Ronaldo Júnior Fernandes

Elucidação de mecanismos de reações de polimerização por metátese de norborneno via catalisadores de rutênio utilizando métodos de química quântica

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em ciências.

Área de concentração: Físico-química.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Luiz Andrade Haiduke

SÃO CARLOS

2016

Dedico aos meus alunos de ontem, de hoje e de amanhã.

Que o conhecimento possa transformar as suas vidas,

assim como fez com a minha.

Este é o meu desejo.

“Depois da tempestade, vem outra tempestade.

Feliz é quem sabe dançar na chuva”.

Marcel Camargo

TANTOS E TANTO A AGRADECER...

Agradeço aos meus pais Marina e Roberto e aos meus irmãos Fábio e Júnior. Que a nossa família consiga encontrar a paz e permanecer nela.

Ao professor Roberto Luiz Andrade Haiduke pela paciência, dedicação e solicitude. Um exemplo de docente que carregarei comigo.

Ao professor Benedito dos Santos Lima Neto pela colaboração prestada no desenvolvimento desse trabalho. Obrigado por acreditar em nosso trabalho.

Aos meus **amigos*** do grupo de Química Teórica (quântica gente, quântica alegria). Em especial, ao Regis, Aline, Natieli, Rafael, Guilherme, Murilo, Quevedo, Luiz e Rommel... o que seria de mim sem vocês?! Ao Tiaguinho e a Larissa por me ensinarem a fazer metátese! Aos meus queridos amigos de república do Ipanema: Paulo, Rodrigo, Johnson, Adriano e Taís... Foi um imenso privilégio e prazer ter conhecido vocês! Já dizia Clarice Lispector, a felicidade aparece para aqueles que sabem reconhecer a importância das pessoas que passaram por suas vidas... muito obrigado! Aos amigos da USP aqui e acolá: Ariane, Vivi, Isac, Carlão, Camilo, Milena, Tiagos (Chimenez e Medeiros), Adriel, Anderson, Amanda, Irlon, Jociane, Caio, Nuno... espero que essa amizade nunca morra!

Aos meus amigos do IFSP: Ana Helena, Aender, Patrícia, Enio, Nélio, Fabi, Elaine, Rose, Thiago, Renata, Cecília, Marcão e Márcia. Obrigado pelo apoio!

Ao Instituto de Química de São Carlos - USP pelo apoio institucional e ao CNPq pelo suporte financeiro.

* A palavra amigo tem três origens mais prováveis. Uma vem do vocábulo latino *amicus* que tem na raiz o verbo *amo*, que significa "gostar de". A segunda é que ela viria de *animi* (alma) *custas* (custódia), ou seja, "cuidador-de-alma. Na língua inglesa, a palavra amigo (friend) vem do mesmo radical que forma a palavra liberdade (freedom). Uma outra hipótese que se levanta é a de que a palavra veio do grego: *a* (não, sem) *ego* (eu), que pode ter querido significar alguém com quem você se identifica tanto quanto a si mesmo, mas que não é você.

“Dou-lhe a Luz de Eärendil, a nossa estrela mais amada. Que haja uma luz para você nos lugares mais escuros, quando todas as outras luzes se apagarem”.

Tolkien, J. R. R.

Este trabalho foi desenvolvido com o propósito de investigar as reações de polimerização por metátese via abertura de anel (ROMP) assistidas pelos catalizadores desenvolvidos pelo grupo do Prof. Dr. Benedito dos Santos de Lima Neto do Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP), usando métodos computacionais de mecânica quântica. Portanto, este projeto foi uma combinação de resultados teóricos e experimentais. No **capítulo 1**, foi elucidado o mecanismo principal da reação de ROMP de norborneno por meio do iniciador catalítico $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$. O estudo mostrou que a primeira etapa da reação implica numa associação entre o complexo iniciador e o diazoetanoato de etila (EDA), resultando na formação de uma ligação metalcarbeno. Então, essa espécie perde duas moléculas de trifenilfosfina nos passos subsequentes, sendo que a etapa determinante da velocidade da reação está associada com a dissociação da segunda molécula de PPh_3 devido ao sinergismo eletrônico envolvendo este ligante e a molécula de piperidina. Logo após a etapa determinante da velocidade, ocorre a coordenação de uma molécula de norborneno e um similar efeito *trans*-sinérgico entre este monômero e o ligante piperidina ativa a catálise. No **capítulo 2** está descrito o estudo do mecanismo de uma série de complexos de fórmula $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ (amina = pirrolidina, piperidina, azepano, azocano). Estas aminas cíclicas possuem volumes moleculares que aumentam no sentido da pirrolidina ao azocano. A troca dessas aminas afeta substancialmente o comportamento termodinâmico desses complexos através da combinação de efeitos eletrônicos e estéricos. A investigação realizada para os compostos dessa série levou ao mesmo mecanismo elucidado para o complexo contendo piperidina e com os mesmos processos mais relevantes que são as saídas dos ligantes trifenilfosfinas. Notou-se que a formação do isômero PBQ fica comprometida ao passo que a amina no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ vai ficando mais volumosa devido ao maior espaço ocupado ao redor do metal na posição apical da pirâmide de base quadrada (PBQ) e que representa uma tensão considerável na estrutura do complexo que tende a se converter, preferencialmente, à geometria bipirâmide trigonal (BpT), como acontece com o complexo iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{azocano})]$. Observou-se também que a dissociação da primeira fosfina é influenciada pelo efeito estérico provocado pela amina. Em contrapartida, a dissociação da segunda é um processo regido eletronicamente e é mais influenciado pela capacidade doadora da amina *trans*-posicionada ao ligante PPh_3 em um dos intermediários que é formado durante a reação. No **capítulo 3** está

descrita a investigação da reação de ROMP com o complexo iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ usando as moléculas diazoetanoato de etila (EDA), diazoetanoato de benzila (BDA) e diazoetanoato de terc-butila (TDA) como fontes de carbeno para gerar a espécie *in situ* $[\text{Ru}(=\text{CHR})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$. Aparentemente, a troca dos carbenos também não afetou o mecanismo proposto inicialmente para a série das aminas. Os perfis termodinâmicos traçados para esses diferentes carbenos mostraram que o complexo contendo o carbeno etanoato de benzila-1-ilideno (EBI) foi o que mais se diferiu, seguindo uma tendência termodinâmica distinta para a saída dos ligantes trifenilfosfina. Para as demais etapas, os três complexos apresentaram um comportamento bastante similar. O estudo dessa série mostrou-se mais intrincado do que aquele realizado para série das aminas, porque esses carbenos podem afetar tanto eletrônico quanto estericamente a estrutura dos compostos em diferentes etapas do mecanismo. Além disto, efeitos de difusão no meio reacional pareceram ser mais relevantes no caso das moléculas maiores usadas para a formação da espécie metalcarbeno.

This work was developed with the purpose of investigating the ring-opening metathesis polymerization (ROMP) with catalysts developed in the research group of Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto of the Institute of Chemistry of São Carlos (IQSC-USP) by computational methods of quantum mechanics. Therefore, this project was a combination of theoretical and experimental results. In **Chapter 1**, the main mechanism of ROMP reaction of norbornene by the initiator complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidine})]$ was elucidated. In this investigation, the first reaction step involves an association between the initiator complex and ethyl diazoacetate (EDA), resulting in the formation of a metalcarbene bond. Then, this species loses two triphenylphosphine ligands in the subsequent steps and the rate reaction is associated with the loss of the second molecule due to the electronic PPh_3 synergism involving this ligand and the piperidine molecule. Immediately after the rate determining step, the coordination of norbornene occurs and a similar *trans* synergistic effect between the monomer and piperidine ligand activates the catalysis. **Chapter 2** describes the study of the mechanism of complexes type $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amine})]$ (amine = pyrrolidine, piperidine, azepane, azocane). These cyclic amines have molecular volumes that increase from pyrrolidine towards azocane. The exchange of amines affects substantially the thermodynamic behavior of these complexes by a combination of electronic and steric effects. The four compounds showed the same mechanism elucidated for the complex containing piperidine. It was noted that the formation of the PBQ isomer is avoided while the amine in the complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amine})]$ becomes more voluminous. It was also observed that the loss of the first phosphine is influenced by the steric effect caused by the amine. In contrast, the loss of the second triphenylphosphine is already a process electronically-governed, and is influenced by the donor capacity of the amine ligand trans-positioned to PPh_3 in one of the intermediate that is formed during the reaction. **Chapter 3** describes the investigation of the ROMP reaction using the initiator complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidine})]$ with the molecules ethyl diazoacetate (EDA), benzyl diazoacetate (BDA) and tert-butyl diazoacetate (TDA) to generate the carbene species $[\text{Ru}(=\text{CHR})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidine})]$ *in situ*. Apparently, the exchange of carbenes did not affect the mechanism originally proposed for the series of amines complexes. The complex containing the carbene ethanoate benzyl-1-ylidene (EBI) showed the most distinct thermodynamic profile regarding the loss of triphenylphosphine ligands. For the remaining steps, the three complexes

showed a very similar behavior. The study of this series proved to be more intricate because these carbenes may affect the different stages of the mechanism by means of steric and electronic structure effects. Besides, diffusion effects along the reaction medium appear to be more relevant in the case of the largest precursors of the metallocarbene species.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo da metátese entre duas olefinas.....	19
Figura 2 - Os principais tipos de reações de metátese: metátese cruzada (CM), metátese via fechamento de anel (RCM), metátese via abertura de anel (ROM), polimerização por metátese via abertura de anel (ROMP) e polimerização via metátese de alcenos acíclicos (ADMET).	20
Figura 3 - Mecanismo proposto por Chauvin-Herisson mostrando a formação da espécie metalociclobutano como intermediário da reação de metátese.	20
Figura 4 - Catalisadores de Grubbs de primeira (1) e segunda (2) geração.	21
Figura 5 - Mecanismo de metátese de olefina via catalisadores de Grubbs de primeira e segunda geração.....	23
Figura 6 - Efeito da acidez- π do ligante NHC na labilidade do ligante PCy_3 : (a) interações do tipo (σ), (b) interações do tipo (π), sob uma perspectiva abaixo da ligação $Ru=CHR$	24
Figura 7 - Orbitais $P(\sigma^*)$ vazios desempenhando o papel de receptor de densidade eletrônica em complexos contendo PR_3 . Quanto mais eletronegativo for o substituinte do ligante fosfina, menor será a energia desse orbital.	25
Figura 8 - Representação da ligação metal-olefina em termos de orbitais moleculares. Doação do orbital π ocupado da olefina para o orbital d vazio do metal em (a) e retrodoação do orbital d ocupado do metal para o orbital π^* da olefina em (b).	26
Figura 9 - Volume da esfera ocupado pelo ligante NHC (“Percent Buried Volum, %VBur”).	27
Figura 10 - Principais etapas do mecanismo da ROMP: a) iniciação, b) propagação e c) terminação.	28
Figura 11 - Interações entre orbitais moleculares em catalisadores de Grubbs de 2ª geração com a conformação do ligante carbeno inativa (vermelho) e ativa (verde).	29
Figura 12 - Representação de duas funções de onda: curva tracejada representa a função de onda sem pseudopotencial e a contínua com pseudopotencial, delimitadas pelo raio de corte, r_c , que determina quais orbitais serão do caroço e quais serão da valência.	40
Figura 13 - Ilustração dos tipos de estados estacionários na superfície de energia potencial.	41
Figura 14 - Potencial de Morse e oscilador harmônico representando uma ligação química entre dois átomos.	43
Figura 15 - Perfil energético da reação $AB + C \rightleftharpoons [ABC]^\ddagger \rightarrow BC + A$	45
Figura 16 - Ilustração dos métodos LST (linha contínua) e QST (linha tracejada) sob uma superfície de energia potencial. O ponto (1) é a aproximação do TS via LST, o ponto (2) é a aproximação do TS via QST e o ponto (3) é o TS verdadeiro.	47
Figura 17 - Estabilização energética gerada a partir da interação entre um orbital natural ligante ocupado (σ) e um orbital natural antiligante desocupado (σ^*).	52
Figura 18 - Possíveis caminhos que o complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2(piperidina)]$ poderia seguir em meio reacional. Simplificadamente, as fosfinas são representadas por (P) e a amina por (N).	62
Figura 19 - Isomerização do complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2(piperidina)]$	64
Figura 20 - Diagrama de energia para um complexo d^6 nas estruturas octaédrica, bipirâmide trigonal (BpT) e pirâmide de base quadrada (PBQ). Adaptação de Rossi e Hoffmann (1970).	65
Figura 21 - Conformações da molécula piperidina livre.	67

Figura 22 - Estruturas otimizadas para o complexo iniciador nas estruturas PBQ com a molécula de piperidina coordenada (A) axialmente e (B) equatorialmente.	67
Figura 23 - Ângulos das ligações P — Ru — P e Cl — Ru — Cl do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (piperidina)].	68
Figura 24 - Espectros vibracionais no IV para o complexo iniciador na estrutura PBQ: experimental (em azul) e obtido em cálculos B3LYP/LANL2DZ escalonados (em vermelho).	70
Figura 25 - Mecanismo da reação de ROMP a partir do catalisador [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (piperidina)] usando as moléculas de norborneno como monômero e de diazoetanoato de etila como fonte de carbeno.	73
Figura 26 - Estruturas otimizadas em nível B3LYP/LANL2DZ dos complexos 1-8.	74
Figura 27 - Efeito trans-sinérgico e de retrodoação envolvendo os pares das ligações P—M—N.	75
Figura 28 - Não há coordenação da molécula de norborneno ao sítio vazio do complexo [Ru(=CHR)Cl ₂ (PPh ₃)(piperidina)] (4).	76
Figura 29 - Semelhança entre um intermediário ativo da reação com o catalisador de Grubs de segunda geração.	77
Figura 30 - Representação tridimensional da interação entre os orbitais naturais do conjunto N—Ru—O(éster) no complexo 5a.	78
Figura 31 - Estruturas mais prováveis dos estados de transição da saída da primeira (TS1) e da segunda (TS2) molécula de trifetilfosfina segundo cálculos B3LYP/LANL2DZ.	80
Figura 32 - Perfil da energia relativa da reação de metátese de norborneno usando o complexo iniciador [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (piperidina)]. A cor verde/tracejada indica as variações de energia de Gibbs enquanto que a cor azul/contínua fornece as mudanças de entalpia de cada etapa.	81
Figura 33 - Comprimento das ligações entre os átomos que formam a espécie metalociclobutano e a representação do mecanismo de Chauvin mostrando a direção da quebra e formação das ligações que darão origem à metátese.	82
Figura 34 - Etapas determinantes da reação global e suas respectivas constantes de velocidade estimadas em cálculos B3LYP/LANL2DZ numa temperatura de 298 K.	83
Figura 35 - (A) Espectro de ³¹ P RMN do complexo RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (piperidina)] puro, (B) com meia razão molar de EDA, (C) com excesso de EDA e (D) com subsequente adição de NBE (temperatura ambiente).	84
Figura 36 - Espectro de ³¹ P RMN do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (piperidina)] com meia razão molar de EDA registrado a 40°C negativos.	85
Figura 37 - Esquema da substituição das aminas em ordem crescente do tamanho do anel.	88
Figura 38 - Tendência do aumento do ângulo de cone das aminas.	89
Figura 39 - Estruturas otimizadas (nível B3LYP/LanL2DZ) dos complexos iniciadores contendo as quatro aminas na geometria pirâmide de base quadrada (PBQ).	92
Figura 40 - Estruturas otimizadas (nível B3LYP/LanL2DZ) dos complexos iniciadores contendo as quatro aminas na geometria bipirâmide trigonal (BpT).	94
Figura 41 - Espectro de ³¹ P RMN do complexo [Ru(PPh ₃) ₂ Cl ₂ (azocano)] em CHCl ₃ e à temperatura ambiente.	95
Figura 42 - Perfil da entalpia relativa da reação de metátese de norborneno usando os complexos iniciadores [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (amina)] (amina = pirrolidina, piperidina, azepano e azocano). Etapa 1 para 2: formação da ligação metalcarbeno. Etapa 2 para 3: saída da primeira trifetilfosfina. Etapa 3 para 4: saída da segunda trifetilfosfina. Etapa 4 para 5: adição da primeira unidade do monômero. Etapa 5 para 6: formação do metalociclobutano. Etapa 6 para	

7: metátese. Etapa 7 para 8: adição da segunda unidade no monômero. Etapa 8 para 9: formação do metalociclobutano. Etapa 9 para 10: metátese.	98
Figura 43 - Perfil da energia de Gibbs relativa da reação de metátese de norborneno usando os complexos iniciadores $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ (amina = pirrolidina, piperidina, azepano e azocano). Etapa 1 para 2: formação da ligação metálcabeno. Etapa 2 para 3: saída da primeira trifenilfosfina. Etapa 3 para 4: saída da segunda trifenilfosfina. Etapa 4 para 5: adição da primeira unidade do monômero. Etapa 5 para 6: formação do metalociclobutano. Etapa 6 para 7: metátese. Etapa 7 para 8: adição da segunda unidade no monômero. Etapa 8 para 9: formação do metalociclobutano. Etapa 9 para 10: metátese.	99
Figura 44 - Geometrias otimizadas e comprimento da ligação Ru — P das espécies $[\text{Ru}(=\text{CHR})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{amina})]$ (4) evidenciando que o efeito doador da amina que intensifica a retrodoação entre rutênio e fósforo encurta a ligação entre esses átomos.	100
Figura 45 - Estruturas otimizadas para as espécies $[\text{Ru}(=\text{CHR})\text{Cl}_2(\text{amina})]$ (5a) do mecanismo evidenciando a formação do metalociclo com o oxigênio do grupo éster da extensão do ligante carbeno.	101
Figura 46 - Estruturas otimizadas para as espécies $[\text{Ru}(=\text{CHR})\text{Cl}_2(\text{amina})]$ (5b) do mecanismo evidenciando a formação da interação N—H ... O=C entre o hidrogênio do grupo amina com o oxigênio da carbonila na extensão da cadeia do carbeno.	102
Figura 47 - Arranjo conformacional alternativo para as estruturas dos complexos $[\text{Ru}(=\text{CHR})\text{Cl}_2(\text{amina})]$ (5b) envolvendo a formação de uma ligação de hidrogênio entre o átomo de hidrogênio da amina com o oxigênio do éster da cadeia do carbeno.	102
Figura 48 - Estruturas otimizadas para as espécies 6 do mecanismo contendo as quatro aminas estudadas evidenciando as interações N—H ... O=C. Os valores da distância entre esses pares atômicos é de 1,96 Å, 1,99 Å, 2,07 Å e 1,89 Å para os complexos contendo pirrolidina, piperidina, azepano e azocano, respectivamente.	104
Figura 49 - Estruturas otimizadas do metalociclobutano (7) para as aminas pirrolidina, piperidina, azepano e azocano.	105
Figura 50 - Espécies 8 do mecanismo (pós-metátese) para as aminas pirrolidina, piperidina, azepano e azocano, otimizadas em nível B3LYP/LanL2DZ.	106
Figura 51 - Influência do efeito retirador (A) e doador (B) de elétrons dos substituintes no diagrama de orbitais moleculares dos carbenos.	111
Figura 52 - Estruturas otimizadas das moléculas diazoetanoato de etila (EDA), diazoetanoato de terc-butila (TDA) e o diazoetanoato de benzila (BDA) como fonte de carbeno no mecanismo de ROMP para o complexo iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$	112
Figura 53 - Interação entre o metal e o carbeno em termos de orbitais moleculares.	112
Figura 54 - Estruturas otimizadas da espécie 2 do mecanismo para os três tipos diferentes coordenados ao complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$	115
Figura 55 - Perfil da entalpia relativa da reação de metátese de norborneno usando os complexo iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ interagindo com as moléculas de EDA, BDA e TDA para a formação do carbeno in situ. Etapa 1 para 2: formação da ligação metálcabeno. Etapa 2 para 3: saída da primeira trifenilfosfina. Etapa 3 para 4: saída da segunda trifenilfosfina. Etapa 4 para 5: adição da primeira unidade do monômero. Etapa 5 para 6: formação do metalociclobutano. Etapa 6 para 7: metátese.	117
Figura 56 - Perfil da energia de Gibbs relativa da reação de metátese de norborneno usando os complexo iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ interagindo com as moléculas de EDA, BDA e TODA para a formação do carbeno in situ. Etapa 1 para 2: formação da ligação metálcabeno. Etapa 2 para 3: saída da primeira trifenilfosfina. Etapa 3 para 4: saída da	

segunda trifenilfosfina. Etapa 4 para 5: adição da primeira unidade do monômero. Etapa 5 para 6: formação do metalociclobutano. Etapa 6 para 7: metátese.	118
Figura 57 - Estruturas otimizadas das espécies formadas logo após a saída do primeiro ligante PPh ₃ para os três tipos de carbenos coordenados ao complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (piperidina)]..	118
Figura 58 - Estruturas otimizadas das espécies formadas logo após a saída do segundo ligante PPh ₃ para os três tipos de carbenos coordenados ao complexo [Ru(=CHR)Cl ₂ (piperidina)] (5a). Em (A) R = etanoato de benzila-1-ilideno, em (B) R = etanoato de etila-1-ilideno e em (C) R = etanoato de terc-butila-1-ilideno).....	119
Figura 59 - Estruturas otimizadas das espécies formadas após a coordenação do monômero norborneno (NBE) para os três tipos de carbenos coordenados ao complexo [Ru(=CHR)Cl ₂ (NBE)(piperidina)] (6).	120
Figura 60 - Estruturas otimizadas das espécies metalociclobutano (7) formadas após a cicloadição entre as unidades de carbeno e monômero coordenados. Em (A) metalociclobutano com etanoato de benzila-1-ilideno (EBI), em (B) metalociclobutano com etanoato de etila-1-ilideno (EEI) e em (C) metalociclobutano com etanoato de terc-butila-1-ilideno (ETI).	120
Figura 61 - Estruturas otimizadas das espécies 8 formadas logo após o processo de metátese em (A) com etanoato de benzila-1-ilideno (EBI), em (B) com etanoato de etila-1-ilideno (EEI) e em (C) com etanoato de terc-butila-1-ilideno (ETI).....	121
Figura 62 - Dependência do rendimento em relação à razão molar [TDA]/[Ru] e [BDA]/[Ru], para a ROMP de norborneno usando o complexo iniciador [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (piperidina)]; [NBE]/[Ru] = 5000; [Ru] = 1 µmol em 2 mL de CHCl ₃ à 25 °C e 50 °C por 5 minutos.....	123
Figura 63 - Dependência do rendimento em relação ao volume de carbeno para a ROMP de NBE com o complexo iniciador [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (piperidina)]; [NBE]/[Ru] = 5000; [Ru] = 1 µmol em 2 mL de CHCl ₃ à 25°C por 5 minutos.	124
Figura 64 - Reações paralelas passíveis de ocorrer em solução envolvendo as moléculas fontes de carbeno EDA, TDA e BDA.	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Percent Buried Volum ($\%V_{\text{Bur}}$) e ângulos de cone de alguns ligantes.....	27
Tabela 2 - Deslocamentos químicos de ^{31}P RMN, δ (^{31}P), experimentais e obtidos em cálculos B3LYP/cc-pVDZ//B3LYP/LanL2DZ.	66
Tabela 3 - Dados geométricos obtidos em cálculos B3LYP/LanL2DZ para os dois modos alternativos de coordenação do ligante piperidina no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ em sua estrutura PBQ.	68
Tabela 4 - Principais frequências vibracionais no IV do complexo iniciador na estrutura PBQ segundo medidas experimentais e cálculos B3LYP/LanL2DZ.	69
Tabela 5 - Valores de entalpia e de energia de Gibbs das etapas dos caminhos investigados da reação de catálise do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$	71
Tabela 6 - Interações de segunda ordem entre orbitais naturais ocupados e não ocupados. ...	76
Tabela 7 - Cargas atômicas derivadas da análise de população natural (NPA) em nível B3LYP/LanL2DZ para as espécies envolvidas no mecanismo proposto.	79
Tabela 8 - Valores de pK_a para a série das aminas cíclicas.	89
Tabela 9 - Dados geométricos dos complexos iniciadores contendo as quatro aminas coordenadas na posição apical da estrutura pirâmide de base quadrada. Valores dos ângulos em graus ($^\circ$) e dos comprimentos de ligação em angstrom ($\text{\AA}$).	91
Tabela 10 - Valores termodinâmicos para a conversão da estrutura BpT para PBQ para os complexos contendo as quatro aminas.	94
Tabela 11 - Deslocamentos químicos de ^{31}P RMN, δ (^{31}P), experimentais e obtidos em cálculos B3LYP/cc-pVDZ//B3LYP/LanL2DZ para os complexos iniciadores (1) contendo as quatro aminas: pirrolidina, piperidina, azepano e azocano.	96
Tabela 12 - Valores de entalpia e de energia de Gibbs dos caminhos investigados da reação de catálise do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ (amina = pirrolidina, piperidina, azepano e azocano).	97
Tabela 13 - Valores de entalpia e de energia de Gibbs da conversão da estrutura 5b para 5a do mecanismo para as quatro aminas da série.	103
Tabela 14 - Dados geométricos da espécie 5a do mecanismo com a formação da espécie metalocíclica envolvendo o oxigênio do grupo éster do carbeno. Valores dos ângulos em graus ($^\circ$) e dos comprimentos de ligação em angstrom ($\text{\AA}$).	104
Tabela 15 - Valores de entalpia e de energia de Gibbs dos caminhos investigados da reação de catálise do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ tendo TDA, EDA e BDA como fontes de carbeno.	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\%V_{\text{Bur}}$ = Percent Buried Volume

ADMET = Acyclic Diene Metathesis Polymerization

Aze = Azepano

Azo = azocano

Bn = Benzil

CM = Cross Metathesis

Cy = Cicloexil

DFT = Density Functional Theory

EBI = etanoato de benzila-1-ilideno

ECP = Effective Core Potential

EEI = Etanoato de etila-1-ilideno

ETI = Etanoato de terc-butila-1-ilideno

GGA = Generalized Gradient Approximation

GIAO = Gauge Including/Invariant Atomic Orbital

GIPAW = Gauge Including Projector Augmented-Wave

IGAIM = Individual Gauges for Atoms in Molecules

IRC = Intrinsic Reaction Coordinate

LanL2DZ = Los Alamos National Laboratory 2-double-zeta basis sets

LDA = Local Density Approximation

MO = Canonical Molecular Orbital

NAO = Natural Atomic Orbital

NBE = Norborneno

NBO = Natural Bond Orbital

NBO = Natural Bond Orbital

NHC = carbeno N-heterocíclico

NHC = N-heterocyclic carbene

NHO = Natural Hybrid Orbital

NIST = National Institute of Standards and Technology

NLMO = Natural Localized Molecular Orbital

NMR = Nuclear Magnetic Resonance

NPA = Natural Population Analysis

PCy₃ = tricicloexilfosfina

Pip = Piperidina

Pirro = Pirrolidina

QST = Quadratic Synchronous Transit

RCM = Ring Closing Metathesis),

RMN = Ressonância Magnética Nuclear

ROM = Ring Opening Metathesis

ROMP = Ring Opening Metathesis Polimerization

RPE = Ressonância Paramagnética Eletrônica

TS = Transition State

TS = Transition State

TST = Transition State Theory

I. Fundamentação Teórica: Catálise de Olefinas por Compostos de Coordenação	18
II. Objetivos Gerais	31
III. Metodologia Computacional	32
III.1 Detalhes Computacionais	32
III. 2 Teoria do Funcional de Densidade	33
III. 3 Potencial Efetivo de Caroço (ECP)	39
III. 4 Cálculos de Frequência Vibracional na Determinação de Estruturas	41
III. 5 Estudos Cinéticos em Química Computacional	44
III. 6 Orbitais Naturais de Ligação (NBO)	49
III. 7 Cálculos de Ressonância Magnética Nuclear em Química Computacional	53
 CAPÍTULO 1: Resultados do Estudo Estrutural e Cinético do Mecanismo de Polimerização de Norborneno via Metátese por Abertura de Anel com [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (piperidina)] como Complexo Iniciador	57
1.1 Objetivos	58
1.2 Metodologia Experimental	59
1.2.1 Instrumentação	59
1.2.2 Síntese do complexo de rutênio e procedimento de RMN	59
1.2.3 Espectro de ³¹ P RMN do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (piperidina)] na presença de EDA e NBE	59
1.2.4 Espectro de ³¹ P RMN de EDA na presença de PPh ₃	59
1.2.5 Espectro de ³¹ P RMN do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (piperidina)] na presença de EDA à baixa temperatura	60
1.3 Introdução	61
1.4 Resultados e Discussão	64
1.4.1 Caracterização do Complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (piperidina)]	64
1.4.2 Descrição do Mecanismo	70
1.4.3 Evidências Experimentais do Mecanismo Proposto	83

1.5 Conclusão	86
CAPÍTULO 2: Estudo do Efeito da Substituição de Ligantes Ancilares Nitrogenados e Cíclicos no Mecanismo de Reação de Metátese Usando o Complexo Iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ (amina = Pirrolidina, Piperidina, Azepano e Azocano)	
	87
2.1 Introdução	88
2.2 Metodologia Experimental	90
2.2.1 Espectro de ^{31}P RMN do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{azocano})]$	90
2.3 Resultados e Discussão	91
2.4 Conclusão	107
CAPÍTULO 3: Estudo do Efeito da Substituição dos Carbenos no Mecanismo de Reação de Metátese Usando o Complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ como Iniciador ..	
	109
3.1 Introdução	110
3.2 Metodologia Experimental	114
3.2.1 Procedimento Geral para ROMP de Norborneno	114
3.3 Resultados e Discussão	115
3.4 Comparação com Resultados Experimentais	122
3.5 Conclusão	125
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127
ANEXO	148

I. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA: CATÁLISE DE OLEFINAS POR COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

“Começando simplesmente como uma curiosa anomalia há mais de quarenta anos, a reação de metátese de olefina tornou-se uma das reações mais valiosas da química para a formação de ligação carbono-carbono”.

(Grubbs, 2007)

Jöns Jacob Berzelius, em 1836, foi o primeiro cientista a usar a palavra “*catálise*” para designar o fenômeno que ele havia observado. Ele percebeu em seus experimentos que algumas substâncias causavam a formação de outras, mas que não faziam parte do produto final (Berzelius, 1836). Depois de Berzelius, muitos outros cientistas contribuíram para o desenvolvimento dessa área e hoje, por definição, catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade das reações químicas e que não são consumidos durante o processo, sendo, portanto, regenerados no final. Essas espécies químicas são capazes disso porque criam um caminho alternativo mais rápido para a reação se processar, no qual a barreira energética a ser ultrapassada é menor (Atkins e Paula, 2009).

Esses catalisadores podem ser classificados em dois tipos, de acordo com a sua miscibilidade. Os **catalisadores heterogêneos** são aqueles que se encontram numa fase distinta daquela dos reagentes. Já, os **catalisadores homogêneos** são aqueles que se encontram na mesma fase dos reagentes, ou seja, são miscíveis. Embora os catalisadores homogêneos sejam geralmente mais eficientes que os heterogêneos, sua separação do meio reacional é mais

complicada e costuma envolver processos de maior custo. Por essa razão, há uma busca cada vez mais intensa por catalisadores homogêneos que sejam baratos e eficientes, para que não seja preciso recorrer a um custoso processo de separação (Centi e Perathoner, 2003). Um exemplo desse tipo de reação é a catálise homogênea de metátese, que se tornou de grande importância na indústria química e que é o foco deste trabalho.

A palavra **metátese**, tem etimologia grega, sendo uma combinação das palavras *meta* (troca) e *tithemi* (lugar) e significa ‘**trocar de lugar**’. Em química, a palavra metátese descreve a troca de átomos ou grupos entre duas moléculas de alceno ou de alcino mediada por um catalisador organometálico (Figura 1), constituindo uma das reações químicas fundamentais para o avanço na área de síntese orgânica e na química industrial (Ivin e Mol, 1997).

A reação catalítica de metátese de olefinas foi descoberta independentemente, no final da década de 1950, por pesquisadores das indústrias *Du Pont de Nemours and Company*, *Standard Oil of Indiana* e *Phillips Petroleum Company* (Buffon, 2009). No entanto, as etapas deste processo reacional ainda não eram muito bem compreendidas na época. A elucidação do mecanismo dessa reação somente viria a ocorrer quase duas décadas mais tarde, com Herisson e Chauvin (1971).

Figura 1 - Mecanismo da metátese entre duas olefinas.

Fonte: Ferreira e Silva, 2005.

No caso de olefinas terminais, a reação de metátese pode levar a processos de formação de um anel (reação conhecida como RCM = “*Ring Closing Metathesis*”), de polimerização de dienos acíclicos (conhecida como ADMET = “*Acyclic Diene Metathesis Polymerization*”), de abertura de olefinas cíclicas (conhecida como ROM = “*Ring Opening Metathesis*”), de metátese cruzada (CM = “*Cross Metathesis*”) e de polimerização de olefinas cíclicas por abertura de anel (ROMP = “*Ring Opening Metathesis Polimerization*”), a qual é o objeto de estudo desse trabalho (Figura 2). Um processo de ROMP que ganhou destaque na indústria petroquímica,

por exemplo, foi a síntese do polímero comercial Norsorex® (ou polinorborneno), que tem aplicação como material antivibrante para montagem de máquinas, isolante acústico e absorvente de óleos derivados do petróleo (Astruc, 2005).

Figura 2 - Os principais tipos de reações de metátese: metátese cruzada (CM), metátese via fechamento de anel (RCM), metátese via abertura de anel (ROM), polimerização por metátese via abertura de anel (ROMP) e polimerização via metátese de alcenos acíclicos (ADMET).

Fonte: Tomasek e Schatz, 2013.

A reação de metátese que passa pelo mecanismo mostrado na Figura 3, proposto por Herisson e Chauvin (1971) e comprovado através da detecção dos intermediários, requer a presença de uma espécie metalcarbeno que, após coordenação da olefina, leva à formação de um complexo metalociclobutano. No entanto, ainda se discute a natureza dessa espécie organometálica cíclica. Autores sugerem que o metalociclo formado nas reações de diversos catalizadores seja mais precisamente um estado de transição e não um intermediário (Adlhart *et al.*, 2000).

Figura 3 - Mecanismo proposto por Chauvin-Herisson mostrando a formação da espécie metalociclobutano como intermediário da reação de metátese.

Depois deste mecanismo ter sido comprovado, os catalisadores homogêneos bem definidos e de maior atividade como os complexos de tungstênio, molibdênio e rênio, nos quais o metal apresenta uma configuração eletrônica d^0 , passaram a possuir um ligante carbeno na sua esfera de coordenação. Além disso, para garantir um satisfatório desempenho catalítico, esses complexos continham ligantes retiradores de elétrons que favoreciam a coordenação da olefina e ligantes volumosos o suficiente para impedir a dimerização desses compostos. Foi então que, na década de 1990, a síntese de um carbeno de rutênio que apresentava características diferentes daquelas apresentadas pelos complexos de W, Mo e Re foi relatada. Nesses compostos, o átomo central de rutênio encontrava-se no estado de oxidação (+2), o que lhes conferia uma resistência significativa a processos oxidativos em relação à presença de água, ar e grupos funcionais que poderiam estar ligados à olefina (OH, COOH, NH₂, por exemplo), o que ampliou enormemente sua esfera de aplicação (Buffon, 2009).

Assim, Richard Schrock e Robert Grubbs, dois pioneiros na criação de catalisadores homogêneos de reações de metátese, e Yves Chauvin, propositor do mecanismo via metalociclobutano, foram laureados com o Prêmio Nobel de Química de 2005 por seus trabalhos na área de metátese de olefina. Isso ajudou o processo da metátese homogênea a atingir uma nova era na produção de drogas e plásticos de uma forma mais eficiente e menos prejudicial ao meio ambiente do que os métodos tradicionais anteriores (Rensburg, Van *et al.*, 2004).

Em particular, os catalisadores de Grubbs de primeira e segunda geração, mostrados na Figura 4, ganharam notoriedade na área de síntese orgânica, pois conservam a propriedade de permanecer estáveis na presença de olefinas com diferentes grupos funcionais e também por poderem ser usados em uma grande variedade de solventes (Trnka e Grubbs, 2001). A presença da ligação M=CHR nesses complexos tem a função de mimetizar uma olefina, sendo que a metátese ocorrerá nesta região do catalisador.

Figura 4 - Catalisadores de Grubbs de primeira (1) e segunda (2) geração.

Quanto ao desempenho desses compostos, foi demonstrado no final da década de 1990 que a atividade catalítica do complexo análogo $[\text{RuX}_2(\text{PR}_3)_2(=\text{CHCHCPh}_2)]$ (Scholl *et al.*, 1999) na polimerização por metátese via abertura do anel de norborneno varia de maneira aparentemente antagônica em função da substituição dos haletos (X) e das fosfinas (PR_3), sendo R = um radical alquil. O ligante X aumenta a atividade catalítica na seguinte ordem: $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$, isto é, quanto menor for o tamanho e maior for a capacidade do ligante de retirar elétrons, maior será a atividade catalítica do complexo. Com relação às fosfinas, quanto maior for a sua capacidade doadora, maior será a atividade catalítica (Cavallo *et al.*, 2005; Sanford, Ulman e Grubbs, 2001). De fato, em 1988, Grubbs estabeleceu uma regra fundamental no desenho de catalisadores mais eficientes: ***“fosfinas volumosas e doadoras de elétrons e halogênios pequenos e retiradores de elétrons resultam em catalisadores mais ativos”*** (Straub, 2007). Esse fato está correlacionado com a proposta de mecanismo em que uma fosfina deve ser dissociada previamente à formação do intermediário metalociclobutano. Dessa forma, quanto maior for a basicidade de Lewis da fosfina, maior também será a estabilidade da espécie anterior a este intermediário (Buffon, 2009).

Investigações experimentais mais atuais da cinética desses mecanismos (Sanford, Love e Grubbs, 2001) envolvendo a troca do ligante **L** (ver Figura 5), da fosfina, dos haletos e do carbeno confirmaram a necessidade da saída de uma fosfina, gerando uma espécie intermediária tetracoordenada (**A**). Sempre que **L** é uma fosfina, o intermediário **A** é formado com mais facilidade, pois k_1 é grande. Porém, a recoordenação da fosfina livre tende a competir com a coordenação da olefina ($k_{-1}/k_2 \gg 1$). Consequentemente, o número de ciclos catalíticos completados pela espécie **A** antes da fosfina se coordenar novamente é significativamente baixo (Buffon, 2009).

Em compensação, nos catalisadores onde **L** é um ligante N-heterocíclico (NHC), a saída da fosfina não é eficiente, pois k_1 é pequeno. Entretanto, uma vez dissociada, a fosfina não irá competir com a olefina pelo sítio de coordenação no metal, porque $k_{-1}/k_2 \sim 1$ e a concentração da olefina é grande (ver Figura 5). Deste modo, quando **L** é um ligante do tipo NHC, o complexo pode realizar vários ciclos catalíticos antes do ligante fosfina se coordenar novamente ao centro metálico. Percebe-se, então, que existem dois fatores a serem considerados: a dissociação da fosfina e a atividade catalítica propriamente dita da espécie **A** (Buffon, 2009; Sanford, Love e Grubbs, 2001).

Figura 5 - Mecanismo de metátese de olefina via catalisadores de Grubbs de primeira e segunda geração.

Fonte: Adaptação de Sanford, Love e Grubbs, 2001.

Quando **L** é um ligante NHC, a mudança de PCy_3 por PPh_3 provoca um aumento na velocidade de iniciação e na atividade catalítica da espécie **B** (Figura 5). Essa alteração pode ser uma consequência da menor basicidade do ligante PPh_3 em relação ao ligante PCy_3 , já que as fosfinas menos doadoras tender a ser mais lábeis. No entanto, não se observa uma variação significativa na velocidade de iniciação quando se usa PCy_3 ou PBn_3 (Bn = benzil), ainda que o ligante PBn_3 seja menos básico do que PCy_3 . Isso mostra que parece não existir uma relação direta entre a basicidade da fosfina e a velocidade de iniciação, e que provavelmente, os efeitos estéricos devem estar envolvidos e regendo esta etapa (Buffon, 2009).

No que diz respeito ao carbeno iniciador, uma maior velocidade de reação foi observada quando grupos alquil ou fenil grandes e doadores são usados, porque promovem de maneira mais eficiente a saída da fosfina. Já a relação dos haletos que incide sobre a velocidade está mais associada ao efeito estérico, uma vez que, dependendo do tamanho, um rearranjo na isomeria *cis-trans* desses ligantes é necessário para poder acomodar a coordenação da olefina (Dias, Nguyen e Grubbs, 1997).

Uma maneira de explicar a maior atividade apresentada pelos catalisadores de Grubbs de 2ª Geração, isto é, quando **L** é um ligante NHC, pode estar relacionada ao fato desses ligantes serem melhores doadores σ que muitas fosfinas. Dessa forma, eles estabilizariam a espécie **B** como também facilitariam a adição $[2\pi+2\pi]$ requerida para a formação do metalociclobutano (Colacino, Martinez e Lamaty, 2007).

Ligantes NHC σ -doadores fortes, como o H_2IMes (1,3-*bis*(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-diidro-imidazol-2-ilideno) são capazes de estabelecer um efeito eletrônico de retrodoação, doando carga via ligação- σ e recebendo parte dessa carga via ligação- π , fortalecendo ainda mais a sua interação com centro metálico. Dessa forma, fosfinas mais doadoras (menos ácidas) tendem a se tornar mais lábeis devido à ligação $Ru - PR_3$ ser ligeiramente mais fraca que a ligação $NHC - Ru$ (Nolan, 2006). Este esquema é mostrado na Figura 6 em termos de orbitais moleculares.

Figura 6 - Efeito da acidez- π do ligante NHC na labilidade do ligante PCy_3 : (a) interações do tipo (σ), (b) interações do tipo (π), sob uma perspectiva abaixo da ligação $Ru=CHR$.

Fonte: Lummiss *et al.*, 2015.

Além da retrodoação, esses ligantes podem estar envolvidos em um efeito de sinergismo eletrônico do tipo $NHC \rightarrow Ru \rightarrow PR_3$, em que o ligante N-heterocíclico doa carga para o centro metálico, que, por sua vez, a distribui para o ligante fosfina. Dessa maneira, a fosfina atua como um ácido- π de Lewis recebendo parte da carga redistribuída pelo metal. Quando isso acontece, essas fosfinas recebem a densidade eletrônica proveniente dos orbitais- d do metal e transferem-na para orbitais $P - C$ do tipo σ^* (Gilheany, 1994), tendo como consequência o aumento do

comprimento da ligação entre os átomos de carbono e fósforo no ligante PR_3 e o encurtamento da ligação $\text{P} - \text{Ru}$.

Portanto, quanto mais eletronegativo for o substituinte da fosfina mais estável (menor energia) se torna o orbital $\text{P}(\sigma^*)$, fazendo do ligante um melhor receptor de densidade eletrônica vinda do centro metálico, como é mostrado na Figura 7. Dessa forma, mais forte será a interação do ligante PR_3 com o Ru e, conseqüentemente, mais difícil será dissocia-lo, o que comprometerá a velocidade da catálise (Crabtree, 2005).

Figura 7 - Orbitais $\text{P}(\sigma^*)$ vazios desempenhando o papel de receptor de densidade eletrônica em complexos contendo PR_3 . Quanto mais eletronegativo for o substituinte do ligante fosfina, menor será a energia desse orbital.

Fonte: Adaptação de Crabtree, 2005.

Assim como as fosfinas, as olefinas também estão sob a influência do efeito de retrodoação. Através desse esquema de doação de carga, quando o monômero insaturado se coordena ao catalisador, os elétrons $d-\pi$ provenientes do metal passam a ocupar os orbitais π^* dessa olefina. Este processo faz com que a ligação $\text{C}=\text{C}$ enfraqueça, ativando a olefina, que, por sua vez, irá interagir com o fragmento $\text{M}=\text{CHR}$ do catalisador e levar à formação da espécie metalociclobutano (Suresh e Koga, 2004). Um ligante doador forte como o NHC, diretamente *trans*-posicionado à dupla ligação da olefina, pode intensificar esse processo através do sinergismo eletrônico $\text{NHC}(\sigma) \rightarrow \text{Ru} \rightarrow \text{C}=\text{C}(\pi^*)$, tornando essa etapa mais rápida (Eisenstein, Hoffmann e Rossi, 1981). Esse efeito da interação dos orbitais moleculares da olefina com os orbitais atômicos do metal é ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Representação da ligação metal-olefina em termos de orbitais moleculares. Doação do orbital π ocupado da olefina para o orbital d vazio do metal em (a) e retrodoação do orbital d ocupado do metal para o orbital π^* da olefina em (b).

Fonte: Kim *et al.*, 2004.

Esses efeitos de doação de carga e suas implicações na estrutura dos complexos e na velocidade da reação podem ser classificados em duas naturezas: termodinâmica e/ou cinética (Kauffman, 1977). Em um composto de coordenação, quando um certo ligante aumenta a taxa da velocidade da troca de outro ligante diretamente *trans*-posicionado a ele, chamamos a isso de **Efeito (Cinético) Trans**. Por sua vez, quando um determinado ligante altera o comprimento da ligação de outro ligante diretamente *trans*-posicionado a ele, chamamos isso de **Influência (Termodinâmica) Trans**, ou simplesmente de **Sinergismo Trans** (Pinter *et al.*, 2013).

Por outro lado, para a quantificação do fator estérico que caracteriza esses ligantes, foi desenvolvido um novo descritor molecular para essa propriedade chamado “**Percent Buried Volume (%V_{Bur})**” (Figura 9). Este parâmetro fornece a porcentagem do volume de uma esfera centrada no metal e ocupada pelos átomos de vários ligantes NHC’s e PR₃. Obviamente, quanto mais volumoso for um ligante específico, maior será o volume da esfera por ele ocupado e, portanto, maior o valor de %V_{Bur} (Pastre e Correia, 2008).

Apesar de ser um método novo, estudos mostram que existe uma linearidade entre volume da esfera (Clavier e Nolan, 2010) com a antiga medida de ângulo de cone calculado para as fosfinas (Tolman, 1977). Vale ressaltar também que já é possível encontrar na literatura valores de ângulo de cone calculados teoricamente. Bilbrey (2013) e colaboradores conseguiram calcular com exatidão essa propriedade para diversas fosfinas isoladas e coordenadas a partir de um modelo matemático.

Figura 9 - Volume da esfera ocupado pelo ligante NHC (“*Percent Buried Volum*”, %V_{Bur}).

Fonte: Clavier e Nolan, 2010.

Na Tabela 1 é apresentada uma compilação de valores de %V_{Bur} e ângulos de cone, exatos e experimentais. Embora os ligantes NHC pareçam provocar um maior impedimento estérico que a fosfina PCy₃, os haletos se acomodam entre os dois anéis dos substituintes N-arila (fenil) diminuindo a repulsão entre os demais átomos. Do ponto de vista estritamente eletrônico, os ligantes NHC atuam, de fato, na dissociação de ligantes *trans* a eles. Repulsão estérica parece ser mais importante para a dissociação de ligantes fosfinas para catalisadores de Grubbs de primeira geração, como o mostrado na Figura 4 (Straub, 2007).

Tabela 1 - Percent Buried Volum (%V_{Bur}) e ângulos de cone de alguns ligantes.

Ligante (L)	%V _{Bur}	Ângulo de cone de Tolman (°)	Ângulo de Cone Exato (°)
IMes	36	—	—
SIMes	36	—	—
Piperidina	—	121	—
PPh ₃	34	145	170
PCy ₃	37	170	—

Fonte: Bilbrey *et al.*, 2013; Clavier e Nolan, 2010; Pastre e Correia, 2008; Seligson e Trogler, 1991; Tolman, 1977.

No que se refere ao mecanismo da ROMP, que é tratado neste trabalho, ele consiste em três etapas principais: iniciação, propagação e terminação, como pode ser visto na Figura 10 (Grubbs, 2004; Slugovc, 2004). A iniciação, como já mencionado anteriormente, equivale à coordenação da olefina. Na propagação, outro monômero pode se coordenar ao complexo metalcarbeno através da mesma sequência de reações da etapa de iniciação, permitindo o aumento da cadeia polimérica. Por último, na terminação é adicionado um agente de transferência de cadeia como, por exemplo, etil-vinil-éter, que tem a função de imitar uma olefina, retirando o metal da cadeia polimérica para, então, interromper a polimerização (Bielawski e Grubbs, 2007).

Figura 10 - Principais etapas do mecanismo da ROMP: **a)** iniciação, **b)** propagação e **c)** terminação.

A coplanaridade na região olefina-metal-carbeno é decisiva para a efetivação da reação na etapa da iniciação citada acima, por conta da formação do metalociclobutano (Suresh e Koga, 2004). Ligantes ancilares, tais como fosfinas, haletos, NHCs e aminas, podem influenciar na formação deste intermediário e na velocidade desta etapa, promovendo um arranjo geométrico ideal para a coordenação de olefinas e, conseqüentemente, resultando numa maior sobreposição orbital com o metalcarbeno (Eisenstein e Hoffmann, 1981). Esses ligantes são chamados de *ancilares* porque, ao contrário dos ligantes *reacionais* (ou *funcionais*), eles apenas proporcionam um ambiente eletrônico ou estérico apropriado ao redor do centro metálico,

permanecendo inertes em qualquer transformação a qual o composto será submetido (Das *et al.*, 2013; Fryzuk *et al.*, 1991).

Na Figura 11 pode-se observar dois exemplos do efeito do posicionamento de ligantes ancilares em catalisadores de Grubbs de 2ª geração. Quando o ângulo Cl — Ru — Cl diminui, ocorre um aumento da interação do carbeno com o rutênio. No entanto, nessa conformação, os haletos impedem a coordenação da olefina ao centro metálico, inativando o carbeno. No segundo caso, quando o ângulo NHC — Ru — alceno diminui, ocorre também uma maior sobreposição entre os orbitais do metal com os orbitais do carbeno, de forma semelhante ao primeiro caso, mas, conseqüentemente, diminui-se a sobreposição dos orbitais do átomo de rutênio com a olefina, fazendo com que a adição $[2\pi+2\pi]$ seja menos eficiente (Straub, 2007).

Figura 11 - Interações entre orbitais moleculares em catalisadores de Grubbs de 2ª geração com a conformação do ligante carbeno inativa (vermelho) e ativa (verde).

Fonte: Adaptação de Straub, 2007.

Sendo assim, a síntese de complexos de metálcabeno, tais como os catalisadores de Grubbs, tem proporcionado um grande desenvolvimento nas reações de metátese. Em suma, estes catalisadores têm sido caracterizados por sua esfera de coordenação bem definida com uma unidade de metálcabeno, para uma reação de iniciação rápida, e um ligante σ -doador (como NHC), como o principal ligante ancilar ao longo da reação. Essa é a segunda regra de Grubbs para que os catalisadores similares aos de segunda geração sejam mais eficientes (Grubbs, 2004).

Apesar dos esforços reunidos para formular esse compêndio detalhado com toda a química descritiva desses compostos e de suas reações, ainda existem problemas práticos que dificultam sua utilização no mercado e que não são do interesse de estudos acadêmicos. Os principais obstáculos à comercialização desses catalisadores homogêneos dentro da indústria de tecnologia de produtos químicos incluem o tempo de vida relativamente curto desses compostos, bem como as reações secundárias (como isomerização e dimerização do complexo), que ocorrem concorrentemente com a metátese, além do alto custo embutido nestes produtos.

A fim de investigar uma proposta alternativa, tem-se unido esforços para desenvolver complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{fosfina})_x(\text{amina})_y]$ como catalisadores de ROMP, gerados *in situ* com o uso de ligantes comerciais simples, de baixo custo e resistentes à oxidação. Esta linha baseia-se na ideia de usar aminas simples como ligantes ancilares que, quando combinado com fosfinas, poderiam ser úteis para modular os efeitos eletrônicos e estéricos sobre o complexo (Carvalho, Ferraz e Lima-Neto, 2010; Fernandes *et al.*, 2015; Matos e Lima-Neto, 2004; Sá e Lima-Neto, 2009; Sá *et al.*, 2013; Watanabe, Gois e Lima-Neto, 2009). Nestes trabalhos, uma longa lista de aminas e carbenos foi investigada seguindo esta proposta, resultando em alterações significativas na velocidade de reação e nas características do polímero produzido, tais como peso molecular, índice de polidispersão, propriedades térmicas, morfologia, dentre outras. No entanto, um conhecimento mais aprofundado do que ocorre durante o período de indução e a caracterização das espécies ativas na ROMP têm sido requisitados.

II. OBJETIVOS GERAIS

- Elucidar detalhadamente o mecanismo cinético de ROMP de norborneno (NBE) usando o complexo iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ e diazoetanoato de etila (EDA) para promover a catálise, baseando-se em resultados teóricos e dados experimentais.
- Investigar possíveis modulações do mecanismo cinético de ROMP de NBE usando o complexo iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ e EDA, com outras aminas cíclicas além da piperidina: pirrolidina, azepano e azocano.
- Estudar eventuais alterações no mecanismo cinético de ROMP de NBE usando o complexo iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$, com outros compostos atuando como fonte de carbeno além do EDA: diazoetanoato de benzila (BDA) e diazoetanoato de terc-butila (TDA).

III. METODOLOGIA COMPUTACIONAL

“Qual é a diferença entre uma doutrina xamanista ou teológica e a mecânica quântica? A resposta é que mesmo sem a compreender, podemos verificar que a mecânica quântica funciona”.

(Sagan, 1996)

III.1 Detalhes Computacionais

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados com o pacote Gaussian 03 (Frisch *et al.*, 2004). Quase todos os resultados teóricos desse trabalho foram obtidos com o funcional híbrido B3LYP e o conjunto de base LanL2DZ (“*Los Alamos National Laboratory 2-double-zeta basis sets*”) (Hay, P Jeffrey e Wadt, 1985; Hay, P. Jeffrey e Wadt, 1985; Wadt e Hay, 1985). As frequências vibracionais foram escalonadas pelo fator de 0,961, indicado para resultados obtidos com o nível B3LYP/LanL2DZ e disponível no NIST (do inglês, “*National Institute of Standards and Technology*”) (Linstrom e Mallard, 2011). Os cálculos de quantidades NBO e NPA (do inglês, “*Natural Bond Orbital*” e “*Natural Population Analysis*”) foram executados nas geometrias de equilíbrio. Por sua vez, a busca pelos estados de transição foi feita através do método STQN (do inglês, “*Synchronous Transit-Guided Quase-Newton*”) nas variantes QST2 e QST3 (Peng e Schlegel, Bernhard, 1993; Peng *et al.*, 1996)

Finalmente, os dados de RMN foram obtidos em nível B3LYP/cc-pVDZ, a partir das geometrias otimizadas em nível B3LYP/LanL2DZ (tratamento combinado denominado como B3LYP/cc-pVDZ//B3LYP/LanL2DZ), o que forneceu melhores resultados para os valores

calculados. Nesta etapa foi usado o método GIAO (do inglês, “*Gauge-Independent Atomic Orbital*”) implementado no Gaussian 03 (Cheeseman *et al.*, 1996; Ditchfield, 1974; London, 1937; McWeeny, 1962). Os deslocamentos químicos de ^{31}P , em ppm (partes por milhão), foram determinados em relação ao ácido fosfórico. As figuras representando as geometrias moleculares apresentadas ao longo do texto e o espectro vibracional foram geradas com os programas Molden 5.0 (Schaftenaar e Noordik, 2000) e Gaussview 5.0 (Dennington, 2009).

III. 2 Teoria do Funcional de Densidade

O estudo teórico sobre os mecanismos de reação de compostos de coordenação pode ser considerado uma ferramenta poderosa para auxiliar no desenvolvimento de novos catalisadores. A química teórica evoluiu significativamente nas últimas décadas e agora é capaz de prever satisfatoriamente muitas propriedades importantes das espécies que participam no mecanismo de catálise, baseando-se em diferentes métodos computacionais (Lipkowitz, Cundari e Boyd, 2009; Niu e Hall, 2000). Neste aspecto, os cálculos podem levar a resultados importantes nos casos em que os dados experimentais são difíceis de serem obtidos. Dentre essas contribuições, podemos citar os trabalhos realizados por Koga e Morokuma (1991), Ziegler (1991), Parr e Weitao (1994), que investigaram a aplicação de métodos *ab initio* e Teoria do Funcional de Densidade (DFT, do inglês “*Density Functional Theory*”) para estudos de estrutura eletrônica em complexos de metais de transição.

A maioria dos métodos computacionais em mecânica quântica de natureza *ab initio* consiste, basicamente, em usar uma função de onda total (ψ) de n elétrons, que permite prever as propriedades moleculares de interesse (Lowe e Peterson, 2006). Ao descrever um sistema de muitos elétrons, por exemplo, vários processos de aproximação são adotados para tornar o tratamento significativamente mais simples. No entanto, essa simplicidade aparente ainda esbarra na limitação computacional da resolução das equações dos métodos aplicados (Vianna, Fazzio e Canuto, 2004).

Para sistemas de muitos elétrons, a solução das integrais do termo de repulsão eletrônica no operador Hamiltoniano de energia, bem como o tratamento da correlação eletrônica, têm sido alguns dos maiores desafios da história da química quântica. Isso fez com que se iniciasse uma intensa busca por funções que implicassem menos variáveis que a função de onda

convencional e que pudessem ser utilizadas para o cálculo de energia e de outras propriedades de maneira eficaz e menos dispendiosa (Levine, 2006).

Foi dentro desse contexto que emergiu a Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, “*Density Functional Theory*” ou simplesmente, DFT), formalizada pelos cientistas Hohenberg e Kohn (1964), como uma alternativa aos métodos tradicionais *ab initio* e semi-empíricos. Diferentemente dos métodos semi-empíricos, o operador Hamiltoniano na DFT é bem definido e suas características não são intrincadas por frequentes aproximações no procedimento computacional. Em princípio, nenhum parâmetro necessita ser ajustado ou determinado empiricamente na derivação das equações do funcional de densidade e, portanto, a DFT pode ser considerada uma teoria de natureza *ab initio* sob este aspecto (Custodio e Morgon, 1995). Com esse trabalho, Walter Kohn foi laureado com o Prêmio Nobel de Química em 1998.

A Teoria do Funcional de Densidade é baseada no princípio de que a energia total de um sistema (incluindo todas as suas contribuições como, por exemplo, os termos de troca e correlação) seria um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental e que o mínimo desse funcional é a energia deste estado (Hohenberg e Kohn, 1964). Parte do interesse neste método reside no fato de que a função de onda para um sistema com n elétrons, que é uma função de $4n$ coordenadas ($3n$ de espaço e n de spin), pode ser substituída pela densidade eletrônica, que é apenas função das três coordenadas espaciais, $\rho(\mathbf{r})$, cujo papel é descrever toda a distribuição de carga de um átomo ou de uma molécula (Levine, 2006). Esta, por sua vez, pode ser adotada como um “observável” mecânico-quântico, o que possibilita uma formulação conceitual mais acessível em termos de química descritiva, contrariamente ao caráter abstrato da função de onda multieletrônica total que tem papel fundamental nos outros métodos de química quântica, quando se resolve a equação de Schrödinger (Custodio e Morgon, 1995).

O problema de n elétrons resolve-se, então, recorrendo a um sistema de equações monoelétrônicas autoconsistente, chamadas de equações de Kohn-Sham. Estas equações são similares às equações de Hartree-Fock e podem ser resolvidas por métodos iterativos análogos (Kohn e Sham, 1965). Essa nova forma de tratar o sistema, principalmente no que diz respeito às aproximações comumente usadas para funcionais de troca-correlação, faz com que a DFT normalmente tenha uma reduzida demanda por recursos computacionais quando comparada a outros métodos *ab initio* tradicionais que incluem a correlação eletrônica, podendo ser aplicada no tratamento de sistemas com até algumas centenas de átomos. Com essa simplicidade e uma

acurácia notável, os métodos desenvolvidos segundo a DFT ganharam uma enorme popularidade nos últimos anos, sendo considerados referências em cálculos envolvendo metais de transição (Parr e Yang, 1989).

Todo o formalismo da teoria do funcional da densidade está fundamentado em dois teoremas definidos por Hohenberg e Kohn (1964), como mencionado anteriormente. O primeiro teorema diz que “a energia, a função de onda e todas as demais propriedades eletrônicas são determinadas univocamente pela densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho_0(\mathbf{r})$ ”, uma vez que esta densidade define o número de elétrons e o potencial externo do sistema, suficientes para expressar o seu operador Hamiltoniano. O segundo teorema estabelece um princípio variacional em termos da densidade eletrônica, dizendo que a energia do estado fundamental corresponde ao mínimo do funcional exato de energia $E[\rho_0(\mathbf{r})]$, o qual é obtido a partir da densidade do estado fundamental, $\rho_0(\mathbf{r})$. Qualquer densidade eletrônica distinta, isto é, $\rho'_0(\mathbf{r}) \neq \rho_0(\mathbf{r})$, conduzirá necessariamente a uma energia $E[\rho'_0(\mathbf{r})]$ maior do que a energia do estado fundamental, ou seja, $E[\rho'_0(\mathbf{r})] > E[\rho_0(\mathbf{r})]$ (Hohenberg e Kohn, 1964).

Dentro desse formalismo, as equações de Kohn-Sham assumem a seguinte forma:

$$\hat{f}^{KS} \cdot \chi_a = \epsilon_a \cdot \chi_a, \quad (\text{III.2.1})$$

em que o operador de Kohn-Sham ($\hat{f}^{KS}$) desempenha um papel semelhante ao do operador de Fock, mas geralmente incluindo termos extras para descrever a correlação eletrônica. Por analogia, definem-se os spin-orbitais de Kohn-Sham como χ_a e os respectivos autovalores de $\hat{f}^{KS}$ como sendo ϵ_a . Conceitualmente, esses spin-orbitais não têm significado físico estabelecido. Eles são usados apenas como uma ferramenta para o cálculo da densidade eletrônica, que é a variável fundamental da teoria.

O operador de Kohn-Sham tem a forma,

$$\hat{f}^{KS} = \hat{T} + V_{KS}. \quad (\text{III.2.2})$$

Portanto, $\hat{f}^{KS}$ é a soma do operador de energia cinética, $\hat{T} = -\frac{1}{2}\nabla^2$, com um potencial efetivo, designado como sendo o potencial de Kohn-Sham, V_{KS} , que é um funcional da densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$ (Lowe e Peterson, 2006). Esse potencial é descrito da seguinte maneira:

$$V_{KS}[\rho(\mathbf{r})] = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (\text{III.2.3})$$

Na Equação III.2.3, o termo $V_{ext}(\mathbf{r})$ é o potencial externo, normalmente é o potencial que descreve a atração entre os elétrons e cada um dos núcleos A do sistema (com número atômico Z_A e coordenadas espaciais $\mathbf{R}_A$), V_{ne} . Dessa forma, temos que,

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = V_{ne}(\mathbf{r}) = - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|}. \quad (\text{III.2.4})$$

Por sua vez, o termo $V_{Hartree}$ da Equação III.2.3 está relacionado com a aproximação de Hartree, isto é, com o campo médio sentido pelo elétron devido à interação de Coulomb com todos os outros elétrons e corresponde à soma dos operadores de Coulomb, $\hat{J}_b$, da resolução do método Hartree-Fock,

$$\hat{J}_b(\mathbf{r}_1) = \int |\chi_b(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{r}_2. \quad (\text{III.2.5})$$

Finalmente, V_{xc} é o termo que representa o potencial de troca e de correlação eletrônica, e que contém as contribuições de troca, V_x , e de correlação, V_c . Portanto,

$$V_{xc} = V_x + V_c. \quad (\text{III.2.6})$$

Este termo representa a diferença mais significativa entre os métodos Hartree-Fock e DFT (Custodio e Morgon, 1995) e é formalmente definido como:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (\text{III.2.7})$$

Em que a densidade eletrônica é descrita em termos dos spin-orbitais ocupados de Kohn-Sham como:

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \rho_{KS}(\mathbf{r}) = \sum_a |\chi_a(\mathbf{r})|^2. \quad (\text{III.2.8})$$

A última parte da equação do potencial de Kohn-Sham (Equação III.2.7) é, naturalmente, o termo mais complicado, havendo na literatura várias propostas de funcionais aproximados que são usados para representar este termo. O mais simples deles é dado pela aproximação da densidade local (LDA, do inglês “*Local Density Approximation*”), para o qual a energia de troca-correlação, $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, é obtida por meio do modelo de gás de elétrons homogêneo, de densidade constante ρ , havendo tabelas de valores calculados pelo método de Monte Carlo (Alcácer, 2007).

A LDA apresenta bons resultados apenas quando aplicada para descrever sistemas em que a densidade eletrônica é aproximadamente uniforme. Todavia, quando a concentração de elétrons ao redor do átomo/molécula não segue esse padrão regular, é mais adequado descrever o termo $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ segundo aproximação generalizada do gradiente da densidade eletrônica (GGA, do inglês “*Generalized Gradient Approximation*”) (Lowe e Peterson, 2006). Tal aproximação considera, além da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ no ponto $\mathbf{r}$, o gradiente da densidade eletrônica, $\nabla\rho(\mathbf{r})$ neste mesmo ponto, onde o potencial de troca e correlação está sendo calculado. Desse modo, a GGA pode ser expressa como

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (\text{III.2.9})$$

na qual o termo f_{xc}^{GGA} é uma função que depende destas duas grandezas.

Na aproximação GGA podem existir diferentes parametrizações para o termo f_{xc}^{GGA} , que originam funcionais distintos. Em geral, a energia de troca e correlação pode ser separada em contribuições independentes para a troca e para a correlação, tal como foi feito para o potencial de troca e correlação. Ou seja,

$$E_{xc} = E_x + E_c. \quad (\text{III.2.10})$$

Então, das diferentes combinações entre funcionais GGA de troca e de correlação, são definidos métodos como BLYP, BPW91C, PBEPBE, dentre outros (Koch e Holthausen, 2001). Por exemplo, a denominação BLYP vem da combinação da contribuição de Becke (1988), para a troca, e de Lee, Yang e Parr (1988), para a correlação.

Um dos funcionais mais populares na química computacional, o B3LYP, se enquadra na categoria dos funcionais híbridos. Esses funcionais constituem uma classe de aproximação do funcional da energia de troca-correlação que incorpora uma parte exata para o termo de troca (análogo ao definido a partir do método Hartree-Fock, mas determinado a partir de orbitais Kohn-Sham) com outros funcionais de troca-correlação, como os advindos de LDA ou GGA (Becke, 1988; Becke, Axel, 1993; Becke, Axel, 1993). Um exemplo desta proposta é mostrado na equação

$$E_{xc}^{h\u00edbrido} = \alpha E_x^{exato} + (1 - \alpha) E_x^{GGA} + E_c^{GGA}, \quad (\text{III.2.11})$$

onde a constante α é um parâmetro que pode ser ajustado teórica ou empiricamente (Perdew e Kurth, 2003).

Para o funcional B3LYP, a equação usada para descrever a energia de troca e correlação é mais complicada, envolvendo três parâmetros (fixados em valores de 0,20; 0,72 e 0,81), conforme a expressão

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + 0,20(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + 0,72(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + 0,81(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}), \quad (\text{III.2.12})$$

onde E_x^{GGA} e E_c^{GGA} são, respectivamente, os funcionais GGA de troca, de Becke (1988), e de correlação, de Lee, Yang e Parr (1988). E_c^{LDA} e E_x^{LDA} são, respectivamente, o funcional de correlação de Vosko, Wilk e Nusair (1980) e o termo de troca, ambos da LDA. Finalmente, E_x^{HF} é a energia de troca Hartree-Fock.

O desenvolvimento de funcionais contendo uma fração da parte da energia de troca exata forneceu um esquema simples para melhorar o cálculo de várias propriedades moleculares, como energias de atomização, comprimentos de ligação e frequências vibracionais, as quais tendem a ser pobremente descritas com funcionais mais simples (Perdew, Ernzerhof e Burke, 1996).

III. 3 Potencial Efetivo de Carço (ECP)

Uma outra aproximação adicional que é feita com frequência em cálculos que envolvem sistemas com muitos átomos (moléculas grandes, compostos de coordenação, sólidos, entre outros) é a utilização dos **pseudopotenciais** ou **ECPs** (do inglês, “*Effective Core Potential*”) (Hellmann, 1935). O conceito de pseudopotencial está relacionado com a interação efetiva entre núcleos e elétrons de valência e se baseia no cancelamento de parte deste potencial coulombiano atrativo pelos elétrons não-ligantes em orbitais mais internos. A ideia básica dessa aproximação é projetar a equação de Schrödinger para os elétrons de valência no subespaço ortogonal aos orbitais de carço, eliminando as estruturas nodais dos orbitais de valência próximo ao carço sem modifica-lo na região onde a ligação química ocorre (Schwerdtfeger, 2011).

Desta forma, a função de onda nesta região será substituída por uma função suave e sem nós como é mostrado na Figura 12, e que pode ser descrita por um conjunto de ondas planas (Schwerdtfeger, 2011). O uso inicial de ondas planas se deveu ao fato de que os primeiros trabalhos nessa área foram realizados para estudos em física da matéria condensada e que apresentavam a vantajosa especificidade de não exibirem o problema de sobreposição de bases. Assim, essas ondas podem ser expandidas com bases muito menores, o que implica uma

redução ainda maior do esforço computacional (Hellmann e Kassatotschkin, 1936; Jensen, 2007; Pickett, 1989).

Figura 12 - Representação de duas funções de onda: curva azul-tracejada representa a função de onda sem pseudopotencial e a vermelha-contínua com pseudopotencial, delimitadas pelo raio de corte, r_c , que determina quais orbitais serão do caroço e quais serão da valência.

Um dos conjunto de base utilizados nesse trabalho, a LanL2DZ (*Los Alamos National Laboratory 2-double-zeta basis sets*), foi construída baseada na proposta de pseudopotenciais

(Hay, P Jeffrey e Wadt, 1985; Hay, P. Jeffrey e Wadt, 1985; Wadt e Hay, 1985). O tipo de pseudopotencial usado nessa base está disponível para uma variedade de elementos juntamente com o conjunto de base apropriado para as suas respectivas camadas de valência. Os ECPs da LanL2 não são definidos para os elementos do hidrogênio até o neônio e, nestes casos, todos os elétrons de valência são tratados com o conjunto de base do tipo *duplo-zeta* (D95V) desenvolvido por Dunning (1989). Os parâmetros de ECP para os elementos do Na até Kr foram derivados a partir de cálculos Hartree-Fock não relativísticos de todos os elétrons, enquanto que os cálculos Hartree-Fock relativísticos foram usados no caso dos elementos mais pesados, do Rb ao Bi.

III. 4 Cálculos de Frequência Vibracional na Determinação de Estruturas

Durante o processo de otimização de geometria, o intuito é encontrar uma estrutura que corresponda a um estado mínimo de energia. Um estado de mínimo na superfície de energia potencial é atingido quando todos os autovalores da matriz Hessiana calculados naquele ponto são positivos. Já quando um ponto possui um único autovalor negativo na matriz Hessiana (ponto de sela), fica caracterizado um estado de transição (Figura 13).

Figura 13 - Ilustração dos tipos de estados estacionários na superfície de energia potencial.

Fonte: Niu e Hall, 2000.

A matriz Hessiana de uma molécula com de N graus de liberdade (com elementos denominados por f por conta de sua interpretação como constantes de força) é a matriz das segundas derivadas parciais da energia potencial V em relação ao deslocamento dos átomos em coordenadas Cartesianas (cart), como representada na Equação III.4.1, em que $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N$, são parâmetros usados para os deslocamentos dos átomos em coordenadas Cartesianas e o índice 0 refere-se ao fato de que as derivadas são determinadas a partir da geometria de equilíbrio, onde as primeiras derivadas de V são todas nulas (Ochterski, 1999). Assim,

$$f_{cart(i,j)} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 . \quad (\text{III.4.1})$$

Dessa forma, a análise vibracional (baseada nos autovalores e autovetores da matriz Hessiana ponderada pela massa) possibilita garantir que um mínimo local na superfície de energia potencial seja encontrado, desde que todas as frequências sejam reais e positivas. A mesma análise nos permite também identificar os estados de transição que, porventura, sejam computados (Jensen, 2007; Niu e Hall, 2000). A partir dessas frequências, é possível estimar a correção de energia do ponto zero (ZPE, do inglês “*Zero Point Energy*”) e as propriedades termodinâmicas em fase gasosa, como entalpia e energia de Gibbs, usando o formalismo canônico a uma temperatura padrão estabelecida pelo programa (temperatura padrão do Gaussian = 298,15 K) ou outra qualquer especificada pelo usuário. Esta relação entre o movimento vibracional e a termodinâmica estatística, que dá origem a essas propriedades, baseia-se no princípio de partição da energia total de um sistema macroscópico entre as moléculas constituintes (McQuarrie e Simon, 1999).

Os métodos computacionais geralmente calculam as frequências vibracionais utilizando a aproximação do oscilador harmônico, como pode ser visto na Figura 14. Isso faz com que essas frequências sejam comumente superestimadas em comparação com os valores experimentais (Vessecchi *et al.*, 2008). Assim, uma maneira simples de correção da anarmonicidade mecânica é o uso de fatores de escala, que foram propostos por Scott e Radom (1996) e podem ser encontrados no site do NIST para uma gama de combinações de métodos e funções de base (Linstrom e Mallard, 2011).

Figura 14 - Potencial de Morse e oscilador harmônico representando uma ligação química entre dois átomos.

Para os estiramento de ligações, uma melhor descrição da superfície de energia potencial é dada pelo potencial de Morse (Lim, 2003, 2007; Shore, 1973), ilustrado na Figura 14, ou pelo potencial de Lennard-Jones (Chiquito, 1999). O potencial de Morse é dado pela expressão

$$V(x) = D_e \cdot (1 - e^{-\alpha(r - r_e)})^2, \quad (\text{III.4.2})$$

na qual D_e é a energia de dissociação da ligação, r é a distância internuclear (sendo r_e o valor de r no equilíbrio) e α é um parâmetro característico. Apesar da divergência entre as duas superfícies de energia potencial, nota-se na Figura 14 que as curvas do potencial de Morse e do oscilador harmônico se sobrepõem para valores pequenos do número quântico vibracional (v).

A energia dos níveis vibracionais no oscilador harmônico é dada por

$$E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (\text{III.4.3})$$

onde $\hbar$ é dado pela fórmula $\hbar = h/2\pi$, em que h é a constante de Planck e ω é a frequência harmônica. Dessa forma, tem-se que as energias destes níveis são quantizadas, assumindo

valores discretos de $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}...$ de $\hbar\omega$. Além disto, cada nível equidista um do outro por um fator de $\hbar\omega$. Já, para o potencial de Morse, a anarmonicidade faz com que o espaçamento entre os níveis de energia diminua com o aumento do número quântico v (Shore, 1973), o que faz com que as frequências previstas sejam mais normalmente mais concordantes com os valores experimentais.

O emprego dos funcionais híbridos, como o B3LYP, apresenta erros menores em relação aos funcionais não híbridos no cálculo das frequências vibracionais (Thompson, Glendening e Feller, 1994; Wong, 1996). Os erros do funcional B3LYP não dependem do tamanho da função de base utilizada, uma vez que os resultados obtidos com uma base de múltiplo-zeta são próximos aos obtidos para as bases mínimas.

III. 5 Estudos Cinéticos em Química Computacional

Uma reação química pode ser definida como sendo uma transformação da matéria, na qual os átomos são geralmente rearranjados através do processo de rompimento e formação de ligações. Para que esse procedimento ocorra, é frequentemente necessário o aporte de uma quantidade mínima de energia, mesmo quando os produtos são mais estáveis que os reagentes. Dessa forma, uma parte ou toda a energia cinética das partículas em movimento é convertida em energia potencial durante o curto intervalo de tempo da colisão. Atingida a quantidade mínima de energia potencial necessária, a barreira é ultrapassada e a reação prossegue para formação dos produtos (Levine, 2006).

Quando moléculas poliatômicas interagem entre si, pode existir um grande número de possíveis tipos de rearranjos atômicos que levam os reagentes aos produtos. Uma descrição completa da dinâmica dessas reações químicas deveria incluir todos esses caminhos. No entanto, uma descrição tão completa é desafiadora devido à necessidade de traçar uma superfície de energia potencial multidimensional. Em vez disso, uma abordagem simplificada, denominada Teoria do Estado de Transição (TST, do inglês “*Transition State Theory*”), é comumente empregada (Eyring, 1935). Encontrar o **estado de transição** (ou **complexo ativado**) permite tratar o processo através do caminho de menor energia, o qual representa geralmente o caminho mais plausível.

Dada uma reação química genérica apresentada na Figura 15, na qual os reagentes AB e C se combinam para formar o produto BC e A, podemos definir o estado de transição $[ABC]^\ddagger$ como sendo um complexo instável de alta energia, que rapidamente se decompõe ora em produtos, ora em reagentes (Missen, Mims e Saville, 1998). As propriedades desta espécie são regidas pela distribuição de Boltzmann, mostrando que a TST está intrinsecamente ligada à termodinâmica estatística (Jensen, 2007).

Do ponto de vista termodinâmico, tanto os reagentes quanto os produtos são espécies estáveis e podem existir durante um intervalo de tempo suficiente para serem isolados e caracterizados, pois correspondem a pontos de mínimo na superfície de energia potencial (Figura 15). No topo dessa barreira, ou seja, no ponto de máximo da coordenada de reação, está o estado de transição, que é caracterizado como um ponto de sela dessa curvatura (Upadhyay, 2006). Essa quantidade de energia que os reagentes devem obter para atingir o estado de transição é chamada de Energia de Ativação (E_a). Os pontos de mínimo e os pontos de sela são chamados conjuntamente de pontos estacionários ao longo do caminho de reação e todas as forças que atuam sobre uma destas estruturas são nulas.

Figura 15 - Perfil energético da reação $AB + C \rightleftharpoons [ABC]^\ddagger \rightarrow BC + A$.

Como consequência da existência de um autovalor negativo da matriz Hessiana ponderada pela massa, haverá um único modo vibracional com frequência imaginária que caracteriza esse estado de transição. Os modos normais de uma molécula em um estado estacionário podem ser representados, grosso modo, pelo potencial do oscilador harmônico, isto é, por $V(x) = \frac{1}{2} kx^2$, onde a constante de força k assume valores positivos, representando uma parábola com concavidade para cima. Em contrapartida, o modo vibracional correspondente à coordenada de reação no estado de transição é um ponto de máximo e seu potencial pode então ser descrito por uma parábola invertida, ou seja, com $k < 0$ (Wright, 2004). Como resultado, temos os tipos de estados estacionário mostrados na Figura 13.

Dessa forma, pode-se relacionar o sinal da constante de força k com a frequência vibracional do oscilador harmônico dado pela fórmula

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (\text{III.5.1})$$

onde μ é a massa reduzida, que é sempre positiva. Assim, quando $k > 0$, a frequência será positiva e real. No entanto, quando $k < 0$, teremos a raiz quadrada de um número negativo, resultando numa frequência imaginária (Jensen, 2014).

Uma razão pela qual a otimização da estrutura de um estado de transição é comumente mais difícil do que a procura por um ponto de mínimo se deve ao fato de que a estrutura deste estado é bastante sensível às geometrias de partida. Desse modo, uma busca bem-sucedida deve começar em uma região onde a coordenada da reação já tenha uma curvatura negativa, isto é, por uma geometria que esteja muito próxima do estado de transição (Laidler e King, 1983; Miller, 1993; Seideman e Miller, 1991; Truhlar, Garrett e Klippenstein, 1996). Em vista disso, uma grande variedade de técnicas computacionais surgiu com o intuito de minimizar esse problema. Uma delas permite inclusive buscar a geometria do estado de transição a partir das estruturas dos reagentes e dos produtos (Peng *et al.*, 1996).

A maneira mais simples de prever a forma da estrutura de transição é assumir que cada átomo está diretamente posicionado entre o ponto onde ele inicia o cálculo e o ponto onde estará quando o cálculo terminar. Este esquema é apresentado na Figura 16. Essa aproximação de movimento em linha reta é conhecida como LST (do inglês, “*Linear Synchronous Transit*”) (Young, 2004).

Uma extensão lógica dessa técnica é o método de QST (do inglês, “*Quadratic Synchronous Transit*”). Este método assume que as coordenadas dos átomos na estrutura de transição encontram-se ao longo de uma parábola que liga as geometrias dos reagentes e dos produtos e recebe o nome de QST2 (ver Figura 16). Nesse aspecto, a QST2 geralmente apresenta alguma melhoria em relação à LST, ainda que muito sutil. Partindo do mesmo princípio, a técnica QST3 requer que se forneçam as estruturas dos reagentes, dos produtos e uma estimativa da geometria do estado de transição. Isto ajudará a assegurar que o caminho desejado seja examinado. Este tipo de cálculo também contorna, em casos não muito grosseiros, a situação onde o mecanismo inicialmente previsto pelo proponente estava incorreto (Peng e Schlegel, Bernhard, 1993; Snee, Shanoski e Harris, 2005).

Figura 16 - Ilustração dos métodos LST (linha contínua) e QST (linha tracejada) sob uma superfície de energia potencial. O ponto (1) é a aproximação do TS via LST, o ponto (2) é a aproximação do TS via QST e o ponto (3) é o TS verdadeiro.

Fonte: Wright, 2004; Young, 2004.

Muitos programas permitem que o usuário introduza um fator de ponderação para gerar uma estrutura que esteja a 70% do caminho entre os reagentes e os produtos. Isto permite a aplicação do postulado de Hammond para a TST: que o estado de transição estará mais inclinado para a direção dos reagentes no caso de reação exotérmica e mais para a direção dos produtos, quando reação for endotérmica (Hammond, 1955).

Depois de encontrado o estado de transição, ainda é necessário verificar se essa estrutura é a correta para a reação que se está investigando, ou seja, deve-se partir do ponto máximo da superfície de energia potencial ao longo da coordenada de reação e seguir por essa curvatura, tanto para a direita quanto para a esquerda, com a finalidade de verificar se a mesma de fato conecta os reagentes aos produtos esperados. Se isto não acontecer, significa que o estado de transição descoberto está relacionado com uma reação distinta. Um dos métodos aplicados para estes casos é o cálculo de IRC (do inglês, “*Intrinsic Reaction Coordinate*”) (Fukui, 1981).

A coordenada intrínseca de reação (IRC) é definida como o caminho de menor energia ligando os reagentes aos produtos. Este tipo de cálculo resulta num determinado conjunto de estruturas associadas a cada ponto ao longo de toda a reação. O perfil da mudança de energia no percurso da IRC fornece o formato da barreira potencial, como é mostrado na Figura 16 (Missen, Mims e Saville, 1998; Upadhyay, 2006; Wright, 2004). Matematicamente, a IRC é a solução da equação do movimento dos núcleos sobre a superfície de energia potencial (Jensen, 2014).

Uma vez encontrada a geometria do estado de transição (verificada pela IRC), é possível calcular as propriedades termodinâmicas dessa estrutura da mesma forma que se faz para uma geometria de ponto de mínimo por meio de cálculos vibracionais. Dessa maneira, pode-se determinar a variação da entalpia e energia de Gibbs de ativação de qualquer reação usando a equação:

$$\Delta E^\ddagger = E[TS]^\ddagger - \Sigma(E[Reagentes]), \quad (\text{III.5.2})$$

que é baseada em um dos postulados básicos da TST e determina que o equilíbrio reacional é estabelecido entre o complexo ativado e os reagentes, pois, uma vez ultrapassada essa barreira energética, a reação segue diretamente para a formação dos produtos, não retornando aos reagentes (Jensen, 2014).

Depois de encontrada a energia de Gibbs de ativação da reação ($\Delta G^\ddagger$), pode-se calcular a constante de velocidade através da equação de Eyring (1935), que, no caso de um processo unimolecular é dada por

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}, \quad (\text{III.5.3})$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, h é a constante de Planck, R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura em que foi realizado o cálculo.

A energia de ativação pode ser calculada como (Platz, Moss e Jones, 2006)

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT. \quad (\text{III.5.4})$$

Dessa forma, por meio da TST é possível obter todos os parâmetros necessários para se estudar a cinética e o mecanismo de reações propostas neste trabalho.

III. 6 Orbitais Naturais de Ligação (NBO)

A análise de orbitais naturais de ligação (NBO, do inglês “*Natural Bond Orbital*”) é utilizada em química computacional para se calcular a distribuição da densidade dos elétrons tanto nos átomos quanto nas ligações que são formadas por eles. Este método localiza os orbitais canônicos utilizando a matriz de densidade reduzida de primeira-ordem e gera orbitais de

ligação, de caroço e de pares isolados, de acordo com o modelo de Lewis para as ligações químicas (Reed e Weinhold, 1985). Desse modo, os NBOs são capazes de explicar, por exemplo, interações do tipo doador-receptor que ocorrem frequentemente entre ligantes e metais e que são de grande interesse na área da química dos compostos de coordenação (Kim *et al.*, 2004).

Os NBOs são parte de uma sequência de orbitais naturais localizados que incluem orbitais naturais atômicos (NAOs, do inglês “*Natural Atomic Orbitals*”), orbitais híbridos naturais (NHOs, do inglês “*Natural Hybrid Orbitals*”), orbitais moleculares localizados (NLMOs, do inglês “*Natural Localized Molecular Orbitals*”) até a formação dos orbitais canônicos moleculares (MOs, do inglês “*Canonical Molecular Orbitals*”) (Weinhold e Landis, 2012):

Todos estes conjuntos naturais e localizados são completos e ortonormais e são capazes de descrever exatamente qualquer propriedade da função de onda (ψ). Em comparação com os orbitais atômicos padrões (AOs), por exemplo, um pequeno número de NAOs consideravelmente ocupados (o que corresponde formalmente a uma base mínima) fornecem uma descrição muito mais condensada de ψ . Assim, uma descrição mínima desses NAOs em termos de orbitais de caroço e da camada de valência é frequentemente adequada para fins químicos, proporcionando uma compacta representação da função de onda (ψ) que está intimamente relacionada com a natureza das propriedades padrões da valência (Weinhold e Landis, 2001, 2006).

Baseado nisso, considerando uma ligação sigma (σ_{AB}) localizada entre dois átomos genéricos A e B, os orbitais naturais dessa ligação serão dados por

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B, \quad (\text{III.6.1})$$

onde os termos h_A e h_B correspondem aos orbitais naturais híbridos centrados nos átomos A e B e os termos c_A e c_B são os coeficiente de combinação (se $c_A = c_B$, a ligação será covalente e $c_A \neq c_B$, a ligação estará polarizada ou será iônica). O NBO para esta ligação é formado diretamente desses orbitais híbridos, que são compostos de um conjunto de orbitais atômicos de valência efetivos e otimizados por uma função de onda escolhida, e que são adaptados para descrever efeitos de covalência em moléculas tal qual apresentam as estruturas de Lewis. Uma das vantagens desse tipo de localização de orbitais é que ele requer que os orbitais gerados sejam ortonormais e que possuam máxima ocupação, levando a expressões compactas das propriedades atômicas e da ligação química.

Analogamente, a formação de um orbital natural da ligação (σ_{AB}) leva à formação de um NBO antiligante (σ_{AB}^*) ao redor dos mesmos núcleos A e B , ou seja,

$$\sigma_{AB}^* = c_A h_A - c_B h_A. \quad (\text{III.6.2})$$

No entanto, interações importantes podem ser formadas a partir do efeito de doação envolvendo os NBOs ligantes e ocupados ou pares de elétrons não ligantes com os orbitais NBOs antiligantes receptores, que são formalmente vazios. A estabilização energética que ocorre por conta dessa interação entre o orbital natural ocupado e o antiligante desocupado ($\sigma_i \rightarrow \sigma_j^*$) pode ser estimada pela Teoria de Perturbação de Segunda Ordem,

$$\Delta E_{i \rightarrow j^*}^2 = -2 \frac{\langle \sigma_i | \hat{F} | \sigma_j^* \rangle}{\varepsilon_j^* - \varepsilon_i}, \quad (\text{III.6.3})$$

onde $\hat{F}$ é o termo de Fock (ou Kohn-Sham) e ε_i e ε_j^* são as energias dos NBOs doador e receptor, respectivamente, apresentadas pelas integrais $\varepsilon_i = \langle \sigma_i | \hat{F} | \sigma_i \rangle$ e $\varepsilon_j^* = \langle \sigma_j^* | \hat{F} | \sigma_j^* \rangle$. A Figura 17 ilustra o esquema de estabilização apresentada na Equação III.6.3 em termos de interações entre um NBO ligante e ocupado e outro do tipo antiligante e vazio.

O termo de Fock ($\hat{F}$) está relacionado com o recobrimento entre os orbitais interagentes e a diferença de energia $\epsilon_i - \epsilon_j^*$ é diretamente proporcional à diferença de um orbital com o outro. Logo, quanto maior for o recobrimento orbital e menor for a diferença de energia entre eles, mais estabilizadora será a interação (Reed e Weinhold, 1985).

Figura 17 - Estabilização energética gerada a partir da interação entre um orbital natural ligante ocupado (σ) e um orbital natural antiligante desocupado (σ^*).

$$\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = -2 \langle \phi_i^{(0)} | \hat{F} | \phi_{j^*}^{(0)} \rangle^2 / (\epsilon_{j^*}^{(0)} - \epsilon_i^{(0)})$$

Fonte: Weinhold e Landis, 2006.

As interações doador-receptor podem ocorrer entre os diferentes tipos de orbitais: sigma ligante (σ), sigma antiligante (σ^*), pi-ligante (π), pi-antiligante (π^*) e pares de elétrons livres. Existem outros orbitais menos importantes nesta descrição, como os orbitais de Rydberg e os orbitais que envolvem elétrons mais internos (caroço), que não participam de ligações químicas.

Além disso, por meio do formalismo dos orbitais naturais de ligação (NBO) pode-se extrair uma propriedade bastante importante no estudo da distribuição de cargas entre os átomos que participam de uma ligação química, já que as ocupações de NAOs refletem nas interações eletrônicas que ocorrem em um ambiente molecular. A quantificação dessas cargas define a Análise de População Natural (NPA, do inglês “*Natural Population Analysis*”). A partir dos NAOs também é possível obter os índices de ordem de ligação de Wiberg (Reed e Weinhold, 1985).

III. 7 Cálculos de Ressonância Magnética Nuclear em Química Computacional

Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma das técnicas mais poderosas utilizada para elucidação de estruturas de compostos. Os recentes avanços, tanto na instrumentação quanto na metodologia em RMN, têm proporcionado novas possibilidades para aplicação de abordagens teóricas (Gauss e Stanton, 1995; Rinkevicius *et al.*, 2003).

Apesar de ser uma técnica bastante explorada, os deslocamentos químicos, bem como as constantes de acoplamento spin-spin obtidos experimentalmente, ainda são uma média sobre os valores pertencentes a todas as disposições geométricas que surgem durante o decurso da medida de RMN (Buehl *et al.*, 2004). Infelizmente, no caso dos deslocamentos, as dependências com a dinâmica interna e com as interações intermoleculares não são geralmente bem descritas. Portanto, mais técnicas experimentais de RMN empregam constantes de acoplamento ou o efeito nuclear de Overhauser (1953), em vez dos deslocamentos químicos, para a obtenção de informação estrutural. Adicionalmente, a visão em torno da estrutura química e das relações das constantes de acoplamento spin-spin também pode ser acessada por cálculos de estrutura eletrônica, o que pode tornar a interpretação dos dados experimentais mais fácil e aumenta a demanda por previsões computacionais confiáveis.

No entanto, existe uma dificuldade nos cálculos teóricos de tensor de blindagem com conjuntos de funções de base finitos que está relacionada com a liberdade da escolha da origem do vetor do potencial magnético (origem do *gauge*), e que precisa ser resolvida para que se obtenha um método acurado.

Para compreender melhor de onde surge essa complicação, considere o vetor do potencial magnético $\mathbf{A}$ é dado por

$$\mathbf{A}_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}, \quad (\text{III.7.1})$$

sendo $\mathbf{B}$ e $\mathbf{r}$, os vetores do campo magnético e da posição, respectivamente.

Em princípio, é possível decidir arbitrariamente a origem $\mathbf{O}$ sem que os resultados sejam influenciados por essa escolha. Dessa forma, tem-se que:

$$\mathbf{A}_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times (\mathbf{r} - \mathbf{O}). \quad (\text{III.7.2})$$

No entanto, a Equação III.7.2 só é válida quando o vetor potencial magnético ($\mathbf{A}$) obedecer ao requisito da equação de Maxwell:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}_0(\mathbf{r}), \quad (\text{III.7.3})$$

onde ∇ é o operador rotacional que calcula em uma superfície infinitesimal o quanto os vetores de um campo se afastam ou se aproximam de um vetor normal a esta superfície.

Dessa forma, muitas opções diferentes para $\mathbf{A}$ levam ao mesmo $\mathbf{B}$ e uma escolha particular define a origem do vetor potencial magnético. Então, o campo magnético aplicado $\mathbf{B}$ é tratado como uma perturbação e resolve-se um conjunto de equações chamadas equações perturbadas acopladas para acessar as propriedades magnéticas (Levine, 2006).

Pensando assim, uma função de onda exata forneceria resultados que são independentes da origem. Em outras palavras, se um conjunto de base completo (de tamanho infinito) fosse utilizado, não seria necessário se preocupar com a origem de $\mathbf{A}$. No entanto, na prática, um conjunto finito de função de base deve ser empregado. Portanto, os resultados das propriedades magnéticas dependem da escolha da origem do vetor potencial magnético externo para uma função de onda aproximada (Jensen, 2007; Sadlej, 1975).

Considerando que a soma das contribuições diamagnéticas e paramagnéticas permanece constante para diferentes escolhas de origem no caso de uma função de onda exata, o erro devido ao uso de um conjunto de base finito é maior para a parte paramagnética do que para a parte diamagnética. A razão é que, enquanto $\sigma_{(\text{dia})}$ depende apenas o estado fundamental, $\sigma_{(\text{para})}$ depende dos estados excitados dos orbitais moleculares. Isto explica a dificuldade de se obter resultados mais acurados e menos custosos para moléculas de camada aberta (Fukui *et al.*, 1985; Geertsen, 1991; Wolinski, Hinton e Pulay, 1990).

O centro de massa é frequentemente usado nos cálculos mais convencionais como sendo a origem de *gauge*, mas isso não significa a única escolha que pode ser feita. Um dos métodos usados para tentar solucionar o problema da origem de *gauge* é conhecido como GIAO (do inglês, “*Gauge Including/Invariant Atomic Orbitals*”) (Jensen, 2007). Neste caso, cada função de base depende de **B** via um fator exponencial (Levine, 2006). Este é o método padrão para calcular tensores de blindagem pelo programa Gaussian 03, por exemplo (Frisch *et al.*, 2004).

Como os métodos computacionais para obtenção de dados teóricos de RMN geralmente calculam os tensores de blindagem, os deslocamentos químicos (δ) podem ser determinados subtraindo os valores de blindagem isotrópicos para a composto de interesse (σ) a partir dos valores dos valores isotrópicos do composto de referência ($\sigma_{\text{referência}}$) (Buehl *et al.*, 2004):

$$\delta = \sigma_{\text{referência}} - \sigma. \quad (\text{III.7.4})$$

Então, quanto maior for o deslocamento calculado, mais desblindado será o núcleo analisado (^1H , ^{31}P , ^{12}C ...). Isso acontece porque estes núcleos percebem um campo magnético efetivo maior, logo entram em ressonância em frequências mais altas. A desblindagem de um núcleo geralmente está associada com a proximidade de átomos mais eletronegativos ou grupos retiradores de elétrons. No caso contrário, grupos doadores de elétrons blindarão mais efetivamente o núcleo do átomo de interesse e estes entrarão em ressonância em frequências mais baixas (Solomons e Fryhle, 2011).

Para aumentar a qualidade dos resultados, é importante que funções de base suficientemente grandes sejam utilizadas. Alguns estudos têm utilizado conjuntos de base localmente densos, que empregam uma base maior no átomo de interesse e uma base menor sobre os outros átomos. Em geral, isso resulta em uma melhoria mínima nos resultados, uma vez que os espectros são bastante afetados pela interação entre os átomos (Young, 2004).

O método de *gauges* individuais para átomos em moléculas (IGAIM, do inglês “*Individual Gauges for Atoms in Molecules*”) baseia-se num esquema de partição atômica do sistema molecular (Keith e Bader, 1992). Este método produz resultados de precisão comparável às dos demais. No entanto, é raramente usado devido às suas grandes demandas por recursos computacionais (Gregor *et al.*, 1999).

Os cálculos de parâmetros de RMN baseados na teoria do funcional da densidade têm se mostrado promissores em estudos recentes com funcionais híbridos. Normalmente, é necessário empregar um conjunto de base moderadamente grande juntamente com estes funcionais (incluindo funções de polarização e até mesmo difusas) para se obter resultados teóricos comparáveis com os experimentais (Corredor *et al.*, 2013; Young, 2004).

Os métodos referidos podem ser utilizados para a previsão confiável de deslocamentos químicos de RMN para compostos orgânicos pequenos e em fase gasosa, que são frequentemente similares aos resultados em solventes pouco polares (Helgaker e Ruud, 1999). Elementos pesados, tais como metais de transição e lantanídeos, apresentam complicações adicionais. Melhores representações dos termos como defeito de massa e acoplamentos de spin têm sido requisitados para fornecer uma descrição mais significativa dos tensores de blindagem para esses elementos (Wiest e Wu, 2012).

Uma vez que os dados de RMN dependem significativamente das densidades eletrônicas nas proximidades dos núcleos, o uso de potenciais efetivos não pode ser realizado via os métodos convencionais. Uma solução é a aplicação do método GIPAW (do inglês, “*Gauge Including Projector Augmented-Wave*”). O uso de pseudopotenciais e ondas planas proporciona um excelente equilíbrio entre desempenho e acurácia, fornecendo dados desta natureza para o estado sólido (Ebrahimi, Shaghghi e Tafazzoli, 2011).

CAPÍTULO 1

Resultados do Estudo Estrutural e Cinético do Mecanismo de Polimerização de Norborneno via Metátese por Abertura de Anel com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ como Complexo Iniciador.

“A DFT é uma teoria revolucionária, já que alia uma extrema simplicidade a uma precisão notável, permitindo assim o desenvolvimento de uma nova forma de estudar a matéria, natural e artificial, que nos rodeia”.

(Marques e Botti, 1998)

1.1 OBJETIVOS

Este capítulo tem como objetivos específicos:

- Estudar as duas conformações isoméricas do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ observadas em solução, pirâmide de base quadrada e bipirâmide trigonal, via métodos computacionais baseados na Teoria do Funcional de Densidade.
- Realizar cálculos de otimização de estrutura e de frequência vibracional de todas as espécies envolvidas na catálise da reação de ROMP, partindo do complexo iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ até chegar à primeira etapa de iniciação do polímero.
- Determinar o caminho reacional mais favorável e plausível para a reação de ROMP por meio do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$.
- Encontrar a etapa determinante da velocidade da reação de ROMP envolvendo o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$.
- Realizar experimentos de ressonância magnética nuclear de fósforo (^{31}P RMN) para identificar espécies intermediárias e, assim, buscar uma corroboração do mecanismo proposto teoricamente.
- Investigar como os efeitos eletrônicos e estéricos promovidos pelos ligantes ancilares atuam na atividade catalítica do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ e seus derivados.

1.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

1.2.1 Instrumentação

Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de fósforo (^{31}P RMN) foram obtidos em CDCl_3 a $24,0 \pm 0,1$ °C, exceto quando mencionado explicitamente, usando um 400-MR NMR Agilent. Os deslocamentos químicos relativos ao H_3PO_4 85% estão reportados em partes por milhão (ppm).

1.2.2 Síntese do complexo de rutênio e procedimento de RMN

A síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ e a reação de polimerização foram realizados seguindo os mesmos procedimentos descritos na literatura (Matos e Lima-Neto, 2004).

1.2.3 Espectro de ^{31}P RMN do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ na presença de EDA e NBE

Em um tubo de RMN foram adicionados 15 mg de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ em CDCl_3 e o espectro de ^{31}P RMN foi registrado dentro de 10 minutos. Após o espectro ter sido obtido, foi adicionado EDA no mesmo tubo de RMN e outro espectro foi registrado. Em seguida, NBE foi adicionado à mistura e o espectro foi novamente medido.

1.2.4 Espectro de ^{31}P RMN de EDA na presença de PPh_3

Em um tubo de RMN foram adicionados PPh_3 e EDA em quantidades equimolares, em CDCl_3 , e o espectro de ^{31}P NMR foi registrado dentro de 10 minutos.

1.2.5 Espectro de ^{31}P RMN do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ na presença de EDA a baixa temperatura

Em um tubo de RMN com CDCl_3 foram adicionados 15 mg de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ a 40°C negativos. Após esse procedimento, meia razão molar de EDA foi adicionada ao tubo e o espectro de ^{31}P RMN foi instantaneamente registrado.

1.3 INTRODUÇÃO

Os catalisadores de Grubbs possuem uma fórmula geral $[\text{RuX}_2(\text{PR}_3)\text{L}(=\text{CHCHR})]$, em que $\text{X} = (\text{F}, \text{Cl}, \text{Br})$, $\text{L} = (\text{PR}_3 \text{ para a } 1^{\text{a}} \text{ geração ou NHC para a } 2^{\text{a}} \text{ geração})$ e $\text{R} = (\text{grupo alquil ou fenil})$. Estes compostos ganharam um grande destaque na química de metátese de olefina devido às suas atividades catalíticas com alta seletividade e considerável resistência à umidade, podendo ser usados em diferentes tipos de solventes (Bielawski e Grubbs, 2007; Grubbs, 2004). O sucesso desses catalisadores se deve a uma combinação de efeitos estéricos e eletrônicos proporcionados pelos ligantes ancilares, que irão interferir diretamente na velocidade da etapa de iniciação do mecanismo. Todavia, estes catalisadores possuem também um alto custo e são restritos ao uso acadêmico, o que inviabiliza que sejam utilizados como ferramenta na obtenção de novos materiais com potencial de aplicação (Carvalho-Jr., Ferraz e Lima-Neto, 2014; Carvalho, Ferraz e Lima-Neto, 2010).

Dessa forma, Matos e Lima-Neto (2004) desenvolveram uma metodologia alternativa para a catálise homogênea de ROMP, com a síntese de compostos altamente ativos e robustos para iniciar o processo de metátese ao produzir o complexo de metacarbeno *in situ* através de reagentes de baixo custo. A estratégia é a combinação de aminas e fosfinas como ligantes ancilares para modular a natureza eletrônica e o impedimento estérico no centro metálico utilizando a molécula de diazoetanoato de etila (EDA) como uma fonte de carbeno. Analogamente aos catalisadores de Grubbs, as aminas mimetizariam os mesmos efeitos provocados pelos ligantes NHC. Como produto desse nova proposta de catalisadores surgiu o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ (Carvalho, Ferraz e Lima-Neto, 2012), cujos estudos mostraram ser um versátil precursor de ROMP de norborneno com um rendimento de 99% a temperatura ambiente e com um tempo de reação de menos de um minuto (Matos e Lima-Neto, 2005).

Inicialmente, pensava-se que o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ (**I**) estaria envolvido nos seguintes processos que são mostrados na Figura 18. A dimerização, ilustrada nos processos que levam às espécies (**III**) e (**IV**), não foi verificada experimentalmente. Em particular, o caminho para chegar à espécie (**IV**) requer a dissociação da piperidina, o que provavelmente tornaria o complexo muito instável (Matos e Lima-Neto, 2004).

Figura 18 - Possíveis caminhos que o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ poderia seguir em meio reacional. Simplificadamente, as fosfinas são representadas por (P) e a amina por (N).

Fonte: Sá *et al.*, 2010.

No entanto, foram obtidas evidências de um processo de isomerização, levando o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ (**I**) à espécie (**II**) com uma mudança na geometria piramidal quadrada para bipirâmide trigonal. Essas duas estruturas podem ser claramente distinguidas na espectroscopia de ^{31}P RMN. O grande problema nessa conversão estrutural é que a espécie (**II**) não é ativa para a ROMP, reduzindo consideravelmente o desempenho da catálise.

Por fim, o caminho que leva ao polímero passa pela formação do complexo (**V**), que é o resultado da formação *in situ* da espécie metalcarbeno subsequente à dissociação de um ligante fosfina. O catalisador, segundo esse mecanismo, manteria sua conformação de um complexo pentacoordenado de 16 elétrons e intercalando entre uma espécie hexacoordenada (18 elétrons) com a coordenação da olefina ao sítio vazio do metal em (**V**). Porém, uma combinação de resultados teóricos e experimentais derrubaram essa proposta de mecanismo de reação (Fernandes *et al.*, 2015), conforme será discutido neste capítulo. Pode-se supor ainda que o catalisador em (**V**) não seria capaz de manter a catálise por vários ciclos, uma vez que, conforme a cadeia polimérica crescesse, o impedimento estérico nessa espécie aumentaria

consideravelmente, inviabilizando a aproximação de novas unidades de norborneno ao metal. Então, uma estrutura menos impedida seria uma candidata mais provável para ser a responsável por esse processo, como será mostrado a seguir.

1.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.4.1 Caracterização do Complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$

Os complexos de rutênio (II) do tipo RuL_5 , tais como $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$, podem apresentar-se na forma de dois isômeros estruturais de geometrias mais comuns: a bipirâmide trigonal (BpT) e a pirâmide de base quadrada (PBQ) (Figura 19). A análise dos resultados fornecidos pelos cálculos de otimização estrutural do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ indica não somente a ocorrência de ambas as estruturas, mas também a existência de um efeito eletrônico bastante significativo e determinante na formação desses isômeros (Rossi e Hoffmann, 1975).

Figura 19 - Isomerização do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$.

As multiplicidades de spin dos estados eletrônicos fundamentais dos isômeros do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ são previstas como distintas. A espécie de geometria pirâmide de base quadrada trata-se de um singleto, enquanto que a espécie bipirâmide trigonal assume a multiplicidade de um tripleto. Dados experimentais de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) corroboram parte destes resultados teóricos. Este complexo iniciador não apresentou nenhum sinal no espectro de RPE em fase sólida, indicando que o átomo de rutênio possui configuração d^6 spin-baixo e um estado de oxidação (+2) (Matos e Lima-Neto, 2004). Ou seja, o complexo em fase sólida deve assumir preferencialmente a estrutura PBQ.

Mesmo que a geometria bipirâmide trigonal seja uma estrutura plausível para centros metálicos pentacoordenados de configuração eletrônica nd^6 , estudos teóricos mostram que esse estado eletrônico paramagnético confere instabilidade ao complexo devido à **distorção de Jahn-Teller** (Jahn e Teller, 1937; Riehl *et al.*, 1992). Os valores da variação da entalpia e da energia de Gibbs obtidos em nível B3LYP/LanL2DZ para a conversão da conformação BpT para PBQ foram de $-2,5$ kcal/mol e $-2,0$ kcal/mol, indicando que a estrutura PBQ é de fato mais estável termodinamicamente, como é mostrado na Figura 19.

Ligantes σ -doadores fortes como a piperidina, quando posicionadas no plano equatorial da estrutura BpT, tendem a distorcer a geometria levando o ângulo Cl — Ru — Cl a um valor próximo de 180° . Isso faz com que a degenerescência inicial dos orbitais d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$ da conformação BpT seja quebrada, resultando num estado singlete na estrutura PBQ (Figura 20). Dessa forma, ligantes σ -doadores fortes tendem a ocupar o ápice da pirâmide na geometria PBQ (Eisenstein e Hoffmann, 1981), como observado em nossos cálculos.

Figura 20 - Diagrama de energia para um complexo d^6 nas estruturas octaédrica, bipirâmide trigonal (BpT) e pirâmide de base quadrada (PBQ). Adaptação de Rossi e Hoffmann (1970).

Todavia, essa discreta diferença de estabilidade entre as duas estruturas, BpT e PBQ, sugere a possibilidade de que ambas as espécies coexistam no meio reacional. Tal fato foi confirmado pelo espectro experimental de ressonância magnética nuclear de fósforo (^{31}P RMN), no qual o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ apresentou um pico em 62,7 ppm e outro em 45,0 ppm referentes às estruturas PBQ e BpT, respectivamente (Matos e Lima-Neto, 2004). Ainda que os deslocamentos de ^{31}P RMN obtidos nos cálculos B3LYP/cc-pVDZ//B3LYP/LanL2DZ (PBQ = 59,1 ppm e BpT = 48,6 ppm) mostrem uma pequena discrepância quando comparados com os respectivos dados experimentais (desvios menores que 10%), eles ainda apresentam a mesma tendência, indicando que os átomos de fósforo na estrutura BpT são mais blindados que aqueles na estrutura PBQ (Tabela 2). Como mencionado, destas duas conformações, a PBQ é de fato aquela efetiva como iniciador de ROMP (Matos e Lima-Neto, 2004).

Tabela 2 - Deslocamentos químicos de ^{31}P RMN, δ (^{31}P), experimentais e obtidos em cálculos B3LYP/cc-pVDZ//B3LYP/LanL2DZ.

Compostos	δ (^{31}P) (ppm)	
	Teórico	Experimental
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ (PBQ)	59,1 ⁽¹⁾	62,7 ^{(2),(3)}
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ (BpT)	48,6 ⁽¹⁾	45,0 ^{(2),(3)}
Complexo (4)	15,9	14,8 ⁽²⁾
Complexo (2)	52,8 ⁽¹⁾	
Ilida	7,4	18,1 ⁽³⁾ , 22,8 ⁽²⁾
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$	8,3	29,1 ⁽²⁾ , 29,8 ⁽³⁾
PPh_3	-20,9	-4,9 ⁽³⁾

⁽¹⁾ Valor médio para ambos os átomos de fósforo equivalentes. ⁽²⁾ Este trabalho. ⁽³⁾ Barbasiewicz *et al.*, 2008; Grela, Harutyunyan e Michrowska, 2002; Hillier *et al.*, 2003; Solans-Monfort, Pleixats e Sodupe, 2010; Zaja *et al.*, 2003.

Quando livre, a molécula de piperidina apresenta duas conformações, que são mostradas na Figura 21, nas quais o átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio pode estar numa posição tanto equatorial quanto axial. Ambas as conformações de cadeira têm aproximadamente a mesma energia, sendo a primeira ligeiramente mais estável (Anet e Yavari, 1977). Dessa forma, a piperidina pode se coordenar ao centro metálico de duas formas distintas.

Figura 21 - Conformações da molécula piperidina livre.

No entanto, na esfera de coordenação do metal, a conformação adotada preferencialmente pela molécula de piperidina na estrutura PBQ é aquela em que o par de elétrons coordenante está na posição equatorial (**B**) (e, conseqüentemente, com o hidrogênio axial). Nessa situação, o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ é 4,2 kcal/mol mais estável do que aquele com a piperidina na conformação **A**. A explicação para esse comportamento é que a piperidina, em **B**, posiciona-se verticalmente entre as duas moléculas de trifenilfosfina, minimizando o efeito estérico no complexo, como é mostrado na Figura 22.

Figura 22 - Estruturas otimizadas para o complexo iniciador nas estruturas PBQ com a molécula de piperidina coordenada (**A**) axialmente e (**B**) equatorialmente.

Ao analisar os parâmetros geométricos referentes ao complexo iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$, exibidos na Tabela 3, pode-se observar que as distâncias de ligação com o rutênio aumentam ao passo que o ângulo $\text{P} - \text{Ru} - \text{P}$ (α) (ver Figura 23) diminui quando mudamos da conformação **(B)** para **(A)**. Na estrutura **A**, a molécula de piperidina ocupa um volume maior ao redor do centro metálico e, como resultado dessa conformação, as ligações $\text{Ru} - \text{P}$ se curvam com o intuito de amenizar a repulsão estérica provocada pelos grupos fenis. Como consequência desse efeito, as ligações entre o átomo de rutênio e os ligantes PPh_3 são levemente enfraquecidas, uma vez que elas se tornam ligeiramente mais longas.

Figura 23 - Ângulos das ligações $\text{P} - \text{Ru} - \text{P}$ e $\text{Cl} - \text{Ru} - \text{Cl}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$.

Tabela 3 - Dados geométricos obtidos em cálculos B3LYP/LanL2DZ para os dois modos alternativos de coordenação do ligante piperidina no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ em sua estrutura PBQ.

Complexos	Comprimento de ligação (Å)					Ângulo (°)	
	P—Ru	Ru—P	Cl—Ru	Ru—Cl	Ru—N	α	β
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ (A)	2,52	2,54	2,53	2,50	2,13	160,3	170,5
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ (B)	2,50	2,53	2,51	2,51	2,11	166,9	171,5

Embora a estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ ainda não tenha sido elucidada por difração de raios X de monocristal, sua conformação já foi bem descrita na literatura por técnicas espectroscópicas além da vibracional, como a ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e espectroscopia de ressonância magnética de fósforo e hidrogênio (Carvalho, Ferraz e Lima-Neto, 2010; Matos e Lima-Neto, 2004, 2006; Sá *et al.*, 2010).

Em relação à espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), em amostras sólidas, estão dispostas na Tabela 4 as atribuições dos estiramentos e deformações dos principais grupos que caracterizam o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ na estrutura PBQ.

Tabela 4 - Principais frequências vibracionais no IV do complexo iniciador na estrutura PBQ segundo medidas experimentais e cálculos B3LYP/LanL2DZ.

Atribuições (cm^{-1})								
	$\nu_{as}NH$	$\nu(C-H)$	$\nu(C=C)$	$\nu(P-C)$	$\nu(N-C)$	$\delta(C-H)$	$\nu(P-Ph)$	$\nu(Ru-Cl)$
Experimental ⁽¹⁾			1567					
	3222	3052	1482	1091	1088	747	518	310
			1433					
Teórico ⁽²⁾			1561					
						753		
	3280	3096	1453	1062	1018		512	294
						697		
			1407					

⁽¹⁾ Matos e Lima-Neto, 2004. ⁽²⁾ Dados escalonados.

Os respectivos espectros vibracionais obtidos são mostrados na Figura 24, na qual a cor azul indica dados experimentais e o vermelho está associado aos resultados teóricos. Como pode ser observado, ainda que o espectro experimental seja mais rico em sinais, o teórico apresenta os picos mais importantes para a caracterização do complexo, o que permite validar o tratamento de estrutura eletrônica adotado aqui.

As frequências vibracionais produzidas por cálculos de estrutura eletrônica são frequentemente multiplicadas por um fator de escala (ao redor de 1,0) para obter uma melhor equiparação com os dados experimentais. Como mencionado nos detalhes computacionais, o fator de escala vibracional utilizado para o nível B3LYP/LanL2DZ foi de 0,961 (Linstrom e Mallard, 2011). Esse ajuste é indicado para corrigir os efeitos de anarmonicidade, pois a

superfície de energia potencial obtida teoricamente é baseada na aproximação do oscilador harmônico.

Figura 24 - Espectros vibracionais no IV para o complexo iniciador na estrutura PBQ: experimental (em azul) e obtido em cálculos B3LYP/LANL2DZ escalonados (em vermelho).

1.4.2 Descrição do Mecanismo

Como mencionado anteriormente, mecanismos de catálise homogênea são de difícil elucidação devido à dificuldade de monitorar e controlar as espécies intermediárias que emergem durante a reação (Niu e Hall, 2000). Portanto, antes do desenvolvimento da discussão mecanística da polimerização por metátese via abertura de anel utilizando o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ como iniciador, é importante ressaltar novamente que o estudo apresentado a seguir é baseado na combinação de resultados teóricos e experimentais. Todos os caminhos investigados são apresentados no Anexo A e a discussão a seguir, refere-se às etapas mais plausíveis para a reação de ROMP utilizando o complexo iniciador supracitado.

Assim, utilizando a energia de Gibbs como parâmetro termodinâmico da espontaneidade das reações (Tabela 5), observou-se que o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ (**1**) interage preferencialmente com uma molécula de diazoetanoato de etila (EDA) através de uma etapa inicial associativa (Figura 25) para formar a ligação metalcarbeno ($\Delta G = -13,1$ kcal/mol),

levando a uma espécie hexacoordenada de geometria octaédrica levemente distorcida (**2**), como mostrada na Figura 26. Esse processo é possivelmente controlado por difusão, visto que o complexo **1** possui um sítio de coordenação vazio e que o carbeno (etanoato de etila-1-ilideno) é pequeno o suficiente para transpor a barreira estérica causada pelos ligantes PPh₃. Ainda que essa reação aconteça rapidamente em temperatura ambiente, Carvalho, Ferraz e Lima-Neto (2010) conseguiram detectar uma espécie similar ao complexo **2** na temperatura de 45°C negativos. Nessas condições, não há ocorrência significativa de ROMP e essa espécie permanece em solução o tempo suficiente para ser identificada por ¹H RMN, algo que não é possível em condições normais.

Tabela 5 - Valores de entalpia e de energia de Gibbs das etapas dos caminhos investigados da reação de catálise do complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(piperidina)].

Reações	Entalpia (kcal/mol)	Energia de Gibbs (kcal/mol)	Constante de Equilíbrio
Complexo 1 → Complexo 3	14,1	-0,9	4,64 x 10
Complexo 3 → Complexo 4	-37,3	-33,9	1,27 x 10 ²⁵
Complexo 1 → Complexo 2	-17,7	-13,1	5,02 x 10 ⁹
Complexo 2 → TS(1)	7,9	6,1	
Complexo 2 → Complexo 4	-5,5	-21,8	1,39 x 10 ¹⁶
Complexo 4 → TS(2)	12,3	12,9	
Complexo 4 → Complexo 5a	14,7	0,9	2,16 x 10 ⁻¹
Complexo 4 → Complexo 5b	19,0	5,6	7,13 x 10 ⁻⁵
Complexo 5 → Complexo 6	-8,7	4,9	2,35 x 10 ⁻⁴
Complexo 6 → Metalociclo (7)	-5,4	-4,0	9,16 x 10 ²
Metalociclo (7) → Complexo 8	-1,3	-6,8	1,09 x 10 ⁵

Todavia, devido à repulsão causada pelos efeitos estéricos das volumosas moléculas de trifenilfosfina (ângulo de cone experimental de 145° e teórico de 170° (Bilbrey *et al.*, 2013; Tolman, 1977), o complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(piperidina)] poderia hipoteticamente se dissociar liberando um ligante PPh₃, levando à formação de uma espécie de 14 elétrons (**3**) e possibilitando um caminho alternativo para a reação de catálise via uma etapa inicial

dissociativa. O mecanismo detalhado é mostrado na Figura 25 e os dados termodinâmicos dos processos investigados estão compilados na Tabela 5. Apesar desse caminho não ser o mais favorável termodinamicamente ($\Delta G = -0,91$ kcal/mol), pode-se considerar que o complexo em solução apresentaria um equilíbrio dinâmico no qual o ligante trifenilfosfina pode sair e entrar na esfera de coordenação do centro metálico de Ru(II). Entretanto, o valor da entalpia de reação de 14,1 kcal/mol indica o alto custo energético da ruptura da ligação P — Ru no complexo iniciador, sugerindo que o caminho dissociativo deve ser cineticamente desfavorável. Tal fato é corroborado experimentalmente, analisando o espectro de ^{31}P RMN do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ em CDCl_3 (Matos e Lima-Neto, 2004). Caso esta etapa dissociativa fosse relevante, deveríamos observar, em soluções do complexo **1**, um sinal de singlete em aproximadamente -5 ppm, referente ao ligante trifenilfosfina livre, e um novo sinal referente à espécie **3**.

Embora o Ru(II) tenda a obedecer à regra dos 18 elétrons, observa-se pelos cálculos de otimização da geometria e frequência vibracional que, logo após o carbeno se ligar ao metal formando o complexo octaédrico $[\text{Ru}(=\text{CHR})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ (R = etanoato de etila-1-ilideno) (**2**), a reação caminha espontaneamente para o complexo **4**, formado durante a descoordenação de uma molécula de trifenilfosfina ($\Delta G = -21,8$ kcal/mol) e o concomitante rearranjo da estrutura, restaurando a geometria pirâmide de base quadrada e posicionando agora a ligação metalcarbeno no ápice da pirâmide (ver estrutura **4** das Figuras 25 e 26).

Apesar do carbeno formado não ser um ligante σ -doador forte para ocupar o ápice da geometria pirâmide de base quadrada, o rearranjo é governado essencialmente pelo efeito eletrônico envolvendo os ligantes *trans*-posicionados equatorialmente. O sinergismo piperidina $\xrightarrow{\sigma} \text{Ru(II)} \xrightarrow{\pi}$ fosfina seria o principal responsável por tal alteração estrutural (Sá *et al.*, 2010; Strobel e Ridge, 1988), estabilizando o complexo **4**. Além disto, a saída do primeiro ligante PPh_3 provavelmente é facilitada pela tensão estrutural causado pelo grande volume que as trifenilfosfina e a piperidina ocupam ao redor do centro metálico no complexo **2**. Esses efeitos combinados favoreceriam a expulsão de um dos ligantes, tornando o processo exotérmico e espontâneo.

Figura 25 - Mecanismo da reação de ROMP a partir do catalisador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ usando as moléculas de norborneno como monômero e de diazoetanoato de etila como fonte de carbeno.

Figura 26 - Estruturas otimizadas em nível B3LYP/LANL2DZ dos complexos **1-8**.

A molécula de piperidina, por ter uma natureza σ -doadora, atua como uma base de Lewis, transferindo densidade eletrônica para o metal, que, por sua vez, é transferida dos orbitais d do metal para os orbitais antiligantes da molécula de trifenilfosfina, que atua como um forte ácido- π de Lewis. Tal fenômeno é conhecido como *trans*-sinergismo. Isso faz com que o átomo metálico e a fosfina estejam envolvidos no processo denominado *retrodoação*, que fortalece a interação entre essas duas espécies e, conseqüentemente, torna essa conformação mais estável e preferencial, como mostra a Figura 27. Em função desse efeito eletrônico, o comprimento da ligação Ru — P no complexo **4** é 0,12 Å mais curta do que é observado no complexo **2**. Esse decréscimo no comprimento da ligação é característico da retrodoação.

Figura 27 - Efeito *trans*-sinérgico e de retrodoação envolvendo os pares das ligações P—M—N.

Esse efeito pôde ser evidenciado através de cálculos de Orbitais Naturais de Ligação (NBO, do inglês Natural Bond Orbitals) realizados em nível B3LYP/LanL2DZ. Com os dados compilados na Tabela 6, observa-se que o átomo de nitrogênio da piperidina doa densidade eletrônica para o par Ru — P, que estabiliza esta ligação em cerca de 65 kcal/mol, característico de uma transferência do tipo sigma (σ) de um ligante bastante doador.

Da mesma forma, observa-se o efeito envolvendo o par Ru — P doando elétrons para os orbitais da ligação Ru=CHR e desta para os orbitais Ru — P, cujos valores energéticos dessas interações são de 12,3 e 15,0 kcal/mol, respectivamente. Esse tipo de interação é próprio da retrodoação (Kim *et al.*, 2004).

Tabela 6 - Interações de segunda ordem entre orbitais naturais ocupados e não ocupados.

Interações					
Compostos	Doador	Receptor	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)	$\epsilon_j - \epsilon_i$ (u.a)	$F_{(i,j)}$ (u.a)
Espécie 4	LP(N)	BD* (Ru–P)	64,9	0,33	0,135
	LP(N)	BD*(Ru=CHR)	21,9	0,30	0,076
	BD(Ru–P)	BD*(Ru=CHR)	12,3	0,34	0,060
	BD(Ru=CHR)	BD*(Ru–P)	15,0	0,40	0,077
	BD(Ru–C)	BD*(Ru–C)	10,9	0,37	0,058
Espécie 5a	LP(O–éster)	BD*(Ru–N)	30,8	0,61	0,125

A nova conformação adotada pelo complexo **4** (Figura 28), inibe a coordenação do norborneno na posição *trans* ao carbeno (conforme apontado pelos cálculos B3LYP/LanL2DZ) o que, caso ocorresse, inativaria a catálise. Para que a polimerização se processe é necessário que carbeno e olefina estejam *cis*-posicionados, como no complexo **6** mostrado na Figura 26, conduzindo a uma adição $[2\pi+2\pi]$, e, subsequentemente, à formação do metalociclo segundo o mecanismo de Herisson e Chauvin (1971).

Figura 28 - Não há coordenação da molécula de norborneno ao sítio vazio do complexo $[\text{Ru}(=\text{CHR})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{piperidina})]$ (**4**).

A partir do carbeno-complexo $[\text{Ru}(=\text{CHR})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{piperidina})]$ (**4**), a reação prossegue via mecanismo apresentado na Figura 25 até chegar ao complexo **6**, que ativa a

reação de polimerização. Ao analisar o mecanismo, nota-se que o complexo **4** perde a segunda molécula de trifenilfosfina para gerar a espécie **5b** de 14 elétrons que, em seguida, reage com o monômero (norborneno) para formar o complexo **6**. A estabilidade do complexo **6** é governada pelo mesmo efeito eletrônico que é observado no complexo **4**. Assim, o centro metálico de rutênio recebe carga do ligante piperidina e a transfere para os orbitais π^* do norborneno coordenado. Este efeito enfraquece a ligação C=C do monômero, ativando a olefina para a ROMP. Constata-se através dos resultados da otimização de geometria que o comprimento da ligação C=C no complexo **6** é 0,03 Å maior quando comparada com aquela da molécula de norborneno livre. A polarização da ligação C=C da olefina dada pela diferente distribuição de carga (NPA) entre os carbonos da dupla ligação após a coordenação (−0,2558 para o carbono ligado ao rutênio e −0,2060 para o outro carbono) surge como uma outra consequência desse sinergismo. Essa polaridade é importante, pois induz a cicloadição através da interação entre o carbeno e olefina. Dessa forma, quanto maior for o efeito polarizante da amina sobre a olefina, mais favorável será a formação do metalociclobutano (Paredes-Gil e Jaque, 2015).

Então, percebe-se que, a partir da espécie **4**, o mecanismo exibido na Figura 25 é muito semelhante ao dos catalisadores de Grubbs de segunda geração. Essa similaridade de mecanismo pode ser determinada pela comparação entre o intermediário ativo (**4**) com esses catalisadores, em que nota-se que os ligantes ancilares encontrado em **4** mimetizam o mesmo efeito provocado pelos ligantes nos compostos de Grubbs, como é mostrado na Figura 29 (Adlhart *et al.*, 2000; Cavallo, 2002; Sanford, Love e Grubbs, 2001; Sanford, Ulman e Grubbs, 2001).

Figura 29 - Semelhança entre um intermediário ativo da reação com o catalisador de Grubbs de segunda geração.

Os cálculos de otimização mostraram que a espécie de 14 elétrons (**5b**) mantém sua estrutura mesmo após a dissociação do ligante PPh_3 . Tal resultado não é de todo surpreendente, visto que complexos diamagnéticos com os orbitais d parcialmente ocupados tendem a manter a sua geometria depois de perder um ligante (Straub, 2007). A formação dessa espécie deficiente de elétrons tem sido defendida na literatura pela capacidade que ligantes σ -doadores fortes possuem de doar densidade eletrônica para o metal e, desta forma, estabilizar o complexo (Mitan, Dragutan e Dragutan, 2011; Schuster *et al.*, 2009; Straub, 2005; Tapu, Dixon e Roe, 2009). Além disso, pode-se notar que existe uma estabilização parcial no complexo **5a** devido a uma ligação adicional formada entre o átomo de rutênio e o oxigênio do grupamento éster do carbeno (4,3 kcal/mol). Esse tipo de interação já foi encontrado em outros complexos similares (Kingsbury *et al.*, 1999)(Colacino, Martinez e Lamaty, 2007; Garber *et al.*, 2000), porém formando anéis com cinco átomos. Embora essa interação seja considerada fraca, ela exerce uma influência significativa na atividade catalítica, resultando em um melhor desempenho para a reação de metátese quando comparado com os catalisadores de Grubbs de segunda geração (Hillier *et al.*, 2003; Solans-Monfort, Pleixats e Sodupe, 2010; Thiel *et al.*, 2012; Vorfalt *et al.*, 2010; Wakamatsu e Blechert, 2002; Zaja *et al.*, 2003).

Cálculos de Orbitais Naturais de Ligação (NBO, do inglês “*Natural Bond Orbitals*”) em nível B3LYP/LanL2DZ foram realizados para investigar de forma mais minuciosa formação dessa espécie cíclica a partir da interação do átomo de oxigênio com o centro metálico. Observa-se na Figura 30 que existe uma interação entre os orbitais não ligantes do oxigênio com os orbitais distribuídos ao longo dos átomos de rutênio e nitrogênio. Essa interação tem um valor energético de 30,8 kcal/mol (ver Tabela 6), o que parece ser suficiente para manter essa estrutura estável apesar da tensão do metalociclo formado.

Figura 30 - Representação tridimensional da interação entre os orbitais naturais do conjunto N–Ru–O(éster) no complexo **5a**.

Os valores de cargas atômicas obtidas a partir da Análise de População Natural (NPA) em nível B3LYP/LanL2DZ para alguns átomos de todas as espécies envolvidas no mecanismo proposto estão reunidos na Tabela 7 (os carbonos C1, C2 e C3 estão discriminados na Figura 33). Observa-se através desses resultados que a carga do átomo de rutênio varia de acordo com a natureza da estrutura do composto e da capacidade dos ligantes em sua esfera de coordenação em doar ou retirar elétrons. Nota-se que o carbeno coordena-se ao centro metálico através de uma ligação covalente no complexo **2**, recebendo carga do átomo de Ru. Consequentemente, isso faz com que parte da carga do nitrogênio do ligante piperidina seja reestabelecida ao passar da espécie **1** para **2**. Observa-se que a carga centrada no rutênio aumenta à medida que os ligantes fosfinas vão saindo no decorrer do mecanismo. Na estrutura em **5a** o metal ganha carga novamente devido à coordenação com o átomo de oxigênio da função éster do fragmento de carbeno.

Tabela 7 - Cargas atômicas derivadas da análise de população natural (NPA) em nível B3LYP/LanL2DZ para as espécies envolvidas no mecanismo proposto.

Complexos	Ru	N	P1	P2	C1HR	—O—	C2...C	C...C3
1	0,3073	-0,5978	0,9758	0,9611				
2	0,2340	-0,7391	1,0152	1,0201	-0,1561			
3	0,4228	-0,6025	1,0961					
4	0,3959	-0,6625	1,0396		-0,1501			
5b	0,6701	-0,5918			-0,2576	-0,5750		
5a	0,6313	-0,6253			-0,2186	-0,6160		
6	0,5658	-0,6453			-0,1867	-0,5825	-0,2558	-0,2060
7	0,5638	-0,6310			-0,2949	-0,5928	-0,2588	-0,1296
8	0,5410	-0,6003			-0,0414	-0,6103		

Foram encontradas as possíveis estruturas dos estados de transição dos processos considerados como mais relevantes na determinação da velocidade da reação de catálise (ver Figura 31). Nessa análise, foram selecionados alguns processos do mecanismo principal que implicaram elevadas barreiras energéticas (endotérmicos), como quebra de ligações e rearranjos estruturais. Segundo alguns autores, todas as etapas consecutivas à coordenação da olefina (norborneno) são rápidas (Baratta, Zotto e Rigo, 1999; Pedro *et al.*, 2007; Sabounchei,

Eskandaripour e Moseybiyan, 2005). Além disto, a reação de formação do carbeno-complexo *in situ*, na primeira etapa do mecanismo, é provavelmente controlada por difusão, devendo também ocorrer com bastante rapidez. Portanto, as etapas lentas da reação global estão relacionadas com a dissociação da primeira e da segunda molécula de trifenilfosfina, como pode ser observado no mecanismo da Figura 25.

De acordo com os cálculos dos estados de transição para esses dois processos, a saída da primeira trifenilfosfina possui uma barreira energética com entalpia de ativação ($\Delta H^\ddagger$) de 7,9 kcal/mol, enquanto que, para a dissociação da segunda PPh_3 , uma barreira de $\Delta H^\ddagger = 12,3$ kcal/mol foi encontrada. Ainda que a liberação da primeira trifenilfosfina envolva a quebra de uma ligação $\text{Ru} - \text{Ph}_3$ e um consecutivo rearranjo dos ligantes, ela é mais rápida que a segunda dissociação devido, provavelmente, à tensão estrutural observada no complexo **2** e, também, por conta do *trans*-sinergismo que estabiliza a segunda molécula de PPh_3 .

Figura 31 - Estruturas mais prováveis dos estados de transição da saída da primeira (TS1) e da segunda (TS2) molécula de trifenilfosfina segundo cálculos B3LYP/LANL2DZ.

A única etapa endotérmica do mecanismo principal consiste na passagem do complexo **4** para o complexo **5a**, em que envolve a liberação do segundo ligante PPh_3 para o meio reacional (Figura 25). Como consequência, a entropia do sistema aumenta ($\Delta S > 0$), tornando essa reação mais espontânea. Por sua vez, o efeito entrópico também explica a não espontaneidade do processo que leva do complexo **5a** ao complexo **6**, como pode ser observado no gráfico da Figura 32. Embora este processo seja exotérmico, a reação é acompanhada pela

diminuição da entropia causada pelo consumo de espécies (monômeros) do meio. No entanto, a grande concentração de monômero presente desloca o equilíbrio em favor do complexo **6**.

Figura 32 - Perfil da energia relativa da reação de metátese de norborneno usando o complexo iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$. A cor verde/tracejada indica as variações de energia de Gibbs enquanto que a cor azul/contínua fornece as mudanças de entalpia de cada etapa.

Após a olefina e o carbeno estarem *cis*-posicionados na estrutura **6**, ocorre a adição $[2\pi+2\pi]$ levando à formação do metalociclo no complexo **7**, como ilustrado nas Figuras 25 e 26. Embora na literatura ainda se discuta a natureza dessa espécie organometálica cíclica quanto a ser ou não um estado de transição, os resultados teóricos aqui obtidos indicam que o metalociclo (**7**) trata-se de um genuíno estado de mínimo, pois nenhuma frequência imaginária foi encontrada no cálculo de frequência vibracional desta espécie. Esses resultados estão de acordo com os estudos de reações de metátese de norborneno catalisada por complexos de Grubbs de segunda geração realizados por Hillier e colaboradores (2003).

Examinando os valores de comprimento de ligação desse intermediário (Figura 32), observa-se que as ligações Ru—C e C—C de maior comprimento serão as ligações que sofrerão

ruptura e que as mais curtas se tornarão insaturadas, resultando no esquema de metátese conforme o mecanismo proposto por Chauvin.

Figura 33 - Comprimento das ligações entre os átomos que formam a espécie metalociclobutano e a representação do mecanismo de Chauvin mostrando a direção da quebra e formação das ligações que darão origem à metátese.

Para encontrar a constante de velocidade da reação de ambos os processos de dissociação de fosfina, usou-se a equação de Eyring (1935). Dessa forma, obteve-se uma constante de velocidade $k_1 = 2,02 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ para a dissociação da primeira molécula de trifenilfosfina a 298 K. Por sua vez, a dissociação da segunda molécula de PPh_3 tem constante de velocidade $k_2 = 2,01 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ na mesma temperatura (ver Figura 34). Analisando esses valores, pode-se inferir que a dissociação da segunda fosfina é a etapa mais lenta do processo e, portanto, determinante da velocidade global da reação.

O complexo estudado aqui apresenta uma constante de velocidade para o processo de dissociação da segunda molécula de PPh_3 à temperatura ambiente que é comparável aos maiores valores observados de dados experimentais dos catalizadores de Grubbs de segunda geração a 80 °C (Sanford, Love e Grubbs, 2001). Analisando os valores dessas constantes (Figura 34), é possível concluir que a dissociação da segunda molécula de trifenilfosfina é de fato a etapa determinante da velocidade do mecanismo da ROMP, estando de acordo com o efeito de *trans*-sinergismo no intermediário **4**. Uma vez ultrapassada essa barreira, a reação se processa rapidamente até que todos os monômeros em solução sejam consumidos. De acordo com Matos e Lima-Neto (2004), as reações de ROMP usando o composto iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ não acontecem em excesso de PPh_3 . Esse fato pode ser explicado

agora pelo próprio mecanismo proposto na Figura 25. Acredita-se que o equilíbrio associado à etapa determinante da velocidade da reação seria deslocado por um excesso de PPh_3 , desativando a catálise.

Figura 34 - Etapas determinantes da reação global e suas respectivas constantes de velocidade estimadas em cálculos B3LYP/LANL2DZ numa temperatura de 298 K.

1.4.3 Evidências Experimentais do Mecanismo Proposto

O espectro de ^{31}P RMN do complexo iniciador (**1**) foi registrado logo após a adição de EDA (**B** e **C** na Figura 35) e, depois, misturando-se também norborneno (**D**). Este experimento está de acordo com a hipótese de que a espécie ativa (**5**) não apresenta átomos de fósforo na sua constituição, como foi proposto neste mecanismo. Como pode ser visto, o espectro de ^{31}P RMN da mistura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ com EDA (**C** na Figura 35), a qual ainda pode promover a reação de ROMP, apresenta apenas sinais que podem ser facilmente caracterizados como o isômero BpT do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ (**1**), OPPh_3 e ilida (Barbasiewicz *et al.*, 2008; Grela, Harutyunyan e Michrowska, 2002; Hillier *et al.*, 2003; Solans-Monfort, Pleixats e Sodupe, 2010; Zaja *et al.*, 2003).

Figura 35 - (A) Espectro de ^{31}P RMN do complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})$ puro, (B) com meia razão molar de EDA, (C) com excesso de EDA e (D) com subsequente adição de NBE (temperatura ambiente).

Além disso, nossos cálculos indicam que o complexo **4** deveria exibir um sinal no espectro de ^{31}P RMN em 15,9 ppm. Por sua vez, observa-se um pico ao redor de 14,8 ppm num experimento que foi realizado misturando o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ com meia razão molar de EDA a 40°C negativos (ver Figura 36). Isto sugere que este pico deve estar associado à espécie **4**, o intermediário envolvido na etapa determinante do mecanismo proposto. Além disto, esta espécie não seria detectável à temperatura ambiente por causa da elevada velocidade de dissociação do segundo ligante PPh_3 prevista para este complexo em tal condição (nossos cálculos indicam um decréscimo de, aproximadamente, 500 vezes nesta taxa de dissociação quando a temperatura é abaixada para -40°C). Neste espectro de ^{31}P RMN (Figura 36) são encontrados também sinais por volta de 21,0 e 30,5 ppm, os quais indicariam a presença das moléculas de ilida e de OPPh_3 , respectivamente, se consideramos um leve deslocamento

dos picos causados pelo abaixamento da temperatura. No entanto, o sinal em 31,0 ppm ainda é desconhecido.

Figura 36 - Espectro de ^{31}P RMN do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ com meia razão molar de EDA registrado a 40°C negativos.

1.5 CONCLUSÃO

Analisando a combinação de resultados teóricos e experimentais, pode-se concluir que o mecanismo da reação de ROMP iniciada pelo complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ é análogo ao mecanismo dos catalisadores de Grubbs de segunda geração após as primeiras etapas.

A etapa inicial consiste numa reação associativa entre o complexo iniciador e a molécula de diazoetanoato de etila para resultar na formação da espécie química hexacoordenada $[\text{Ru}(=\text{CHR})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ (R = etanoato de etila-1-ilideno). Logo em seguida, ocorre a dissociação do primeiro ligante PPh_3 em um processo exotérmico e espontâneo, favorecido por fatores entrópicos. Um efeito eletrônico denominado *trans*-sinergismo, envolvendo o ligante piperidina e a molécula de PPh_3 restante, desempenha um importante papel no rearranjo estrutural que ocorre simultaneamente com a quebra da primeira ligação $\text{Ru} - \text{P}$. Esta conformação permanece ao longo das próximas etapas.

O novo complexo resultante dessas transformações químicas perde a segunda molécula de PPh_3 da esfera de coordenação do metal através de um processo endotérmico e com $\Delta G \approx 0$. Esta é a etapa determinante da velocidade da reação global devido ao *trans*-sinergismo eletrônico. A estrutura pirâmide de base quadrada de 14 elétrons é mantida e estabilizada pela formação de uma ligação entre o átomo de rutênio e o oxigênio do grupamento éster do ligante carbeno. A fraca interação $\text{Ru} - \text{O}$ (éster) é desfeita durante a coordenação do monômero norborneno ao centro metálico. Um efeito *trans*-sinérgico similar ao observado na interação piperidina — $\text{Ru} - \text{PPh}_3$ é também responsável por ativar a reação de ROMP, induzindo a formação do metalociclobutano como intermediário.

A partir desse estudo, é significativo observar que o complexo sem ligantes fosfínicos é a espécie ativa na catálise da reação de ROMP. A amina tem um papel doador de carga eletrônica crucial para o mecanismo. Por sua vez, cabem aos dois ligantes ancilares PPh_3 dos complexos iniciais a importante função de estabilizar as estruturas das espécies intermediárias antes da formação da espécie ativa, via uma combinação de efeitos estéricos e eletrônicos. Estas conclusões nos fornecem suporte para interpretar as reações de outros complexos similares como catalisadores alternativos para ROMP.

CAPÍTULO 2

Estudo do Efeito da Substituição de Ligantes Ancilares Nitrogenados e Cíclicos no Mecanismo de Reação de Metátese Usando o Complexo Iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ (amina = Pirrolidina, Piperidina, Azepano e Azocano).

“A natureza odeia o vácuo, mas parece adorar a simetria”.

(Autor desconhecido)

2.1 INTRODUÇÃO

Sanford, Love e Grubbs (2001) mostraram em seus estudos que a velocidade e o desempenho da catalisador na reação de metátese estão intrinsecamente relacionados com a natureza dos ligantes ancilares e funcionais ao redor do centro metálico. Esses ligantes atuam principalmente nas etapas da saída dos ligantes fosfina e da cicloadição por meio de fatores eletrônicos (como transferência de carga, delocalização e polarização das ligações Ru — P e Ru=CHR) e de enfraquecimentos de ligações causados pela tensão estrutural que grupos bastante volumosos proporcionam (Paredes-Gil e Jaque, 2015).

Dessa forma, resolveu-se estudar estes efeitos estérico e indutor em complexos iniciadores através da troca de aminas cíclicas na esfera de coordenação do metal. As aminas pirrolidina, piperidina, azepano (perhidroazepina) e azocano (perhidroazocina) são ligantes nitrogenados cíclicos, formados por anéis de cinco, seis, sete e oito átomos, respectivamente, na sua fórmula estrutural. A Figura 37 ilustra o esquema da substituição das aminas na posição apical da geometria pirâmide de base quadrada do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$, variando o tamanho do ligante. O procedimento reacional dessa série é o mesmo descrito para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ discutido anteriormente.

Figura 37 - Esquema da substituição das aminas em ordem crescente do tamanho do anel.

Esses ligantes podem ser considerados bons doadores sigma e a variação de uma unidade de CH_2 na sequência do crescimento do anel influi pouco na força dessa doação de carga, como

é possível observar pelos valores de pK_a na Tabela 8 (Skotheim e Reynolds, 2006). No entanto, nota-se uma leve tendência de crescimento na capacidade doadora da pirrolidina à molécula de azocano, sendo esta última a amina doadora mais forte. Todavia, ainda que experimentalmente os catalisadores contendo essas aminas apresentem diferentes rendimentos, não é possível explicar essa distinção de comportamento cinético e termodinâmico frente à reação de catálise baseando-se somente na influência do efeito eletrônico (Chaves e Lima Neto, 2011; Fernandes *et al.*, 2015; Matos *et al.*, 2007; Sá e Lima-Neto, 2009; Sá *et al.*, 2013). Não menos relevantes, outros fatores podem estar associados a essa diferença e agir simultaneamente no complexo iniciador.

Tabela 8 - Valores de pK_a para a série das aminas cíclicas.

Aminas	Quantidade de átomos no anel	pK_a
Pirrolidina	5	11,5
Piperidina	6	11,4
Azepano	7	11,3
Azocano	8	11,2

Essas aminas cíclicas possuem um grau de liberdade que vai aumentando da molécula de piridina à de azocano, ou seja, o anel de cinco átomos tende a ser mais rígido que os demais. Acredita-se que o aumento do ângulo de cone (Figura 38) dessas aminas na esfera de coordenação do metal provocará uma maior tensão estrutural no complexo iniciador, favorecendo a dissociação do primeiro ligante trifenilfosfina após a coordenação da carbeno, tornando essa primeira etapa mais rápida a princípio.

Figura 38 - Tendência do aumento do ângulo de cone das aminas.

2.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.2.1 Espectro de ^{31}P RMN do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{azocano})]$

Em um tubo de RMN foram adicionados 15 mg de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{azocano})]$ em CDCl_3 e o espectro de ^{31}P RMN foi registrado dentro de 10 minutos.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As estruturas otimizadas dos complexos iniciadores contendo as quatro aminas na geometria pirâmide de base quadrada (em nível B3LYP/LanL2DZ) são mostradas na Figura 39 e os valores dos ângulos e dos comprimentos de ligação estão compilados na Tabela 9. Analisando esses resultados, observa-se uma tendência entre o aumento da cadeia desses ligantes e a diminuição dos ângulos de ligação no plano equatorial da geometria piramidal, isto é, quanto maior a amina, maior é o volume molecular ocupado pelo ligante ao redor do centro metálico e, conseqüentemente, maior o impedimento estérico na estrutura, o que faz com que os ligantes desse plano se afastem com o intuito de minimizar essa repulsão. Estes são bons indicativos do volume molecular ocupado pelas aminas, haja vista que os ângulos de cone para esses ligantes ainda não foram calculados ou medidos, com exceção da piperidina, que possui um ângulo de cone de 121° (Hall, 1957).

A molécula de pirrolidina é a que está mais próxima do átomo de rutênio (2,10 Å) e a sua estrutura é a mais rígida de todas as aminas (Tabela 9). Este tipo de estrutura cíclica contendo cinco átomos tende a adotar uma configuração chamada “envelope” que é a mais estável, pois os átomos de hidrogênio estão menos eclipsados (Carballeira e Pe, 2002; Gilchrist e Infarnet, 1988). Por ser a menor das aminas, seu efeito estérico será menor e o complexo contendo-a na sua esfera de coordenação apresentou o maior valor do ângulo P—Ru—P como já era esperado.

Tabela 9 - Dados geométricos dos complexos iniciadores contendo as quatro aminas coordenadas na posição apical da estrutura pirâmide de base quadrada. Valores dos ângulos em graus (°) e dos comprimentos de ligação em angstrom (Å).

[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (amina)]	P—Ru—P	Cl—Ru—Cl	Ru—N	P—Ru	Ru—P
Pirrolidina	168,3	169,8	2,10	2,50	2,52
Piperidina	166,9	171,5	2,11	2,50	2,52
Azepano	167,9	165,1	2,14	2,51	2,51
Azocano	164,0	171,4	2,13	2,54	2,50

Figura 39 - Estruturas otimizadas (nível B3LYP/LanL2DZ) dos complexos iniciadores contendo as quatro aminas na geometria pirâmide de base quadrada (PBQ).

A piperidina assume sua conformação de menor energia torsional (cadeira) quando coordenada ao metal (Blackburne e Katritzky, 1975). No entanto, essa conformação proporciona uma repulsão maior entre os grupos fenílicos das fosfinas, fazendo com que o ângulo P — Ru — P seja menor que o complexo conseguinte contendo o ligante azepano. Por sua vez, a configuração “barco” para a piperidina proporcionaria uma melhor acomodação entre os demais ligantes, porém sua energia eletrônica seria maior (5,5 kcal/mol) quando comparada com a estrutura contendo o mesmo ligante na conformação “cadeira”.

Para os complexos com azepano e azocano, observa-se que as aminas adotam a conformação “barco” ao redor do centro metálico (Figura 39). Embora essa não seja a

configuração mais estável para esses ligantes quando livres, após serem coordenados, esta é a que oferece menor repulsão entre os grupos fenílicos, ao contrário da conformação cadeira (Anet, Degen e Yavari, 1978; Dillen, 2013; Espinosa, Gallo e Entrena, 1994). A molécula de azocano é a maior e ocupa um volume considerável na esfera de coordenação do metal. Com um anel de oito átomos, ela adota preferencialmente a sua conformação menos estável (barco). Ainda assim, essa configuração geométrica faz com que o ligante provoque repulsão considerável entre os ligantes, fazendo com que a curvatura do ângulo $P - Ru - P$ diminua como uma consequência da tendência das fosfinas em minimizar o efeito estérico. Dessa forma, o complexo contendo azocano apresenta o menor valor do ângulo $P - Ru - P$ da série.

Nota-se que a repulsão provocada por esses ligantes não afeta somente a curvatura das ligações entre os átomos de fósforo com o rutênio. Ainda que os complexos contendo pirrolidina e azepano possuam valores próximos para a mesma curvatura, fica evidente que o efeito estérico que o ligante azepano proporciona entre os átomos de cloro coordenados ao metal é maior, fazendo com que este complexo apresente o menor valor do ângulo $Cl - Ru - Cl$ da série. Em suma, quanto maior for o ligante ocupando a posição apical da estrutura pirâmide de base quadrada, maior será a curvatura das ligações $Ru - P$ ou $Ru - Cl$. Esse efeito tem como consequência tornar mais obstruído o sítio vazio de coordenação do rutênio fazendo com que o carbeno encontre mais dificuldade para se coordenar ao metal por esta posição, o que possivelmente influenciará na cinética dessa etapa reacional.

Analizando os dados termodinâmicos da isomerização dos complexos na Tabela 10, pode-se verificar que a conversão da estrutura bipirâmide trigonal para a pirâmide de base quadrada no complexo iniciador $[RuCl_2(PPh_3)_2(amina)]$ passa de um processo exotérmico e espontâneo (pirrolidina e piperidina) para endotérmico e não-espontâneo (azepano e azocano).

Como já foi descrito anteriormente para o complexo contendo piperidina, esse efeito de isomerização está relacionado com o efeito eletrônico doador do ligante. No entanto, quando se comparam diferentes aminas com quase a mesma capacidade σ -doadora (pK_a com valores próximos), pode-se inferir que o efeito estérico deva ser o fator determinante dessa conversão. O impedimento estérico se torna cada vez mais pronunciado nas estruturas PBQ ao passo que as aminas amentam de tamanho. Nas estruturas BpT da Figura 40, as aminas se posicionam no plano equatorial da geometria da bipirâmide, fazendo com que a repulsão entre os volumosos grupos trifenilfosfinas posicionados apicalmente seja reduzida, favorecendo essa geometria.

Tabela 10 - Valores termodinâmicos para a conversão da estrutura BpT para PBQ para os complexos contendo as quatro aminas.

Aminas	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
Pirrolidina	-2,7	-0,5
Piperidina	-2,5	-2,0
Azepano	1,3	2,5
Azocano	1,5	3,1

Figura 40 - Estruturas otimizadas (nível B3LYP/LanL2DZ) dos complexos iniciadores contendo as quatro aminas na geometria bipirâmide trigonal (BpT).

A repulsão é tão intensa no complexo contendo azocano que o isômero pirâmide de base quadrada (PBQ) não é encontrado em solução. Como é possível observar no espectro de ^{31}P RMN da Figura 41, estão presentes apenas o sinal da fosfina livre ($-4,9$ ppm), da fosfina oxidada ($29,6$ ppm) e da estrutura bipirâmide trigonal ($45,1$ ppm). A inexistência dessa espécie corrobora os dados geométricos e termodinâmicos teóricos, que indicam uma estrutura bastante tensionada e não favorável para o isômero PBQ, neste caso. Esses resultados são apresentados na tese da doutoranda Larissa Ribeiro da Fonseca, aluna do colaborador desse trabalho, o professor Benedito dos Santos Lima Neto (IQSC-USP). Essa tese tem como título a "Síntese de amino-complexos de rutênio e suas aplicações como catalisadores em reações de metátese: polimerização via metátese por abertura de anel, metátese cruzada e autometátese" que faz parte do projeto da FAPESP (número do processo: 2011/12571-7).

Figura 41 - Espectro de ^{31}P RMN do complexo $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2(\text{azocano})]$ em CHCl_3 e à temperatura ambiente.

A caracterização desses complexos iniciadores também foi feita através de cálculos de ressonância magnética nuclear de fósforo, que são apresentados na Tabela 11. Nota-se que os complexos com as aminas pirrolidina, piperidina e azepano apresentam os sinais dos dois isômeros PBQ e BpT nas mesmas regiões quando estão em solução (próximos de 62 e 45 ppm, respectivamente), com exceção da espécie contendo azocano, que mostra apenas o sinal do isômero BpT.

Tabela 11 - Deslocamentos químicos de ^{31}P RMN, δ (^{31}P), experimentais e obtidos em cálculos B3LYP/cc-pVDZ//B3LYP/LanL2DZ para os complexos iniciadores (**1**) contendo as quatro aminas: pirrolidina, piperidina, azepano e azocano.

Complexos	Teórico		Experimental	
	PBQ	BPT	PBQ	BPT
[Ru(PPh ₃) ₂ Cl ₂ (pirrolidina)] ⁽¹⁾	61,0	49,8	62,6	45,3
[Ru(PPh ₃) ₂ Cl ₂ (piperidina)] ⁽²⁾	59,1	48,6	62,7	45,0
[Ru(PPh ₃) ₂ Cl ₂ (azepano)] ⁽³⁾	62,0	51,1	61,5	44,7
[Ru(PPh ₃) ₂ Cl ₂ (azocano)] ⁽⁴⁾	59,0	50,3	—	45,1

⁽¹⁾ Fonseca *et al.*, 2015, ⁽²⁾ Matos e Lima-Neto, 2004, ⁽³⁾ Sa *et al.*, 2010, ⁽⁴⁾ Este trabalho.

Mesmo considerando o erro do deslocamento quando se compara os resultados teóricos com os valores experimentais, vale ressaltar que todos os complexos apresentaram sinais próximos a 62 e a 50 ppm para as estruturas PBQ e BpT, respectivamente, seguindo a mesma tendência dos valores obtidos experimentalmente. Isto mostra uma concordância satisfatória na predição estrutural dessas espécies e, concomitantemente, nos dados de RMN.

Mesmo que esses complexos contendo diferentes aminas apresentem rendimentos e velocidades de reação distintos segundo os dados experimentais, os perfis termodinâmicos são bastante semelhantes para todos os complexos iniciadores devido provavelmente à similaridade das aminas quanto ao caráter doador. Assim como foi feito para o complexo contendo piperidina, todas as vias reacionais possíveis também foram investigadas para as espécies contendo pirrolidina, azepano e azocano. Porém, expandiu-se a etapa de propagação da reação de polimerização nesta fase do trabalho adicionando duas unidades de monômero no mecanismo, com o intuito de estudar o comportamento eletrônico e estérico da reação frente à adição de mais uma molécula de norborneno. O resultado obtido dessa intensa investigação foi

que todos os catalisadores dessa série realizam a polimerização via metátese segundo o mesmo mecanismo apresentado anteriormente (Figura 25). Os valores de entalpia e de energia de Gibbs envolvidos em cada etapa do mecanismo são apresentados na Tabela 12 e os gráficos contendo o perfil da energia relativa (entalpia e energia de Gibbs) para as quatro aminas estão nas Figuras 42 e 43.

Tabela 12 - Valores de entalpia e de energia de Gibbs dos caminhos investigados da reação de catálise do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ (amina = pirrolidina, piperidina, azepano e azocano).

Reações	Pirrolidina		Piperidina		Azepano		Azocano	
	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG
Complexo – fosfina	14,2	0,3	14,1	-0,9	15,3	2,0	11,3	-3,5
Complexo + EDA	-17,9	-13,1	-17,7	-13,1	-18,2	-14,4	-14,7	-10,4
Saída da 1ª trifenilfosfina	-4,9	-22,1	-5,5	-21,8	-9,5	-26,6	-13,1	-30,0
Saída da 2ª trifenilfosfina	15,0	2,1	14,7	0,9	15,9	1,9	18,3	4,3
Espécie ativa + 1º monômero	-8,7	4,5	-8,7	4,9	-8,6	5,7	-9,9	3,8
Formação do 1º metalociclo	-4,7	-1,8	-5,4	-4,0	-6,5	-5,3	-7,3	-5,7
Metátese	-2,0	-7,8	-1,3	-6,8	-1,0	-5,1	-0,14	-5,3
Espécie ativa + 2º monômero	-10,3	1,5	-10,7	2,8	-9,7	3,0	-10,4	3,1
Formação do 2º metalociclo	-5,2	-2,7	-5,3	-4,0	-5,3	-3,0	-7,2	-5,5
Metátese	1,1	-1,9	4,6	1,1	0,3	-4,4	2,9	-2,3

O possível caminho envolvendo a dissociação da fosfina antes da coordenação do carbeno também foi investigado. Como pode ser visto na Tabela 12, tal processo é desfavorável termodinamicamente para todos os complexos. No entanto, verifica-se que o processo torna-se menos endotérmico e mais espontâneo para o complexo contendo a amina mais volumosa, azocano. A estrutura desse complexo é mais tensionada devido a repulsão promovida pela amina, que enfraquece ligeiramente uma das ligações entre o metal e as fosfinas (veja na Tabela 9 que o complexo com azocano apresenta o maior valor para uma distância de ligação Ru – P na série).

Figura 42 - Perfil da entalpia relativa da reação de metátese de norborneno usando os complexos iniciadores $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ (amina = pirrolidina, piperidina, azepano e azocano). Etapa 1 para 2: formação da ligação metalcarbeno. Etapa 2 para 3: saída da primeira trifenilfosfina. Etapa 3 para 4: saída da segunda trifenilfosfina. Etapa 4 para 5: adição da primeira unidade do monômero. Etapa 5 para 6: formação do metalociclobutano. Etapa 6 para 7: metátese. Etapa 7 para 8: adição da segunda unidade no monômero. Etapa 8 para 9: formação do metalociclobutano. Etapa 9 para 10: metátese.

Analisando a Tabela 12 e os gráficos das Figuras 42 e 43, observa-se que todos os complexos contendo as aminas pirrolidina, azepano e azocano apresentaram o mesmo comportamento que aquele com piperidina para os processos mais importantes e que possivelmente ainda devem ser limitadores da velocidade da reação, ou seja, a dissociação das fosfinas. Então, a saída do primeiro ligante PPh_3 é um processo exotérmico e espontâneo, enquanto que a saída do segundo ligante PPh_3 acontece através de um processo endotérmico e levemente não-espontâneo.

A mudança da natureza termodinâmica no último processo se deve ao fato de que, após a dissociação da primeira trifenilfosfina, o rearranjo sofrido pelos complexos permite que as aminas fiquem diretamente *trans*-posicionadas ao ligante PPh_3 . Nessa nova organização estrutural, o sinergismo eletrônico é mais intenso, aumentando a interação do átomo de rutênio com o átomo de fósforo e dificultando quebra dessa ligação, evidenciando a sua influência no mecanismo da reação (Sá *et al.*, 2010; Strobel e Ridge, 1988).

Figura 43 - Perfil da energia de Gibbs relativa da reação de metátese de norborneno usando os complexos iniciadores $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ (amina = pirrolidina, piperidina, azepano e azocano). Etapa 1 para 2: formação da ligação metalcarbeno. Etapa 2 para 3: saída da primeira trifenilfosfina. Etapa 3 para 4: saída da segunda trifenilfosfina. Etapa 4 para 5: adição da primeira unidade do monômero. Etapa 5 para 6: formação do metalociclobutano. Etapa 6 para 7: metátese. Etapa 7 para 8: adição da segunda unidade no monômero. Etapa 8 para 9: formação do metalociclobutano. Etapa 9 para 10: metátese.

Considerando os valores de entalpia e energia de Gibbs para a perda do primeiro ligante trifenilfosfina (Tabela 12), constata-se que essa passagem do mecanismo se torna mais exotérmica e espontânea conforme o tamanho da amina aumenta. A estrutura do complexo $[\text{Ru}(=\text{CHR})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ (R = etanoato de etila-1-ilideno, EEI) (**2**) fica cada vez mais tensionada, enfraquecendo as ligações com os ligantes mais volumosos. Portanto, esta etapa é

mais favorável para a espécie **2** contendo azocano e menos favorável para a mesma espécie contendo pirrolidina, demonstrando assim uma pequena influência do efeito estérico para este processo.

Por sua vez, é possível evidenciar o caráter doador de cada amina no efeito do *trans*-sinergismo durante a dissociação do segundo ligante trifenilfosfina. Analisando os valores de pK_a , espera-se que a capacidade doadora de carga aumente um pouco da pirrolidina ao azocano, ou seja, que a pirrolidina seja uma espécie σ -doadora mais fraca e que a azocano seja a mais forte dentro dessa mesma série. De fato, nota-se na Figura 44 que o comprimento da ligação P—Ru nas geometrias das espécies **4** diminui conforme troca-se a amina, numa sequência análoga àquela prevista pelo aumento de capacidade doadora. Isso acontece porque um ligante doador mais forte passa a transferir densidade eletrônica para o metal de maneira mais efetiva, acentuando o efeito de retrodoação entre os átomos de fósforo e rutênio e, consequentemente, encurtando e fortalecendo a ligação que existe entre eles (Kim *et al.*, 2004). Verifica-se na Tabela 12 que a saída da segunda trifenilfosfina torna-se mais endotérmica e não-espontânea à medida que a força doadora da amina aumenta, como uma possível consequência do efeito de retrodoação. Esse efeito nas ligações é sutil tal como a diferença de basicidade das aminas.

Figura 44 - Geometrias otimizadas e comprimento da ligação Ru—P das espécies $[Ru(=CHR)Cl_2(PPh_3)(\text{amina})]$ (**4**) evidenciando o efeito doador da amina que intensifica a retrodoação entre rutênio e fósforo encurtando a ligação entre esses átomos.

Dessa forma, na sequência das saídas desses ligantes ancilares, pode-se inferir que a primeira etapa é um processo regido basicamente pela tensão estrutural proporcionado pelo volume das aminas, enquanto que, na segunda etapa, é o caráter doador desses ligantes que determinará a evolução do mecanismo a partir das espécies **4**.

Observou-se também no estudo dessa série que todos os complexos convergem preferencialmente para uma estrutura em que o oxigênio do grupo éster do carbeno está coordenado ao metal após a dissociação da segunda fosfina, formando uma espécie cíclica pentacoordenada (Figura 45). Ainda que a tensão e rigidez de um metalociclo de quatro átomos não seja uma situação ideal para as espécies **5a** do mecanismo, nota-se que é mais favorável restabelecer a geometria pirâmide de base quadrada que permanecer com uma espécie coordenada de 14 elétrons.

Figura 45 - Estruturas otimizadas para as espécies $[\text{Ru}(=\text{CHR})\text{Cl}_2(\text{amina})]$ (**5a**) do mecanismo evidenciando a formação do metalociclo com o oxigênio do grupo éster da extensão do ligante carbeno.

Como já mencionado anteriormente, compostos pentacoordenados envolvendo metais de configuração eletrônica d^6 podem perder um ligante e manter sua geometria mesmo estando com menos de 16 elétrons na sua esfera de coordenação (espécie **5b**) (Straub, 2007). Isso acontece por causa de ligantes com forte tendência doadora de carga, como as amins dessa série, que estabilizam a deficiência eletrônica do metal. Um outro fator que auxilia na estabilização desses complexos e que foi encontrado através dos cálculos de otimização de geometria foi o surgimento de uma fraca interação entre o hidrogênio da amina e o oxigênio da carbonila ao longo do ligante carbeno, formando uma estrutura cíclica hexagonal (ver Figura 46). A distância entre os átomos $\text{H} \cdots \text{O}$ é de 1,96; 1,99; 2,07 e 1,89 Å para os complexos contendo pirrolidina, piperidina, azepano e azocano, respectivamente. Em nível de comparação, o comprimento da ligação de hidrogênio na água líquida é de, em média, 1,80 Å (Atkins e Paula, 2009). Ainda assim, esse efeito não é forte o suficiente para manter esse arranjo e a estrutura **5b** tende a se converter na espécie **5a**, preferencialmente.

Figura 46 - Estruturas otimizadas para as espécies $[\text{Ru}(=\text{CHR})\text{Cl}_2(\text{amina})]$ (**5b**) do mecanismo evidenciando a formação da interação $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}$ entre o hidrogênio do grupo amina com o oxigênio da carbonila na extensão da cadeia do carbeno.

Um arranjo diferente de geometria foi testado também para as espécies **5b**, em que a ligação de hidrogênio acontece entre o hidrogênio da amina com o oxigênio do grupo éster do carbeno (Figura 47). Todavia, esse novo arranjo é menos estável termodinamicamente que o primeiro numa faixa de 3 a 7 kcal/mol. Como é possível observar, a distância da interação $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{C}=\text{O}$ é maior que a que ocorre envolvendo a carbonila. Esta conformação ainda faz com que o carbeno provoque uma repulsão ao se aproximar das aminas para efetivar a interação.

Figura 47 - Arranjo conformacional alternativo para as estruturas dos complexos $[\text{Ru}(=\text{CHR})\text{Cl}_2(\text{amina})]$ (**5b**) envolvendo a formação de uma ligação de hidrogênio entre o átomo de hidrogênio da amina com o oxigênio do éster da cadeia do carbeno.

Os valores de entalpia e de energia de Gibbs para a conversão dos isômeros das espécies **5b** para **5a** contendo as quatro aminas da série estão compilados na Tabela 13. Observa-se que

a conversão se torna significativamente menos exotérmica e espontânea para o complexo contendo azocano (σ -doador mais forte da série) que para as outras aminas. Ligantes doadores fortes tendem a se repelir mutuamente quando estão *trans*-posicionados, ou provocar a labilidade de outro ligante doador mais fraco ou não receptor. Artigos já registraram esse efeito no arranjo conformacional de outros catalisadores de rutênio, ródio e irídio (Ivanova *et al.*, 2001; Kinnunen e Laasonen, 2001; Woo, Fan e Ziegler, 1994).

Tabela 13 - Valores de entalpia e de energia de Gibbs da conversão da estrutura **5b** para **5a** do mecanismo para as quatro aminas da série.

Pirrolidina		Piperidina		Azepano		Azocano	
$\Delta H_{\text{reação}}$	$\Delta G_{\text{reação}}$	$\Delta H_{\text{reação}}$	$\Delta G_{\text{reação}}$	$\Delta H_{\text{reação}}$	$\Delta G_{\text{reação}}$	$\Delta H_{\text{reação}}$	$\Delta G_{\text{reação}}$
-4,5	-4,1	-4,3	-4,7	-4,2	-5,2	-0,4	-1,2

O átomo de oxigênio coordenado ao rutênio na estrutura **5a** não possui orbitais vazios e de baixa energia para atuar como receptor de elétrons, logo, ele é um péssimo ácido- π . Com orbitais p preenchidos, ele atua como um doador- σ que compete com o nitrogênio da amina na doação de carga para o metal. Por estarem *trans*-posicionados um ao outro, ocorre uma repulsão entre os dois ligantes e, conseqüentemente, o comprimento de ligação N — Ru vai aumentando de acordo com a basicidade da amina, como é mostrado na Tabela 14.

Nota-se que os valores da ligação Ru — O não se alteram conforme a capacidade doadora da amina transposta a ela vai aumentando. O que se observa é o aumento do comprimento da ligação Ru — N. Isso pode ser explicado pelo fato do oxigênio ser um doador de carga mais forte que o nitrogênio e pelo fato de estar envolvido numa estrutura cíclica rígida que compromete a mobilidade dos átomos. Logo, quem tende a se afastar mais do centro metálico é o ligante nitrogenado conforme sua força de doação de carga aumenta.

Tabela 14 - Dados geométricos da espécie **5a** do mecanismo com a formação da espécie metalocíclica envolvendo o oxigênio do grupo éster do carbeno. Valores dos ângulos em graus (°) e dos comprimentos de ligação em angstrom (Å).

Complexos	Cl—Ru—Cl	Ru—N	Ru—CHR	Ru—O
[Ru(=CHR)Cl ₂ (pirro)] (5a)	145,7	2,09	1,84	2,29
[Ru(=CHR)Cl ₂ (pip)] (5a)	143,2	2,09	1,84	2,29
[Ru(=CHR)Cl ₂ (aze)] (5a)	146,0	2,11	1,84	2,29
[Ru(=CHR)Cl ₂ (azo)] (5a)	145,4	2,12	1,84	2,29

Prosseguindo pelo mecanismo da Figura 25, observa-se que o carbeno e a amina assumem preferencialmente uma conformação que propicia a interação entre os grupos N—H ... O=C na estrutura da espécie **6** do mecanismo para todas as aminas da série, estabilizando ainda mais a estrutura (Figura 48). Evidentemente, a maior parte dessa estabilização é devido ao afastamento da cadeia do carbeno minimizando a repulsão com o norborneno coordenado e a fraca ligação de hidrogênio é resultado desse arranjo estérico mais favorável. A conformação em que a carbonila está voltada diretamente para a unidade do monômero coordenado é de 4 a 6 kcal/mol menos estável termodinamicamente para a série. Este último arranjo dificulta ainda mais a planaridade desejável para que haja a interação entre os orbitais- π do norborneno e do carbeno para a formação da espécie metalociclobutano.

Figura 48 - Estruturas otimizadas para as espécies **6** do mecanismo contendo as quatro aminas estudadas evidenciando as interações N—H ... O=C. Os valores da distância entre esses pares atômicos é de 1,96 Å, 1,99Å, 2,07Å e 1,89Å para os complexos contendo pirrolidina, piperidina, azepano e azocano, respectivamente.

Como a etapa da formação do metalociclobutano necessita da ativação da olefina, nota-se pela Tabela 12 que, quanto maior for a basicidade da amina no complexo **6**, mais espontâneo e exotérmico é o processo. Isto ocorre porque, conforme a força doadora da amina aumenta, o

fenômeno do sinergismo eletrônico $N \rightarrow Ru \rightarrow C=C$ se intensifica, fazendo a população de elétrons nos orbitais π^* do alceno aumentar e, conseqüentemente, enfraquecendo e polarizando a dupla ligação (Suresh e Koga, 2004). Dessa forma, a adição $[2\pi+2\pi]$ é favorecida e a formação do metalociclo é facilitada. Portanto, o ligante azocano é que possui maior potencial de ativação do monômero dentro da série.

No entanto, como os processos estão interligados, a formação de uma estrutura bastante estável pode comprometer a etapa posterior. É o que acontece, por exemplo, na etapa da primeira metátese. A força da amina é o fator responsável pela estabilidade e formação do complexo **7**, isto é, do metalociclobutano e, portanto, suas ligações serão mais fortes e demandarão mais energia para serem rompidas na presença de aminas mais básicas. Isto faz com que a reação de metátese através do mecanismo de Herisson e Chauvin (1971) esteja comprometida também com a natureza da amina. As estruturas otimizadas em nível B3LYP/LanL2DZ são apresentadas na Figura 49.

Figura 49 - Estruturas otimizadas do metalociclobutano (**7**) para as aminas pirrolidina, piperidina, azepano e azocano.

Desse modo, na passagem da espécie **7** para a espécie **8** no mecanismo, a ordem dos valores de entalpia e de energia de Gibbs é inversa à etapa de formação do metalociclo. Por conseguinte, o complexo **7** contendo pirrolidina é o mais favorável termodinamicamente para a reação de metátese, seguido pelos complexos contendo piperidina, azepano e azocano (ver Tabela 12). Ainda que não seja o caso do nosso trabalho, estes resultados fazem suscitar a questão de um possível estado de transição compreendendo o metalociclobutano como sendo uma etapa limitadora da velocidade quando ligantes funcionais com intensidade de doação de carga muito alta estão envolvidos.

Para a coordenação de uma nova unidade de monômero ao catalisador, observa-se que os processos são curiosamente muito similares em energia para todas as aminas, tal como acontece para a adição do primeiro monômero (Tabela 12). Em ambos os casos, a variação da entropia é negativa devido à redução do número de espécies (olefinas) no meio, o que resulta na não espontaneidade da reação de ligação de monômeros ao rutênio ($\Delta G > 0$). O segundo processo é mais exotérmico porque a espécie ativa não é mais capaz de formar o metalociclo com o oxigênio da cadeia do carbeno, que atribuiria maior estabilidade à estrutura inicial (**8**). Então, permanecendo como uma espécie tetracoordenada, deficiente de elétrons e com dois sítios de ligação vazios, a espécie **8** do mecanismo de todas as aminas está mais propensa a formar ligações com a olefina com o propósito de se tornar mais estável (ver Figura 50).

Figura 50 - Espécies **8** do mecanismo (pós-metátese) para as aminas pirrolidina, piperidina, azepano e azocano, otimizadas em nível B3LYP/LanL2DZ.

A formação do segundo metalociclo obedece a mesma tendência de basicidade das aminas, assim como foi descrito para a formação do primeiro, no entanto, de maneira mais sutil. Porém, a maior distinção no mecanismo para a série está na etapa da segunda metátese que, ao contrário da primeira, é agora um processo endotérmico para todas as aminas. O mecanismo com o complexo contendo piperidina é o que apresenta os maiores valores de entalpia e energia de Gibbs da série, indicando que esta passagem é ligeiramente mais desfavorável que para as outras aminas (Tabela 12).

2.4 CONCLUSÃO

Resultados experimentais indicam que o catalisador contendo a molécula azocano como ligante ancilar é o complexo com o menor desempenho de toda série de aminas para ROMP de norborneno. Inicialmente, os cálculos teóricos demonstraram que a formação do isômero PBQ para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{azocano})]$ é desfavorável e a ressonância magnética nuclear de fósforo (Figura 40) corrobora esse resultado, apresentando apenas o sinal do isômero BpT em 45 ppm. Esse último isômero não é ativo para a catálise, necessitando que haja a conversão para o outro isômero através de aquecimento para que a reação de polimerização passe a ocorrer. Todos os outros catalisadores realizam ROMP à temperatura ambiente (Fonseca *et al.*, 2015; Matos e Lima-Neto, 2004; Sá *et al.*, 2010). Além disto, este estudo mostra que a etapa determinante da iniciação, a dissociação da segunda molécula de trifenilfosfina, é mais endotérmica e com maior caráter de não-espontaneidade com azocano, o que deve fazer com que a quantidade de espécies ativas seja menor neste caso.

Segundo Sá e colaboradores (2010), o desempenho dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{azepano})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ é muito similar. No nosso estudo, o complexo contendo azepano apresenta um perfil termodinâmico mais próximo ao complexo com azocano (Figuras 42 e 43). Além disto, analisando comparativamente a termodinâmica da conversão entre as estruturas PBQ e BpT e da etapa determinante da iniciação com azepano e as demais amina, nosso estudo parece apontar mais para uma situação de desempenho intermediário do azepano entre aqueles com piperidina e azocano.

Os resultados experimentais indicam que o complexo contendo pirrolidina é que apresenta menor desempenho de toda a série (Fonseca *et al.*, 2015). Novamente, os resultados teóricos puramente termodinâmicos deste trabalho parecem sugerir que um desempenho um pouco melhor que aquele do azepano seria mais esperado.

Infelizmente, os estados de transição para a saída das fosfinas não foram encontrados para todas as aminas estudadas. Estes resultados permitiriam ter um detalhamento mais completo do comportamento cinético do mecanismo para toda a série de catalisadores, o que poderia ajudar

a entender parte da discrepância observada em relação aos dados experimentais de desempenho catalítico destes complexos.

Com o estudo dessa série foi possível mostrar que as interações intramoleculares entre os ligantes ancilares e funcionais são bastante importantes na estabilização de estruturas com muitos graus de liberdade, como as que são geradas no decorrer de todo o mecanismo. Isso ampliou o conhecimento do comportamento eletrônico e estérico desses complexos frente à reação de catálise.

Em suma, pôde-se concluir que a combinação entre efeitos estéricos e eletrônicos proporcionados pelas aminas como ligantes ancilares não é tão linear. Ligantes muito volumosos tendem favorecer a etapa da saída da primeira trifenilfosfina segundo a ordem: $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{azo})] > [\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{aze})] > [\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})] > [\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pirro})]$. No entanto, o aumento da tensão estrutural na geometria do complexo iniciador também favorece a isomerização (PBQ para BpT), o que comprometeria a atividade do catalisador, uma vez que o mecanismo depende da existência do isômero PBQ no meio. O estudo mostrou que a dissociação da segunda trifenilfosfina está diretamente relacionada com a capacidade doadora das aminas. Ligantes mais doadores, como o azocano, tendem a dificultar esse processo por meio do sinergismo eletrônico $\text{N} \rightarrow \text{Ru} \rightarrow \text{P}$. Dessa forma, essa etapa tende a ser mais favorável segundo a ordem: $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{azo})] < [\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{aze})] < [\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})] < [\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pirro})]$. Todavia, esse mesmo sinergismo é o responsável pelo favorecimento da coordenação da olefina, da sua ativação e da formação do metalociclobutano e, conseqüentemente, a ordem para este processo é inversa à ordem da dissociação da segunda trifenilfosfina: $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{azo})] > [\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{aze})] > [\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})] > [\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pirro})]$.

Segundo alguns autores, as etapas após a coordenação da olefina são todas muito rápidas (Baratta, Zotto e Rigo, 1999; Pedro *et al.*, 2007; Sabounchei, Eskandaripour e Moseybiyan, 2005). Dessa forma, baseando-se nos resultados obtidos, acredita-se que as etapas limitadoras do mecanismo para os complexos contendo as quatro aminas, ainda sejam aquelas relacionadas com a saída dos ligantes trifenilfosfina.

CAPÍTULO 3

Estudo do Efeito da Substituição dos Carbenos no Mecanismo de Reação de Metátese Usando o Complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(piperidina)] como Iniciador.

“Alice: Chapeleiro, você me acha louca?

*Chapeleiro: Louca, louquinha! Mas vou
lhe contar um segredo, as melhores
pessoas são! ”*

Alice no País das Maravilhas

3.1 INTRODUÇÃO

Os carbenos compõem uma classe de compostos neutros e caracterizados por possuir pelo menos um átomo de carbono contendo apenas seis elétrons de valência, sendo dois em cada uma das duas ligações e dois não-ligantes (Pastre e Correia, 2008). Eletronicamente, os carbenos podem apresentar duas multiplicidades de spin: tripleto e singlete.

No primeiro caso, os elétrons estão localizados em dois orbitais distintos e com spins paralelos, descrito por uma configuração do tipo $\sigma_{(sp^2)}^1 \pi_p^1$. Já, o estado singlete destes carbenos, os dois elétrons não-ligantes estão emparelhados no mesmo orbital, tendo configuração σ^2 (Frémont, Marion e Nolan, 2009).

O estado tripleto é geralmente a configuração mais estável para a maioria dos carbenos. Isso acontece porque a energia de repulsão do emparelhamento dos dois elétrons em um mesmo orbital para o estado singlete é maior que a energia de separação dos orbitais $\sigma - \pi$. Logo, essas espécies tendem a adotar o estado tripleto.

No entanto, essa preferência pode ser alterada de acordo com a natureza (doadora ou retiradora de elétrons) do substituinte no carbeno. Grupos retiradores de elétrons tendem a estabilizar o estado singlete, pois promovem uma estabilização do orbital σ , aumentando consequentemente o gap entre os orbitais $\sigma - \pi$ (Figura 51). Em contrapartida, grupos doadores diminuem a distância entre os orbitais $\sigma - \pi$, favorecendo o estado tripleto (Gleiter e Hoffmann, 1968; Hoffmann, Zeiss e Dine, Van, 1968).

Os carbenos podem ser obtidos a partir de moléculas instáveis como os diazocompostos que se decompõem rapidamente formando nitrogênio molecular e o respectivo carbeno, como mostrado na Equação 3.1.1.

Figura 51 - Influência do efeito retirador (A) e doador (B) de elétrons dos substituintes no diagrama de orbitais moleculares dos carbenos.

Essas espécies são altamente reativas e, por essa razão, dificilmente são isoladas. No entanto, conseguiu-se obter o composto 1,3-*bis*(1-adamantil)imidazol-2-ilideno na forma de um sólido cristalino, não dimerizado e inerte à temperatura ambiente, a partir da desprotonação do cloreto de 1,3-di-1-adamantil-imidazólio, tendo sua estrutura elucidada por difração de raios X (Arduengo, Kline e Harlow, 1991). Com este trabalho, um extenso estudo com carbenos estáveis do tipo NHC como IMes (1,3-*bis*(2,4,6-trimetilfenil)-imidazol-2-ilideno), que atua como ligante ancilar nos catalisadores de Grubbs de segunda geração, foi iniciado. A estabilidade apresentada por esses carbenos do tipo NHC se deve às influências estéricas dos grupos R ligados aos nitrogênios do imidazol e eletrônica dos nitrogênios ligados ao centro no ilideno (Arduengo *et al.*, 1992; Cavallo *et al.*, 2005; Díez-González e Nolan, 2007).

As estruturas otimizadas das três moléculas fontes de carbeno usadas neste estudo comparativo, diazoetanoato de etila (EDA), diazoetanoato de terc-butila (TDA) e o diazoetanoato de benzila (BDA), são mostradas na Figura 52. O alongamento da cadeia desses compostos provoca um aumento do efeito estérico que pode afetar diretamente no mecanismo cinético dos complexos resultantes. Essas moléculas (Figura 52) formam carbenos singletos devido ao efeito indutivo retirador de elétrons da carbonila, como explicado anteriormente. Átomos bastante eletronegativos na cadeia do carbeno, como oxigênio e nitrogênio, são responsáveis por reduzir a densidade eletrônica no ilideno. Dessa maneira, o orbital p do

carbeno fica mais disponível para receber elétrons dos orbitais d do metal (Frémont e Nolan, 2009).

Figura 52 - Estruturas otimizadas das moléculas diazoetanoato de etila (EDA), diazoetanoato de terc-butila (TDA) e o diazoetanoato de benzila (BDA) como fonte de carbeno no mecanismo de ROMP para o complexo iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$.

Essas espécies, quando em solução, são capazes de gerar *in situ* um complexo ativo com o precursor catalítico $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ através da formação de uma ligação metalcarbeno do tipo $\text{M}=\text{CHR}$. Quando essa ligação é formada com um átomo de rutênio de configuração d^6 , esses compostos adquirem a mesma natureza dos carbenos formados nos catalisadores de Fischer, em que o metal atua como um doador- π para o orbital vazio do carbeno e este, por sua vez, atuando como doador- σ para o orbital d_z^2 vazio do metal, como mostra a Figura 53. A escolha de um metal com baixo estado de oxidação faz com que a densidade eletrônica se concentre nos orbitais d_{xz} , d_{xy} e d_{yz} e ligantes ancilares receptores- π aumentam a estabilidade do complexo por dissiparem a densidade eletrônica recebida através da retrodoação (Fischer *et al.*, 2006; Fischer e Maasboel, 1964). A combinação desses fatores (eletrônicos e estéricos) faz desses carbeno-complexos excelentes catalisadores para metátese de olefinas.

Figura 53 - Interação entre o metal e o carbeno em termos de orbitais moleculares.

O estudo da substituição desses carbenos (EDA, BDA e TDA) no complexo iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ é uma tentativa de auxiliar na descrição do mecanismo para a ROMP envolvendo essas espécies. O desempenho desses substituintes já foi testado experimentalmente pelo aluno Tiago Breve da Silva, integrante do grupo de pesquisa do professor doutor Benedito dos Santos Lima Neto e apresentado na tese de doutorado intitulada “Ligantes ancilares definindo a estrutura e reatividade de complexos de rutênio em ROMP: estudos teóricos e experimentais”, defendida no Programa de Pós-graduação do Instituto de Química da USP de São Carlos.

3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.2.1 Procedimento geral para ROMP de norborneno

O procedimento para reações típicas de polimerização: 1 mg do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ (aproximadamente 1 μmol) foi dissolvido em 2,0 mL de clorofórmio termostatizado a 25 e 50°C, adicionando-se o monômero (0,5; 1,0; 5,0 ou 10 mmol) e 5 μL /10 μL /15 μL de EDA/BDA/TDA. Após o período de 1 h, o polímero foi precipitado em metanol, isolado e secado. As reações foram realizadas em duplicatas e o rendimento foi calculado a partir da massa do polímero isolado.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Assim como foi feito para a série das aminas, todos os caminhos mais plausíveis foram investigados para a ROMP envolvendo as três diferentes fontes de carbeno e, ao que tudo indica, o resultado desse estudo foi que todos os carbenos reagindo com o complexo iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ seguem o mesmo mecanismo da série das aminas.

As estruturas para a espécie **2** do mecanismo, ou seja, logo depois da formação da carbeno-complexo, são mostradas na Figura 54. Parâmetros geométricos indicam que o complexo contendo etanoato de terc-butila-1-ilideno é o mais tensionado. Este carbeno é mais volumoso e já era esperado que provocasse uma repulsão maior entre os ligantes trifenilfosfinas. Analisando o comprimento das ligações no eixo z dos complexos, pode-se ter uma ideia da capacidade doadora de cada carbeno.

Figura 54 - Estruturas otimizadas da espécie **2** do mecanismo para os três tipos diferentes coordenados ao complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$.

Os comprimentos da ligação $\text{Ru} - \text{N}$ para os complexos contendo etanoato de benzila-1-ilideno (EBI), etanoato de etila-1-ilideno (EEI) e etanoato de terc-butila-1-ilideno (ETI) são respectivamente, 2,39; 2,39; 2,42 Å, enquanto os comprimentos da ligação $\text{Ru}=\text{CHR}$ são de 1,87; 1,87 1,88 Å (Figura 54). Nota-se que o etanoato de terc-butila-1-ilideno possui um efeito

indutivo de doação de densidade eletrônica maior que dos demais carbenos, o que faz com que haja uma leve repulsão com a amina que também possui caráter doador. Como consequência, o eixo *z* desses complexos está ligeiramente alongado, o que se reflete na menor entalpia e energia de Gibbs para a formação dessa espécie hexacoordenada dentre os três carbenos, como é mostrado na Tabela 15. Os gráficos do perfil termodinâmico de todo o mecanismo são apresentado nas Figuras 55 e 56.

Tabela 15 - Valores de entalpia e de energia de Gibbs dos caminhos investigados para a reação de catálise do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ tendo TDA, EDA e BDA como fontes de carbeno.

ETAPAS	TDA		EDA		BDA	
	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG
Complexo + carbeno	-16,1	-10,8	-17,7	-13,1	-18,8	-12,6
Saída da 1ª fosfina	-7,7	-24,8	-5,5	-21,8	-0,3	-14,7
Saída da 2ª fosfina	14,9	0,8	14,7	0,9	10,3	-5,1
Espécie ativa + 1º monômero	-6,8	6,2	-8,7	4,9	-8,5	3,6
Formação do 1º metalociclo	-7,1	-5,6	-5,4	-4,0	-6,4	-3,9
Metátese	-1,6	-6,9	-1,3	-6,8	-0,6	-6,0

Igualmente à série das aminas, as saídas das trifenilfosfinas são, possivelmente, as etapas decisivas para que a reação ocorra, segundo os cálculos computacionais realizados. Sendo assim, pode-se inferir que a troca das aminas ou dos carbenos aparentemente não modifica o mecanismo da ROMP para os complexos iniciadores propostos. Como a descoordenação dos ligantes trifenilfosfinas é importante para que a reação ocorra, é muito provável que o mecanismo comece a se modificar a partir de uma possível troca das fosfinas, já que a saída delas são as etapas responsáveis por afetar significativamente o perfil termodinâmico da reação de catálise. Em princípio, seria possível combinar efeitos estéricos e eletrônicos em um mesmo ligante fosfina para que a reação se processe por outras vias mais vantajosas.

Analisando os dados da Tabela 15 e os gráficos das Figuras 55 e 56, observa-se que a dissociação do primeiro ligante trifenilfosfina (a partir dos complexos mostrados na Figura 54) ocorre através de um processo exotérmico e espontâneo. No entanto, para o complexo contendo etanoato de benzila-1-ilideno (EBI), esta etapa se torna menos favorável termodinamicamente. Parte da explicação para este fenômeno pode-se atribuir ao efeito estérico produzido por estes ligantes. Ainda que seja mais volumoso que o etanoato de etila-1-ilideno (EEI), o anel

aromático no ligante EBI se posiciona o mais afastado possível dos anéis fenílicos das trifenilfosfinas. Sua cadeia mais alongada permite esse arranjo, fazendo com que a espécie **2** do mecanismo para este carbeno tenha os ângulos de ligação P—Ru—P e Cl—Ru—Cl levemente mais obtusos que os complexos contendo etanoato de etílica-1-ilideno e etanoato de terc-butilia-1-ilideno (ETI).

Figura 55 - Perfil da entalpia relativa da reação de metátese de norborneno usando os complexo iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ interagindo com as moléculas de EDA, BDA e TDA para a formação do carbeno *in situ*. Etapa 1 para 2: formação da ligação metalcarbeno. Etapa 2 para 3: saída da primeira trifenilfosfina. Etapa 3 para 4: saída da segunda trifenilfosfina. Etapa 4 para 5: adição da primeira unidade do monômero. Etapa 5 para 6: formação do metalociclobutano. Etapa 6 para 7: metátese.

Figura 56 - Perfil da energia de Gibbs relativa da reação de metátese de norborneno usando os complexo iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ interagindo com as moléculas de EDA, BDA e TODA para a formação do carbeno *in situ*. Etapa 1 para 2: formação da ligação metalcarbeno. Etapa 2 para 3: saída da primeira trifenilfosfina. Etapa 3 para 4: saída da segunda trifenilfosfina. Etapa 4 para 5: adição da primeira unidade do monômero. Etapa 5 para 6: formação do metalociclobutano. Etapa 6 para 7: metátese.

A perda de uma trifenilfosfina leva à espécie **4** do mecanismo da Figura 25, para todos os carbenos como é mostrado na Figura 57. Devido ao efeito do *trans*-sinergismo eletrônico entre piperidina $\rightarrow \text{Ru} \rightarrow$ trifenilfosfina, a estrutura passa por um rearranjo, mantendo todos os carbenos na posição apical da geometria pirâmide de base quadrada (PBQ).

Figura 57 - Estruturas otimizadas das espécies formadas logo após a saída do primeiro ligante PPh_3 para os três tipos de carbenos coordenados ao complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$.

O complexo iniciador contendo etanoato de benzila-1-ilideno (EBI) foi o que apresentou os resultados mais distintos em comparação aos demais carbenos. Esse comportamento atípico apresentado na dissociação da primeira fosfina também é observado na etapa da dissociação do segundo ligante PPh_3 . Pode-se observar pelos dados da Tabela 15, que o processo torna-se menos endotérmico e espontâneo, ao contrário das espécies contendo EEI e ETI.

Assim, parece haver uma relação com o efeito indutivo doador ou retirador de densidade eletrônica do carbeno. Carbenos com uma capacidade de atrair elétrons como o EBI retiram densidade eletrônica do metal, afetando a influência do *trans*-sinergismo piperidina $\rightarrow$ Ru $\rightarrow$ trifenilfosfina. Dessa forma, a retrodoação entre o centro metálico e o átomo de fósforo é provavelmente menos eficiente, levando a um maior comprimento da ligação P — Ru para o complexo **4** contendo este carbeno (Figura 57).

De maneira análoga a que aconteceu com a série das aminas, a dissociação do segundo ligante PPh_3 resulta numa estrutura pentacoordenada de 16 elétrons em que o oxigênio do éster da cadeia do carbeno se coordena ao metal formando a espécie cíclica **5a** (mecanismo da Figura 25) com anel de quatro átomos como é mostrado na Figura 58.

Figura 58 - Estruturas otimizadas das espécies formadas logo após a saída do segundo ligante PPh_3 para os três tipos de carbenos coordenados ao complexo $[\text{Ru}(=\text{CHR})\text{Cl}_2(\text{piperidina})]$ (**5a**). Em (A) R = etanoato de benzila-1-ilideno, em (B) R = etanoato de etila-1-ilideno e em (C) R = etanoato de terc-butila-1-ilideno).

A coordenação da olefina à espécie **5a** é realizada através de uma etapa exotérmica e não-espontânea para os três carbenos da mesma forma que acontece para a série das aminas (Tabela 15), resultando na espécie **6**. Observa-se também uma interação entre o oxigênio da carbonila da cadeia do carbeno com o hidrogênio do grupo N — H do ligante piperidina na espécie **6**, como é apresentado na Figura 59.

Figura 59 - Estruturas otimizadas das espécies formadas após a coordenação do monômero norborneno (NBE) para os três tipos de carbenos coordenados ao complexo $[\text{Ru}(=\text{CHR})\text{Cl}_2(\text{NBE})(\text{piperidina})]$ (**6**).

Essa ligação de hidrogênio também foi verificada nos outros complexos da série das aminas e é um fator importante para a estabilização da estrutura, pois garante também que o carbeno se afaste do norborneno coordenado, reduzindo a repulsão entre esses ligantes. Essa conformação favorece a próxima etapa (cicloadição), e conseguinte, ao processo da formação do metalociclobutano que são mostrados na Figura 60.

Figura 60 - Estruturas otimizadas das espécies metalociclobutano (**7**) formadas após a cicloadição entre as unidades de carbeno e monômero coordenados. Em (A) metalociclobutano com etanoato de benzila-1-ilideno (EBI), em (B) metalociclobutano com etanoato de etila-1-ilideno (EEI) e em (C) metalociclobutano com etanoato de terc-butila-1-ilideno (ETI).

Tanto a formação do primeiro metalociclobutano quanto a metátese são processos exotérmicos e espontâneos, tal como foi registrado para a série das aminas. Para estes processos, os complexos contendo os três carbenos apresentaram perfis termodinâmicos muito similares.

Realizada a metátese, o catalisador resulta na espécie **8** do mecanismo (Figura 61) apresentado na Figura 25, concluindo a etapa de iniciação.

Figura 61 - Estruturas otimizadas das espécies **8** formadas logo após o processo de metátese em (A) com etanoato de benzila-1-ilideno (EBI), em (B) com etanoato de etila-1-ilideno (EEI) e em (C) com etanoato de terc-butila-1-ilideno (ETI).

3.4 COMPARAÇÃO COM RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Comparar resultados teóricos com experimentais para esta série de carbenos é uma tarefa bastante complexa, pois esses compostos se diferenciam substancialmente da série das aminas, uma vez que a formação do carbeno-complexo é *in situ* e depende da mobilidade das moléculas de EDA, TDA e BDA em solução. Esses complexos apresentaram perfis termodinâmicos bastante semelhantes, com exceção do complexo contendo etanoato de benzila-1-ilideno (EBI), que apresentou um comportamento distinto para a dissociação dos ligantes fosfinas, mas que mostrou grande similaridade nos processos posteriores a esta etapa, como pode-se observar nos gráficos das Figuras 55 e 56. Mesmo assim, os resultados teóricos não foram capazes de explicar completamente o comportamento experimental para essa série.

Por exemplo, era esperado que o aumento da temperatura afetasse o rendimento da ROMP com o complexo iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ para os três diferentes carbenos, de acordo com os valores de entalpia e energia de Gibbs da Tabela 15. Em outras palavras, etapas endotérmicas como a saída da segunda trifenilfosfina seriam favorecidas termodinamicamente, levando a uma polimerização mais eficiente. No entanto, o acréscimo na temperatura parece favorecer apenas os complexos que reagem com EDA (Matos e Lima-Neto, 2006) e TDA (Figura 62), sendo este último, consideravelmente, menos favorável que o primeiro. Para que o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ passe a elevar seu rendimento a 50°C é necessário que a razão molar $[\text{BDA}]/[\text{Ru}]$ aumente consideravelmente, o que não ocorre nos outros casos.

Na Figura 62, é possível observar a inércia reacional para o BDA frente ao aumento da temperatura e da concentração do composto. Segundo os valores teóricos, a dissociação da segunda trifenilfosfina é desfavorável termodinamicamente o que, no entanto, não é uma evidência capaz de explicar completamente o porquê dessa invariância com a temperatura a baixas razões molares. Provavelmente, a explicação para a variação dos dados com a temperatura dependa dos parâmetros de Arrhenius desta reação, que ainda não foram determinados teoricamente. Esses resultados experimentais apresentados na Figura 62, estão na tese de doutorado intitulada “Ligantes ancilares definindo a estrutura e reatividade de complexos de rutênio em ROMP: estudos teóricos e experimentais”, do doutorando Tiago Breve da Silva, integrante do grupo de pesquisa do professor doutor Benedito dos Santos Lima

Neto, colaborador do projeto, e defendida no Programa de Pós-graduação do Instituto de Química da USP de São Carlos.

É possível que o efeito estérico dificulte a coordenação da olefina no processo de iniciação, devido ao impedimento produzido pelos carbenos na estrutura **5a**. Dessa forma, as etapas da coordenação da olefina e formação do metalociclobutano deveriam ser melhor investigadas para que se pudesse ter uma descrição mais precisa da reação envolvendo esses carbenos, pois são processos que estão intimamente ligados à perturbação do volume provocado por esses ligantes.

Figura 62 - Dependência do rendimento em relação à razão molar [TDA]/[Ru] e [BDA]/[Ru], para a ROMP de norborneno usando o complexo iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 à 25 °C e 50 °C por 5 minutos.

O aumento da concentração das moléculas de EDA, TDA e BDA em solução provocou o aumento bastante significativo do rendimento apenas para o complexo contendo EDA. Os demais mostraram pouca variação em relação ao maior número de espécies formadoras de metalcarbeno. Estes dados são apresentados na Figura 63.

Esses resultados podem ser explicados, em parte, provavelmente porque a mobilidade do carbeno no meio reacional compromete o desempenho do catalisador na etapa da formação da espécie **2** do mecanismo da Figura 25. Como essa passagem é controlada por difusão, os carbenos mais volumosos terão menor mobilidade para acessar o sítio vacante do metal. Além disso, quando em solução, a formação da espécie **2** é um processo que tem que competir com

reações paralelas que ocorrem envolvendo as moléculas formadoras de carbenos, como a reação de formação de ilida e, até mesmo, reações com a olefina, como é ilustrado na Figura 64. Desta forma, carbenos maiores podem acabar sendo menos eficientes na geração das espécies ativas do mecanismo de catálise. Portanto, uma correlação entre estudo teórico e experimental para essas espécies geradas *in situ* não é tão satisfatória, apesar de elucidar pontos importantes da natureza das espécies formadas no decorrer do mecanismo.

Figura 63 - Dependência do rendimento em relação ao volume de carbeno para a ROMP de NBE com o complexo iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$; $[\text{Ru}] = 1 \mu\text{mol}$ em 2 mL de CHCl_3 à 25°C por 5 minutos.

Figura 64 - Reações paralelas passíveis de ocorrer em solução envolvendo as moléculas fontes de carbeno EDA, TDA e BDA.

3.5 CONCLUSÃO

A análise dos resultados teóricos e experimentais permitiu tirar conclusões importantes a respeito da série do complexo iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ com as moléculas formadoras de ligação metálcabeno, EDA, TDA e BDA. O estudo teórico dessa série mostrou que os complexos formados pelos três diferentes carbenos provavelmente realizam ROMP através do mesmo mecanismo elucidado para a série das aminas.

Notou-se que, partindo da espécie **2** do mecanismo, os complexos contendo etanoato de etila-1-ilideno (EEI) e etanoato de terc-butila-1-ilideno (ETI) apresentaram um perfil termodinâmico muito semelhante, como pode-se observar na Tabela 15 e nos gráficos da Figura 55 e 56, ou seja, com a etapa da saída da primeira trifenilfosfina da esfera de coordenação do metal como sendo um processo exotérmico e espontâneo e a saída da segunda destas moléculas ligantes como um processo endotérmico e levemente não-espontâneo. Já, para o complexo contendo etanoato de benzila-1-ilideno (EBI), os dois processos seguem uma tendência um pouco distinta, possivelmente devido à natureza eletrônica mais retiradora deste ligante. No entanto, os fatores eletrônicos não são suficientes para explicar essa divergência e as pequenas variações entre EEI e ETI e a influência do efeito estérico pode ser percebida nos valores termodinâmicos determinados para estas etapas.

Assim como as espécies formadas na série das aminas, as estruturas do mecanismo dos carbeno-complexos também possuem graus elevados de liberdade e podem assumir diferentes configurações, favorecendo a formação de interações estabilizadoras (ligações de hidrogênio intramoleculares) na espécie **6**, por exemplo. Essas interações se tornam importantes, nesta estrutura em específico, porque levam à uma redução do impedimento estérico da olefina proporcionado pela cadeia do carbeno.

Os valores da barreira energética da dissociação das fosfinas obtidos por meio dos cálculos de transição completariam a investigação da ROMP para esta série, determinando a parcela cinética do mecanismo e suas variações frente aos diferentes compostos formadores de carbenos. Todavia, parte das distinções observadas nos dados experimentais de rendimento pode estar associada com o fato que a reação para formação da espécie **2**, que é um complexo

inicial do mecanismo dessa série, ser um processo regido pela difusão. Dessa forma, as reações paralelas desses carbenos, que são competitivas com a ROMP, podem limitar a eficiência de espécies formadoras de carbeno de grande volume quando estão no meio reacional. Esta etapa depende muito da reatividade desses carbenos em solução e da mobilidade em acessar o sítio vazio da esfera de coordenação do metal. Um outro fator, é que o volume dessas espécies pode dificultar a coordenação da olefina, podendo resultar numa barreira energética expressiva. Porém, esta hipótese não foi investigada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADLHART, C.; HINDERLING, C.; BAUMANN, H.; CHEN, P. Mechanistic studies of olefin metathesis by ruthenium carbene complexes using electrospray ionization tandem mass spectrometry. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 13, p. 8204-8214, 2000.

ALCÁCER, L. **Introdução à química quântica computacional**. Maia: IST Press, 2007. 336 p.

ANET, F. A. L.; DEGEN, P. J.; YAVARI, I. Conformations of azocane (azacyclooctane). **Journal of American Chemical Society**, v. 100, n. 15, p. 3021-3023, 1978.

ANET, F. A. L.; YAVARI, I. Nitrogen inversion in N-chloropiperidine. **Tetrahedron Letters**, v. 18, n. 37, p. 3207-3210, 1977.

ARDUENGO, A. J.; DIAS, H. V. R.; HARLOW, R. L.; KLINE, M. Electronic stabilization of nucleophilic carbenes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 14, p. 5530-5534, 1992.

ARDUENGO, A. J.; KLINE, M.; HARLOW, R. L. A stable crystalline carbene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 1, p. 361-363, 1991.

ASTRUC, D.; ONLINE, V. The metathesis reactions: from a historical perspective to recent developments. **New Journal of Chemistry**, v. 29, n. 1, p. 42, 2005.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Physical chemistry**. 9th edition. New York: W. H. Freeman, 2009. 1066 p.

BARATTA, W.; ZOTTO, A. DEL; RIGO, P. Half-sandwich ruthenium (II) complexes as catalysts for stereoselective carbene-carbene coupling reactions. **Organometallics**, n. 2, p. 5091-5096, 1999.

BARBASIEWICZ, M. SZADKOWSKA, A.; MAKAL, A.; JARZEMBSKA, K.; WOŹNIAK, K.; GRELA, K. Is the Hoveyda-Grubbs complex a vinylogous fischer-type carbene? Aromaticity-controlled activity of ruthenium metathesis catalysts. **Chemistry - A European Journal**, v. 14, n. 30, p. 9330-9337, 2008.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098-3100, 1988.

BECKE, A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local-density-functional theories. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 2, p. 1372-1377, 1993.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry: the role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648, 1993.

BERZELIUS, J. J. Considerations respecting a new power which acts in the formation of organic bodies. **Edinburgh New Philosophical Journal**, v. 21, p. 223, 1836.

BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 1, p. 1-29, 2007.

BILBREY, J. A.; KAZEZ, A. H.; LOCKLIN, J.; ALLEN, W. D. Exact ligand cone angles. **Journal of Computational Chemistry**, v. 34, n. 14, p. 1189-1197, 2013.

BLACKBURN, I. D.; KATRITZKY, A. R. Conformation of piperidine and of derivatives with additional ring hetero atoms. **Accounts of Chemical Research**, v. 8, n. 1971, p. 300-306, 1975.

BUEHL, M.; KAUPP, M.; MALKIN, V.; BÜHL, M. **Calculation of NMR and EPR parameters: theory and application**. Wienheim: Wiley-VCH, 2004. 527 p.

BUFFON, R. Catálise por compostos de coordenação. **Chemkeys**, v.1, p. 1-42, 2002.

CARBALLEIRA, L.; PÉREZ-JUSTE, I.; ALSENOY, C. V. Theoretical study of pyrrolidine : revised conformational energies and vibrational assignments. **Journal of Physical Chemistry A**, p. 3873-3884, 2002.

CARVALHO JUNIOR., V. P.; FERRAZ, C. P.; LIMA-NETO, B. S. Influence of substituted pyridines in the chemical behavior of dimethyl sulfoxide ruthenium complexes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 418, p. 1-7, 2014.

CARVALHO, V. P.; FERRAZ, C. P.; LIMA-NETO, B. S. Electronic synergism in [RuCl₂(PPh₃)₂(amine)] complexes differing the reactivity for ROMP of norbornene and norbornadiene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 333, n. 1-2, p. 46-53, 2010.

CARVALHO, V. P.; FERRAZ, C. P.; LIMA-NETO, B. S. Tailored norbornene-based copolymer with systematic variation of norbornadiene as a crosslinker obtained via ROMP with alternative amine Ru catalysts. **European Polymer Journal**, v. 48, n. 2, p. 341-349, 2012.

CAVALLO, L. Mechanism of ruthenium-catalyzed olefin metathesis reactions from a theoretical perspective. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 30, p. 8965-8973, 2002.

CAVALLO, L. Steric and electronic effects in the bonding of N-heterocyclic ligands to transition metals. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 690, n. 24-25, p. 5407-5413, 2005.

CENTI, G.; PERATHONER, S. Catalysis and sustainable (green) chemistry. **Catalysis Today**, v. 77, p. 287-297, 2003.

CHAVES, H. K. **O efeito do substituinte no anel piperidina na reatividade de pré-catalisadores do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-CH}_2\text{X-pip})]$ em ROMP.** 78 f. 2011. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

CHEESEMAN, J. R.; TRUCKS, G. W.; KEITH, T.; FRISCH, M. J. A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors. **The Journal of Chemical Physics**, v. 104, n. 1, p. 5497-5509, 1996.

CHIQUITO, A. J. O potencial de Lennard-Jones: aplicação a moléculas diatômicas. **Quantum**, v. 21, n. 2, p. 242-249, 1999.

CLAVIER, H.; NOLAN, S. P. Percent buried volume for phosphine and N-heterocyclic carbene ligands: steric properties in organometallic chemistry. **Chemical Communications**, v. 46, n. 6, p. 841, 2010.

COLACINO, E.; MARTINEZ, J.; LAMATY, F. Preparation of NHC-ruthenium complexes and their catalytic activity in metathesis reaction. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, n. 5-6, p. 726-764, 2007.

CORREDOR, M.; BUJONS, J.; MESSEGUER, À.; ALFONSO, I. ^{15}N NMR spectroscopic and theoretical GIAO-DFT studies for the unambiguous characterization of disubstituted 1,2,3-triazoles. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 11, n. 42, p. 7318-25, 2013.

CRABTREE, R. H. **The organometallic chemistry of the transition metals.** 3ª edição. New York: John Wiley, 2001. 600 p.

CUSTODIO, R.; MORGON, N. H. Teoria do funcional de densidade. **Química Nova**, v. 18, n. 1, p. 44-55, 1995.

DAS, A.; KUNDU, T.; MOBIN, S. M.; PRIEGO, J. L.; JIMÉNEZ-APARICIO, R.; LAHIRI, G. K. Influence of ancillary ligands on the electronic structure and anion sensing features of ligand bridged diruthenium complexes. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 37, p. 13733-46, 2013.

DENNINGTON, R.; KEITH, T.; MILLAM, J. **Gaussview**. Version 5, Shawnee Mission, KS: Semichem, 2009. Programa de computador.

DIAS, E. L.; NGUYEN, S. T.; GRUBBS, R. H. Well-defined ruthenium olefin metathesis catalysts: Mechanism and activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 17, p. 3887-3897, 1997.

DÍEZ-GONZÁLEZ, S.; NOLAN, S. P. Stereoelectronic parameters associated with N-heterocyclic carbene (NHC) ligands: A quest for understanding. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, p. 874-883, 2007.

DILLEN, J. Conformational analysis of azepane, oxepane, silepane, phosphepane, thiepane and the azepanium cation by high level quantum mechanics. **Structural Chemistry**, v. 24, n. 3, p. 751-762, 2013.

DITCHFIELD, R. Self-consistent perturbation theory of diamagnetism. **Molecular Physics**, v.27, n.4, p. 789-807, 1974.

DUNNING JUNIOR, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, p. 1007, 1989.

EBRAHIMI, H. P.; SHAGHAGHI, H.; TAFAZZOLI, M. Gauge invariant atomic orbital-density functional theory prediction of accurate gas phase ^1H and ^{13}C NMR chemical shifts. **Concepts in Magnetic Resonance: Part A**, v. 38, n. 6, p. 269-279, 2011.

EISENSTEIN, O.; HOFFMANN, R. Transition-metal complexed olefins: how their reactivity toward a nucleophile relates to their electronic structure. **Journal of the American Chemical Society**, v. 103, n. 15, p. 4308-4320, 1981.

EISENSTEIN, O.; HOFFMANN, R.; ROSSI, A. R. Some geometrical and electronic features of the intermediate stages of olefin metathesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 103, n. 18, p. 5582-5584, 1981.

ESPINOSA, A.; GALLO, M. A.; ENTRENA, A. Theoretical conformational analysis of seven-membered rings (VI). Perhydroazepine. **Journal of Molecular Structure**, v. 326, p. 249-260, 1994.

EYRING, H. The Activated complex in chemical reactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 3, n. 2, p. 107-115, 1935.

FERNANDES, R. J.; SILVA, T. B.; LIMA-NETO, B. S.; HAIDUKE, R. L. A. Structural and kinetic insights into the mechanism for ring opening metathesis polymerization of norbornene with [RuCl₂(PPh₃)₂(piperidine)] as initiator complex. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 410, p. 58-65, 2015.

FERREIRA, V. F.; SILVA, F. C. Metátese em síntese orgânica e o prêmio nobel de química de 2005: do plástico à indústria farmacêutica. **Química Nova na Escola**, n. 22, p. 15-20, 2005.

FISCHER, C. SMITH, S. W.; POWELL, D. A.; FU, G. C. Umpolung of Michael acceptors catalyzed by N-heterocyclic carbenes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 5, p. 1472-1473, 2006.

FISCHER, E. O.; MAASBOEL, A. Tungsten carbonyl-carbene complex. **Organometallic and Organometalloidal Compounds**, v. 76, n. 14, p. 645, 1964.

FONSECA, L. R.; NASCIMENTO, E. S. P.; SÁ, J. L. S.; LIMA-NETO, B. S. The ring size of cyclic amines as relevant feature in the activity of Ru-based complexes for ROMP. **New Journal of Chemistry**, v. 2, p. 4063-4069, 2015.

FRÉMONT, P. DE; MARION, N.; NOLAN, S. P. Carbenes: synthesis, properties, and organometallic chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, n. 7-8, p. 862-892, 2009.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY JR. J. A.; VREVEN, T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAM, J. M.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, M. KLENE, X. LI, J. E. KNOX, J.; HRATCHIAN, H. P.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; AYALA, P. Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; ZAKRZEWSKI, V. G.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CUI, Q.; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOŚŁOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C.; POPLE, J. A. **Gaussian 03**. Revision D.02. Wallingford, CT: Gaussian, 2004. Programa de computador.

FRYZUK, M. D.; HADDAD, T. S.; BERG, D. J.; RETTIG, S. J. Phosphine complexes of the early metals and the lanthanoids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, n. 6, p. 845-850, 1991.

FUKUI, H.; MIURA, K.; YAMAZAKI, H.; NOSAKA, T. Calculation of NMR chemical shifts. V. The gauge invariant coupled Hartree-Fock calculation for H₂O, H₃O⁺, and OH⁻. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 3, p. 1410, 1985.

FUKUI, K. The path of chemical reactions - the IRC approach. **Accounts of Chemical Research**, v. 14, n. 12, p. 363-368, 1981.

GARBER, S. B.; KINGSBURY, J. S.; GRAY, B. L.; HOVEYDA, A. H. Efficient and recyclable monomeric and dendritic Ru-based metathesis catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 34, p. 8168-8179, 2000.

GAUSS, J.; STANTON, J. F. Gauge-invariant calculation of nuclear magnetic shielding constants at the coupled-cluster singles and doubles level. **The Journal of Chemical Physics**, v. 102, n. 1, p. 251, 1995.

GEERTSEN, J. A solution of the gauge-origin problem for the magnetic shielding constant. **Chemical Physics Letters**, v. 179, n. 5-6, p. 479-482, 1991.

GILCHRIST, J.; INFARNET, Y. Pyrrolidine conformation: A low-temperature dielectric relaxation study. **Chemical Physics**, v. 121, p. 131-136, 1988.

GILHEANY, D. G. No d orbitals but walsh diagrams and maybe banana bonds: chemical bonding in phosphines, phosphine oxides, and phosphonium ylides. **Chemical Reviews**, n. 94, p. 1339-1374, 1994.

GLEITER, R.; HOFFMANN, R. On stabilizing a singlet methylene. **Organic and Biological Chemistry**, v. 90, n. 20, p. 5457-5460, 1968.

GREGOR, T.; MAURI, F.; CAR, R. A comparison of methods for the calculation of NMR chemical shifts. **The Journal of Chemical Physics**, v. 111, n. 5, p. 1815-1822, 1999.

GRELA, K.; HARUTYUNYAN, S.; MICHROWSKA, A. A highly efficient ruthenium catalyst for metathesis reactions. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 41, n. 21, p. 4038-4040, 2002.

GRUBBS, R. H. **Handbook of metathesis**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 1608 p.

GRUBBS, R. H. Olefin metathesis. **Tetrahedron**, v. 60, n. 34, p. 7117-7140, 2004.

GRUBBS, R. H. Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (Nobel Lecture 2005). **Advanced Synthesis and Catalysis**, v. 349, n. 1-2, p. 34-40, 2007.

HALL, H. K. J. Correlation of the base strengths of amines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 79, n. 3, p. 5441-5444, 1957.

HAMMOND, S. A correlation of reaction rates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, n. 3, p. 334, 1955.

HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 1, p. 270-283, 1985.

HELGAKE, T.; RUUD, K.; JASZUNAKI, M. Ab initio methods for the calculation of nmr shielding and indirect spin-spin coupling constants. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 1, p. 293-352, 1999.

HELLMANN, H. A new approximation method in the problem of many electrons. **The Journal of Chemical Physics**, v. 3, n. 1, p. 61, 1935.

HELLMANN, H.; KASSATOTSCHKIN, W. Metallic binding according to the combined approximation procedure. **Journal of Chemical Physics**, v. 4, n. 5, p. 324-325, 1936.

HILLIER, A. C.; SOMMER, W. J.; YONG, B. S.; PETERSEN, J. L.; CAVALLO, L.; NOLAN, S. P. A combined experimental and theoretical study examining the binding of N-heterocyclic carbenes (NHC) to the Cp^{*}RuCl (Cp^{*} = η^5 -C₅Me₅) moiety: Insight into stereoelectronic differences between unsaturated and saturated NHC ligands. **Organometallics**, v. 22, n. 21, p. 4322-4326, 2003.

HOFFMANN, R.; ZEISS, G. D.; DINE, G. W. VAN. The electronic structure of methylenes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, n. 6, p. 1485-1499, 1968.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. The inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 136, n. 3, p. B864, 1964.

IVANOVA, E. A.; GISDAKIS, P.; NASLUZOV, V. A.; RUBAILO, A. I.; RÖSCH, N. Methanol carbonylation catalyzed by the anion of the complex dicarbonyldiiodorhodium(I). A density functional study of the catalytic cycle. **Organometallics**, v. 20, n. 6, p. 1161-1174, 2001.

IVIN, K. J.; MOL, J. C. **Olefin metathesis and metathesis polymerization**. San Diego: Academic Press, 1997. 496 p.

JAHN, H. A.; TELLER, E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. i. orbital degeneracy. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical and Physical Sciences**, v. 16, n. 906, p. 220-235, 1937.

HERISSON, J. L.; CHAUVIN, Y. Catalyse de transformation des olefines par les complexes du tungstene. Telomerisation des olefinifines cycliques enoleesence d'olefines acycliques. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 141, p. 161-176, 1971.

JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. New York: John Wiley, 1999. 599 p.

JENSEN, J. H. **Molecular modeling basics**. New York: John Wiley, 2008. 189 p.

KAUFFMAN, G. B. Il'ya Il'ich Chernyaev (1893-1966) and the trans effect. **Journal of Chemical Education**, v. 54, n. 2, p. 86, 1977.

KEITH, T. A.; BADER, R. F. W. Calculation of magnetic response properties using atoms in molecules. **Chemical Physics Letters**, v. 194, n. 1-2, p. 1-8, 1992.

KIM, C. K.; LEE, K. A.; KIM, C. K.; LEE, B. S.; LEE, H. W. NBO analyses of the back-bonding in metal-olefin complexes. **Chemical Physics Letters**, v. 391, n. 4-6, p. 321-324, 2004.

KINGSBURY, J. S.; HARRITY, J. P. A; BONITATEBUS, P. J.; HOVEYDA, A. H. A recyclable Ru-based metathesis catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 4, p. 791-799, 1999.

KINNUNEN, T.; LAASONEN, K. Reaction mechanism of the reductive elimination in the catalytic carbonylation of methanol. A density functional study. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 628, n. 2, p. 222-232, 2001.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A chemist's guide to density functional theory**. New York: Wiley-VCH, 2000. 313 p.

KOGA, N.; MOROKUMA, K. Ab initio molecular orbital studies of catalytic elementary reactions and catalytic cycles of transition-metal complexes. **Chemical Reviews**, v. 91, n. 5, p. 823-842, 1991.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. 1133-1138, 1965.

KRAUSS, M.; STEVENS, W. J. Effective potentials in molecular quantum chemistry. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 35, p. 357-385, 1984.

LAIDLER, K. J.; KING, M. C. The development of transition-state theory. **Journal of Physical Chemistry**, v. 87, n. 15, p. 2657-2664, 1983.

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**, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988.

LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 4^a ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1991. 720 p.

LIM, T. C. The relationship between Lennard-Jones and Morse potential functions. **Zeitschrift fur Naturforschung - Section A Journal of Physical Sciences**, v. 58, n. 11, p. 615-617, 2003.

LIM, T. C. Long range relationship between Morse and Lennard-Jones potential energy functions. **Molecular Physics**, v. 105, n. 8, p. 1013-1018, 2007.

LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. **NIST chemistry webbook**. 2015. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: 10 ago. 2016.

LIPKOWITZ, K. B.; CUNDARI, T. R.; BOYD, D. B. **Reviews in computational chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. v. 23. 357 p.

LONDON, F. Théorie quantique des courants interatomiques dans les combinaisons aromatiques. **Journal de Physique et le Radium**, v. 8, n. 10, p. 397-409, 1937.

LOWE, J. P.; PETERSON, K. A. **Quantum chemistry**. 3^a ed. Burlington: Elsevier, 2006. 703 p.

LUMMISS, J. A. M.; HIGMAN, C. S.; FYSON, D. L.; MCDONALD, R.; FOGG, D. E. The divergent effects of strong NHC donation in catalysis. **Chemical Science**, v.6, p. 6739-6746, 2015.

MARQUES, M.; BOTTI, S. O que é e para que serve a teoria dos funcionais de densidade. **Gazeta de Física**, v. 29, p. 1-5, 1998.

MATOS, J. M. E.; BATISTA, N. C.; CARVALHO, R. M.; SANTANA, S. A. A.; PUZZI, P. N.; SANCHES, M.; LIMA-NETO, B. S. Metatése de olefinas no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 431-435, 2007.

MATOS, J. M. E.; LIMA-NETO, B. S. Piperidine as ancillary ligand in the novel $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidine})]$ complex for metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 222, n. 1-2, p. 81-85, 2004.

MATOS, J. M. E.; LIMA-NETO, B. S. Benefits of donor solvents as additive on ROMP of norbornene catalyzed by amine Ru complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 240, n. 1-2, p. 233-238, 2005.

MATOS, J. M. E.; LIMA-NETO, B. S. Acyclic amines as ancillary ligands in Ru-based catalysts for ring-opening metathesis polymerization. Probing the electronic and steric aspects of cyclic and acyclic amines. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 259, n. 1-2, p. 286-291, 2006.

MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Molecular thermodynamics**. Sausalito: University Science Books, 1999. 656 p.

MCWEENY, R. Perturbation theory for the fock-dirac density matrix. **Physical Review**, v. 126, n. 3, p. 1028-1034, 1962.

MILLER, W. H. Beyond transition-state theory: a rigorous quantum theory of chemical reaction rates. **Accounts of Chemical Research**, v. 26, p. 174-181, 1993.

MISSEN, R. W.; MIMS, C. A.; SAVILLE, B. A. **Introduction to chemical reaction engineering and kinetics**. New York: John Wiley, 1999. p. 672

MITAN, C. I.; DRAGUTAN, V.; DRAGUTAN, I. New insights into the mechanism of alkene metathesis. **Revue Roumaine de Chimie**, v. 56, n.4, p.299-316, 2011.

NIU, S.; HALL, M. B. Theoretical studies on reactions of transition-metal complexes. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 2, p. 353-405, 2000.

NOLAN, S. P. **N-Heterocyclic carbenes in synthesis**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. 319 p.

OCHTERSKI, J. W. **Vibrational analysis in gaussian**. Technical Support Information of Gaussian. 1999. Disponível em: http://www.gaussian.com/g_whitepap/vib.htm. Acesso em 10 de agosto de 2016.

OVERHAUSER, A. W. Polarization of nuclei in metals. **Physical Review**, v. 92, n. 2, p. 411-415, 1953.

PAREDES-GIL, K.; JAQUE, P. Initiation stage of alkene metathesis: Insights from natural bond orbital and charge decomposition analyses. **Chemical Physics Letters**, v. 618, p. 174-181, 2015.

PARR, R. G.; YANG, W. **Density-functional theory of atoms and molecules**. Oxford: Oxford University, 1994. 352 p.

PASTRE, J. C.; CORREIA, C. R. D. Catalisadores contendo carbenos N-heterocíclicos como ligantes: Propriedades, sínteses, aplicações e comparação com outros ligantes. **Química Nova**, v. 31, n. 4, p. 872-884, 2008.

PEDRO, F. M.; SANTOS, A. M.; BARATTA, W.; KÜHN, F. E. Organometallic ruthenium complexes: Application in the olefination of carbonyl compounds. **Organometallics**, v. 26, n. 8, p. 302-309, 2007.

PENG, C.; SCHLEGEL, BERNHARD, H. Combining synchronous transit and quasi-newton methods to find transition states. **Israel Journal of Chemistry**, v. 33, n. 4, p. 449-454, 1993.

PENG, C. Y.; AYALA, P. Y.; SCHLEGEL, H. B.; FRISCH, M. J. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states. **Journal of Computational Chemistry**, v.17, p. 49-56, 1996.

PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 105, n. 22, p. 9982, 1996.

PERDEW, J. P.; KURTH, S. Density functionals for non-relativistic coulomb systems in the new century. **A Primer in Density Functional Theory**, v. 620, p. 1-55, 2003.

PICKETT, W. E. Pseudopotential methods in condensed matter applications Computer Physics Reports. **Computer Physics Reports**, v. 9, n. 3, p. 115-197, 1989.

PINTER, B.; VAN SPEYBROECK, V.; WAROQUIER, M.; GEERLINGS, P.; PROFT, F. Trans effect and trans influence: importance of metal mediated ligand-ligand repulsion. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 40, p. 17354-65, 2013.

PLATZ, M. S.; MOSS, R. A.; JONES, M. **Reviews of reactive intermediate chemistry**. New York: John Wiley, 2007. 760 p.

RAPPE, A. K.; CASEWIT, C. J.; COLWELL, K. S.; GODDARD, W. A.; SKIFF, W. M. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. **Journal of American Chemical Society**, v. 114, n. 2, p. 10024-10035, 1992.

REED, A. E.; WEINHOLD, F. Natural localized molecular orbitals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 83, n. 4, p. 1736-1740, 1985.

RIEHL, J.; JEAN, Y.; EISENSTEIN, O.; PQLISSIER, M. Theoretical study of the structures of electron-deficient d^6 ML complexes. **Organometallics**, v. 11, n. 2, p. 729-737, 1992.

RENSBURG, W. J. VAN.; MEYER, W. H.; KIRK, M. M.; FORMAN, G. S. DFT prediction and experimental observation of substrate-induced catalyst decomposition in ruthenium-catalyzed olefin metathesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 44, p. 14332-14333, 2004.

RINKEVICIUS, Z.; VAARA, J.; TELYATNYK, L.; VAHTRAS, O. Calculations of nuclear magnetic shielding in paramagnetic molecules. **Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 6, p. 2550-2561, 2003.

ROSSI, A. R.; HOFFMANN, R. Transition metal pentacoordination. **Inorganic Chemistry**, v. 14, n. 2, p. 365-374, 1975.

RUSSO, T. V.; MARTIN, R. L.; HAY, P. J. Effective core potentials for dft calculations. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 47, p. 17085-17087, 1995.

SÁ, J. L. S.; VIEIRA, L. H.; NASCIMENTO, E. S. P.; NASCIMENTO, E. S. P.; LIMA-NETO, B. S. The influence of perhydroazepine and piperidine as further ancillary ligands on Ru-PPh₃-based catalysts for ROMP of norbornene and norbornadiene. **Applied Catalysis A: General**, v. 374, n. 1-2, p. 194-200, 2010.

SÁ, J. L. S.; NASCIMENTO, E. S. P.; FONSECA, L. R.; LIMA-NETO, B. S. Ring opening metathesis copolymerization of norbornene with norbornadiene from solutions with different mole fractions of the comonomers catalyzed by Ru-amine complexes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 5, p. 3578-3585, 2013.

SÁ, J. L. S.; LIMA-NETO, B. S. Ability of Ru complexes for ROMP tuned through a combination of phosphines and amines. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 304, n. 1-2, p. 187-190, 2009.

SABOUNCHEI, S. J.; ESKANDARIPOUR, F.; MOSEYBIYAN, P. A synthesis and multinuclear NMR study of new β -phosphorus ylides and their palladium (II) complexes. **Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements**, v. 180, n. 9, p. 2013-2021, 2005.

SADLEJ, A. J. A new solution for the gauge origin problem. **Chemical Physics Letters** v. 36, n. 1, p. 129-133, 1975.

SAGAN, C. **O mundo assombrado por demonios**. São Paulo: Schwarcz, 2006. 512 p.

SANFORD, M. S.; LOVE, J. A.; GRUBBS, R. H. Mechanism and activity of ruthenium olefin metathesis catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 27, p. 6543-54, 2001.

SANFORD, M. S.; LOVE, J. A.; GRUBBS, R. H. A versatile precursor for the synthesis of new ruthenium olefin metathesis catalysts. **Organometallics**, v. 20, n. 25, p. 5314-5318, 2001.

SANFORD, M. S.; ULMAN, M.; GRUBBS, R. H. New insights into the mechanism of ruthenium-catalyzed olefin metathesis reactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 4, p. 749-750, 2001.

SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. H. Molden: A pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, v. 14, n. 2, p. 123-134, 2000.

SCHOLL, M.; DING, S.; LEE, C. W.; GRUBBS, R. H. Synthesis and activity of a new generation of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with 1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene ligands. **Organic Letters**, v. 1, n. 6, p. 953-956, 1999.

SCHUSTER, O.; YANG, L.; RAUBENHEIMER, H. G.; ALBRECHT, M. Beyond conventional N-heterocyclic carbenes: Abnormal, remote, and other classes of NHC ligands with reduced heteroatom stabilization. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 8, p. 3445-3478, 2009.

SCHWERDTFEGGER, P. The pseudopotential approximation in electronic structure theory. **ChemPhysChem**, v. 12, n. 17, p. 3143-3155, 2011.

SCOTT, A. P.; RADOM, L. Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of Hartree–Fock, Møller–Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 41, p. 16502-16513, 1996.

SEIDEMAN, T.; MILLER, W. H. H. Transition state theory, Siegert eigenstates, and quantum mechanical reaction rates. **The Journal of Chemical Physics**, v. 95, n. 3, p. 1768, 1991.

SELIGSON, A. L.; TROGLER, W. C. Cone angles for amine ligands. x-ray crystal structures and equilibrium measurements for ammonia , ethylamine , diethylamine , and triethylamine complexes with the (bis(dimethylphosphino)ethane)methylpalladium(II) cation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 2, p. 2520-2527, 1991.

SHORE, B. W. Comparison of matrix methods applied to the radial Schrodinger eigenvalue equation: The Morse potential. **Journal of Chemical Physics**, v. 59, n. 1973, p. 6450, 1973.

SKOTHEIM, T. A.; REYNOLDS, J. R. **Conjugated polymers: processing and applications**. 3^a. ed. Boca Raton: CRC, 2006. 656 p.

SLUGOVIC, C. The ring opening metathesis polymerisation toolbox. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, n. 14, p. 1283-1297, 2004.

SNEE, P. T.; SHANOSKI, J.; HARRIS, C. B. Mechanism of ligand exchange studied using transition path sampling. **Journal of American Chemical Society**, v. 127, n. 17, p. 1286-1290, 2005.

SOLANS-MONFORT, X.; PLEIXATS, R.; SODUPE, M. DFT mechanistic study on diene metathesis catalyzed by ru-based grubbs-hoveyda-type carbenes: the key role of π -electron density delocalization in the hoveyda ligand. **Chemistry - A European Journal**, v. 16, n. 24, p. 7331-7343, 2010.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Organic chemistry**. 7^a ed. New York: Wiley, 2007. 1328 p.

STRAUB, B. F. Origin of the high activity of second-generation Grubbs catalysts. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 37, p. 5974-5978, 2005.

STRAUB, B. F. Ligand influence on metathesis activity of ruthenium carbene catalysts: a DFT study. **Advanced Synthesis and Catalysis**, v. 349, n. 1-2, p. 204-214, 2007.

STROBEL, F.; RIDGE, D. P. Synergistic effects in transition-metal complexes with two. **Inorganic Chemistry**, v. 27, p. 891-893, 1988.

SURESH, C. H.; KOGA, N. Orbital interactions in the ruthenium olefin metathesis catalysts. **Organometallics**, v. 23, n.1, p. 76-80, 2004.

TAPU, D.; DIXON, D. A; ROE, C. C NMR spectroscopy of “ Arduengo-type ” carbenes and their derivatives. **Chemical Reviews**, v. 109, n.8, p. 3385-3407, 2009.

THIEL, V.; HENDANN, M.; WANNOWIUS, K. J.; PLENIO, H. On the mechanism of the initiation reaction in Grubbs-Hoveyda complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 2, p. 1104-1114, 2012.

THOMPSON, M. A.; GLENDENING, E. D.; FELLER, D. The nature of K⁺/crown ether interactions: a hybrid QM/MM study. **The Journal Physical Chemical**, v. 94, n. 41, p. 10465-10476, 1994.

TOLMAN, C. A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 77, n. 3, p. 313-348, 1977.

TOMASEK, J.; SCHATZ, J. Olefin metathesis in aqueous media. **Green Chemistry**, v. 15, n. 9, p. 2317, 2013.

TRNKA, T. M.; GRUBBS, R. H. The development of $L_2X_2Ru=CHR$ olefin metathesis catalysts: An organometallic success story. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 1, p. 18-29, 2001.

TRUHLAR, D. G.; GARRETT, B. C.; KLIPPENSTEIN, S. J. Current status of transition-state theory. **The Journal Physical Chemical**, v. 100, n. 31, p. 12771-12800, 1996.

UPADHYAY, S. K. **Chemical kinetics and reaction dynamics**. New York: Springer, 2006.

VESSECCHI, R.; GALEMBECK, S. E.; LOPES, N. P.; NASCIMENTO, P. G. B. D.; CROTTI, A. E. M. Aplicação da química quântica computacional no estudo de processos químicos envolvidos em espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 31, n. 4, p. 840-853, 2008.

VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional**. São Paulo: Livraria da Física, 2004. 401 p.

VORFALT, T. WANNOWIUS, KLAUS J.; THIEL, V.; PLENIO, H. How important is the release-return mechanism in olefin metathesis? **Chemistry - A European Journal**, v. 16, n. 41, p. 12312-12315, 2010.

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**, v. 58, n. 8, p. 1200-1211, 1980.

WADT, W. R.; HAY, P. J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 1, p. 284-298, 1985.

WAKAMATSU, H.; BLECHERT, S. A new highly efficient ruthenium metathesis catalyst. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 41, n. 13, p. 2403-2405, 2002.

WATANABE, R. H.; GOIS, M. C.; LIMA-NETO, B. S. Organic additive-copper(II) complexes as plating precursors. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 4, p. 497-502, nov. 2009.

WEINHOLD, F.; LANDIS, C. R. Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts. **Chemistry Education Research and Practice**, v. 2, n. 2, p. 91, 2001.

WEINHOLD, F.; LANDIS, C. R. **Valency and bonding**: a natural bond orbital donor-acceptor perspective. Cambridge: Cambridge University, 2006. 749 p.

WEINHOLD, F.; LANDIS, C. R. **Discovering chemistry with natural bond orbitals**. New York: Wiley-VCH, 2012. 336 p.

WIEST, O.; WU, Y. **Computational organometallic chemistry**. Berlin: Springer Verlag, 2012. 448 p.

WOLINSKI, K.; HINTON, J. F.; PULAY, P. Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, n. d, p. 8251-8260, 1990.

WONG, M. W. Vibrational frequency prediction using density functional theory. **Chemical Physics Letters**, v. 256, n. 4-5, p. 391-399, 1996.

WOO, T. K.; FAN, L.; ZIEGLER, T. Density functional study of the insertion step in olefin polymerization by metallocene and constrained-geometry catalysts. **Organometallics**, v. 13, n. 2, p. 432-433, 1994.

WRIGHT, M. R. **An introduction to an introduction to chemical kinetics**. Hoboken: John Wiley, 2004. 462 p.

YOUNG, D. **Computational chemistry**: a practical guide for applying techniques to real world problems. New York: Wiley, 2001. 408 p.

ZAJA, M.; CONNON, S. J.; DUNNE, A. M.; RIVARD, M.; BUSCHMANN, N.; JIRICEK, J.; BLECHERT, S. Ruthenium olefin metathesis catalysts with modified styrene ethers: Influence of steric and electronic effects. **Tetrahedron**, v. 59, n. 34, p. 6545-6558, 2003.

ZIEGLER, T. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics. **Chemical Reviews**, v. 91, n. 5, p. 651-667, 1991.

ANEXO

ANEXO A - Mecanismo simplificado dos todos os caminhos investigados para a ROMP usando o complexo iniciador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ e EDA como fonte de carbeno. As setas verdes levam ao mecanismo apresentado na Figura 25. As setas azuis são reações possíveis de acontecer, mas que foram descartadas devido ao elevado desfavorecimento termodinâmico. As setas vermelhas são reações que não ocorrem.