

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

**Jeyson Esquivel Curichimba**

**Estudo teórico do mecanismo de reação de semi-redução  
de 1,2-difenil acetíleno catalisada por  
 $\{(C_5H_4N)(C_6H_4)\}RuCl(CO)(PPh_3)_2$**

**São Carlos**

**2022**

**Jeyson Esquivel Curichimba**

**Estudo teórico do mecanismo de reação de semi-redução  
de 1,2-difenil acetileno catalisada por  
 $\{(C_5H_4N)(C_6H_4)\}RuCl(CO)(PPh_3)_2$**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Roberto Luiz Andrade Haiduke

**São Carlos**

**2022**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

**Assinatura:** *Jeyson Esquivel Curichimba*  
**Data:** 30/03/2022

*Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC*

Esquivel Curichimba, Jeyson

Estudo teórico do mecanismo de reação de semi-redução de 1,2-difenil acetileno catalisada por  $\{(C_5H_4N)(C_6H_4)\}RuCl(CO)(PPh_3)_2$  / Jeyson Esquivel Curichimba. — São Carlos, 2022.

86 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2022.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Luiz Andrade Haiduke

1. Catálise. 2. DFT. 3. Rutênio. 4. Mecanismo de reação. 5. QTAIM. I. Título.

*Wilneide do C. Marchi Maiorano - CRB: 3978/8*



*Este trabalho é dedicado aos meus pais Gloria Curichimba Zuta e Demetrio Humberto  
Esquivel Sauna porque sempre acreditaram em mim.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meus pais, Gloria e Humberto, meus irmãos, Karen e José e meus primos pelo carinho, apoio que sempre me deram.

Ao meu orientador, Roberto Luiz Haiduke Andrade, pela confiança dada para formar parte do grupo de pesquisa, pela paciência que teve desde o primeiro dia e conhecimentos transmitidos em cada uma das matérias.

À professora Dolores Rivera Castilla pelo apoio incondicional que demonstrou desde o primeiro dia de aula, pela sua amizade, pelos seus conselhos e suas constantes palavras de encorajamento que têm sido muito importantes para enfrentar as diferentes situações acadêmicas, profissionais e pessoais, palavras que sempre terei em mente.

Duas grandes amigas, Camila e Maria Andrea pelos anos de amizade e as anedotas que sempre contaremos

As pessoas da República Arrocha com quem partilhei muitas experiências agradáveis desde o primeiro dia que cheguei.

A todos os meus professores, porque foram eles que me deram as ferramentas e conhecimentos necessários para eu me aventurar no mundo da pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela infraestrutura computacional disponível no grupo para a realização desta pesquisa.

## **RESUMO**

**ESQUIVEL, J. Estudo teórico do mecanismo de reação de semi-redução de 1,2-difenil acetileno catalisada por  $\{(C_5H_4N)(C_6H_4)\}RuCl(CO)(PPh_3)_2$ .** 2022. 86p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

Neste trabalho foi estudada a reação de semi-redução de 1,2-difenil acetileno usando o etanol, como doador de hidrogênios, e o complexo  $\{(C_5H_4N)(C_6H_4)\}RuCl(CO)(PPh_3)_2$ , como catalisador, para a formação do E-1,2-difenil alceno. O tratamento das estruturas eletrônicas foi feito nos níveis BB1K/cc-pVDZ(-PP) e BB1K/LANL2DZ. Os resultados sugerem a presença de duas estruturas não previstas na proposta inicial de mecanismo, uma das quais resolve o problema do impedimento estérico encontrado na etapa A → B, enquanto a outra ajuda a explicar o efeito da temperatura nos rendimentos e na seletividade. Ademais, este estudo indica que a etapa B → C é determinante para a velocidade da reação global. Por sua vez, a incorporação simultânea de correções para conjuntos de base, efeitos de dispersão e solvente sobre os cálculos leva à uma redução considerável da altura da barreira para a etapa determinante. Finalmente, via uma análise QTAIM, se percebe que há uma concentração significativa de carga eletrônica no hidrogênio da ligação Ru-H na estrutura C, que provavelmente desestabiliza este complexo, dentre outras coisas, enfraquecendo a ligação Ru-C do ligante bidentado (NC) também coordenado ao rutênio. Esta ligação Ru-H apresenta ainda características de interação entre espécies com camadas fechadas.

**Palavras-chave:** DFT. QTAIM. Mecanismo de reação. Catálise. Rutênio.

## ABSTRACT

ESQUIVEL, J. **Theoretical study of the semi-reduction reaction mechanism of 1,2-diphenyl acetylene catalyzed by  $\{(C_5H_4N)(C_6H_4)\}RuCl(CO)(PPh_3)_2$ .** 2022. 86p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

The semi-reduction reaction of 1,2-diphenyl acetylene was studied for the formation of E-1,2-diphenyl alkene by using ethanol, as a hydrogen donor, and the  $\{(C_5H_4N)(C_6H_4)\}RuCl(CO)(PPh_3)_2$  complex, as catalyst. The treatment of electronic structures was done at the BB1K/cc-pVDZ(-PP) and BB1K/LANL2DZ levels. The results suggest the presence of two structures not suggested in the initial mechanism proposal, in which the first one solves the steric hindrance problem found in the A → B step, while the other helps to understand the effect of temperature over yields and selectivity. Furthermore, this study indicates that the B → C elementary process is the rate-determining step for the overall reaction. In addition, the simultaneous incorporation of basis set, dispersion and solvent corrections over the calculations provides a significantly lower barrier height for the rate-determining step. Finally, by using the QTAIM analysis, a significant concentration of electronic charge is noticed in the hydrogen atom of the Ru-H bond in the C structure, which probably destabilizes this complex, among other reasons, by weakening the Ru-C bond of the bidentate ligand (NC) also coordinated to ruthenium. This Ru-H bond also presents characteristics of closed-shell interaction.

**Keywords:** DFT. QTAIM. Reaction mechanism. Catalysis. Ruthenium.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – 1,2-difenil acetileno . . . . .	17
Figura 2 – Procedimento auto consistente (SCF - do inglês Self Consistent Field) .	24
Figura 3 – Escada de Jacob da DFT . . . . .	25
Figura 4 – Mapa topológico do ClF <sub>3</sub> no plano que contém os núcleos. . . . .	28
Figura 5 – Mecanismo catalítico proposto no trabalho experimental (1) . . . . .	29
Figura 6 – Perfil da energia de Gibbs (em Kcal/mol) para o primeiro ciclo catalítico da reação de semi redução obtido usando os níveis BB1K/cc-pVDZ (vermelho) e BB1K/LANL2DZ (azul), adicionando todas as correções, começando pelo catalisador (A) até fechar o ciclo (complexo B com o produto, Z-1,2-difenil etileno) . . . . .	33
Figura 7 – Perfil da energia de Gibbs (em Kcal/mol) para o segundo ciclo catalítico da reação de semi redução obtido usando os níveis BB1K/cc-pVDZ (vermelho) e BB1K/LANL2DZ (azul), começando pelo catalisador (A) até fechar o ciclo (complexo C com o produto, E-1,2-difenil etileno) . .	34
Figura 8 – Relação entre o $\Delta E(\text{solv})$ e o $\Delta E(\text{disp})$ . . . . .	36
Figura 9 – Efeito da adição das correções de conjunto de base (BS) e total (BS+sol+disp) sobre o perfil das energias de Gibbs (em Kcal/mol) de cálculos BB1K/LANL2DZ feitos para o primeiro ciclo catalítico . . . . .	37
Figura 10 – Efeito da adição das correções de conjunto de base (BS) e total (BS+sol+disp) sobre o perfil das energias de Gibbs (em Kcal/mol) de cálculos BB1K/LANL2DZ feitos para o segundo ciclo catalítico . . . . .	38
Figura 11 – Perfil da energia de Gibbs (em Kcal/mol) obtido para o primeiro ciclo catalítico em nível BB1K/LANL2DZ, com todas as correções, nas duas temperaturas estudadas (100 °C e 110 °C) . . . . .	39
Figura 12 – Perfil da energia de Gibbs (em Kcal/mol) obtido para o segundo ciclo catalítico em nível BB1K/LANL2DZ, com todas as correções, nas duas temperaturas estudadas (100 °C e 110 °C) . . . . .	39
Figura 13 – Mecanismo catalítico completo obtido considerando as estruturas propostas neste trabalho . . . . .	40
Figura 14 – Ligações a serem analisadas em todas as espécies: Ru–C <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> –O <sub>carb</sub> , Ru–C <sub>4</sub> e Ru–N <sub>15</sub> . . . . .	41
Figura 15 – Espécies presentes no mecanismo de reação. . . . .	47

Figura 16 – Função de localização eletrônica (figura superior) e Laplaciano da densidade eletrônica (figura inferior) no plano do ligante bidentado NC para o catalisador - espécie A . . . . .	75
Figura 17 – Função de localização eletrônica (figura superior) e Laplaciano da densidade eletrônica (figura inferior) no plano do ligante bidentado NC para a espécie Am . . . . .	76
Figura 18 – Função de localização eletrônica (figura superior) e Laplaciano da densidade eletrônica (figura inferior) no plano do ligante bidentado NC para a espécie B . . . . .	77
Figura 19 – Função de localização eletrônica (figura superior) e Laplaciano da densidade eletrônica (figura inferior) no plano do ligante bidentado NC para a espécie C . . . . .	78
Figura 20 – Função de localização eletrônica (figura superior) e Laplaciano da densidade eletrônica (figura inferior) no plano do ligante bidentado NC para a espécie D . . . . .	79
Figura 21 – Função de localização eletrônica (figura superior) e Laplaciano da densidade eletrônica (figura inferior) no plano do ligante bidentado NC para a espécie E . . . . .	80
Figura 22 – Função de localização eletrônica (figura superior) e Laplaciano da densidade eletrônica (figura inferior) no plano do ligante bidentado NC para a espécie F . . . . .	81
Figura 23 – Função de localização eletrônica (figura superior) e Laplaciano da densidade eletrônica (figura inferior) no plano do ligante bidentado NC para a espécie G . . . . .	82
Figura 24 – Função de localização eletrônica (figura superior) e Laplaciano da densidade eletrônica (figura inferior) no plano do ligante bidentado NC para a espécie Gm . . . . .	83
Figura 25 – Estado de transição do passo B → C com frequênciaria de 272,5 <i>i</i> cm <sup>-1</sup> . . . . .	84
Figura 26 – Estado de transição do passo D → E com frequênciaria de 539,4 <i>i</i> cm <sup>-1</sup> . . . . .	85
Figura 27 – Estado de transição do passo F → G com frequênciaria de 690,3 <i>i</i> cm <sup>-1</sup> . . . . .	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Variações de entalpia e energia de Gibbs das etapas mais importantes do mecanismo de reação, obtidas a 110 °C usando os níveis BB1K/cc-pVDZ(-PP) e BB1K/LANL2DZ, com correções de base (só para BB1K/LANL2DZ), dispersão e solvente. . . . .	30
Tabela 2 – Efeito das correções de conjunto de base, $\Delta E(BS)$ , dispersão, $\Delta E(\text{disp})$ , solvente, $\Delta E(\text{solv})$ e total, $\Delta E(\text{tot})$ , sobre a energia eletrônica de cada passo estudado do mecanismo (em kcal/mol). . . . .	35
Tabela 3 – Densidade eletrônica ( $\rho$ ), Laplaciano da densidade eletrônica ( $\nabla^2 \rho(r)$ ), densidade de energia (H), função de localização eletrônica (ELF) e elipticidade ( $\epsilon$ ) para o BCP da ligação Ru - C <sub>2</sub> (carbono da carbonila) nos complexos que participam na reação. . . . .	42
Tabela 4 – Densidade eletrônica ( $\rho$ ), Laplaciano da densidade eletrônica ( $\nabla^2 \rho(r)$ ), densidade de energia (H), função de localização eletrônica (ELF) e elipticidade ( $\epsilon$ ) para o BCP da ligação C-O da carbonila C <sub>2</sub> - O <sub>carb</sub> nos complexos que participam na reação. . . . .	43
Tabela 5 – Densidade eletrônica ( $\rho$ ), Laplaciano da densidade eletrônica ( $\nabla^2 \rho(r)$ ), densidade de energia (H), função de localização eletrônica (ELF) e elipticidade ( $\epsilon$ ) para o BCP da ligação Ru-C <sub>4</sub> (do ligante bidentado) nos complexos que participam na reação. . . . .	44
Tabela 6 – Densidade eletrônica ( $\rho$ ), Laplaciano da densidade eletrônica ( $\nabla^2 \rho(r)$ ), densidade de energia (H), função de localização eletrônica (ELF) e elipticidade ( $\epsilon$ ) para o BCP da ligação Ru - N <sub>15</sub> (do ligante bidentado) nos complexos que participam na reação. . . . .	45
Tabela 7 – Densidade eletrônica ( $\rho$ ), Laplaciano da densidade eletrônica ( $\nabla^2 \rho(r)$ ), densidade de energia (H), função de localização eletrônica (ELF) e elipticidade ( $\epsilon$ ) para o BCP da ligação Ru-P (da fosfina) nos complexos que participam na reação. . . . .	46
Tabela 8 – Densidade eletrônica ( $\rho$ ), densidade de energia (H), Laplaciano da densidade eletrônica ( $\nabla^2 \rho(r)$ ), função de localização eletrônica (ELF) e elipticidade ( $\epsilon$ ) em alguns pontos críticos de ligação (BCPs) para as moléculas envolvidas no mecanismo de reação. . . . .	50

Tabela 9 – Densidade eletrônica ( $\rho$ ), densidade de energia (H), elipticidade ( $\epsilon$ ), função de localização de elétrons (ELF) e Laplaciano da densidade eletrônica ( $\nabla^2\rho(r)$ ) em alguns pontos críticos de ligação (BCPs) para as moléculas envolvidas no mecanismo de reação. . . . .	51
Tabela 10 – Cargas atômicas obtidas mediante a análise QTAIM para o rutênio, alguns dos átomos vizinhos e para os ligantes bidentado, tri-fenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) e carbonila (CO), que se mantém ligados ao metal em todos os casos (em $e$ ). . . . .	51
Tabela 11 – Cargas atômicas obtidas mediante a análise QTAIM para o rutênio e para alguns dos átomos vizinhos (em $e$ ). . . . .	52

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>BB1K</b>	Funcional híbrido. Modelo de 1 parâmetro Becke88-Becke95 para cinética (do inglês “Becke88 - Becke95 1-parameter model for kinetics”)
<b>BB95</b>	Funcional puro baseado nos funcionais de Becke para troca (Becke88 ou B) e para correlação (Becke95 ou B95)
<b>BCP</b>	Ponto crítico de ligação (do inglês ’Bond Critical Point’)
<b>cc-pVmZ</b>	Conjuntos de funções de base polarizadas consistentes com correlação do tipo m-zeta de valência (D, T, Q, 5, 6, ...) (do inglês “Correlation Consistent Polarized Valence m-zeta basis set”)
<b>CCP</b>	Ponto crítico de gaiola (do inglês “Cage Critical Point”)
<b>DFT</b>	Teoria do funcional da densidade (do inglês “Density Functional Theory”)
<b>ELF</b>	Função de localização eletrônica (do inglês “Electron Localization Function”)
<b>GGA</b>	Aproximação do gradiente generalizado (do inglês “Generalized Gradient Approximation”)
<b>GTF</b>	Funções Gaussianas (do inglês “Gaussian Type Function”)
<b>IR</b>	Infra vermelho (do inglês “Infrared”)
<b>LDA</b>	Aproximação de densidade local (do inglês “Local Density Approximation”)
<b>LSDA</b>	Aproximação de densidade de spin local (do inglês “Local Spin Density Approximation”)
<b>Meta GGA</b>	Meta GGA
<b>NCP</b>	Ponto crítico nuclear (do inglês “Nuclear Critical Point”)
<b>PES</b>	Superfície de energia potencial (do inglês “Potential Energy Surface”)
<b>QTAIM</b>	Teoria quântica de átomos em moléculas (do inglês “Quantum Theory Atoms In Molecules”)

<b>RCP</b>	Ponto crítico de anel (do inglês “Ring critical point”)
<b>SCF</b>	Campo auto-consistente (do inglês “Self Consistent Field”)
<b>SEP</b>	Superfície de Energia Potencial
<b>SP</b>	Cálculo pontual (do inglês “Single Point”)
<b>STF</b>	Funções de Slater (do inglês “Slater Type Function”)

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta H$	Variação de entalpia
$\Delta G$	Variação de energia de Gibbs
$\rho(r)$	Densidade eletrônica
$\rho_s(r)$	Densidade eletrônica do sistema de elétrons não interagentes
$\rho_2(r, r')$	Densidade de pares
$\nabla^2 \rho(r)$	Laplaciano da densidade eletrônica
$\tau(r)$	Densidade de energia cinética
$\varphi_i$	Orbital $i$ de Kohn - Sham
$E[\rho(r)]$	Energia total do sistema como funcional da densidade eletrônica, $\rho(r)$
$E_c^{MP2}$	Energia de correlação usando a teoria de perturbações Møller - Plesset em segunda ordem
$E_{ee}[\rho(r)]$	Energia de repulsão elétron-elétron como funcional da densidade eletrônica, $\rho(r)$
$E_{ne}[\rho(r)]$	Energia de atração elétron-núcleo como funcional da densidade eletrônica, $\rho(r)$
$E_x^{HF}$	Energia de troca exata usando a expressão do método Hartree - Fock
$E_{xc}[\rho(r)]$	Energia de troca e correlação do sistema como funcional da densidade eletrônica, $\rho(r)$
$F[\rho(r)]$	Funcional universal da densidade eletrônica, $\rho(r)$ , incluindo a contribuição da energia de repulsão clássica elétron - elétron
$G[\rho(r)]$	Funcional universal da densidade eletrônica, $\rho(r)$ , sem a contribuição da energia de repulsão clássica elétron - elétron
$J[\rho(r)]$	Energia de repulsão clássica elétron - elétron como funcional da densidade eletrônica, $\rho(r)$

$T[\rho(r)]$	Energia cinética dos elétrons como funcional da densidade eletrônica, $\rho(r)$
$T_s[\rho(r)]$	Energia cinética do sistema de elétrons não interagentes como funcional da densidade eletrônica, $\rho(r)$
$v(r)$	Potencial externo dependente da posição, $r$
$v_{\text{efet}}(r)$	Potencial efetivo, potencial de Kohn - Sham
$v_{\text{xc}}(r)$	Potencial de troca e correlação dependente da posição, $r$

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>DESENVOLVIMENTO</b>	<b>18</b>
2.1	Revisão bibliográfica	18
2.2	Objetivos	19
2.3	Metodologia	20
2.3.1	Teoria do funcional da densidade	22
2.3.2	Funcionais de troca-correlação	24
2.3.2.1	BB1K	24
2.3.3	Conjuntos de funções de base	25
2.3.3.1	Conjuntos LANL2DZ	26
2.3.3.2	Conjuntos cc-pVDZ	27
2.3.4	Teoria quântica de átomos em moléculas	27
<b>2.4</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>29</b>
2.4.1	Análise do mecanismo de reação	29
2.4.2	Análise QTAIM dos complexos envolvidos no mecanismo de reação	38
<b>3</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>53</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>54</b>
	<b>APÊNDICES</b>	<b>73</b>
	<b>APÊNDICE A – MAPAS DA FUNÇÃO DE LOCALIZAÇÃO ELETRÔNICA (ELF) E DO LAPLACIANO DA DENSIDADE ELETRÔNICA PARA AS ESPÉCIES ENVOLVIDAS NO MECANISMO DE REAÇÃO</b>	<b>74</b>
	<b>APÊNDICE B – ESTADOS DE TRANSIÇÃO ENVOLVIDOS NO MECANISMO DE REAÇÃO DE SEMI-REDUÇÃO DO 1,2-DIFENIL ACETILENO</b>	<b>84</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os alcenos são compostos insaturados amplamente encontrados na natureza como parte de processos bioquímicos em microrganismos (2,3), plantas (4,5) e animais (6,7). Alguns destes compostos atuam como feromônios, como a muscalura nas moscas (8,9), pigmentos em animais, tais como a astaxantina (10,11) ou cantaxantina (12,13), pigmentos em frutas e legumes, como o licopeno (14,15) ou zeaxantina (16,17), e em terpenos e óleos essenciais, como o limoneno (18,19), pineno (20,21) e canfeno (22,23). Também estão presentes em moléculas essênciais para o ser humano, como o  $\beta$ -caroteno (24,25), vitaminas lipossolúveis [A (26), D (27)] e seus derivados (28), e compostos estudados na química de produtos naturais (29,30), como o Illudol (31,32). Além disto, podem estar presentes nos princípios ativos de uma grande variedade de fármacos (33–35), como o Rosuvastatin (36,37), Amphotericin B (38,39) ou Ciclosporina (40,41), e inseticidas (42,43), como o Allethrin (44–46) ou Cinerin (47).

Os alcenos também podem ser obtidos a partir do gás natural (48,49) ou como resultado de processos industriais (50,51), podendo ser aproveitados na produção de polímeros, como o cloreto de polivinila (52,53), polipropileno (54), polietileno (55), poliestireno (56) ou teflon (57), na produção de solventes, como o tricloroetileno (58) ou tetracloroetileno (59), e de outros produtos usado na vida cotidiana.

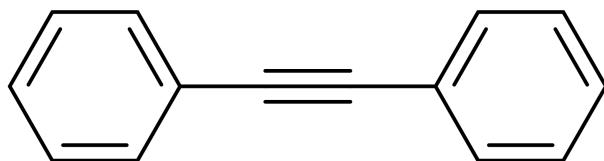
Para a síntese química de moléculas com importância biológica, os alcenos constituem uma das estruturas fundamentais (60) e, por isso, seu estudo é de grande importância. Ao longo dos anos, foram desenvolvidas novas metodologias e melhores rotas sintéticas para a obtenção de alcenos. Entre as reações para a obtenção de alcenos, destacam-se as reações de eliminação de álcoois (61,62), reações de eliminação de halogênios (63,64), reação de olefinação de Julia (65,66), reação de Horner-Wadsworth-Emmons (67–69), reações de metátese (70–72) usando catalisadores metálicos, semi-redução de alcinos (73–76), entre outras.

Desde o século passado, as reações de semi-redução de alcinos vêm sendo estudadas, nas quais os catalisadores de Lindlar (77,78) e o catalisador de Adams (79) são os mais usados. Na atualidade, existe uma grande variedade de catalisadores que usualmente fornecem o isômero Z-alceno.(80) Por sua vez, outros catalisadores, como sódio em amoníaco (81) e alguns catalisadores homogêneos (82) ou heterogêneos (83), podem fornecer o isômero E. Porém, estas reações normalmente apresentam baixa tolerância a certos grupos funcionais, que também podem ser reduzidos. É por isso que a conversão de um alcino a

seu isômero E constitui umas das reações mais difíceis de se obter e os sistemas catalíticos empregados em tais processos são menos comuns. As pesquisas sobre as reações de semi-hidrogenação de alcinos usualmente são feitas com 1,2-difenil acetileno (Figura 1) ou com difenil acetilenos substituídos com diversos grupos funcionais, usando múltiplas fontes de hidrogênio e catalisadores de metais de transição. Entre estes, há uma grande variedade de catalisadores com ferro (84), cobalto (85,86), níquel (87,88), paládio (89,90), manganês (91), irídio (92,93) e rutênio.

Cada uma destas reações ocorre normalmente em múltiplas etapas e o conhecimento de cada um dos passos, da ordem sequencial, das espécies participantes e das energias envolvidas nas etapas constitui o mecanismo de reação.(94) A importância de estudar os mecanismos das reações, determinando a altura das barreiras de cada passo, permite alcançar um melhor entendimento dos rendimentos e da seletividade dos processos, o que advém do conhecimento da espontaneidade e da velocidade das reações. Nesse sentido, as técnicas experimentais (95–97) e os métodos computacionais (98–101) são extremamente importantes.

Figura 1 – 1,2-difenil acetileno



Elaborado pelo autor com o software MarvinSketch.(102)

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 Revisão bibliográfica

O estudo da reação de semi-hidrogenação de alcinos é de grande relevância, de tal forma que Trost *et al.* propuseram um catalisador de rutênio que mostrou alta quimioseletividade, com alto rendimento em condições de reação leves, favorecendo a redução do alcino e mantendo os demais grupos funcionais redutíveis inalterados.(103) Schabel *et al.* avaliaram quatorze catalisadores, sendo que RuCOClH(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub> foi o mais promissor, não resultando na produção de alcanos por sobre-redução. Entretanto, a reação precisou de 36 horas para se completar, havendo redução dos grupos nitro presentes.(104) Por sua vez, os catalisadores desenvolvidos pelo grupo de pesquisa de Musa *et al.* foram úteis na obtenção de E-alcenos com altos rendimentos e excelente quimioseletividade. Porém, a sobre-redução acontece em tempos longos de reação.(105) Takemoto *et al.* observaram que o catalisador proposto também pode catalisar a reação de isomerização do Z-estilbeno ao E-estilbeno na reação de semi-hidrogenação de alcinos, sugerindo que a semi-redução gera o isômero Z, o qual é utilizado em um passo seguinte para obter o isômero E.(106) O mesmo processo foi observado por Kusy e Grela ao estudar esta reação com doze catalisadores diferentes, que apresentaram uma alta tolerância a muitos grupos funcionais. Entretanto, os alcenos obtidos dependem do tipo de ligantes presentes na sua estrutura, sendo que os catalisadores com fosfinas alifáticas (PCy<sub>3</sub>) fornecem os E-alcenos e os catalisadores com N-heterociclo geram Z-alcenos.(107)

No trabalho teórico e experimental feito por Fürstner, ao usar um catalisador do tipo [Cp\*Ru], foi observado que a barreira é mais alta para o isômero Z do que para o isômero E, favorecendo a formação deste ultimo e explicando a relação E:Z obtida experimentalmente.(108) No entanto, empregando outro tipo de catalisador [Cp\*Ru], Guthertz *et al.* obtiveram um perfil energético no nível M06/def2-TZVP, mostrando que a reação começa com a formação do metalociclopropeno, para depois originar o isômero E, o que foi corroborado experimentalmente.(109) Por outro lado, Neumann *et al.* investigaram alcinos aril e alquil substituídos empregando doze complexos, dos quais três desses catalisadores forneceram resultados promissores, sendo que os catalisadores Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> e o Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub> forneceram o isômero Z, enquanto que Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO(Cl)H produziu o isômero E.(110) Ekebergh *et al.* testaram dez catalisadores, analisando que os pares Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> / álcool benzílico e RuCl<sub>2</sub>(DMSO) / álcool isopropílico propiciaram resultados muito satisfatórios em termos de seletividade e eficiência com tBuOK em tolueno.(111)

Karunananda e Mankad propuseram mecanismos para a reação de semi-redução de difenil acetíleno usando catalisadores hétero bimetálicos de rutênio ao nível BVP86/LANL2TZ(f), observando que a regeneração do catalisador é uma etapa desfavorável, o que está relacionado com a capacidade de eliminação do hidrogênio ligado ao metal.(112) Gong *et al.* estudaram este tipo de reação testando quatro catalisados de rutênio com o 1,2-difenil acetíleno, dos quais  $\{(C_5H_4N)(C_6H_4)\}RuCl(CO)(PPh_3)_2$  foi o mais eficiente. Também foram estudados os 1,2-difenilacetílenos com uma ampla variedade de substituintes (aril, acil, doadores ou atratores de elétrons), mostrando uma grande tolerância aos grupos funcionais e boa seletividade E:Z. Além disso, um mecanismo de reação foi proposto através dos resultados de RMN ao usar compostos deuterados.(1)

Finalmente, é relevante mencionar que uma ferramenta útil no esclarecimento dos mecanismos de reação é a teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM), que é amplamente usada nos estudos de que envolvem interações intramoleculares (113, 114), clusters (115, 116), cristais (117, 118), cargas e dipolos atômicas (119–121), estabilidade estrutural de moléculas (122, 123), reatividade (124, 125), natureza das ligações (126–128) e a formação e quebra das mesmas (129, 130). As duas últimas aplicações são importantes nos estudos de mecanismos de reação, onde a estabilidade das ligações tem um papel fundamental, juntamente com os dados termodinâmicos e cinéticos, para o entendimento da viabilidade e da formação de certos produtos em detrimento de outros em uma reação. Para isso, a teoria quântica de átomos em moléculas faz uso da densidade eletrônica, de seu Laplaciano e de outras propriedades nos pontos críticos em cada um dos passos do mecanismo de reação.

## 2.2 Objetivos

O propósito do trabalho é estudar o mecanismo previamente proposto por experimentalistas para a reação de semi-redução do 1,2-difenil acetíleno catalisada pelo complexo  $\{(C_5H_4N)(C_6H_4)\}RuCl(CO)(PPh_3)_2$ , usando etanol como fonte de hidrogênio, verificando a espontaneidade e as barreiras das etapas principais.

Primeiramente, foram determinadas as geometrias de equilíbrio de todas as espécies que estão participando da reação, incluindo as prováveis estruturas dos estados de transição (TSs - do inglês Transition States) das etapas mais importantes. Nesta momento, também foram calculadas suas frequências vibracionais.

Na etapa seguinte do projeto, foram avaliadas a força e natureza das ligações químicas e a redistribuição da densidade eletrônica nas várias espécies ao longo do mecanismo, com a finalidade de compreender mais profundamente os detalhes do andamento da reação.

## 2.3 Metodologia

Todos os cálculos de estrutura eletrônica foram feitos no pacote Gaussian 09 (131), empregando dois níveis de teoria, BB1K/cc-pVDZ(-PP), BB1K/LANL2DZ. Este funcional, BB1K, mostrou resultados satisfatórios em estudos anteriores de mecanismos de reação, sendo usado como cálculos de referência (132,133) ao gerar resultados mais acurados, tanto em reações orgânicas (134,135) quanto nas organometálicas (136). Então, foi necessário realizar a otimização das estruturas associadas aos pontos de mínimo na superfície da energia potencial (PES) e dos pontos de sela (estados de transição), além de determinar suas frequências vibracionais. Como o funcional híbrido BB1K (137) não foi implementado nativamente na versão Gaussian 09, é necessário usar um procedimento alternativo para sua utilização. Isto é efetuado mediante o uso do funcional puro BB95 (138) , juntamente com o comando IOp(3/76=0580004200), o qual permite incluir uma fração de troca exata arbitrária no funcional de partida (através de coeficientes de mistura entre o funcional de troca Hartree - Fock e o funcional de troca semi-local, B88).

Foram usados dois conjuntos de funções de base no desenvolvimento do trabalho [sendo algumas delas obtidas do banco de dados Basis set Exchange (139–141)]: cc-pVDZ (142) e LANL2DZ (143). O conjunto de funções de base cc-pVDZ, que é um conjunto de funções consistentes com correlação do tipo duplo zeta de valência com funções de polarização, foi usado para os átomos C, H, O, N (142), P e Cl (144). Por sua vez, foi usado o mesmo conjunto de funções de base para o rutênio com um pseudo-potencial, que substitui os 28 elétrons de caroço mais internos deste elemento (cc-pVDZ-PP) (145). Vamos nos referir coletivamente a esta alternativa como cc-pVDZ(-PP) no restante do texto. Este conjunto foi usado para fornecer valores mais confiáveis para estruturas que correspondem aos mínimos. Por sua vez, o conjunto de funções de base LANL2DZ (146–148), que também é de qualidade duplo-zeta, com pseudo-potencial para o fosforo (148) e rutênio (143), foi empregado para investigar a PES, buscando pelas estruturas dos estados de transição necessários no estudo da cinética química. Esta abordagem foi selecionada por conta da maior demanda por recursos computacionais associada com a outra alternativa, cc-pVDZ(-PP), que tornaria inviável a realização do grande número de testes conduzidos para tentar encontrar os estados de transição (cálculos do tipo scan, entre outros).

Todas as espécies que participam no mecanismo de reação foram caracterizadas mediante o cálculo de frequências vibracionais, com mínimos da PES não apresentando frequências imaginárias (ou contendo somente uma ou duas frequências imaginárias com valores muito próximos de zero, que seriam desprezíveis e são explicadas por imprecisão numérica), enquanto que os TSs foram caracterizados por ter uma única frequência imagi-

nária significativa. Nestes casos, a frequência imaginária geralmente indica o caminho da reação, o que pode ser seguido de um cálculo de coordenadas intrínsecas de reação (IRC - do inglês Intrinsic Reaction Coordinate) para confirmar que o TS encontrado realmente corresponde à reação sob investigação.(149, 150)

Para o cálculo das barreiras de reação foram usadas as energias das moléculas com a correção do ponto zero. Além disto, as propriedades termodinâmicas foram determinadas a 383 K e 1 atm. Resultados encontrados a 373 K e 1 atm também serão apresentados para tentar explicar a diferença de seletividade obtida experimentalmente.

Num passo seguinte, foram avaliados os efeitos de dispersão, solvente e da troca do conjunto de base [A escolha de um grid adequado melhora a resolução de integrais numéricas de dois elétrons e tem uma grande influência nas propriedades, principalmente no cálculo das frequências.(151)], o que foi feito realizando cálculos pontuais (SP - do inglês Single Point) nas estruturas previamente otimizadas com BB1K/LANL2DZ, para melhorar a descrição das energias de Gibbs e das variações de entalpia nas etapas da reação.(152) A correção de dispersão foi obtida mediante o modelo de Grimme, GD3 (153), com o funcional M06L (154), uma vez que seus parâmetros não foram definidos para o funcional BB1K. Por sua vez, o efeito de solvente foi incluído via o Modelo Contínuo Polarizável, PCM (155–178), com o etanol como solvente, em acordo com o trabalho experimental (1).

As equações usadas para estas correções foram as seguintes:

$$\Delta E(BS) = E(BB1K/cc - pVDZ, ultrafine) - E(BB1K/LANL2DZ), \quad (2.1)$$

$$\Delta E(disp) = E(M06L/LANL2DZ, GD3) - E(M06L/LANL2DZ), \quad (2.2)$$

$$\Delta E(solv) = E(BB1K/cc - pVDZ, PCM) - E(BB1K/cc - pVDZ), \quad (2.3)$$

sendo que  $\Delta E(BS)$  é a correção de base, que também inclui um grid de integração mais acurado (ultrafine),  $\Delta E(disp)$  é a correção de efeitos de dispersão e  $\Delta E(solv)$  é a correção de solvente.

Finalmente, quanto à análise topológica da densidade eletrônica via QTAIM, foi usado o programa Multiwfn (179) com a abordagem BB1K/cc-pVDZ(-PP). Assim, foram determinadas as propriedades dos pontos críticos de ligação (BCPs - do inglês Bond Critical Points), como a densidade eletrônica (180), o seu Laplaciano (181), e a elipticidade (182), que são importantes para avaliar regiões de concentração ou depleção de densidade eletrônica, com o fim de conhecer o caráter covalente ou iônico e outras características

destas ligações. A função de localização eletrônica (ELF - do inglês Electron Localization Function) (183) e a densidade de energia (184, 185) também foram determinadas com Multiwfn.

### 2.3.1 Teoria do funcional da densidade

Em 1964, Hohenberg e Kohn (HK) publicaram um trabalho tratando do gás de elétrons interagentes não homogêneo, no qual se prova que o potencial externo,  $v(r)$ , comumente o potencial gerado pelos núcleos sobre os elétrons (186), é um funcional único da densidade eletrônica,  $\rho(r)$ , para um sistema com estado fundamental não degenerado.(187) Este primeiro teorema HK foi depois generalizado para incluir sistemas com estados fundamentais degenerados no trabalho de Levy.(188) Seguindo o primeiro teorema HK, é possível escrever a energia de um sistema molecular da seguinte maneira:

$$E[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)], \quad (2.4)$$

onde o funcional universal  $F[\rho(r)]$  contém o termo clássico da repulsão eletrônica ( $J[\rho(r)]$ ) e um outro funcional,  $G[\rho(r)]$ ,

$$F[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} drdr' + G[\rho(r)], \quad (2.5)$$

sendo que este funcional  $G[\rho(r)]$  contém a energia cinética,  $T[\rho(r)]$ , e a integral do buraco de troca-correlação, expresso como a diferença da contribuição da densidade de pares ( $\rho_2(r, r')$ ) e da repulsão eletrônica clássica,

$$G[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_2(r, r') - \rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} drdr'. \quad (2.6)$$

A equação (2.4) é exata e deveria ser possível resolvê-la desta maneira. Porém,  $G[\rho(r)]$  não tem uma forma geral conhecida, o que comumente exige o emprego de métodos aproximados. Logo no ano seguinte ao do trabalho pioneiro de HK sobre o gás de elétrons interagentes não homogêneo, Kohn e Sham propuseram um método prático para poder resolver este problema ao introduzir um sistema auxiliar de elétrons não interagentes, onde o funcional universal deste sistema,  $G[\rho_s(r)]$ , contém as contribuições da energia cinética do sistema não interagente  $T_s[\rho_s(r)]$  (que apresenta uma forma conhecida) e a energia de troca-correlação,  $E_{xc}[\rho_s(r)]$ ,(189)

$$G[\rho_s(r)] = T_s[\rho_s(r)] + E_{xc}[\rho_s(r)]. \quad (2.7)$$

Em princípio, é possível encontrar um potencial para o sistema não interagente que gere uma densidade eletrônica idêntica à densidade do sistema real, ou seja,  $\rho_s(r) = \rho(r)$ . Com isso, a energia do sistema interagente pode ser escrita a partir das quantidades definidas para o sistema auxiliar e, para tanto, devemos buscar aproximações para a seguinte contribuição:(190)

$$E_{xc}[\rho(r)] = (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_2(r, r')}{|r - r'|} dr dr' - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr'. \quad (2.8)$$

A equação anterior, que agrupa os termos desconhecidos do funcional de densidade segundo a abordagem KS, pode ser reescrita da seguinte forma:

$$E_{xc}[\rho(r)] = (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) + E_{ee}[\rho(r)] - J[\rho(r)], \quad (2.9)$$

onde o funcional  $E_{ee}[\rho(r)]$  representa a repulsão elétron-elétron. Além disso, o potencial de troca-correlação,  $v_{xc}(r)$ , tem a seguinte definição em termos de derivadas funcionais:

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}. \quad (2.10)$$

Tendo em consideração que a densidade eletrônica do sistema proposto por KS pode ser escrita como

$$\rho_s(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi'_i(r)|^2, \quad (2.11)$$

onde  $\varphi'_i(r)$  indica a parte espacial de cada um dos  $N$ -orbitais spin-espaciais KS, é possível escrever a expressão da energia total do sistema e a densidade eletrônica usando os orbitais KS ( $\varphi_i$ ), ao substituir as equações (2.5), (2.7) e (2.10) na equação (2.4). Então, os orbitais KS são soluções de um sistema de  $N$  equações,

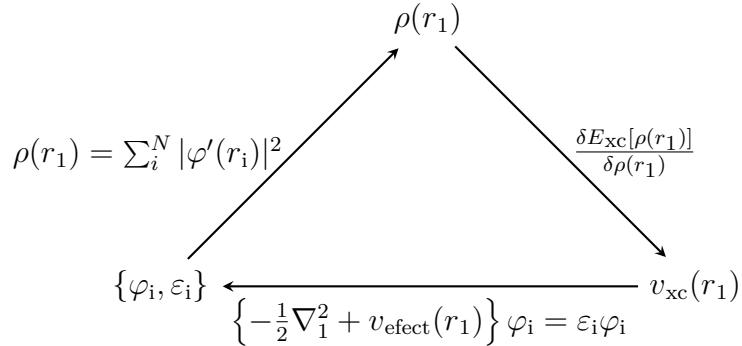
$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + \left[ \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 + v_{xc}(r_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right\} \varphi_i(1) = \varepsilon_i \varphi_i(1), \quad (2.12)$$

onde  $N$  representa o número de elétrons presentes no sistema ,  $-\frac{1}{2} \nabla_1^2$  indica o operador de energia cinética, o primeiro termo dentro do colchete corresponde ao operador de energia de repulsão clássica,  $v_{xc}(r_1)$  denota o potencial de troca-correlação, a somatória representa a energia de atração elétron-núcleo, associado a cada um dos  $M$  núcleos  $A$  com carga  $Z$ , e  $\varepsilon_i$  corresponde ao autovalor  $i$  do orbital KS ( $\varphi_i$ ).

A expressão que se encontra entre colchetes é o potencial externo e este termo depende da densidade eletrônica, que não é conhecida no início. Assim, o sistema de

equações precisa ser resolvido de forma auto consistente (Figura 2), ou seja, até que os orbitais, o potencial efetivo e/ou a densidade eletrônica não mudem significativamente segundo algum critério de convergência pré-estabelecido.

Figura 2 – Procedimento auto consistente (SCF - do inglês Self Consistent Field)



Fonte: Cuevas (2003) (191)

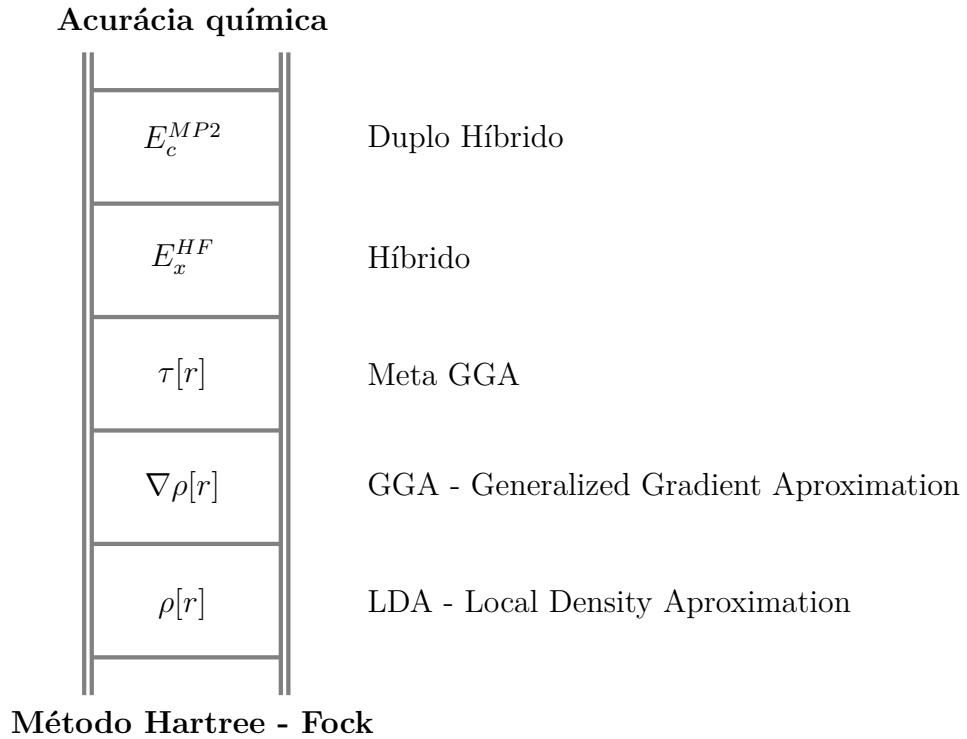
### 2.3.2 Funcionais de troca-correlação

De acordo com o segundo teorema de Hohenberg e Kohn, é possível encontrar a energia de um sistema aplicando o método variacional em termos de alterações na função  $\rho(r)$ . Entretanto, como o termo de troca-correlação não tem uma forma exata conhecida, o que nos obriga a usar expressões aproximadas, uma energia menor que a energia exata do sistema pode ser obtida.(192) Scuseria e Staroverov dividiram em seis abordagens o processo de desenvolvimento dos funcionais de troca-correlação (*xc*): uso de dados empíricos, aproximação de densidade local, expansão do gradiente da densidade, mistura de termos de troca aproximada e exata, emprego de restrições ou relações exatas e modelagem do buraco de troca–correlação.(193) Por outro lado, Perdew propôs a existência de uma hierarquia, conhecida como escada de Jacob, para organizar os funcionais em famílias de acordo com a sua forma de construção (Figura 3), ou seja, baseado nos termos introduzidos, aproximações e métodos empregados na obtenção dos funcionais.(194)

#### 2.3.2.1 BB1K

O funcional BB95, Becke88 - Becke 95, proposto por Becke (138), é um funcional meta GGA empírico desenvolvido pela combinação do funcional de troca GGA de um trabalho prévio (195) e o funcional de correlação proposto a partir de energias de atomização (196). Posteriormente, em 2004, Zhao *et al.* otimizaram um modelo híbrido de um só parâmetro, baseado no funcional BB95, usando para isto valores de energias de reação e

Figura 3 – Escada de Jacob da DFT



Fonte: Elaborada pelo autor

alturas de barreiras diretas e reversas, que também foi avaliado para geometrias de ponto de sela, geometrias moleculares em geral, energias de ponto zero e afinidades eletrônicas.(137) Assim, o funcional  $xc$  proposto, BB1K, tem como resultado a seguinte expressão:

$$E_{xc}^{BB1K} = 0,42E_x^{HF} + 0,58E_x^{B88} + E_c^{B95}, \quad (2.13)$$

onde  $E_x^{HF}$  é o termo de troca exato,  $E_x^{B88}$  é o funcional GGA de troca B88 e  $E_c^{B95}$  é o funcional meta GGA de correlação B95. BB1K tem sido avaliado com um dos mais acurados funcionais para tratar quantidades cinéticas como as barreiras de reação (137).

### 2.3.3 Conjuntos de funções de base

São conjuntos de funções conhecidas que são utilizadas para descrever os orbitais presentes no sistema de interesse via combinações lineares. A escolha destas funções deve ser criteriosa, para permitir uma descrição satisfatória do sistema com uma demanda por recursos computacionais aceitável.(197) Dois tipos de funções são frequentemente empregadas na construção dos conjuntos de base: as funções Gaussianas (GTFs - do inglês

Gaussian Type Functions) e as funções de Slater (STFs - do inglês Slater Type Functions). As partes radiais das STFs apresentam a forma

$$f(r) = r^{n-1} e^{-(Z-s)r/n}, \quad (2.14)$$

onde  $r$  é a distância do elétron ao núcleo,  $n$  é o número quântico principal e  $(Z - s)$  é a carga nuclear efetiva que experimenta o elétron devido ao núcleo de carga  $Z$  e à blindagem promovida pelos elétrons mais internos.(198) Sabe-se que STFs propiciam uma excelente descrição dos orbitais atômicos. Porém, a maior desvantagem deste tipo de funções é encontrada ao resolver as integrais de repulsão para funções centradas em núcleos diferentes.(199)

No ano de 1950, Boys propôs o uso de funções Gaussianas,(200) as quais apresentam a propriedade de transformar integrais multicêntricas em integrais mais simples.(201) A desvantagem das GTFs é uma representação pobre dos orbitais atômicos, principalmente em curtas distâncias ou em pontos muito afastados do núcleo, exigindo o uso de muitas GTFs para alcançar uma representação dos orbitais atômicos semelhante àquela de STFs. As partes radiais destas GTFs são representadas como

$$f(r) = r^{2n-2-l} e^{-\alpha r^2}, \quad (2.15)$$

onde  $\alpha$  é um exponente positivo e  $l$  é o número quântico de momento angular.

### 2.3.3.1 Conjuntos LANL2DZ

Primeiramente, Hay e Wadt desenvolveram um potencial efetivo para representar os elétrons de caroço de metais de transição entre o escândio e o mercúrio, adicionando efeitos relativísticos na segunda (Y - Cd) e terceira series (La - Hg), propiciando valores de energias de excitação muito próximos aos calculados usando todos os elétrons.(202) Em um segundo trabalho, estes mesmos pesquisadores apresentaram os potenciais efetivos para átomos entre o sódio e o bismuto.(148) Um terceiro trabalho complementou os estudos prévios alterando o número de elétrons substituído pelo pseudo potencial das series K-Cu, Rb-Ag e Cs-Au.(143)

Tradicionalmente, conjuntos duplo-zeta de valência, como LANL2DZ, incluem duas funções para representar cada orbital de valência do átomo considerado, as quais podem ser funções contraídas ou funções Gaussianas isoladas. Isto fornece mais flexibilidade na representação de orbitais moleculares. Por sua vez, os orbitais de caroço não substituídos pelo pseudo-potencial são normalmente representados por uma função contraída.

### 2.3.3.2 Conjuntos cc-pVDZ

Dunning estudou os efeitos de correlação de valência no átomo de oxigênio, baseando-se em cálculos de interação de configurações, com a finalidade de desenvolver conjuntos de funções de base consistentes com correlação do boro ao neônio, otimizando os exponentes das funções de polarização  $d$ ,  $f$  e  $g$ .(142) Esta proposta levou à obtenção de conjuntos compactos do tipo duplo-zeta para valência, além de outras alternativas mais extensas.

Estes conjuntos podem também incorporar pseudo-potenciais para átomos mais pesados, para reduzir a demanda por recursos computacionais, gerando os conjuntos cc-pVDZ-PP. Assim, Peterson *et al.* trabalharam no desenvolvimento de este tipo de funções de base, para átomos entre o ítrio (Y) e o paládio (Pd), introduzindo funções difusas e pseudo-potenciais. Os resultados atingidos foram satisfatórios ao serem comparados com os obtidos mediante o uso de funções de base altamente correlacionadas.(145)

### 2.3.4 Teoria quântica de átomos em moléculas

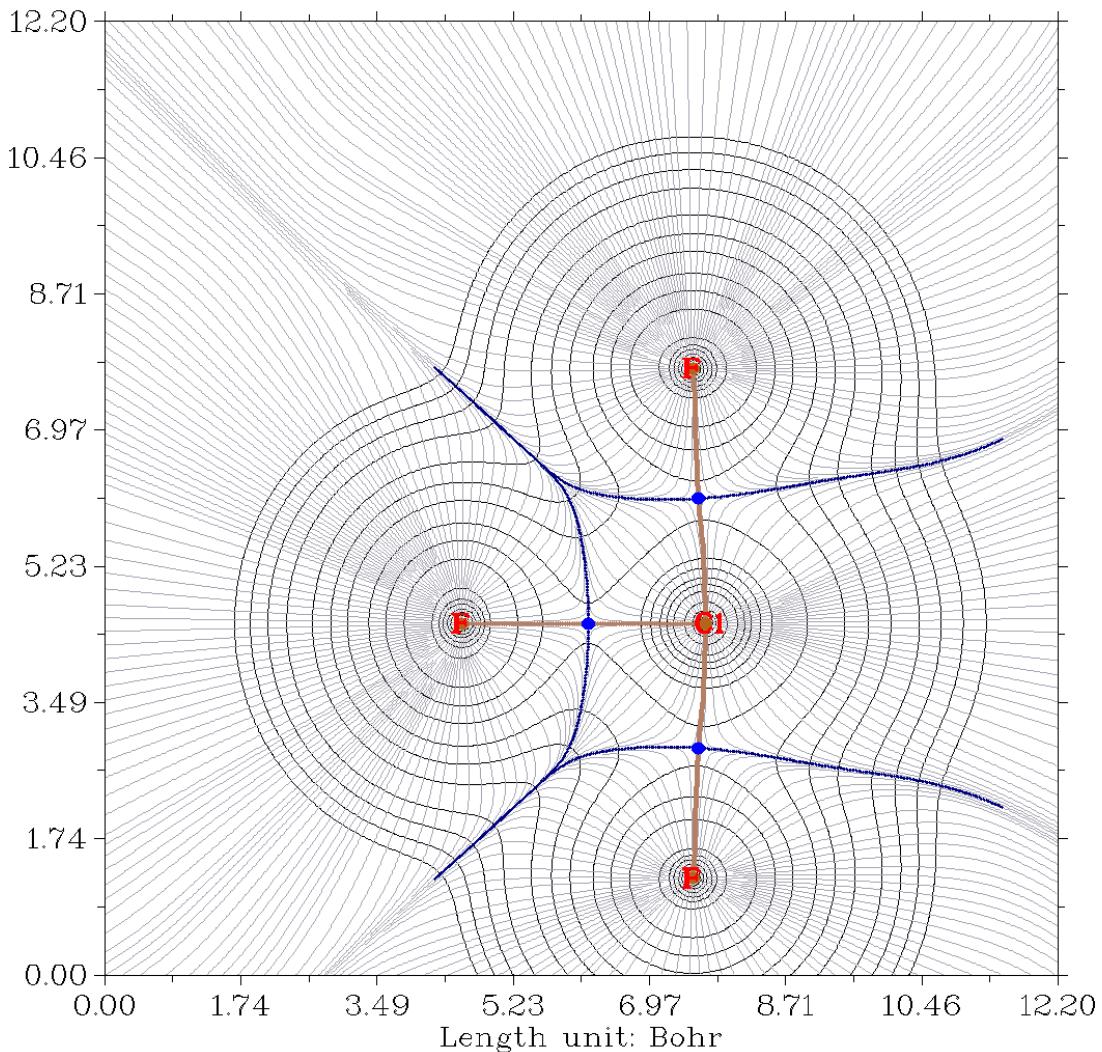
A teoria QTAIM, proposta por Richard F. W. Bader, é uma generalização da mecânica quântica para sistemas abertos (203) que se baseia na topologia da densidade eletrônica. Assim, QTAIM descreve propriedades relacionadas com a mudança da densidade ao longo de um processo, fazendo uso de conceitos que podem ser representados tanto matematicamente como fisicamente. Entre estas representações, temos quantidades como os caminhos gradiente da densidade eletrônica, que são as linhas que seguem os vetores de gradiente da densidade eletrônica a partir dos núcleos, podendo ir até o infinito, representados como linhas cinza na figura Figura 4. Por sua vez, as superfícies de fluxo zero, que dividem os átomos de sistemas moleculares e são representadas como linhas azuis na Figura 4, não são cruzadas por caminhos gradiente (204), podendo isolar os núcleos em regiões chamadas de bacias. As superfícies de fluxo zero são encontradas de tal forma que o produto escalar do vetor gradiente da densidade eletrônica,  $\nabla\rho(r)$ , e o vetor unitário normal à superfície,  $n(r)$ , seja nulo, ou seja,

$$\nabla\rho(r).n(r) = 0. \quad (2.16)$$

Outras quantidades de grande interesse são os pontos críticos, pontos do espaço onde o gradiente da densidade se anula (180), ou seja,

$$\nabla\rho = \mathbf{i}\frac{d\rho}{dx} + \mathbf{j}\frac{d\rho}{dy} + \mathbf{k}\frac{d\rho}{dz} = \vec{0}. \quad (2.17)$$

Figura 4 – Mapa topológico do  $\text{ClF}_3$  no plano que contém os núcleos.



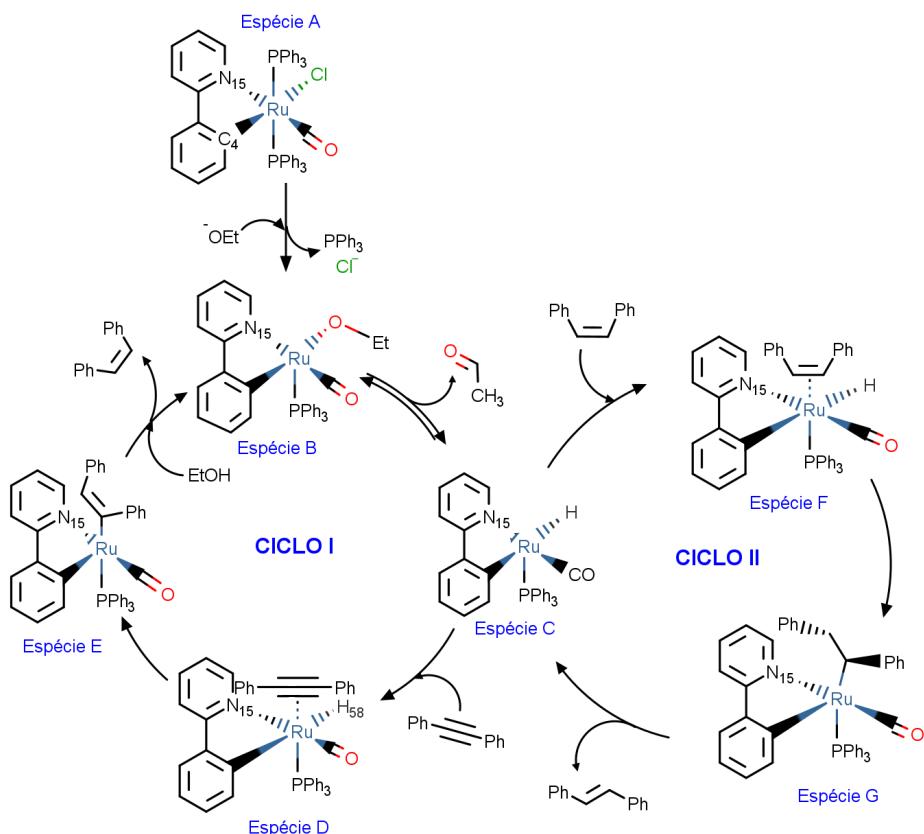
Elaborado pelo autor usando o software Multiwfn.(179)

Quatro tipos de pontos críticos são normalmente importantes na descrição de sistemas moleculares: o ponto crítico nuclear (NCP - do inglês Nuclear Critical Point), o ponto crítico de ligação (BCP - do inglês Bond Critical Point), o ponto crítico de anel (RCP - do inglês Ring Critical Point) e o ponto crítico de gaiola (CCP - do inglês Cage Critical Point). Assim, nestes pontos (principalmente nos BCPs) são avaliados a densidade eletrônica, o Laplaciano da densidade eletrônica, a elipticidade da ligação e outras propriedades úteis na descrição das ligações.

## 2.4 Resultados e discussão

Antes de iniciar a discussão dos resultados, é importante apresentar o mecanismo previamente proposto no trabalho experimental de Gong *et al.* para a semi-redução do 1,2-difenil acetíleno com o catalisador  $\{(C_5H_4N)(C_6H_4)\}RuCl(CO)(PPh_3)_2$ , (1) que servirá como referência para este estudo. Assim, a Figura 5 ilustra tal mecanismo, que será investigado aqui por meio de métodos teóricos. É possível notar que existem dois ciclos reacionais (I e II) e sete espécies principais (A, B, C, D, E, F e G).

Figura 5 – Mecanismo catalítico proposto no trabalho experimental (1)



Elaborado pelo autor usando o software MarvinSketch.(102)

### 2.4.1 Análise do mecanismo de reação

Primeiramente, a Tabela 1 apresenta os dados termodinâmicos encontrados na temperatura de 110 °C, que foi usada para obter a maior parte dos dados no estudo experimental. Neste caso, temos resultados dos dois níveis de cálculo escolhidos, BB1K/cc-

pVDZ(-PP) e BB1K/LANL2DZ, incorporando as correções de conjuntos de base (quando necessário), dispersão e solvente.

Tabela 1 – Variações de entalpia e energia de Gibbs das etapas mais importantes do mecanismo de reação, obtidas a 110 °C usando os níveis BB1K/cc-pVDZ(-PP) e BB1K/LANL2DZ, com correções de base (só para BB1K/LANL2DZ), dispersão e solvente.

	Entalpia (kcal/mol)		Energia de Gibbs (kcal/mol)	
	LANL2DZ	cc-pVDZ(-PP)	LANL2DZ	cc-pVDZ(-PP)
A-B	-6,0	-3,6	-18,8	-21,1
A-Am *	24,7	25,0	7,7	4,4
Am-B *	-30,7	-28,6	-26,6	-25,5
B-C	22,6	23,1	7,5	7,8
B-TS(BC)	9,0	**	12,1	**
TS(BC)-C	13,6	**	-4,6	**
C-D	-20,9	-21,6	-2,6	-3,3
D-E	-18,9	-19,1	-20,0	-19,4
D-TS(DE)	1,0	**	1,0	**
TS(DE)-E	-20,1	**	-21,0	**
E-B	-4,4	-5,2	-7,2	-7,4
C-F	-18,6	-17,7	1,0	2,4
F-G	-9,5	-10,6	-11,6	-11,3
F-TS(FG)	3,3	**	3,9	**
TS(FG)-G	-12,8	**	-15,4	**
G-C	23,2	23,7	4,7	2,1
G-Gm*	3,3	3,4	4,3	4,2
Gm-C*	23,2	20,3	0,4	-2,1

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nota: \* Etapas propostas no trabalho. \*\* Não foi calculado.

Em geral, a concordância entre ambos os tratamentos é bastante satisfatória. As variações de entalpia ( $\Delta H$ ) e de energia de Gibbs ( $\Delta G$ ) encontradas com os dois diferentes níveis de cálculo em cada etapa apresentam a mesma tendência, com uma diferença máxima de 2,4 Kcal/mol, correspondente à reação do passo A → B. Isto mostra que é possível usar o conjunto de base menor, LANL2DZ, para obter as geometrias de equilíbrio e frequências vibracionais, alcançando ainda resultados confiáveis.

O mecanismo sugerido no trabalho experimental apresenta dois ciclos (I e II). O ciclo I segue a ordem  $B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow B$ . Neste caso, o resultado líquido deste processo é a transformação do 1,2-difenil acetileno em Z-1,2-difenil eteno (com a concomitante passagem de etanol para etanal). Ou seja, para a formação do produto esperado é necessário o ciclo II, onde temos  $C \rightarrow F \rightarrow G \rightarrow C$ . Neste segundo ciclo, observa-se a transformação líquida do Z-1,2-difenil eteno para E-1,2-difenil eteno. Porém, o ciclo II somente ocorre após haver algum Z-1,2-difenil eteno no meio reacional, o qual é formado no ciclo I.

De qualquer forma, a reação geral começa com a liberação de um ligante trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) e do cloreto do complexo A, ao mesmo tempo em que ocorre a entrada do grupo etóxido, formando o complexo B, sendo esta etapa inicial altamente espontânea e levemente endotérmica. Além disto, tanto o ciclo I quanto o ciclo II apresentam uma única etapa endotérmica e não espontânea:  $B \rightarrow C$  (ciclo I) e  $G \rightarrow C$  (ciclo II). Estas duas etapas são fundamentais para explicar o desenvolvimento e a velocidade da reação por serem as etapas com maiores valores de  $\Delta G$ , sendo o valor de  $\Delta G$  do passo  $B \rightarrow C$  maior que aquele do passo  $G \rightarrow C$ .

Em adição, cálculos realizados com BB1K/LANL2DZ para investigar a SEP (superfície de energia potencial) ao longo do mecanismo (scan) confirmam nossa hipótese sobre a ausência de barreiras (ou com barreiras muito baixas) para as etapas  $C \rightarrow D$ , com a coordenação do 1,2-difenil acetileno (ciclo I), e  $C \rightarrow F$ , com a coordenação do Z-1,2-difenil eteno (ciclo II). Estes mesmos cálculos permitiram encontrar estruturas muito próximas dos TSs das etapas  $B \rightarrow C$ ,  $D \rightarrow E$  (ciclo I) e  $F \rightarrow G$  (ciclo II), que precisam ser refinadas em seguida.

Algumas hipóteses que foram investigadas durante o estudo precisam ser mencionadas aqui. A primeira delas corresponde ao caminho para a etapa inicial,  $A \rightarrow B$ . Como o impedimento estérico na estrutura A é bastante significativo, imaginamos que este processo deveria ocorrer em duas etapas,  $A \rightarrow \text{Am} \rightarrow B$ . Neste caso, primeiramente ocorre a perda de um ligante  $\text{PPh}_3$  e, em seguida, se dá a substituição de cloreto por etóxido. Por sua vez, a segunda hipótese corresponde à etapa final,  $G \rightarrow C$ . Por analogia ao que ocorre durante a entrada de 1,2-difenil acetileno e Z-1,2-difenil eteno nos ciclos reacionais, propomos a existência de uma estrutura intermediária do tipo F, na qual o rutênio estaria coordenado com o E-1,2-difenil eteno antes da saída do isômero E e da regeneração da espécie C. Desse modo, teríamos então duas etapas,  $G \rightarrow \text{Gm} \rightarrow C$ . Isto será discutido melhor adiante. Há ainda uma terceira hipótese, que está sendo analisada, na qual uma espécie intermediária entre E e B, que será chamada Em ( $E \rightarrow \text{Em} \rightarrow B$ ), seria formada durante a coordenação da espécie E com o etanol ou, alternativamente, durante a coordenação da espécie B com

o Z-1,2-difenil eteno. Nossos resultados prévios sugerem que a primeira alternativa, a coordenação da espécie E com o etanol, é significativamente mais favorecida que a segunda do ponto de vista dos valores de  $\Delta G$ . De qualquer forma, a obtenção da estrutura C parece ser o "gargalo" do mecanismo geral. Ou seja, a formação da ligação Ru-H é provavelmente o fator principal para compreender a velocidade da reação global.

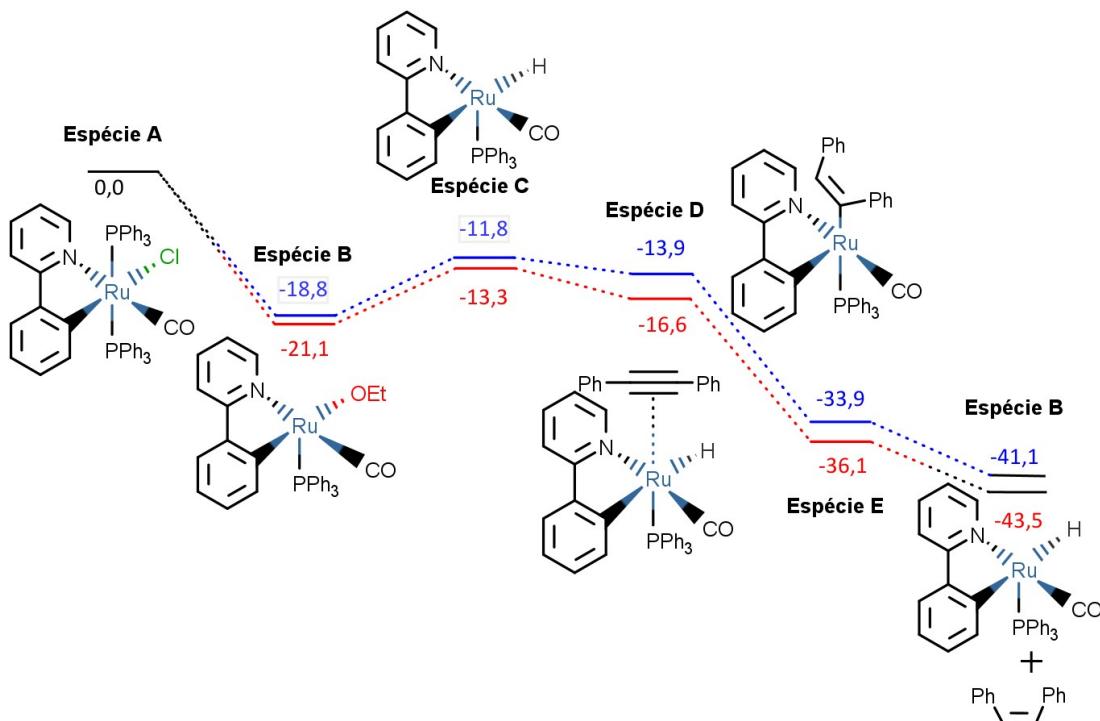
Agora vamos discutir mais sobre o ciclo I. A transferência de um hidrogênio, ligado ao carbono próximo do oxigênio no ligante etóxido, para o rutênio, B → C, deve superar uma barreira de 12,1 Kcal/mol, tornando esta a etapa com maior barreira, ou seja, a que seria a mais lenta de todo o mecanismo de reação. O processo de interação do 1,2-difenil acetíleno com o rutênio, C → D, é espontâneo e exotérmico. Além disto, o cálculo de scan sugere que esta etapa não apresenta barreira (ou, se existir, seria muito pequena). Como a ligação Ru – H parece ser fraca (o que vai ser discutido mais adiante), o hidrogênio é facilmente abstraído pelo ligante insaturado para formar uma ligação dupla no complexo E, superando uma barreira de apenas 1 Kcal/mol. Já, no passo final do ciclo I, o Z-1,2-difenil etíleno é produzido após a abstração do hidrogênio do grupo hidroxila do etanol, regenerando o complexo B. O perfil energético, Figura 6 e Tabela 1, mostra que estas duas últimas etapas são espontâneas e exotérmicas.

Por sua vez, no ciclo II, que é ilustrado na Figura 5, com seu perfil energético resumido na Figura 7, o Z-1,2-difenil etíleno formado previamente se coordena ao rutênio no complexo C, formando o complexo F, mediante um processo exotérmico e levemente não espontâneo. De maneira análoga ao que se observou na etapa C → D, o cálculo de scan mostra a ausência de barreira nesta etapa. No passo seguinte, espontâneo e exotérmico, o hidrogênio ligado ao rutênio é transferido, rompendo a ligação dupla do difenil etíleno coordenado, o que requer superar uma barreira de somente 3,9 Kcal/mol para formar uma nova ligação (C – H), provavelmente mais forte. Como mencionado antes, o passo G → C, com a formação do E-1,2-difenil etíleno, é endotérmico e não espontâneo.

Como também discutido previamente, as etapas B → C e G → C apresentam valores positivos de  $\Delta H$  e  $\Delta G$ . Porém, estas reações são favorecidas entropicamente (pois  $\Delta H > \Delta G$ ), com valores diminutos de variação de entropia,  $\Delta S$  (39,9 cal/mol.K e 56,4 cal/mol.K, respectivamente). Entretanto, isto era esperado por conta da liberação de ligantes nestes processos.

No mecanismo sugerido pelo autor do trabalho experimental (1), foi proposto que o passo A → B, que envolve a saída de dois ligantes ( $\text{PPh}_3$  e  $\text{Cl}^-$ ) e a entrada do etóxido, ocorreria em uma única etapa. Aqui, investigamos a divisão desta etapa em dois passos: a saída de um ligante  $\text{PPh}_3$ , formando o complexo Am, e, depois, uma reação do tipo  $\text{S}_{\text{N}}2$ ,

Figura 6 – Perfil da energia de Gibbs (em Kcal/mol) para o primeiro ciclo catalítico da reação de semi redução obtido usando os níveis BB1K/cc-pVDZ (vermelho) e BB1K/LANL2DZ (azul), adicionando todas as correções, começando pelo catalisador (A) até fechar o ciclo (complexo B com o produto, Z-1,2-difenil etileno)

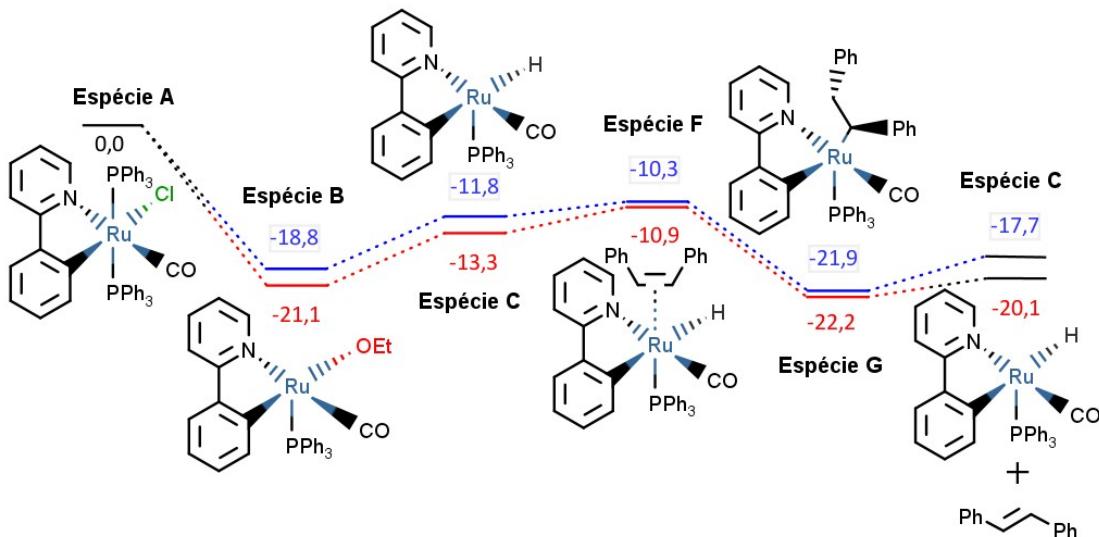


Elaborado pelo autor usando o software MarvinSketch.(102)

na qual o etóxido forma uma ligação com o rutênio enquanto o cloreto é progressivamente eliminado. Neste caso, os cálculos do tipo scan indicam que ambas as etapas ocorrem sem barreiras. Ademais, os valores de energia de Gibbs mostram que a etapa da saída da fosfina do complexo A é levemente não espontânea (entre 7,7 e 4,4 kcal/mol, Tabela 1), enquanto que a troca de ânions subsequente é exotérmica e altamente espontânea. A outra etapa que deveria ser dividida em dois passos segundo nossa análise, G → Gm → C, evidencia que a formação da espécie Gm, com E-1,2-difenil eteno coordenado, é levemente endotérmica e não espontânea, enquanto que a saída do E-1,2-difenil eteno da espécie Gm é endotérmica e com  $\Delta G$  quase nulo (ou levemente negativo).

Os resultados apresentados na Tabela 1 foram obtidas com todas as correções combinadas (solvente, dispersão e conjunto de base, sendo esta última somente aplicada para o nível BB1K/LANL2DZ). Agora vamos discutir o comportamento destas correções em cada passo do mecanismo. A Tabela 2 mostra o efeito de cada uma destas correções

Figura 7 – Perfil da energia de Gibbs (em Kcal/mol) para o segundo ciclo catalítico da reação de semi redução obtido usando os níveis BB1K/cc-pVDZ (vermelho) e BB1K/LANL2DZ (azul), começando pelo catalisador (A) até fechar o ciclo (complexo C com o produto, E-1,2-difenil etileno)



Elaborado pelo autor usando o software MarvinSketch.(102)

sobre a energia de Gibbs calculada inicialmente em nível BB1K/LANL2DZ. Assim, as correções de dispersão, que visam melhorar a descrição de forças atrativas fracas (vdW), se tornam mais importantes quando o tamanho do sistema aumenta, o que ocorre devido ao número de átomos que interagem por meio destas forças.(205, 206) Desta maneira, é natural esperar que as etapas onde se verifica um aumento do tamanho do sistema apresentem valores negativos de  $\Delta E(\text{disp})$ , enquanto que o oposto deveria ocorrer quando a espécie perde ligantes, reduzindo seu tamanho. Este comportamento esperado dos valores de  $\Delta E(\text{disp})$  está em concordância com os resultados obtidos em cada um dos passos da reação, sendo que a perda da trifenil fosfina apresenta o valor mais positivo de  $\Delta E(\text{disp})$ , por este ser o grupo mais volumoso, seguido pela saída do E-1,2-difenil eteno no passo  $\text{Gm} \rightarrow \text{C}$ , onde os anéis aromáticos interagem em maior grau com o ligante bidentado. Pelo contrário, a adição de grupos volumosos gera valores negativos de  $\Delta E(\text{disp})$ , o que pode ser observado em maior grau nos passos  $\text{C} \rightarrow \text{D}$  e  $\text{C} \rightarrow \text{F}$ . No entanto, os rearranjos que não envolvem perda ou adição de ligantes possuem valores quase nulos de  $\Delta E(\text{disp})$ , como se pode ver nos passos  $\text{D} \rightarrow \text{E}$  e  $\text{F} \rightarrow \text{G}$ .

Por sua vez, o efeito do solvente atua de maneira quase oposta ao efeito da dispersão. A adição do solvente no cálculo de energia estabiliza as espécies,(207) o que porém ocorre em magnitudes diferentes dependendo da área exposta e do potencial eletrostático em

cada região do invólucro externo da espécie sob consideração. Entretanto, nas etapas com quebra de ligações e saída de ligantes, as espécies obtidas tendem a ser mais estabilizadas, com valores negativos de  $\Delta E(\text{solv})$ , por conta de um aumento da área externa acessível ao solvente nos sistemas moleculares. Por sua vez, as etapas com adição de ligantes, diminuindo as áreas superficiais disponíveis para interação com o solvente, tendem a resultar em valores positivos de  $\Delta E(\text{solv})$ . Tal comportamento esperado é novamente visto em nossos resultados. A saída da trifenil fosfina, por ser o ligante mais volumoso, está associada com o valor mais negativo de  $\Delta E(\text{solv})$ , seguida pela saída do E-1,2-difenil eteno. No sentido contrário, a adição de grupos volumosos nos passos C → D e C → F produz valores positivos de  $\Delta E(\text{solv})$ . Novamente, do mesmo modo que foi observado com o efeito da dispersão, os rearranjos que não envolvem perda ou adição de ligantes tendem a apresentar uma variação quase nula de  $\Delta E(\text{solv})$ .

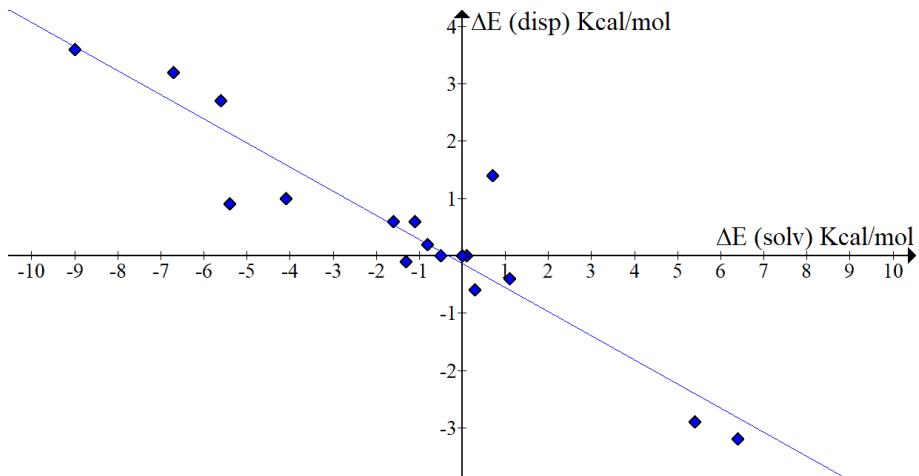
Tabela 2 – Efeito das correções de conjunto de base,  $\Delta E(\text{BS})$ , dispersão,  $\Delta E(\text{disp})$ , solvente,  $\Delta E(\text{solv})$  e total,  $\Delta E(\text{tot})$ , sobre a energia eletrônica de cada passo estudado do mecanismo (em kcal/mol).

	$\Delta E(\text{BS})$	$\Delta E(\text{disp})$	$\Delta E(\text{solv})$	$\Delta E(\text{tot})$
A-Am	1,3	3,6	-9,0	-4,1
Am-B	-5,0	-0,6	0,3	-5,4
B-TS(BC)	-11,0	-0,1	-1,3	-12,3
TS(BC)-C	-0,6	1,0	-4,1	-3,7
B-C	-11,6	0,9	-5,4	-16,0
C-D	-1,5	-2,9	5,4	1,1
D-TS(DE)	0,3	0,0	0,1	0,4
TS(DE)-E	7,4	0,1	-0,8	6,7
D-E	7,7	0,2	-0,8	7,1
E-B	0,3	1,4	0,7	2,4
C-F	0,3	-3,2	6,4	3,5
F-TS(FG)	0,5	0,0	-0,5	0,0
TS(FG)-G	4,9	0,6	-1,1	4,3
F-G	5,4	0,6	-1,6	4,4
G-Gm	-4,8	-0,4	1,1	-4,1
Gm-C	-0,7	3,2	-6,7	-4,2
G-C	-5,5	2,7	-5,6	-8,4

Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim, a Figura 8 revela um comportamento de correlação linear inversa entre a correções de dispersão e de solvente, mostrando ainda que o efeito do solvente geralmente predomina sobre aquele da dispersão.

Figura 8 – Relação entre o  $\Delta E(\text{solv})$  e o  $\Delta E(\text{disp})$

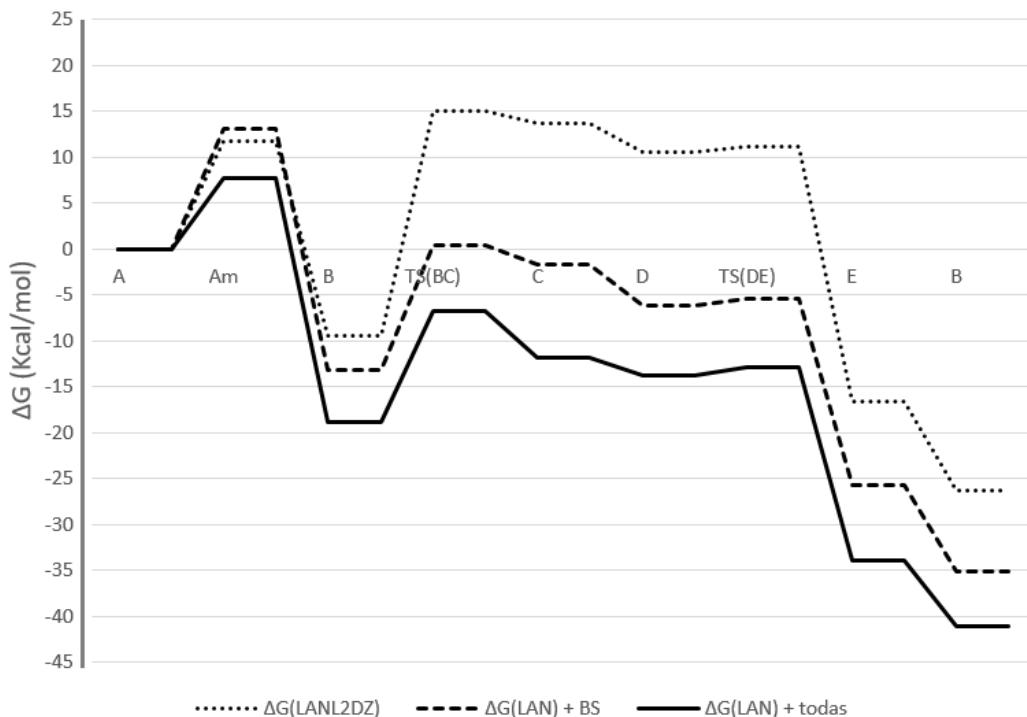


Elaborado pelo autor.

Também foi analisado o efeito das correções no gráfico das energias relativas de cada etapa, onde é ilustrado o papel da correção de conjunto de base (BS) e da combinação de todas as correções, como se pode ver na Figura 9 e na Figura 10. Como resultado da aplicação de todas as correções, a altura da barreira da etapa determinante do mecanismo ( $B \rightarrow C$ ) é reduzida em 12,3 Kcal/mol, efeito que advém em sua maioria da correção do conjunto de base (11,0 Kcal/mol). A saída do ligante  $\text{PPh}_3$  na etapa  $A \rightarrow \text{Am}$  acaba sendo um pouco mais favorecida, por 4,1 Kcal/mol, o que ocorre por conta do efeito estabilizante do solvente. Surpreendentemente, a direção da espontaneidade no passo  $C \rightarrow F$  mudou. Assim, ao incorporar todas as correções (BS + disp + solv), este processo se torna agora não espontâneo, o que é explicado pelo predominante efeito desestabilizante do solvente. De forma semelhante, a saída do E-1,2-difenil eteno,  $\text{Gm} \rightarrow \text{C}$ , que inicialmente era um processo ligeiramente não espontâneo, se torna espontâneo quando todas as correções são incluídas. Ao aplicar todas as correções, verifica-se que a ligação do alcino à espécie C, formando D, é ainda espontânea (-2,6 Kcal/mol). Por outro lado, a ligação de um alceno à espécie C, processos  $\text{C} \rightarrow \text{F}$  e  $\text{C} \rightarrow \text{Gm}$ , apresenta maiores valores de  $\Delta G$  (1,0 e -0,4 Kcal/mol). Assim, isto pode ajudar a entender a observação experimental de que o catalisador é mais ativo para alcinos que para alcenos, quase não gerando alkanos como produtos de sobre-redução (1).

Os estados de transição obtidos foram caracterizados por cálculos de frequências

Figura 9 – Efeito da adição das correções de conjunto de base (BS) e total (BS+sol+disp) sobre o perfil das energias de Gibbs (em Kcal/mol) de cálculos BB1K/LANL2DZ feitos para o primeiro ciclo catalítico



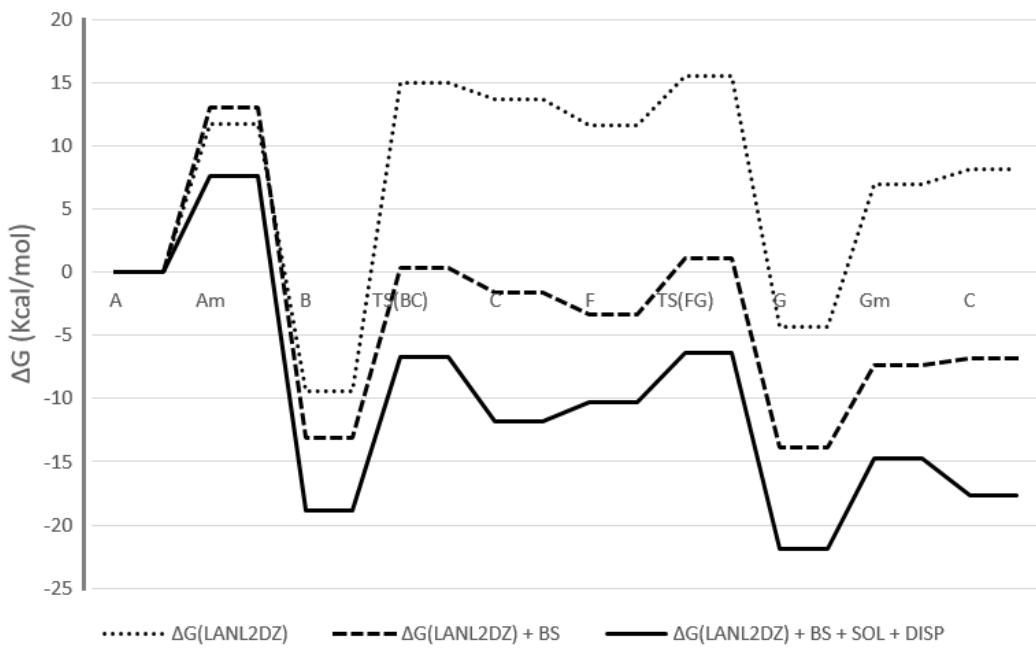
Elaborado pelo autor.

vibracionais, seguido de cálculo de IRC. As frequências dos estados de transição dos passos  $B \rightarrow C$ ,  $D \rightarrow E$  e  $F \rightarrow G$  foram  $272,5i\text{ cm}^{-1}$ ,  $539,4i\text{ cm}^{-1}$  e  $690,3i\text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

Outro efeito também estudado foi o da temperatura. A condição otimizada experimentalmente implica no uso de uma temperatura de  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Porém, foram feitos testes adicionais a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo que os resultados experimentais mostraram que tal redução de temperatura afeta o rendimento e a seletividade (44 % com razão  $E:Z = 1:49$  a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  contra >99% com razão  $E:Z > 99:1$  na condição ótima).(1)

Uma possível explicação para o efeito da temperatura estaria na presença do passo não espontâneo  $G \rightarrow G_m$ , que é seguido pela etapa espontânea  $G_m \rightarrow C$ , ou seja, de tal forma que a reação oposta,  $C \rightarrow G_m$ , é não espontânea, dificultando o processo que consumiria novamente o produto E-1,2-difenil eteno na temperatura ótima. Nossos cálculos feitos na temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$ , vide Figura 11 e Figura 12, indicam agora que o passo  $G_m \rightarrow C$  é ligeiramente não espontâneo (0,4 Kcal/mol), implicando que o passo oposto,  $C \rightarrow G_m$ , seja levemente espontâneo, possibilitando o consumo do produto E-1,2-difenil eteno na temperatura de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Desta forma, isto também levaria à uma menor concentração de

Figura 10 – Efeito da adição das correções de conjunto de base (BS) e total (BS+sol+disp) sobre o perfil das energias de Gibbs (em Kcal/mol) de cálculos BB1K/LANL2DZ feitos para o segundo ciclo catalítico



Elaborado pelo autor.

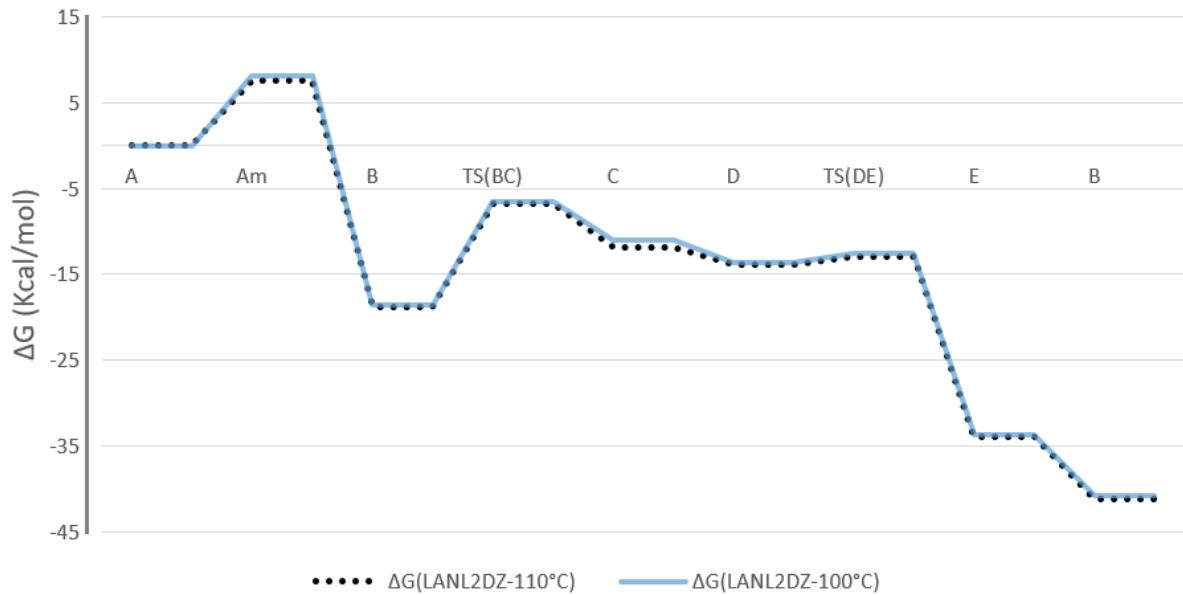
C no meio reacional, que já seria provavelmente baixa por conta da maior dificuldade das espécies B em vencer a barreira imposta pela etapa determinante numa menor temperatura. Assim, isto poderia reduzir drasticamente a quantidade de C livre para se coordenar ao alcino ou ao Z-alceno, atrasando bastante o avanço da reação global e afetando também a seletividade, que necessita de um bom andamento do ciclo I para formar o E-1,2-difenil eteno como produto majoritário no ciclo II.

Finalmente, a Figura 13 apresenta o mecanismo catalítico completo, incluindo as novas espécies propostas neste trabalho.

#### 2.4.2 Análise QTAIM dos complexos envolvidos no mecanismo de reação

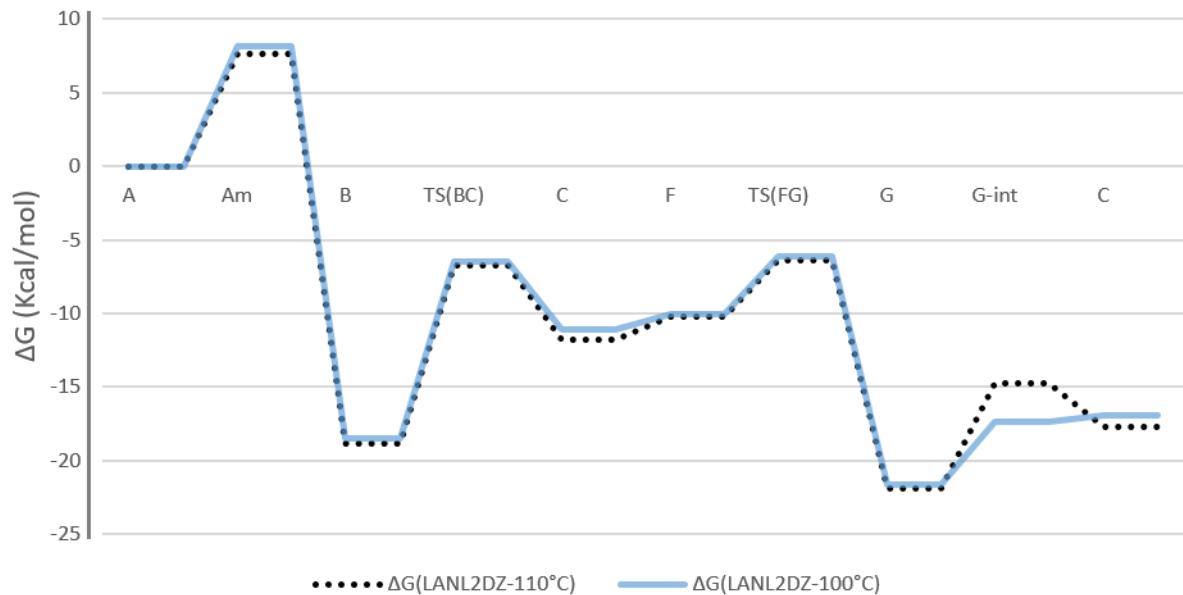
Seguindo com o formalismo QTAIM, foram usadas a densidade eletrônica e suas características nos BCPs para descrever a força e natureza de algumas ligações importantes. Geralmente, ligações predominantemente covalentes apresentam valores de  $\rho(r)$  acima de 0,2 u.a., enquanto que as interações de camadas fechadas (iônicas e outras interações fracas, como forças de Van der Waals) apresentam valores de  $\rho(r)$  abaixo de 0,1 u.a.(180) Entretanto, embora estes valores de referência sejam bastante empregados em sistemas químicos orgânicos e inorgânicos simples, o seu uso na análise de ligações químicas com

Figura 11 – Perfil da energia de Gibbs (em Kcal/mol) obtido para o primeiro ciclo catalítico em nível BB1K/LANL2DZ, com todas as correções, nas duas temperaturas estudadas (100 °C e 110 °C)



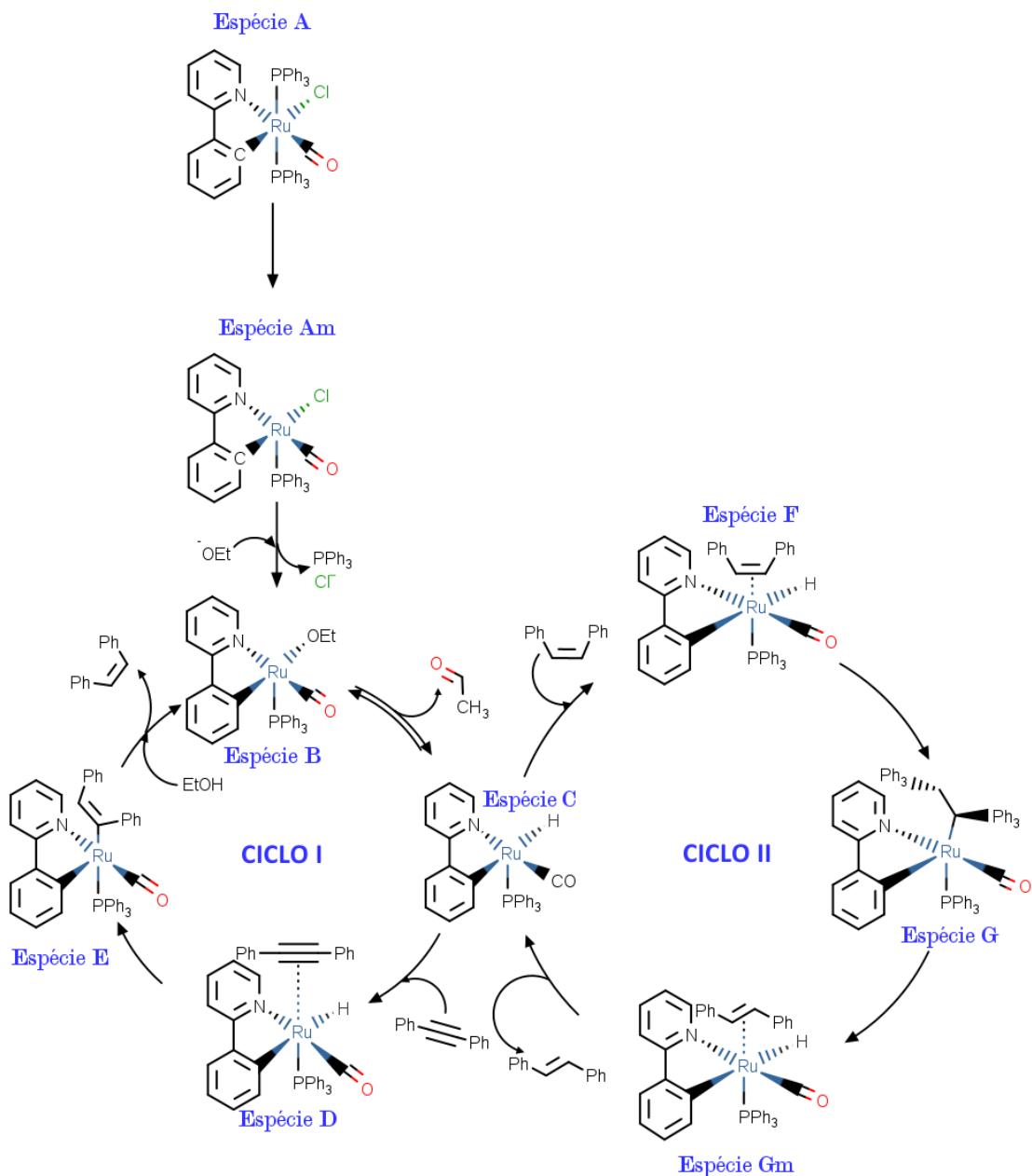
Elaborado pelo autor.

Figura 12 – Perfil da energia de Gibbs (em Kcal/mol) obtido para o segundo ciclo catalítico em nível BB1K/LANL2DZ, com todas as correções, nas duas temperaturas estudadas (100 °C e 110 °C)



Elaborado pelo autor.

Figura 13 – Mecanismo catalítico completo obtido considerando as estruturas propostas neste trabalho



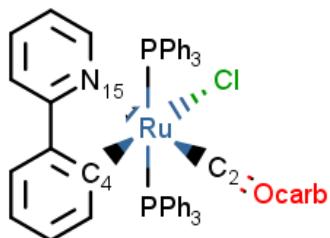
Elaborado pelo autor usando o software MarvinSketch.(102)

metais de transição é mais complicado, pois tais ligações apresentam características únicas. Por sua vez, o Laplaciano da densidade eletrônica,  $\nabla^2\rho(r)$ , também foi usado para descrever a natureza das ligações. Comumente,  $\nabla^2\rho(r) < 0$  indica que há uma concentração de carga eletrônica na região estudada, sendo que  $\nabla^2\rho(r) > 0$  aponta o contrário, uma depleção de carga eletrônica.(181, 208) Assim, um BCP com um valor altamente negativo para

$\nabla^2\rho(r)$  sugere que a ligação tem um maior caráter covalente, enquanto que o caráter iônico pode ser esperado em outros casos.(120) A elipticidade,  $\epsilon$ , que mede a anisotropia da distribuição de carga na ligação, depende dos valores da matriz Hessiana nos BCPs (curvaturas da densidade eletrônica) que estão relacionadas ao plano perpendicular à ligação ( $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ ). Sua definição,  $\epsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$ , indica aumento da anisotropia quando seus valores se afastam de zero.(182) Com relação à função de localização de elétrons (ELF), esta proporciona informação sobre a localização de pares eletrônicos em regiões do espaço, pares estes que podem ser ligantes ou não-ligantes.(183) Esta quantidade varia entre 0 e 1, sendo que, quanto mais próximo da unidade, maior a localização do par na região estudada.(209) A densidade da energia total,  $H$ , apresenta valores negativos (estabilização) nas interações covalentes e seus valores também refletem o grau de covalência.(184,185,210) Aqui, a análise da classificação das ligações em complexos organometálicos foi baseada nas propostas de Bianchi *et al.* (211) e Cortés-Guzmán e Bader(184).

Foram avaliados os BCPs das ligações com o metal central, rutênio, e de algumas outras ligações periféricas relevantes para o mecanismo. Grande parte dos BCPs avaliados apresentaram valores positivos do Laplaciano (todas as ligações com o rutênio e algumas outras, como a ligação na carbonila). Tais ligações estão especificadas na Figura 14.

Figura 14 – Ligações a serem analisadas em todas as espécies: Ru—C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>—O<sub>carb</sub>, Ru—C<sub>4</sub> e Ru—N<sub>15</sub>.



Elaborado pelo autor usando o software MarvinSketch (102)

Nos BCPs entre o rutênio e o carbono da carbonila, Ru — C<sub>2</sub>, vista na Tabela 3, a densidade eletrônica não experimenta variações significativas ao longo da reação (ao redor de 0,17 u.a.). O mesmo ocorre para os valores da densidade de energia, H (aproximadamente -0,09 u.a.),  $\nabla^2\rho(r)$  (entre 0,55 e 0,56 u.a.), ELF (cerca de 0,3) e  $\epsilon$  (menor que 0,26). Isto tudo sugere certa invariabilidade desta ligação ao longo da reação. Os valores de ELF são baixos, enquanto resultados negativos de H sugerem um certo caráter covalente. Conjuntamente, estes valores são semelhantes aos vistos em outros complexos metálicos com carbonilas.(184) Com relação às anisotropias, a elipticidade aponta que esta ligação

apresenta uma distribuição mais simétrica ao redor do seu eixo, o que é certamente consistente com ligações simples do tipo  $\sigma$ .

Tabela 3 – Densidade eletrônica ( $\rho$ ), Laplaciano da densidade eletrônica ( $\nabla^2\rho(r)$ ), densidade de energia (H), função de localização eletrônica (ELF) e elipticidade ( $\epsilon$ ) para o BCP da ligação Ru - C<sub>2</sub>(carbono da carbonila) nos complexos que participam na reação.

Complexo	$\rho$ (u.a.)	H (u.a.)	$\nabla^2\rho(r)$ (u.a.)	ELF	$\epsilon$
A	0,1684	-0,0894	0,5594	0,2928	0,0441
Am	0,1625	-0,0836	0,5574	0,2799	0,1642
B	0,1660	-0,0874	0,5493	0,2912	0,2563
C	0,1675	-0,0883	0,5632	0,2892	0,0601
D	0,1691	-0,0904	0,5379	0,3037	0,1403
E	0,1682	-0,0896	0,5408	0,3002	0,1253
F	0,1695	-0,0904	0,5619	0,2943	0,0784
G	0,1703	-0,0914	0,5580	0,2976	0,0492
Gm	0,1685	-0,0892	0,5685	0,2896	0,0445

Fonte: Elaborada pelo autor.

Do mesmo modo, para o BCP da ligação carbonila (C<sub>2</sub>—O<sub>carb</sub>), na Tabela 4, a densidade eletrônica significativa (aproximadamente 0,46 u.a.), os valores bastante negativos de H (ao redor de -0,75 u.a.), os resultados positivos para  $\nabla^2\rho(r)$  (entre 1,43 e 1,55 u.a.) e moderados para a ELF (0,33) novamente são quase constantes em todos os sistemas. Esta ligação é bastante simétrica em relação ao seu eixo, como esperado. Considerando as cargas atômicas opostas encontradas para estes átomos, o que será discutido depois, tudo isto é característico de uma ligação covalente polar, com um certo grau iônico.

O BCP da ligação Ru—C<sub>4</sub> (do carbono pertencente ao ligante bidentado), na Tabela 5, apresenta ligeiras variações de um grupo de estruturas para outro. Aparentemente, o caráter covalente é um pouco mais forte nos complexos A, Am, B, E e G, com valores maiores de  $\rho(r)$  (0,14 - 0,15 u.a.), menores de  $\nabla^2\rho(r)$  (0,12 - 0,16 u.a.), mais negativos de H (entre -0,07 e -0,08 u.a.) e mais significativos de ELF (0,48 - 0,55) do que aqueles vistos nas estruturas C, D, F e Gm [ $\rho(r) = 0,11 - 0,12$  u.a.; H = -0,05 u.a.;  $\nabla^2\rho(r) = 0,17 - 0,20$  u.a. e ELF = 0,39 - 0,43]. Em comum, os complexos C, D, F e Gm apresentam a ligação Ru-H. Adicionalmente, os complexos D, F e Gm apresentam uma ligação Ru - C mais simétrica ao redor do seu eixo. Possivelmente, algum grau de ligação  $\pi$  pode estar

Tabela 4 – Densidade eletrônica ( $\rho$ ), Laplaciano da densidade eletrônica ( $\nabla^2\rho(r)$ ), densidade de energia (H), função de localização eletrônica (ELF) e elipticidade ( $\epsilon$ ) para o BCP da ligação C-O da carbonila  $C_2 - O_{\text{carb}}$  nos complexos que participam na reação.

Complexo	$\rho$ (u.a.)	H (u.a.)	$\nabla^2\rho(r)$ (u.a.)	ELF	$\epsilon$
A	0,4573	-0,7553	1,4523	0,3268	0,0041
Am	0,4618	-0,7610	1,5484	0,3226	0,0008
B	0,4569	-0,7527	1,4698	0,3256	0,0020
C	0,4560	-0,7516	1,4555	0,3260	0,0013
D	0,4587	-0,7570	1,4848	0,3253	0,0027
E	0,4568	-0,7532	1,4607	0,3261	0,0024
F	0,4571	-0,7542	1,4619	0,3260	0,0011
G	0,4559	-0,7529	1,4319	0,3276	0,0011
Gm	0,4583	-0,7568	1,4740	0,3258	0,0014

Fonte: Elaborada pelo autor.

presentes nas ligações Ru-C das outras estruturas (A, Am, B, C, E e G).

As características do BCP das ligações Ru — N<sub>15</sub>, na Tabela 6, variam pouco ao longo da reação, com descritores geralmente semelhantes aos encontrados para a ligação Ru-C deste mesmo ligante bidentado (Tabela 5). Neste caso, comparando com Ru-C, a ligação Ru-N apresenta densidades um pouco mais baixas (0,08 - 0,09 u.a.), valores menos negativos de H (-0,01 u.a.),  $\nabla^2\rho(r)$  mais positivo (0,37 - 0,42 u.a.) e menores ELF's (0,13 - 0,16), sugerindo um menor caráter covalente. Entretanto, a ligação Ru-N deve ter um caráter iônico considerável, por conta das cargas opostas significantes encontradas para este par, discutidas depois. Os respectivos valores de  $\epsilon$  também não mudam muito durante a reação (0,08 - 0,21), sendo menores nos complexos C e E.

Os BCPs das ligações Ru — PPh<sub>3</sub>, discutidos na Tabela 7, apresentam valores baixos de densidade (0,08 - 0,12 u.a.), com H próximo de zero (entre -0,06 e -0,02 u.a.), resultados de ELF moderados (0,24 - 0,49) e valores pequenos de  $\nabla^2\rho(r)$  (0,10 - 0,19 u.a.), sugerindo uma ligação fraca com algum caráter covalente. A elipticidade varia de 0,12 a 0,28, sendo maior nas estruturas D, E e G, sem uma explicação clara aparente para este comportamento.

No complexo Am (Figura 15), conforme visto na Tabela 8, a ligação Ru-Cl apresenta valores quase nulos de  $\rho(r)$  (0,08 u.a.), H (-0,02 u.a.) e ELF (0,24), juntamente com  $\nabla^2\rho(r)$

Tabela 5 – Densidade eletrônica ( $\rho$ ), Laplaciano da densidade eletrônica ( $\nabla^2\rho(r)$ ), densidade de energia (H), função de localização eletrônica (ELF) e elipticidade ( $\epsilon$ ) para o BCP da ligação Ru-C<sub>4</sub> (do ligante bidentado) nos complexos que participam na reação.

Complexo	$\rho$ (u.a.)	H (u.a.)	$\nabla^2\rho(r)$ (u.a.)	ELF	$\epsilon$
A	0,1367	-0,0677	0,1621	0,4811	0,1681
Am	0,1463	-0,0770	0,1177	0,5461	0,1335
B	0,1430	-0,0738	0,1325	0,5244	0,1454
C	0,1143	-0,0478	0,1969	0,3881	0,1151
D	0,1164	-0,0497	0,1657	0,4332	0,0277
E	0,1466	-0,0768	0,1206	0,5449	0,1448
F	0,1166	-0,0498	0,1765	0,4198	0,0430
G	0,1405	-0,0709	0,1416	0,5128	0,1124
Gm	0,1165	-0,0497	0,1783	0,4175	0,0274

Fonte: Elaborada pelo autor.

positivo (0,23 u.a.) e elipticidade um tanto moderada (0,44). Neste caso, tal ligação é prevista como predominantemente iônica, como reforçado pelas cargas opostas obtidas para este par, a serem apresentadas depois. Os dados dos descritores são muito parecidos para as ligações Ru–Cl nas estruturas A e Am.

Ainda na Tabela 8, é possível perceber que as ligações Ru-H nas estruturas C, D, F e Gm são aparentemente fracas, mas com significativas características covalentes [ $\rho(r) = 0,12 - 0,13$  u.a.; H = -0,06 u.a. e ELF = 0,47 - 0,51]. No complexo B (Figura 15), o etóxido também está coordenado ao metal por uma ligação Ru-O com certo caráter covalente.

No início, conforme a Tabela 9, a densidade no BCP da ligação CC tripla do 1,2-difenil acetileno (entre os carbonos C<sub>8</sub> e C<sub>7</sub>) é 0,388 u.a., juntamente com  $\nabla^2\rho(r) = -0,97$  u.a., H = -0,511 u.a., ELF = 0,83 e  $\epsilon = 0,06$ . Quando este reagente interage com o composto C, originando o complexo D, de acordo com a Tabela 8, o valor de  $\rho(r)$  desta ligação (C<sub>71</sub> e C<sub>59</sub>) cai para 0,364 u.a., enquanto H fica menos negativo (-0,424 u.a.) e a elipticidade aumenta um pouco (0,16). Ao avançar para o complexo E, tal ligação CC (C<sub>71</sub> e C<sub>59</sub>) mostra  $\rho(r) = 0,331$  u.a., com H = -0,341 u.a. e  $\epsilon = 0,326$ . Como esperado, estes valores no complexo E são muito próximos daqueles para o Z-1,2-difenil etileno livre [ $\rho(r) = 0,334$  u.a., com H = -0,345 u.a. e  $\epsilon = 0,370$ ], na Tabela 9. Em outras palavras, os parâmetros topológicos da densidade eletrônica estão plenamente condizentes com a interpretação química de uma ligação CC tripla se convertendo para uma ligação dupla

Tabela 6 – Densidade eletrônica ( $\rho$ ), Laplaciano da densidade eletrônica ( $\nabla^2\rho(r)$ ), densidade de energia (H), função de localização eletrônica (ELF) e elipticidade ( $\epsilon$ ) para o BCP da ligação Ru - N<sub>15</sub> (do ligante bidentado) nos complexos que participam na reação.

Complexo	$\rho$ (u.a.)	H (u.a.)	$\nabla^2\rho(r)$ (u.a.)	ELF	$\epsilon$
A	0,0804	-0,0098	0,3857	0,1408	0,1649
Am	0,0866	-0,0126	0,4181	0,1475	0,1871
B	0,0896	-0,0144	0,4180	0,1578	0,1534
C	0,0817	-0,0100	0,3988	0,1396	0,0794
D	0,0789	-0,0089	0,3842	0,1362	0,1874
E	0,0831	-0,0107	0,4089	0,1393	0,1380
F	0,0796	-0,0092	0,3885	0,1366	0,2134
G	0,0745	-0,0073	0,3667	0,1275	0,1812
Gm	0,0761	-0,0079	0,3720	0,1316	0,2130

Fonte: Elaborada pelo autor.

no processo. Ao mesmo tempo, ao avaliar a elipticidade das interações do rutênio com os carbonos da ligação tripla do 1,2-difenil acetileno (Ru – C<sub>71</sub>), vemos que esta varia ao avançar a reação de 0,744 (complexo D) para 0,080 (complexo E), o que indica que, ao final, a ligação Ru-C se torna uma simples ligação  $\sigma$ . Além disto, a ligação CC dupla do etileno coordenado na estrutura F (entre C<sub>72</sub> e C<sub>60</sub>) apresenta  $\rho(r) = 0,294$  u.a., com H = -0,268 u.a. e  $\epsilon = 0,262$ , novamente mostrando algum enfraquecimento em relação ao Z-1,2-difenil etileno livre. Ao seguir para o composto G, a mesma ligação CC (entre C<sub>72</sub> e C<sub>60</sub>) assume agora parâmetros mais consistentes com uma ligação simples [ $\rho(r) = 0,253$  u.a., H = -0,204 u.a. e  $\epsilon = 0,024$ ]. Como esperado, ao formar o composto Gm, a ligação entre C<sub>72</sub> e C<sub>60</sub> adquire valores de seus parâmetros topológicos similares à estrutura F [ $\rho(r) = 0,297$  u.a., H = -0,274 u.a. e  $\epsilon = 0,256$ ]. Em outras palavras, estes descritores topológicos são excelentes para acompanhar o processo, estando correlacionados com a força da interação covalente investigada e descrevendo apropriadamente a assimetria da ligação em todo o processo.

Um ponto final a discutir com estes dados diz respeito à força e natureza das ligações entre estes átomos de carbono inicialmente no 1,2-difenil acetileno e o rutênio ao longo de todo o mecanismo. Segundo a Tabela 8, temos  $\rho(r) = 0,10 - 0,11$  u.a., H = -0,04 u.a. e ELF = 0,33 - 0,40 no complexo D, com  $\nabla^2\rho(r) = 0,17 - 0,20$  u.a. e elipticidades curiosamente distintas entre as duas ligações Ru-C observadas neste complexo, 0,33 e 0,74.

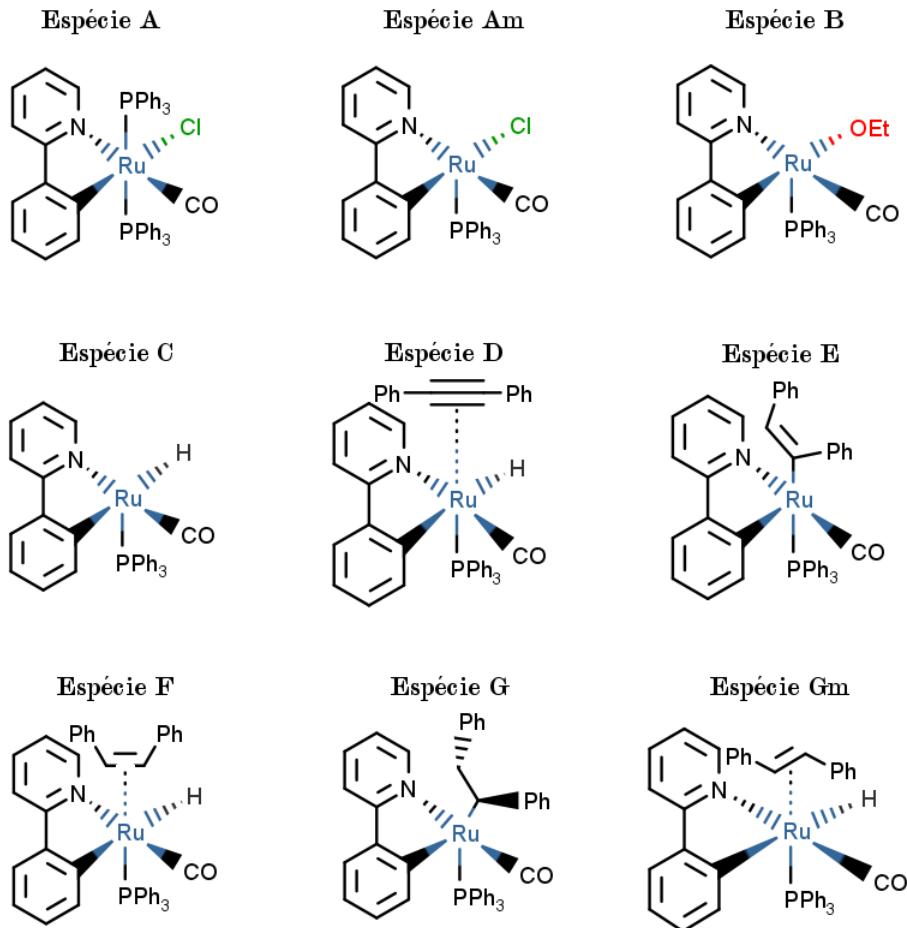
Tabela 7 – Densidade eletrônica ( $\rho$ ), Laplaciano da densidade eletrônica ( $\nabla^2\rho(r)$ ), densidade de energia (H), função de localização eletrônica (ELF) e elipticidade ( $\epsilon$ ) para o BCP da ligação Ru-P (da fosfina) nos complexos que participam na reação.

Complexo	$\rho$ (u.a.)	H (u.a.)	$\nabla^2\rho(r)$ (u.a.)	ELF	$\epsilon$
A	0,0813	-0,0265	0,1634	0,2973	0,1200
Am	0,1106	-0,0517	0,1185	0,4468	0,1158
B	0,1076	-0,0491	0,1247	0,4314	0,1356
C	0,1184	-0,0592	0,0982	0,4890	0,1583
D	0,0880	-0,0319	0,1431	0,3527	0,2524
E	0,0781	-0,0245	0,1896	0,2451	0,2769
F	0,0905	-0,0338	0,1425	0,3629	0,1596
G	0,0835	-0,0285	0,1799	0,2795	0,2652
Gm	0,0900	-0,0335	0,1386	0,3672	0,1395

Fonte: Elaborada pelo autor.

Ao seguir para o composto E, onde há uma única ligação Ru-C deste tipo, encontramos  $\rho(r) = 0,13$  u.a.,  $H = -0,06$  u.a.,  $ELF = 0,46$ ,  $\nabla^2\rho(r) = 0,16$  u.a. e  $\epsilon = 0,08$ . Então, o caráter covalente desta ligação parece se fortalecer um pouco na etapa D  $\rightarrow$  E. Por sua vez, no complexo F, onde há duas ligações Ru-C deste tipo, obtemos  $\rho(r) = 0,08 - 0,09$  u.a.,  $H = -0,03$  u.a.,  $ELF = 0,31 - 0,38$ ,  $\nabla^2\rho(r) = 0,14 - 0,16$  u.a. e elipticidades de 0,27 e 0,68. Ao avançar para o composto G, encontramos  $\rho(r) = 0,10$  u.a.,  $H = -0,04$  u.a.,  $ELF = 0,41$ ,  $\nabla^2\rho(r) = 0,14$  u.a. e  $\epsilon = 0,15$ . Outra vez, se nota um leve aumento do caráter covalente Ru-C na etapa F  $\rightarrow$  G. Ao ser formado o composto Gm, este caráter covalente entre o rutênio os carbonos C<sub>60</sub> e C<sub>72</sub> diminui um pouco, sendo estas interações muito parecidos com aquelas vistas no complexo F em termos destes descritores [ $\rho(r) = 0,09$  u.a.,  $H = -0,03$  u.a.,  $ELF = 0,34 - 0,38$ ,  $\nabla^2\rho(r) = 0,14 - 0,16$  u.a. e  $\epsilon = 0,35 - 0,62$ ]. As interações covalentes Ru-C também parecem ser um pouco mais fortes no complexo D do que nos complexos F e Gm, sugerindo que o complexo C teria mais afinidade para coordenação com acetileno do que por etileno.

Figura 15 – Espécies presentes no mecanismo de reação.



Elaborado pelo autor usando o software MarvinSketch (102)

A Tabela 10 mostra a evolução das cargas de alguns dos átomos ao longo da reação (rutênio e alguns dos vizinhos de ligantes que permanecem em todas as estruturas). Primeiramente, observa-se que o carbono e o oxigênio da carbonila, fósforo e o nitrogênio N<sub>15</sub> apresentam cargas praticamente invariantes em todos os complexos (entre 1,05 e 1,09 *e*, entre -1,27 e -1,25 *e*, entre 1,93 e 2,02 *e* e entre -1,36 e -1,34 *e*, respectivamente). No entanto, o carbono C<sub>4</sub> (do ligante bidentado) exibe cargas um pouco mais negativas quando existe uma ligação Ru – H em posição *trans* (entre -0,18 e -0,21 *e* contra valores entre -0,17 e -0,12 *e*). A carga do rutênio parece não ser muito afetada pela saída do PPh<sub>3</sub>. Porém, seu valor atinge um máximo na estrutura com ligante etóxido, B (0,86 *e*). Na sequência, a carga do rutênio também é um pouco maior nas estruturas com coordenação de ligações insaturadas (D, F e Gm) que nas demais (A, Am, C, E e G). Por sua vez, os ligantes bidentado, PPh<sub>3</sub> e carbonila exibem ligeiras variações da carga. Porém, as cargas destes

três ligantes são menos negativas na estrutura Am, em acordo com a quase invariância da carga do rutênio na saída de uma tri-fenilfosfina. Além disto, o ligante bidentado assume carga mínima na estrutura C, onde temos a formação da primeira ligação Ru – H em posição *trans*. Finalmente, interações com importante contribuição iônica são esperadas nas ligações Ru-N<sub>15</sub> por conta dos significativos valores de carga com sinais contrários destes dois átomos.

Por sua vez, a Tabela 11 mostra valores de carga QTAIM obtidos para alguns outros átomos relevantes para a discussão do mecanismo. O cloro presente nos complexos A e Am, com Ru(II), apresenta cargas negativas de -0,64 e -0,69 e respectivamente, reforçando a predominância do caráter iônico na sua interação com o rutênio. De especial atenção é a significativa carga negativa do hidrogênio diretamente ligado ao rutênio nos complexos C, D, F e Gm (H<sub>58</sub>), que varia entre -0,35 e -0,24 e, sendo mínima na estrutura C. Como ocorre um processo de redução ao passar de B para C, concomitante à oxidação de etanol para etanal nesta etapa, é interessante perceber que uma fração significativa de carga eletrônica em C se concentra neste hidrogênio. Isto pode ter relação com o fato da formação da estrutura C aparentemente estar envolvida na etapa determinante da velocidade do processo global, o que seria causado por uma certa instabilidade gerada pelo estabelecimento desta ligação Ru-H. Assim, os valores mais negativos de carga assumidos por este hidrogênio e pelo carbono C<sub>4</sub> (do ligante bidentado) na estrutura C, que estão em um arranjo *trans*, seriam a origem da desestabilização desta estrutura.

Os átomos de carbono da ligação CC tripla inicialmente presente no reagente, 1,2-difenil acetileno, vão ser analisados agora. A Tabela 11 ilustra que estes átomos tem carga negativa no 1,2-difenil acetileno livre, -0,20 e. Ao se ligar ao complexo C, formando D, um destes átomos (C<sub>59</sub>) perde um pouco de carga eletrônica, ficando com -0,18 e, enquanto o outro (C<sub>71</sub>) recebe alguma carga eletrônica, ficando com -0,22 e. Prosseguindo para o composto E, C<sub>59</sub> perde ainda mais carga eletrônica, ficando com um valor quase nulo, enquanto C<sub>71</sub>, carbono ligado ao rutênio, recebe um pouco mais desta carga, alcançando um valor de -0,26 e. Finalmente, as cargas destes carbonos se anulam no produto do ciclo I, o Z-1,2-difenil etileno. Considerando o ciclo II, nota-se que durante a coordenação do Z-1,2-difenil etileno ao complexo C, produzindo F, ambos estes carbonos analisados recebem alguma carga eletrônica, ficando com valores de carga entre -0,07 e -0,06 e. Por sua vez, ao chegar a G, enquanto um dos carbonos fica quase inalterado, o outro (aquele que não está mais ligado ao rutênio) perde carga eletrônica, ficando com 0,11 e. Então, a transferência de um hidrogênio para o rutênio, produzindo Gm, causa uma variação das cargas nestes carbonos, fornecendo agora valores semelhantes aos encontrados no complexo F. Finalmente, no produto do ciclo II, o E-1,2-difenil etileno, ambos os carbonos ficam

novamente com cargas quase nulas. Desta forma, há uma grande variação quantitativa e qualitativa destas cargas ao longo do mecanismo, o que não causa surpresa por conta dos processos de oxirredução que estes compostos sofrem ao longo do mecanismo da reação global.

A última análise a ser discutida aqui diz respeito aos mapas de ELF e do Laplaciano da densidade eletrônica no plano que envolve o rutênio e o ligante bidentado, que são ilustrados nas figuras do Apêndice A. Essencialmente, estes mapas indicam que em todas as interações de ligantes neste plano com o rutênio apresentam características de interações de camada fechada.(212) Então, os mapas evidenciam a presença de pares eletrônicos localizados mais próximos dos ligantes (para carbonila e o ligante bidentado) ou nos próprios ligantes (no caso do cloreto e do hidrogênio). Em outras palavras, a significativa quantidade de carga negativa do hidrogênio das ligações Ru–H em conjunto com estes mapas sugerem fortemente que temos um hidreto interagindo com o rutênio. Então, deve haver sim algum caráter iônico importante nesta ligação Ru–H.

Tabela 8 – Densidade eletrônica ( $\rho$ ), densidade de energia (H), Laplaciano da densidade eletrônica ( $\nabla^2\rho(r)$ ), função de localização eletrônica (ELF) e elipticidade ( $\epsilon$ ) em alguns pontos críticos de ligação (BCPs) para as moléculas envolvidas no mecanismo de reação.

Complexo	Átomos conetados		$\rho$ (u.a.)	H (u.a.)	$\nabla^2\rho(r)$ (u.a.)	ELF	$\epsilon$
A	P	Ru	0,0860	-0,0302	0,1532	0,3301	0,0753
	Cl	Ru	0,0537	-0,0061	0,2012	0,1315	0,1602
Am	Cl	Ru	0,0805	-0,0193	0,2272	0,2422	0,4466
B	Ru	O <sub>58</sub>	0,1229	-0,0259	0,5934	0,2003	0,2479
	O <sub>58</sub>	C <sub>59</sub>	0,2704	-0,3976	-0,5138	0,5926	0,0088
	C <sub>59</sub>	H <sub>61</sub>	0,2745	-0,2857	-0,9686	0,9832	0,0409
C	H <sub>58</sub>	Ru	0,1228	-0,0570	0,1407	0,4716	0,0474
D	Ru	C <sub>71</sub>	0,1003	-0,0367	0,2040	0,3346	0,7444
	Ru	C <sub>59</sub>	0,1071	-0,0428	0,1702	0,3976	0,3314
	C <sub>71</sub>	C <sub>59</sub>	0,3641	-0,4243	-0,9080	0,8795	0,1589
	Ru	H <sub>58</sub>	0,1288	-0,0643	0,1112	0,5115	0,1335
E	Ru	C <sub>71</sub>	0,1262	-0,0595	0,1591	0,4575	0,0799
	C <sub>71</sub>	C <sub>59</sub>	0,3311	-0,3406	-0,8306	0,9214	0,3257
F	Ru	C <sub>72</sub>	0,0813	-0,0248	0,1599	0,3135	0,6845
	Ru	C <sub>60</sub>	0,0885	-0,0305	0,1371	0,3770	0,2672
	C <sub>72</sub>	C <sub>60</sub>	0,2935	-0,2684	-0,6721	0,9321	0,2621
	Ru	H <sub>58</sub>	0,1232	-0,0584	0,1291	0,4829	0,1056
G	Ru	C <sub>72</sub>	0,1027	-0,0412	0,1431	0,4142	0,1487
	H <sub>58</sub>	C <sub>60</sub>	0,2712	-0,2839	-0,9477	0,9797	0,0204
	C <sub>72</sub>	C <sub>60</sub>	0,2531	-0,2036	-0,5646	0,9559	0,0236
Gm	Ru	C <sub>72</sub>	0,0876	-0,0293	0,1611	0,3369	0,6239
	Ru	C <sub>60</sub>	0,0928	-0,0334	0,1432	0,3833	0,3538
	C <sub>72</sub>	C <sub>60</sub>	0,2967	-0,2736	-0,6873	0,9327	0,2563
	Ru	H <sub>58</sub>	0,1248	-0,0599	0,1253	0,4900	0,1203

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 9 – Densidade eletrônica ( $\rho$ ), densidade de energia (H), elipticidade ( $\epsilon$ ), função de localização de elétrons (ELF) e Laplaciano da densidade eletrônica ( $\nabla^2\rho(r)$ ) em alguns pontos críticos de ligação (BCPs) para as moléculas envolvidas no mecanismo de reação.

	conetados		$\rho$ (u.a.)	H (u.a.)	$\nabla^2\rho(r)$ (u.a.)	ELF	$\epsilon$
Z-1,2-difenil etileno	C <sub>8</sub>	C <sub>7</sub>	0,3341	-0,3450	-0,8517	0,9244	0,3704
	C <sub>8</sub>	H <sub>16</sub>	0,2789	-0,2987	-1,0276	0,9852	0,0200
	C <sub>7</sub>	H <sub>16</sub>	0,2789	-0,2987	-1,0276	0,9852	0,0200
1,2-difenil acetileno	C <sub>8</sub>	C <sub>7</sub>	0,3877	-0,5108	-0,9692	0,8293	0,0604
E-1,2-difenil etileno	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	0,3363	-0,3484	-0,8698	0,9270	0,3414
	C <sub>8</sub>	H <sub>22</sub>	0,2796	-0,2997	-1,0304	0,9852	0,0150
	H <sub>20</sub>	C <sub>7</sub>	0,2796	-0,2997	-1,0304	0,9852	0,0150
Acetaldeído	O <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	0,4116	-0,684	0,8960	0,3412	0,0458

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 10 – Cargas atômicas obtidas mediante a análise QTAIM para o rutênio, alguns dos átomos vizinhos e para os ligantes bidentado, tri-fenilfosfina (PPh<sub>3</sub>) e carbonila (CO), que se mantém ligados ao metal em todos os casos (em  $e$ ).

	Ru	C <sub>2</sub>	O <sub>carb</sub>	C <sub>4</sub>	N <sub>15</sub>	P (PPh <sub>3</sub> )	PPh <sub>3</sub>	Bidentado	Carbonila
A	0,76	1,05	-1,26	-0,15	-1,35	1,93	-0,67	-0,28	-0,21
Am	0,75	1,09	-1,25	-0,14	-1,36	2,00	-0,59	-0,21	-0,16
B	0,86	1,05	-1,26	-0,16	-1,35	1,98	-0,64	-0,25	-0,21
C	0,69	1,05	-1,26	-0,21	-1,35	2,02	-0,59	-0,37	-0,22
D	0,82	1,09	-1,27	-0,18	-1,34	1,93	-0,67	-0,31	-0,18
E	0,77	1,07	-1,26	-0,17	-1,35	1,97	-0,66	-0,34	-0,19
F	0,78	1,07	-1,26	-0,18	-1,35	1,95	-0,66	-0,32	-0,20
G	0,72	1,05	-1,27	-0,12	-1,34	1,90	-0,74	-0,28	-0,22
Gm	0,79	1,08	-1,27	-0,18	-1,35	1,95	-0,66	-0,33	-0,19

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 11 – Cargas atômicas obtidas mediante a análise QTAIM para o rutênio e para alguns dos átomos vizinhos (em  $e$ ).

Espécie	Átomos envolvidos no mecanismo de reação					
	A				Cl	P
					-0,69	0,93
Am					Cl	
					-0,64	
B	H <sub>61</sub>			O <sub>58</sub>	C <sub>59</sub>	
	-0,06			-1,13	0,68	
C	H <sub>58</sub>					
	-0,35					
D	H <sub>58</sub>	C <sub>71</sub>	C <sub>59</sub>			
	-0,24	-0,22	-0,18			
E	H <sub>58</sub>	C <sub>71</sub>	C <sub>59</sub>			
	-0,03	-0,26	-0,01			
Z-Isômero	H <sub>16</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	H <sub>15</sub>		
	-0,00	0,00	0,00	-0,00		
Aldeído				O <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	
				-1,17	1,15	
F	H <sub>59</sub>	C <sub>72</sub>	C <sub>60</sub>	H <sub>58</sub>	H <sub>84</sub>	
	0,01	-0,07	-0,06	-0,28	-0,01	
G	H <sub>59</sub>	C <sub>72</sub>	C <sub>60</sub>	H <sub>58</sub>	H <sub>84</sub>	
	-0,00	-0,10	0,11	-0,03	-0,03	
Gm	H <sub>59</sub>	C <sub>72</sub>	C <sub>60</sub>	H <sub>58</sub>	H <sub>84</sub>	
	0,00	-0,07	-0,05	-0,28	0,00	
E-Isômero		C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	H <sub>22</sub>	H <sub>20</sub>	
		0,01	0,01	-0,02	-0,02	
Difenil		C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>			
		-0,20	-0,20			

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nota: A linha divisora separa os átomos que não podem ser apresentados como equivalentes, pois não podem ser rastreados em todo o mecanismo de reação.

### 3 CONCLUSÃO

Neste estudo teórico foi avaliada a semi-redução do 1,2-difenil acetíleno usando o  $\{(C_5H_4N)(C_6H_4)\}RuCl(CO)(PPh_3)_2$  como catalisador, o que foi realizado com os níveis BB1K/cc-pVDZ(-PP) e BB1K/LANL2DZ para avaliar a espontaneidade das reações (variações da energia de Gibbs) e obter informações sobre a velocidade das etapas (via as barreiras reacionais).

Os resultados obtidos indicam a possível existência de dois intermediários que não foram considerados no mecanismo inicialmente proposto pelos pesquisadores que investigaram a reação global experimentalmente.(1) Um destes intermediários, Am, soluciona o problema do grande impedimento estérico existente na estrutura inicial do catalisador inicial, A. O outro, Gm, ajuda a explicar as variações de rendimento e seletividade observadas experimentalmente durante uma variação de temperatura.(1) Além disto, verificou-se que a etapa  $B \rightarrow C$  deve ser a etapa determinante da reação global. Embora nem todos os estados de transição tenham sido encontrados, foram determinados os mais importantes, especialmente aquele que deve estar associado com a etapa determinante da reação global.

As correções de efeitos de dispersão, solvente e de conjunto de base são importantes para o estudo termodinâmico e cinético do mecanismo de reação. Embora haja algum cancelamento entre as correções de dispersão e de solvente, a contribuição do solvente é geralmente predominante. Um fato fundamental observado na inclusão destas correções foi a redução da altura da barreira para a etapa determinante, que reforça a viabilidade da proposta de mecanismo aqui investigada.

Os descritores obtidos via análise QTAIM indicam que é possível traçar o andamento do processo de uma forma muito detalhada, provendo um retrato que descreve adequadamente as transformações químicas de cada etapa. Então, o fato da etapa elementar  $B \rightarrow C$  constituir a etapa determinante parece estar associado com o processo de óxido-redução que ocorre nesta passagem, com uma significativa concentração de carga negativa sobre o hidrogênio diretamente ligado ao rutênio na estrutura C. Este hidrogênio, que se comporta como um ligante hidreto ao interagir com o rutênio, parece desestabilizar a estrutura C via uma interação *trans* com o carbono do ligante bidentado (NC), que assume uma carga mais negativa também na estrutura C. Suportando esta afirmação, foi demonstrado que a formação desta ligação Ru–H tende a desestabilizar a ligação Ru–C com o ligante bidentado (NC).

## REFERÊNCIAS

- 1 GONG, D.; HU, B.; YANG, W.; KONG, D.; XIA, H.; CHEN, D. A bidentate ru (ii)-nc complex as a catalyst for semihydrogenation of alkynes to (e)-alkenes with ethanol. **Organometallics**, Washington, v. 39, n. 6, p. 862–869, 2020.
- 2 BELCHER, J.; MCLEAN, K. J.; MATTHEWS, S.; WOODWARD, L. S.; FISHER, K.; RIGBY, S. E.; NELSON, D. R.; POTTS, D.; BAYNHAM, M. T.; PARKER, D. A.; LEYS, D.; MUNRO, A. Structure and biochemical properties of the alkene producing cytochrome p450 oletje (cyp152l1) from the jeotgalicoccus sp. 8456 bacterium. **Journal of Biological Chemistry**, Bethesda, v. 289, n. 10, p. 6535–6550, 2014.
- 3 ENSIGN, S. A. Microbial metabolism of aliphatic alkenes. **Biochemistry**, Washington, v. 40, n. 20, p. 5845–5853, 2001.
- 4 SCHNEIDER, W.; AXEN, U.; LINCOLN, F.; PIKE, J.; THOMPSON, J. The total synthesis of prostaglandins. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 90, n. 21, p. 5895–5896, 1968.
- 5 RIBEIRO, B. D.; BARRETO, D. W.; COELHO, M. A. Z. Technological aspects of  $\beta$ -carotene production. **Food and Bioprocess Technology**, New York, v. 4, n. 5, p. 693–701, 2011.
- 6 SPYCHALLA, J. P.; KINNEY, A. J.; JOHN, B. Identification of an animal  $\omega$ -3 fatty acid desaturase by heterologous expression in arabidopsis. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Acad Sciences, Washington, v. 94, n. 4, p. 1142–1147, 1997.
- 7 SIMPSON, S.; MOSTYN, A.; RUTLAND, C. S. Fatty acids in veterinary medicine and research. In: CATALA, A (ed). **Fatty Acids**, IntechOpen., 2017. p. 178–197.
- 8 CARLSON, D. A.; DOOLITTLE, R. E.; BEROZA, M.; ROGOFF, W. M.; GRETZ, G. H. Muscalure and related compounds. i. response of houseflies in olfactometer and pseudofly tests. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 22, n. 2, p. 194–197, 1974.
- 9 CAPUTO, R.; PALUMBO, G.; PEDATELLA, S. Diastereoselective desulfurization of 5, 6-dihydro-1, 4-dithiins. synthesis of muscalure from musca domestica l. **Tetrahedron**, Oxford, v. 50, n. 24, p. 7265–7268, 1994.
- 10 HIGUERA-CIAPARA, I.; FELIX-VALENZUELA, L.; GOYCOOLEA, F. Astaxanthin: a review of its chemistry and applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Philadelphia, v. 46, n. 2, p. 185–196, 2006.
- 11 AMBATI, R. R.; PHANG, S. M.; RAVI, S.; ASWATHANARAYANA, R. G. Astaxanthin: Sources, extraction, stability, biological activities and its commercial applications—a review. **Marine Drugs**, Basel, v. 12, n. 1, p. 128–152, 2014.

- 12 FOX, D. L.; SMITH, V. E.; WOLFSON, A. A. Carotenoid selectivity in blood and feathers of lesser (african), chilean and greater (european) flamingos. **Comparative Biochemistry and Physiology**, New York, v. 23, n. 1, p. 225–232, 1967.
- 13 CHIALE, M. C.; RENDÓN, M. A.; LABAUDE, S.; DEVILLE, A.-S.; GARRIDO-FERNÁNDEZ, J.; PÉREZ-GÁLVEZ, A.; GARRIDO, A.; RENDÓN-MARTOS, M.; BÉCHET, A.; AMAT, J. A. The color of greater flamingo feathers fades when no cosmetics are applied. **Ecology and Evolution**, Hoboken, v. 11, n. 20, p. 13773–13779, 2021.
- 14 STAHL, W.; SIES, H. Lycopene: a biologically important carotenoid for humans? **Archives of Biochemistry and Biophysics**, San Diego, v. 336, n. 1, p. 1–9, 1996.
- 15 CLINTON, S. K. Lycopene: chemistry, biology, and implications for human health and disease. **Nutrition Reviews**, Lawrence, v. 56, n. 2, p. 35–51, 1998.
- 16 SAJILATA, M.; SINGHAL, R.; KAMAT, M. The carotenoid pigment zeaxanthin—a review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, Hoboken, v. 7, n. 1, p. 29–49, 2008.
- 17 DEMMIG-ADAMS, B. Carotenoids and photoprotection in plants: a role for the xanthophyll zeaxanthin. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics**, Amsterdam, v. 1020, n. 1, p. 1–24, 1990.
- 18 THOMAS, A.; BESSIÈRE, Y. Limonene. **Natural Product Reports**, Cambridge, v. 6, n. 3, p. 291–309, 1989.
- 19 CIRIMINNA, R.; LOMELI-RODRIGUEZ, M.; CARA, P. D.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; PAGLIARO, M. Limonene: a versatile chemical of the bioeconomy. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 50, n. 97, p. 15288–15296, 2014.
- 20 SINGH, H. P.; BATISH, D. R.; KAUR, S.; ARORA, K.; KOHLI, R. K.  $\alpha$ -pinene inhibits growth and induces oxidative stress in roots. **Annals of Botany**, Oxford, v. 98, n. 6, p. 1261–1269, 2006.
- 21 URIBE, S.; RAMIREZ, J.; PEÑA, A. Effects of beta-pinene on yeast membrane functions. **Journal of bacteriology**, Washington, v. 161, n. 3, p. 1195–1200, 1985.
- 22 FENG, Y. X.; WANG, Y.; CHEN, Z.-Y.; GUO, S.-S.; YOU, C. X.; DU, S. S. Efficacy of bornyl acetate and camphene from valeriana officinalis essential oil against two storage insects. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 26, n. 16, p. 16157–16165, 2019.
- 23 GIROLA, N.; FIGUEIREDO, C. R.; FARIA, C. F.; AZEVEDO, R. A.; FERREIRA, A. K.; TEIXEIRA, S. F.; CAPELLO, T. M.; MARTINS, E. G.; MATSUO, A. L.; TRAVASSOS, L. R.; LAGO, J. H. G. Camphene isolated from essential oil of piper cernuum (piperaceae) induces intrinsic apoptosis in melanoma cells and displays antitumor activity in vivo. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, San Diego, v. 467, n. 4, p. 928–934, 2015.

- 24 CAMARA, B. Carotene synthesis in capsicum chromoplasts. In: **Methods in Enzymology**. New York: Academic Press, 1985. v. 110, p. 244–253.
- 25 TOMES, M. L. Temperature inhibition of carotene synthesis in tomato. **Botanical Gazette**, Chicago, v. 124, n. 3, p. 180–185, 1963.
- 26 MOISE, A. R.; DOMÍNGUEZ, M.; ALVAREZ, S.; ALVAREZ, R.; SCHUPP, M.; CRISTANCHO, A. G.; KISER, P. D.; LERA, A. R. de; LAZAR, M. A.; PALCZEWSKI, K. Stereospecificity of retinol saturase: absolute configuration, synthesis, and biological evaluation of dihydroretinoids. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 130, n. 4, p. 1154–1155, 2008.
- 27 ZHU, G. D.; OKAMURA, W. H. Synthesis of vitamin d (calciferol). **Chemical Reviews**, Washington, v. 95, n. 6, p. 1877–1952, 1995.
- 28 SUHARA, Y.; MURAKAMI, A.; KAMAO, M.; MIMATSU, S.; NAKAGAWA, K.; TSUGAWA, N.; OKANO, T. Efficient synthesis and biological evaluation of  $\omega$ -oxygenated analogues of vitamin k2: Study of modification and structure–activity relationship of vitamin k2 metabolites. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, Oxford, v. 17, n. 6, p. 1622–1625, 2007.
- 29 ROBLES, O.; SERNA-SALDÍVAR, S. O.; GUTIÉRREZ-URIIBE, J. A.; ROMO, D. Cyclopropanations of olefin-containing natural products for simultaneous arming and structure activity studies. **Organic Letters**, Washington, v. 14, n. 6, p. 1394–1397, 2012.
- 30 WILSON, M. R.; TAYLOR, R. E. Strained alkenes in natural product synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 52, n. 15, p. 4078–4087, 2013.
- 31 SEMMELHACK, M.; TOMODA, S.; HURST, K. Synthesis of (.-.-)-illudol. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 102, n. 25, p. 7567–7568, 1980.
- 32 MATSUMOTO, T.; MIYANO, K.; KAGAWA, S.; YÚ, S.; OGAWA, J.-i.; ICHIHARA, A. Total synthesis of dl-illudol. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v. 12, n. 38, p. 3521–3524, 1971.
- 33 HADJIPAVLOU-LITINA, D.; MAGOULAS, G. E.; KROKIDIS, M.; PAPAIOANNOU, D. Syntheses and evaluation of the antioxidant activity of acitretin analogs with amide bond (s) in the polyene spacer. **European Journal of Medicinal Chemistry**, Issy-Les-Moulineaux, v. 45, n. 1, p. 298–310, 2010.
- 34 ABONIA, R.; GARAY, A.; CASTILLO, J. C.; INSUASTY, B.; QUIROGA, J.; NOGUERAS, M.; COBO, J.; BUTASSI, E.; ZACCHINO, S. Design of two alternative routes for the synthesis of naftifine and analogues as potential antifungal agents. **Molecules**, Basel, v. 23, n. 3, p. 520, 2018.
- 35 SALMAN, M.; KAUL, V. K.; BABU, J. S.; KUMAR, N. **Process for the preparation of isotretinoin**. Depositante: Ranbaxy Laboratories Limited, New Delhi (IN) USOO64.41226B1 . Depósito: 27 aug. 2002. Disponível em:

<https://patentimages.storage.googleapis.com/a4/63/db/257516a72994e8/US6441226.pdf>.  
Acesso em: 22 mar. 2022.

- 36 ANDRUSHKO, N.; ANDRUSHKO, V.; KÖNIG, G.; SPANNENBERG, A.; BÖRNER, A. A new approach to the total synthesis of Rosuvastatin. **European Journal of Organic Chemistry**, Weinheim, p. 847–853, 2008.
- 37 CASAR, Z.; STEINBUCHER, M.; KOSMRLJ, J. Lactone pathway to statins utilizing the wittig reaction. the synthesis of rosuvastatin. **The Journal of Organic Chemistry**, Washington, v. 75, n. 19, p. 6681–6684, 2010.
- 38 NICOLAOU, K. C.; DAINES, R.; UENISHI, J.; LI, W.; PAPAHATJIS, D.; CHAKRABORTY, T. Total synthesis of amphoteronolide b and amphotericin b. 1. strategy and stereocontrolled construction of key building blocks. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 110, n. 14, p. 4672–4685, 1988.
- 39 VOLMER, A. A.; SZPILMAN, A. M.; CARREIRA, E. M. Synthesis and biological evaluation of amphotericin b derivatives. **Natural Product Reports**, Cambridge, v. 27, n. 9, p. 1329–1349, 2010.
- 40 WENGER, R. M. Synthesis of cyclosporine and analogues: structural requirements for immunosuppressive activity. **Angewandte Chemie International Edition in English**, Weinheim, v. 24, n. 2, p. 77–85, 1985.
- 41 WENGER, R. M. Synthesis of cyclosporine. part ii. synthesis of boc-d-ala-meleu-meleu-meval-oh, a part of the peptide sequence of cyclosporine, by different strategic ways and synthesis of its isomers boc-d-ala-meleu-d-meleu-meval-oh, boc-d-meleu-dmeval-oh, and boc-d-ala-meleu-meleu-d-meval-oh as reference compounds. **Helvetica Chimica Acta**, Weinheim, v. 66, n. 8, p. 2672–2702, 1983.
- 42 LAMBERTH, C. Small ring chemistry in crop protection. **Tetrahedron**, Oxford, v. 75, n. 33, p. 4365–4383, 2019.
- 43 AHMED, T. H.; SAUNDERS, T. R.; MULLINS, D.; RAHMAN, M. Z.; ZHU, J. Molecular action of pyriproxyfen: Role of the methoprene-tolerant protein in the pyriproxyfen-induced sterilization of adult female mosquitoes. **PLoS Neglected Tropical Diseases**, San Francisco, v. 14, n. 8, p. e0008669, 2020.
- 44 ELLIOTT, M. Allethrin. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Hoboken, v. 5, n. 11, p. 505–514, 1954.
- 45 LAFORGE, F.; GREEN, N.; SCHECHTER, M. Allethrin. resolution of dl-allethrolone and synthesis of the four optical isomers of trans-allethrin. **The Journal of Organic Chemistry**, Washington, v. 19, n. 3, p. 457–462, 1954.
- 46 LAFORGE, F.; GREEN, N.; SCHECHTER, M. Allethrin. synthesis of four isomers of cis-allethrin. **The Journal of Organic Chemistry**, Washington, v. 21, n. 4, p. 455–456, 1956.

- 47 LI, W.; ZHOU, F.; PICHERSKY, E. Jasnone hydroxylase, a key enzyme in the synthesis of the alcohol moiety of pyrethrin insecticides. **Plant Physiology**, Rockville, v. 177, n. 4, p. 1498–1509, 2018.
- 48 GERNGROSS, T. U.; SLATER, S. C. How green are green plastics? **Scientific American**, New York, v. 283, n. 2, p. 36–41, 2000.
- 49 RHODES, C. J. Plastic pollution and potential solutions. **Science Progress**, London, v. 101, n. 3, p. 207–260, 2018.
- 50 BOYADJIAN, C.; LEFFERTS, L. Catalytic oxidative cracking of light alkanes to alkenes. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Weinheim, v. 2018, n. 19, p. 1956–1968, 2018.
- 51 GHOLAMI, Z.; GHOLAMI, F.; TIŠLER, Z.; TOMAS, M.; VAKILI, M. A review on production of light olefins via fluid catalytic cracking. **Energies**, Basel, v. 14, n. 4, p. 1089, 2021.
- 52 PATRICK, S. **Practical guide to polyvinyl chloride**. Shrewsbury: iSmithers Rapra Publishing, 2005.
- 53 AKOVALI, G. Plastic materials: polyvinyl chloride (pvc). In: PACHECO –TORGAL, F.; JALALI, S.; FUCIC, A (ed.) **Toxicity of building materials**. Sawston: Woodhead Publishing, 2012. p. 23–53.
- 54 MALPASS, D. B.; BAND, E. **Introduction to industrial polypropylene: properties, catalysts processes**. S.l.: John Wiley, 2012.
- 55 SALAKHOV, I. I.; SHAIDULLIN, N. M.; CHALYKH, A. E.; MATSKO, M. A.; SHAPAGIN, A. V.; BATYRSHIN, A. Z.; SHANDRYUK, G. A.; NIFANT'EV, I. E. Low-temperature mechanical properties of high-density and low-density polyethylene and their blends. **Polymers**, Basel, v. 13, n. 11, p. 1821, 2021.
- 56 MARTINS, C. R.; RUGGERI, G.; PAOLI, M.-A. D. Synthesis in pilot plant scale and physical properties of sulfonated polystyrene. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, n. 5, p. 797–802, 2003.
- 57 GARDINER, J. Fluoropolymers: origin, production, and industrial and commercial applications. **Australian Journal of Chemistry**, Melbourne, v. 68, n. 1, p. 13–22, 2014.
- 58 WATERS, E.; GERSTNER, H.; HUFF, J. Trichloroethylene. i. an overview. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A Current Issues**, Philadelphia, v. 2, n. 3, p. 671–707, 1977.
- 59 DOHERTY, R. E. A history of the production and use of carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, trichloroethylene and 1, 1, 1-trichloroethane in the united states: Part 2-trichloroethylene and 1, 1, 1-trichloroethane. **Environmental Forensics**, London, v. 1, n. 2, p. 83–93, 2000.

- 60 MOLINA-GUTIÉRREZ, S.; MANSERI, A.; LADMIRAL, V.; BONGIOVANNI, R.; CAILLOL, S.; LACROIX-DESMAZES, P. Eugenol: A promising building block for synthesis of radically polymerizable monomers. **Macromolecular Chemistry and Physics**, Weinheim, v. 220, n. 14, p. 1900179, 2019.
- 61 BOCKISCH, C.; LORANCE, E. D.; HARTNETT, H. E.; SHOCK, E. L.; GOULD, I. R. Kinetics and mechanisms of dehydration of secondary alcohols under hydrothermal conditions. **ACS Earth and Space Chemistry**, Washington, v. 2, n. 8, p. 821–832, 2018.
- 62 HJERRILD, P.; TØRRING, T.; POULSEN, T. B. Dehydration reactions in polyfunctional natural products. **Natural Product Reports**, Cambridge, v. 37, n. 8, p. 1043–1064, 2020.
- 63 DHAR, M.; HUGHES, E.; INGOLD, C.; MANDOUR, A.; WEBB, F.; WOOLF, L. Elimination reactions in organic chemistry. **Nature**, Berlin, v. 147, n. 3739, p. 812–813, 1941.
- 64 HUGHES, E. D.; INGOLD, C. K.; SCOTT, A. D. 258. the mechanism of elimination reactions. part i. unimolecular olefin formation from alkyl halides in sulphur dioxide and formic acid. **Journal of the Chemical Society** (resumed). Cambridge, p. 1271–1277, 1937.
- 65 LEBRUN, M.-E.; MARQUAND, P. L.; BERTHELETTE, C. Stereoselective synthesis of z alkenyl halides via julia olefination. **The Journal of Organic Chemistry**, Washington, v. 71, n. 5, p. 2009–2013, 2006.
- 66 ROBIETTE, R.; POSPÍŠIL, J. On the origin of e/z selectivity in the modified julia olefination—importance of the elimination step. **European Journal of Organic Chemistry**, Weinheim, v. 2013, n. 5, p. 836–840, 2013.
- 67 BLANCHETTE, M. A.; CHOY, W.; DAVIS, J. T.; ESSENFIELD, A. P.; MASAMUNE, S.; ROUSH, W. R.; SAKAI, T. Horner-wadsworth-emmons reaction: Use of lithium chloride and an amine for base-sensitive compounds. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v. 25, n. 21, p. 2183–2186, 1984.
- 68 ANDO, K. A mechanistic study of the horner- wadsworth- emmons reaction: computational investigation on the reaction pass and the stereochemistry in the reaction of lithium enolate derived from trimethyl phosphonoacetate with acetaldehyde. **The Journal of Organic Chemistry**, Washington, v. 64, n. 18, p. 6815–6821, 1999.
- 69 ANDO, K.; OISHI, T.; HIRAMA, M.; OHNO, H.; IBUKA, T. Z-selective horner-wadsworth-emmons reaction of ethyl (diarylphosphono) acetates using sodium iodide and dbu. **The Journal of Organic Chemistry**, Washington, v. 65, n. 15, p. 4745–4749, 2000.
- 70 DAS, A.; SARKAR, S.; CHAKRABORTY, B.; KAR, A.; JANA, U. Catalytic alkyne/alkene-carbonyl metathesis: Towards the development of green organic synthesis. **Current Green Chemistry**, Sharjah, v. 7, n. 1, p. 5–39, 2020.

- 71 NICOLAOU, K.; BULGER, P. G.; SARLAH, D. Metathesis reactions in total synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 44, n. 29, p. 4490–4527, 2005.
- 72 PAEK, S. M. Synthesis of tetrasubstituted alkenes via metathesis. **Molecules**, Basel, v. 17, n. 3, p. 3348–3358, 2012.
- 73 DECKER, D.; DREXLER, H.-J.; HELLER, D.; BEWERIES, T. Homogeneous catalytic transfer semihydrogenation of alkynes—an overview of hydrogen sources, catalysts and reaction mechanisms. **Catalysis Science & Technology**, Cambridge, v. 10, n. 19, p. 6449–6463, 2020.
- 74 LEE, M. T.; GOODSTEIN, M. B.; LALIC, G. Synthesis of isomerically pure ( $\alpha$ )-alkenes from terminal alkynes and terminal alkenes: silver-catalyzed hydroalkylation of alkynes. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 141, n. 43, p. 17086–17091, 2019.
- 75 HUANG, M.-H.; HAO, W.-J.; LI, G.; TU, S.-J.; JIANG, B. Recent advances in radical transformations of internal alkynes. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 54, n. 77, p. 10791–10811, 2018.
- 76 RAI, R. K.; AWASTHI, M. K.; SINGH, V. K.; BARMAN, S. R.; BEHRENS, S.; SINGH, S. K. Aqueous phase semihydrogenation of alkynes over ni–fe bimetallic catalysts. **Catalysis Science & Technology**, Cambridge, v. 10, n. 15, p. 4968–4980, 2020.
- 77 LINDLAR, H. Ein neuer katalysator für selektive hydrierungen. **Helvetica Chimica Acta**, Weinheim, v. 35, n. 2, p. 446–450, 1952.
- 78 MCEWEN, A. B.; GUTTIERI, M. J.; MAIER, W. F.; LAINE, R. M.; SHVO, Y. Metallic palladium, the actual catalyst in lindlar and rosenmund reductions? **The Journal of Organic Chemistry**, Washington, v. 48, n. 23, p. 4436–4438, 1983. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jo00171a069>. Acesso em: 22 mar. 2022.
- 79 BAKER, R. H.; SCHUETZ, R. D. High pressure hydrogenations with adams catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 69, n. 6, p. 1250–1252, 1947. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja01198a005>. Acesso em: 22 mar. 2022.
- 80 JOHNSON, C.; ALBRECHT, M. Z-selective alkyne semi-hydrogenation catalysed by piano-stool n-heterocyclic carbene iron complexes. **Catalysis Science Technology**, Cambridge, v. 8, p. 2779–2783, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C8CY00681D>. Acesso em: 22 mar. 2022.
- 81 DAVID, W. I. F.; MAKEPEACE, J. W.; CALLEAR, S. K.; HUNTER, H. M. A.; TAYLOR, J. D.; WOOD, T. J.; JONES, M. O. Hydrogen production from ammonia using sodium amide. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 136, n. 38, p. 13082–13085, 2014. PMID: 24972299. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja5042836>. Acesso em: 22 mar. 2022.

- 82 DENG, X.; BAI, R.; CHAI, Y.; HU, Z.; GUAN, N.; LI, L. Homogeneous-like alkyne selective hydrogenation catalyzed by cationic nickel confined in zeolite. **Chinese Chemical Society**, Beijing, p. 1101–1114, 2021.
- 83 PAGANELLI, S.; ANGI, A.; PAJER, N.; PICCOLO, O. A smart heterogeneous catalyst for efficient, chemo-and stereoselective hydrogenation of 3-hexyn-1-ol. **Catalysts**, Basel, v. 11, n. 1, p. 14, 2021.
- 84 SRIMANI, D.; DISKIN-POSNER, Y.; BEN-DAVID, Y.; MILSTEIN, D. Iron pincer complex catalyzed, environmentally benign, e-selective semi-hydrogenation of alkynes. **Angewandte Chemie International Edition**. Weinheim, v. 52, n. 52, p. 14131–14134, 2013.
- 85 LI, K.; KHAN, R.; ZHANG, X.; GAO, Y.; ZHOU, Y.; TAN, H.; CHEN, J.; FAN, B. Cobalt catalyzed stereodivergent semi-hydrogenation of alkynes using h<sub>2</sub> o as the hydrogen source. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 55, n. 39, p. 5663–5666, 2019.
- 86 TOKMIC, K.; FOUT, A. R. Alkyne semihydrogenation with a well-defined nonclassical co-h<sub>2</sub> catalyst: a h<sub>2</sub> spin on isomerization and e-selectivity. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 138, n. 41, p. 13700–13705, 2016.
- 87 CHEN, T.; XIAO, J.; ZHOU, Y.; YIN, S.; HAN, L.-B. Nickel-catalyzed (e)-selective semihydrogenation of internal alkynes with hypophosphorous acid. **Journal of Organometallic Chemistry**, Lausanne, v. 749, p. 51–54, 2014.
- 88 MURUGESAN, D. K.; BHEETER, C. B.; LINNEBANK, P. R.; SPANNENBERG, A.; REEK, J. N.; JAGADEESH, R. V.; BELLER, M. Nickel-catalyzed stereodivergent synthesis of e-and z-alkenes by hydrogenation of alkynes. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 12, n. 14, p. 3363, 2019.
- 89 MAAZAQUI, R.; ABDERRAHIM, R.; CHEMLA, F.; FERREIRA, F.; PEREZ-LUNA, A.; JACKOWSKI, O. Catalytic chemoselective and stereoselective semihydrogenation of alkynes to e-alkenes using the combination of pd catalyst and zni2. **Organic Letters**, Washington, v. 20, n. 23, p. 7544–7549, 2018.
- 90 LUO, F.; PAN, C.; WANG, W.; YE, Z.; CHENG, J. Palladium-catalyzed reduction of alkynes employing hsiet3: stereoselective synthesis of trans-and cis-alkenes. **Tetrahedron**, Oxford, v. 66, n. 6, p. 1399–1403, 2010.
- 91 ZHOU, Y.-P.; MO, Z.; LUECKE, M.-P.; DRIESS, M. Stereoselective transfer semi-hydrogenation of alkynes to e-olefins with n-heterocyclic silylene–manganese catalysts. **Chemistry-A European Journal**, Weinheim, v. 24, n. 19, p. 4780–4784, 2018.
- 92 WANG, C.; GONG, S.; LIANG, Z.; SUN, Y.; CHENG, R.; YANG, B.; LIU, Y.; YANG, J.; SUN, F. Ligand-promoted iridium-catalyzed transfer hydrogenation of terminal alkynes with ethanol and its application. **ACS omega**, Washington, v. 4, n. 14, p. 16045–16051, 2019.

- 93 YANG, J.; WANG, C.; SUN, Y.; MAN, X.; LI, J.; SUN, F. Ligand-controlled iridium-catalyzed semihydrogenation of alkynes with ethanol: highly stereoselective synthesis of e-and z-alkenes. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 55, n. 13, p. 1903–1906, 2019.
- 94 CASERIO, M. C. **Reaction mechanisms in Organic Chemistry. I.** the experimental approach. Menlo Park: ACS Publications, 1965.
- 95 LEHNHERR, D.; WANG, X.; PENG, F.; REIBARKH, M.; WEISEL, M.; MALONEY, K. M. Mechanistic study of a re-catalyzed monoalkylation of phenols. **Organometallics**, Washington, v. 38, n. 1, p. 103–118, 2018.
- 96 SANDFORD, C.; EDWARDS, M. A.; KLUNDER, K. J.; HICKEY, D. P.; LI, M.; BARMAN, K.; SIGMAN, M. S.; WHITE, H. S.; MINTEER, S. D. A synthetic chemist's guide to electroanalytical tools for studying reaction mechanisms. **Chemical Science**, Cambridge, v. 10, n. 26, p. 6404–6422, 2019.
- 97 ECCLESTON, J. F.; MARTIN, S. R.; SCHILSTRA, M. J. Rapid kinetic techniques. **Methods in Cell Biology**, San Diego, v. 84, p. 445–477, 2008.
- 98 SAND, A. M.; KIDDER, K. M.; TRUHLAR, D. G.; GAGLIARDI, L. Calculation of chemical reaction barrier heights by multiconfiguration pair-density functional theory with correlated participating orbitals. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 123, n. 45, p. 9809–9817, 2019.
- 99 VARELA, J. A.; VÁZQUEZ, S. A.; MARTÍNEZ-NÚÑEZ, E. An automated method to find reaction mechanisms and solve the kinetics in organometallic catalysis. **Chemical Science**, Cambridge, v. 8, n. 5, p. 3843–3851, 2017.
- 100 VICHIETTI, R. M.; SPADA, R. F.; SILVA, A. B. da; MACHADO, F. B.; HAIDUKE, R. L. A proposal for the mechanism of the ch+ co<sub>2</sub> reaction. **ACS omega**, Washington, v. 4, n. 18, p. 17843–17849, 2019.
- 101 LV, G.; ZHANG, C.; SUN, X. Understanding the oxidation mechanism of methanesulfinic acid by ozone in the atmosphere. **Scientific Reports**, London, v. 9, n. 1, p. 1–7, 2019.
- 102 CHEMAXON. **ChemAxon—Software solutions and services for chemistry and biology**. ChemAxon, 2021. Marvin 21.18.0, ChemAxon. Disponível em: <https://www.chemaxon.com>. Acesso em: 22 mar. 2022.
- 103 TROST, B. M.; BALL, Z. T.; JÖGE, T. A chemoselective reduction of alkynes to (e)-alkenes. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 124, n. 27, p. 7922–7923, 2002.
- 104 SCHABEL, T.; BELGER, C.; PLIETKER, B. A mild chemoselective ru-catalyzed reduction of alkynes, ketones, and nitro compounds. **Organic Letters**, Washington, v. 15, n. 11, p. 2858–2861, 2013.

- 105 MUSA, S.; GHOSH, A.; VACCARO, L.; ACKERMANN, L.; GELMAN, D. Efficient e-selective transfer semihydrogenation of alkynes by means of ligand-metal cooperating ruthenium catalyst. **Advanced Synthesis & Catalysis**, Weinheim, v. 357, n. 10, p. 2351–2357, 2015.
- 106 TAKEMOTO, S.; KITAMURA, M.; SARUWATARI, S.; ISONO, A.; TAKADA, Y.; NISHIMORI, R.; TSUJIWAKI, M.; SAKAUE, N.; MATSUZAKA, H. Bis (bipyridine) ruthenium (ii) bis (phosphido) metalloligand: synthesis of heterometallic complexes and application to catalytic (e)-selective alkyne semi-hydrogenation. **Dalton Transactions**, Cambridge, v. 48, n. 4, p. 1161–1165, 2019.
- 107 KUSY, R.; GRELA, K. E-and z-selective transfer semihydrogenation of alkynes catalyzed by standard ruthenium olefin metathesis catalysts. **Organic Letters**, Washington, v. 18, n. 23, p. 6196–6199, 2016.
- 108 FÜRSTNER, A. trans-hydrogenation, gem-hydrogenation, and trans-hydrometalation of alkynes: An interim report on an unorthodox reactivity paradigm. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 141, n. 1, p. 11–24, 2019. PMID: 30422659. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.8b09782>. Acesso em: 22 mar. 2022.
- 109 GUTHERTZ, A.; LEUTZSCH, M.; WOLF, L. M.; GUPTA, P.; RUMMELT, S. M.; GODDARD, R.; FARÈS, C.; THIEL, W.; FÜRSTNER, A. Half-sandwich ruthenium carbene complexes link trans-hydrogenation and gem-hydrogenation of internal alkynes. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 140, n. 8, p. 3156–3169, 2018.
- 110 NEUMANN, K. T.; KLIMCZYK, S.; BURHARDT, M. N.; BANG-ANDERSEN, B.; SKRYDSTRUP, T.; LINDHARDT, A. T. Direct trans-selective ruthenium-catalyzed reduction of alkynes in two-chamber reactors and continuous flow. **ACS Catalysis**, Washington, v. 6, n. 7, p. 4710–4714, 2016.
- 111 EKEBERGH, A.; BEGON, R.; KANN, N. Ruthenium-catalyzed e-selective alkyne semihydrogenation with alcohols as hydrogen donors. **The Journal of Organic Chemistry**, Washington, v. 85, n. 5, p. 2966–2975, 2020.
- 112 KARUNANANDA, M. K.; MANKAD, N. P. E-selective semi-hydrogenation of alkynes by heterobimetallic catalysis. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 137, n. 46, p. 14598–14601, 2015.
- 113 MO, Y. Can qtaim topological parameters be a measure of hydrogen bonding strength? **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 116, n. 21, p. 5240–5246, 2012.
- 114 FUSTER, F.; GRABOWSKI, S. J. Intramolecular hydrogen bonds: the qtaim and elf characteristics. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 115, n. 35, p. 10078–10086, 2011.
- 115 JENKINS, S.; RESTREPO, A.; DAVID, J.; YIN, D.; KIRK, S. R. Spanning qtaim topology phase diagrams of water isomers w 4, w 5 and w 6. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 13, n. 24, p. 11644–11656, 2011.

- 116 ANDERSON, J. S.; RODRÍGUEZ, J. I.; AYERS, P. W.; TRUJILLO-GONZÁLEZ, D. E.; GÖTZ, A. W.; AUTSCHBACH, J.; CASTILLO-ALVARADO, F. L.; YAMASHITA, K. Molecular qtaim topology is sensitive to relativistic corrections. **Chemistry—A European Journal**, Weinheim, v. 25, n. 10, p. 2538–2544, 2019.
- 117 GATTI, C.; SAUNDERS, V.; ROETTI, C. Crystal field effects on the topological properties of the electron density in molecular crystals: the case of urea. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 101, n. 12, p. 10686–10696, 1994.
- 118 KORABEL'NIKOV, D. V.; ZHURAVLEV, Y. N. The nature of the chemical bond in oxyanionic crystals based on qtaim topological analysis of electron densities. **RSC Advances**, Cambridge, v. 9, n. 21, p. 12020–12033, 2019.
- 119 SILVA, J. V. da; HAIDUKE, R. L.; BRUNS, R. E. Qtaim charge- charge flux- dipole flux models for the infrared fundamental intensities of the fluorochloromethanes. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 110, n. 14, p. 4839–4845, 2006.
- 120 HILAL, R.; AZIZ, S. G.; ALYOUBI, A. O.; ELROBY, S. Quantum topology of the charge density of chemical bonds. qtaim analysis of the c-br and o-br bonds. **Procedia Computer Science**, Elsevier, v. 51, p. 1872–1877, 2015.
- 121 SILVA, A. F.; RICHTER, W. E.; MENESSES, H. G.; FARIA, S. H.; BRUNS, R. E. How accessible is atomic charge information from infrared intensities? a qtaim/ccfdf interpretation. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 116, n. 31, p. 8238–8249, 2012.
- 122 VILA, A.; MOSQUERA, R. A. On the electronic origin of strain energy: qtaim study of perfluorocycloalkanes. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 110, n. 41, p. 11752–11759, 2006.
- 123 ABRAMOV, Y. A. Qtaim application in drug development: prediction of relative stability of drug polymorphs from experimental crystal structures. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 115, n. 45, p. 12809–12817, 2011.
- 124 FARIA, S. **Investigações QTAIM de propriedades espectroscópicas e reatividades químicas**. 2019. 118 p. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019.
- 125 MOA, M. J. G.; MOSQUERA, R. A. On the applicability of resonance forms in pyrimidinic bases. ii. qtaim interpretation of the sequence of protonation affinities. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 109, n. 16, p. 3682–3686, 2005.
- 126 SYZGANTSEVA, O. A.; TOGNETTI, V.; JOUBERT, L. On the physical nature of halogen bonds: a qtaim study. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 117, n. 36, p. 8969–8980, 2013.
- 127 JABŁOŃSKI, M.; PALUSIAK, M. Nature of a hydride–halogen bond. a sapt-, qtaim-, and nbo-based study. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 116, n. 9, p. 2322–2332, 2012. PMID: 22288370. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp211606t>. Acesso em: 22 mar. 2022.

- 128 MATTA, C. F.; HUANG, L.; MASSA, L. Characterization of a trihydrogen bond on the basis of the topology of the electron density. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 115, n. 45, p. 12451–12458, 2011.
- 129 TEIXEIRA, F.; MOSQUERA, R.; MELO, A.; FREIRE, C.; CORDEIRO, M. N. D. Driving forces in the sharpless epoxidation reaction: a coupled aimd/qtAIM study. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 56, n. 4, p. 2124–2134, 2017.
- 130 FERRO-COSTAS, D.; MOSQUERA, R. A. Complementarity of qtAIM and ELF partitions: Deeper understanding of the anomeric effect. **Journal of Chemical Theory and Computation**, Washington, v. 9, n. 11, p. 4816–4824, 2013.
- 131 FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, J. J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KEITH, T.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKE, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, O.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSLowski, J.; FOX, D. J. **Gaussian~09 Revision D.01**. Wallingford: Gaussian, 2013.
- 132 SAYIN, H.; MCKEE, M. L. Dissociation mechanism of a stable intermediate: Perfluorohydroxylamine. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 110, n. 37, p. 10880–10889, 2006.
- 133 ZHANG, Z.; LIN, L.; WANG, L. Atmospheric oxidation mechanism of naphthalene initiated by OH radical. a theoretical study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 14, n. 8, p. 2645–2650, 2012.
- 134 PARVEEN, S.; CHANDRA, A. K. Theoretical studies on kinetics and reactivity of the gas-phase addition and H-abstraction reactions of pyridine with atomic chlorine. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 113, n. 1, p. 177–183, 2009.
- 135 DANG, J.; SHI, X.; ZHANG, Q.; HU, J.; WANG, W. Insights into the mechanism and kinetics of the gas-phase atmospheric reaction of 9-chloroanthracene with NO<sub>3</sub> radical in the presence of NO<sub>x</sub>. **RSC Advances**, Cambridge, v. 5, n. 102, p. 84066–84075, 2015.
- 136 TOMMASO, D. D.; FRENCH, S. A.; CATLOW, C. R. A. The H<sub>2</sub>-hydrogenation of ketones catalysed by ruthenium (II) complexes: A density functional theory study. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, Amsterdam, v. 812, n. 1–3, p. 39–49, 2007.

- 137 ZHAO, Y.; LYNCH, B. J.; TRUHLAR, D. G. Development and assessment of a new hybrid density functional model for thermochemical kinetics. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 108, n. 14, p. 2715–2719, 2004.
- 138 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. iv. a new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. **The Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 104, n. 3, p. 1040–1046, 1996.
- 139 FELLER, D. The role of databases in support of computational chemistry calculations. **Journal of Computational Chemistry**, New York, v. 17, n. 13, p. 1571–1586, 1996.
- 140 PRITCHARD, B. P.; ALTARAWY, D.; DIDIER, B.; GIBSON, T. D.; WINDUS, T. L. New basis set exchange: An open, up-to-date resource for the molecular sciences community. **Journal of Chemical Information and Modeling**, Washington, v. 59, n. 11, p. 4814–4820, 2019.
- 141 SCHUCHARDT, K. L.; DIDIER, B. T.; ELSETHAGEN, T.; SUN, L.; GURUMOORTHI, V.; CHASE, J.; LI, J.; WINDUS, T. L. Basis set exchange: a community database for computational sciences. **Journal of Chemical Information and Modeling**, Washington, v. 47, n. 3, p. 1045–1052, 2007.
- 142 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**, Woodbury, v. 90, n. 2, p. 1007–1023, 1989.
- 143 HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. potentials for k to au including the outermost core orbitals. **The Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 82, n. 1, p. 299–310, 1985.
- 144 WOON, D. E.; JR, T. H. D. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. iii. the atoms aluminum through argon. **The Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 98, n. 2, p. 1358–1371, 1993.
- 145 PETERSON, K. A.; FIGGEN, D.; DOLG, M.; STOLL, H. Energy-consistent relativistic pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the 4 d elements y–pd. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 126, n. 12, p. 124101, 2007.
- 146 DUNNING, T. H.; HAY, P. J. Gaussian basis sets for molecular calculations. In: SCHAEFER, H. F. (ed.). **Methods of electronic structure theory**. Boston: Springer, 1977. p. 1–27.
- 147 HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. potentials for k to au including the outermost core orbitals. **The Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 82, n. 1, p. 299–310, 1985.
- 148 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**, Woodbury, v. 82, n. 1, p. 284–298, 1985.

- 149 FUKUI, K. The path of chemical reactions-the irc approach. **Accounts of Chemical Research**, Washintong, v. 14, n. 12, p. 363–368, 1981.
- 150 HRATCHIAN, H. P.; SCHLEGEL, H. B. Finding minima, transition states, and following reaction pathways on ab initio potential energy surfaces. In: DYKSTRA, C E (ed.) **Theory and Applications of Computational Chemistry**. Amsterdam: Elsevier, 2005. p. 195–249.
- 151 MARTIN, J. M.; JR, C. W. B.; RICCA, A. On the integration accuracy in molecular density functional theory calculations using gaussian basis sets. **Computer Physics Communications**, v. 133, n. 2-3, p. 189–201, 2001.
- 152 HOFMANN, M.; SCHAEFER, H. F. **Computational Chemistry**. Third edition. New York: Elsevier, 2003. 487-506 p.
- 153 GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010.
- 154 ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 125, n. 19, p. 194101, 2006.
- 155 MIERTUŠ, S.; SCROCCO, E.; TOMASI, J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. a direct utilizaion of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. **Chemical Physics**, Amsterdam, v. 55, n. 1, p. 117–129, 1981.
- 156 MIERTUS, S.; TOMASI, J. Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes. **Chemical physics**, Amsterdam, v. 65, n. 2, p. 239–245, 1982.
- 157 PASCUAL-AHUIR, J.-L.; SILLA, E.; TUNON, I. Gepol: An improved description of molecular surfaces. iii. a new algorithm for the computation of a solvent-excluding surface. **Journal of Computational Chemistry**, New York, v. 15, n. 10, p. 1127–1138, 1994.
- 158 COSSI, M.; BARONE, V.; CAMMI, R.; TOMASI, J. Ab initio study of solvated molecules: a new implementation of the polarizable continuum model. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 255, n. 4-6, p. 327–335, 1996.
- 159 BARONE, V.; COSSI, M.; TOMASI, J. A new definition of cavities for the computation of solvation free energies by the polarizable continuum model. **The Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 107, n. 8, p. 3210–3221, 1997.
- 160 CANCES, E.; MENNUCCI, B.; TOMASI, J. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics. **The Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 107, n. 8, p. 3032–3041, 1997.

- 161 MENNUCCI, B.; TOMASI, J. Continuum solvation models: A new approach to the problem of solute's charge distribution and cavity boundaries. **The Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 106, n. 12, p. 5151–5158, 1997.
- 162 MENNUCCI, B.; CANCES, E.; TOMASI, J. Evaluation of solvent effects in isotropic and anisotropic dielectrics and in ionic solutions with a unified integral equation method: theoretical bases, computational implementation, and numerical applications. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 101, n. 49, p. 10506–10517, 1997.
- 163 BARONE, V.; COSSI, M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 102, n. 11, p. 1995–2001, 1998.
- 164 COSSI, M.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; TOMASI, J. Ab initio study of ionic solutions by a polarizable continuum dielectric model. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 286, n. 3-4, p. 253–260, 1998.
- 165 CAMMI, R.; MENNUCCI, B.; TOMASI, J. Second-order möller- plesset analytical derivatives for the polarizable continuum model using the relaxed density approach. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 103, n. 45, p. 9100–9108, 1999.
- 166 COSSI, M.; BARONE, V.; ROBB, M. A. A direct procedure for the evaluation of solvent effects in mc-scf calculations. **The Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 111, n. 12, p. 5295–5302, 1999.
- 167 BARONE, V.; COSSI, M.; TOMASI, J. Geometry optimization of molecular structures in solution by the polarizable continuum model. **Journal of Computational Chemistry**, New York, v. 19, n. 4, p. 404–417, 1998.
- 168 TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CANCÈS, E. The ief version of the pcm solvation method: an overview of a new method addressed to study molecular solutes at the qm ab initio level. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, Amsterdam, v. 464, n. 1-3, p. 211–226, 1999.
- 169 COSSI, M.; BARONE, V. Solvent effect on vertical electronic transitions by the polarizable continuum model. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 112, n. 5, p. 2427–2435, 2000.
- 170 COSSI, M.; BARONE, V. Time-dependent density functional theory for molecules in liquid solutions. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 115, n. 10, p. 4708–4717, 2001.
- 171 COSSI, M.; REGA, N.; SCALMANI, G.; BARONE, V. Polarizable dielectric model of solvation with inclusion of charge penetration effects. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 114, n. 13, p. 5691–5701, 2001.
- 172 COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; BARONE, V. New developments in the polarizable continuum model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 117, n. 1, p. 43–54, 2002.

- 173 COSSI, M.; REGA, N.; SCALMANI, G.; BARONE, V. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the c-pcm solvation model. **Journal of Computational Chemistry**, Hoboken, v. 24, n. 6, p. 669–681, 2003.
- 174 CAMMI, R. Quantum cluster theory for the polarizable continuum model. i. the ccisd level with analytical first and second derivatives. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 131, n. 16, p. 164104, 2009.
- 175 CAMMI, R. Coupled-cluster theories for the polarizable continuum model. ii. analytical gradients for excited states of molecular solutes by the equation of motion coupled-cluster method. **International Journal of Quantum Chemistry**, Malden, v. 110, n. 15, p. 3040–3052, 2010.
- 176 SCALMANI, G.; FRISCH, M. J. Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. i. general formalism. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 132, n. 11, p. 114110, 2010.
- 177 LIPPARINI, F.; SCALMANI, G.; MENNUCCI, B.; CANCÈS, E.; CARICATO, M.; FRISCH, M. J. A variational formulation of the polarizable continuum model. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 133, n. 1, p. 014106, 2010.
- 178 CARICATO, M. Absorption and emission spectra of solvated molecules with the eom–ccsd–pcm method. **Journal of Chemical Theory and Computation**, Washington, v. 8, n. 11, p. 4494–4502, 2012.
- 179 LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. **Journal of Computational Chemistry**, Hoboken, v. 33, n. 5, p. 580–592, 2012.
- 180 BECKE, A. **The quantum theory of atoms in molecules**: from solid state to dna and drug design. Weinheim: John Wiley, 2007.
- 181 ZENG, Y.; ZHENG, S.; MENG, L. Studies on reactions incx→ ixcn (x= o, s, and se). **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 43, n. 17, p. 5311–5320, 2004.
- 182 LOPEZ, C. S.; LERA, A. R de. Bond ellipticity as a measure of electron delocalization in structure and reactivity. **Current Organic Chemistry**, Sharjah, v. 15, n. 20, p. 3576–3593, 2011.
- 183 KOUMPOURAS, K.; LARSSON, J. A. Distinguishing between chemical bonding and physical binding using electron localization function (elf). **Journal of Physics: Condensed Matter**, Bristol, v. 32, n. 31, p. 315502, 2020.
- 184 CORTÉS-GUZMÁN, F.; BADER, R. F. Complementarity of qtain and mo theory in the study of bonding in donor–acceptor complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, Laussane, v. 249, n. 5-6, p. 633–662, 2005.
- 185 CREMER, D.; KRAKA, E. Chemical bonds without bonding electron density—does the difference electron-density analysis suffice for a description of the chemical bond? **Angewandte Chemie International Edition in English**, Weinheim, v. 23, n. 8, p. 627–628, 1984.

- 186 LEWARS, E. **Computational chemistry**: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics. Dordrecht: Springer, 2011. 318 p.
- 187 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, College Park, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- 188 LEVY, M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, Washington, v. 76, n. 12, p. 6062–6065, 1979.
- 189 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, College Park, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- 190 HARRISON, N. An introduction to density functional theory. **Computational Materials Science**, Amsterdam, v. 187, p. 45–70, 2003.
- 191 CUEVAS, G. **Introducción a la química computacional**. México: FCE, 2003. 172 p.
- 192 BORLIDO, P.; SCHMIDT, J.; HURAN, A. W.; TRAN, F.; MARQUES, M. A.; BOTTI, S. Exchange-correlation functionals for band gaps of solids: benchmark, reparametrization and machine learning. **NPJ Computational Materials**, Berlin, v. 6, n. 1, p. 1–17, 2020.
- 193 SCUSERIA, G. E.; STAROVEROV, V. N. Progress in the development of exchange-correlation functionals *In:* DYKSTRA, C. E.; FRENKING, G.; SCUSERIA, G. E. (ed.) **Theory and applications of computational chemistry**. Amsterdam.: Elsevier, 2005. p. 669–724.
- 194 PERDEW, J. P.; SCHMIDT, K. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *In:* AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. **AIP Conference Proceedings**. Melville: AIP Publishing, 2001. v. 577, n. 1, p. 1–20.
- 195 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical review A**, College Park, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988.
- 196 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. ii. the effect of the perdew-wang generalized-gradient correlation correction. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 97, n. 12, p. 9173–9177, 1992.
- 197 RASSOLOV, V. A.; POPLE, J. A.; RATNER, M. A.; WINDUS, T. L. 6-31g\* basis set for atoms k through zn. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 109, n. 4, p. 1223–1229, 1998.
- 198 SLATER, J. C. Atomic shielding constants. **Physical Review**, College Park, v. 36, n. 1, p. 57, 1930.
- 199 SILVER, D. Basis sets of gaussian and slater-type atomic orbitals. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 7, n. 5, p. 511–516, 1970.

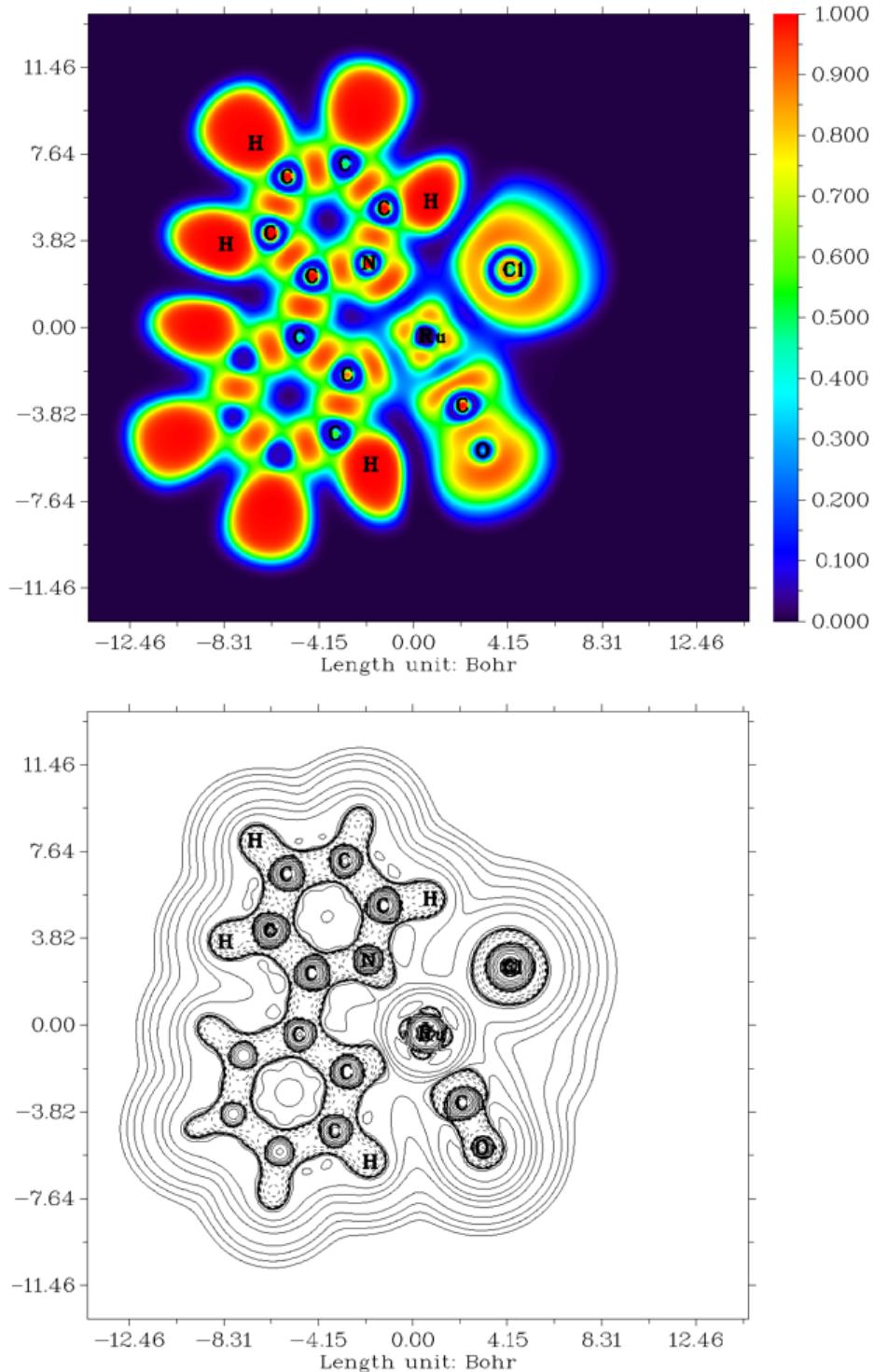
- 200 BOYS, S. F. Electronic wave functions-i. a general method of calculation for the stationary states of any molecular system. **Proceedings of the Royal Society of London.** Series A. Mathematical and Physical Sciences, The Royal Society London, London, v. 200, n. 1063, p. 542–554, 1950.
- 201 MAGALHAES, A. L. Gaussian-type orbitals versus slater-type orbitals: a comparison. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 91, n. 12, p. 2124–2127, 2014.
- 202 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**, Melville, v. 82, n. 1, p. 270–283, 1985.
- 203 BADER, R. F.; MATTA, C. F. Atomic charges are measurable quantum expectation values: a rebuttal of criticisms of qtain charges. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 108, n. 40, p. 8385–8394, 2004.
- 204 RODRIGUES, E. F.; SÁ, E. L. de; HAIDUKE, R. L. Electrostatic properties of small molecules by means of atomic multipoles from the quantum theory of atoms in molecules. **International Journal of Quantum Chemistry**, Hoboken, v. 108, n. 13, p. 2417–2427, 2008.
- 205 WAGNER, J. P.; SCHREINER, P. R. London dispersion in molecular chemistry—reconsidering steric effects. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 54, n. 42, p. 12274–12296, 2015.
- 206 LIPTROT, D. J.; POWER, P. P. London dispersion forces in sterically crowded inorganic and organometallic molecules. **Nature Reviews Chemistry**, London, v. 1, n. 1, p. 1–12, 2017.
- 207 YOOSEFIAN, M.; ANSARINIK, Z.; ETMINAN, N. Density functional theory computational study on solvent effect, molecular conformations, energies and intramolecular hydrogen bond strength in different possible nano-conformers of acetaminophen. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 213, p. 115–121, 2016.
- 208 BARYSHNIKOV, G. V.; MINAEV, B. F.; BARYSHNIKOVA, A. T.; ÅGREN, H. A computational study of structural and magnetic properties of bi-and trinuclear cu (ii) complexes with extremely long cu—cu distances. **Chemical Physics**, Amsterdam, v. 491, p. 48–55, 2017.
- 209 USMAN, M.; KHAN, R. A.; ALSALME, A.; ALHARBI, W.; ALHARBI, K. H.; JAAFAR, M. H.; KHANJER, M. A.; TABASSUM, S. Structural, spectroscopic, and chemical bonding analysis of zn (ii) complex [zn (sal)](h<sub>2</sub>o): Combined experimental and theoretical (nbo, qtain, and elf) investigation. **Crystals**, Basel, v. 10, n. 4, p. 259, 2020.
- 210 HOSSAIN, M. R.; HASAN, M. M.; NISHAT, M.; NOOR, A.; AHMED, F.; FERDOUS, T.; HOSSAIN, M. A. Dft and qtain investigations of the adsorption of chlormethine anticancer drug on the exterior surface of pristine and transition metal functionalized boron nitride fullerene. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 323, p. 114627, 2021.

- 
- 211 BIANCHI, R.; GERVASIO, G.; MARABELLO, D. The experimental charge density in transition metal compounds. **Comptes Rendus Chimie**, Grenolde, v. 8, n. 9-10, p. 1392–1399, 2005.
- 212 MERKEL, S. **Structural analysis of organometallic deprotonation agents and computational studies on formally hypervalent molecules**. 2010. 172 p. Tese (Doutorado) — Georg-August-Universität Göttingen, 2010.
- 213 HANWELL, M. D.; CURTIS, D. E.; LONIE, D. C.; VANDERMEERSCH, T.; ZUREK, E.; HUTCHISON, G. R. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of cheminformatics**, London, v. 4, n. 1, p. 1–17, 2012.

## **APÊNDICES**

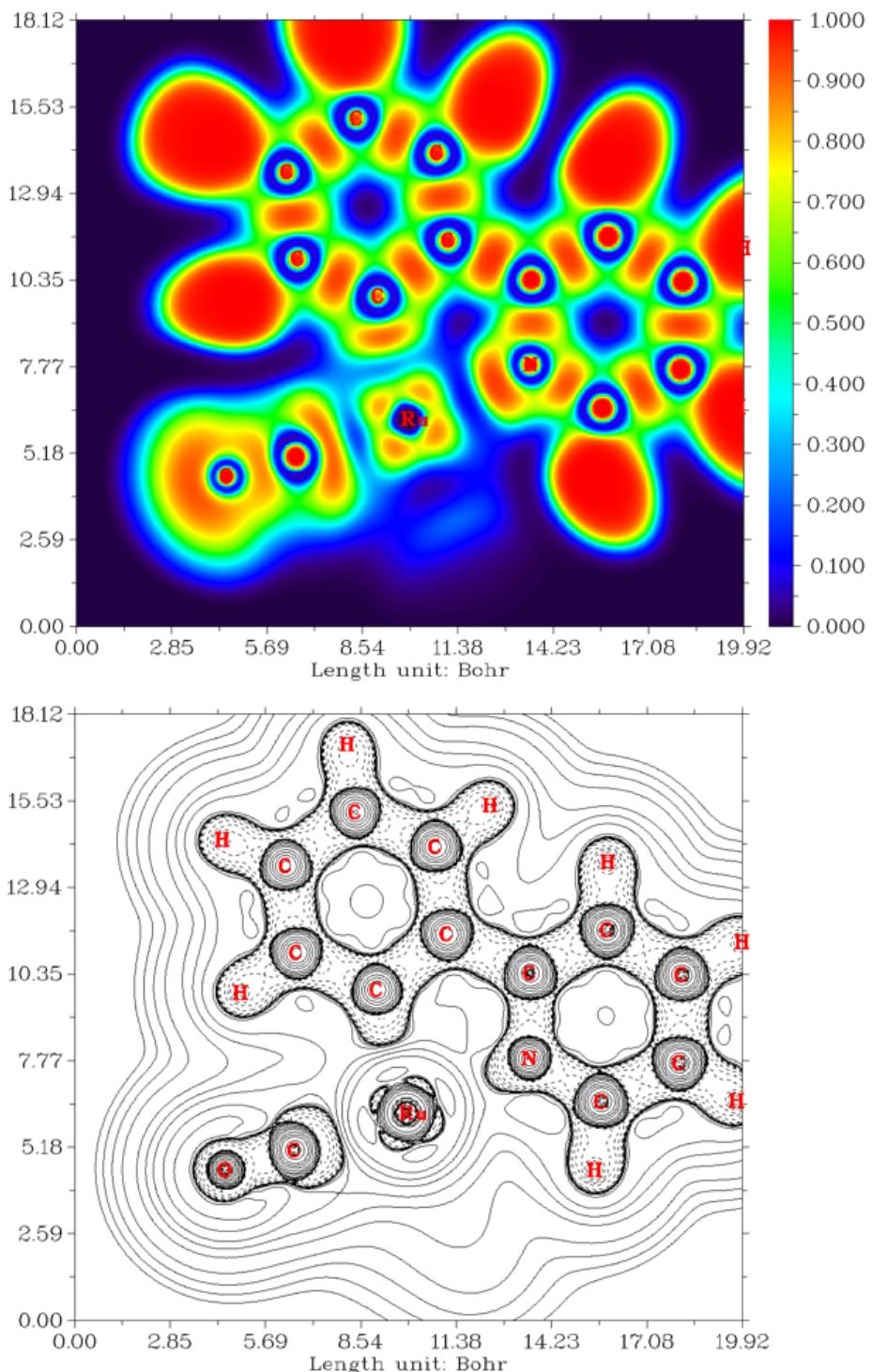
**APÊNDICE A – MAPAS DA FUNÇÃO DE LOCALIZAÇÃO ELETRÔNICA (ELF)  
E DO LAPLACIANO DA DENSIDADE ELETRÔNICA PARA AS ESPÉCIES  
ENVOLVIDAS NO MECANISMO DE REAÇÃO**

Figura 16 – Função de localização eletrônica (figura superior) e Laplaciano da densidade eletrônica (figura inferior) no plano do ligante bidentado NC para o catalisador - espécie A



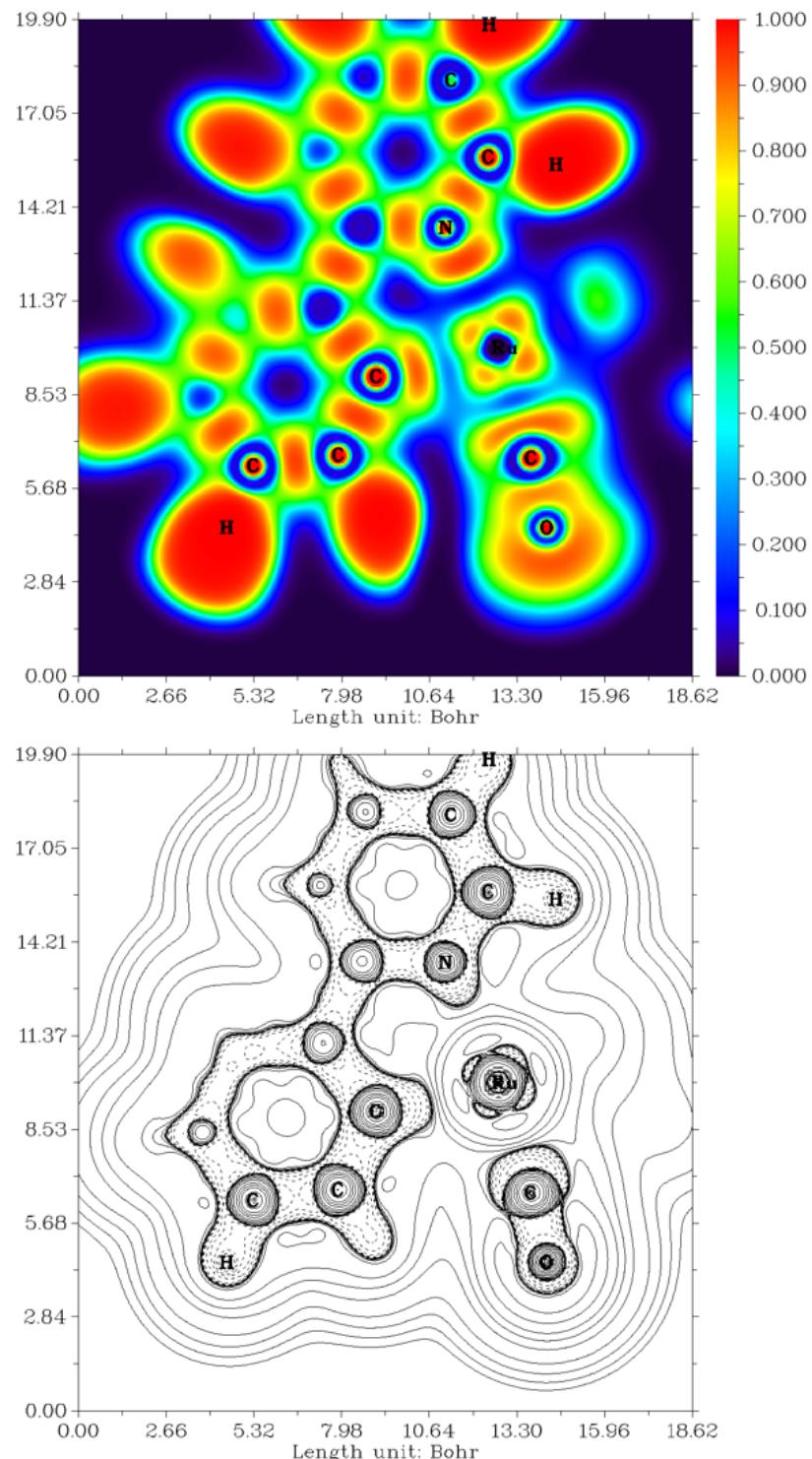
Elaborado pelo autor usando o software Multiwfn (179)

Figura 17 – Função de localização eletrônica (figura superior) e Laplaciano da densidade eletrônica (figura inferior) no plano do ligante bidentado NC para a espécie Am



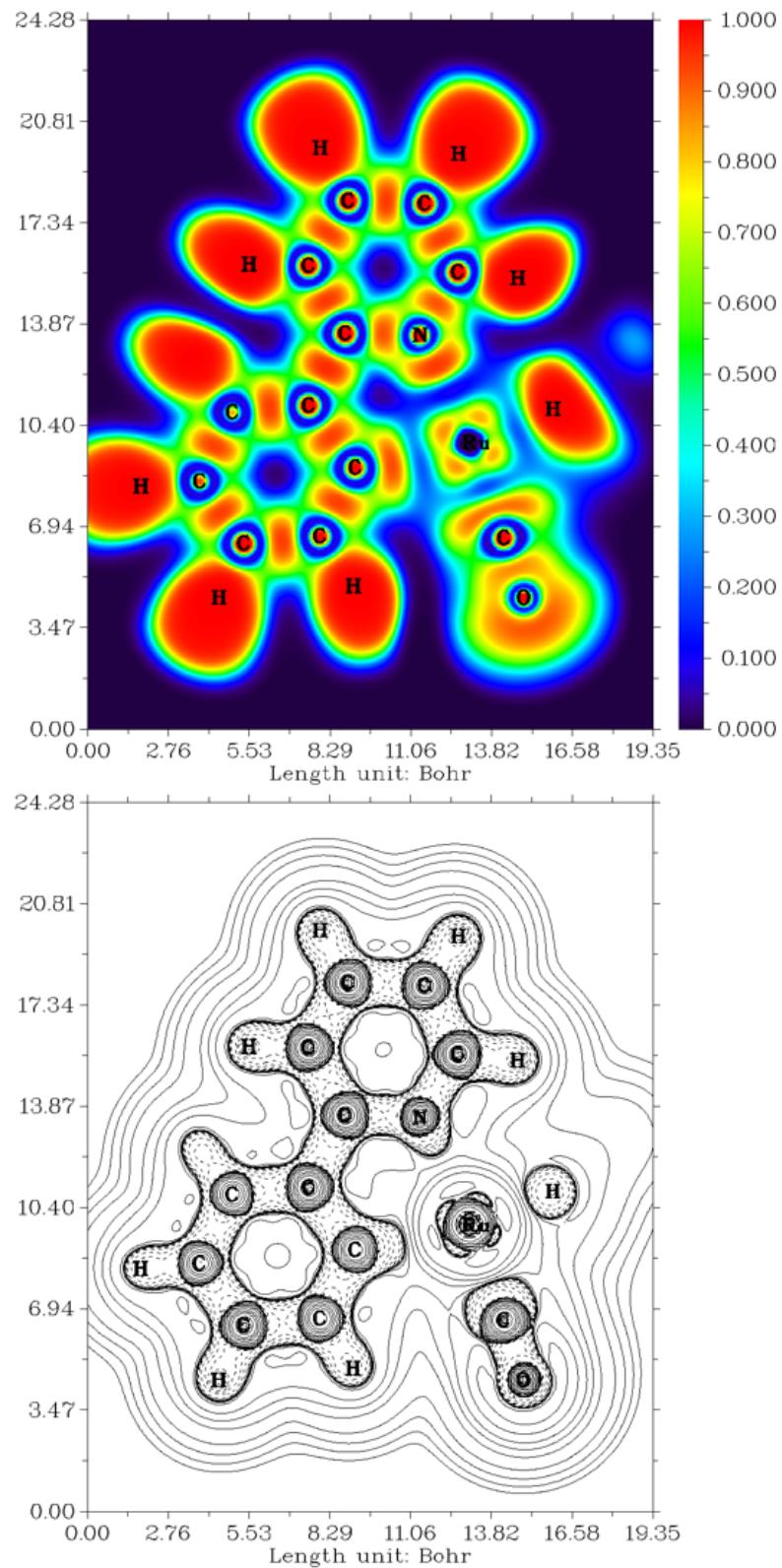
Elaborado pelo autor usando o software Multiwfn (179)

Figura 18 – Função de localização eletrônica (figura superior) e Laplaciano da densidade eletrônica (figura inferior) no plano do ligante bidentado NC para a espécie B



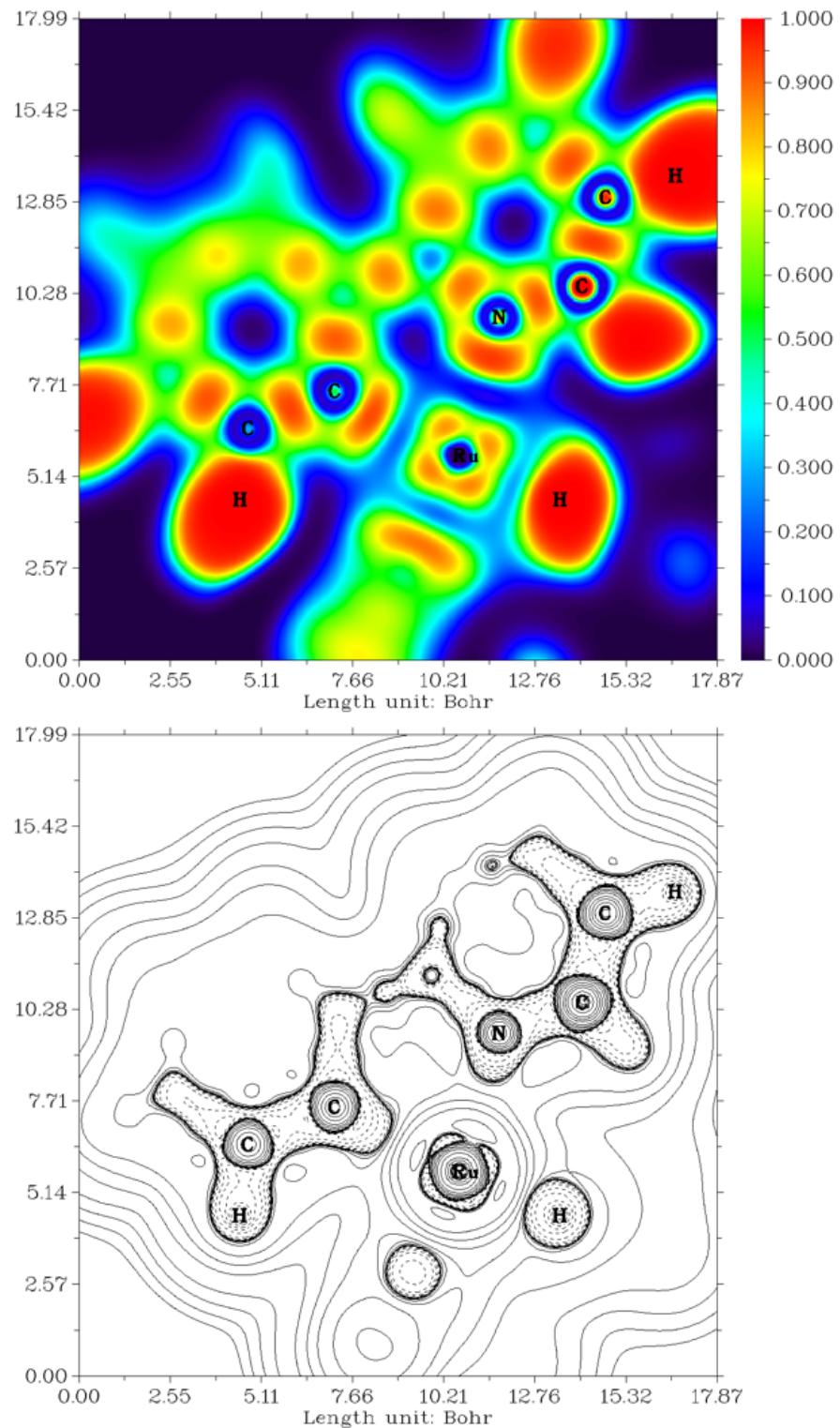
Elaborado pelo autor usando o software Multiwfn (179)

Figura 19 – Função de localização eletrônica (figura superior) e Laplaciano da densidade eletrônica (figura inferior) no plano do ligante bidentado NC para a espécie C



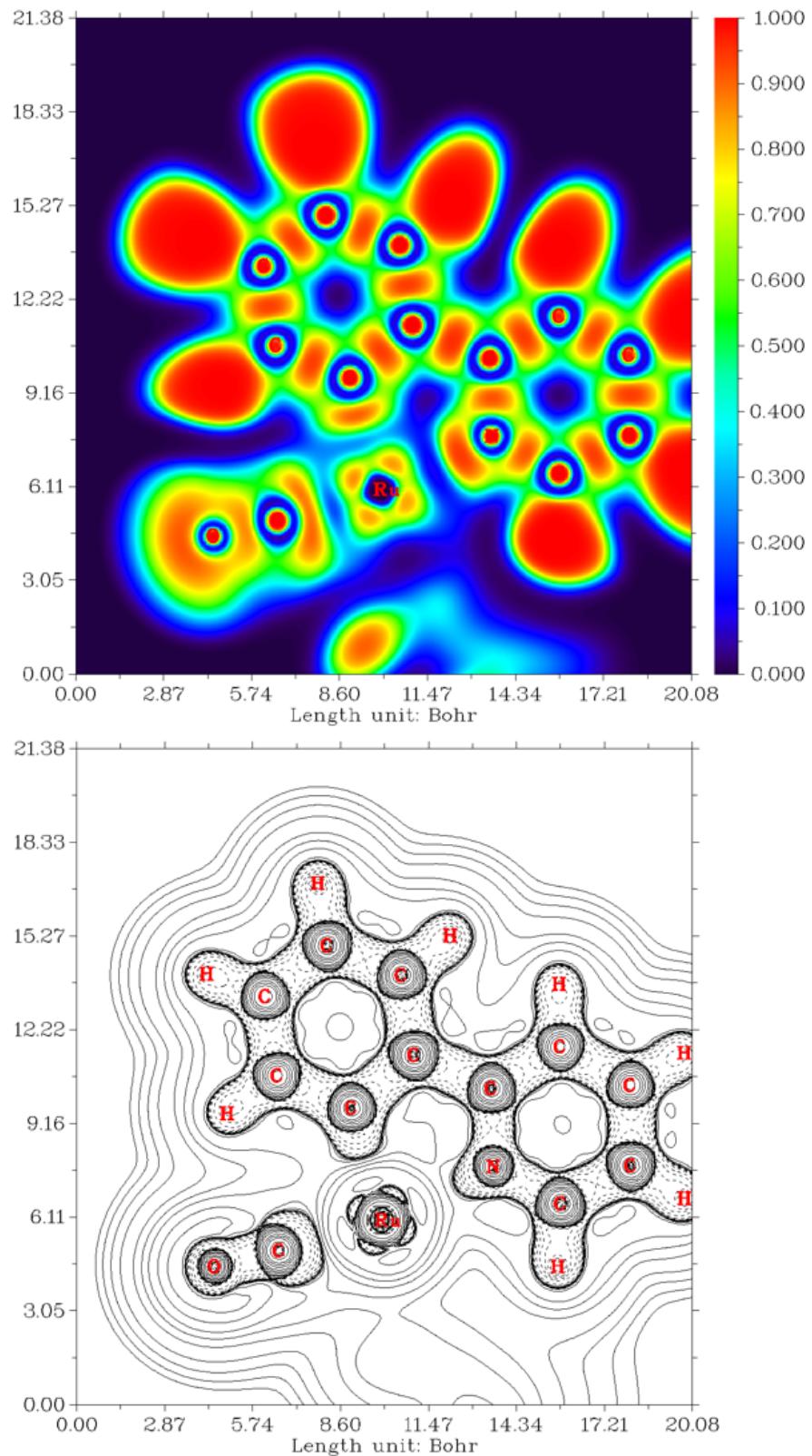
Elaborado pelo autor usando o software Multiwfn (179)

Figura 20 – Função de localização eletrônica (figura superior) e Laplaciano da densidade eletrônica (figura inferior) no plano do ligante bidentado NC para a espécie D



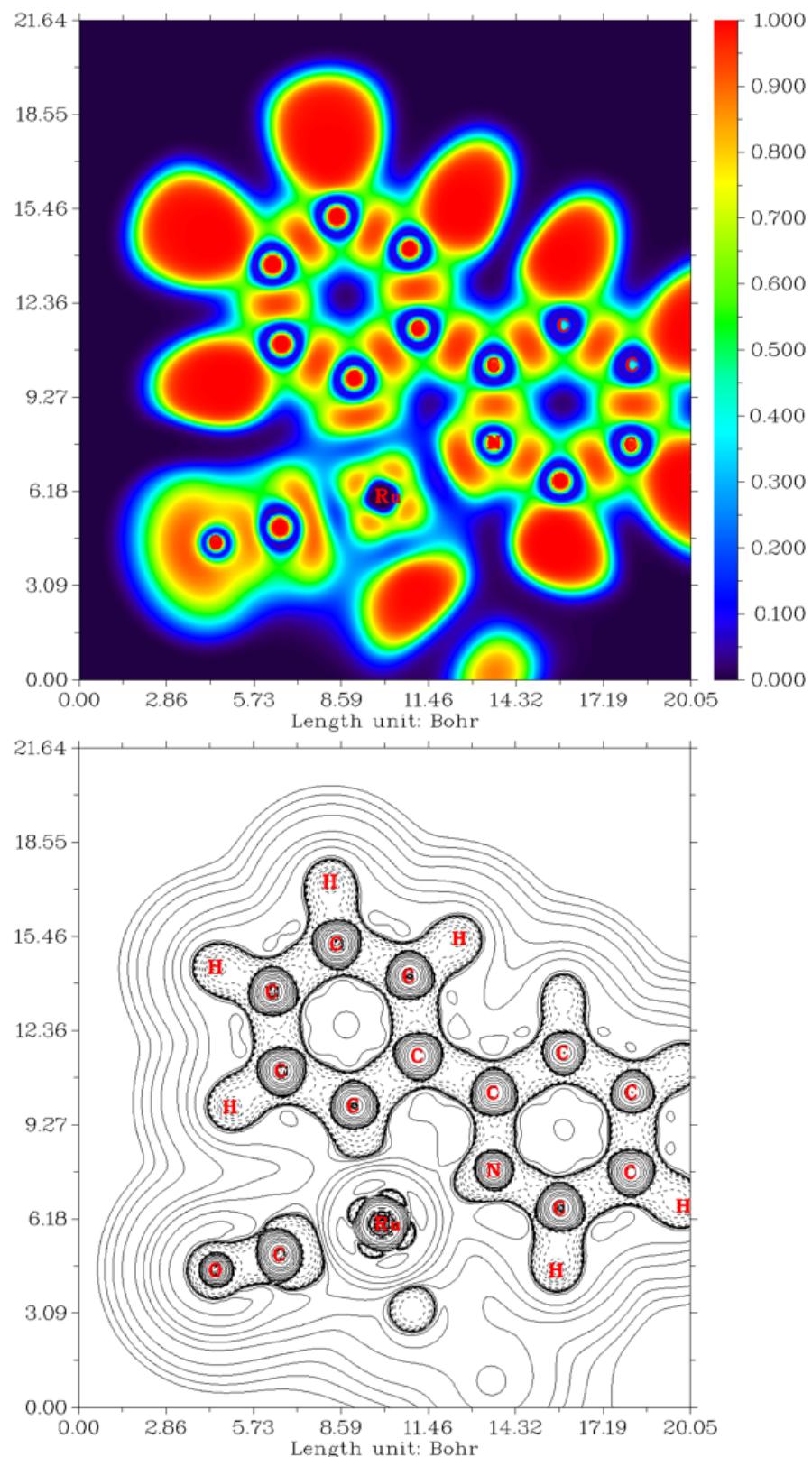
Elaborado pelo autor usando o software Multiwfn (179)

Figura 21 – Função de localização eletrônica (figura superior) e Laplaciano da densidade eletrônica (figura inferior) no plano do ligante bidentado NC para a espécie E



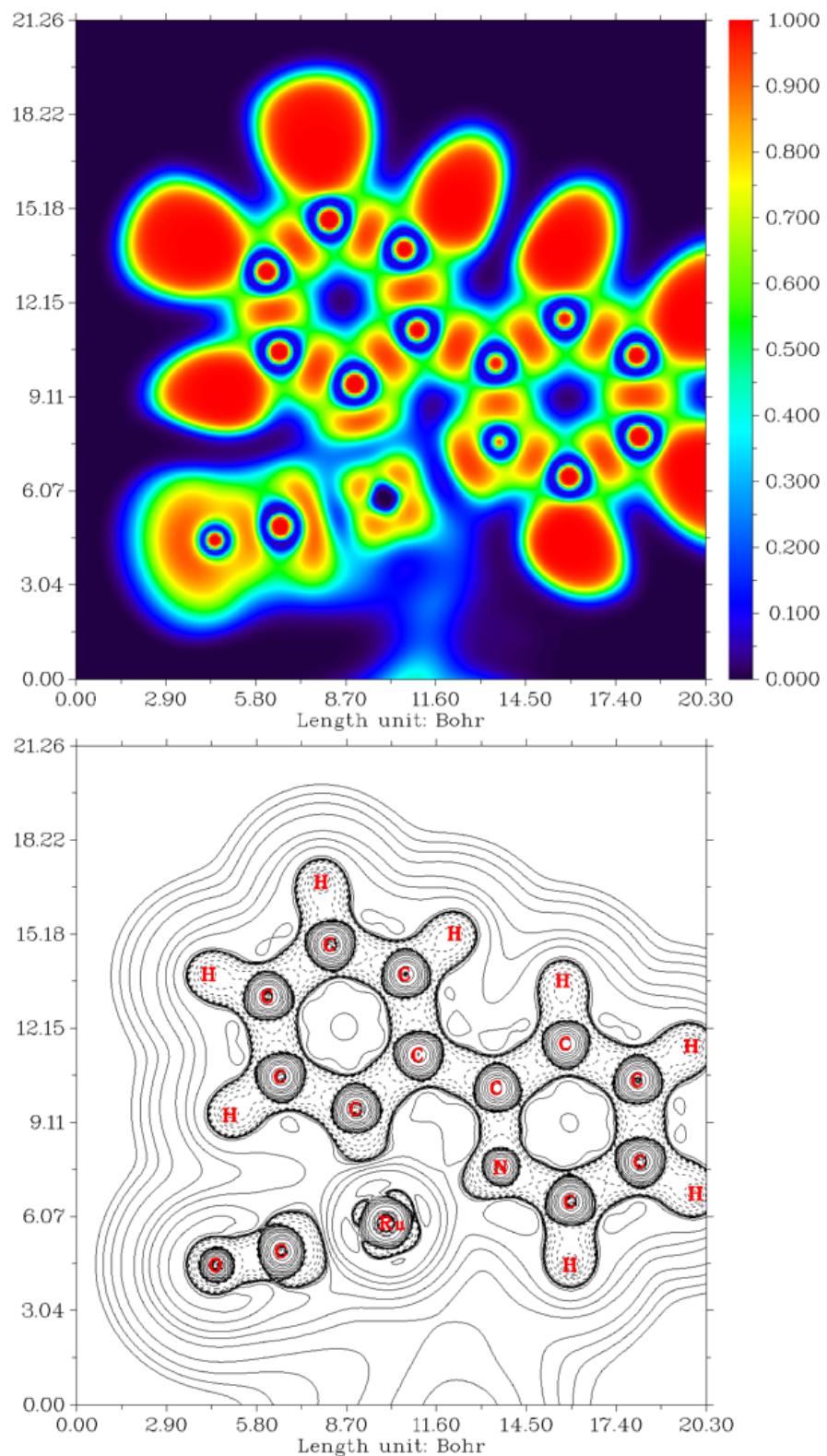
Elaborado pelo autor usando o software Multiwfn (179)

Figura 22 – Função de localização eletrônica (figura superior) e Laplaciano da densidade eletrônica (figura inferior) no plano do ligante bidentado NC para a espécie F



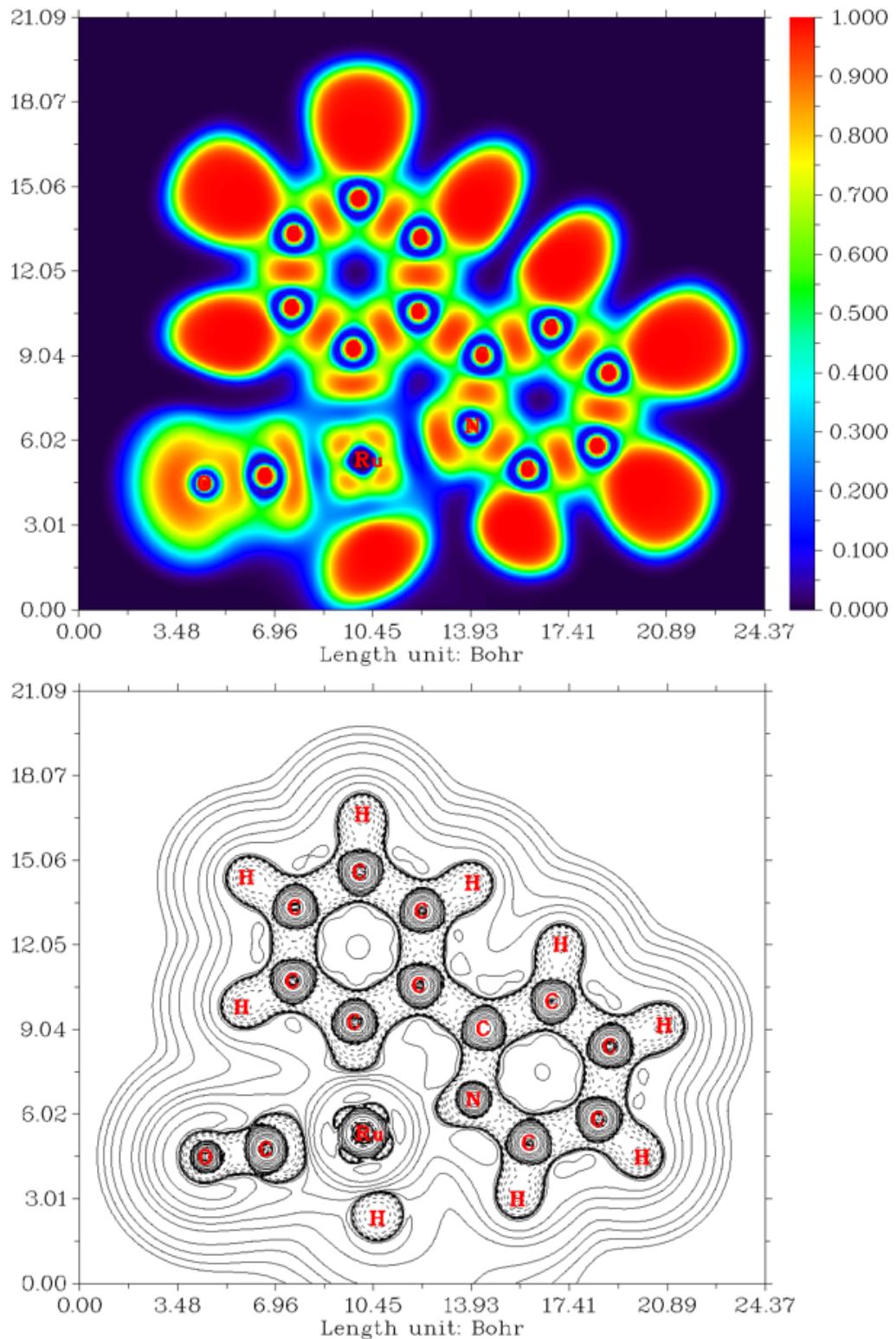
Elaborado pelo autor usando o software Multiwfn (179)

Figura 23 – Função de localização eletrônica (figura superior) e Laplaciano da densidade eletrônica (figura inferior) no plano do ligante bidentado NC para a espécie G



Elaborado pelo autor usando o software Multiwfn (179)

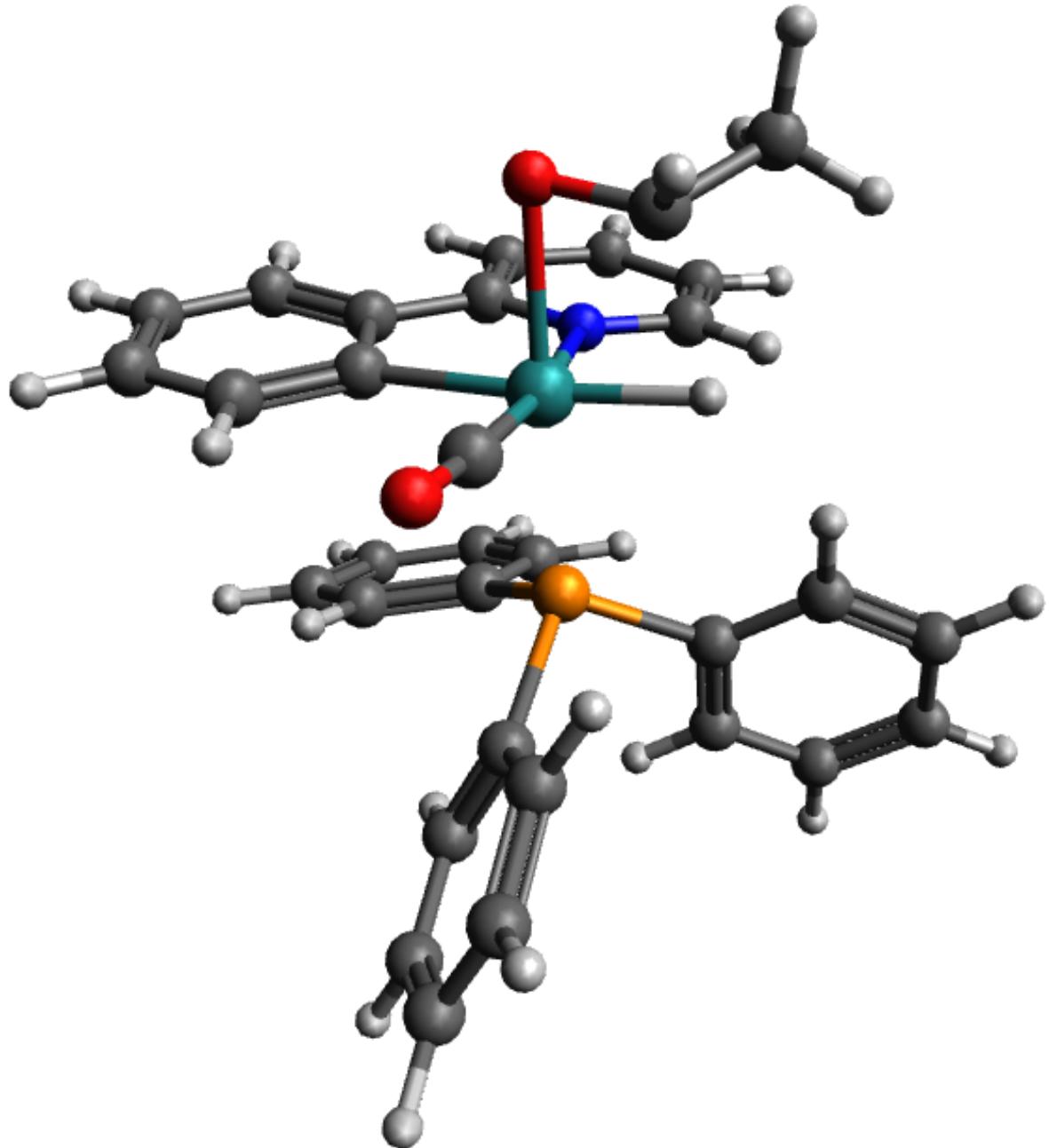
Figura 24 – Função de localização eletrônica (figura superior) e Laplaciano da densidade eletrônica (figura inferior) no plano do ligante bidentado NC para a espécie Gm



Elaborado pelo autor usando o software Multiwfn (179)

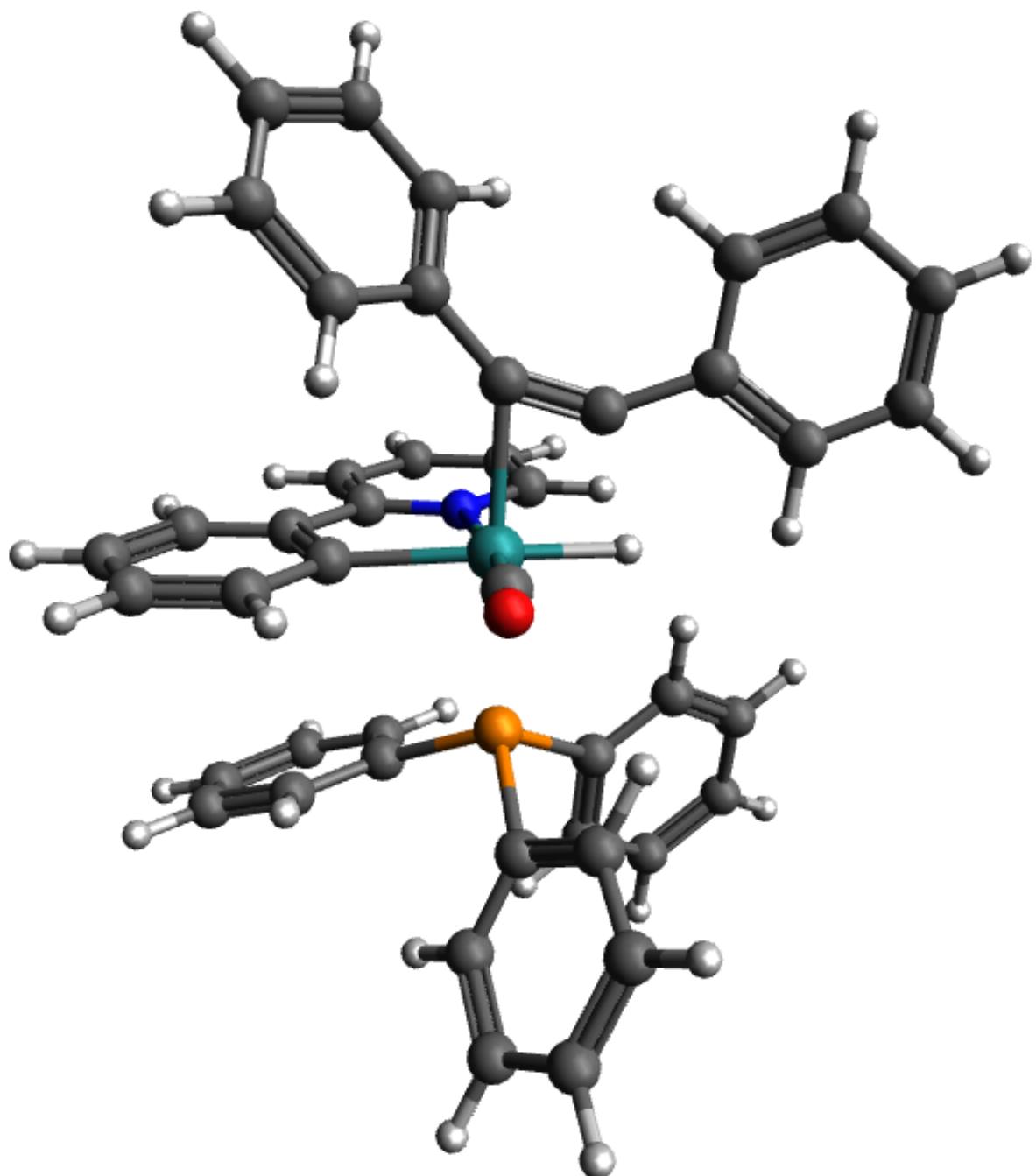
**APÊNDICE B – ESTADOS DE TRANSIÇÃO ENVOLVIDOS NO MECANISMO DE REAÇÃO DE SEMI-REDUÇÃO DO 1,2-DIFENIL ACETILENO**

Figura 25 – Estado de transição do passo B → C com frequência imaginaria de 272,5  $i$   $\text{cm}^{-1}$



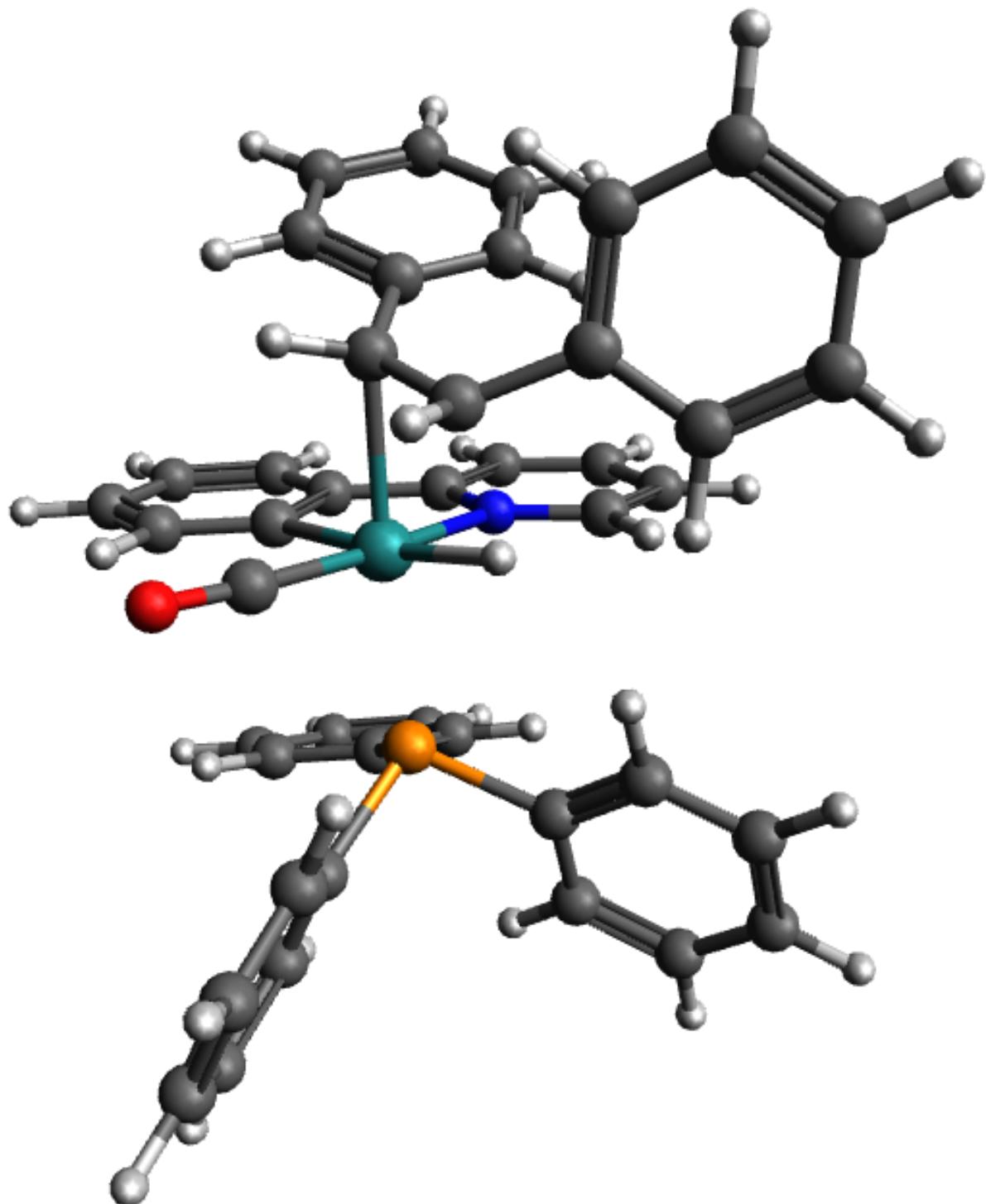
Elaborado pelo autor usando o software Avogadro. (213)

Figura 26 – Estado de transição do passo D → E com frequência imaginaria de 539,4  $i$   $\text{cm}^{-1}$



Elaborado pelo autor usando o software Avogadro. (213)

Figura 27 – Estado de transição do passo F → G com frequência imaginária de 690,3  $i$   $\text{cm}^{-1}$



Elaborado pelo autor usando o software Avogadro. (213)