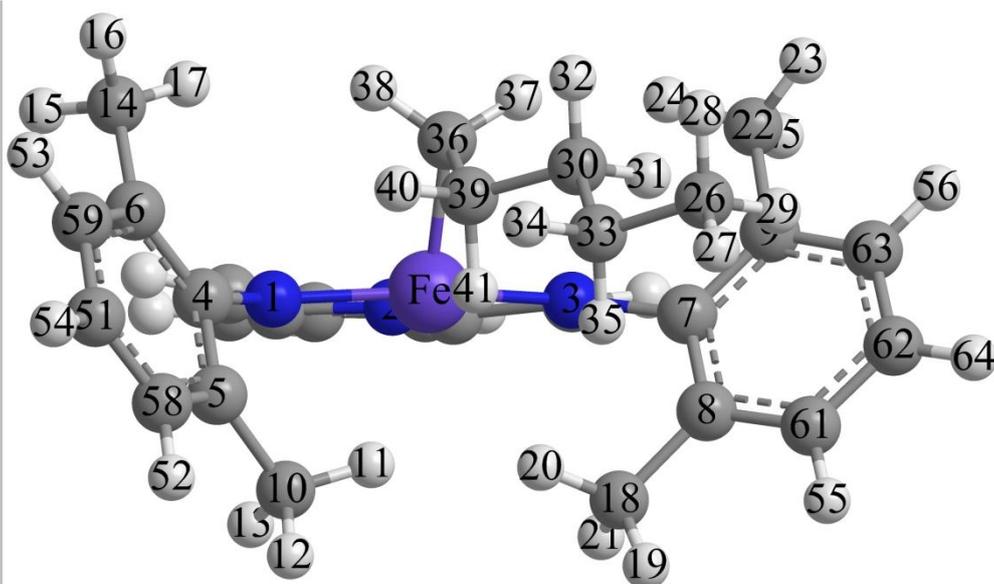
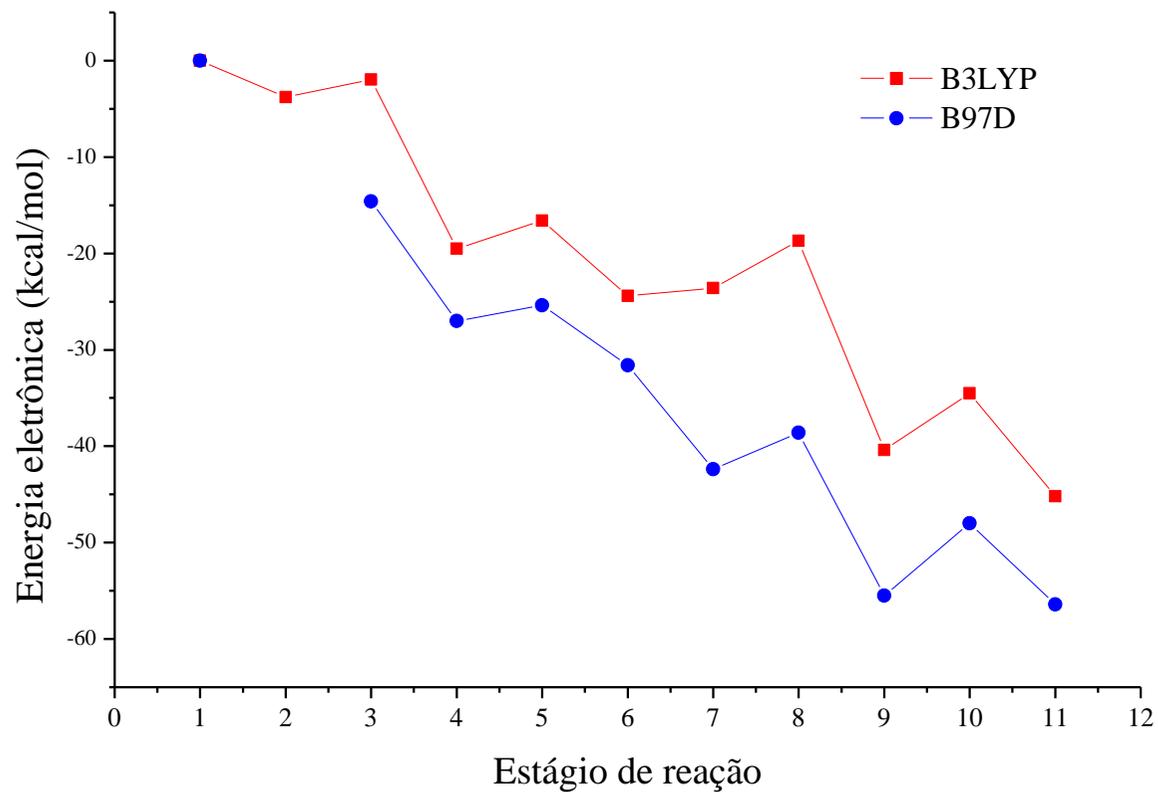


Tabela 41: Parâmetros geométricos para o produto β -agóstico II.

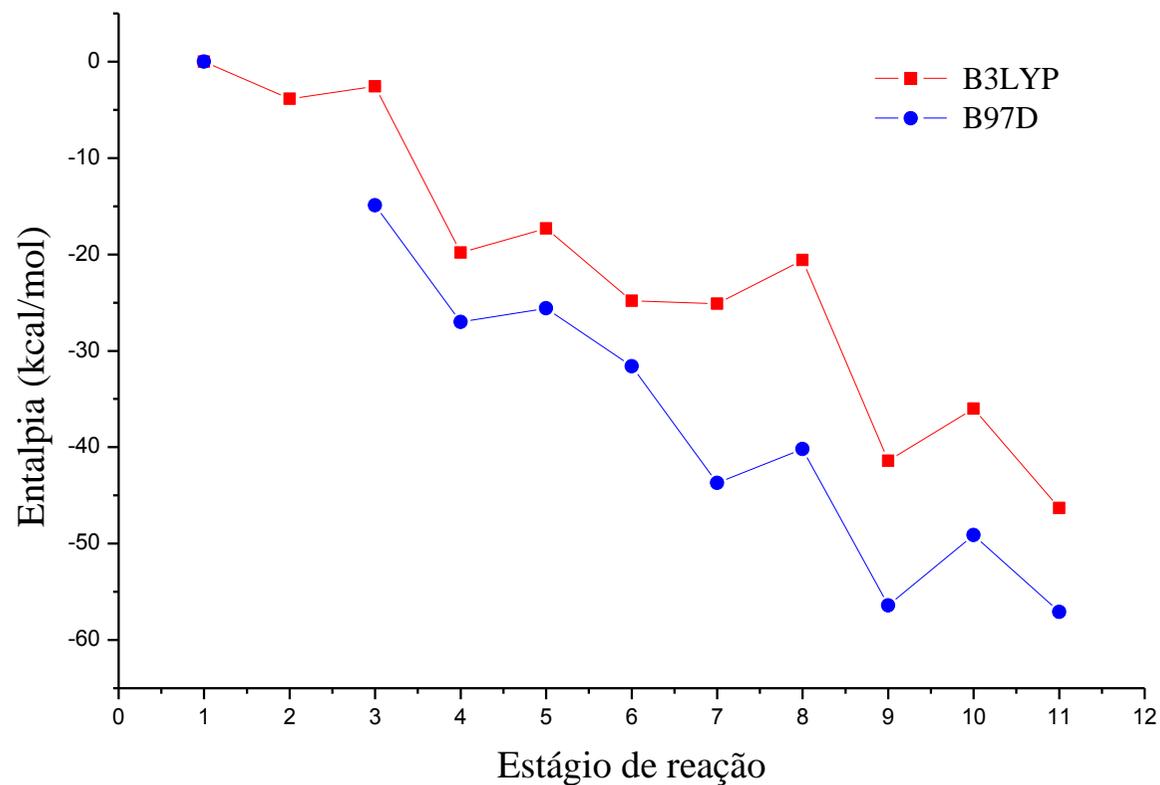
APÊNDICE XII: COORDENADA ENERGIA ELETRÔNICA PARA INSERÇÃO DO ETILENO NO CATALISADOR FEBIP



Estágio de reação	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
B3LYP	0	-3,79	-1,95	-19,5	-16,6	-24,4	-23,6	-18,7	-40,4	-34,5	-45,2
B97D	0	-	-14,6	-27	-25,4	-31,6	-42,4	-38,6	-55,5	-48	-56,4

Gráfico 22: Coordenada de reação para a Energia eletrônica.

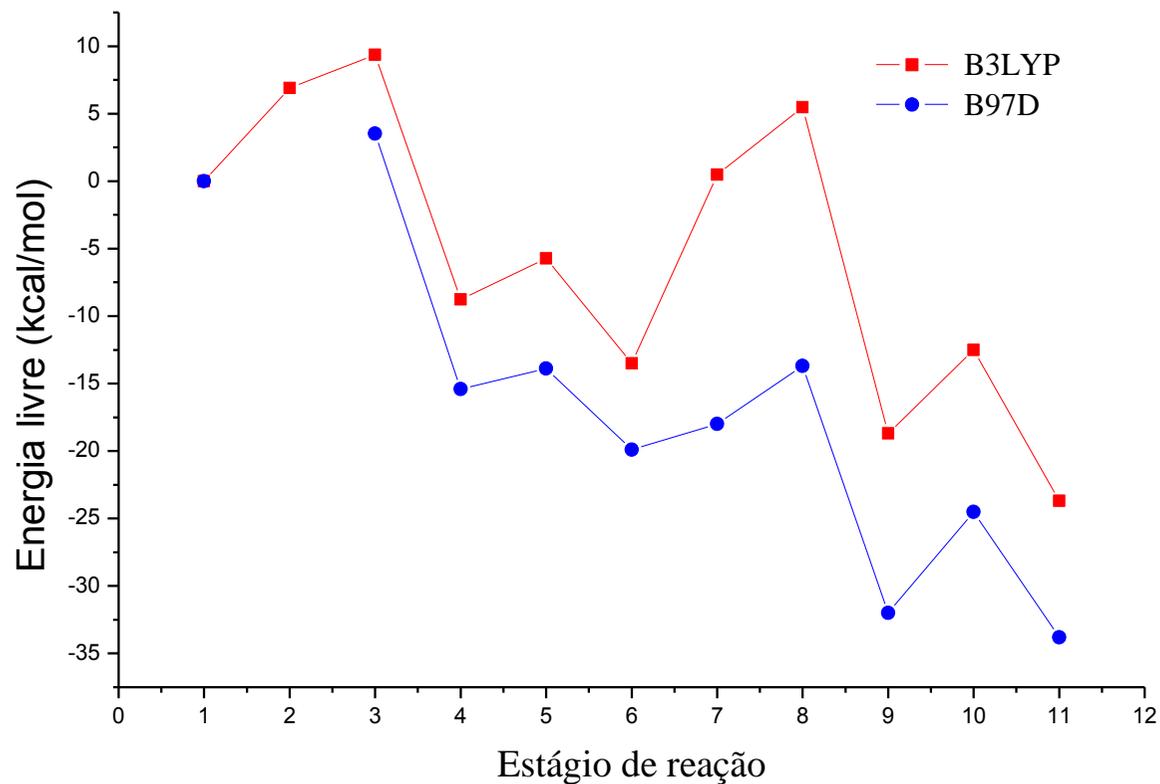
APÊNDICE XIII: COORDENADA ENTALPIA PARA A REAÇÃO DE INSERÇÃO DO ETILENO PELO CATALISADOR FEBIP



Estágio de reação	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
B3LYP	0	-3,86	-2,56	-19,8	-17,3	-24,8	-25,1	-20,6	-41,4	-36	-46,3
B97D	0	-	-14,9	-27	-25,6	-31,6	-43,7	-40,2	-56,4	-49,1	-57,1

Gráfico 23: Coordenada de reação para a Entalpia.

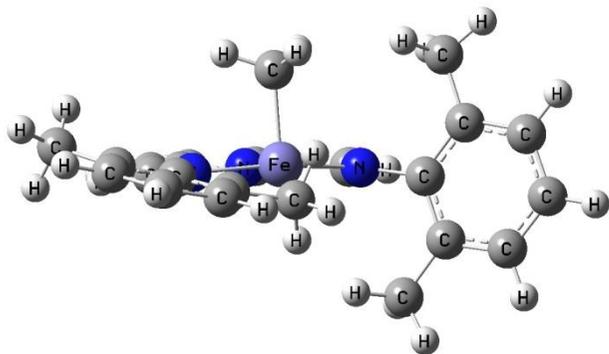
APÊNDICE XIV: COORDENADA ENERGIA LIVRE PARA REAÇÃO DE INSERÇÃO DO ETILENO NO CATALISADOR FEBIP



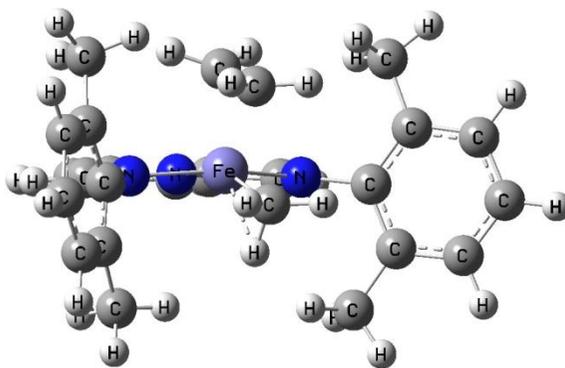
Estágio de reação	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
B3LYP	0	6,89	9,37	-8,77	-5,73	-13,5	0,479	5,47	-18,7	-12,5	-23,7
B97D	0	-	3,52	-15,4	-13,9	-19,9	-18	13,7	-32	-24,5	-33,8

Gráfico 24: Coordenada de reação para a energia livre de Gibbs.

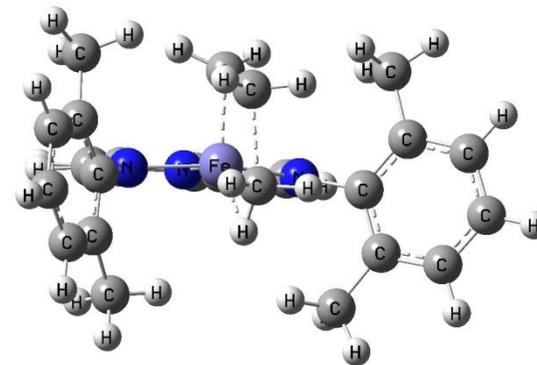
APÊNDICE XV: ESTRUTURAS PARA O MECANISMO DE INICIAÇÃO E PROPAGAÇÃO DE CADEIA



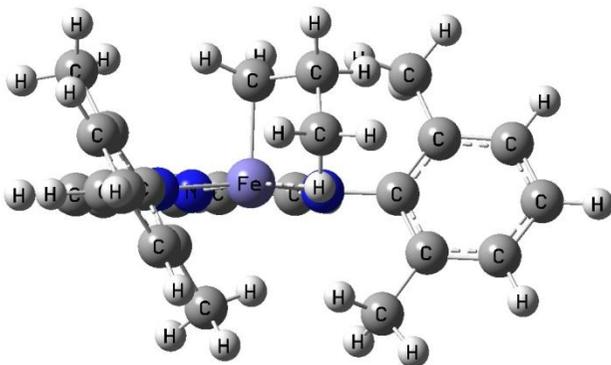
Estágio de reação 1



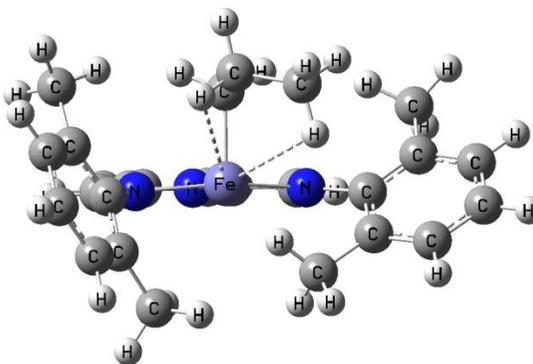
Estágio de reação 2



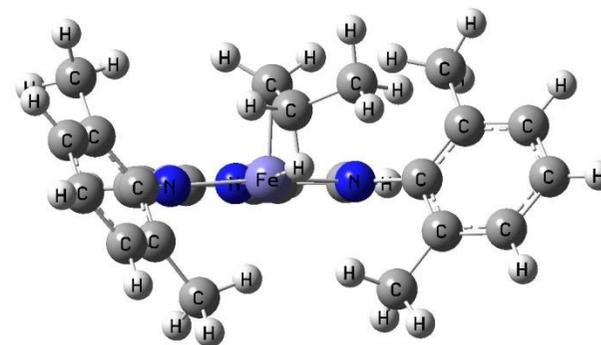
Estágio de reação 3



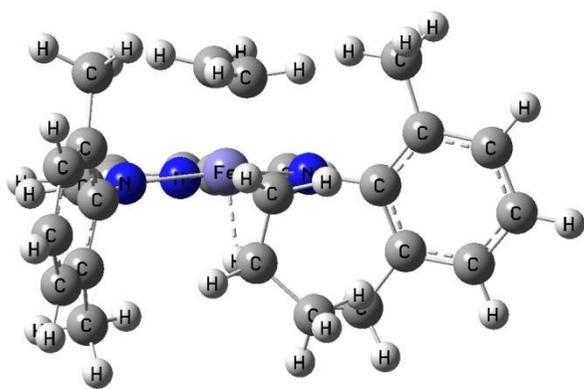
Estágio de reação 4



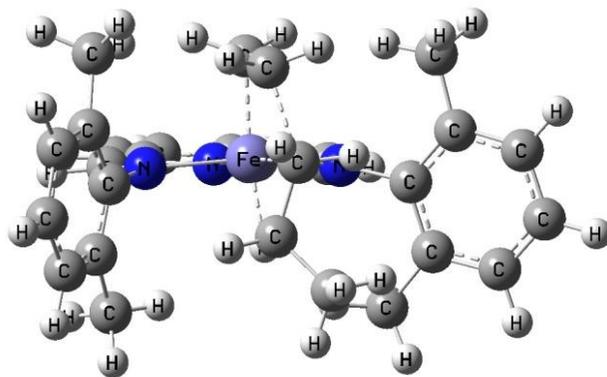
Estágio de reação 5



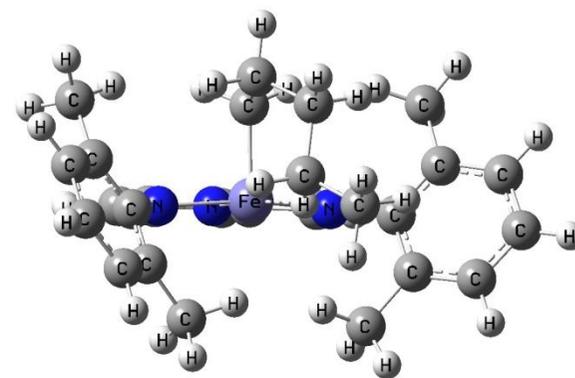
Estágio de reação 6



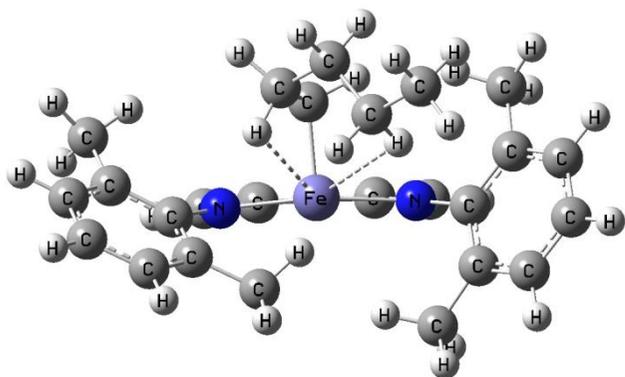
Estágio de reação 7



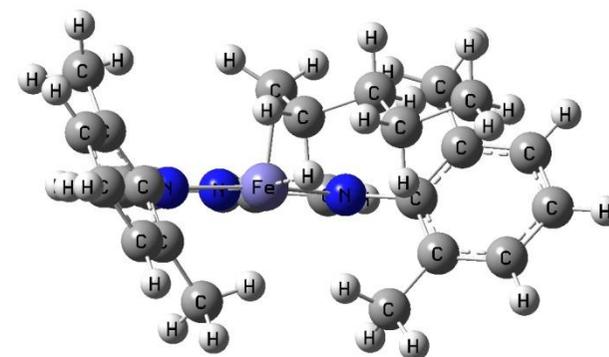
Estágio de reação 8



Estágio de reação 9

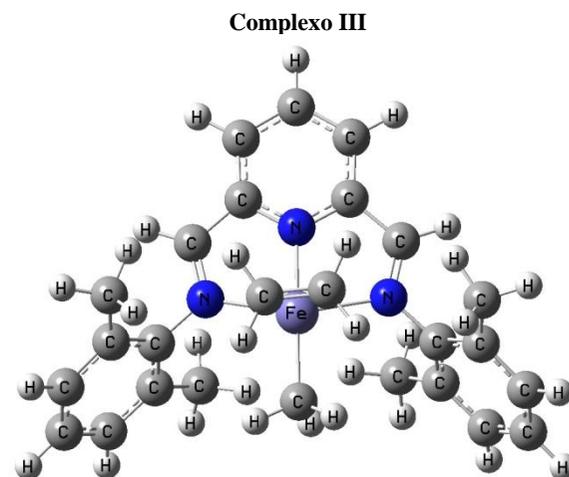
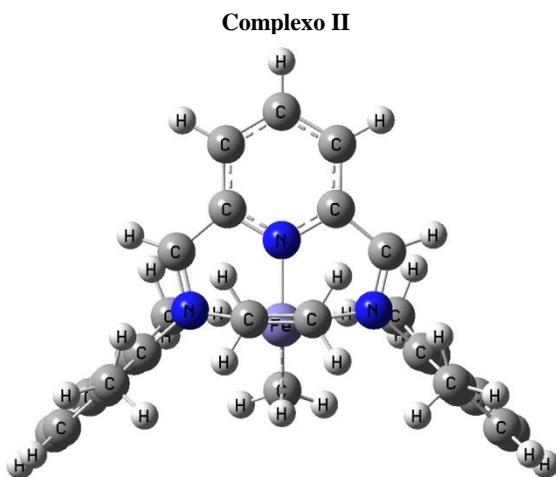
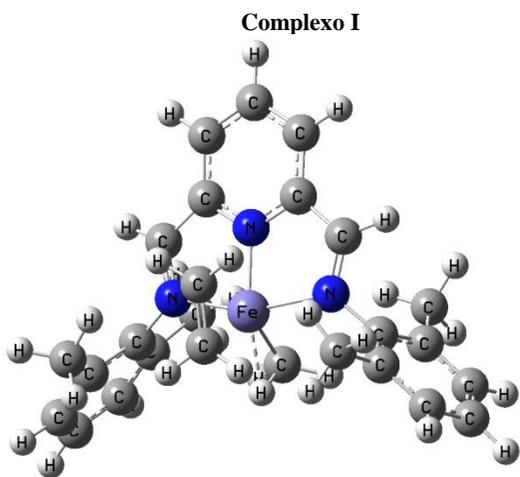
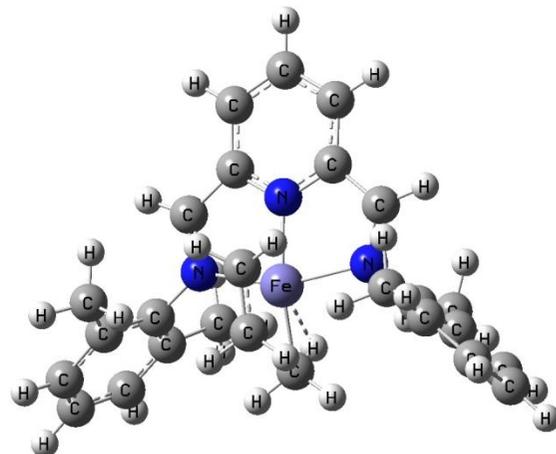
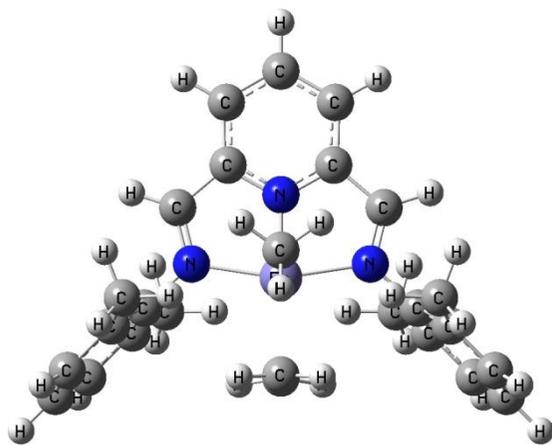
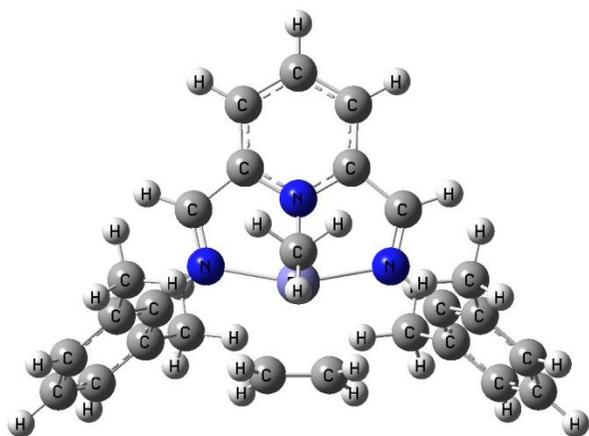


Estágio de reação 10

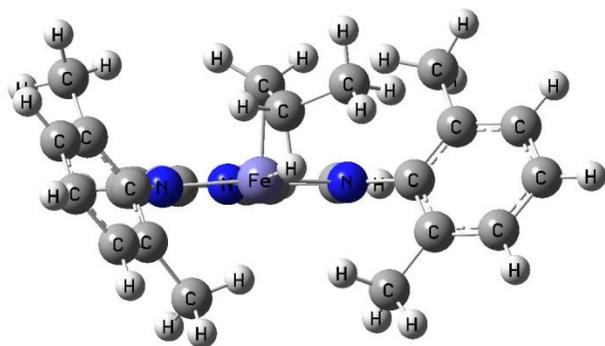


Estágio de reação 11

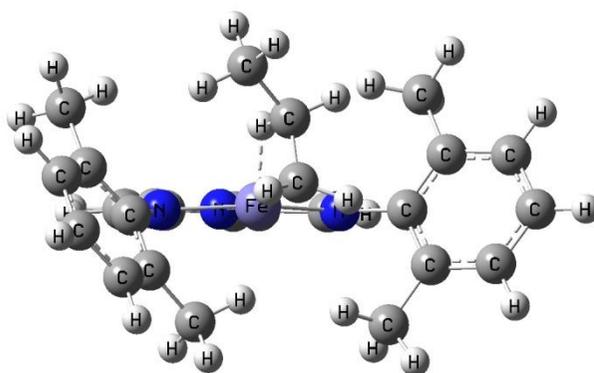
APÊNDICE XVI: CONFORMAÇÕES PARA COMPLEXOS π FEBIP METL CÁTION



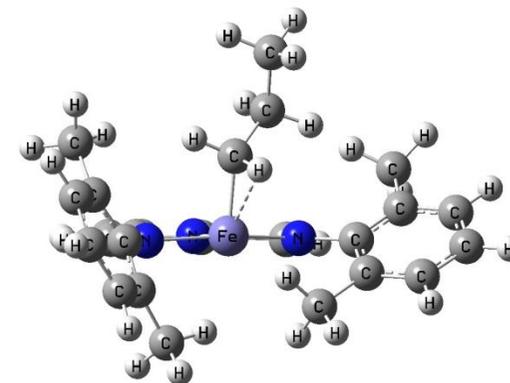
APÊNDICE XVII: CONFORMAÇÕES ENCONTRADAS PARA COMPLEXOS FEBIP PROPIL CÁTION



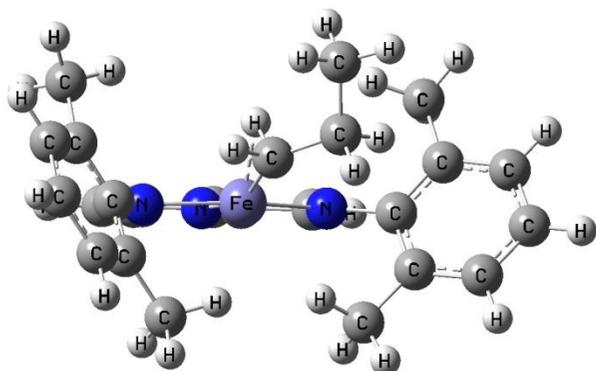
Complexo VII



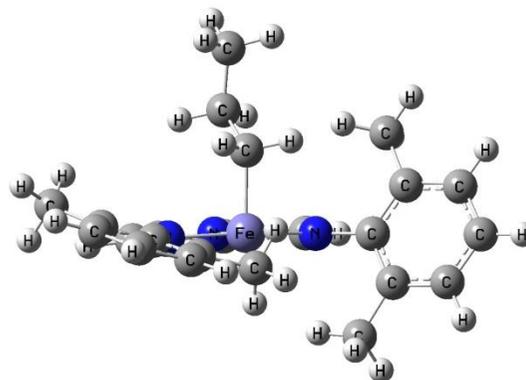
Complexo VIII



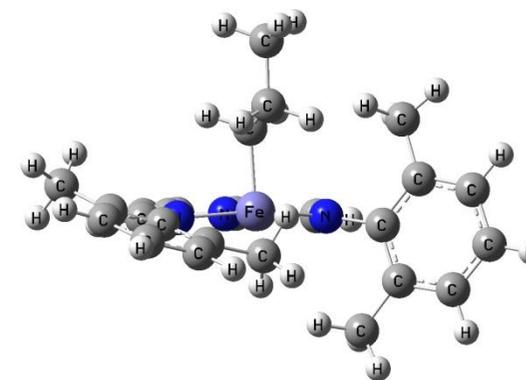
Complexo IX



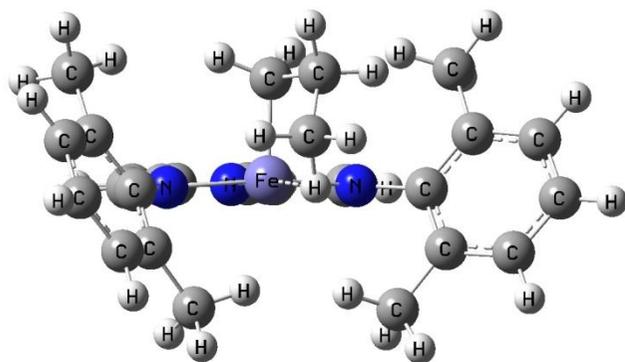
Complexo XX



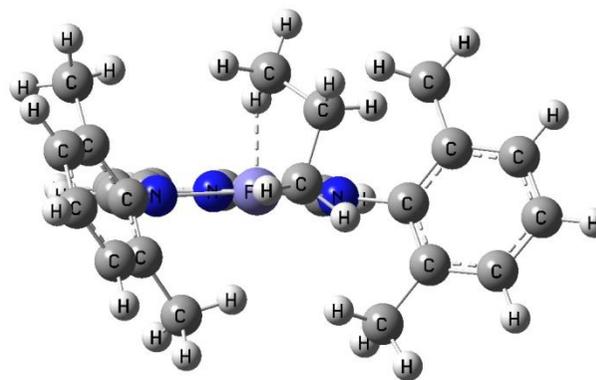
Complexo XI



Complexo XII

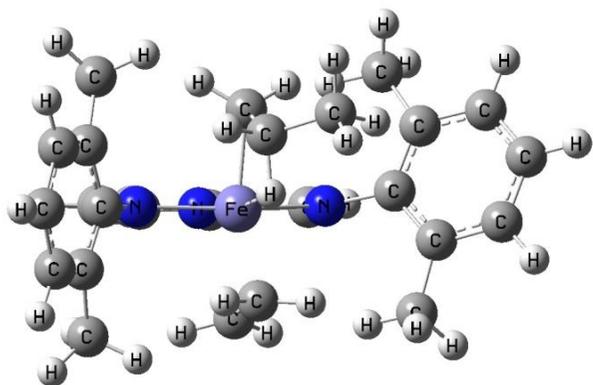


Complexo XIII

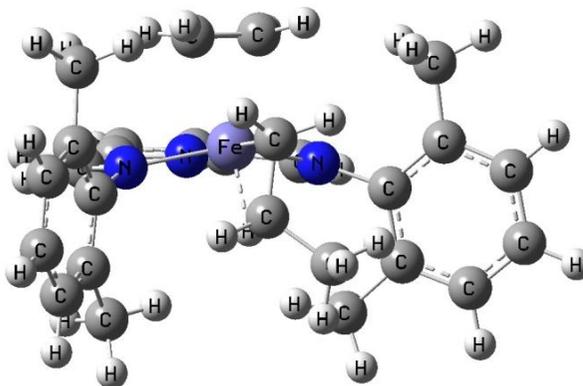


Complexo XIV

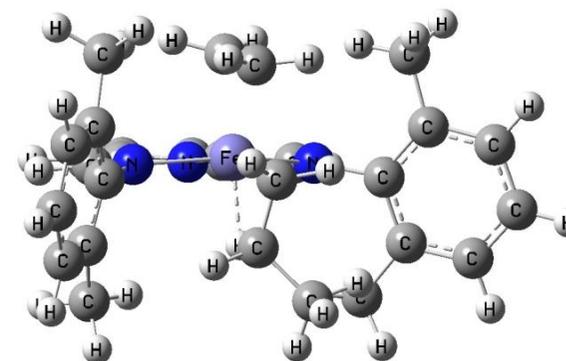
APÊNDICE XVIII: CONFORMAÇÕES ENCONTRADAS PARA OS COMPLEXOS π FEBIP PROPIL CÁTION



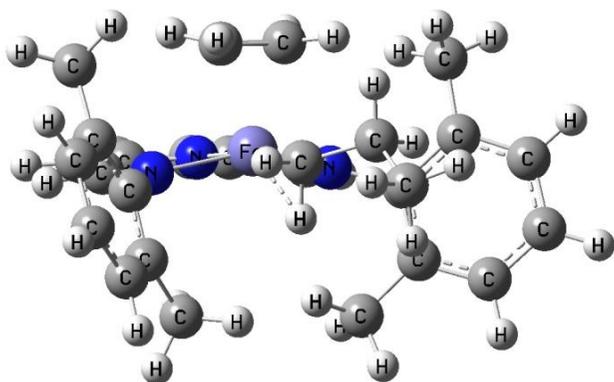
Complexo XV



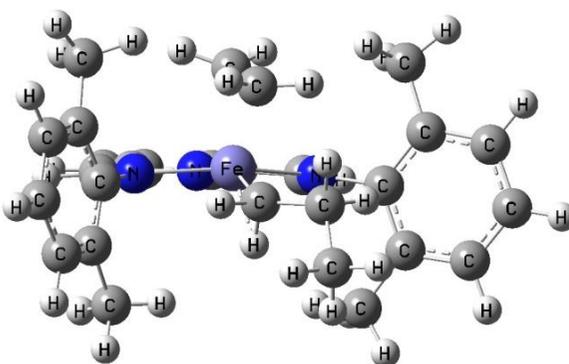
Complexo XVI



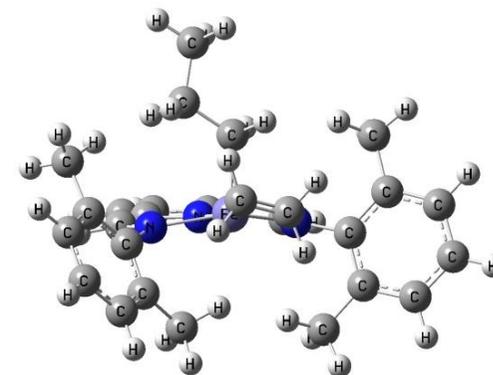
Complexo XVII



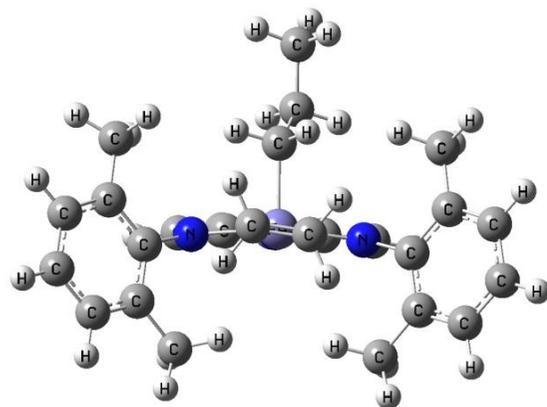
Complexo XVIII



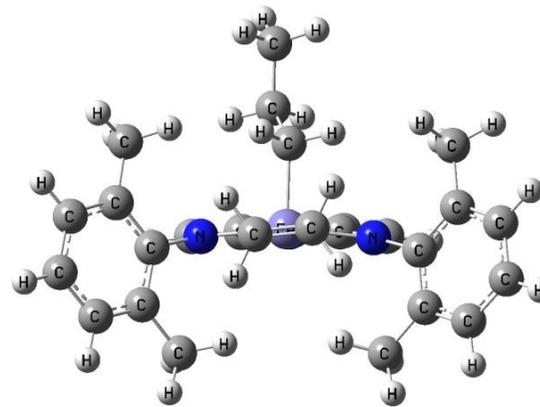
Complexo XIX



Complexo XX

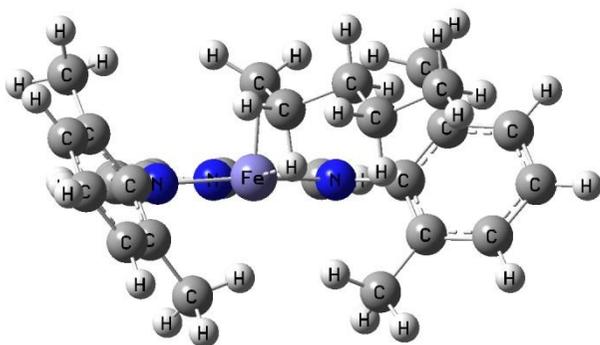


Complexo XXI

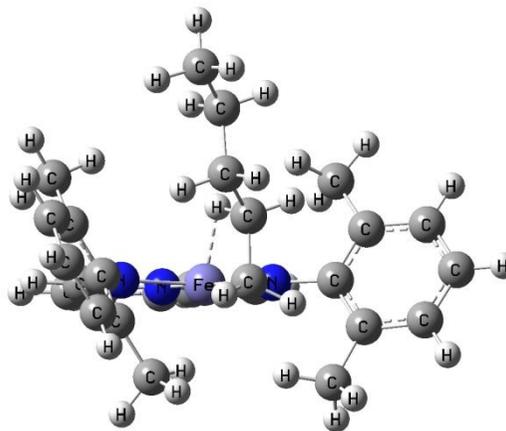


Complexo XXII

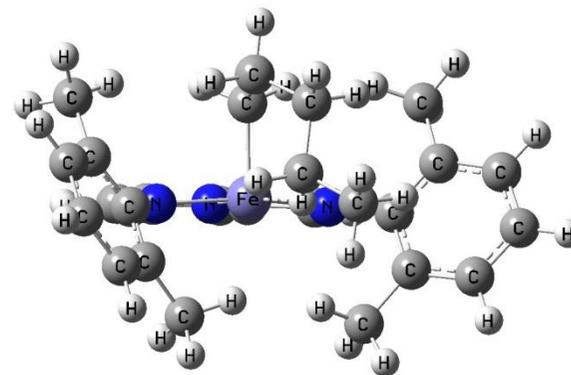
APÊNDICE XIX: ESTRUTURA DOS PRODUTOS DA INSERÇÃO DO MONOMERO NO CATALISADOR II



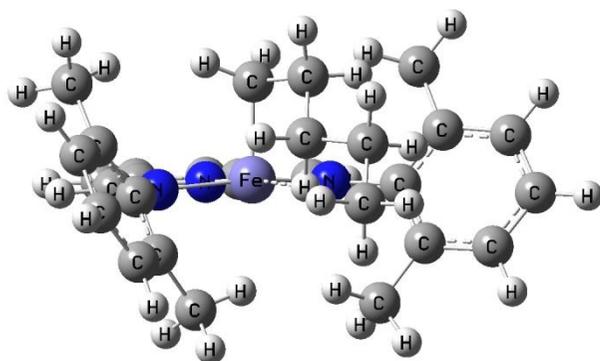
Complexo XXIII



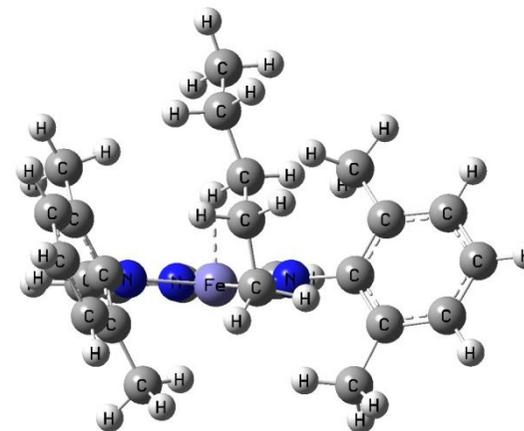
Complexo XXIV



Complexo XXV

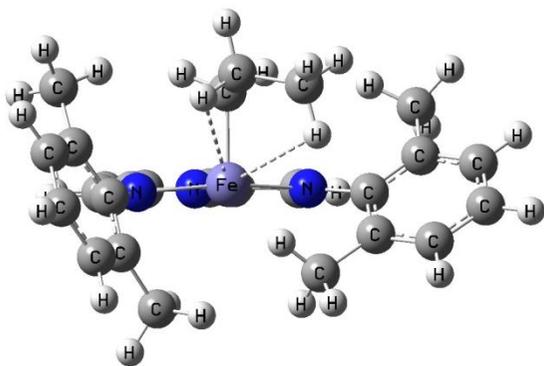


Complexo XXVI

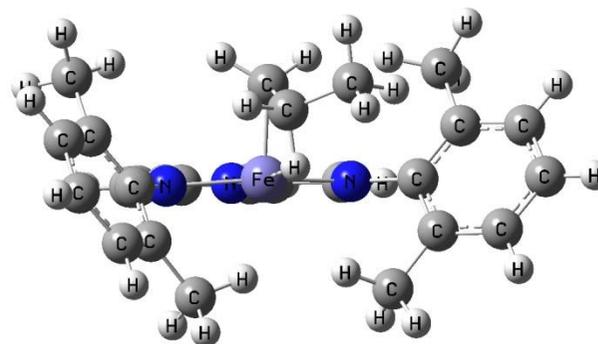


Complexo XXVII

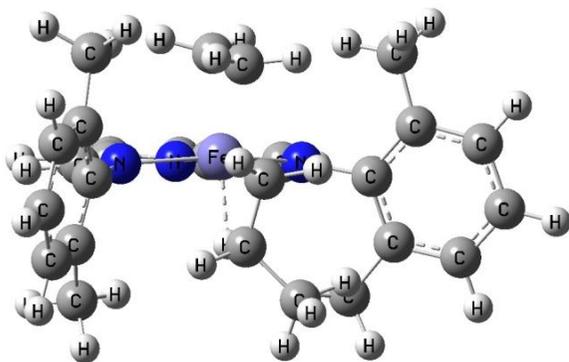
APÊNDICE XX: ESTRUTURAS CORRESPONDENTES AO CAMINHO DE REAÇÃO PARA INSERÇÃO AXIAL β



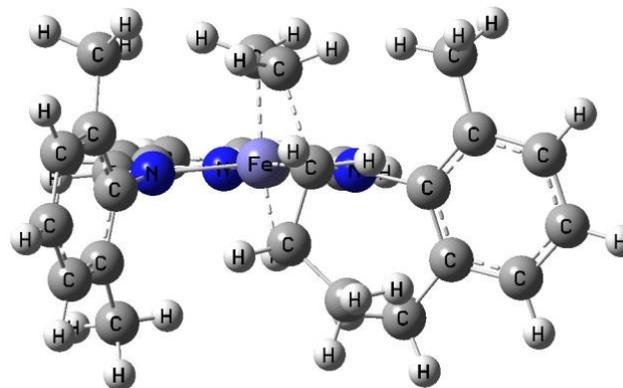
Estágio de reação 1



Estágio de reação 2

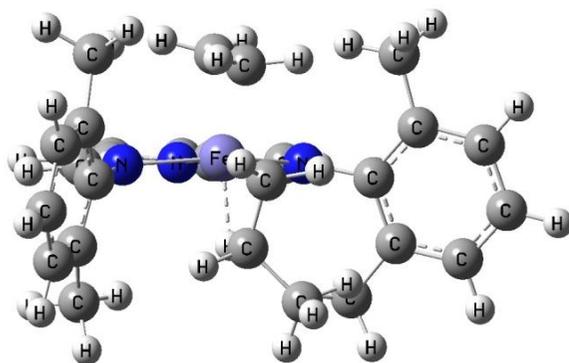


Estágio de reação 3

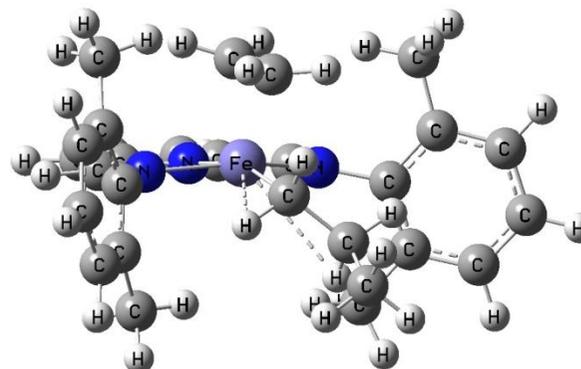


Estágio de reação 4

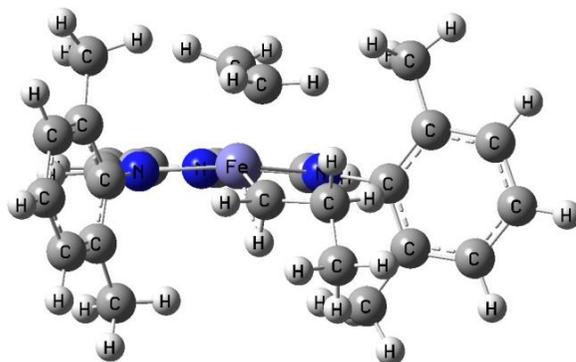
APÊNDICE XXI: ESTRUTURAS CORRESPONDENTES AO CAMINHO DE REAÇÃO PARA INSERÇÃO AXIAL α



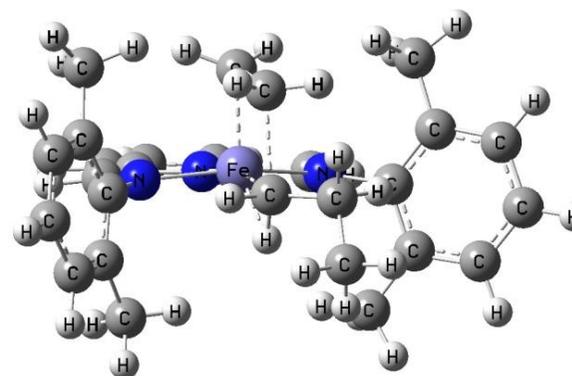
Estágio de reação 1



Estágio de reação 2

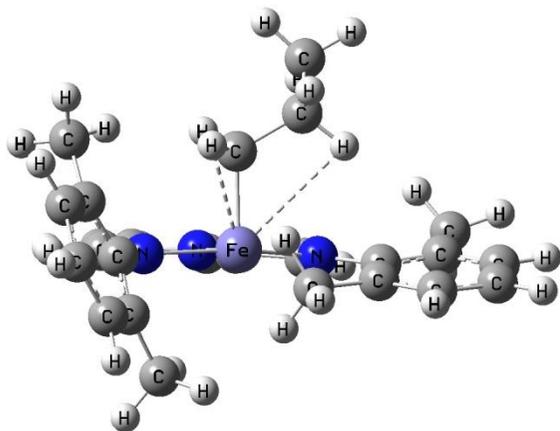


Estágio de reação 3

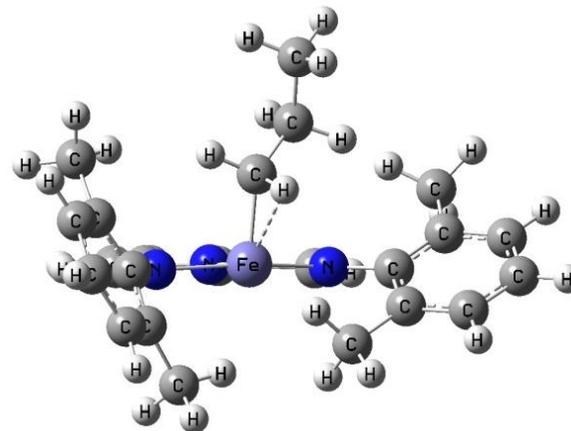


Estágio de reação 4

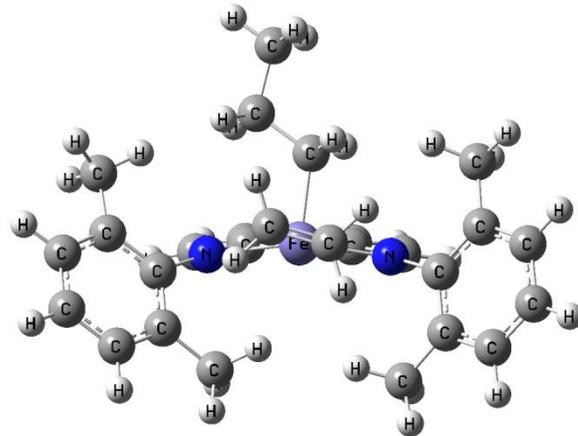
APÊNDICE XXII: ESTRUTURAS CORRESPONDENTES AO CAMINHO DE REAÇÃO PARA INSERÇÃO EQUATORIAL



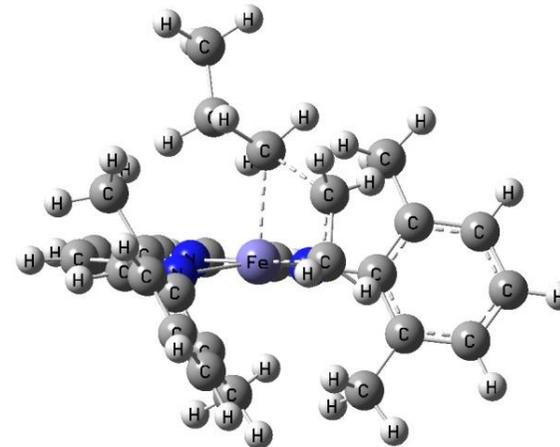
Estágio de reação 1



Estágio de reação 2



Estágio de reação 3



Estágio de reação 4

APÊNDICE XXIII: INSERÇÃO AXIAL α VERSUS INSEÇÃO AXIAL β

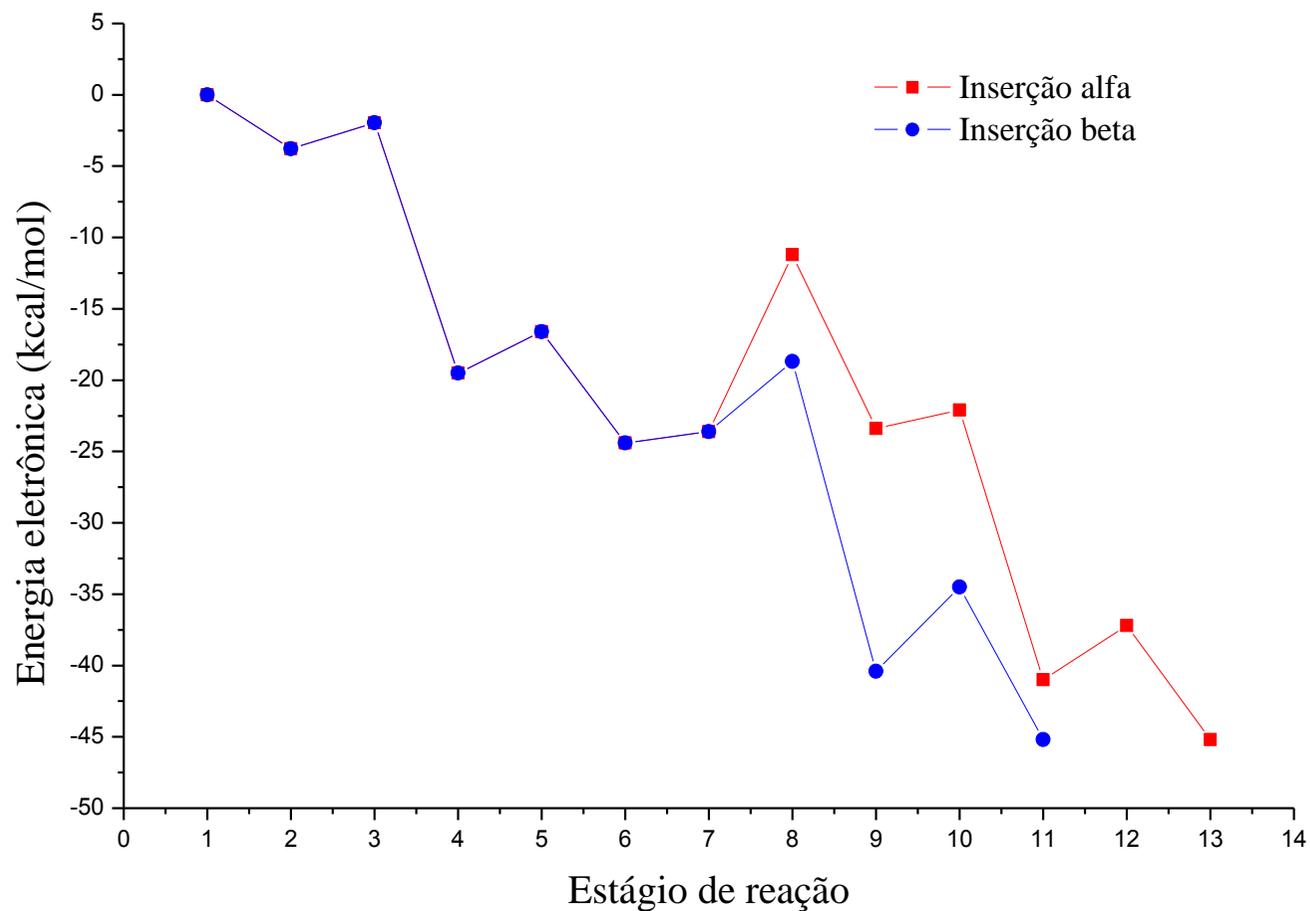
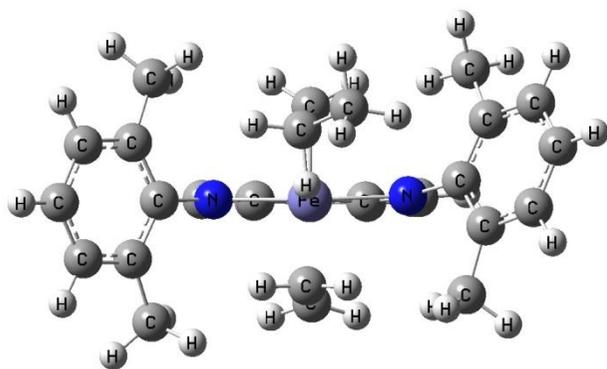
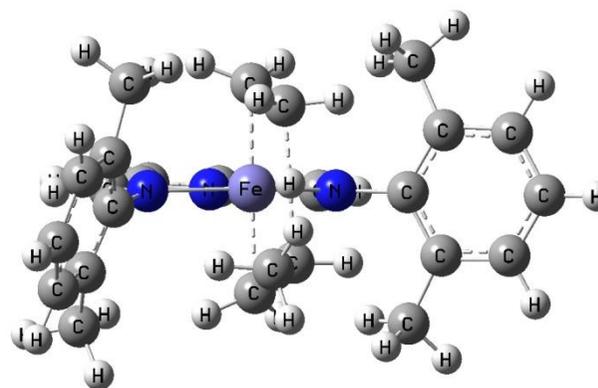


Gráfico 25: As estruturas envolvendo o caminho de reação que leva à inserção axial β são mostradas no Apêndice XIII. O caminho de reação que leva à inserção axial α se inicia com a isomerização (estágio 8) para a formação de um complexo π α -agóstico em conformação equatorial (estágio 9). A inserção se processa no estágio 10 levando à formação do produto FEBIP propil cátion γ -agóstico que posteriormente se converte (estágio 12) para a forma β -agóstica.

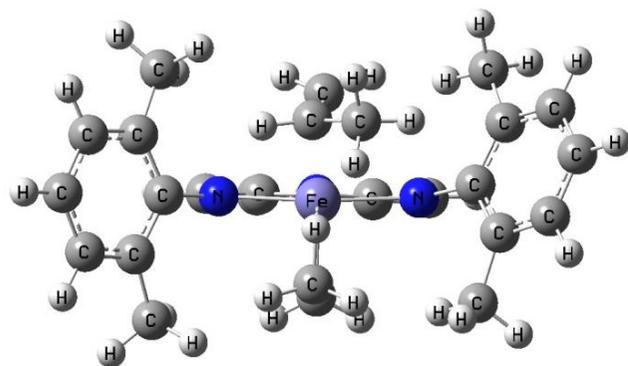
APÊNDICE XXIV: ESTRUTURAS PARA O MECANISMO DE TERMINAÇÃO DE CADEIA BHT



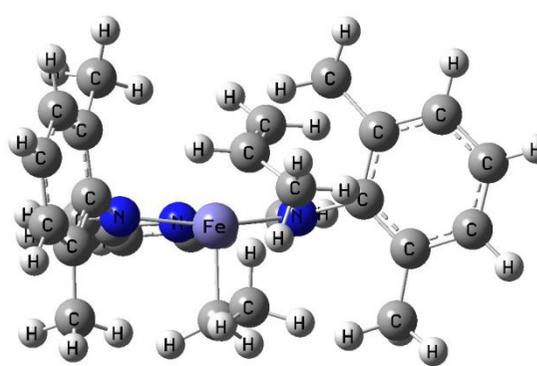
Estágio de reação 7



Estágio de reação 8



Estágio de reação 9



Estágio de reação 10