



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química
Laboratório de Modelagem de Sistemas Complexos

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Descrição Químico-Quântica de Interações Agósticas em
Organometálicos a base de Ni (II) e Pd (II).**

GUILHERME FERREIRA MARTINS

ORIENTADOR: DAVI ALEXSANDRO CARDOSO FERREIRA

Brasília, DF

2018



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química
Laboratório de Modelagem de Sistemas Complexos

Descrição Químico-Quântica de Interações Agósticas em Organometálicos a base de Ni(II) e Pd(II).

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Guilherme Ferreira Martins

Orientador: Daví Aleksandro Cardoso Ferreira

Brasília, DF

2018

“Somos andarilhos que vagam no traçado da existência, à procura de grandes respostas, no pequeno parêntese do tempo.” Augusto Cury

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Guilherme Ferreira Martins**, matrícula nº **16/0163366**, intitulada “*Descrição Químico-Quântica de Interações Agósticas em Organometálicos a base de Ni (II) e Pd (II)*”, apresentada no (a) Auditório Lauro Morhy do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 1 de agosto de 2018.

Prof. Dr. Davi Aleksandro Cardoso Ferreira
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Marcello Moreira Santos
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Kleber Carlos Mundim
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 1º de agosto de 2018.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, pois sem a sua intercessão em minha vida eu não seria nada.

De forma muito grata e especial, ao meu orientador, Prof. Daví Alexandro Cardoso Ferreira que, em todos os instantes da elaboração deste trabalho, não mediu esforços para ajudar-me a concluí-lo. Seus ensinamentos, paciência, as disciplinas que tive a oportunidade de participar e as árduas discussões em sua sala sobre a Química, abriram meus olhos e me fizeram compreender melhor o real sentido do pensamento químico do mundo, incluindo suas mazelas e necessidades.

Aos meus pais Jovercino e Ildeni, por todo amor, cuidado, carinho e preocupação que sempre tiveram por mim, por me ensinarem que a vida nunca seria fácil e que, se quisesse conseguir algo de bom, deveria sempre lutar e nunca desistir, por todas as dificuldades e apertos que passaram para me darem uma das poucas coisas no mundo que ainda podem salvar um ser humano – Educação!

A minha irmã Gabriela pelo carinho, compreensão e apoio dentro de casa, na realização das tarefas de casa [rsrs] enquanto eu estava ocupado na escrita do trabalho.

Aos companheiros de Colégio São José, em especial Ingrid e Ronaldo (Beijo), pelo apoio, conselhos e motivação no decurso desses dois anos.

Ao amigo Jhonatan (Jhow), por sempre segurar a barra no Estúdio da Paróquia quando mais precisei.

Aos amigos do LMSC Sara, Emília, Laís, Fernanda, e em especial a Brenda (doidinha estranha) pelos momentos de descontração, debates e discussões.

Ao amigo Thiago, parceiro antigo da época da UEG, oito anos de amizade, pelos momentos de discussão, debates infinitos de ego e conhecimento químico, desabafos e por toda motivação para a realização deste mestrado.

Ao amigo Fábio pelas longas conversas motivadoras nas viagens de Formosa a Brasília no início do mestrado, por todos os conselhos e por sempre me dar força para não desistir.

A minha namorada Kamilla por em todos os instantes do nosso namoro sempre estar ao meu lado e nunca me deixar cair, por todos os conselhos, amor, carinho, cuidados, companheirismo, brigas e broncas.

Aos professores José Roberto dos Santos Politi, Marcello Moreira Santos, Kleber Carlos Mundim e Maryene Alves Camargo por terem aceitado compor a banca de mestrado,

em especial ao Prof. José Roberto dos Santos Politi pelas valiosas dicas e correções no exame de qualificação, que enriqueceram muito este trabalho.

Por fim, agradeço ao PPGQ-UnB e ao Instituto de Química por todo apoio e suporte acadêmico necessário para a realização desta pós-graduação.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	viii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE FIGURAS	xi
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1 INTRODUÇÃO	16
2 INTERAÇÕES AGÓSTICAS E O PERFIL CATALÍTICO EM COMPLEXOS M(II)-α-DIIMÍNICOS	19
2.1 Interações agósticas	19
2.2 Catalisadores α -diimínicos na produção de cadeias poliméricas	20
2.3 Natureza da interação agóstica e a posição relativa da interação.	22
3 BREVE INTRODUÇÃO AOS MÉTODOS TEÓRICOS DE ANÁLISE DE ESTRUTURA ELETRÔNICA	25
3.1 Método Hartree-Fock (HF)	27
3.2 Métodos pós Hartree-Fock	31
3.3 Teoria do Funcional da Densidade – DFT	34
3.4 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM)	37
3.5 Orbitais Naturais de Ligação (NBO)	40
3.6 Índices de Ligação Multicêntrica	41
4 METODOLOGIA – DETALHES COMPUTACIONAIS	43
4.1 Otimização de Geometria	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 Efeitos da natureza da cadeia sobre a força das interações agósticas – Consequências Morfológicas sobre o Polímero obtido via Catalisador de Brookhart	49
5.2 Efeitos da natureza da cadeia sobre a força das interações agósticas – Consequências Morfológicas sobre o Polímero obtido via Catalisador de Guan	54
5.3 Efeitos do tamanho da cadeia sobre a força das interações agósticas – Consequências Morfológicas sobre o Polímero obtido via Catalisador de Brookhart	59
5.4 Efeitos do tamanho da cadeia sobre a força das interações agósticas – Consequências Morfológicas sobre o Polímero obtido via Catalisador de Guan	60
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	63
BIBLIOGRAFIA	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- $\nabla^2\rho$ – Laplaciana da densidade
 $\nabla\rho$ – Gradiente de densidade
BCP – *Bond Critical Point* (Ponto crítico de ligação)
BD – Orbitais naturais ligantes
BD* - Orbitais naturais antiligantes
CNDO - *Complete neglect of differential overlap*
CR – Orbitais Naturais de Carço
dmpe – 1,2-Bis(dimetilfosfino)etano
HF – Hartree-Fock
HF-SCF – Campo autoconsistente de Hartree-Fock
*i*Pr – *i*-propil
IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada
LCOA – Combinação linear de orbitais atômicos
LP – Orbitais naturais não-ligantes
M(II) – centro metálico com número de oxidação 2+
MBPT – *Many-Body Perturbation Theory*
MM – Mecânica molecular
MP2 – Perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset
MP4 – Perturbação de quarta ordem de Møller-Plesset
NA – Atrator nuclear
NBO – Orbitais naturais de ligação
*n*Pr – Propil normal (linear)
ONIOM - *Our own n-layered Integrated Molecular Orbital and Molecular Mechanics*
pz – ligante Pirazolil
 η – Hapticidade
QTAIM – Teoria Quântica de Átomos em Moléculas
RCP – Ponto crítico de anel
RSPT – *Rayleigh-Schrödinger Perturbation Theory*
Ry – Orbitais naturais de Ryberg
 ε – Elipticidade
TS – *Transition state*

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: valores de ρ , $\nabla^2\rho$, ϵ e V em relação os pontos críticos das ligações C – H, M – C e C – C, em que M = Ni/Pd para a interação M-*n*-Prop- γ , no complexo Brookhart.

Tabela 2: valores de ρ , $\nabla^2\rho$, ϵ e V em relação os pontos críticos das ligações C – H, M – C e C – C, em que M = Ni/Pd para a interação M-*n*-Prop- β no complexo Brookhart.

Tabela 3: valores de ρ , $\nabla^2\rho$, ϵ e V em relação os pontos críticos das ligações C – H, M – C e C – C, em que M = Ni/Pd para a interação M-*i*-Prop- β .

Tabela 4: valores de energias de deslocalização e índices multicêntricos entre fragmentos C–H de cadeias lineares (*n*-Propil) e ramificados (*i*-Propil) para os metais Ni e Pd no complexo Brookhart.

Tabela 5: valores de ρ , $\nabla^2\rho$, ϵ e V em relação os pontos críticos das ligações C – H, M – C e C – C, em que M = Ni/Pd para a interação M-*n*-Prop- γ no complexo Guan.

Tabela 6: valores de ρ , $\nabla^2\rho$, ϵ e V em relação os pontos críticos das ligações C – H, M – C e C – C, em que M = Ni/Pd para a interação M-*n*-Prop- β no complexo Guan.

Tabela 7: valores de ρ , $\nabla^2\rho$, ϵ e V em relação os pontos críticos das ligações C – H, M – C e C – C, em que M = Ni/Pd para a interação M-*i*-Prop- β no complexo Guan.

Tabela 8: valores de energias de deslocalização e índices multicêntricos entre fragmentos C-H de cadeias lineares (*n*-Propil) e ramificados (*i*-Propil) para os metais Ni e no complexo Guan.

Tabela 9: valores de ρ , $\nabla^2\rho$, ϵ e V em relação os pontos críticos das ligações C–H, M–C e C–C, em que M = Ni/Pd para a interação M-*i*-Pent- δ no complexo Brookhart.

Tabela 10: valores de ρ , $\nabla^2\rho$, ϵ e V em relação os pontos críticos das ligações C–H, M–C e C–C, em que M = Ni/Pd para a interação M-*i*-Pent- γ em complexos Brookhart.

Tabela 11: valores de ρ , $\nabla^2\rho$, ϵ e V em relação os pontos críticos das ligações C–H, M–C e C–C, em que M = Ni/Pd para a interação M-*i*-Pent- β em complexos Brookhart.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: a) sistema complexo de Brookhart (com efeito estéreo axial fluxional; b) sistema do tipo Guan (com metal encriptado).

Figura 2: Estrutural geral de complexos diimínicos (**a**) e complexo do tipo Brookhart contendo aril α -diimínico com efeito estéreo axial fluxional (**b**).

Figura 3: Influência da pressão na morfologia dos polímeros sintetizados com catalisadores de Brookhart α -diimínicos.

Figura 4: Sistema do tipo Guan com metal encriptado (sem fluxionalidade).

Figura 5: Mecanismo de polimerização mostrando as etapas de coordenação da olefina no sítio vacante do metal e posterior inserção da olefina na ligação M – C.

Figura 6: Representação das interações α , β e γ -agósticas.

Figura 7: *chain walking* de olefinas com formação de intermediários β -agósticos.

Figura 8: Estruturas dos catalisadores Brookhart e Guan onde em destaque se encontram as zonas tratadas com aproximações da mecânica molecular e as zonas tratadas com aproximações da mecânica quântica.

Figura 9: Coordenada de reação para o estágio inicial do processo de polimerização do etileno, bem como mecanismo *chain walking*, envolvendo o catalisador de Guan, contendo níquel como centro metálico.

Figura 10: Coordenada de reação para o estágio inicial do processo de polimerização do etileno, bem como mecanismo *chain walking*, envolvendo o catalisador de Guan, contendo paládio como centro metálico.

Figura 11: Coordenada de reação para o estágio inicial do processo de polimerização do etileno, bem como mecanismo *chain walking*, envolvendo o catalisador de Brookhart, contendo níquel como centro metálico.

Figura 12: Efeitos da natureza da cadeia sobre a força das interações agósticas – Consequências Morfológicas sobre o Polímero obtido via catalisador de Brookhart ou Guan.

Figura 13: Topologia dos principais pontos críticos de ligação envolvidos no estabelecimento das interações agósticas nos complexos Brookhart.

Figura 14: Mapa das laplacianas de densidade eletrônica, com os respectivos valores de BCP para os fragmentos C–H envolvidos nas interações agósticas no sistema Brookhart.

Figura 15: Mapa das laplacianas de densidade eletrônica, com os respectivos valores de BCP para a ligação C–H, mostrando os diferentes valores de ρ para os BCP associadas aos fragmentos agósticos nas cadeias lineares e ramificadas para os metais Ni e Pd no sistema Brookhart.

Figura 16: Representação do equilíbrio estabelecido entre a forma linear (a) e isomerizada (b) do fragmento *propil* em complexos M(II)- α -Diimínicos.

Figura 17: Índices multicêntricos para sistemas Brookhart com M = Ni ou Pd com fragmentos *n*-propil e *i*-propil.

Figura 18: Topologia dos principais pontos críticos de ligação envolvidos no estabelecimento das interações no complexo de Guan.

Figura 19: Mapa das laplacianas de densidade eletrônica, com os respectivos valores de BCP para os fragmentos C–H envolvidos nas interações agósticas no sistema Guan.

Figura 20: Mapa das laplacianas de densidade eletrônica, com os respectivos valores de BCP para a ligação C–H, mostrando os diferentes valores de ρ para os BCP associadas aos fragmentos agósticos nas cadeias lineares e ramificadas, além do respectivo valor de

elipticidade a ligação C–C vicinal ao fragmento envolvido na interação, para os metais Ni e Pd no sistema de Guan.

Figura 21: Índices multicêntricos para o sistema Guan com M = Ni ou Pd com fragmentos *n*-propil e *i*-propil.

Figura 22: Topologia dos principais pontos críticos de ligação envolvidos no estabelecimento das interações δ , γ e β agósticas nos complexos Brookhart (apenas para os fragmentos ramificados).

Figura 23: Topologia dos principais pontos críticos de ligação envolvidos no estabelecimento das interações δ , γ e β agósticas no complexo Guan (apenas para os fragmentos ramificados).

RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo sistemático sobre a influência da natureza do ligante, do metal e da cadeia polimérica em crescimento, nas interações agósticas estabelecidas em catalisadores M(II)- α -diimínicos do tipo Brookhart e Guan. Para este estudo, foram feitos cálculos aplicando a combinação MP2(Full)/aug-cc-pVTZ, onde foi observado que as interações β -agósticas são mais fortes quando comparadas com as interações γ -agósticas. Também foi possível observar – através da QTAIM, NBO e análise de índices tricêntricos – que as interações do tipo β -agósticas envolvendo o complexo B14-M-*i*Pr- β são sempre superiores em comparação aos complexos B6-M-*n*Pr- β , indicando que, nestes casos, a isomerização pode ser favorecida, o que determina a morfologia do polímero. As mesmas tendências foram observadas para o sistema Guan, porém, as flutuações nas energias de deslocalização estão provavelmente relacionadas com a quebra de simetria no sistema devido à restrição estérea imposta pelo ligante do tipo ciclofano. Por fim, verificou-se que o mecanismo *chain walking* é eletronicamente favorecido, para ambos os catalisadores, quando o centro metálico é paládio.

Palavras chaves: Interações agósticas, catálise organometálica, polimerização de olefinas, NBO, QTAIM.

ABSTRACT

In this work – a systematic study on the influence of the nature of the ligand, the metal and the growing polymer chains on the agostic interactions established in Brookhart and Guan type M (II) - α -diimine catalysts is presented. For this study, calculations were performed applying the MP2(Full)/aug-cc-pVTZ combination where it was observed that β -agostic interactions are stronger when compared to γ -agostic interactions. It was also observed that – through QTAIM, NBO and tricentric index analysis – the β -agostic type interactions in B14-M-*i*Pr- β complex are always stronger than those in B6-M-*n*Pr- β complexes, indicating that, in these cases, isomerization can be favored, which determines the polymer's morphology. The same trends were observed for the Guan system, however, fluctuations in the relocation energies are probably related to the symmetry breakdown in the system due to the stereo restriction imposed by the cyclophane ligand. Finally, it was verified that the *chain walking* mechanism is electronically favored, for both catalysts, when the metallic center is palladium.

Keywords: agostic interactions, organometallic catalysis, olefin polymerization, NBO, QTAIM.

1 INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas, muito esforço se tem empregado para que as ciências baseadas nos conhecimentos sobre a estrutura da matéria sejam capazes de atender as demandas mais urgentes, principalmente as que dizem respeito ao desenvolvimento de novos materiais. Neste contexto, pode-se notar que um crescente conjunto de informações acerca do comportamento físico-químico das transformações relacionadas as mais diversas substâncias em nível micro e macroscópico, associado a um mutualismo, no âmbito teórico e experimental, têm alavancando grandes avanços nas pesquisas científicas.

Com o advento e progresso da ciência da informação/computação científica e desenvolvimento de softwares otimizados para a química/física, foi possível notar o crescimento exponencial da físico-química teórica/computacional no campo da catálise. Graças aos avanços teóricos e computacionais, diversos estudos podem ser feitos com o intuito de se prever a ocorrência de uma determinada reação, antes mesmo que esta seja realizada experimentalmente².

Numa era em que se vive tempos de consumo e geração de materiais cada vez mais bem elaborados em todas as esferas da sociedade, faz-se necessário a busca de novos métodos voltados a síntese e produção dos substratos que são empregados na produção industrial, dos mais variados insumos oferecidos a população³. O sucesso dos processos industriais está diretamente relacionado com o desenvolvimento científico observado nas academias, onde conclui-se que, em parte, o desenvolvimento científico retroalimenta o desenvolvimento da sociedade.

Um dos mais ricos exemplos disso é o processo catalítico envolvendo a produção de polímeros. Em especial os termoplásticos, um dos materiais mais utilizados pela população mundial, estão presentes nos mais diversos objetos do cotidiano como brinquedos, utensílios domésticos, aparelhos eletrônicos, sacolas, revestimentos para automóveis e assim por diante, movimentando a economia de vários países, sendo que, a produção desse material envolve diretamente o uso de catalisadores a base de metais de transição como V, Ni, Pd, Pt, Ti, entre outros.

Os processos de síntese e produção em larga escala de polímeros são estudados desde o século passado, ganhando notório crescimento principalmente entre as décadas de 1970 e 1980. A tecnologia de polímeros é uma área que se destaca ano após ano, devido ao fato de os

catalisadores estarem presentes em praticamente todos os processos químicos, contribuindo para o desenvolvimento de novos materiais.

Em virtude disso, a análise dos compostos, materiais e métodos empregados em catálise, em especial com o uso de compostos organometálicos – compostos que apresentam ligações entre um metal (geralmente de transição) e átomos como: carbono, oxigênio, nitrogênio, fosforo, hidrogênio, entre outros, pertencentes a uma cadeia orgânica⁴ – faz-se necessária, onde a busca pelo controle cinético e termodinâmico desses processos, associada a elucidação de reações posteriores, bem como a energética de cada uma das etapas envolvidas, torna-se um fator de extrema relevância.

Nesse contexto, um tipo de interação química que se apresenta em diversas etapas da catálise organometálica, responsável por estabilizar e, muitas vezes, guiar o mecanismo – e, posteriormente, o caminho de reação – é a *interação agóstica*.

Sendo o centro de muitas investigações atuais, esta é uma importante classe de interações químicas que, por não ser verificada em qualquer tipo de sistema molecular, é tida como não convencional. Tal interação se manifesta entre fragmentos C–H e sítios ativos a base de metais de transição, ocorrendo como forma de estabilização momentânea dos mesmos (quando o complexo está em sua forma chamada de *meta*-estável).

Do ponto de vista conceitual, a IUPAC, em seu Livro de Ouro, define a interação agóstica como “uma forma de interação (do grego ‘para manter ou trazer para perto de si mesmo como um escudo’) envolvendo a coordenação de um metal com um grupo insaturado do ligante, quando o átomo metálico atrai o ligante para si. Um importante tipo de interação agóstica é a coordenação C–H–Metal que pode proporcionar a ativação de ligações C–H em complexos de metais de transição”¹.

Estas interações são de fundamental importância em reações de polimerização de olefinas, principalmente naquelas catalisadas por complexos contendo metais mais à direita da tabela periódica como Ni e Pd. Tais interações foram relatadas de forma relevante pela primeira vez por Brookhart e colaboradores durante a exploração de sistemas catalíticos Ziegler-Natta de geração posterior não-metalocênicos (α -diimínicos)⁵. Subsequentemente, foram classificadas como α , β , γ e δ , em função da distância relativa do carbono metalado.

Neste âmbito, as interações do tipo β -agósticas, que são de grande importância no controle de diversas reações químicas, recebem maior destaque nas reações de polimerização de olefinas, envolvendo catalisadores organometálicos do tipo M(II)- α -diimina⁶ (M = Ni²⁺, Pd²⁺). Conceitualmente, as agósticas são classificadas como interações que envolvem três

centros atômicos e dois elétrons (ligação tricêntrica, 3c-2e)⁷. Em complexos M(II)- α -diimina⁶ (M = Ni²⁺, Pd²⁺) estas interações proporcionam distorções geométricas que possibilitam um equilíbrio dinâmico entre as formas saturada e insaturada da cadeia polimérica em crescimento.

Tendo como base os trabalhos desenvolvidos por Brookhart e colaboradores^{6, 8}, foram desenvolvidos estudos estruturais, termodinâmicos, eletrônicos e topológicos, a fim de se quantificar os diversos tipos de interações agósticas (especificamente β e γ), através das mais variadas ferramentas químico-quânticas e correlacioná-las.

Assim, este trabalho traz, como objetivo geral, uma investigação das possíveis regularidades estruturais, termodinâmicas, eletrônicas e topológicas correlacionadas com as interações agósticas, de modo que se possa fazer uma associação com a magnitude das interações e, como tais observações se relacionam com o mecanismo conexo ao surgimento de ramificações nas cadeias poliméricas.

Ao mesmo tempo, como objetivo específico, sob a ótica da química quântica computacional, elucidar a magnitude e a natureza das interações agósticas nos complexos Brookhart e Guan M(II)- α -diimínicos (Figura 1), verificando qual sua influência direta nos processos de polimerização de olefinas, via mecanismo de *chain walking*, correlacionando fatores como a natureza do centro metálico e o tipo de cadeia (normal ou ramificada) com a força da interação agóstica e as consequências destes fatores na morfologia dos polímeros sintetizados, apresentar também uma possível proposta do comportamento químico dos catalisadores citados nos processos de polimerização de olefinas.

Os complexos Brookhart e Guan foram escolhidos, como objeto de estudo, em virtude de apresentarem tolerância à monômeros polares (comonômeros) e controle intrínseco da topologia e morfologia do polímero, devido ao microambiente oferecido por tais espécies.

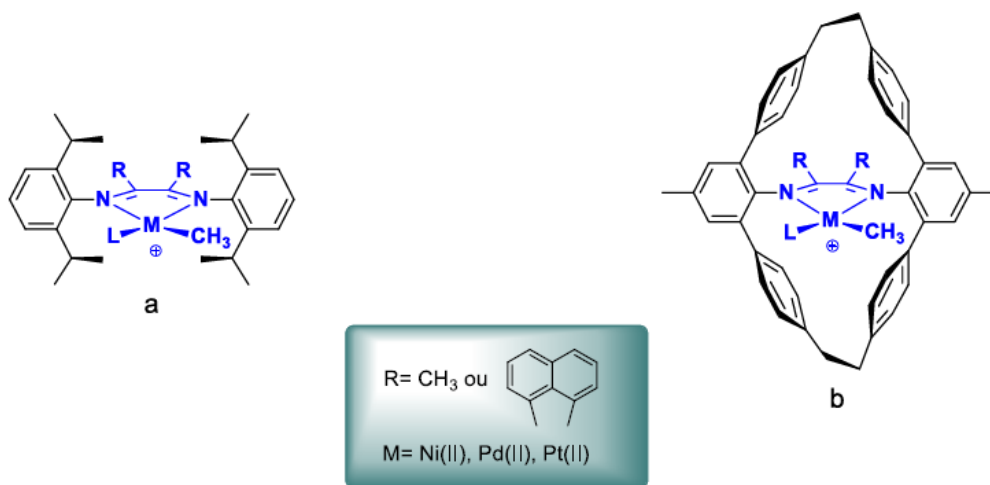


Figura 1: a) sistema complexo de Brookhart (com efeito estéreo axial fluxional; b) sistema do tipo Guan (com metal encriptado).

2 INTERAÇÕES AGÓSTICAS E O PERFIL CATALÍTICO EM COMPLEXOS M(II)- α -DIIMÍNICOS

Para melhor compreender a influência das interações agósticas na catálise organometálica aplicada a produção de poliolefinas, serão apresentados alguns registros iniciais destas interações em Química de Complexos/Química Organometálica; em seguida serão descritos os aspectos mecanísticos da produção de poliolefinas pela atuação de catalisadores Ziegler-Natta e, em sequência, será enfatizada a relevância das interações agósticas sobre o perfil catalítico dessa classe.

2.1 Interações agósticas

No século passado, uma grande quantidade de grupos de pesquisas estava empenhada em fazer novas descobertas no ramo da catálise. Entre as décadas de 1960 e 1970 ocorreu um significativo crescimento em relação ao levantamento de dados, informações e evidências espectroscópicas, indicando que metais de transição eram capazes de formar interações relevantes com fragmentos de ligação do tipo C–H ^{7a}.

Historicamente, o primeiro relato de interações (que mais tarde seriam conceituadas por Brookhart como agósticas) foi feito por La Placa⁹ em 1965. Na ocasião, La Placa estudou um complexo de Ru²⁺ com ligante trifenilfosfina [RuCl₂(PPh₃)₃], constatando a existência de uma interação envolvendo o fragmento C–H (*orto* ao átomo de fósforo da arila) e o átomo de rutênio; posteriormente esta interação foi associada à interação clássica de um complexo d⁶ com uma esfera de coordenação 5.

No final da década de 1960, Trofimenko¹⁰ e colaboradores compreenderam a potencialidade desse, então, novo tipo de interação não convencional, que fugia dos padrões clássicos conhecidos para ligações químicas e interações intermoleculares, relatando um caráter híbrido nas propriedades espectroscópicas e de RMN de grupos metílenos numa série de complexos trispirazoliboratos. A conclusão que chegaram foi que os átomos de hidrogênio eram introduzidos de forma relevante num sítio vacante do centro metálico¹⁰.

Cotton¹¹ introduziu, pioneiramente, a classificação para esse tipo de interação, como sendo do tipo “três centros e dois elétrons”. Mais tarde, Maitlis e colaboradores¹² observaram que havia uma interação entre o centro Pd e o fragmento de ligação σ -C–H no complexo *trans*-

[Pd(CMeCMeCMeCMeH)Br(PPh₃)₂], concluindo que ainda não haviam observações experimentais para aquele tipo de interação, embora um fato intrigante também foi observado paralelamente por Trofimenko, notando que os hidrogênios metílicos de grupos etílicos em complexos Ni[Et₂B(pz)₂]₂ sofriam constantes deslocamentos em direção ao centro metálico¹².

No começo da década de 80, um indiscutível conjunto de evidências havia sido coletado e mostraram que ligantes alquila podiam coordenar com metais de transição com um η^2 (η indica a quantidade de átomos do ligante ligados ao centro metálico de forma efetiva), com a ligação M–C primária sendo aumentada por uma significativa interação secundária envolvendo um fragmento curto do tipo M–H–C^{7a}.

Em 1982, Green¹³ e colaboradores relataram exemplos de interações como M–H–C (com C–H α e β) entre grupos alquila e metais de transição no complexo [RTiCl₃(dmpe)] em livros texto.

Brookhart e Green⁵ perceberam a importância de tais interações em transformações organometálicas fundamentais como a ativação da ligação C–H em α e β eliminações, cunhando assim o termo “agóstica” para descrever o fenômeno, onde também introduziram a convenção “meia seta” para representar, de forma didática, a interação agóstica.

2.2 Catalisadores α -diimínicos na produção de cadeias poliméricas

Catalisadores α -diimínicos (Figura 2) a base de Ni e Pd foram sintetizados pioneiramente por Brookhart^{6a} e colaboradores que reportaram, pela primeira vez, a síntese de um catalisador robusto o suficiente para produção de polímeros de alta massa molecular a partir de α -olefinas.

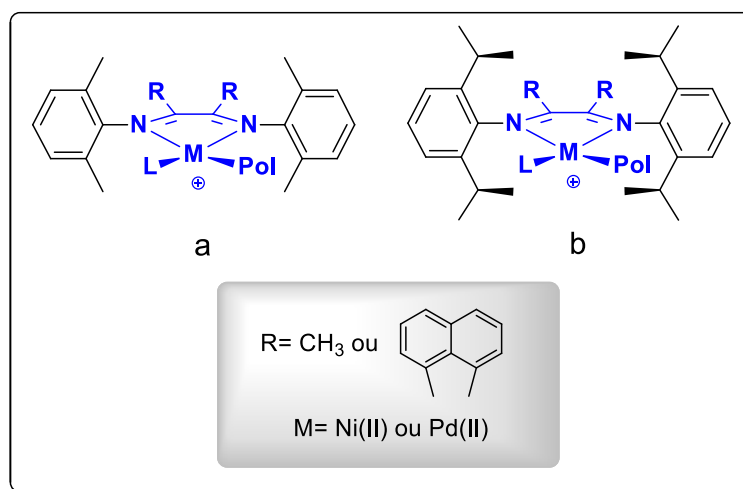


Figura 2: Estrutural geral de complexos α -diimínicos (a) e complexo do tipo Brookhart contendo aril α -diimínico com efeito estéreo axial fluxional (b).

Além do fator massa elevada, Brookhart e colaboradores relatam a versatilidade desses sistemas catalíticos em produzir polímeros com as mais variadas arquiteturas, variando apenas a condição de pressão (por aumento ou redução da concentração do monômero) do sistema, como ilustrado na Figura 3.

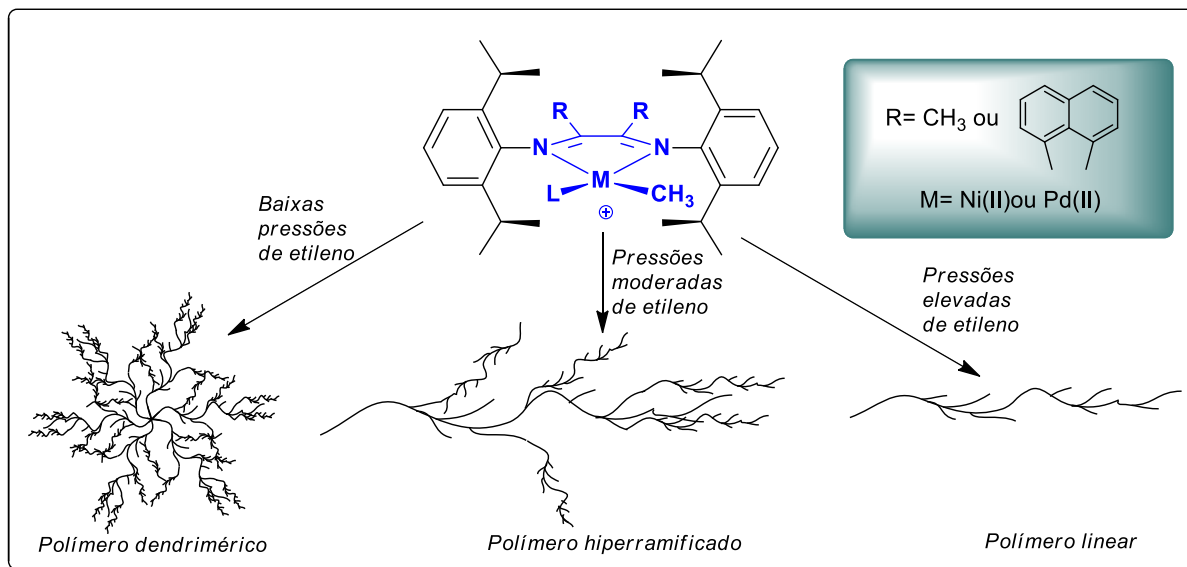


Figura 3: Influência da pressão de etileno na morfologia dos polímeros sintetizados com catalisadores de Brookhart α -diimínicos.

Um ponto relevante a ser comentado é que as propriedades estéreo-eletrônicas do ligante α -diimínico podem ser modificadas afim de favorecer, assim como a alteração de condições reacionais, a formação de polímeros com morfologia específica¹⁴, por exemplo: a obtenção de cadeias poliméricas mais lineares (menos ramificadas) é favorecida quando fatores estéricos são modificados na estrutura do ligante, como a substituição de grupos *o*-metil por *o*-isopropil, o que induz a produção de polímeros mais ramificados e de maiores massas moleculares ($300.000 \text{ g.mol}^{-1}$)^{6a, 8} (Figura 3b).

Tendo em vista o sucesso na aplicação de complexos $M(II)$ - α -diimínicos por Brookhart, Guan e colaboradores^{8, 21-22} desenvolveram um sistema desta mesma classe; a diferença entre este novo catalisador e os anteriores é a estrutura macrocíclica do tipo ciclofano (Figura 4), que quando coordenada ao centro metálico não exibe alta fluxionalidade associada (liberdade de rotação em relação ao eixo de ligação N–C).

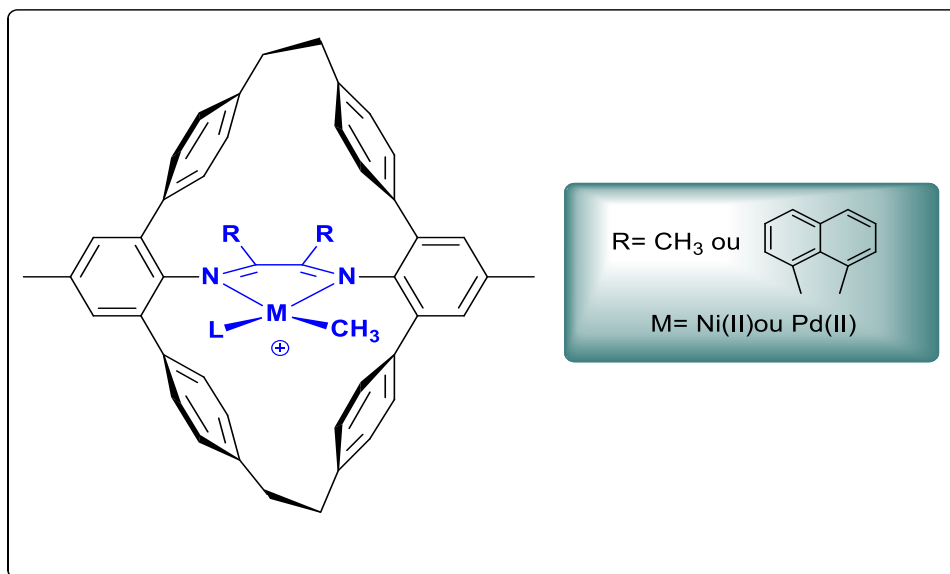


Figura 4: Sistema do tipo Guan com metal encriptado (sem fluxionalidade).

As características estereo-eletrônicas exibidas por este catalisador proporcionaram o seu bom desempenho e robustez; com isso, este complexo apresentou capacidade de produzir cadeias poliméricas de altas massas molares ($300.000 \text{ g.mol}^{-1}$) sob altas temperaturas, fato não observado no catalisador de Brookhart discutido anteriormente.

Assim, a combinação do ligante ciclofânico α -diimínico com metais mais à direita da tabela periódica constituiu um marco para a catálise na produção de olefinas, abrindo novas possibilidades de modelagem/*design* de ligantes^{8, 12, 13}.

No próximo tópico, serão abordados alguns pontos acerca da natureza das interações agósticas, suas manifestações e seus reflexos sobre a mecanística de síntese de polímeros.

2.3 Natureza da interação agóstica e a posição relativa da interação.

Acreditava-se que fragmentos C–H não apresentavam nenhum tipo de influência no que diz respeito ao mecanismo de etapas reacionais em que compostos organometálicos atuavam como catalisadores, se comportando de maneira inerte¹⁶.

Porém, na utilização de técnicas como a difração de raios x na determinação da estrutura de complexos como $(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)\text{TiEtCl}_3$ ¹⁷ foi constatado que alguns parâmetros estruturais dos fragmentos C–H em relação ao Ti, associados a uma distância muito curta entre o hidrogênio do fragmento e o centro metálico, impulsionaram um olhar mais detalhado sobre esse tipo de fenômeno, sendo cunhado assim o termo “ligação agóstica” por

Brookhart e Green para descrever interações de natureza 3-centros-2-elétrons estabelecidas entre os fragmentos C–H de certos grupos ligantes e o centro metálico¹⁸.

Interações entre o metal e o ligante, de natureza 3-centros-4-elétrons, como ligações de hidrogênio, são classificadas como interações *anagósticas* e apresentam algumas propriedades estruturais e espectroscópicas um pouco distintas¹⁸: Interações agósticas apresentam comprimento de ligação entre o metal e o hidrogênio de 1,8 Å a 2,3 Å, ângulos do fragmento M–H–C que variam entre 90° e 140° e deslocamento químico de campo alto, enquanto interações anagósticas apresentam comprimento de ligação entre o metal e o hidrogênio de 2,3 Å a 2,9 Å, ângulos do fragmento M–H–C que variam entre 110° e 170° e deslocamento químico de campo baixo¹⁸⁻¹⁹.

As interações agósticas envolvem a transferência de densidade eletrônica da ligação C–H para um centro metálico que possua configuração eletrônica menor ou igual a 16 elétrons²⁰. Essas interações desempenham um papel de destaque no que concerne, tanto a inserção de olefinas em catalisadores organometálicos para polimerização das mesmas, quanto no controle da estereoquímica de polímeros produzidos na propagação de cadeias via coordenação/inserção.

Para se ter uma melhor ideia da maneira como as agósticas se inserem dentro do âmbito da polimerização de olefinas via catalisadores Ziegler-Natta, é necessário compreender como se dá o processo de polimerização. Uma proposta simplificada para esse mecanismo, via coordenação/inserção, foi sugerida em 1964 por Cossee²¹ (Figura 5).

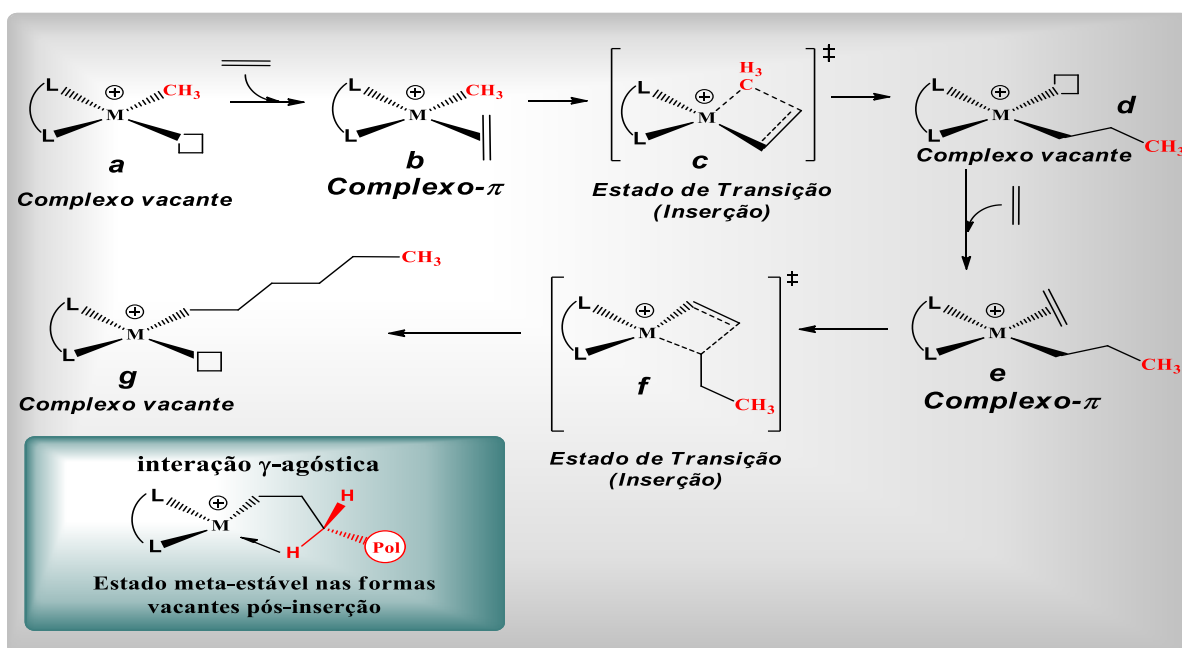


Figura 5: Mecanismo de polimerização mostrando as etapas de coordenação da olefina no sítio vacante do metal e posterior inserção da olefina na ligação M–C.

Neste modelo simplificado, é possível notar o mecanismo concertado de captura/coordenação e inserção da olefina na ligação M–C. Tempos depois, com novas observações, Brookhart, Green e Rooney^{5, 22} sugeriram que, entre os passos de inserção e coordenação de uma nova olefina, o sistema complexo vacante era estabilizado, eletronicamente, por uma transferência de densidade eletrônica do fragmento C–H γ , como mostrado na Figura 5 (interação γ -agóstica).

Existem, formalmente, 3 tipos de interações agósticas – α , β e γ – (Figura 6) sendo as três primeiras manifestações comuns observadas e descritas em processos de polimerização Ziegler-Natta^{18, 23, 24}.

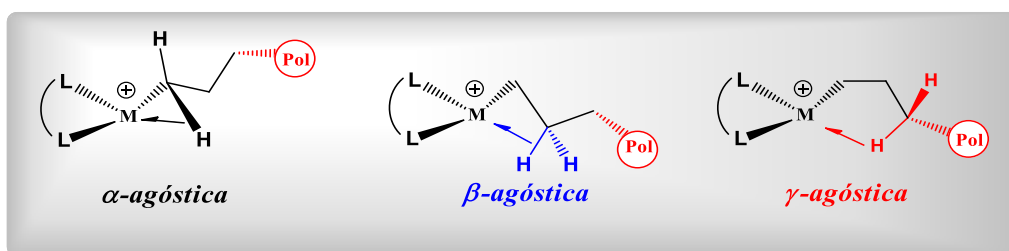


Figura 6: Representação das interações α , β e γ -agósticas.

O método usado com maior frequência para determinar interações α -agósticas em estados de transição envolvidos na inserção de olefinas é marcação isotópica e estereoquímica, proposta pioneiramente por Grubbs e colaboradores³⁰.

Nestes contextos, destacaram-se os trabalhos realizados por Bercaw e colaboradores, que mostraram que o sistema $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2]\text{Sc}(\text{PMe}_3)\text{H}$ era capaz de catalisar a hidrociclicização 1,6-dideutério-1,5-hexadieno, produzindo numa razão 1,23:1,00 dos produtos *trans* e *cis*^{21b, 25}.

As interações β -agósticas manifestam-se, fortemente, em intermediários formados na inserção migratória de olefinas em reações envolvendo metais de transição mais à direita na classificação periódica de complexos quadrados planares em catalisadores *single-site*, por um mecanismo conhecido como “*chain walking*” (Figura 7), em que a origem das ramificações situa-se no fato de que, ao longo da cadeia do polímero ocorre o deslocamento do sítio ativo do centro metálico²⁶.

Estas espécies passam por um rápido crescimento da cadeia polimérica (via β -eliminação), e também no mecanismo de terminação da reação de polimerização do tipo β -eliminação com formação de hidreto¹⁸.

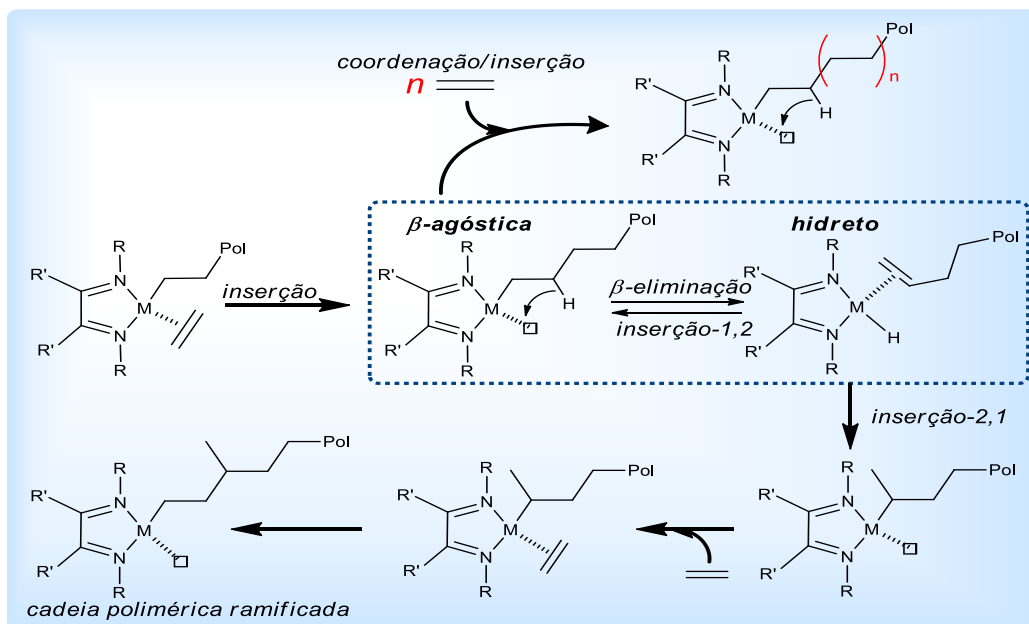


Figura 7: chain walking de olefinas com formação de intermediários β -agósticos.

As interações γ -agósticas são estabelecidas em catalisadores no seu estado de repouso – não ativado – e em espécies formadas após a inserção de olefinas em uma sistema α -agóstico²² (ver a figura 5), sendo estas interações responsáveis por promoverem impedimentos relacionados à inversão do metal, permitindo a polimerização sindiotática de propileno^{21b}.

3 BREVE INTRODUÇÃO AOS MÉTODOS TEÓRICOS DE ANÁLISE DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

Desde a o início do século passado, entende-se que a mecânica quântica é a melhor alternativa para descrever o comportamento eletrônico de átomos e moléculas, sendo que, o principal ente envolvido nesse contexto é a função de onda $[\Psi(r, R)]$, em especial a função de onda eletrônica. Esta função descreve de forma completa todo o sistema, e cada sistema apresenta uma função de onda específica que o caracteriza, porém, encontrar a função que preencha a esses requisitos não é trivial.

Dentre as mais variadas maneiras desenvolvidas de se estruturar e formular a teoria quântica, a proposta trazida por Schrödinger²⁷ é uma das mais aceitas e utilizadas na descrição de sistemas químicos, de modo que, através da resolução da equação de Schrödinger (1), pode-

se obter todas as informações presentes num sistema^{27a}. Esta equação, na sua forma independente do tempo²⁸, pode ser escrita como:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1)$$

em que \hat{H} é o operador hamiltoniano e fornece a energia do sistema de interesse, $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é a função de onda, sendo E a energia total do mesmo. Considerando o átomo de hidrogênio, o mais simples encontrado na natureza, esta equação apresenta uma solução analítica exata, uma vez que este possui apenas um único elétron. Porém, em sistemas polieletrônicos, o operador \hat{H} assume uma estrutura matemática robusta.

Tomando como base um sistema formado por dois núcleos e dois elétrons (Figura 8), esse operador pode ser dado, em unidade atômica, pela equação 2:

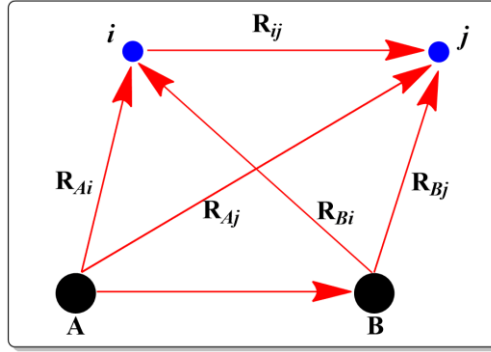


Figura 8: Representação esquemática de um sistema composto por dois núcleos e dois elétrons.

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

sendo que as letras A e B referem-se aos centros atômicos, M_n a quantidade de núcleos, M_A é a massa nuclear de A , N_e é o número de elétrons, Z representa os números atômicos, R_{Ai} a distância entre o núcleo A e o elétron i , R_{ij} a distância entre os elétrons i e j sendo R_{AB} a distância entre os núcleos de A e B .

Ainda em relação a equação 2, o primeiro termo descreve as energias cinéticas dos elétrons e o segundo termo as energias cinéticas dos núcleos; os termos restantes dizem respeito as energias potenciais da interação elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente.

Analisando a estrutura do operador hamiltoniano descrito, em virtude da conexão existente entre o movimento dos núcleos e dos elétrons, surge uma dificuldade considerável na proposição de uma solução favorável para a equação de Schrödinger, sendo que uma alternativa para resolver essa dificuldade seria o desacoplamento do movimento nuclear do eletrônico.

Uma opção para solucionar tal problema é a aproximação de Born-Oppenheimer que, partindo da ideia de que a massa do núcleo é muito maior que a do elétron, considera que o movimento associado aos núcleos atômicos, quando comparado ao movimento eletrônico, é desprezível²⁹ permitindo o desacoplamento desses movimentos. Desta feita, a função de onda pode ser representada por uma parte eletrônica e outra nuclear.

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r})\phi(\mathbf{R}) \quad (3)$$

Considerando um sistema molecular (que contém muitos elétrons), a resolução da parcela eletrônica contida na equação de Schrödinger torna intangível, não podendo ser resolvida analiticamente, em detrimento da complexidade matemática deste termo.

A partir dessa problemática foi que surgiram, como alternativa para solução dos mesmos, os métodos computacionais que serão descritos a diante.

3.1 Método Hartree-Fock (HF)

Em 1928, Hartree dissertou que seria possível resolver a parcela eletrônica total, considerando que a parte eletrônica fosse decomposta num produto de funções de onda monoelétrônicas^{28, 30} $\psi(i)$ (4), nascendo assim, com esse pensamento, a ideia de que os elétrons seriam totalmente independentes um em relação ao outro (produto de Hartree):

$$\Psi(r_1, r_2, r_3...N) = \psi(r_1)\psi(r_2)\psi(r_3)... \psi(N) \quad (4)$$

Com base nesta descrição, a equação de Schrödinger assumiria a seguinte formulação matemática:

$$[\hat{T}_i + \hat{V}_i(ee) + \hat{V}_{ni}]\psi(i) = \varepsilon_i\psi(i) \quad (5)$$

ou seja, escrita dessa maneira, a equação para a solução de um sistema multieletrônico apresentar-se-ia na forma de um conjunto de componentes monoelétrônicos $\psi(i)$, o que geraria

n equações como a eq. 5, em que os termos dentro dos colchetes dizem respeito ao operador de energia cinética do i -ésimo elétron, ao operador de repulsão eletrônica e ao operador da interação núcleo-elétron, de tal modo que a energia total (eletrônica) seria o somatório das energias monoelétrônicas.

Hartree deduziu também uma forma aceitável que pudesse ser usada para descrever a repulsão eletrônica do sistema, representada pela equação 6:

$$\hat{V}_i(ee) = \sum_{i \neq j} \int \frac{\psi_i \psi_j}{r_{ij}} d\tau_j \quad (6)$$

Nesta formulação, Hartree considerou que $\hat{V}_i(ee)$ poderia ser descrito como um somatório das interações elétron-elétron e um campo médio gerado pelo elétron j .

Na prática, essa aproximação imposta por Hartree não trazia resultados muito convincentes, devido ao fato de não levar em conta princípios como, a indistinguibilidade dos elétrons e a anti-simetria da função de onda.

Em outras palavras, do ponto de vista do princípio da exclusão de Pauli, que diz que partículas fermiônicas (spin fracionário) devem ser representadas por funções antissimétricas quanto a troca de coordenadas, dois elétrons descritos pela função orbital (3 números quânticos iguais) devem apresentar funções de spin diferentes³⁰.

Uma proposta matemática para resolver esse impasse foi apresentada por Fock e Slater, 2 anos depois do trabalho desenvolvido por Hartree, empregado o Princípio da Exclusão de Pauli. Para cumprir as exigências desse Princípio, a função de onda eletrônica poderia ser escrita na forma de um determinante, descrito pela equação 7³¹:

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2} \dots \mathbf{N}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\mathbf{1}) & \dots & \psi_N(\mathbf{1}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{N}) & \dots & \psi_N(\mathbf{N}) \end{bmatrix} \quad (7)$$

em que o termo $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ é usado como fator de normalização da função. Cada linha representa um elétron e cada coluna representa um orbital, e ψ_1 são as funções das coordenadas espaciais e de spin de um elétron.

O fato de o HF se basear na vertente de que a função de onda global é a combinação de funções de onda monoelétrônicas, permite definir um operador chamado operador de Fock

\hat{f} , que opera cada função de onda monoelétrica de cada elétron de forma independente. Esta observação pode ser expressa na forma de uma equação conhecida como equação de Hartree-Fock^{30, 32} (equação de autovalores para spin-orbitais moleculares, equação 8).

$$\hat{f}(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = E_i\psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (8)$$

O operador de Fock é descrito matematicamente como:

$$\hat{f}(\mathbf{r}_1) = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \sum_{b=1}^N \hat{J}_b(\mathbf{r}_1) - \hat{K}_b(\mathbf{r}_1) \quad (9)$$

em que o primeiro termo, chamado de operador de caroço, representa o que seria a hipótese de o elétron estar sozinho na molécula e, então, ele considera apenas a energia cinética do elétron e a atração desse elétron pelo núcleo, assumindo a seguinte forma matemática:

$$\hat{h}_{(r_1)} = -\frac{\hbar}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_{Ai}} + \frac{1}{r_{Bi}}\right) \quad (10)$$

O segundo termo é o operador da interação de Coulomb média, que quando opera a função de onda fornece a integral de Coulomb, podendo ser escrito como:

$$\hat{J}_b(\mathbf{r}_1) = \int |\psi_b(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \quad (11)$$

Este operador considera que um elétron interage de forma geral com a nuvem eletrônica global, o que faz com que esta seja uma aproximação bastante rigorosa.

O terceiro termo é chamado operador da interação troca. Esta interação não apresenta um correlativo macroscópico, sendo uma interação meramente quântica, relacionada com a anti-simetria. O operador da interação de troca pode ser descrito pela equação que nos fornece a integral de troca:

$$\hat{K}_b(\mathbf{r}_1) = \int \psi_b^*(x_2)\psi_a(x_2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \quad (12)$$

Para se chegar a uma resolução favorável das equações do método HF deve-se fazer uso de um método chamado de Campo Auto-Consistente de Hartree-Fock (HF-SCF)³³. Nesse método, as equações são resolvidas a partir de uma função de onda inicial que irá entrar no cálculo sendo que, uma vez no cálculo, após algumas etapas, obtém-se uma nova função melhorada, que fornece a energia do sistema.

O HF apresenta dois tipos de abordagens: o Restrito (RHF) faz a descrição de um sistema com mesmo orbital de espaço para spins α e β , e o não restrito (UHF), que faz a caracterização de um sistema que possui diferentes orbitais de espaço para cada spin.

Em outras palavras, essas duas abordagens fazem referência ao fato de, tanto as moléculas quanto os átomos apresentarem camadas completas ou incompletas. Em regra, para sistemas que possuem camadas completas, far-se-á uso da abordagem RHF, em caso de camada incompleta, usa-se o UHF. As seguintes equações descrevem, respectivamente, as energias dos métodos UHF e RHF:

$$E_{\text{UHF}} = \sum_{a=1}^{oc} \hat{h}_{aa} + \frac{1}{2} \sum_{b=1}^{oc} \hat{J}_{ab} - \hat{K}_{ab} \quad (13)$$

$$E_{\text{RHF}} = 2 \sum_{a=1}^{odc} \hat{h}_{aa} + \sum_{b=1}^{odc} 2\hat{J}_{ab} - \hat{K}_{ab} \quad (14)$$

sendo que o índice *oc* diz respeito aos orbitais ocupados e *odc* diz respeito aos orbitais duplamente ocupados.

Este método, juntamente com seu *roll* de equações, tornou-se bem conhecido por apresentar boa qualidade em relação aos resultados conseguidos para propriedades atômicas e certas propriedades moleculares, porém, limitações computacionais inviabilizavam a obtenção de resultados numéricos para moléculas, sendo estes obtidos apenas para átomos.

Então, no intuito de empregar esse procedimento em moléculas, Roothaan em 1951³⁴ propõe uma forma alternativa de resolver esse problema, escrevendo a função de onda como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), onde cada orbital atômico (ψ_j), nesse contexto, será chamado de “base”, tendo sua origem na proposta de combinações lineares das funções de onda atômicas para produzir funções de onda moleculares (orbitais) proposto por Lennard Jones em 1929³⁵.

A equação que descreve esse modelo pode ser expressa como:

$$\psi_m(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N c_{jm} \psi_j(\mathbf{r}) \quad (15)$$

em que o termo c_{jm} é conhecido como coeficiente e refere-se ao peso com que cada orbital participa da combinação, apresentando valores variáveis e dependentes de cada orbital, N informa o número de funções do conjunto.

Para que as ideias de Roothaan sejam trabalhadas no método HF, deve-se considerar agora o HF na forma matricial, sendo que esta expressão assume a seguinte forma:

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \mathbf{S}\mathbf{c}\epsilon \quad (16)$$

em que \mathbf{F} é a matriz de Fock, em que cada elemento dessa matriz é um operador de Fock que opera em um orbital atômico individual, o termo \mathbf{S} é a matriz de sobreposição, sendo cada elemento a integral de sobreposição de um orbital atômico, o termo \mathbf{c} fornece a matriz dos coeficientes que apresenta o conjunto de coeficientes que entram na combinação linear para um determinado orbital e o termo ϵ é a matriz de energia, em que a energia de cada orbital é um elemento da diagonal principal desta.

O método HF apresenta alguns pontos negativos que, de certo modo, motivaram o desenvolvimento de métodos mais eficazes usados hoje em química computacional que serão discutidos adiante. Dentre esses pontos, destaca-se o fato de este método não considerar efeitos de correlação dinâmica, uma vez que este não considera a interação instantânea de um elétron em relação ao outro, e sim, a interação de um elétron com um campo médio gerado pelos demais elétrons do sistema³⁶. Outro impasse diz respeito ao fato de a expansão dos orbitais moleculares se dar por meio de um conjunto de bases finito, o que gera uma imprecisão no cálculo.

3.2 Métodos pós Hartree-Fock

Os métodos pós HF foram desenvolvidos na tentativa de resolver o problema relacionado a correlação elétron-elétron^{37,36}. Esses métodos não se restringem apenas a moléculas pequenas, podendo ser usados para sistemas maiores, com a problemática do elevado custo computacional. Para não fugir do escopo deste trabalho, serão abordados apenas os métodos relacionados a Teoria da Perturbação.

Os métodos baseados na Teoria da Perturbação (MP) ou teoria dos muitos corpos ou muitos elétrons (MBPT)³⁸, proposto em 1934 por Møller e Plesset³⁷, considera que o operador hamiltoniano que descreve o sistema deve ser escrito como sendo o Hamiltoniano referência (do método HF) mais uma pequena perturbação V , dado pela equação 17:

$$H = H_0 + \lambda V \quad (17)$$

em que λ é um parâmetro facilitador no ordenamento das correções de energia e na função de onda³⁶ (constante arbitrária), sendo que V (equação 19) é a diferença entre o operador hamiltoniano do método HF e o operador H_0 (chamado de hamiltoniano não-perturbado), que apresenta a seguinte notação:

$$H_0 = \sum_a f(\mathbf{r}_1) = \sum_a \left\{ h(\mathbf{r}_1) + \sum_b [J_b(\mathbf{r}_1) - K_b(\mathbf{r}_1)] \right\} \quad (18)$$

$$V = H - H_0 = \sum_a \left\{ \sum_{b>a} \frac{1}{r_{ab}} - \sum_c [J_c(\mathbf{r}_1) - K_c(\mathbf{r}_1)] \right\} \quad (19)$$

em que o primeiro termo de V fornece exatamente a interação elétron-elétron, o segundo termo contabiliza esta interação duplamente como uma média, logo, V fornece de forma detalhada a descrição individual das interações entre os elétrons³⁶.

De acordo com a descrição dada pela definição matemática do operador de Fock (equação 9) pode-se afirmar que o parâmetro $|\Phi_0\rangle$ é auto função de H_0 , onde o autovalor $E_0^{(0)}$ é dado pelas somas das energias orbitais ϵ_a :

$$E_0^{(0)} = \sum_a \epsilon_a \quad (20)$$

Com base na teoria de Rayleigh-Schrödinger (RSPT) – base para as formulações das teorias de perturbação –, a definição da correção de primeira ordem para a energia $E_0^{(1)}$ pode ser escrita como:

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | (H - H_0) | \Phi_0 \rangle \quad (21)$$

A partir das regras de Condon-Slater³⁹ para o operador de uma (equação 22) e o operador de duas partículas (equação 23), considerando a perturbação V , temos as equações 24 e 25:

$$O_1 = \sum_a \left\{ \sum_c [J_c(r_1) - K_c(r_1)] \right\} \quad (22)$$

$$O_2 = \sum_a \sum_{b>a} \frac{1}{r_{ab}} \quad (23)$$

$$\langle \Phi_0 | O_1 | \Phi_0 \rangle = \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle \quad (24)$$

$$\langle \Phi_0 | O_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle \quad (25)$$

Logo, uma correção de primeira ordem e a energia do estado fundamental E_0 corrigida, considerando a primeira ordem, terão as seguintes formulações expostas nas equações 26 e 27, respectivamente:

$$E_0^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle \quad (26)$$

$$E_0 = \sum_a \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle \quad (27)$$

Ao analisar a correção de primeira ordem, nota-se que a energia obtida é similar àquela conseguida por meio do HF, logo, a energia de correlação é considerada, somente, a partir do instante em que se aplica uma correção de segunda ordem, e pode ser dada pela seguinte expressão:

$$E_0^{(2)} = \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{|\langle \Phi_0 | V | \Phi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_{ab}^{rs}} \quad (27)$$

De acordo com a descrição, para a energia de segunda ordem, proposta por Brandow⁴⁰, assumindo que $a < b$ e $r < s$ evitam o acréscimo da mesma substituição mais de uma vez, e ainda, considerando que os termos $a = b$ e $r = s$ como sendo nulos, pode-se incluir o fator 0,5, como forma de relaxação para cada uma das restrições $a < b$ e $r < s$, onde obtém-se³⁶:

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{a,b} \sum_{r,s} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (28)$$

Esse formalismo usado na descrição da correção de segunda ordem é conhecido como Teoria da Perturbação de Møller e Plesset de segunda ordem (MP2). Pode-se, também, obter a energia de correlação usando a teoria da perturbação de ordens mais altas, em que a cada correção que é feita no Hamiltoniano perturbado a classificação é alterada (MP3, MP4, entre outras).

3.3 Teoria do Funcional da Densidade – DFT

Esta teoria utiliza, como fundamento básico de sua composição, a densidade eletrônica $\rho(r)$, para obter a energia eletrônica do sistema de interesse, diferentemente do método HF que utiliza para isso a função de onda, sendo que $\rho(r)$ é uma função dependente apenas de 3 coordenadas espaciais.

O uso desta teoria fornece algumas vantagens relevantes quando comparadas com o HF, das quais pode-se citar: melhores correlações entre os dados teóricos/experimentais^{30, 41}, além de que, o hamiltoniano na DFT, em sua matemática, leva em consideração a parcela que diz respeito à energia de correlação eletrônica, o que diminui a quantidade de aproximações que estão inseridas na fundamentação do HF, principalmente no tocante à sistemas com mais elétrons.

As bases conceituais relacionadas à DFT encontram-se nos trabalhos propostos por Hohenberg⁴² e Kohn^{43,44,45}, onde ambos descrevem as ideias básicas deste, em forma de teoremas.

O primeiro diz que, toda a energia do sistema pode ser escrita em função do funcional universal F e do potencial externo $v(r)$ que é exercido pelos núcleos dos átomos, sendo este potencial funcional da densidade eletrônica. Com F independente de $v(r)$, pode-se representar este postulado, matematicamente, da seguinte maneira:

$$E_0 = E_v[\rho] + \int v(r) \rho(r) dr \quad (29)$$

em que $E_v[\rho]$ é o funcional de energia. Desta forma, $\rho(r)$ apresenta como funcionais todas as propriedades relacionadas a função de onda do sistema no estado fundamental (não degenerado). Em suma, uma vez que $\rho(r)$ é capaz de determinar $v(r)$, como consequência, obtém-se, também, o hamiltoniano.

O segundo Teorema considera que, se tomando como referência a densidade eletrônica do estado fundamental, $E_v[\rho]$ é mínimo, admitindo que este encontra-se sob um potencial externo $v(r)$:

$$E_0 = E_v[\rho] = F[\rho] + \int v(r) \rho(r) dr \leq E_v[\rho'] = F[\rho'] + \int v(r) \rho'(r) dr \quad (30)$$

Em outras palavras, pode-se dizer que a densidade eletrônica do estado fundamental é capaz de minimizar a energia do sistema.

Tendo feito a análise a respeito dos teoremas referidos acima, é possível notar que eles não definem como seria possível chegar à densidade eletrônica do estado fundamental, ponto central desta metodologia.

A definição matemática da densidade eletrônica (equação 31), leva em consideração uma observável chamada de orbital de Kohn-Sham, $\psi_i^{KS}(r)$ ^{36,30}:

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2 = \rho_o(\mathbf{r}) \quad (31)$$

O procedimento para encontrar $\psi_i^{KS}(r)$ [orbitais de Kohn-Sham (KS)] pode ser escrito definindo-se um conjunto de equações monoelétrônicas, que assumem a forma apresentada na equação 32:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{KS}\right)\psi_i^{KS} = \varepsilon_i\psi_i^{KS} \quad (32)$$

sendo $-\frac{\nabla^2}{2}$ a energia cinética, V_{KS} é o potencial de Kohn-Sham^{46,47} (funcional da densidade).

V_{KS} possui a seguinte formulação:

$$V_{KS}[\rho(\mathbf{r})] = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{HF}[\rho(\mathbf{r})] + V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (33)$$

sendo V_{ext} o potencial de atração entre o núcleo e os elétrons, V_{HF} o potencial de Hartree e V_{XC} o potencial de troca-correlação, descritos nas equações 34, 35 e 36, respectivamente:

$$V_{ext} = \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_{Ai}} \quad (34)$$

$$V_{HF}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} \quad (35)$$

$$V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho} \quad (36)$$

em que o termo E_{XC} que aparece na equação 36 é a energia de troca-correlação^{36,46,45,48}.

Devido ao fato de a forma exata de V_{XC} não ser conhecida, algumas descrições de aproximações foram formuladas para esse funcional. Dentre elas, estão a LDA, *local density approximation*, e a aproximação GGA, *generalized gradient approximation*.

A aproximação LDA, está centrada na hipótese de que, considerando um gás de elétrons homogêneo, assumindo que não haja interação entre eles, a densidade eletrônica, em qualquer ponto, é constante. Desta feita, o termo E_{XC} , tomando por base essa formulação, pode ser escrito como:

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (37)$$

onde ε_{XC} é a energia de troca-correlação associada a cada partícula do gás de elétrons. Essa energia pode ser escrita da seguinte forma:

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C \quad (38)$$

onde o primeiro termo é o de troca e o segundo de correlação, sendo que ε_X apresenta a seguinte estrutura matemática:

$$\varepsilon_X(\rho) = -\frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \rho(r) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (39)$$

Em relação ao parâmetro ε_C , certos valores só são conhecidos via cálculo usando o Monte Carlo Quântico, sendo assim, em regra, não se pode obtê-lo de forma analítica. Alguns trabalhos, na literatura^{49,49b,49c,50}, trazem diversas abordagens de aproximações para tal termo^{29a,44}.

A segunda aproximação, conhecida como GGA, traz como notação matemática, para a energia de troca-correlação, a seguinte expressão:

$$E_{XC}^{GGA} = -\frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) F(s) dr \quad (40)$$

Matematicamente, a aproximação GGA pode assumir a mesma forma que a do tipo LDA, considerando que $F(s)$ é igual a 1.

A escolha do funcional que será usado deve levar em consideração, dentre outros fatores, a natureza do sistema de estudo. Perdew⁵¹ e Becke⁵² apresentam, em seus trabalhos, descrições concisas a respeito dos funcionais de troca, sendo os mais conhecidos. Já os funcionais de correlação de maior relevância estão descritos dos trabalhos de Lee, Yang, Parr⁵³ e Perdew³⁶. É importante ressaltar que, na atualidade, existem muitos funcionais a disposição para uso, onde, é de responsabilidade do pesquisador, levando em consideração os dados experimentais que se deseja simular ou reproduzir, testar e escolher o funcional mais adequado para tal situação.

3.4 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM)

A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM – *Quantum Theory of Atoms in Molecules*), criada por Bader, foi um marco na análise de sistemas moleculares do ponto de vista de ligações químicas e interações intermoleculares, voltados a compreensão das

propriedades eletrônicas dos mesmos, em que esta fornece, de maneira prática, uma descrição quântica a respeito do comportamento das entidades atômicas existentes numa molécula⁵⁴.

Considerando que todas as propriedades relacionadas a um sistema são atribuídas à distribuição da densidade eletrônica $\rho(r)$, esta teoria apresenta, como um de seus pilares, fazer o uso da densidade eletrônica no intuito de se obter informações a respeito da possível estrutura e topologia de uma molécula.^{54b, 55}

A QTAIM aborda, de uma forma diferente, o que seria um átomo e atribui a ideia de que átomo é o conjunto de trajetórias do gradiente da densidade ($\nabla\rho$) e das superfícies (domínios) geradas quando um atrator (núcleos atômicos) interage com os elétrons existentes no sistema; onde a densidade apresenta valor máximo em relação aos atratores e sofre um substancial decréscimo em regiões mais distantes dos mesmos.

Uma vez assumindo de que os átomos são como sistemas de camada aberta e se fazendo restrições nas condições de contorno na superfície molecular S (o que significa dizer que as trajetórias descritas pelo vetor gradiente se encerram num atrator), implica que o fluxo de densidade de carga é nulo em qualquer ponto desta superfície, satisfazendo a equação 41, proposta por Bader⁵⁶, em que $n(r_s)$ é o vetor normal em relação a superfície interatômica S:

$$\nabla\rho(r_s) \cdot n(r_s) = 0 \quad (41)$$

A QTAIM também descreve as ligações químicas, sendo esta descrição em função das trajetórias do $\nabla\rho$, que se originam no chamado ponto crítico (BCP – *Bond Critical Point*) que é a região situada entre dois atratores⁵⁷.

Quando duas trajetórias do gradiente de densidade em direção aos atratores são formadas, a partir de um único BCP, estas são chamadas de Linhas Interatômicas (IL - *Interatomic Lines*) ou caminho de ligação (BP - *Bond Path*), ou seja, quando algum BP interconecta dois núcleos, admite-se que estes formam, então, uma ligação química, sendo que o responsável pela localização dos BCP é o Laplaciano da densidade ($\nabla^2\rho$), descrito pela Equação 42⁵⁸:

$$\nabla^2\rho = \left(\frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \right) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (42)$$

em que $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ são autovetores de $\nabla^2\rho$ obtidos a partir da diagonalização da matriz Hessiana. Os resultados numéricos dos autovetores λ_1, λ_2 e λ_3 fornecem, além do BCP, outros

pontos críticos, tais como os atratores nucleares (NA – *Nuclear Attractor*) e ponto crítico de anel (RCP – *Ring Critical Point*), onde a soma dos autovalores recebe o nome de *assinatura* (σ). Para o BCP, σ assume valor igual a -1 (-1-1+1), para o NA valor igual a -3 (-1-1-1) e para o RCP valor igual a +1 (-1+1+1), sendo o ranking (ω), para esses exemplos, igual a 3 (ranking está associado a quantidade de λ existentes)^{54a, 59}.

Além disso, o sinal do Laplaciano $\nabla^2\rho$ tem a propriedade de informar a região de concentração de densidade eletrônica em uma zona de ligação em questão, posto que, se $\nabla^2\rho < 0$, isso implica que a ρ se acumula no BCP ao passo que se $\nabla^2\rho > 0$, a ρ se concentra nos atratores⁶⁰. Toda essa interpretação pode ser justificada com base no teorema virial da densidade eletrônica total:

$$\nabla^2\rho = 2K + U \quad (43)$$

em que pode-se dizer que as energias cinética e potencial (K e U) se relacionam com depressões e concentrações de ρ , respectivamente. $\nabla^2\rho > 0$ (K) caracteriza interações intermoleculares ao passo que, $\nabla^2\rho < 0$ indica que se trata de ligações covalentes de natureza π ou σ ⁶¹.

Outro fator de suma importância na Teoria Quântica de Átomos em Moléculas, no que diz respeito a determinação da estabilidade e natureza da ligação química, é a elipicidade (ϵ), e através dos valores de ϵ , é possível determinar se uma ligação covalente é de natureza π ou não. Por exemplo, quando o valor de λ_1 (orientado perpendicularmente ao eixo internuclear) é alto, a ligação assume caráter π mas, se $\lambda_1 = \lambda_2$ (λ_2 também orientado perpendicularmente ao eixo internuclear) implica numa ligação de natureza σ ⁶². A elipticidade (ϵ) é expressa pela seguinte Equação 44:

$$\epsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (44)$$

em que ϵ assume um valor maior que zero sempre que $\lambda_1 < \lambda_2 < 0$ e $\lambda_3 > 0$ ^{34, 63}.

Devido à versatilidade associada a QTAIM, essa se mostra uma poderosa ferramenta na descrição da estrutura das moléculas e na determinação da essência da ligação química existente entre os núcleos atômicos, afim de se obter todas as propriedades inerentes aos sistemas de estudo.

3.5 Orbitais Naturais de Ligação (NBO)

A ideia dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO – *Natural Bond Orbitals*) surgiu na década de 1950 com P. O. Löwdin⁶⁴, trazendo em sua concepção uma forma de se analisar, com base nas funções de onda poliatômicas, efeitos intrínsecos à ligação covalente em si; além de abordar efeitos de hibridização onde, inicialmente, considera-se que os orbitais naturais (máxima ocupação) são autovalores de θ_i da matriz de densidade reduzida de primeira ordem (\hat{C})⁶⁴⁻⁶⁵:

$$\hat{C} \theta_i = n_i \theta_i \quad (45)$$

em que n_i é o número que descreve a ocupação dos orbitais, cujo os valores estão sempre entre 0 e 2.

Em muitos casos, os resultados obtidos através dos NBOs podem fornecer estruturas de orbitais que aparentemente fogem completamente dos padrões esperados do ponto de vista geométrico, uma vez que a construção destes é independente das funções de base, por trabalhar diretamente com \hat{C} . Entretanto, a análise dos resultados NBOs fornece, de forma didática, uma possível representação da estrutura de Lewis esperada, apresentando a localização da densidade eletrônica entre os átomos existentes num fragmento de ligação em estudo numa molécula^{65b, 66}.

A abordagem trazida por essa teoria relacionada aos orbitais naturais ligantes σ_{AB} (doador) e antiligantes σ_{AB}^* (acceptor) é similar ao já visto anteriormente, partindo da ideia da combinação linear dos orbitais híbridos ortogonais (h_A e h_B) com seus respectivos níveis de participação dados pelos coeficientes c_A e c_B ^{65b, 66}:

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (46)$$

$$\sigma_{AB}^* = c_A h_A + c_B h_B \quad (47)$$

Os NBOs são considerados como resultantes de uma série de transformações de um conjunto de funções bases^{65b} como os orbitais atômicos (AOs), orbitais naturais atômicos (NAOs), orbitais naturais híbridos (NHOs), orbitais naturais de ligação (NBO), orbitais moleculares localizados (NLMOs) e orbitais moleculares (MOs), de forma que pode-se escrever a seguinte sequência:

AOs→*NAOs*→*NHOs*→*NBOs*→*NLMOs*→*MOs*

Especificamente, pode-se nominar os orbitais naturais de ligação com base em sua natureza quanto a presença de elétrons ou em relação à sua localização: NBOs ligantes são chamados de BD, os antiligantes de BD*, os não ligantes de LP, NBOs internos ou de caroço são conhecidos como CR e os virtuais são chamados de Rydberg (Ry).

Um conceito muito importante dentro dessa temática é a energia de deslocalização, que é dada pela equação 48:

$$\Delta E_{\sigma \rightarrow \sigma^*} = -2 \frac{\langle \sigma | \hat{f} | \sigma^* \rangle}{\epsilon_{\sigma^*} - \epsilon_{\sigma}} \quad (48)$$

Esta energia relaciona-se diretamente com o efeito doador-receptor, sendo \hat{f} o operador de Fock, e ϵ_{σ^*} , ϵ_{σ} são as energias associadas aos orbitais envolvidos na transferência de densidade eletrônica^{65b, 66-67}. Esta energia revela o quanto um par de elétrons é estabilizado durante o estabelecimento de uma interação, quando comparado com seu estado não interagente.

3.6 Índices de Ligação Multicêntrica

Os índices de ligação multicêntrica surgiram como uma proposta alternativa para a compreensão de interações interatômicas que não podiam ser descritas pelo clássico modelo de Lewis que descreve, de forma qualitativamente razoável, interações do tipo 2 centros e 2 elétrons.

Proposta por Wiberg⁶⁸ em 1968, traz em sua essência a ideia de índices de ligação, inicialmente para dois centros atômicos A e B, descrita pela seguinte equação 49:

$$W_{AB} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} (P \times S)_{ab}^2 \quad (49)$$

em que P é a matriz densidade de primeira ordem e S a matriz de sobreposição e **a** e **b** são orbitais localizados nos diferentes centros, sendo que esses índices sempre assumem valores (máximos) positivos que tendem a 1, 2 e 3 para ligações de natureza simples, duplas e triplas, respectivamente⁶⁸. Os valores positivos são associados apenas a índices correspondentes a

interações do tipo 2c-2e, enquanto que, para ligações multicêntricas, estes podem apresentar valores positivos e negativos que são relacionados a ocupação relativa dos orbitais envolvidos, especificamente de elétrons não ligantes⁶⁹.

Na sequência histórica, Armstrong e Perkins no ano de 1973⁷⁰ criaram uma teoria alternativa, tomando por base a matriz densidade obtida pelo método semiempírico CNDO para o cálculo de propriedades eletrônicas, usando o Campo Auto-Consistente na teoria do orbital molecular. Eles comprovaram que os índices aparecem da relação:

$$Tr(\mathbf{P}^2) = 2N \quad (50)$$

sendo N o número de elétrons que pode ser expresso pela seguinte equação:

$$2^{k-1} \sum_A \sum_B \dots \sum_K I_{AB\dots K} = N \quad (51)$$

em que k é um número inteiro e representa o número de centros atômicos e I é o índice de ligação.

Interações do tipo 3c-2e são sistemas multicêntricos em que três núcleos atômicos estão interagindo entre si por meio de dois elétrons, onde a ligação é deslocalizada para os três centros, sendo exemplos desses tipo de sistema o íon H_3^+ ⁷¹ e as interações agósticas (α, β, γ) ^{5, 7b, 8}. O valor dos índices de ligação apresenta uma dependência considerável em relação as bases usadas nos cálculos⁷².

No caso de uma molécula composta por 3 átomos A, B e C, os índices de dois centros podem ser representados como um somatório dos índices de três centros (equação 52) e, os índices tricêntricos apresentam uma relação com os índices de dois centros e a carga em A, como expresso pela equação 53⁶⁹:

$$I_{AC} = \frac{1}{2} (I_{AAC} + I_{ACC} + I_{ABC}) \quad (52)$$

$$I_{AAC} = 2I_{AC}q_A \quad (53)$$

Percebe-se que este modelo é de importância vital na compreensão e entendimento do comportamento relacionado as forças intermoleculares, e interações de natureza 2c-3e, 3c-4e ou interações de tipos superiores, de forma que os valores associados aos índices estão relacionados à força da interação tricêntrica estabelecida.

4 METODOLOGIA – DETALHES COMPUTACIONAIS

4.1 Otimização de Geometria

Todos os cálculos de otimização de geometria e de frequência foram desenvolvidos usando um método combinado de aproximação Mecânica Quântica-Mecânica Molecular (QM/MM) presente na Metodologia ONIOM⁷³. Os átomos tratados com QM e MM estão representados na Figura 8.

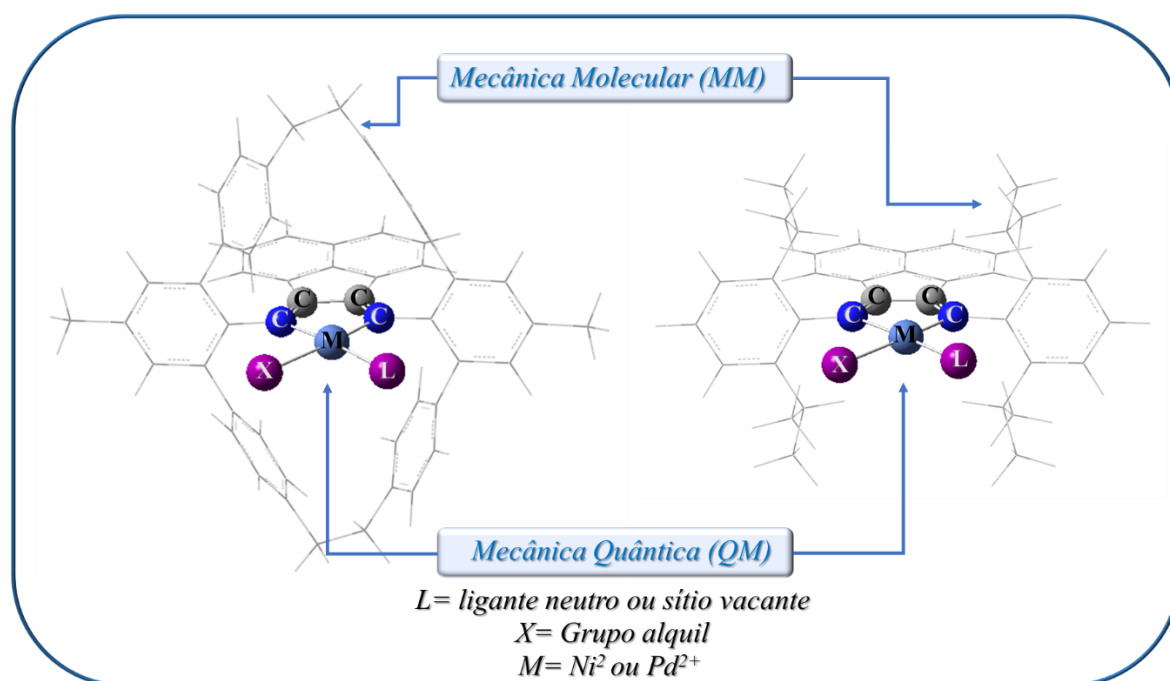


Figura 8: Estruturas dos catalisadores Brookhart e Guan, onde em destaque se encontram as zonas tratadas com aproximações da mecânica molecular e as zonas tratadas com aproximações da mecânica quântica.

Como pode ser visto, a região QM contém o sítio ativo que compreende o centro do metal *M* e a sua esfera de coordenação mais interna, incluindo os grupos frontais (cadeia polimérica em crescimento). O método ONIOM é descrito em detalhes nos trabalhos realizados por Morokuma e Colaboradores⁷³⁻⁷⁴.

Na implementação usada neste trabalho, as energias são obtidas somando a contribuições da região QM (E_{QM}) e uma região externa ($E_{ext.}$), que compreende o ambiente em torno da região QM. A contribuição $E_{ext.}$, é obtida por cálculos de mecânica molecular sobre o sistema real, levando a uma contribuição $E_{MM(real)}$, subtraindo, da mesma, a contribuição dada pelo sistema modelo, $E_{MM(model)}$. Desta forma, as energias podem ser obtidas de acordo com a equação 54:

$$E_{(ONIOM)} = E_{QM} + [E_{MM(real)} - E_{MM(modelo)}] \quad (54)$$

Com a aproximação ONIOM pode-se obter o gradiente de energia e a energia hessiana, permitindo os cálculos de otimização de geometria e frequência. A região QM foi tratada em nível de Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com o funcional híbrido B3LYP e base LANL2DZ⁷⁵. A região MM foi tratada usando o campo de força UFF.

Após esta etapa de otimização, os sistemas foram recalculados via *single point*, considerando somente a parte de alto nível (QM). A metodologia utilização do cálculo *single point* foi baseada na teoria de Perturbação de Segunda Ordem de Møller-Plesset, considerando todos os elétrons do sistema tratado (MP2-*Full*), e base aug-CC-pVTZ⁷⁶. Esta metodologia foi aplicada por fornecer uma boa descrição de estrutura eletrônica, necessária para a compreensão de interações como as agósticas sendo aplicada a cada um dos sistemas.

Todos os sistemas foram investigados sob a ótica da Teoria dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO)⁷⁷ e dos índices multicêntricos⁶⁸ e da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) (evolução da densidade eletrônica). Para a realização dos cálculos, utilizou-se os softwares Gaussian 09⁷⁸ e AIMAll⁷⁹, sendo que algumas ilustrações e imagens foram geradas usando o software ChemCraft e ChemDraw.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como descrito anteriormente, o processo de polimerização de olefinas segue o mecanismo de *chain walking* (Figura 7), onde a morfologia do polímero é determinada, entre outros fatores, pela natureza do centro metálico presente no catalisador. A morfologia também está associada à força da interação agóstica.

Catalisadores do tipo Brookhart geralmente são capazes de produzir 24 pontos de ramificação (com níquel)⁸⁰, enquanto do tipo Guan produzem em média 73 pontos de ramificação (com níquel)^{15b}, mesmo apresentando um maior impedimento estérico em relação ao complexo Brookhart.

A primeira etapa do estudo foi direcionada à investigação acerca da influência do tipo de cadeia (normal ou ramificada) e do centro metálico sobre a intensidade das interações agósticas e, conseqüentemente, da morfologia dos polímeros obtidos pela aplicação desses catalisadores.

A segunda etapa do estudo voltou-se para a análise da influência do tamanho da cadeia sobre a magnitude das interações agósticas. Todos esses parâmetros foram avaliados para que o perfil catalítico associado aos catalisadores em questão fosse elucidado e compreendido de maneira geral.

Para comparações de intensidade, foram verificadas as magnitudes das interações do tipo γ em relação a β agóstica, entre fragmentos do tipo *n*-propil, e também a força das interações β entre fragmentos *n*-propil e *i*-propil.

Neste estudo, a identificação das interações estudadas foi feita em função do ligante, e do centro metálico; por exemplo, a interação γ -agóstica estabelecida pelo fragmento C–H na posição γ da cadeia *n*-propil e o metal, foi chamada de “B4” para o complexo Brookhart e “G4” para a mesma interação no complexo de Guan e assim sucessivamente, sendo que, os números representam as etapas do processo de polimerização para estes sistemas, descritas nas coordenadas de reação apresentadas nas Figuras 9, 10 e 11.

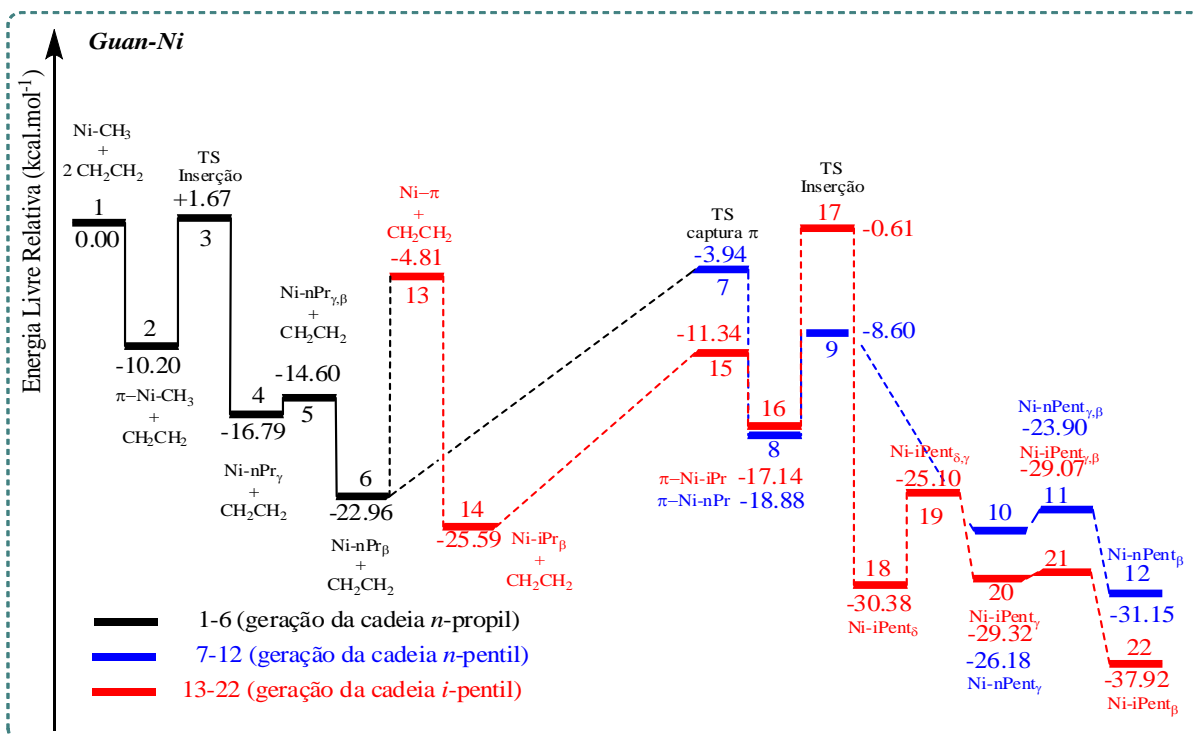


Figura 9: Coordenada de reação para o estágio inicial do processo de polimerização do etileno, bem como mecanismo *chain walking*, envolvendo o catalisador de Guan, contendo níquel como centro metálico.

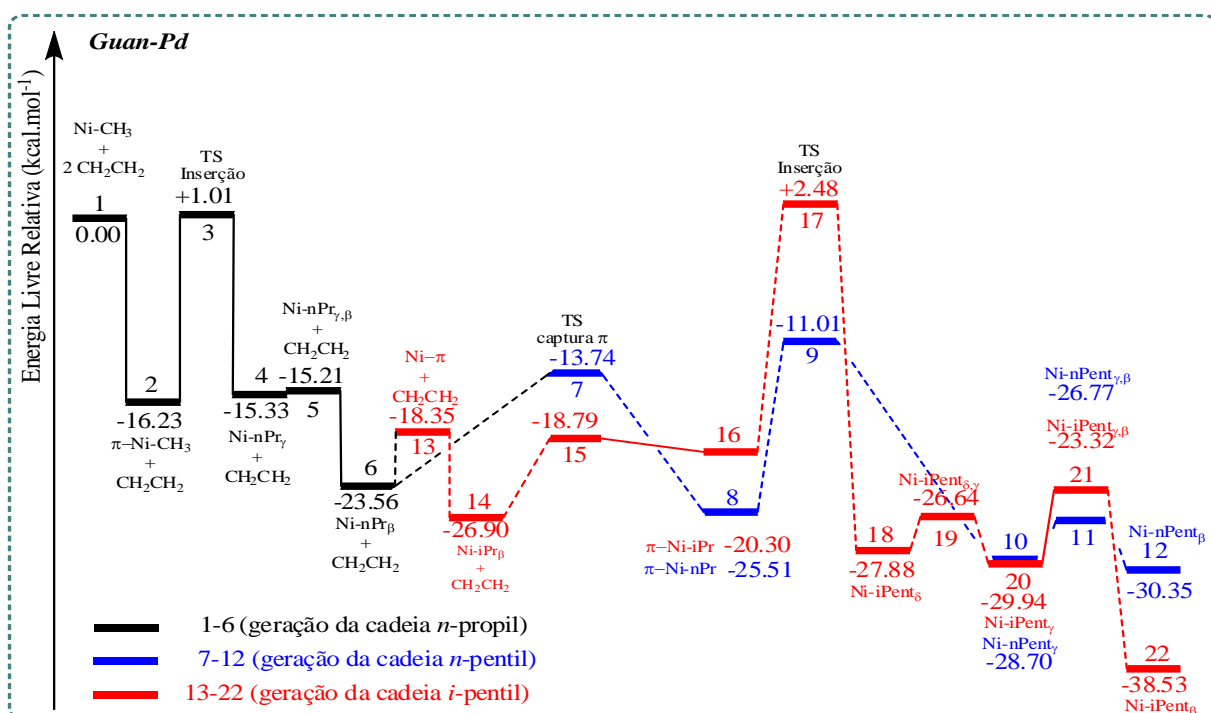


Figura 10: Coordenada de reação para o estágio inicial do processo de polimerização do etileno, bem como mecanismo *chain walking*, envolvendo o catalisador de Guan, contendo paládio como centro metálico.

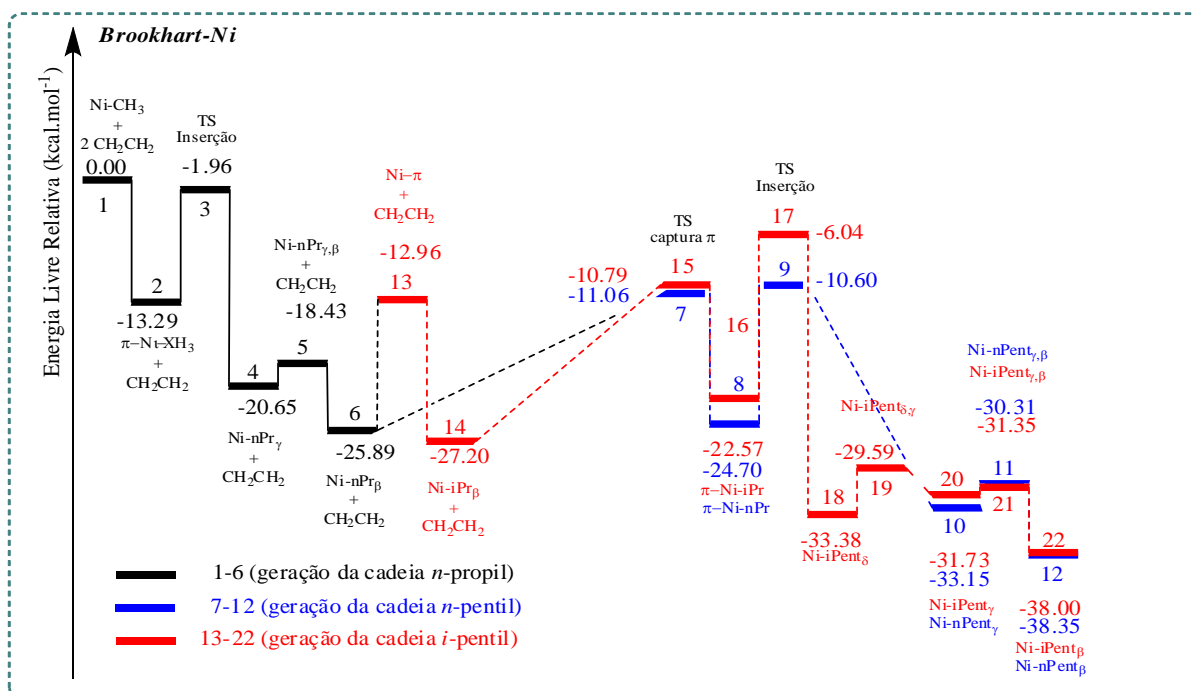


Figura 11: Coordenada de reação para o estágio inicial do processo de polimerização do etileno, bem como mecanismo *chain walking*, envolvendo o catalisador de Brookhart, contendo níquel como centro metálico.

As três coordenadas de reação descritas pelas Figuras 9, 10 e 11 são compostas, essencialmente, de processos de coordenação, inserção e propagação de cadeia polimérica. Não foi possível construir, até o presente momento, a coordenada de reação para o complexo Brookhart com o centro de paládio, devido a problemas relacionados possivelmente à convergência do cálculo de otimização de geometria, sendo que, esta problemática não influenciou nos resultados das análises que serão apresentadas a seguir.

Toda a coordenada de reação teve sua energia normalizada em função do complexo diimina-M(II)-CH₃ (14 elétrons) e duas moléculas de etileno livres. No passo 1, o complexo M(II)-CH₃ se coordena ao monômero olefínico, atingindo estabilidade eletrônica (16 elétrons) e termodinâmica, passando a representar o passo 2.

Em seguida, o sistema ultrapassa uma barreira de inserção (passo 3, TS), chegando ao passo 4 (interação γ -agóstica), rapidamente evoluindo à forma β -agóstica (passo 6) através de uma barreira de ativação geralmente pequena (passo 5, TS). Esta evolução do passo 1 ao 6 representa a primeira inserção do etileno, o estágio inicial da polimerização, garantindo a geração de um complexo contendo *i*-propil como ligante frontal.

Após este estágio, a evolução química pode proporcionar crescimento de cadeia linear ou ramificada. Seguindo pela propagação linear da cadeia, o complexo M(II)-*n*Pr (passo 6) pode capturar uma olefina (alta repulsão, passo 7), dando origem ao complexo de 16 elétrons

(passo 8). Na sequência, através de uma inserção (passo 9), o sistema atinge estabilidade eletrônica e termodinâmica, graças ao surgimento de interações agósticas do tipo γ e β (passos 10 e 12, respectivamente), em equilíbrio através de uma barreira geralmente baixa (passo 11); chegando, dessa forma, ao produto linear desta coordenada – o complexo contendo *i-pentil* como ligante frontal.

Por outro lado, o processo de polimerização pode conduzir a cadeias ramificadas. Nestes casos, o mecanismo *chain walking* seria a resposta. Assim, pode-se considerar que a isomerização da cadeia no passo 6 (M-nPr) para o 14 (M-iPr) teria, como barreira de interconversão, o complexo π -M(II)-H (passo 13).

Assim, a captura de mais uma molécula de etileno – através do TS representado pelo passo 15 – levaria o sistema à estabilidade eletrônica (16 elétrons, passo 16). Uma vez na forma 16, o sistema passa por uma nova inserção de eteno (agora na ligação M-iPr, passo 17), conduzindo-se às formas agósticas do tipo δ (passo 18), γ (passo 20) e β (passo 22). Cabe salientar que as barreiras de interconversão das interações agósticas (passos 19 e 21) são geralmente baixas por se tratarem de rotações em eixo- σ de ligação C–C.

A descrição das coordenadas de reação expostas nas figuras 9, 10 e 11 serve, neste trabalho, apenas como um plano de fundo para dar melhor suporte para as discussões acerca da termodinâmica das interações agósticas.

Ainda, para melhor ilustrar a nomenclatura aplicada, segue a representação da Figura 12.

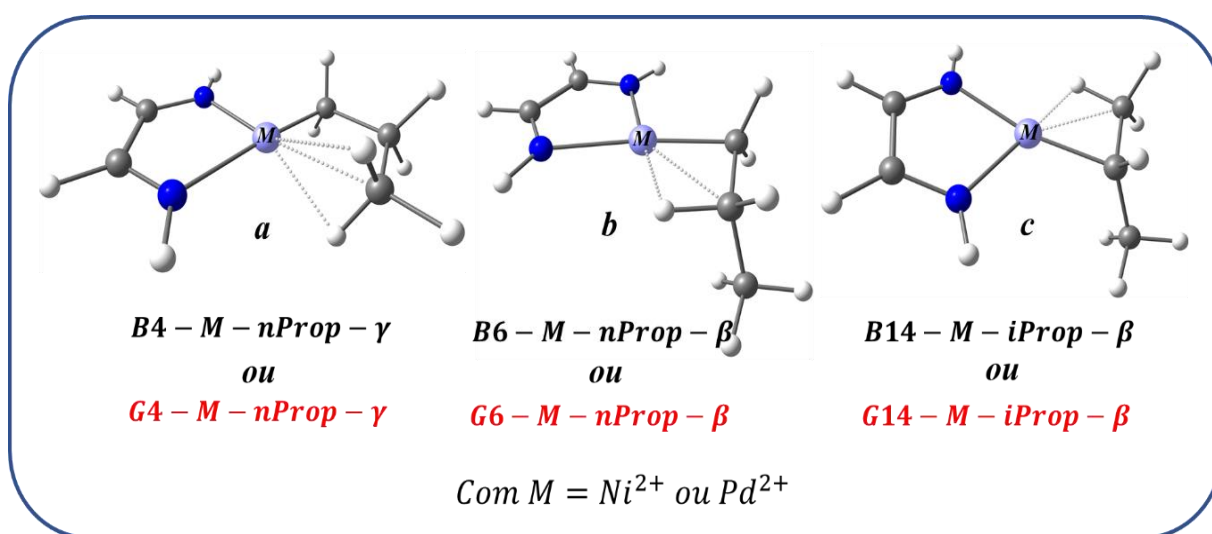


Figura 12: Efeitos da natureza da cadeia sobre a força das interações agósticas – Consequências Morfológicas sobre o Polímero obtido via catalisador de Brookhart ou Guan.

5.1 Efeitos da natureza da cadeia sobre a força das interações agósticas – Consequências Morfológicas sobre o Polímero obtido via Catalisador de Brookhart

Inicialmente, para se avaliar os efeitos de grupos sobre a intensidade das interações agósticas, foram realizadas análises topológicas baseadas na Teoria Quântica de Átomos em Moléculas.

Esta análise foi aplicada no intuito de se verificar a natureza dos caminhos de ligação envolvidos nessas interações. Tais resultados forneceram requisitos valiosos para a compreensão da dinâmica dos processos envolvidos nas etapas de coordenação/inserção, afim de justificar a morfologia dos polímeros obtidos por meio do uso desse catalisador.

Os dados obtidos estão distribuídos nas Tabelas 1, 2 e 3 e no mapa da laplaciana de densidade eletrônica (Figura 13) e serão discutidos a seguir.

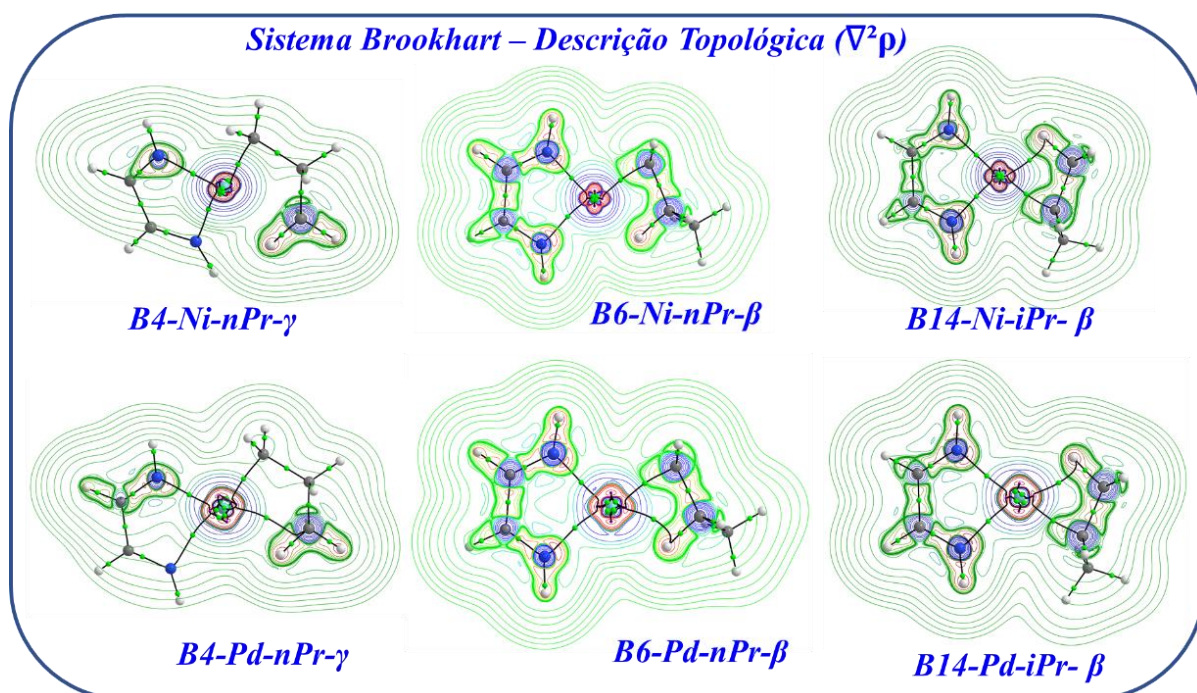


Figura 13: Topologia dos principais pontos críticos de ligação envolvidos no estabelecimento das interações agósticas nos complexos Brookhart.

Tabela 1: valores de ρ , $\nabla^2\rho$, ϵ e V em relação os pontos críticos das ligações C–H, M–C e C–C, em que M = Ni/Pd para a interação M-nProp- γ , no complexo Brookhart.

Brookhart Ni/Pd				
B4-M-nProp- γ				
BCP	ρ (e/a ₀ ³)	$\nabla^2\rho$ (e/a ₀ ⁵)	ϵ	V (hartree/a ₀ ³)
C – H	0.294492/0.287581	-1.166922/-1.128950	0.033474/0.045580	-0.386047/-0.382325
M – C	0.129640/0.135012	+0.339544/+0.026702	0.050465/0.039595	-0.211580/-0.160913
C – C	0.255867/0.259217	-0.739670/-0.766509	0.047048/0.009787	-0.281516/-0.279651

Tabela 2: valores de ρ , $\nabla^2\rho$, ϵ e V em relação os pontos críticos das ligações C–H, M–C e C–C, em que M = Ni/**Pd** para a interação M-nProp- β no complexo Brookhart.

Brookhart Ni/ Pd B6-M-nProp- β				
BCP	ρ (e/a ₀ ³)	$\nabla^2\rho$ (e/a ₀ ⁵)	ϵ	V (hartree/a ₀ ³)
C – H	0.258075/ 0.247919	-0.921385/ -0.833244	0.033404/ 0.030858	-0.357702/ -0.303783
M – C	0.134374/ 0.127507	+0.253757/ +0.035197	0.017529/ 0.056156	-0.197135/ -0.149844
C – C	0.268616/ 0.276732	-0.827321/ -0.882776	0.121194/ 0.057728	-0.324121/ -0.321711

Tabela 3: valores de ρ , $\nabla^2\rho$, ϵ e V em relação os pontos críticos das ligações C–H, M–C e C–C, em que M = Ni/**Pd** para a interação M-iProp- β .

Brookhart Ni/ Pd B14-M-iProp- β				
BCP	ρ (e/a ₀ ³)	$\nabla^2\rho$ (e/a ₀ ⁵)	ϵ	V (hartree/a ₀ ³)
C – H	0.228224/ 0.258219	-0.744324/ -0.902965	0.038229/ 0.012107	-0.311272/ -0.318651
M – C	0.135275/ 0.125540	+0.172712/ -0.032489	0.064272/ 0.015778	-0.178604/ -0.134415
C – C	0.260297/ 0.273891	-0.731392/ -0.863265	0.171738/ 0.048199	-0.328535/ -0.314527

Com base nos valores de ρ , relacionados aos BCP da ligação C–H, percebeu-se que, para ambos centros metálicos, houve uma redução da densidade eletrônica do fragmento C–H do sistema B4 (nProp) para o sistema B6 (nProp), em virtude da transferência desta para suprir a vacância do sítio do centro metálico; o que indica, *a priori*, um fortalecimento da interação β em comparação com a γ -agóstica (Figura 14).

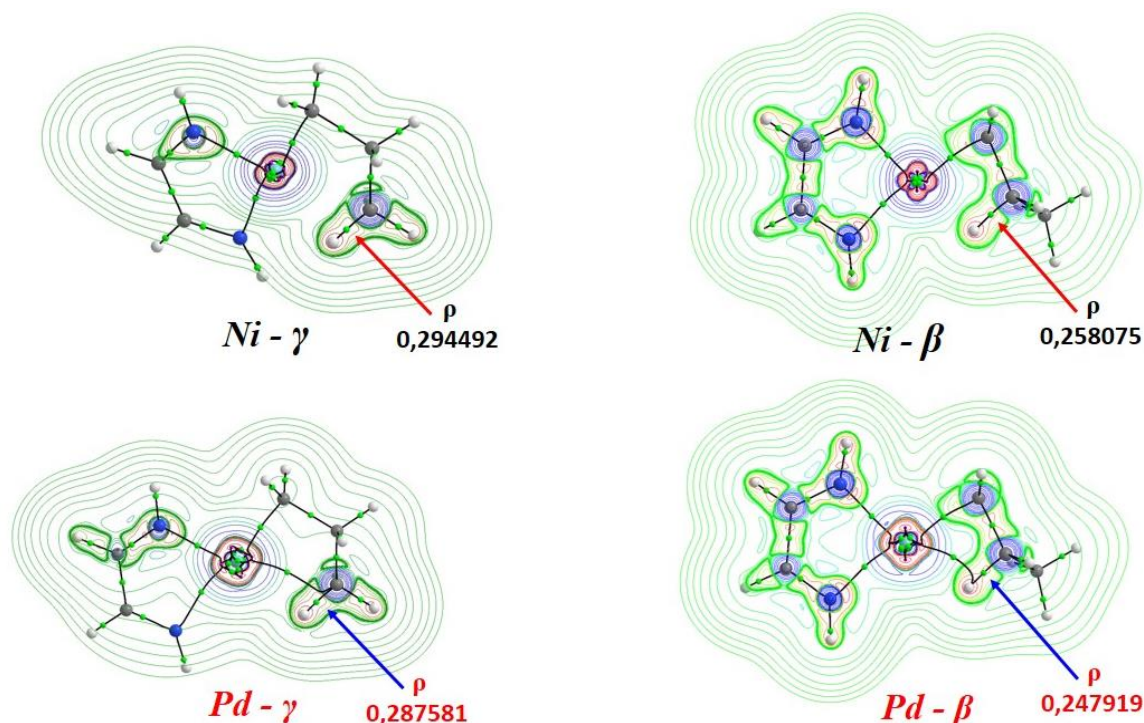


Figura 14: Mapa das laplacianas de densidade eletrônica, com os respectivos valores de BCP para os fragmentos C–H envolvidos nas interações agósticas no sistema Brookhart.

Pode-se inferir que, no decorrer do processo de polimerização, a interação γ é estabelecida, porém, o sistema passa por uma rotação de modo que a interação β seja formada, fornecendo, assim, um ganho de estabilidade do ponto de vista eletrônico, uma vez que o fragmento C–H mais próximo do centro metálico apresenta maior simetria entre seus orbitais para que o deslocamento de densidade eletrônica ocorra.

Estas afirmações ainda podem ser justificadas comparando os valores de elipticidade e densidade eletrônica da ligação C–C e por meio dos valores da laplaciana de densidade eletrônica da ligação M–C. Da interação γ para a β , percebe-se que ocorre um aumento, tanto nos valores relacionados a elipticidade e densidade eletrônica da ligação C–C e um considerável aumento da laplaciana de densidade da ligação M–C, indicando que, toda a nuvem eletrônica do fragmento ligado ao centro metálico em questão está sendo redistribuída no sentido do fortalecimento da interação agóstica.

Em estudos realizados por Ferreira e colaboradores⁸¹, foi constatado que, além da componente eletrônica, para a estabilização via interação agósticas, o componente estéreo também está bastante presente nos passos associados à isomerização da cadeia.

A diminuição de ρ (C–H) também mostrou que tal fenômeno ocorre na tentativa de suprir eletronicamente o centro metálico por meio do estabelecimento da interação β , indicando que esta é, de fato, mais forte e está envolvida diretamente no processo de crescimento da cadeia polimérica.

Ainda através da análise da observável ρ , quando se comparou a magnitude da interação β -agóstica entre os fragmentos de *n*-propil e *i*-propil observa-se que, para o centro de níquel, ρ diminui, enquanto que para o centro de paládio ρ apresentou um ligeiro aumento, com respectivo aumento no valor elipticidade da ligação C–C (onde será formado o fragmento olefínico com rotação livre) sempre na direção do fortalecimento da interação β , indicando que o níquel estabelece uma interação agóstica mais forte com o fragmento ramificado e o paládio uma interação mais intensa com o fragmento não ramificado (Figura 15).

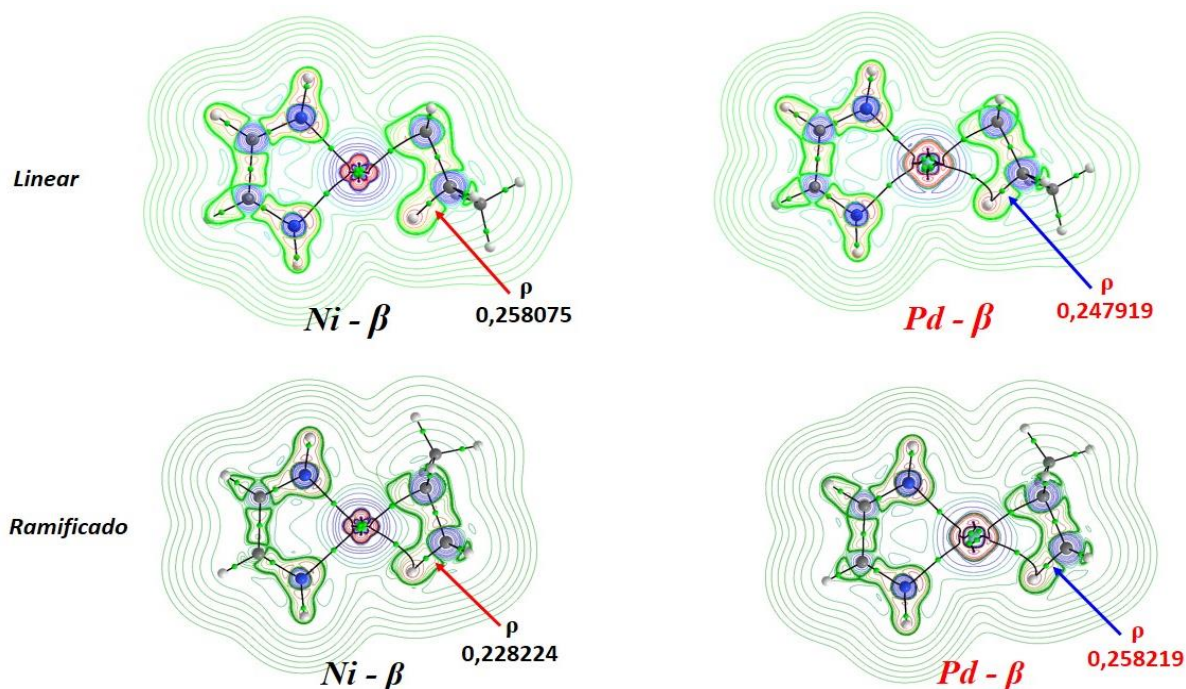


Figura 15: Mapa das laplacianas de densidade eletrônica, com os respectivos valores de BCP para a ligação C–H, mostrando os diferentes valores de ρ para os BCP associadas aos fragmentos agósticos nas cadeias lineares e ramificadas para os metais Ni e Pd no sistema Brookhart.

Do ponto de vista químico, a constatação inicial de uma interação mais forte entre o níquel e o fragmento *i*-propil e entre o paládio e o fragmento de *n*-propil pode ser justificada com base nos princípios de *dureza* e *maciez* estabelecidos por Pearson. Uma vez que o paládio é um metal mais *macio* do que o níquel (ou seja, maior polarizabilidade) é esperado que este interaja de forma mais efetiva com o fragmento linear (favorecendo a eliminação de hidreto), que por sua vez é mais macio do que o fragmento ramificado.

A consequência desse resultado é que, uma β -agóstica mais forte entre o níquel e o fragmento C–H da cadeia *i*-propil, faz com que haja uma β -eliminação, forçando o sistema a passar por uma isomerização, assumindo a forma *n*-propil, gerando assim polímeros de cadeias lineares.

Em relação ao paládio, uma vez que a densidade eletrônica no fragmento C–H foi menor para a cadeia linear ligada ao centro, a β -eliminação ocorrer mais facilmente, proporcionando a isomerização da cadeia *n*-propil para a forma *i*-propil e, conseqüentemente, a formação de polímeros ramificados.

Nos complexos do tipo Brookhart a base de paládio, foram verificados caminhos de ligação entre átomos que compõem os fragmentos C–H que participam de interações agósticas e o centro metálico (esses valores não foram tabelados). Estes caminhos de ligação apresentam

$\rho_{Pd-C} = 0.027757 e/a_0^3$ para a cadeia *n*-propil em γ -agóstica, $\rho_{Pd-H} = 0.055348 e/a_0^3$ para *n*-propil em β -agóstica e $\rho_{Pd-H} = 0.053629 e/a_0^3$ para *i*-propil em β -agóstica (e $\rho_{Ni-H} = 0.062754 e/a_0^3$).

Todas as observações anteriores podem ser explicitadas na forma de um equilíbrio dinâmico, que pode ser deslocado em virtude da natureza da cadeia, centro metálico e condições reacionais (Figura 16).

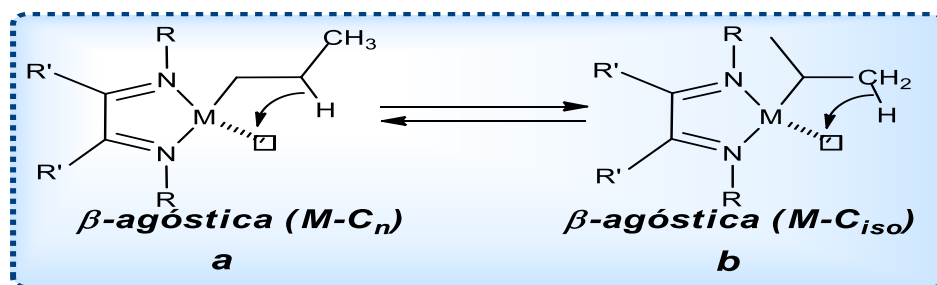


Figura 16: Representação do equilíbrio estabelecido entre a forma linear (a) e isomerizada (b) do fragmento *propil* em complexos M(II)- α -Diimínicos.

As observáveis descritas acima foram verificadas sob a ótica dos valores associados aos índices multicêntricos para os fragmentos em questão (Figura 17). Por este modelo, observou-se que os índices apresentaram maiores valores para os sistemas em que o equilíbrio proposto na Figura 16 foi deslocado no sentido de sua formação.

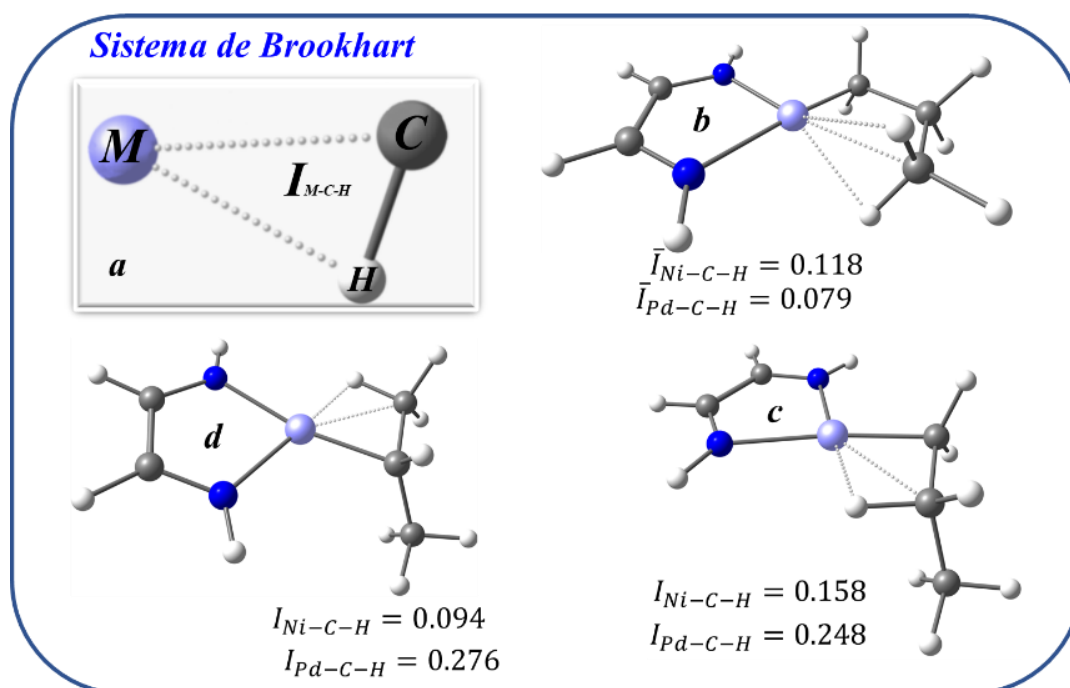


Figura 17: Índices multicêntricos para sistemas Brookhart com M = Ni ou Pd com fragmentos *n*-propil e *i*-propil.

Analisando os índices tricêntricos, verificou-se que a magnitude do mesmo, para cada uma das situações, indica a permanência preferencial de cada forma complexa em função da integridade da ligação C–H.

Em suma, o índice de ligação corrobora a observação destacada na análise topológica. Ao mesmo tempo, pode-se erroneamente associar a maior magnitude do índice de ligação à maior força da interação agóstica; no entanto, se uma ligação dicêntrica apresenta maior força, esta contribuirá para o aumento da ligação tricêntrica como um grupo individual, visto que os índices apresentam dependências/proporcionalidades com as matrizes densidade e sobreposição.

Análises baseadas no modelo de Orbitais Naturais de Ligação (NBO) foram realizadas com o intuito de se verificar, energeticamente, quão estabilizados são os elétrons dos fragmentos C–H durante o estabelecimento das interações agósticas. Os resultados das análises estão na Tabela 4.

Tabela 4: Valores de energias de deslocalização e índices multicêntricos entre fragmentos C–H de cadeias lineares (*n*-propil) e ramificados (*i*-propil) para os metais Ni e Pd no complexo Brookhart.

Metal	Ni			Pd		
Interação	γ	β		γ	β	
Fragmento	<i>n-Prop (4)</i>	<i>n-Prop (6)</i>	<i>i-Prop (14)</i>	<i>n-Prop (4)</i>	<i>n-Prop (6)</i>	<i>i-Prop (14)</i>
E. desl. kcal/mol	30.50	53.58	51.29	21.56	21.41	25.95
Índ. Mult.	0,118	0,158	0,094	0,079	0,248	0,276

Como visto na tabela 4, as energias de deslocalização, nas interações agósticas, carregam relação com a dureza das espécies envolvidas. Nota-se que nas interações *duro-duro* [$\text{Ni}^{2+}\text{---}(\text{C}\text{--}\text{H}_\beta)\text{-}n\text{-propil}$, comparando β -agósticas envolvendo Ni^{2+}] e *macio-macio* [$\text{Pd}^{2+}\text{---}(\text{C}\text{--}\text{H}_\beta)\text{-}i\text{-propil}$, comparando β -agósticas envolvendo Pd^{2+}], são as que apresentam as maiores energias.

5.2 Efeitos da natureza da cadeia sobre a força das interações agósticas – Consequências Morfológicas sobre o Polímero obtido via Catalisador de Guan

De forma similar ao estabelecido no item anterior, também foram realizadas análises topológicas que estão compiladas nas Tabelas 5, 6 e 7. A Marcação dos fragmentos analisados segue o estabelecido na Figura 18.

Tabela 5: valores de ρ , $\nabla^2\rho$, ϵ e V em relação os pontos críticos das ligações C–H, M–C e C–C, em que M = Ni/Pd para a interação M-nProp- γ no complexo Guan.

Guan Ni/Pd G4-M-nProp- γ				
BCP	ρ (e/a $_0^3$)	$\nabla^2\rho$ (e/a $_0^5$)	ϵ	V (hartree/a $_0^3$)
C – H	0.295201/ 0.287219	-1.177393/ -1.126293	0.032471/ 0.043848	-0.398268/ -0.386770
M – C	0.122355/ 0.130191	+0.334060/ +0.036487	0.108786/ 0.028281	-0.197997/ -0.152024
C – C	0.252105/ 0.254506	-0.715503/ -0.734193	0.043940/ 0.010240	-0.272681/ -0.269605

Tabela 6: valores de ρ , $\nabla^2\rho$, ϵ e V em relação os pontos críticos das ligações C–H, M–C e C–C, em que M = Ni/Pd para a interação M-nProp- β no complexo Guan.

Guan Ni/Pd G6-M-nProp- β				
BCP	ρ (e/a $_0^3$)	$\nabla^2\rho$ (e/a $_0^5$)	ϵ	V (hartree/a $_0^3$)
C – H	0.260747/ 0.250517	-0.938313/ -0.847294	0.042300/ 0.041894	-0.376180/ -0.313055
M – C	0.125725/ 0.120365	+0.250604/ +0.003168	0.015743/ 0.015142	-0.179647/ -0.130321
C – C	0.270339/ 0.279328	-0.839755/ -0.903530	0.126023/ 0.060237	-0.329845/ -0.328362

Tabela 7: valores de ρ , $\nabla^2\rho$, ϵ e V em relação os pontos críticos das ligações C–H, M–C e C–C, em que M = Ni/Pd para a interação M-iProp- β no complexo Guan.

Guan Ni/Pd G14-M-iProp- β				
BCP	ρ (e/a $_0^3$)	$\nabla^2\rho$ (e/a $_0^5$)	ϵ	V (hartree/a $_0^3$)
C – H	0.269351/ 0.261788	-1.001150/ -0.924181	0.012163/ 0.015466	-0.392554/ -0.330545
M – C	0.127353/ 0.120027	+0.221411/ +0.007793	0.022048/ 0.082260	-0.174897/ -0.131431
C – C	0.265578/ 0.274657	-0.808636/ -0.866777	0.127368/ 0.053512	-0.321051/ -0.317514

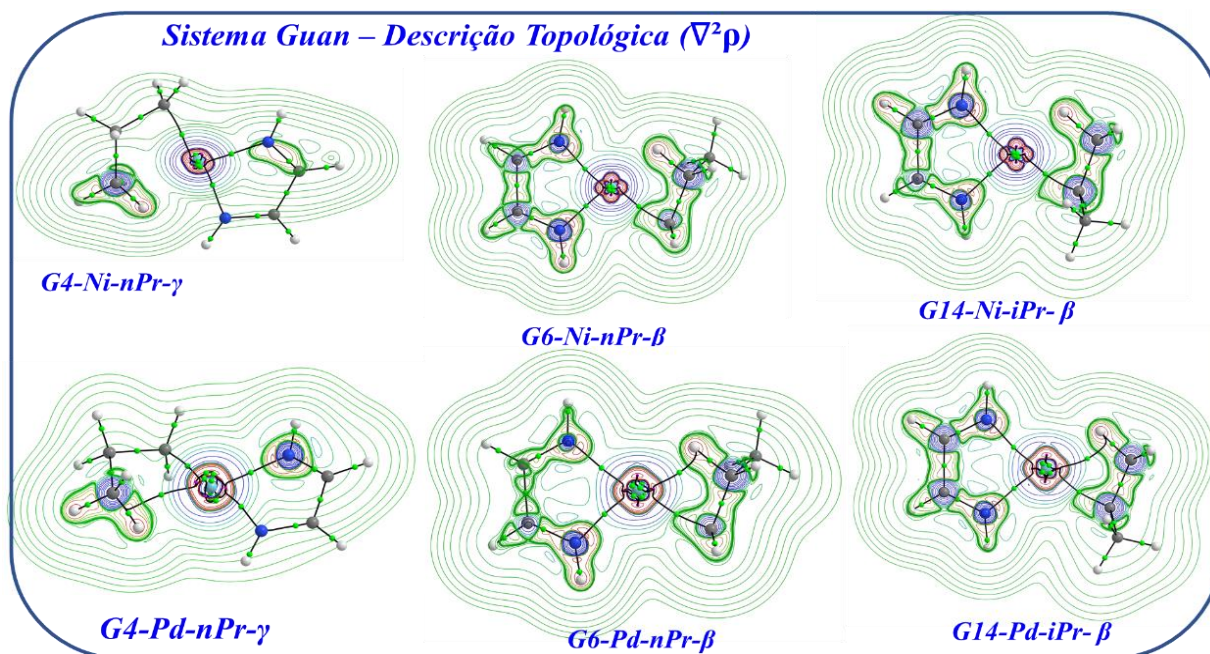


Figura 18: Topologia dos principais pontos críticos de ligação envolvidos no estabelecimento das interações no complexo de Guan.

Comparando a magnitude ρ entre o fragmento linear e o ramificado em ambos os metais, afim de verificar a força da β -agóstica nestes complexos, é possível notar que o perfil

apresentado pelo sistema de Guan, no geral, é similar ao sistema de Brookhart, apresentando, assim, uma redução no valor da densidade eletrônica da interação γ -agóstica para a β -agóstica, com ligeiro aumento dos valores relacionados à elipticidade e densidade eletrônica da ligação C–C, ilustrando que, a nuvem eletrônica está sendo redistribuída no fragmento, indicando que a interação do tipo β é mais forte (Figura 19).

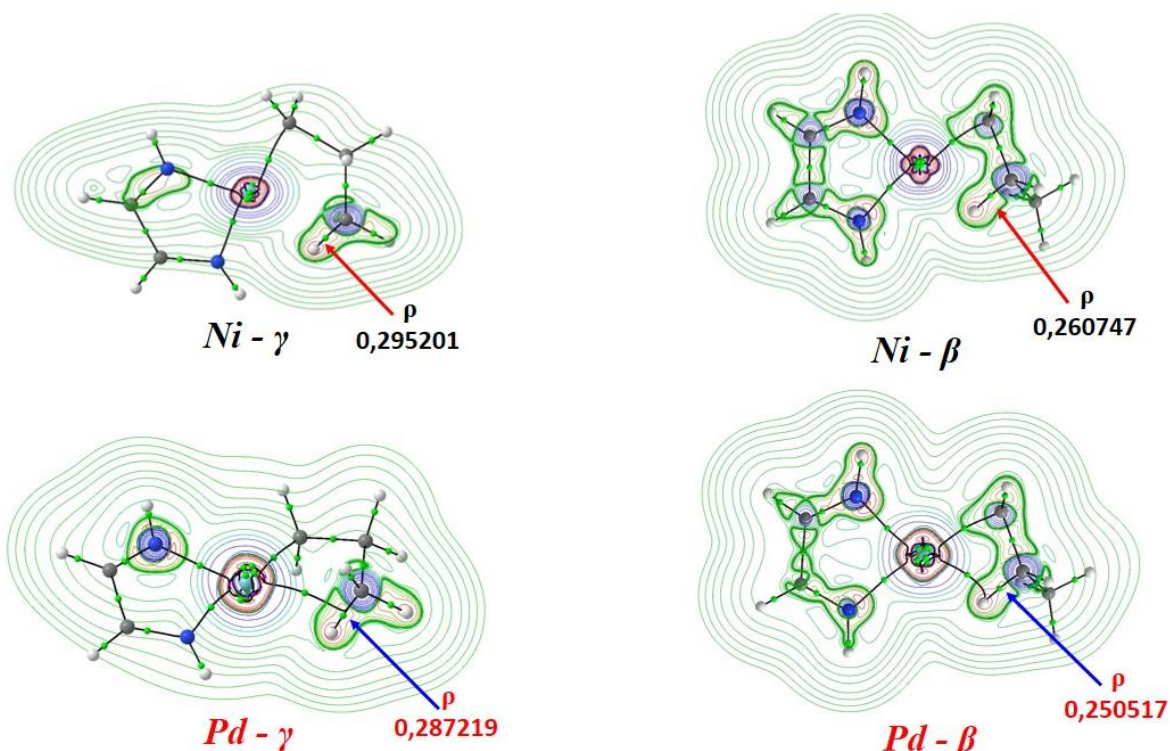


Figura 19: Mapa das laplacianas de densidade eletrônica, com os respectivos valores de BCP para os fragmentos C–H envolvidos nas interações agósticas no sistema Guan.

Analisando as interações do tipo β , observou-se que a densidade eletrônica sobre o BCP da ligação C–H $_{\beta}$ foi ligeiramente menor quando o fragmento é *n*-propil (independentemente do centro metálico), indicando possibilidade de β -eliminações com maior facilidade e conseqüente isomerização para a forma *i*-propil (Figura 20).

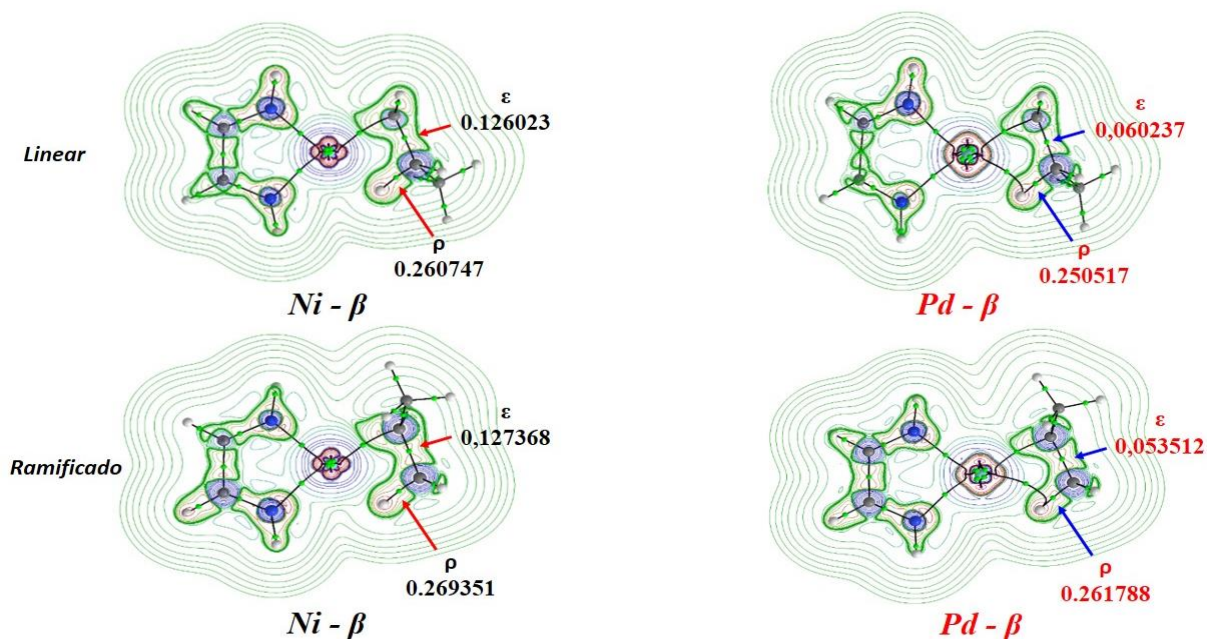


Figura 20: Mapa das laplacianas de densidade eletrônica, com os respectivos valores de BCP para a ligação C–H, mostrando os diferentes valores de ρ para os BCP associadas aos fragmentos agósticos nas cadeias lineares e ramificadas, além do respectivo valor de elipticidade a ligação C–C vicinal ao fragmento envolvido na interação, para os metais Ni e Pd no sistema de Guan.

Esta tendência pode ser verificada pela magnitude da laplaciana de densidade eletrônica desta ligação, indicando maior covalência em *i*-propil. Outro índice que aponta para essa tendência é a elipticidade (ϵ) da ligação C–H $_{\beta}$, que é quatro vezes maior quando o fragmento frontal é *n*-propil; isto indica que a nuvem eletrônica desta ligação está deslocada (em transição ou instável) e na iminência de sofrer rearranjo (Figura 20). Outro fato que merece destaque é o surgimento de caminhos de ligação conectando átomos do fragmento C–H ao átomo de paládio (esses valores não foram tabelados).

Os caminhos de ligação mencionados apresentam $\rho_{Pd-C} = 0.030477 e/a_0^3$ para a cadeia *n*-propil em γ -agóstica, $\rho_{Pd-H} = 0.059380 e/a_0^3$ para *n*-propil em β -agóstica e $\rho_{Pd-H} = 0.055103 e/a_0^3$ para *i*-propil em β -agóstica. Mais uma vez, estas observáveis indicam a facilidade na ocorrência de isomerização de cadeia pelo uso desse sistema catalítico (Guan-Pd).

Estas observações, baseadas nas análises topológicas, foram corroboradas com a análise dos índices multicêntricos (Figura 21 e Tabela 8), onde pode-se notar que, quando o Ni encontra-se ligado ao fragmento linear, o índice tricêntrico é consideravelmente maior. A mesma observação pode ser feita para o centro de Pd quando este liga-se ao fragmento de cadeia ramificado, apresentando, nesta disposição, um maior valor de índice.

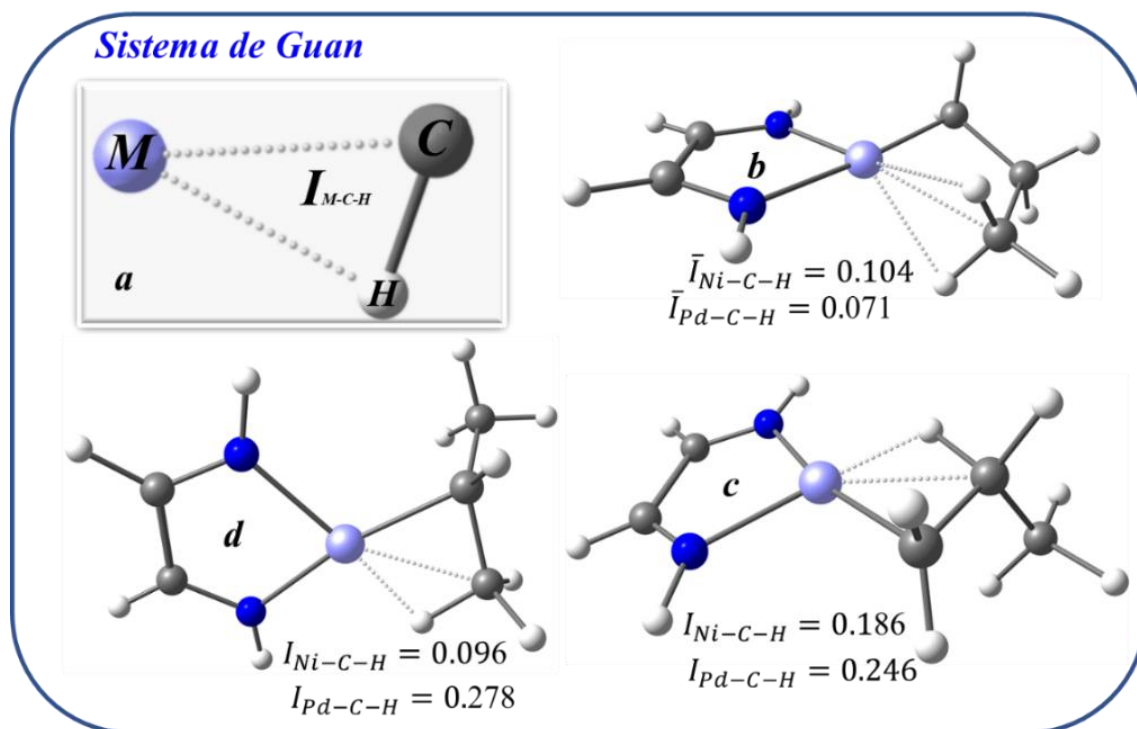


Figura 21: Índices multicêntricos para o sistema Guan com M = Ni ou Pd com fragmentos *n*-propil e *i*-propil.

Como discutido anteriormente, os índices tricêntricos podem indicar a permanência preferencial de cada forma complexa em função da integridade da ligação C–H. Dessa forma, é possível notar a preferência superior pela forma isomerizada quando o catalisador envolvido no processo é o de Guan para o centro de Pd.

Análises baseadas no modelo de Orbitais Naturais de Ligação (NBO) foram realizadas com o intuito de se verificar, energeticamente, quão estabilizados são os elétrons dos fragmentos C–H durante o estabelecimento das interações agósticas. Os resultados das análises estão na Tabela 8.

Tabela 8: valores de energias de deslocalização e índices multicêntricos entre fragmentos C–H de cadeias lineares (*n*-propil) e ramificados (*i*-propil) para os metais Ni e Pd no complexo Guan.

Metal	Ni			Pd		
	γ	β		γ	β	
Fragmento	<i>n</i> -Prop (4)	<i>n</i> -Prop (6)	<i>i</i> -Prop (14)	<i>n</i> -Prop (4)	<i>n</i> -Prop (6)	<i>i</i> -Prop (14)
E. desl. kcal/mol	39.10	64.53	60.08	29.56	30.38	25.72
Índ. Mult.	0,104	0,186	0,096	0,120	0,104	0,278

De modo geral, os resultados NBO apresentam tendências gerais semelhantes aos resultados discutidos para o sistema Brookhart. Ao mesmo tempo, pode-se notar que há flutuações quanto às interações duro-duro e macio-macio, provavelmente pelas distorções que o ligante proporciona ao sítio catalítico no sistema Guan.

5.3 Efeitos do tamanho da cadeia sobre a força das interações agósticas – Consequências Morfológicas sobre o Polímero obtido via Catalisador de Brookhart

A medida em que a cadeia carbônica em crescimento toma maiores proporções, constata-se que novas possibilidades organizacionais, do ponto de vista de interações não convencionais, começam a surgir. Isso pode ser notado ao se verificar a ocorrência de um tipo de interação chamada de δ -agóstica, que se estabelece, também, como forma de estabilização momentânea do complexo vacante.

Porém, analisando os dados presentes nas tabelas 9, 10 e 11, é possível notar que o valor associado à densidade eletrônica do ponto crítico do fragmento agóstico, relacionado a interação δ , é elevado quando comparado aos valores obtidos para as interações do tipo γ -agóstica e β -agóstica, indicando que esta interação é consideravelmente mais fraca do que as demais (Figura 22).

Tabela 9: valores de ρ , $\nabla^2\rho$, ε e V em relação os pontos críticos das ligações C–H, M–C e C–C, em que M = Ni/Pd para a interação M-iPent- δ no complexo Brookhart.

Brookhart Ni/Pd B18-M-iPent- δ				
BCP	ρ (e/a 3)	$\nabla^2\rho$ (e/a 5)	ε	V (hartree/a 3)
C – H	0.290606/0.280209	-1.149755/-1.083420	0.021112/0.033986	-0.395716/-0.380352
M – C	0.121004/0.131682	+0.331041/+0.031052	0.104318/0.042890	-0.193485/-0.153767
C – C	0.250960/0.254435	-0.713288/-0.741575	0.033222/0.016619	-0.267235/-0.272146

Tabela 10: valores de ρ , $\nabla^2\rho$, ε e V em relação os pontos críticos das ligações C–H, M–C e C–C, em que M = Ni/Pd para a interação M-iPent- γ em complexos Brookhart.

Brookhart Ni/Pd B20-M-iPent- γ				
BCP	ρ (e/a 3)	$\nabla^2\rho$ (e/a 5)	ε	V (hartree/a 3)
C – H	0.287668/0.246441	-1.136888/-0.887430	0.012468/0.013292	-0.403265/-0.330781
M – C	0.131348/0.141997	+0.343569/-0.041952	0.054271/0.027940	-0.217727/-0.152820
C – C	0.254422/0.259053	-0.726635/-0.738663	0.075714/0.025217	-0.281399/-0.294943

Tabela 11: valores de ρ , $\nabla^2\rho$, ε e V em relação os pontos críticos das ligações C–H, M–C e C–C, em que M = Ni/Pd para a interação M-iPent- β em complexos Brookhart.

Brookhart Ni/Pd B22-M-iPent- β				
BCP	ρ (e/a_0^3)	$\nabla^2\rho$ (e/a_0^5)	ε	V (hartree/ a_0^3)
C – H	0.255122/ 0.264218	-0.901272/ -0.933839	0.025128/ 0.021027	-0.351765/ -0.337133
M – C	0.133500/ 0.169020	+0.255899/ +0.038207	0.019971/ 0.005803	-0.196565/ -0.231685
C – C	0.268866/ 0.274547	-0.831082/ -0.862893	0.115764/ 0.073655	-0.322834/ -0.320597

Apesar de ser uma interação mais fraca, esta possui uma importância considerável para o processo de crescimento da cadeia, sendo ela quem estabiliza o centro metálico quando o complexo encontra-se com configuração igual a 14 elétrons (exatamente após a segunda inserção do fragmento olefínico).

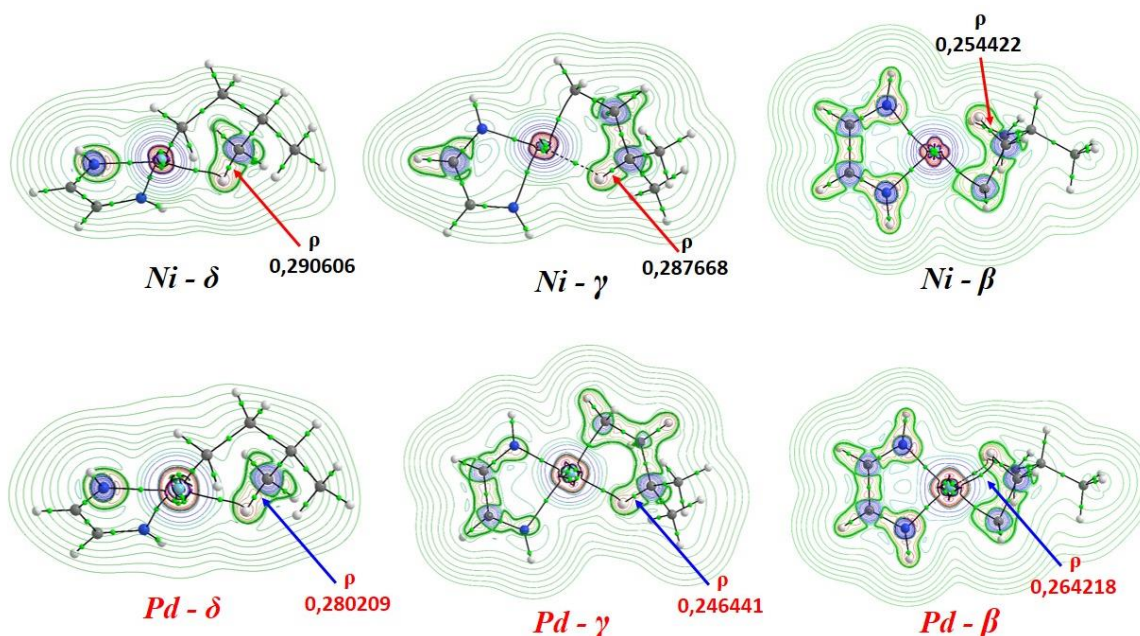


Figura 22: Topologia dos principais pontos críticos de ligação envolvidos no estabelecimento das interações δ , γ e β agosticas nos complexos Brookhart (apenas para os fragmentos ramificados).

5.4 Efeitos do tamanho da cadeia sobre a força das interações agosticas – Consequências Morfológicas sobre o Polímero obtido via Catalisador de Guan

Em relação ao catalisador de Guan, os resultados obtidos, para a influência do tamanho da cadeia carbônica na intensidade da interação agostica, foram similares aos observados para o sistema Brookhart, onde é evidente a redução da densidade eletrônica a medida em que ocorre a intercorveção, por rotação, da interação δ em β passando pela γ -agostica. Estes são

apresentados nas Tabelas 12, 13 e 14, sendo que o mapa das laplacianas de densidade encontram-se na Figura 23.

Tabela 12: valores de ρ , $\nabla^2\rho$, ϵ e V em relação os pontos críticos das ligações C–H, M–C e C–C, em que M = Ni/Pd para a interação M-iPent- δ no sistema Guan.

Guan Ni/Pd G18-M-iPent- δ				
BCP	ρ (e/a $_0^3$)	$\nabla^2\rho$ (e/a $_0^5$)	ϵ	V (hartree/a $_0^3$)
C – H	0.294350/0.283155	-1.183352/-1.109943	0.020647/0.039392	-0.424179/-0.409689
M – C	0.122605/0.126180	+0.246753/+0.027728	0.039610/0.035079	-0.172307/-0.143077
C – C	0.248085/0.252802	-0.692607/-0.729003	0.029574/0.012212	-0.260146/-0.267956

Tabela 13: valores de ρ , $\nabla^2\rho$, ϵ e V em relação os pontos críticos das ligações C–H, M–C e C–C, em que M = Ni/Pd para a interação M-iPent- γ no sistema Guan.

Guan Ni/Pd G20-M-iPent- γ				
BCP	ρ (e/a $_0^3$)	$\nabla^2\rho$ (e/a $_0^5$)	ϵ	V (hartree/a $_0^3$)
C – H	0.282288/0.280407	-1.112441/-1.092784	0.010187/0.010491	-0.431884/-0.404135
M – C	0.129191/0.129696	+0.256117/+0.031975	0.040273/0.037057	-0.186562/-0.151110
C – C	0.253629/0.256575	-0.728775/-0.751927	0.044587/0.012531	-0.275388/-0.275604

Tabela 14: valores de ρ , $\nabla^2\rho$, ϵ e V em relação os pontos críticos das ligações C–H, M–C e C–C, em que M = Ni/Pd para a interação M-iPent- β no sistema Guan art.

Guan Ni/Pd G22-M-i-Pent- β				
BCP	ρ (e/a $_0^3$)	$\nabla^2\rho$ (e/a $_0^5$)	ϵ	V (hartree/a $_0^3$)
C – H	0.256587/0.247650	-0.908512/-0.827378	0.033463/0.022398	-0.366079/-0.306994
M – C	0.125318/0.119902	+0.249203/+0.000934	0.014638/0.011649	-0.179160/-0.129415
C – C	0.271841/0.278937	-0.850658/-0.905240	0.118372/0.053747	-0.330753/-0.327696

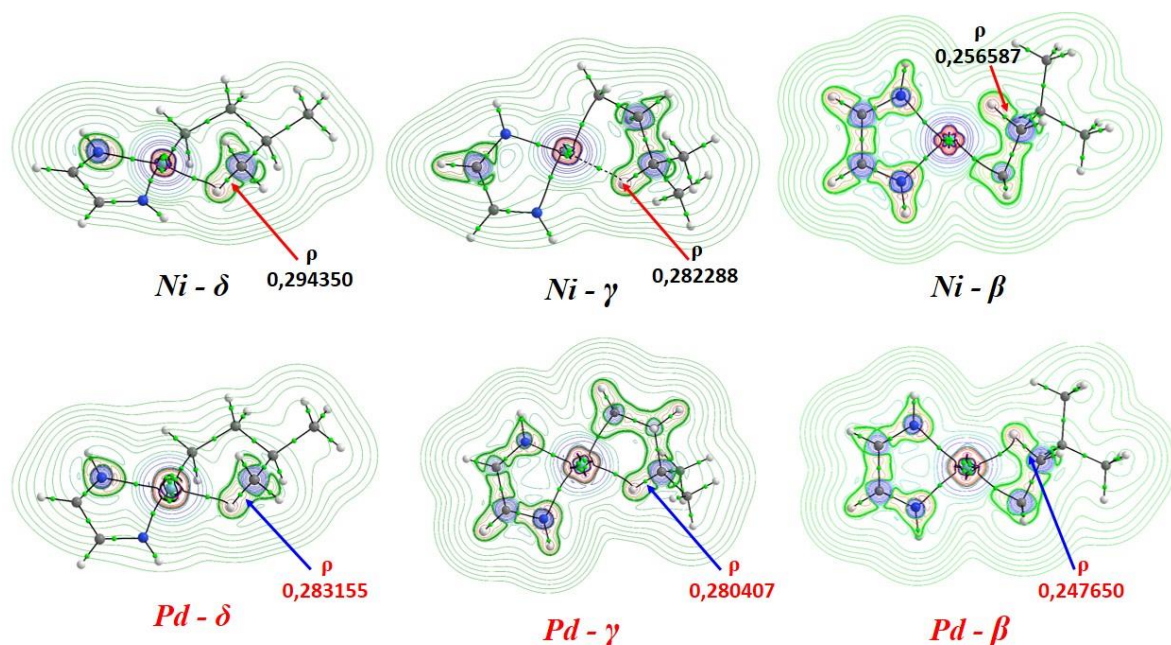


Figura 23: Topologia dos principais pontos críticos de ligação envolvidos no estabelecimento das interações δ , γ e β agosticas no complexo Guan (apenas para os fragmentos ramificados).

Fazendo a análise no comportamento dos valores de ρ para o fragmento C–H envolvido diretamente na agóstica, especificamente quando o centro é paládio, é possível perceber uma maior regularidade no que diz respeito a redução progressiva na força da interação δ -agóstica para a β -agóstica, indicando que neste caso, uma interação do tipo β será mais expressiva, favorecendo a eliminação de hidreto e posterior isomerização da cadeia carbônica.

Em relação aos metais Ni e Pd, os valores de ρ , relacionados ao fragmento C–H agóstico, quando o centro é Pd, são inferiores na maioria dos casos, quando comparados aos do centro de níquel. A partir desta observável, pode-se inferir que o processo de β -eliminação e posterior isomerização da cadeia é mais efetivo quando usa-se, nesse tipo de sistema catalítico (vide Tabela 14), o metal paládio.

Quando o centro metálico é de níquel, a análise dos valores da densidade eletrônica (vide Tabela 11) do fragmento C–H aponta que existe uma maior propensão de ocorrer β -eliminação e isomerização quando este metal é usado no sistema do tipo Brookhart.

A medida em que ocorre o crescimento da cadeia carbônica, o fator eletrônico exerce menor influência em relação a morfologia do polímero obtido via catalisadores Brookhart e Guan. Porém, nos processos iniciais de coordenação e inserção, constata-se que o fator eletrônico, ligado diretamente ao estabelecimento das interações agósticas, em especial a do tipo β , é determinante na geração ou não de pontos de ramificação nas cadeias poliméricas.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo apresentado mostrou que, de forma geral, as interações β -agósticas são mais fortes quando comparadas com as interações γ -agósticas. Pela análise do comportamento da densidade eletrônica do fragmento envolvido diretamente na interação, foi possível concluir que este exerce papel fundamental na determinação da morfologia dos polímeros obtidos via catalisadores de Brookhart e Guan, especialmente no início do processo de polimerização.

Análises QTAIM, NBO dos índices tricêntricos, mostraram as interações do tipo β -agósticas envolvendo o complexo B14-M-*i*Pr- β são sempre superiores, quando comparadas com o complexo de Guan aqui estudados, indicando que, nestes casos, a isomerização pode ser favorecida, fato esse que justifica a obtenção de polímeros mais ramificados via catalisador de Guan, ou seja, um fator eletrônico.

As flutuações nas energias de deslocalização, observadas nos valores de NBO para o sistema Guan, estão provavelmente associadas à quebra de simetria dos orbitais, devido à restrição estérica imposta pelo ligante macrocíclico do tipo ciclofano.

Eletronicamente, mecanismo *chain walking* é favorecido, para ambos os catalisadores, quando o centro metálico é paládio. Esta observação é justificada pelo surgimento, nos mapas da laplaciana de densidade obtidos para os complexos, de BCP's entre o a ligação C-H e o sítio vacante do centro metálico.

Com o crescimento da cadeia polimérica, constatou-se que novas possibilidades de interações – que podem ser também classificadas como agósticas – surgem com o intuito de suprir a vacância do complexo quando este apresenta configuração eletrônica igual a 14 elétrons.

Ao se comparar a magnitude de interações desta natureza (neste trabalho, a do tipo δ -agóstica) por meio do uso de ρ , verificou-se, para os dois sistemas catalíticos estudados, que ocorre progressiva redução do valor desta observável, em direção a formação da interação β -agóstica, assim como ocorre, no início do processo, o desaparecimento da interação γ e surgimento da β -agóstica.

Assim, a conclusão que se chega é que, tanto interações γ quanto δ são interações que exercem um papel muito mais estabilizador em relação ao complexo na sua forma vacante, e mesmo com seu progressivo desaparecimento, a medida em que a cadeia polimérica se rearranja e cresce, elas são fundamentais no processo de polimerização de etileno, enquanto as interações

do tipo β -agósticas possuem papel crucial na determinação da morfologia do polímero que será obtido.

Constatando que há uma forte evidência de que, a estrutura eletrônica do sistema catalítico é fator determinante do processo de controle da morfologia do polímero, sendo que a manutenção desta propriedade determina o uso final do produto obtido, novas possibilidades de modificações, seja no âmbito do centro metálico ou do ligante associado ao centro, podem ser exploradas, visando, sobretudo, a melhoria no controle dos sistemas catalíticos além do conhecimento relacionado ao real mecanismo por trás desse intrigante processo.

Como perspectiva, pretende-se realizar um estudo magnetoquímico para verificar qual a influência das diferentes aromaticidades, relacionadas aos ligantes, no perfil dos catalisadores de Brookhart e Guan, uma vez que, esse perfil catalítico diz respeito diretamente à magnitude das interações agósticas, o que pode modificar efetivamente a morfologia dos polímeros obtidos. Sendo assim, cálculos de otimização de geometria e *single-point*, para um segundo sistema do tipo Brookhart, que apresenta um efeito eletrônico axial, estão sendo executados para que se possa verificar e comparar os parâmetros citados com os catalisadores aqui já estudados.

BIBLIOGRAFIA

1. IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Blackwell: 2006.
2. Bolm, C.; Beckmann, O.; Dabard, O. A., The search for new environmentally friendly chemical processes. *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, 38 (7), 907-909.
3. Dupont, J., Economia de átomos, engenharia molecular e catálise organometálica bifásica: conceitos moleculares para tecnologias limpas. *Química nova. São Paulo. Vol. 23, n. 6 (nov./dez. 2000)*, p. 825-831 **2000**.
4. Astruc, D., *Organometallic chemistry and catalysis*. Springer: 2007; Vol. 291.
5. Brookhart, M.; Green, M. L., Carbon-hydrogen-transition metal bonds. *Journal of Organometallic Chemistry* **1983**, 250 (1), 395-408.
6. (a) Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M., New Pd (II)-and Ni (II)-based catalysts for polymerization of ethylene and α -olefins. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117 (23), 6414-6415; (b) Johnson, L. K.; Mecking, S.; Brookhart, M., Copolymerization of ethylene and propylene with functionalized vinyl monomers by palladium (II) catalysts. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118 (1), 267-268; (c) Killian, C. M.; Tempel, D. J.; Johnson, L. K.; Brookhart, M., Living Polymerization of α -Olefins Using Ni(II)- α -Diimine Catalysts. Synthesis of New Block Polymers Based on α -Olefins. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118 (46), 11664-11665.
7. (a) Scherer, W.; McGrady, G. S., Agostic interactions in d⁰ metal alkyl complexes. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43 (14), 1782-1806; (b) Schmidt, G. F.; Brookhart, M., Implications of three-center, two-electron M-H-C bonding for related alkyl migration reactions: design and study of an ethylene polymerization catalyst. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, 107 (5), 1443-1444.
8. Allen, K. E.; Campos, J. s.; Daugulis, O.; Brookhart, M., Living polymerization of ethylene and copolymerization of ethylene/methyl acrylate using "sandwich" diimine palladium catalysts. *ACS Catalysis* **2014**, 5 (1), 456-464.
9. La Placa, S. J.; Ibers, J. A., A Five-coordinated d⁶ complex: Structure of dichlorotris(triphenylphosphine) ruthenium (II). *Inorganic Chemistry* **1965**, 4 (6), 778-783.
10. (a) Trofimenko, S., Molybdenum complexes with noninert-gas configuration. *Inorganic Chemistry* **1970**, 9 (11), 2493-2499; (b) Trofimenko, S., Molybdenum complexes with non-inert-gas configuration. *Journal of the American Chemical Society* **1968**, 90 (17), 4754-4755.
11. Cotton, F. A.; LaCour, T.; Stainislawski, A. G., Interaction of an aliphatic carbon-hydrogen bond with a metal atom. Structure of (diethyldi-1-pyrazolylborato)(trihapto-2-phenylallyl)(dicarbonyl) molybdenum. *Journal of the American Chemical Society* **1974**, 96 (3), 754-760.
12. Roe, D.; Bailey, P.; Moseley, K.; Maitlis, P., Structure of bromobis(triphenylphosphine)-(1, 2, 3, 4-tetrakis(methoxycarbonyl)buta-1, 3-dienyl) palladium and evidence for a C-H... Pd interaction. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1972**, (23), 1273-1274.
13. Dawoodi, Z.; Green, M. L.; Mtetwa, V. S.; Prout, K., A titanium-methyl group containing a covalent bridging hydrogen system: X-ray crystal structure of Ti (Me₂PCH₂CH₂PMe₂)MeCl₃. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1982**, (24), 1410-1411.
14. Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K., Advances in non-metallocene olefin polymerization catalysis. *Chemical reviews* **2003**, 103 (1), 283-316.
15. (a) Camacho, D. H.; Guan, Z., Living polymerization of α -olefins at elevated temperatures catalyzed by a highly active and robust cyclophane-based nickel catalyst.

- Macromolecules* **2005**, *38* (7), 2544-2546; (b) Camacho, D. H.; Salo, E. V.; Ziller, J. W.; Guan, Z., Cyclophane-Based Highly Active Late-Transition-Metal Catalysts for Ethylene Polymerization. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43* (14), 1821-1825.
16. Scherer, W.; Herz, V.; Brück, A.; Hauf, C.; Reiner, F.; Altmannshofer, S.; Leusser, D.; Stalke, D., The Nature of β -Agostic Bonding in Late-Transition-Metal Alkyl Complexes. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (12), 2845-2849.
17. Dawoodi, Z.; Green, M. L.; Mtetwa, V. S.; Prout, K.; Schultz, A. J.; Williams, J. M.; Koetzle, T. F., Evidence for carbon–hydrogen–titanium interactions: synthesis and crystal structures of the agostic alkyls [TiCl₃(Me)₂PCH₂CH₂PMe₂R](R= Et or Me). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1986**, (8), 1629-1637.
18. Brookhart, M.; Green, M. L.; Parkin, G., Agostic interactions in transition metal compounds. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2007**, *104* (17), 6908.
19. (a) Zhang, Y.; Lewis, J. C.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A.; Oldfield, E., NMR Shifts, Orbitals, and M---H---X Bonding in d⁸ Square Planar Metal Complexes. *Organometallics* **2006**, *25* (14), 3515-3519; (b) Yao, W.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H., Interactions between C-H and N-H bonds and d⁸ square planar metal complexes: hydrogen bonded or agostic? *Inorganica chimica acta* **1997**, *254* (1), 105-111.
20. Clot, E.; Eisenstein, O., Agostic interactions from a computational perspective: one name, many interpretations. *Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry II* **2004**, 1-36.
21. (a) Cossee, P., Ziegler-Natta catalysis I. Mechanism of polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts. *Journal of Catalysis* **1964**, *3* (1), 80-88; (b) Grubbs, R. H.; Coates, G. W., α -Agostic interactions and olefin insertion in metallocene polymerization catalysts. *Accounts of chemical research* **1996**, *29* (2), 85-93.
22. Woo, T.; Fan, L.; Ziegler, T., A density functional study of chain growing and chain terminating steps in olefin polymerization by metallocene and constrained geometry catalysts. *Organometallics* **1994**, *13* (6), 2252-2261.
23. Talarico, G.; Budzelaar, P. H., α -Agostic Interactions and Growing Chain Orientation for Olefin Polymerization Catalysts. *Organometallics* **2015**, *35* (1), 47-54.
24. Clawson, L.; Soto, J.; Buchwald, S. L.; Steigerwald, M. L.; Grubbs, R. H., Olefin insertion in a metal alkyl in a Ziegler polymerization system. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107* (11), 3377-3378.
25. Piers, W. E.; Bercaw, J. E., α -Agostic assistance in Ziegler-Natta polymerization of olefins. Deuterium isotopic perturbation of stereochemistry indicating coordination of an α -carbon-hydrogen bond in chain propagation. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112* (25), 9406-9407.
26. Ferreira, D. A. C., Análise químico-computacional de sistemas catalíticos a base de paládio contendo ligantes do tipo Brookhart-Guan modificados. **2008**.
27. (a) Schrödinger, E., Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der physik* **1926**, *385* (13), 437-490; (b) Schrödinger, E., An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical review* **1926**, *28* (6), 1049.
28. Levine, I. N.; Busch, D. H.; Shull, H., *Quantum chemistry*. Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ: 2009; Vol. 6.
29. (a) Ramachandran, K.; Deepa, G.; Namboori, K., *Computational chemistry and molecular modeling: principles and applications*. Springer Science & Business Media: 2008; (b) Born, M.; Oppenheimer, R., Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik* **1927**, *389* (20), 457-484.
30. Morgon, N. H.; Custodio, R., Teoria do funcional de densidade. *Química Nova* **1995**, *18* (1), 44-55.

31. Slater, J. C., A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical Review* **1951**, *81* (3), 385.
32. Custodio, R., Uma forma simplificada de deduzir as equações de Hartree e Hartree-Fock. *Quim. Nova* **2015**, *38* (7), 995-1001.
33. (a) Pople, J. A.; Segal, G. A., Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. III. CNDO Results for AB₂ and AB₃ Systems. *The Journal of Chemical Physics* **1966**, *44* (9), 3289-3296; (b) Peixoto, E. M., *Teoria quântica*. 1988.
34. Roothaan, C. C. J., New developments in molecular orbital theory. *Reviews of modern physics* **1951**, *23* (2), 69.
35. Lennard-Jones, J. E., The electronic structure of some diatomic molecules. *Transactions of the Faraday Society* **1929**, *25*, 668-686.
36. Morgon, N. H.; Coutinho, K., *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. Editora Livraria da Física: 2007.
37. Møller, C.; Plesset, M. S., Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review* **1934**, *46* (7), 618.
38. Bartlett, R. J., Many-body perturbation theory and coupled cluster theory for electron correlation in molecules. *Annual Review of Physical Chemistry* **1981**, *32* (1), 359-401.
39. Ostlund, N. S.; Szabo, A., *Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*. Dover Publications Inc New edition edn: 1996.
40. Brandow, B. H., Linked-cluster expansions for the nuclear many-body problem. *Reviews of Modern Physics* **1967**, *39* (4), 771.
41. Minenkov, Y.; Singstad, Å.; Occhipinti, G.; Jensen, V. R., The accuracy of DFT-optimized geometries of functional transition metal compounds: a validation study of catalysts for olefin metathesis and other reactions in the homogeneous phase. *Dalton Transactions* **2012**, *41* (18), 5526-5541.
42. Hohenberg, P.; Kohn, W., Inhomogeneous electron gas. *Physical review* **1964**, *136* (3B), B864.
43. Kohn, W., W. Kohn and LJ Sham, Phys. Rev. *140*, A1133 (1965). *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
44. Pedroza, A. C., Teoria do funcional da densidade uma possível solução para o problema de muitos elétrons da mecânica quântica. *Physicae Organum: Revista dos Estudantes de Física da Universidade de Brasília* **2016**, *2* (1).
45. Tsuneda, T., Density functional theory in quantum chemistry. **2014**.
46. Alcácer, L., Introdução à Mecânica Quântica: com aplicações à Química Computacional moderna. Editora Livraria da Física, São Paulo, Brasil **2012**.
47. Laird, B. B.; Ross, R. B.; Ziegler, T. In *Density-functional methods in chemistry: An overview*, ACS Symposium Series, American Chemical Society: 1996; pp 1-19.
48. Capelle, K., A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics* **2006**, *36* (4A), 1318-1343.
49. (a) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M., Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics* **1980**, *58* (8), 1200-1211; (b) Cole, L. A.; Perdew, J., Calculated electron affinities of the elements. *Physical Review A* **1982**, *25* (3), 1265; (c) Perdew, J. P.; Wang, Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B* **1992**, *45* (23), 13244.
50. Perdew, J. P.; Zunger, A., Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B* **1981**, *23* (10), 5048.
51. Perdew, J. P., Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B* **1986**, *33* (12), 8822.

52. Becke, A. D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A* **1988**, *38* (6), 3098.
53. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B* **1988**, *37* (2), 785.
54. (a) Oliveira, B. G.; Araújo, R.; Ramos, M. N.; Oliveira, G.; Araújo, R., A topologia molecular QTAIM ea descrição mecânico-quântica de ligações de hidrogênio e ligações de di-hidrogênio. *Química Nova* **2010**, *33* (5), 1155-1162; (b) Bader, R. F., A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chemical Reviews* **1991**, *91* (5), 893-928.
55. (a) Bader, R., Quantum topology of molecular charge distributions. III. The mechanics of an atom in a molecule. *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *73* (6), 2871-2883; (b) Popelier, P., On the full topology of the Laplacian of the electron density. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *197* (1), 169-189.
56. (a) Bader, R. F., Atoms in molecules. *Accounts of Chemical Research* **1985**, *18* (1), 9-15; (b) Nasertayoob, P.; Shahbazian, S., The topological analysis of electronic charge densities: A reassessment of foundations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2008**, *869* (1), 53-58.
57. (a) Hati, S.; Datta, D., Electronegativity and Bader's bond critical point. *Journal of computational chemistry* **1992**, *13* (7), 912-918; (b) Popelier, P.; Aicken, F., Atomic properties of selected biomolecules: quantum topological atom types of carbon occurring in natural amino acids and derived molecules. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (5), 1284-1292.
58. (a) O'brien, S. E.; Popelier, P. L., Quantum molecular similarity. Part 2: The relation between properties in BCP space and bond length. *Canadian journal of chemistry* **1999**, *77* (1), 28-36; (b) Popelier, P., Quantum molecular similarity. 1. BCP space. *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103* (15), 2883-2890; (c) Bader, R. F., A bond path: a universal indicator of bonded interactions. *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102* (37), 7314-7323.
59. (a) Alcoba, D. R.; Lain, L.; Torre, A.; Bochicchio, R. C., Treatment of non-nuclear attractors within the theory of atoms in molecules II: Energy decompositions. *Chemical physics letters* **2006**, *426* (4), 426-430; (b) Palusiak, M.; Grabowski, S. J., Characteristics of ring critical point as descriptors of H-bond strength. *Journal of Chemical Research* **2004**, *2004* (7), 492-493.
60. Bader, R.; Nguyen-Dang, T.; Tal, Y., A topological theory of molecular structure. *Reports on Progress in Physics* **1981**, *44* (8), 893.
61. (a) Bader, R., From Schrodinger to atoms in molecules. *Pure and Applied Chemistry* **1988**, *60* (2), 145-155; (b) Bader, R. F.; Beddall, P., Virial field relationship for molecular charge distributions and the spatial partitioning of molecular properties. *The Journal of Chemical Physics* **1972**, *56* (7), 3320-3329; (c) Vener, M.; Manaev, A.; Egorova, A.; Tsirelson, V., QTAIM Study of Strong H-Bonds with the O-H...A Fragment (A= O, N) in Three-Dimensional Periodical Crystals. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111* (6), 1155-1162; (d) Hugas, D.; Simon, S.; Duran, M., MH· sHX Dihydrogen Bond with M≡ Li, Na and X≡ F, Cl, Br: A CP-Corrected PES Calculation and an AIM Analysis. *Structural Chemistry* **2005**, *16* (3), 257-263; (e) Ventura, E.; do Monte, S.; Oliveira, B.; Junior, C. L.; Rocha, G.; Vasconcellos, M., Synthesis and conformational study of a new class of highly bioactive compounds. *Chemical Physics Letters* **2007**, *449* (4), 336-340; (f) Becke, A., *The quantum theory of atoms in molecules: from solid state to DNA and drug design*. John Wiley & Sons: 2007.
62. Alsberg, B. K.; Marchand-Geneste, N.; King, R. D., A new 3D molecular structure representation using quantum topology with application to structure-property relationships. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2000**, *54* (2), 75-91.

63. Rode, J. E.; Dobrowolski, J. C., Variation of BCP ellipticities in the course of the pericyclic and pseudopericyclic [2+ 2] cycloaddition reactions of cumulenes. *Chemical Physics Letters* **2007**, *449* (1), 240-245.
64. Löwdin, P.-O., Quantum theory of many-particle systems. I. Physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction. *Physical Review* **1955**, *97* (6), 1474.
65. (a) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F., Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews* **1988**, *88* (6), 899-926; (b) Weinhold, F.; Landis, C. R., Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts. *Chemistry Education Research and Practice* **2001**, *2* (2), 91-104.
66. Weinhold, F., Natural bond orbital analysis: a critical overview of relationships to alternative bonding perspectives. *Journal of computational chemistry* **2012**, *33* (30), 2363-2379.
67. Glendening, E. D.; Landis, C. R.; Weinhold, F., NBO 6.0: natural bond orbital analysis program. *Journal of computational chemistry* **2013**, *34* (16), 1429-1437.
68. Wiberg, K. B., Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbinyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane. *Tetrahedron* **1968**, *24* (3), 1083-1096.
69. Rangel, F. C., Uma abordagem sobre índices de ligação e sua aplicação no estudo das ligações dihidrogênio. **2006**.
70. Armstrong, D. R.; Perkins, P. G.; Stewart, J. J., Bond indices and valency. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1973**, (8), 838-840.
71. Rezende, A. M., Estudo teórico das ligações dihidrogênio com base nos índices de ligação multicêntricos. **2017**.
72. Ponec, R.; Yuzhakov, G.; Cooper, D. L., Multicenter bonding and the structure of electron-rich molecules. Model of three-center four-electron bonding reconsidered. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **2004**, *112* (5), 419-430.
73. Svensson, M.; Humbel, S.; Froese, R. D.; Matsubara, T.; Sieber, S.; Morokuma, K., ONIOM: a multilayered integrated MO+ MM method for geometry optimizations and single point energy predictions. A test for Diels–Alder reactions and Pt (P (t-Bu) ₃) ₂+ H₂ oxidative addition. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (50), 19357-19363.
74. Dapprich, S.; Komáromi, I.; Byun, K. S.; Morokuma, K.; Frisch, M. J., A new ONIOM implementation in Gaussian98. Part I. The calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1999**, *461*, 1-21.
75. Roy, L. E.; Hay, P. J.; Martin, R. L., Revised basis sets for the LANL effective core potentials. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2008**, *4* (7), 1029-1031.
76. Truhlar, D. G., Basis-set extrapolation. *Chemical Physics Letters* **1998**, *294* (1), 45-48.
77. Reed, A. E.; Weinhold, F., Natural localized molecular orbitals. *The Journal of chemical physics* **1985**, *83* (4), 1736-1740.
78. (a) Frisch, M.; Trucks, G.; Schlegel, H.; Scuseria, G.; Robb, M.; Cheeseman, J.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G., Gaussian development version. *Revision h* **2010**, *1*; (b) Frisch, M.; Trucks, G.; Schlegel, H.; Scuseria, G.; Robb, M.; Cheeseman, J.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G., Gaussian 09, Revision A, Gaussian, Inc., Wallingford CT **2009**; (c) Frisch, M.; Trucks, G.; Schlegel, H.; Scuseria, G.; Robb, M.; Cheeseman, J.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G., Gaussian 09, revision A. 2. **2009**.
79. AIMAll, T. A. K., TK Gristmill Software. *Overland Park, KS, USA* **2013**.

80. Gates, D. P.; Svejda, S. A.; Oñate, E.; Killian, C. M.; Johnson, L. K.; White, P. S.; Brookhart, M., Synthesis of branched polyethylene using (α -diimine) nickel (II) catalysts: influence of temperature, ethylene pressure, and ligand structure on polymer properties. *Macromolecules* **2000**, *33* (7), 2320-2334.
81. (a) Ferreira, D. A.; Sara, F. d. A.; Meneghetti, S. M.; Meneghetti, M. R., Ethylene polymerization catalyzed by a cyclophane-diimine-based Ni (II) complex, a quantum/molecular mechanic study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2012**, *363*, 1-9; (b) Ferreira, D. A.; Meneghetti, S. M.; Oliveira Neto, M. d.; Rocha, W. R.; Meneghetti, M. R., Quantum mechanics/molecular mechanics investigation of the ethene polymerization mechanism catalyzed by a bulky diimine-Ni (II) complex. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2011**, *22* (3), 428-436.