

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTRUTURA, EQUILÍBRIO E REARRANJO NO
DICLOROTRIS(TRIFENILFOSFINA)RUTÊNIO (II):
UM ESTUDO DFT**

JOSÉ ANTONIO DE SOUSA

ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ WALKIMAR DE MESQUITA CARNEIRO

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. FRANCISCO DAS CHAGAS ALVES LIMA

PROF. DR. JOSÉ LUIZ DA SILVA SÁ

Teresina – PI
2017

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTRUTURA, EQUILÍBRIO E REARRANJO NO
DICLOROTRIS(TRIFENILFOSFINA)RUTÊNIO (II):
UM ESTUDO DFT**

JOSÉ ANTONIO DE SOUSA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. José Walkimar de Mesquita Carneiro

Teresina – PI

2017

S725e Sousa, José Antonio de.
Estrutura, equilíbrio e rearranjo no diclorotris(trifenilfosfina)rutênio(II):
um estudo DFT / José Antonio de Sousa. - 2017.
79 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual do Piauí - UESPI,
Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.
Área de concentração: Físico-Química.
“Orientador: Prof. Dr. José Walkimar de Mesquita Carneiro.”
“Coorientadores: Prof. Dr. Francisco das Chagas Alves Lima, Prof. Dr.
José Luiz da Silva Sá.”

1. DFT. 2. $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. 3. AIM. 4. Ligação Agóstica. 5. Energia de
Dissociação. I. Título.

CDD: 540

ESTRUTURA, EQUILÍBRIO E REARRANJO NO DICLOROTRIS(TRIFENILFOSFINA)RUTÊNIO (II): UM ESTUDO DFT

JOSÉ ANTONIO DE SOUSA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Físico-Química

Aprovado em 14 de dezembro de 2017

Membros da Banca:

Prof. Dr. José Walkimar de Mesquita Carneiro
(Presidente da Banca – UFF)

Prof. Dr. Antonio de Macedo Filho
(Membro Titular – UESPI)

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos
(Membro Titular – UFPI)

Prof. Dr. Francisco da Chagas Alves de Lima
(Membro Suplente – UESPI)

Teresina – PI

2017

*Á Deus, fonte de toda vida e inspiração e a
minha mãe (Dionizia), pela presteza, carinho,
dedicação e esforços que nunca deixou de fazer
para que todos os seus filhos conseguissem
alcançar seus objetivos.*

AGRADECIMENTOS

- ❖ Agradeço primeiramente à Deus, por nos permitir estarmos vivos, para que assim possamos conseguir fazer o que desejamos;
- ❖ Aos meus pais, Antônia Maria e Waldemar Pereira, pelo suporte, carinho e preocupações que passaram comigo.
- ❖ À todos os meus amigos que criei enquanto estive na UESPI/UFF, bem como, os colegas de turmas.
- ❖ À todos meus professores, que direta ou indiretamente contribuíram para o meu desenvolvimento profissional e pessoal.
- ❖ Ao meu orientador, Dr. José Walkimar (UFF/UESPI), que aceitou de imediato me orientar e que contribuiu enormemente para a elucidação deste trabalho.
- ❖ Aos meus dois excelentes co-orientadores, Dr. Francisco das Chagas (Chicão) e Dr. José Luiz. Ambos me ajudaram sempre que necessitei.
- ❖ À CAPES pelo o fomento da bolsa.
- ❖ As instituições UESPI a UFF, pelo o espaço que nos reservou.
- ❖ Aos laboratório de Química Computacional da UFF, ao CENAPAD-UFC e ao Laboratório de Química Computacional e Modelagem de Fármacos da UESPI, pelo o acesso as máquinas de cálculos tornando possível a realização deste trabalho.

“Ter noções básicas de Química instrumentaliza o cidadão para que ele possa saber exigir os benefícios da aplicação do conhecimento químico para toda a sociedade.”

(Ciscato e Beltran)

RESUMO

Dez diferentes métodos da Teoria do Funcional da Densidade foram usados para calcular os parâmetros estruturais e energéticos do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, para determinar qual destes métodos resultará na melhor performance para o cálculo da estrutura do complexo. A estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ é discutida e sua reação com a piperidina foi simulada em três diferentes caminhos. Nesta última análise foram utilizados dados termoquímicos (ΔH e ΔG). O método B3P86 mostrou o melhor desempenho na descrição dos comprimentos de ligações. Os funcionais de Minnesota M06-L e MN12-L foram os melhores para a descrição dos ângulos e energias, respectivamente. Para o complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ foram analisadas as interações entre os diferentes grupos trifenilfosfinas com o centro metálico, com identificação dos principais componentes para a energia. Discute-se ainda a existência de uma possível ligação agóstica. Para a reação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ com a piperidina foram analisados diferentes caminhos e identificados aqueles mais prováveis. Foram analisados ainda os diferentes isômeros para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{pip}]$. Dos cinco possíveis isômeros, o isômero com conformação *trans-cis* possui a menor energia relativa.

Palavras-chave: DFT; $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$; AIM; Ligação Agóstica; Energia de Dissociação.

ABSTRACT

Ten different methods at the density functional theory level were used to describe the structural and energetic parameters of the $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ complex. This analysis will allow to define suitable methods to describe molecular parameters in similar Ru complexes. The structure of $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ is discussed and its reaction with piperidine to form $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{pip}]$ is analyzed along three different pathways. In this analysis, thermochemical (ΔH and ΔG) data are used. The B3P86 method showed the best performance for description of bond lengths. The Minnesotas M06-L and MN12-L functional showed the best performance for description of angles and energies, respectively. For the analysis of conformations of the $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{pip}]$ complex, the *trans-cis* isomer has the lower energy. In the analysis of the precursor there seems to be no agostic interaction.

Keywords: DFT; $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$; AIM; Agostic Bonding; Dissociation energy.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Estruturas geométricas mais comuns para complexos tipo ML_5 14
- Figura 2.** Diagrama de correlação de orbitais para as geometrias pirâmide de base quadrada e bipirâmide trigonal em complexos pentacoordenados..... 15
- Figura 3.** Estrutura molecular do complexo $[RuCl_2(PPh_3)_3]$. Os átomos de Ru, P, Cl (átomos centrais) e de C e H envolvidos na ligação agóstica estão em destaque. Átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização 19
- Figura 4.** Representação da análise CDA entre dois fragmentos utilizando o AOMix. Doação, e retrodoação (em vermelho), repulsões (em verde) 29
- Figura 5.** Representação da descrição para todos os modelos químicos em todas as moléculas que se trabalhou neste estudo. Deve-se notar que utilizamos as bases de maneira distinta, tendo sido empregada a base def2-tzvpp para os átomos de Ru, Cl e P e a base def2-svpp para os átomos de C e H 32
- Figura 6.** MADs computados para os comprimentos de ligações Ru–X (X = PPh_3 , Cl) com os dez funcionais e os conjuntos de bases def2-tzvpp para os átomos de Ru, P e Cl e def2-svpp para carbono e hidrogênio. Os dados de parâmetros geométricos experimentais da referência [28] foram usados como base para esta comparação. CL = Comprimento de ligação 37
- Figura 7.** MADs computados para os ângulos de ligações X–Ru–Y (X, Y = PPh_3 , Cl) com os dez funcionais e os conjuntos de bases def2-tzvpp para os átomos de Ru, P e Cl e def2-svpp para carbono e hidrogênio. Os parâmetros geométricos experimentais da referência [28] foram usados como base de comparação. AL = Ângulos de Ligação 38
- Figura 8.** Estrutura otimizada do complexo $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ com o método M06-L e as bases def2-tzvpp def2-svpp. Os três grupos PPh_3 são representados P1 e P2 (para as posições basais), e por P3, para o grupo PPh_3 da posição apical 39
- Figura 9.** MADs computados para a primeira energia de dissociação (em $kcal\ mol^{-1}$) do grupo PPh_3 de menor energia de interação com os dez funcionais e os conjuntos de base def2-tzvpp para os átomos de Ru, P e Cl e def2-svpp para carbono e hidrogênio. Os dados de parâmetros energéticos experimentais da referência [67] foram usados como base de comparação 42
- Figura 10.** Energias calculadas para a primeira energia de dissociação dos grupos PPh_3 no complexo $[RuCl_2(PPh_3)_3]$, utilizando o funcional M06-L com os conjuntos de base def2-tzvpp para os átomos de Ru, P e Cl e def2-svpp para C e H, e o pseudopotencial SDD para o Ru 43
- Figura 11.** Espectros vibracionais experimental (1)* e teóricos (2 e 3) na região do infravermelho para o complexo $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ computados com M06-L (2) e B3P86 (3) sendo empregadas as funções de base def2-tzvpp para os átomos Ru, P e Cl e a def2-svpp para C e H. O pseudopotencial SDD é empregado para o átomo de Ru com ambos funcionais 48

- Figura 12.** Análise por QTAIM para a possível interação agóstica no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. As linhas tracejadas indicam a presença de interações fortes entre os átomos. As cores dos átomos são as seguintes: Ru, amarelo; P, laranja; C, cinza escuro; H, cinza claro 51
- Figura 13.** Cinco possíveis isômeros do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$, considerando as diferentes posições dos átomos de Cl e grupos PPh_3 : (I) *trans-cis*, (II) *cis-trans*, (III) *cis-cis*, (IV) *trans-trans* e (V) *cis-cis2*. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização das estruturas 52
- Figura 14.** Energias relativas (em kcal mol^{-1}) dos cinco possíveis isômeros do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ utilizando os funcionais M06-L, B3P86 e o $w\text{B97XD}^*$ 54
- Figura 15.** Estrutura molecular otimizada com o funcional M06-L do isômero I do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$. Átomos de Ru, P, Cl e N (átomos centrais) estão em destaque 55
- Figura 16.** Representação do processo de doação e retrodoação existente na estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$. Tem-se primeiramente uma doação do tipo σ da amina para o metal (M), seguida por uma doação também σ da PPh_3 para o M com posterior retrodoação provocado pelo o metal sobre a PPh_3 57
- Figura 17.** Energias para a formação do $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ a partir do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ calculados com os funcionais M06-L, B3P86 e $w\text{B97XD}^*$. Átomos de H foram omitidos para melhor visualização. 60
- Figura 18.** Representação da metodologia do cálculo da energia de reorganização do grupo PPh_3 para qualquer molécula 61
- Figura 19.** Energias envolvidas nos três processos sugeridos para o equilíbrio que podem envolver a molécula $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e a substituição de uma unidade PPh_3 por um grupo amina (piperidina) computados com os funcionais M06-L (superior as setas dos mecanismos) e B3P86 (inferior a seta). Energias calculadas para a reação direta 64
- Figura 20.** Cálculo da basicidade das moléculas piperidina e PPh_3 , computado com os funcionais $w\text{B97XD}$, B3P86 e M06-L, com base na reação (4). Átomos de H foram omitidos para melhor visualização. Energias computadas para o sentido direto 65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Parâmetros geométricos experimentais selecionados do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ a partir do trabalho de Cowley	19
Tabela 2.	Critérios usados na literatura para distinguir a existência de interações agósticas em complexos organometálicos de metais de transição	21
Tabela 3.	Parâmetros geométricos experimentais selecionados dos três estudos realizados sobre a estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	34
Tabela 4.	Parâmetros geométricos para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ calculados com os dez métodos DFT empregando os conjuntos de base def2-tzvpp e def2-svpp. Para cada comprimento (em Å) e ângulo de ligação (em °) há um valor calculado com o pseudopotencial CRENBL e outro calculado com o pseudopotencial SDD, respectivamente	35
Tabela 5.	Energia de dissociação da ligação Ru-P (em kcal mol ⁻¹) calculada para cada unidade PPh ₃ a partir do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, com base na equação 3 (em que PPh ₃ = PPh ₃ (1), PPh ₃ (2) ou PPh ₃ (3)). Para cada funcional são fornecidos dois valores, onde o primeiro valor foi obtido com o pseudopotencial SDD e outro obtido com o pseudopotencial CRENBL	41
Tabela 6.	Polarização de ligações Ru-P e contribuição de orbitais <i>s</i> , <i>p</i> e <i>d</i> para as ligações Ru-P calculada com a abordagem NBO. Σ-D (soma das doações α+β, D) e Σ-RD (soma das retrodoações α+β). As energias de D e RD estão em e ⁻ . As ΔE _{est} e ΔE _{orb} (variação de energia estérica e de orbital, em kcal mol ⁻¹) foram computadas com o AOMix. Todos os cálculos da tabela foram obtidos com o funcional M06-L e com o conjunto de base def2-tzvpp para os átomos de Ru, P e Cl e def2-svpp para os átomos de carbono e hidrogênio. P _x = PPh ₃ (1), PPh ₃ (2) ou PPh ₃ (3)	44
Tabela 7.	Cargas naturais de NBO de átomos selecionados do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ obtidas com o funcional M06-L	45
Tabela 8.	Dados obtidos com base nas análises de QTAIM sobre os pontos críticos de ligação (PCB) envolvendo as ligações Ru–P e Ru–Cl	50
Tabela 9.	Principais parâmetros geométricos do complexo I calculados com os métodos DFT B3P86 e M06-L empregando os conjuntos de base def2-tzvpp e def2-svpp, utilizando como pseudopotencial o SDD. Valores de comprimentos e ângulos de ligação em Å e em °, respectivamente	56
Tabela 10.	Análise de CDA de dados obtidos com o AOMix para o complexo I com base no funcional M06-L/def2tzvpp. Soma da doação (Σ-D) e soma da retrodoação (Σ-RD). P _x = PPh ₃ (1), PPh ₃ (2) ou piperidina. Energias estérica, de orbital e de interação são dadas em kcal mol ⁻¹	59
Tabela 11.	Energias de reorganização para os três grupos PPh ₃ no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ calculados com os funcionais M06-L, B3P86 e wB97XD*	62
Tabela 12.	Energias calculadas com base nos caminhos reacionais mostrados em a , b e c da Figura 18 com o método wB97XD*	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIM – Átomos em Moléculas;

PIP – Piperidina;

BT – Bipirâmide Trigonal;

CDA – Análise de Decomposição de Cargas;

DFT – Teoria do Funcional da Densidade;

EDA – Análise de Decomposição de Energia;

MAD – Desvio Médio Absoluto;

NBO – Orbital Natural de Ligação;

PBQ – Pirâmide de Base Quadrada;

PC – Ponto Crítico;

PPh₃ – Trifenilfosfina;

QTAIM – Teoria Quântica de Átomos em Moléculas.

[RuCl₂(PPh₃)₃] – Diclorotris(trifenilfosfina) rutênio (II).

[RuCl₂(PPh₃)₂(pip)] – Diclorobis(trifenilfosfina)(piperidina) rutênio (II)

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	13
1.1 Complexos de Rutênio	13
1.2 Trabalhos computacionais envolvendo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	16
1.3 Caracterizações do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	17
1.4 Ligação Agóstica no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	20
1.5 Objetivos.....	22
1.5.1 Geral	22
1.5.2 Operacionais	22
CAPÍTULO 2 – BASE TEÓRICA E METODOLOGIA	23
2.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT).....	23
2.2 Modelo Tomas-Fermi-Dirac	24
2.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn.....	24
2.4 Teoria de Kohn-Sham	26
2.5 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas	27
2.6 Metodologias de Análise da Natureza da Ligação.....	28
2.7 Detalhes Computacionais	30
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
3.1 A estrutura do $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	33
3.2 Energias das ligações Ru–P no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	39
3.3 Análises de espectroscopia no Infravermelho	47
3.4 Ligações Agósticas no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	49
3.5 Conformações do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$	51
3.6 Termodinâmica para a dimerização e substituição de um grupo trifenilfosfina por uma amina	59
CAPÍTULO 4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	68
CAPÍTULO 5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
APÊNDICES	77

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Complexos de Rutênio

No ano de 1826, Gottfreid Wilhelm Osann relatou o isolamento de três elementos a partir de um extrato de platina das Montanhas Urais da Rússia e um destes elementos foi declarado por Gottfreid como sendo o rutênio. Contudo sua reivindicação da descoberta não é geralmente aceita devido à natureza duvidosa da sua matéria [1]. Assim, o rutênio foi primeiramente reconhecido como um metal distinto pela primeira vez em 1844 na Estônia, onde o cientista Carl Carlovich Claus repetiu inúmeras vezes o experimento e preparou algumas gramas bastante pura do elemento químico, ele o nomeou de *Ruthenia*, posteriormente transcrito do russo para latim como rutênio [1,2].

O rutênio apresenta-se com uma grande variação de estados de oxidação, podendo variar desde -II a +VIII, tendo os estados de oxidação +II e +IV como os mais comuns [2]. Esta é uma das características que faz com que este metal venha sendo bastante utilizado.

Os compostos à base de rutênio destacam-se em relação a compostos de tungstênio, titânio e molibdênio, por apresentarem menores afinidades por álcoois e carboxilatos, ou por outros grupos funcionais contendo heteroátomos como O, S ou N, que podem estar presentes no meio reacional ou nos substratos. Tais características produzem um alto grau de liberdade e seletividade, permitindo que os compostos à base de rutênio encontrem vasta aplicação como catalizadores [3-6].

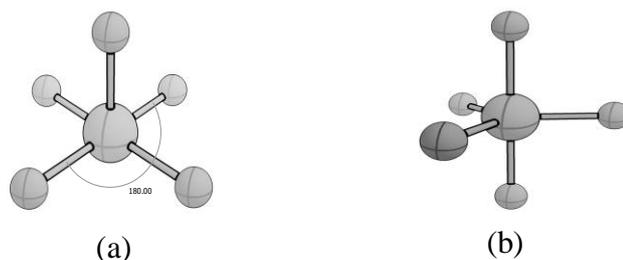
O composto comumente conhecido como “tricloreto de rutênio hidratado” ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) é facilmente solúvel em solventes polares e está comercialmente disponível. É tido como o material de partida mais comum na química do rutênio, tanto na química inorgânica quanto em compostos organometálicos [1,2].

Dentre os vários complexos gerados a partir da reação entre $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ com as mais diversas substâncias, a reação deste com ligantes PPh_3 produz o complexo diclorotris(trifenilfosfina)rutênio(II), $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. Este complexo tem sido aplicado nos mais diversos campos da Química. Áreas como polimerização, oxidação, redução, acoplamento

cruzado, ciclização e isomerização são exemplos de reações que podem ser catalisadas pelo complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ [3-5]. Adicionalmente, este complexo também pode funcionar como um pré-catalizador, já que os grupos PPh_3 podem facilmente ser substituídos por bases fortes, tornando a estrutura básica do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ importante em uma variedade de processos reacionais [6,7].

Complexos de rutênio pentacoordenados do tipo ML_5 (onde M=Metal, L=Ligante), como $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, apresentam preferencialmente dois isômeros estruturais: pirâmide de base quadrada (PBQ) em (a) e bipirâmide trigonal (BT) em (b), representados na **Figura 1**. Identificar a geometria preferencial do complexo é importante, pois esta pode apontar quais orbitais do metal terão preferência em interações com os ligantes.

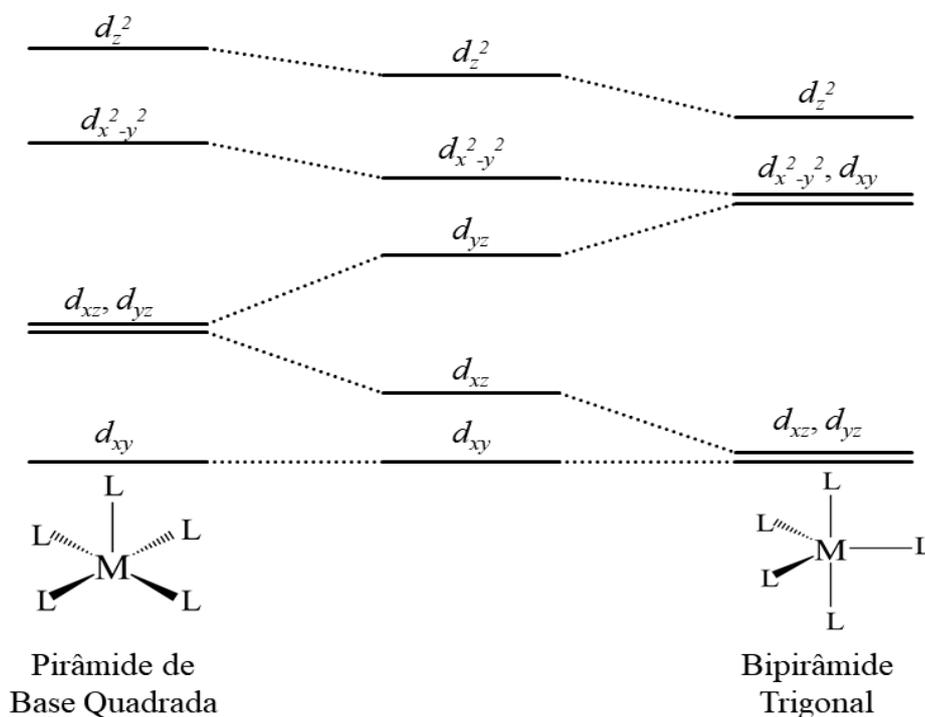
Figura 1. Estruturas geométricas mais comuns para complexos do tipo ML_5 . Em (a) e (b) tem-se uma geometria de pirâmide de base quadrada e de uma bipirâmide trigonal, respectivamente.



Na **Figura 2** é mostrado um diagrama de correlação de orbitais d do metal para as duas geometrias. A figura correlaciona a tendência que alguns complexos pentacoordenados possuem de sair de uma geometria de PBQ para BT. Esta figura ilustra a distorção que a PBQ sofre em direção a BT, removendo a degenerescência entre os orbitais atômicos d_{xz} e d_{yz} . Para a BT a degenerescência entre os orbitais atômicos d_{xz} e d_{yz} é removida. Há também quebra da degenerescência entre os orbitais atômicos $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} [8].

O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ possui grupos trifenílfosfinas que são boas bases de Lewis, com característica doadora σ . Os grupos trifenílfosfina podem sofrer retrodoação de densidade eletrônica oriunda do metal, por interações do tipo π . Os tipos de orbitais que participam destas interações (σ e/ou π) caracterizam a geometria da molécula [9].

Figura 2. Diagrama de correlação de orbitais para as geometrias pirâmide de base quadrada e bipirâmide trigonal em complexos pentacoordenados.



Fonte: Adaptado de [8].

Utilizando o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ como catalizador em diferentes condições reacionais com ligantes bi e tridentados contendo P, N e O, foram sintetizados compostos polidentados [7]. Sínteses utilizando a substituição de ligantes trifenilfosfinas em $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ por ligantes 1,4-bis(difenilfosfina)butano (dppb) e monohidrato de fenantrolina (phen) têm sido realizadas para a formação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$, quando dois grupos PPh_3 são substituídos, ou $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{phen})]$, quando os três grupos PPh_3 são substituídos [10]. Adicionalmente, o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ é vastamente empregado como pré-catalizador em reações de polimerização, pela substituição de um grupo trifenilfosfina por bons doadores σ , como grupos aminas [7, 11].

A “*Ring Opening Metathesis Polymerization*”, ou Reação de Polimerização por Abertura de Anel via Metátese (ROMP), é uma das principais reações de metátese, sendo utilizada desde meados de 1950. A ROMP consiste em um processo de polimerização em que olefinas cíclicas são convertidas em polímeros. É baseada no mecanismo geral das reações de metátese, logo a reação é catalisada por um metal-carbeno que mimetiza uma olefina [3, 12].

No Brasil tem sido crescente os estudos com complexos de rutênio como iniciador em reações de ROMP *in situ*. Os compostos são, na grande maioria, de Ru (II) e têm suas características determinadas pelos ligantes (normalmente são fosfinas, aminas ou compostos sulfonados) na esfera de coordenação, os quais contribuem com suas propriedades estéricas e eletrônicas no processo catalítico [13]. Compostos com estas características não precisam ter grandes cuidados com a questão de armazenamento em que necessite de umidade, pressão e temperaturas controladas, uma vez que estes compostos não sofrem substancial decomposição em condições tropicais como as do nosso país [14].

Em meio às pesquisas já realizadas no Brasil (principalmente no Instituto de Química da USP de São Carlos) sobre os complexos de Ru (II), observa-se que $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ é vastamente utilizado como precursor catalítico, dando destaque para complexos com fosfinas e aminas coordenadas de forma simultânea ao centro metálico [7, 13, 15].

1.2 Trabalhos computacionais envolvendo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

Trabalhar com catalizadores onde se procura substituir ligantes de um dado composto na busca por melhores conceitos de seletividade e atividade em condições específicas, pode se tornar uma tarefa árdua, demorada, com alto custo financeiro e às vezes impossíveis no meio experimental [16]. Porém, com o advento da Química Teórica aliada ao desenvolvimento de software e hardware cada vez mais potentes, inúmeras propriedades químicas podem ser previstas e/ou elucidadas por meio da Química Computacional (QC). A QC permite prever por meio de cálculos inúmeras propriedades químicas como: energias envolvidas nos processos, geometria dos compostos, estados de transição, intermediários, frequências, entre outros, ou seja, é capaz de descrever todo um processo reacional com elevada precisão [17]. Desta forma, a QC vem se firmando como uma aliada poderosa na descrição de processos reacionais em diversas áreas, reduzindo consideravelmente custo e tempo dos processos investigados.

Trabalhos computacionais sobre as influências causadas por grupos aminas em complexos semelhantes a $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ vêm sendo realizados [18-22]. Cálculos de energia, para averiguar a amina mais favorável, posição de preferência de coordenação do grupo amina ao centro metálico, frequência, caracterização teórica com métodos espectroscópicos e espontaneidade de reações tipo polimerização, têm sido realizados sobre estes complexos. O foco destes estudos é, sobretudo, investigar a interação dos grupos aminas com o complexo e sua tendência de formar complexos capazes de sofrerem reações de polimerização, podendo

assim, produzir catalizadores capazes de serem efetivos e adequados às condições climáticas do nosso país.

Partindo do precursor de síntese $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ tem-se buscado, por meio da substituição dos chamados ligantes ancilares (ligantes específicos que contribuem com suas propriedades estéricas e eletrônicas no processo catalítico) com melhores rendimentos nos processos. Viana *et al.* [23] trabalhando com a amônia, trimetilamina, piperidina, pirrolidina, piridina, pirazina, pirimidina e piradazina como ligantes ancilares, buscou identificar, por substituição dos ligantes aminas, qual ligante interage melhor com o centro metálico. No estudo, os autores trabalharam com cinco diferentes isômeros do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$, em que amina é igual a um dos ligantes citados anteriormente. Os resultados apontaram que todas as estruturas possuem uma geometria de pirâmide de base quadrada e que o isômero no qual os ligantes trifenilfosfina estão em uma posição *cis*, com o grupo amina em posição basal e um dos grupos PPh_3 em posição apical, são os mais estáveis para todos os oito ligantes. Fernandes *et al.* [7], partindo do $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$, em que o grupo amina é a piperidina (pip), buscou investigar, propondo dois caminhos reacionais diferentes, a substituição de um segundo grupo PPh_3 por etil diazoacetato, seguida pela substituição do grupo PPh_3 remanescente pelo monômero norborneno (NBD), para tornar a molécula ativa em reações de polimerização. As energias calculadas para os processos mostraram-se favoráveis às substituições. O estudo ainda buscou identificar se o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ teria preferência por uma geometria de pirâmide de base quadrada ou bipirâmide trigonal. O resultado apontou que a geometria pirâmide de base quadrada é mais estável em $2,0 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Versace *et al.* [24], utilizando o funcional B3LYP, otimizou e computou para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ dados de transferência de cargas, bem como contribuições dos orbitais atômicos envolvidos no complexo. Estes trabalhos são de interesse para o nosso estudo.

1.3 Caracterizações do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ foi sintetizado pela primeira vez a partir de uma reação de dicloreto de rutênio em uma solução metanólica [1, 25]. Este complexo já foi caracterizado por difração de raios-X em três oportunidades, sendo a primeira caracterização no ano de 1965 [26]. A caracterização da estrutura revelou um átomo de rutênio pentacoordenado em um arranjo de pirâmide de base quadrada ou semi-octaédrico. Nesta primeira caracterização, foi sugerida a existência de uma possível ligação agóstica (será discutida no tópico 1.4 deste capítulo) entre

um dos grupos PPh_3 e o centro metálico. A vacância no átomo de rutênio seria ocupada por um átomo de hidrogênio em posição *orto* de um dos anéis aromáticos de um dos grupos trifenilfosfina (PPh_3). A segunda caracterização, realizada em 2003, revelou características semelhantes, sendo que nesta caracterização a geometria de pirâmide de base quadrada ficou mais evidente. A existência de uma possível ligação *agóstica* foi outra vez relatada [27]. A terceira caracterização realizada por Cowley *et al.*[28] no ano de 2006 também confirmou que o complexo é pentacoordenado e possui uma geometria de pirâmide de base quadrada. Sobre a ligação agóstica este último trabalho afirma, com base nos parâmetros geométricos, que não existe este tipo de interação.

É relatado que reações de tricloreto de rutênio hidratado com ligantes trifenilfosfinas na presença de metanol, etanol ou álcool isopropílico produz o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, que na presença de grupos trifenilfosfina extras, em temperatura ambiente pode fornecer o complexo hexacoordenado $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ [29]. O estudo realizado por James e Markham em 1974 mostrou que o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ suportado em benzeno desoxigenado dissocia-se [30]. A reação inicia-se com a liberação de um grupo trifenilfosfina do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ produzindo o $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e PPh_3 (1), seguida por uma segunda descoordenação de outra PPh_3 (2). O equilíbrio é mostrado abaixo:



O estudo torna-se importante uma vez que a existência da estrutura hexacoordenada $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ vem sendo citada em alguns trabalhos experimentais [29, 30]. A estrutura possui 4 ligantes trifenilfosfina que são bastante volumosos e que pode facilmente perder um destes ligantes conforme visto anteriormente. Elucidar as energias envolvidas nestes processos faz parte do presente estudo.

A partir da primeira caracterização por difração de raios-x do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ realizado por La Placa e Ybers [26], seguida por Ernst [27] e mais recentemente pelo grupo de Cowley [28], muitas conclusões foram obtidas. Dados dos comprimentos e de ângulos de ligação da estrutura obtidos mais recentemente estão presentes na **Tabela 1**. Embora a estrutura cristalina do $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ tenha sido determinada, conforme discutido acima, que seja do nosso conhecimento, ainda não está quantificado o equilíbrio da estrutura do $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e

o mecanismo envolvendo a substituição de grupos trifenilfosfina por outros ligantes na estrutura base. Este é o foco principal do nosso estudo.

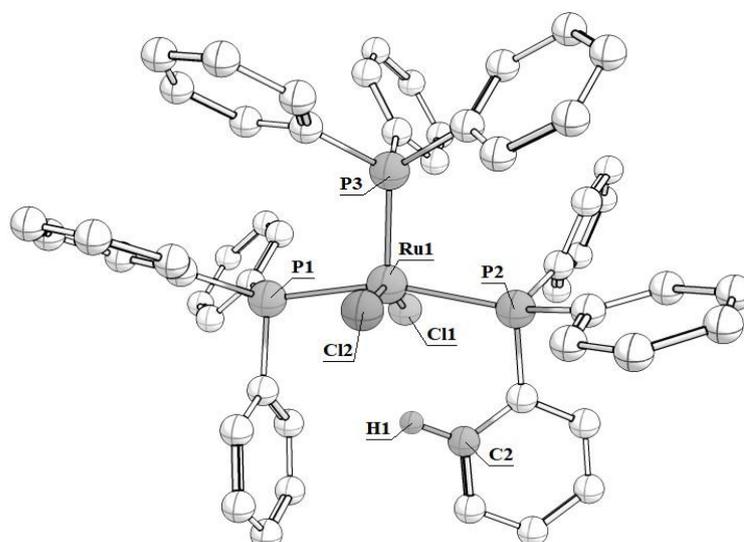
Tabela 1. Parâmetros geométricos experimentais selecionados do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ a partir do trabalho de Cowley.

Ligações (Å)		Ângulos (°)	
Ru–Cl1	2,391	P1–Ru–P2	159,6
Ru–Cl2	2,373	P1–Ru–P3	99,2
Ru–P1	2,356	P2–Ru–P3	99,8
Ru–P2	2,433	P3–Ru–Cl2	93,3
Ru–P3	2,212	P1–Ru–Cl1	84,9
Ru---H	2,83	C11–Ru–Cl2	157,5
C1–H1	0,940	P3–Ru–Cl1	107,5

Fonte: Adaptado de [28].

Na **Tabela 1** são mostrados os parâmetros geométricos mais relevantes para o estudo extraído do trabalho de Cowley [28]. A numeração correspondente é dada na **Figura 3**, no qual os átomos em cinza escuro são pontos centrais no estudo.

Figura 3. Estrutura molecular do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. Os átomos de Ru, P, Cl (átomos centrais) e de C e H envolvidos na ligação agóstica estão em destaque. Átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização.



Existem algumas diferenças entre o estudo original e a última caracterização realizada. A distância intramolecular entre Ru---H é de 2,59 Å no estudo original, enquanto que no trabalho de Cowley é de 2,83 Å. Este fato implica que a interação entre Ru---H pode ser mais fraca do que La Placa e Ibers acreditavam. Os ângulos formado entre P3–Ru–Cl1 e P3–Ru–Cl2 no estudo original são de 109,9° e 92,9°, enquanto que no estudo mais recente é de 107,5° e 93,3°, respectivamente. Os comprimentos de ligação identificados no estudo mais atual de difração de raios-x para Ru–P1, Ru–P2 e Ru–P1 são consecutivamente 2,356, 2,433 e 2,212 Å, já no estudo pioneiro são 2,374, 2,412 e 2,230 Å. Estas diferentes distâncias encontradas entre os átomos de Ru e P confirmam que estas ligações não são simétricas e que, portanto, propriedades químicas diferentes como energia de interação, de dissociação e estéricas, poderão ser encontradas.

1.4 Ligação Agóstica no complexo [RuCl₂(PPh₃)₃]

Na literatura Química tem-se dado bastante atenção para entender um tipo de interação especial que pode existir na molécula de [RuCl₂(PPh₃)₃], conhecida como ligação agóstica. O termo ligação agóstica foi definido inicialmente para discutir um tipo de interação intramolecular específico conhecido como ligação de três centros–dois elétrons (3c-2e), em que normalmente existe uma ligação σ entre um grupo C–H que pode interagir covalentemente com metais de transição em complexos organometálicos [31]. Desta forma o termo agóstico é usado para se referir, especificamente, a situações em que um átomo de hidrogênio está covalentemente ligado simultaneamente a um átomo de carbono e a um metal de transição.

A ligação agóstica pode ser muitas vezes confundida com a ligação de hidrogênio. A ligação de hidrogênio envolve 3 centros e 4 elétrons (3c-4e) ao passo que na ligação agóstica há a presença de 3 centros e dois elétrons. As ligações de hidrogênio são bastante favorecidas por metais ricos em elétrons e com baixos estados de oxidação [32].

Em se tratando de trabalhos experimentais que podem auxiliar na definição do que é ligação agóstica ou anagóstica (qualquer outra interação hidrogênio-metal que não seja uma ligação agóstica) os trabalhos de Brookhart e Green [33] são pioneiros. Em seus trabalhos estão definidos parâmetros com base na geometria que podem ser utilizados para identificar interações agósticas em um complexo. Assim, uma interação entre uma ligação σ C–H e um metal de transição em um complexo organometálico pode ser definida como uma ligação agóstica quando a distância entre M--H (metal--hidrogênio) estiver no intervalo de 1,8 – 2,3 Å

e formar um ângulo de ligação que fique no intervalo de 90–140°. Quando encontrados valores fora destes intervalos a interação é definida como sendo anagóstica. Estes valores são resumidos na **Tabela 2**.

Tabela 2. Critérios usados na literatura para identificar a existência de interações agósticas em complexos organometálicos de metais de transição.

Parâmetro	M--H–C agóstica	M--H–C anagóstica
Distância M--H (Å)	1,8–2,3	2,3–2,9
Ângulo M--H–C (°)	90–140	110–170

Fonte: Adaptado de [33].

Computacionalmente o método de Orbital Natural de Ligação, do inglês *Natural Bond Orbital* (NBO), e a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas, QTAIM, são metodologias bastante eficientes para investigar este tipo de interação. Neste sentido, pretendemos (i) identificar o método da Teoria do Funcional da Densidade – DFT que seja mais confiável para reproduzir a estrutura do $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$; (ii) identificar e quantificar as interações mais relevantes envolvidas nas ligações entre Ru–P; (iii) identificar as energias envolvidas no equilíbrio sobre as diversas espécies alternativas envolvendo o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$; (iv) determinar o mecanismo e as energias de substituição de um dos grupos trifenilfosfina por uma amina.

1.5 Objetivos

1.5.1 Geral

- Contribuir para a identificação de métodos computacionais que descrevam com precisão propriedades de complexos inorgânicos à base de rutênio, bem como entender as propriedades químicas do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

1.5.2 Operacionais

- Otimizar os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$;
- Identificar possíveis interações agósticas no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$;
- Calcular as energias de interação dos grupos PPh_3 e amina nos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$;
- Analisar os parâmetros geométricos, eletrônicos e energéticos correlacionados com a energia de interação;
- Encontrar a estrutura mais estável do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$;
- Analisar a natureza da ligação fósforo-rutênio no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$;
- Avaliar os caminhos de reação mais favoráveis envolvidos na formação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$.

Capítulo 2

BASE TEÓRICA E METODOLOGIA

2.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Os elétrons são partículas quânticas e a Teoria do Funcional da Densidade, do inglês *Density Functional Theory* – DFT, permite computar algumas propriedades de um sistema por meio da densidade eletrônica. O primeiro trabalho que fez uso da densidade eletrônica foi realizado por Drude em meados do século XX. Neste trabalho, Drude buscava explicações das propriedades térmicas e elétricas dos metais [34]. Sommerfeld, Thomas, Fermi e Dirac, também desenvolveram vários trabalhos que contribuíram para o desenvolvimento da teoria na época [35, 36]. Contudo, a DFT, só ganhou respaldo mesmo como uma representante da descrição do estado eletrônico, após a publicação do trabalho realizado por Hohenberg-Kohn, onde descreveu a energia do sistema molecular como dependente da densidade eletrônica. Contudo ainda havia a necessidade de se encontrar funcionais precisos para a descrição dos sistemas [37].

A publicação dos trabalhos de Kohn-Sham, em 1965, provocou um grande avanço no tratamento matemático das equações da densidade e do funcional, colocando a DFT em um novo patamar no tratamento do estudo de propriedades moleculares. Por meio do emprego de funcionais com a inclusão de termos de correlação de troca, Kohn e Sham obtiveram resultados teóricos que reproduziram com precisão parâmetros energéticos, potencial químico, afinidade eletrônica e potencial de ionização [38].

A teoria, na forma como a conhecemos hoje, passou por inúmeras modificações até chegar ao formalismo como hoje está presente. Modelos foram sendo construídos e incluídos, outros sofreram modificações. Este processo é contínuo, pois, o uso de funcionais ainda não é considerado exato e, por isso, ainda existe a construção e correção de funcionais que descrevem cada vez melhor as estruturas moleculares. Neste sentido, modelos e teorias ainda estão sendo incluídos na DFT.

Mais recentemente a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas, do inglês *Quantum Theory of Atoms in Molecules* – QTAIM, tem ganhado um grande destaque na determinação de

uma ligação em um sistema. Esta metodologia é baseada na Mecânica Quântica e fundamentada na densidade eletrônica $\rho(r)$. Difundida e desenvolvida principalmente pelos grupos de Bader e Popelier [39].

2.2 Modelo Thomas-Fermi-Dirac

A ideia de calcular as propriedades atômicas e moleculares com base na densidade eletrônica, surgiu a partir de cálculos realizados de forma independente por Fermi e Dirac em meados de 1920 em um gás eletrônico ideal. Em trabalho independente, Fermi e Thomas modelaram átomos como um sistema com um potencial positivo (o núcleo) localizado em meio a um gás de elétrons homogêneo [39-41].

A resolução da equação de Schrödinger só é possível exatamente para sistemas conhecidos como hidrogenóides. Contudo, Fermi e Dirac propuseram um novo esquema baseado na densidade eletrônica dos sistemas, $\rho(r)$, em que $\rho(r)$ é uma função de três variáveis sendo elas representadas por $\rho(r) = f(x, y, z)$ [42, 43]. Este formalismo tornou a resolução da equação de Schrödinger mais simples para sistemas grandes, pois a função de onda de N elétrons foi substituída pela densidade eletrônica $\rho(r)$, o que torna a solução bem mais simples.

As contribuições de Thomas, Fermi e Dirac são tidas como o princípio do uso da densidade eletrônica como forma de descrever propriedades moleculares. Devido às suas contribuições, o modelo é muitas vezes denominado como modelo Thomas-Fermi-Dirac. Este modelo recebeu contribuições dos teoremas de Hohenberg-Kohn, mostrando que a energia de um sistema molecular pode ser obtida por meio da densidade eletrônica, $\rho(r)$, sendo $\rho(r)$ a variável determinante da representação do sistema molecular [37, 39].

2.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn

No formalismo da teoria do funcional da densidade um sistema eletrônico é descrito pelo hamiltoniano representado na equação (1) a seguir.

$$\hat{H} \equiv -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + v(r_i), \quad (1)$$

onde o primeiro termo trata da energia cinética eletrônica, o segundo da energia potencial entre os elétrons, sendo $v(r)$ o potencial externo e N é o número de elétrons do sistema. Os termos $v(r)$ e N determinam todas as propriedades do sistema no estado fundamental [43].

Conforme relatado acima, embora o uso dos termos de densidade eletrônica como forma de descrever propriedades das partículas tenha surgido com os trabalhos de Thomas [40] e Fermi [41], foi apenas no ano de 1964 que surgiu uma demonstração de que as propriedades do estado fundamental de um sistema com partículas interagentes poderia ser representado em termos de $\rho(r)$. Esta demonstração foi realizada por Hohenberg e Kohn [37]. No mesmo trabalho foi também determinado pressupostos básicos para aplicação da Teoria do Funcional da Densidade.

A ideia de Hohenberg e Kohn [37] consistiu no uso da densidade eletrônica $\rho(r)$ como variável básica em substituição de N e v . A princípio os teoremas de Hohenberg e Kohn refletem o caráter variacional da Teoria do Funcional da Densidade em que a densidade eletrônica média do sistema, $\tilde{\rho}(r)$, deve corresponder a $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ e a integral da $\tilde{\rho}(r)$ deve ser igual ao número de elétrons N do sistema, ou seja, $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$. Com base nesta assertiva, a energia total sempre será maior ou igual à energia exata do sistema [37, 39], portanto,

$$E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0. \quad (2)$$

Assim, o teorema de Hohenberg e Kohn mostra que com a aproximação da densidade eletrônica média pode se chegar ao funcional universal [40], representado pela Equação (3).

$$E[\rho(r)] = \underbrace{\int \rho_0(r) V_{Ne} dr}_{\text{Prótons-elétrons}} + \underbrace{\langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle}_{\text{Funcional universal}}. \quad (3)$$

Na Equação (3) T e V_{ee} são operadores, onde T é um operador referente à energia cinética e V_{ee} é o operador que define os termos relacionados ao potencial dos elétrons. Na mesma equação, o primeiro termo corresponde à energia de interação entre prótons e elétrons e o segundo refere-se ao funcional universal.

Em suma, os teoremas de Hohenberg e Kohn mostraram que todos os termos na energia total de um sistema poderiam ser avaliados como uma soma de funcionais de densidade de cargas [37, 43].

2.4 Teoria de Kohn-Sham

Sobre os teoremas de Hohenberg e Kohn ainda havia uma importante questão a ser desenvolvida, a deficiência da descrição da contribuição cinética $T[\rho]$. Além disso, ainda havia o problema em descrever um conjunto de elétrons interagindo, considerando um sistema de elétrons que não interagem, com a densidade eletrônica no estado fundamental. A teoria de Kohn-Sham buscou sanar estas situações introduzindo a ideia do uso de orbitais monoelétrônicos para gerar a densidade do estado fundamental e a energia do sistema. Assim, a contribuição da energia cinética pode ser descrita de forma mais rigorosa e apropriada [38].

A teoria de Kohn-Sham [38] mostrou que, para qualquer sistema de partículas interagentes, existe um potencial local, $v_s(r)$, no qual a densidade exata do estado fundamental $\rho(r)$ do sistema interagente pode ser representada por,

$$\rho(r) = \rho_s(r), \quad (4)$$

onde $\rho_s(r)$ representa a densidade de carga real.

A densidade eletrônica de um sistema com N elétrons e número X de núcleos pode ser representada pela Equação (5):

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2. \quad (5)$$

Ainda de acordo com Kohn-Sham, a energia de um determinado sistema como funcional da densidade eletrônica $E[\rho(r)]$ pode ser representada pela Equação (6):

$$E[\rho(r)] = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Psi_i^*(r_1) \nabla_i^2 \Psi_i(r_1) dr_1}_{\text{I}} - \underbrace{\sum_{X=1}^N \int \frac{Z_X}{r_{Xi}} \rho(r_1) dr_1}_{\text{II}} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2}_{\text{III}} + \underbrace{E^{xc}[\rho]}_{\text{IV}}. \quad (6)$$

Na Equação (6), o termo Ψ_i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) representa os orbitais de Kohn-Sham. Os termos em destaque identificados como I, II, III e IV representam respectivamente, a energia cinética dos elétrons que não interagem, as interações médias existentes entre próton-elétron, as interações repulsivas dadas por Coulomb e por último a energia de troca e correlação. A energia de troca e correlação, $E^{xc}[\rho]$, pode ainda ser representada de acordo com a equação 7:

$$E^{xc}[\rho] = E^x[\rho] + E^c[\rho]. \quad (7)$$

Encontrar o funcional de troca e correlação, $E^{xc}[\rho]$, que melhor determina a energia eletrônica de um sistema é o principal objetivo do estudo com a DFT.

2.5 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas

Na literatura são cada vez mais frequentes trabalhos que dedicam atenção ao entendimento de interações especiais que podem ocorrer entre átomos em uma mesma molécula. Dentre os tipos de interações existem as ligações agósticas. Esta é um tipo de ligação especial definida como sendo interações covalentes intramoleculares existentes entre metais de transição deficientes em elétrons com uma ligação σ em proximidade geométrica [45].

A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (*Quantum Theory of Atom in Molecules* – QTAIM) é bastante difundida na análise de ligações químicas. A QTAIM complementa os teoremas mecânicos quânticos que regem as propriedades de um sistema total, fornecendo informações relevantes de uma ligação química obtido a partir da equação de movimento de Heisenberg para um dado observável [46].

A QTAIM ou simplesmente AIM (do inglês, *Atoms in Molecules*) é baseada na Mecânica Quântica e fundamentada na densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, por meio do cálculo da integral de sobreposição da função de onda ψ e seu complexo conjugado ψ^* . A função de onda $\psi(x, Y, t)$, escrita em termos das coordenadas dos elétrons (x), dos núcleos (Y) e do tempo (t) é a porção matemática responsável pelas informações de um sistema quântico [39, 46]. A abordagem do AIM baseia-se na análise da variação da função de densidade eletrônica (função de probabilidade eletrônica e função de densidade de carga, ρ). Esta é uma função do tipo $\rho(x, y, z)$ na qual resulta da variação da densidade eletrônica total de um ponto a outro ponto na molécula [40], onde:

$$\rho(x, y, z)dx dy dz = \rho(x, y, z)dv. \quad (8)$$

Na equação (8), $\rho(x, y, z)dv$ é a probabilidade de se encontrar um elétron em um volume infinitesimal dv , centrado no ponto x, y, z .

Em um sistema, a densidade eletrônica pode ser calculada a partir da função de onda. Esta função não é simplesmente a função $|\psi|^2$, em que ψ é a função de onda multi-eletrônica no espaço. Esta é a função de probabilidade de se encontrar na região (x, y, z) elétron 1 com spin especificado, elétron 2 com spin especificado, e assim por diante. A função ρ é o número de elétrons na molécula vezes a soma de todos seus spins da integral do quadrado da autofunção integrada sobre todos os elétrons, exceto um dos elétrons [40, 47], podendo ser representado pela Equação (9).

$$\rho(x, y, z) = n \sum_{\substack{\text{todos} \\ \text{spins}}} \int_2^n \psi^2 dr_2 \dots dr_n, \quad (9)$$

onde r representa o vetor para as coordenadas dos elétrons.

2.6 Metodologias de Análise da Natureza da Ligação

Análises de Orbital Natural de Ligação (*Natural Bond Orbital* - NBO) surgiu como uma técnica computacional para estudar hibridização e efeitos covalentes em moléculas poliatômicas [48]. Os NBOs foram caracterizados como um conjunto de base química que corresponde a um esboço de ligações localizadas e de pares isolados como sendo as unidades básicas de uma estrutura molecular. O programa é baseado em um método para transformar uma dada autofunção localizada para corresponder a um único centro (par isolado) e/ou a dois centros (uma ligação) [49].

Desta forma, se considerarmos uma ligação σ entre um átomo A com um átomo B, σ_{AB} , o NBO para a ligação será diretamente formado pelos orbitais híbridos naturais ocupados h_A e h_B , podendo assim, as contribuições do NBO de uma ligação σ ser representada de acordo com a equação seguinte,

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (10)$$

no qual os orbitais híbridos são compostos por orbitais atômicos naturais dos átomos presentes na ligação [49].

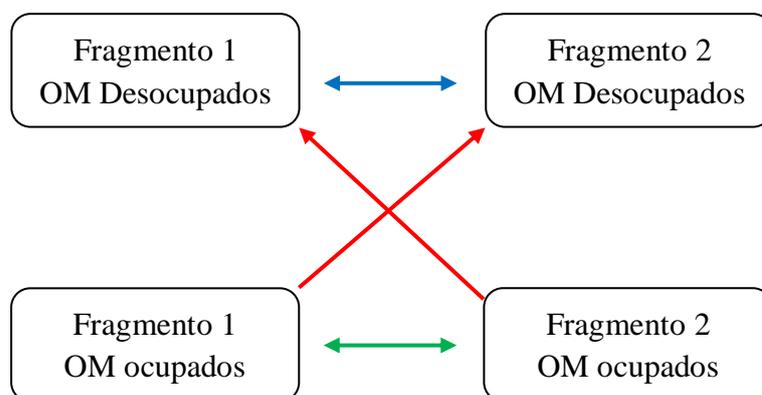
Na análise utilizando a metodologia NBO, pode ser avaliado também as contribuições de orbitais desocupados na estrutura formal de Lewis, podendo descrever efeitos não covalentes, como as composições antiligantes da ligação entre A e B [50], conforme a equação a seguir.

$$\sigma_{AB}^* = c_B h_A - c_A h_B \quad (11)$$

Os efeitos energéticos estimados utilizando o NBO são quantificados com base na teoria de perturbação de segunda ordem [49]. Com esta metodologia, pode-se avaliar natureza da ligação nas moléculas desejadas, computando as principais transferências de cargas existentes na moléculas e composições de ligações.

A natureza das ligações nos complexos foi avaliada também com base na Análise de Decomposição de Cargas (*Charge Decomposition Analysis – CDA*) [51, 52]. Na CDA, a estrutura química é dividida em dois ou mais fragmentos e, assim, a doação e a retrodoação entre estes fragmentos são quantificadas. Além da doação e retrodoação, as análises de CDA permitem calcular repulsões entre os fragmentos. Uma representação de como ocorre o processo de doação e retrodoação, bem como as repulsões computadas em um sistema, é esquematizada na **Figura 4**.

Figura 4. Representação da análise CDA entre dois fragmentos utilizando o AOMix. Doação, e retrodoação em vermelho, repulsões dos orbitais ocupados dos fragmentos em verde e termos de resíduos dos orbitais desocupados dos fragmentos em azul.



Fonte: Adaptado de [49].

2.7 Detalhes computacionais

No presente trabalho todos os cálculos de otimização foram realizados utilizando o pacote computacional Gaussian 09 [53], com análises dos resultados mediante o programa GaussView 5.0 [53]. Os cálculos de otimização de geometria, bem como os de frequências vibracionais foram todos realizados em nível DFT (*Density Functional Theory*). Nas otimizações de geometria do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ foram usados os funcionais $w\text{B97X-d}$ [54], B3P86 [55], B3PW91 [56], M06-L [57], MN12-L [58], PBE0 [59], PBE [59, 60], CAM-B3LYP [61], B3LYP-D3 [62] e B3LYP [55, 63]. No estudo foi aplicado o conjunto de base def2-tzvpp [64] para os átomos de Ru, Cl e P e def2-svpp [64] para os átomos de C e H. Adicionalmente, testamos dois pseudopotenciais relativísticos, o CRENBL [65] e o SDD [66], para representar os elétrons de caroço do átomo de rutênio. Uma representação da utilização dos conjuntos de bases e dos dois pseudopotenciais no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ é exemplificada na **Figura 5**. Este mesmo modelo foi utilizado nas demais moléculas trabalhadas aqui. Os cálculos de frequências, entalpias, energias livres e de entropia, foram realizados utilizando os mesmos procedimentos indicados acima.

A geometria do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ foi totalmente otimizada com cada uma das combinações de funcional e base, a partir da estrutura experimental mais recente [28]. O Desvio Médio Absoluto (*Mean Absolute Deviation* – MAD) computado de acordo com a **Equação (12)** foi utilizado para averiguar as performances dos diferentes conjuntos de funcionais e bases em descrever o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

$$MAD = \sum_{i=1}^n \frac{|(x_{iT} - x_{iE})|}{n}, \quad (12)$$

onde x_{iT} representa os dados teóricos selecionados, x_{iE} os dados experimentais selecionados em comum acordo com os dados teóricos e n é o número de termos selecionados em cada caso.

As avaliações por meio dos MADs foram realizadas tanto para os parâmetros geométricos quanto para os energéticos. Para os parâmetros geométricos os comprimentos de ligação entre os átomos de Ru, P e Cl (Ru–P, Ru–Cl), além da distância de interação entre os átomos de Ru---H da possível ligação agóstica, foram incluídos na avaliação da performance dos métodos. Para a análise do método que melhor descreve os ângulos de ligações, foram computados os ângulos que envolvem os mesmos átomos acima, logo as performances dos

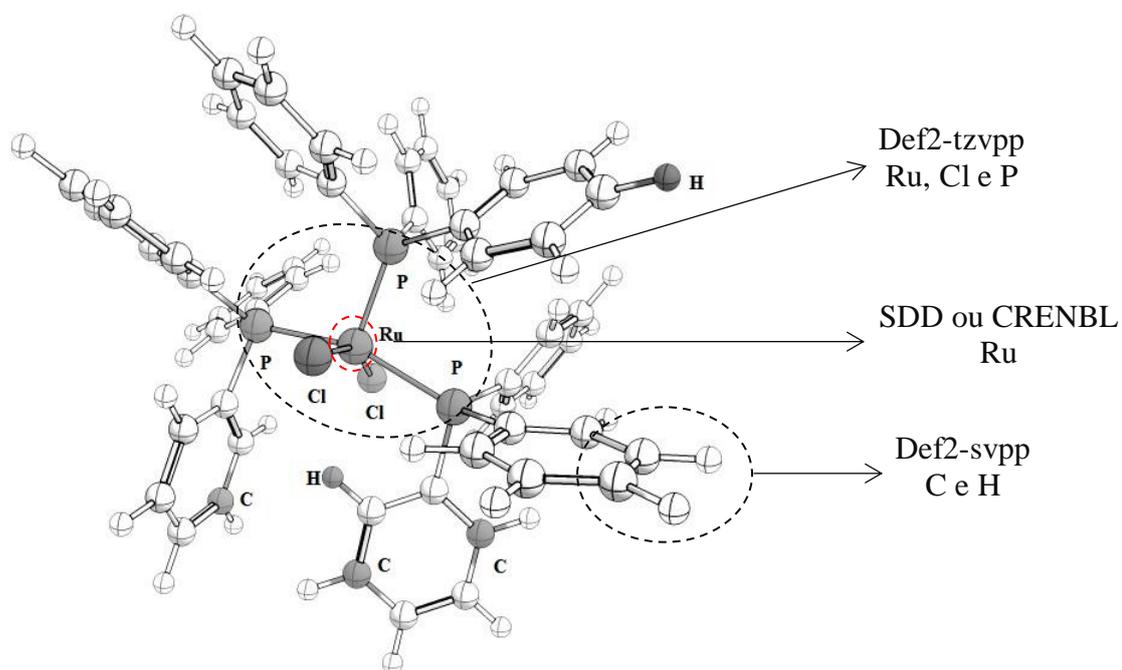
modelos químicos foram aplicadas aos ângulos formados por $P1-Ru-P2$, $P1-Ru-P3$, $P2-Ru-P3$, $P1-Ru-Cl2$, $P1-Ru-Cl1$, $Cl1-Ru-Cl2$, $P2-Ru-Cl1$ e $P3-Ru-Cl1$.

Havendo identificado o método mais confiável para descrever a geometria da estrutura do $[RuCl_2(PPh_3)_3]$, foi realizada uma investigação visando calcular as energias de dissociação das unidades trifenilfosfina, PPh_3 , na estrutura do $[RuCl_2(PPh_3)_3]$. Como referência para este processo de dissociação dos grupos PPh_3 tomou-se como base uma determinação recentemente publicada que fornece a primeira e a segunda energia de dissociação de grupos PPh_3 em complexos semelhantes aos aqui trabalhados, que pode variar de $49,54 \text{ kcal mol}^{-1}$ a $51,45 \text{ kcal mol}^{-1}$ [67]. Posteriormente, investigamos a natureza da ligação $Ru-P$ por meio da Análise de Decomposição de Energia (*Energy Decomposition Analysis* – EDA), para quantificar as contribuições covalente e iônica desta ligação, e utilizamos CDA para quantificar as contribuições eletrônicas de doação e retrodoação existentes nestas ligações. As análises com o NBO foram utilizadas para quantificar as composições das ligações entre $Ru-P$ no complexo $[RuCl_2(PPh_3)_3]$.

Estudos anteriores têm sugerido que a incorporação de uma base de Lewis na estrutura do $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ pode ocorrer após sua dimerização, com uma dissociação simultânea de duas unidades PPh_3 [68, 69]. Desta forma, calculamos as energias para este processo de dimerização, bem como as energias requeridas para a inclusão de um grupo piperidina no átomo de rutênio. Todos os resultados termodinâmicos computados são relatados com a inclusão de dados térmicos, vibracionais e de efeitos entrópicos, usando procedimentos padrão de termodinâmica.

Os cálculos dos parâmetros geométricos e energéticos foram realizados com pacote computacional Gaussian09 [53]. Os cálculos de CDA foram realizados utilizando o software AOMix [70, 71]. O programa é uma excelente ferramenta para quantificar transferências de cargas em sistemas moleculares. As análises NBO foram realizadas com o NBO versão 3.1 [72] embutido no Gaussian09. O programa Swizard [73] foi utilizado para obter os espectros vibracionais de infravermelho para os complexos estudados.

Figura 5. Representação da descrição para todos os modelos químicos em todas as moléculas que se trabalhou neste estudo. Deve-se notar que utilizamos as bases de maneira distinta, tendo sido empregada a base def2-tzvpp para os átomos de Ru, Cl e P e a base def2-svpp para os átomos de C e H.



Capítulo 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 A estrutura do $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

A estrutura cristalina do $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ foi determinada em três experimentos cristalográficos distintos [26-28]. Os três estudos concluíram que a geometria em torno do átomo de Ru é de uma pirâmide de base quadrada distorcida, com uma distribuição assimétrica dos grupos PPh_3 .

Avaliando os valores para as principais distâncias e ângulos de ligação nos três experimentos, mostrados na tabela a seguir, verifica-se que existem pequenas diferenças entre eles. Estas diferenças podem ser comuns quando se trata de experimentos realizados em épocas distintas, com equipamentos (nestes casos, o raios-x) que passam por processos de modernização nos quais a precisão dos resultados normalmente é melhorada. O primeiro estudo é do ano de 1965 [26], o segundo de 2003 [27] e o terceiro de 2006 [28]. Do primeiro para o último estudo tem-se uma diferença de 40 anos, logo é de se esperar que possam existir diferenças entre os resultados obtidos. Distâncias Ru-P diferem por até 0,031 Å e distâncias Ru-Cl diferem por até 0,021 Å. Os ângulos formados por P(1)-Ru-P(2) e P(1)-Ru-P(3) no primeiro experimento são 156,4 e 101,1°, respectivamente, enquanto que no estudo mais recente eles são 160,12 e 98,27°, respectivamente, portanto com diferenças que podem chegar a pouco mais de 3°.

Sobre estes dados experimentais destaca-se um ponto relevante na estrutura cristalográfica do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, que é o fato de que as ligações Ru-P não são todas equivalentes. Na estrutura pirâmide de base quadrada, dois grupos trifenilfosfina ocupam uma posição basal, com o terceiro grupo PPh_3 ocupando a posição apical. Os dois ânions cloreto ocupam posições basais adicionais em um arranjo *trans*. Os dois grupos PPh_3 na posição basal não são equivalentes no ponto em que uma ligação Ru-P é mais curta do que a outra. Adicionalmente, o grupo trifenilfosfina da posição apical tem distância de ligação Ru-P ainda mais curta do que os outros dois grupos das posições basais. Este fato é atribuído aos diferentes

tipos de interações existentes entre o átomo de Ru e os grupos PPh₃, conforme discutido no item 3.2.

Tabela 3. Parâmetros geométricos experimentais selecionados dos três experimentos realizados para a estrutura do complexo [RuCl₂(PPh₃)₃].

Ligações (Å)	Ru–Cl(1)	Ru–Cl(2)	Ru–P(1)	Ru–P(2)	Ru–P(3)
La Placa [26]	2,387	3,388	2,374	2,412	2,230
Ernst [27]	2,380	2,394	2,381	2,443	2,233
Cowley [28]	2,391	2,373	2,355	2,433	2,212
Ângulos (°)	P(1)–Ru–P(2)	P(1)–Ru–P(3)	P(2)–Ru–P(3)	P(1)–Ru–Cl(2)	P(1)–Ru–Cl(1)
La Placa [26]	156,4	101,1	101,4	92,4	83,7
Ernst [27]	158,70	101,28	99,78	89,88	85,40
Cowley [28]	160,12	98,27	101,08	92,05	86,29
Ângulos (°)	Cl–Ru–Cl	P(2)–Ru–Cl(1)	P(3)–Ru–Cl(1)		
La Placa [26]	157,2	82,1	109,9		
Ernst [27]	162,53	95,40	96,32		
Cowley [28]	159,24	83,63	107,46		

Como forma de elucidar as diferenças entre estes grupos PPh₃ e identificar as origens para as diferenças nas ligações Ru-P, realizamos cálculos computacionais nos quais o primeiro objetivo era identificar um modelo computacional capaz de descrever com eficiência a estrutura molecular do complexo [RuCl₂(PPh₃)₃]. A primeira etapa do trabalho consistiu, portanto, na identificação da metodologia computacional para a descrição correta de distâncias e ângulos de ligação, relatando, sempre que possível, as diferenças destes com os dados experimentais.

Considerando a relevância nos processos nos quais o complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] participa, usamos como referência para qualificação do modelo teórico os parâmetros geométricos nos quais o átomo de Ru está envolvido, ou seja, as ligações e os ângulos em que o Ru faz parte (Ru–X e X–Ru–X), onde X = P, Cl ou H. A **Tabela 3** mostra um resumo dos resultados mais relevantes, comparados com os dados experimentais para estes parâmetros. Os funcionais PBE0 e B3P86 são os mais precisos para descrever as distâncias de ligação. Já os funcionais de Minnesota, MN12-L e M06-L, são os melhores para descrever os ângulos. Os resultados obtidos com os dois melhores funcionais mostram valores que estão muito próximos dos valores experimentais, com diferenças inferiores a 0,04 Å para distâncias e menores do que 2,3° para ângulos de ligação, independentemente do pseudopotencial empregado. Escolhendo-

se o pseudopotencial de melhor performance, estas diferenças são ainda menores, ficando inferiores a 0,03 Å para distâncias de ligação com o funcional B3P86 quando empregado o pseudopotencial SDD e menores do que 1,75° para ângulos de ligação quando o funcional M06-L é empregado em conjunto com o pseudopotencial CRENL.

Tabela 4. Parâmetros geométricos para o complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] calculados com os dez métodos DFT empregando os conjuntos de base def2-tzvpp e def2-svpp. Para cada comprimento (em Å) e ângulo de ligação (em °) há um valor calculado com o pseudopotencial CRENL e outro calculado com o pseudopotencial SDD, respectivamente.

Ligação	PBE0	B3P86	PBE	B3PW91	wB97XD	Exp. ¹
Ru–Cl(1)	2,389	2,392	2,403	2,396	2,414	2,392
	2,376	2,379	2,390	2,383	2,399	
Ru–Cl(2)	2,393	2,397	2,409	2,401	2,416	2,373
	2,383	2,386	2,398	2,391	2,403	
Ru–P(1)	2,394	2,396	2,393	2,407	2,405	2,356
	2,382	2,384	2,383	2,396	2,393	
Ru–P(2)	2,424	2,428	2,435	2,445	2,411	2,433
	2,411	2,415	2,421	2,430	2,399	
Ru–P(3)	2,209	2,209	2,210	2,218	2,220	2,212
	2,213	2,212	2,213	2,220	2,221	
Ângulo						
P(1)–Ru–P(2)	158,41	158,20	157,72	157,95	159,66	160,12
	158,49	158,28	157,85	158,06	159,72	
P(1)–Ru–P(3)	100,48	100,65	100,81	100,82	100,02	98,27
	100,43	100,58	100,72	100,75	100,06	
P(2)–Ru–P(3)	100,33	100,43	100,68	100,49	99,57	101,08
	100,38	100,49	100,71	100,52	99,55	
P(1)–Ru–Cl(2)	91,82	91,72	91,81	91,48	91,98	92,05
	91,68	91,60	91,68	91,31	91,78	
P(1)–Ru–Cl(1)	85,51	85,57	85,46	85,57	85,61	86,29
	85,63	85,67	85,57	85,64	85,72	
Cl(1)–Ru–Cl(2)	156,19	156,23	154,85	155,83	155,10	159,24
	155,12	155,23	153,82	154,79	153,98	
P(2)–Ru–Cl(1)	82,41	82,48	82,05	82,23	82,76	83,63
	82,47	82,53	82,13	82,31	82,77	
P(3)–Ru–Cl(1)	108,79	108,63	109,01	108,96	109,48	107,46
	109,20	109,02	109,42	109,35	109,97	

¹Ref. [28].

Continuação da **Tabela 4**.

Ligação	M06-L	MN12-L	B3LYP-D3	CAM-B3LYP	B3LYP	Exp. ¹
Ru-Cl(1)	2,431	2,408	2,428	2,412	2,429	2,373
	2,416	2,394	2,418	2,399	2,416	
Ru-Cl(2)	2,437	2,418	2,434	2,414	2,433	2,392
	2,423	2,404	2,42	2,404	2,422	
Ru-P(1)	2,373	2,416	2,391	2,435	2,451	2,356
	2,371	2,398	2,397	2,421	2,437	
Ru-P(2)	2,465	2,438	2,470	2,459	2,493	2,433
	2,443	2,420	2,424	2,445	2,478	
Ru-P(3)	2,197	2,257	2,225	2,244	2,250	2,212
	2,202	2,246	2,226	2,244	2,250	
Ru---H	2,730	2,764	2,834	2,764	2,828	2,828
	2,731	2,775	2,795	2,774	2,837	
Ângulo						
P(1)-Ru-P(2)	159,57	160,83	158,64	158,14	157,24	160,12
	159,61	160,58	158,90	158,23	157,35	
P(1)-Ru-P(3)	99,23	98,73	99,73	100,77	101,27	98,27
	99,22	98,86	100,13	100,73	101,19	
P(2)-Ru-P(3)	99,74	98,87	100,25	100,41	100,85	101,08
	99,80	99,09	100,12	100,45	100,89	
P(1)-Ru-Cl(2)	92,13	91,48	91,83	91,46	91,31	92,05
	91,72	91,34	91,72	91,31	91,16	
P(1)-Ru-Cl(1)	84,96	85,02	84,96	85,45	85,50	86,29
	84,90	85,01	85,33	85,56	85,57	
Cl(1)-Ru-Cl(2)	157,52	159,21	157,99	156,56	155,83	159,24
	156,23	158,00	154,40	155,47	154,87	
P(2)-Ru-Cl(1)	82,49	82,85	82,13	82,71	82,36	83,63
	82,66	82,77	82,58	82,77	82,42	
P(3)-Ru-Cl(1)	106,29	106,12	106,82	108,75	106,91	107,46
	106,78	106,73	108,87	109,17	109,28	

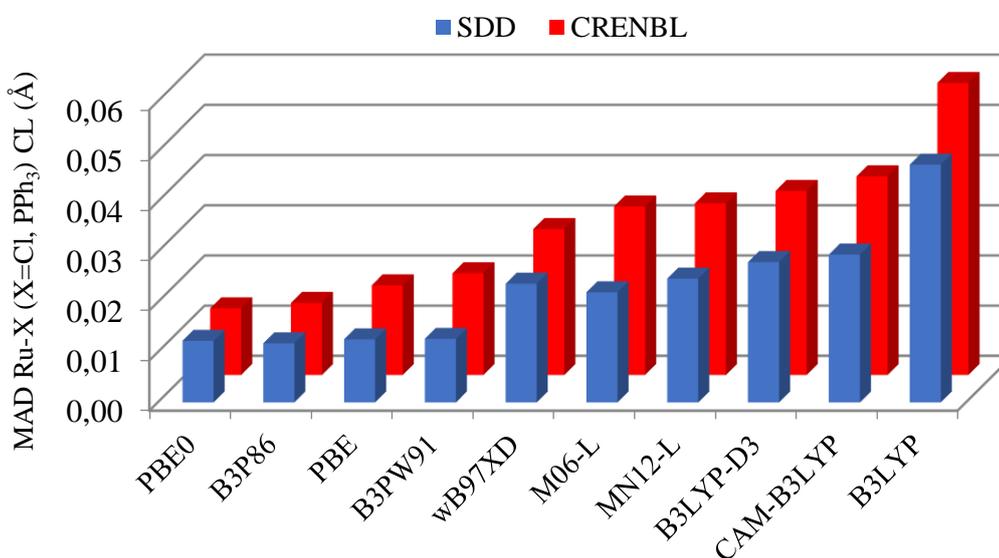
¹Ref. [28].

As **Figuras 6 e 7** mostram a performance de cada um dos dez modelos teóricos empregados no cálculo da estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, quantificados segundo os valores de MAD calculados com base na **Equação 11**. Como já ressaltado na **Tabela 4**, para todos os modelos foram empregados dois diferentes pseudopotenciais, o CRENBL e o SDD. As próximas figuras também apresentam os dados obtidos com estes dois pseudopotenciais (CRENBL e SDD nas cores vermelha e azul, respectivamente).

Os valores de MAD obtidos para as distâncias de ligação mostrados na **Figura 6** indicam claramente que o pseudopotencial SDD resulta em valores mais próximos dos

correspondentes valores experimentais do que os valores obtidos com o pseudopotencial CRENBL. Tomando um valor de MAD abaixo de 0,01 Å como um valor aceitável para as distâncias de ligação, notamos que os funcionais PBE0, B3P86, PBE e B3PW91 são aqueles com as melhores performances para descrever a estrutura do $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, todos eles fornecendo valores de MAD que estão abaixo de 0,01 Å.

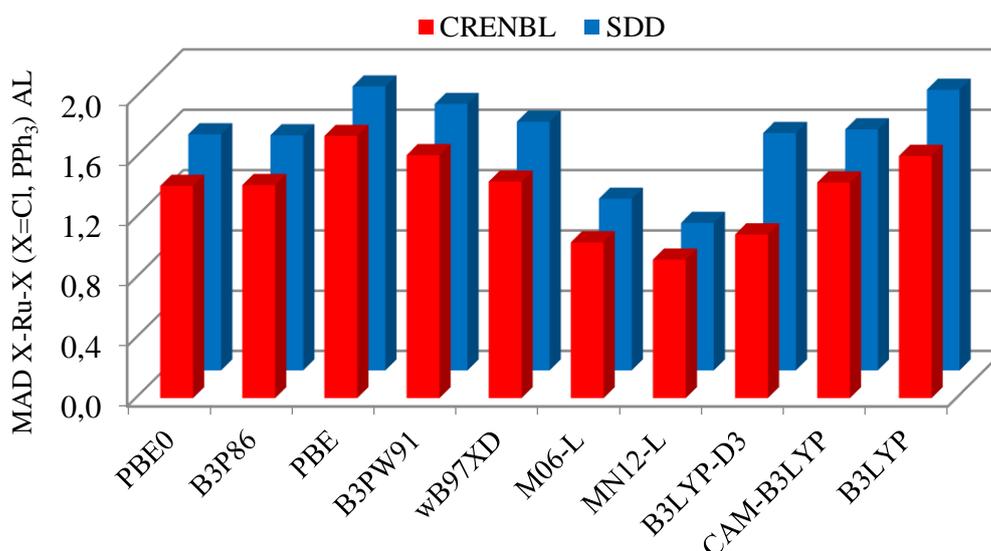
Figura 6. MADs computados para os comprimentos de ligações Ru–X (X = PPh₃, Cl) com os dez funcionais e os conjuntos de bases def2-tzvpp para os átomos de Ru, P e Cl e def2-svpp para carbono e hidrogênio. Os dados de parâmetros geométricos experimentais da referência [28] foram usados como base para esta comparação. CL = Comprimento de ligação.



Ainda analisando os dados de comprimentos de ligação mostrados na **Figura 6**, percebe-se que modelos que empregam como base o funcional B3LYP, mesmo com fatores de correção (neste caso o B3LYP-D3 e CAM-B3LYP), apresentam performances, com ambos pseudopotenciais, mais pobres do que os demais funcionais empregados no estudo, demonstrando que estes funcionais não são os mais apropriados para descrever este parâmetro geométrico. Dos dez funcionais utilizados neste trabalho, o B3LYP puro foi aquele que apresentou a pior performance, resultando em valores de MAD entre quatro a cinco vezes superior àqueles obtidos com os funcionais com as melhores performances. Certamente, o B3LYP e suas várias variantes não são os melhores funcionais para a descrição do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

A próxima avaliação trata da análise dos funcionais para a descrição dos ângulos de ligação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. O primeiro ponto que chama a atenção é que os ângulos calculados (**Figura 7**) usando o pseudopotencial CRENBL resultam em menores valores de MAD quando comparados com os resultados obtidos usando o pseudopotencial SDD, em contraste com os resultados obtidos para as distâncias de ligação. Baixos valores de MAD foram computados para os ângulos de ligação com os funcionais de Minnesota, MN12-L e M06-L, os quais, no caso das distâncias de ligação, haviam apresentado valores de MAD acima dos quatro melhores funcionais. O funcional B3LYP-D3, que havia apresentado resultados distantes do dado experimental para os comprimentos de ligação, também apresentou MAD próximo aos dos funcionais de Minnesota. Mais uma vez, o comportamento do B3LYP sem correção levou a resultados que divergem consideravelmente dos resultados experimentais. Portanto, o funcional B3LYP puro não é a melhor opção nem para a descrição dos comprimentos de ligação nem também para os ângulos de ligação.

Figura 7. MADs computados para os ângulos de ligações X–Ru–Y (X, Y = PPh₃, Cl) com os dez funcionais e os conjuntos de bases def2-tzvpp para os átomos de Ru, P e Cl e def2-svpp para carbono e hidrogênio. Os parâmetros geométricos experimentais da referência [28] foram usados como base de comparação. AL = Ângulos de Ligação (em °).



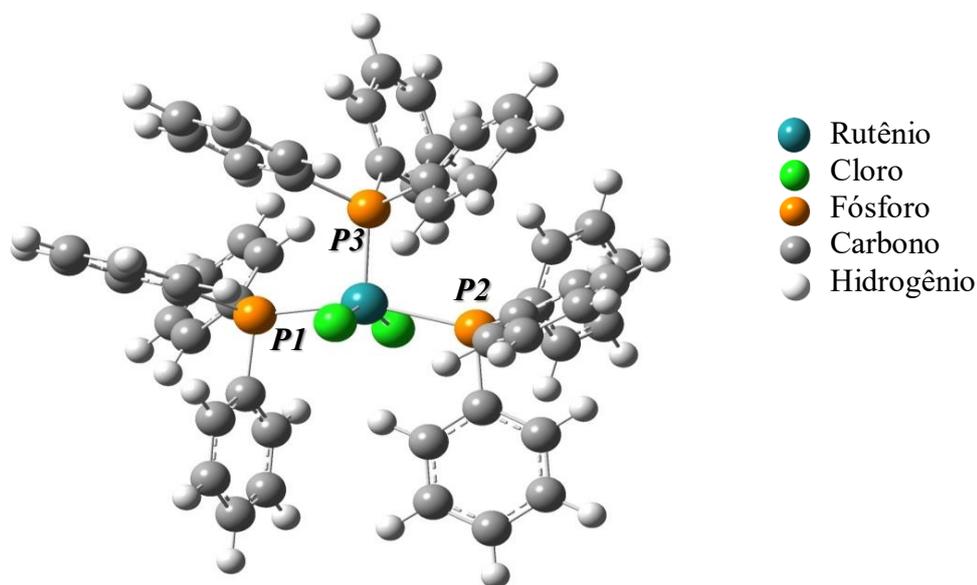
Portanto, uma imagem clara emerge dos resultados apresentados acima. Nestas análises verifica-se que não há consistência sobre os diferentes funcionais e/ou pseudopotencial. Em outras palavras, dependendo do tipo de parâmetro geométrico tomado como referência,

podemos encontrar diferentes métodos com baixos valores de MAD. Contudo, considerando que o potencial para distâncias de ligação é mais agudo e que os desvios em ângulos de ligação são claramente baixos, quando comparados aos obtidos nos três experimentos apresentados acima, escolhemos as distâncias de ligação como parâmetro geométrico preferencial, com os correspondentes funcionais que apresentaram a melhor descrição para este parâmetro.

3.2 Energias das ligações Ru–P no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ participa de uma vasta gama de reações por meio de troca, dissociação e substituição de grupos trifenilfosfina. Por isto, a quantificação energética da ligação Ru–P é um ponto crucial para ajudar a racionalizar este processo. Como comentado anteriormente na discussão dos comprimentos de ligação, as ligações Ru–P não são todas equivalentes. Conseqüentemente, as energias de dissociação da ligação Ru–P dos três grupos PPh_3 no $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ devem ser consideravelmente distintas. Na **Figura 8** é representada a estrutura otimizada do $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ com a identificação dos três grupos PPh_3 . A posição definida nesta figura servirá de base para as análises sobre as diferenças energéticas existente entre os três grupos PPh_3 . Para efeito de simplificação, os grupos PPh_3 foram representados na **Figura 8** por P1 e P2 (para as posições basais) e P3 para a posição apical.

Figura 8. Estrutura otimizada do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ com o método M06-L e as bases def2-tzvpp def2-svpp. Os três grupos PPh_3 são representados P1 e P2 (para as posições basais), e por P3, para o grupo PPh_3 da posição apical.



Sobre o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, na literatura não encontramos uma medida experimental direta das energias de dissociação para este complexo. Porém, um valor indireto para a primeira energia de dissociação de uma unidade PPh_3 pode ser encontrada na referência [67], dando um valor aproximado de $50,50 \text{ kcal mol}^{-1}$.

A energia de dissociação de ligação (do inglês, *Bond Dissociation Energy* – BDE) de cada grupo PPh_3 representada na **Figura 9**, foi calculada usando a reação **3**. Contribuições térmicas, vibracionais e entrópicas para a energia de dissociação foram calculadas por meio de equações termodinâmicas padrão que envolvem calores de formação (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG) e fatores entrópicos (ΔS).



A energia de dissociação adiabática (processo no qual não há troca de calor, ou seja, o sistema é termicamente isolado das vizinhanças) para as três unidades PPh_3 é apresentada na **Tabela 5**. Para calcular esta energia de dissociação, selecionamos as mesmas combinações de funcionais e conjuntos de base descritos acima. Percebe-se que as energias de dissociação são consideravelmente dispersas, não somente em relação aos grupos PPh_3 , mas também em relação aos diferentes funcionais. A diferença entre um funcional e o dado experimental (ver **Tabela 5**), pode ser de até 39 kcal mol^{-1} , enquanto que a diferença de energia de dissociação entre os três grupos PPh_3 pode chegar a 36 kcal mol^{-1} . O grupo PPh_3 basal, que possui um átomo de hidrogênio em posição orto, ocupando a vacância no átomo de Ru, é claramente o que possui a menor energia de dissociação. Esta também é uma consequência da grande distância de ligação Ru-P detectada para este grupo PPh_3 . As análises entre a energia de dissociação experimental para a PPh_3 e os valores obtidos neste trabalho é mostrada na **Figura 9**.

Tabela 5. Energia de dissociação da ligação Ru-P (em kcal mol⁻¹) calculada para cada unidade PPh₃ a partir do complexo [RuCl₂(PPh₃)₃], com base na equação **3** (em que PPh₃ = PPh₃(1), PPh₃(2) ou PPh₃(3)). Para cada funcional são fornecidos dois valores, onde o primeiro valor foi obtido com o pseudopotencial SDD e outro obtido com o pseudopotencial CRENL.

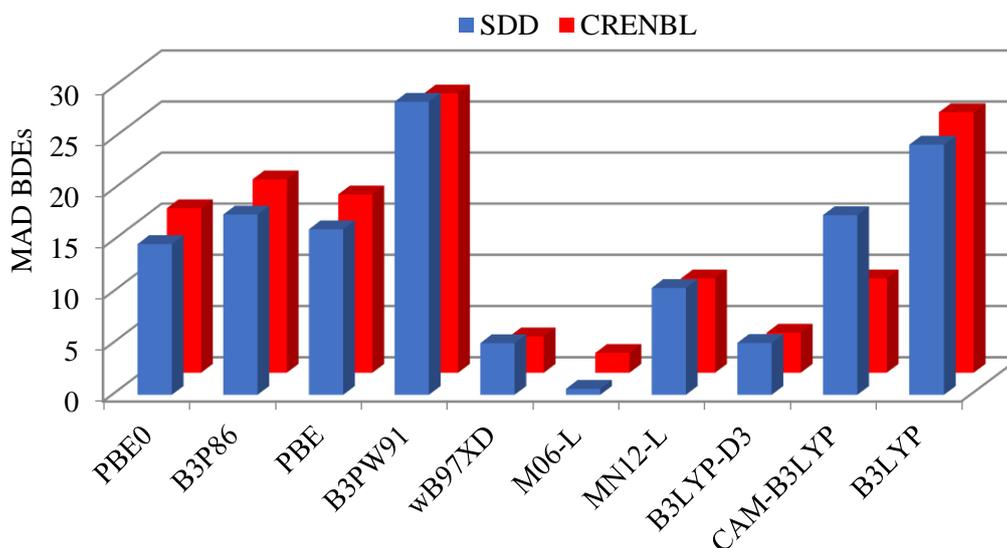
Ru–PPh₃(x)	PBE0	B3P86	PBE	B3PW91	wB97XD	Exp. ¹
PPh ₃ (1)	38,31	35,54	37,77	31,16	55,95	50,50
	39,90	37,08	39,18	32,61	57,65	
PPh ₃ (2)	34,44	31,61	33,09	27,30	54,05	
	35,78	32,90	34,34	28,65	55,49	
PPh ₃ (3)	62,69	59,58	62,88	53,86	84,42	
	61,50	58,45	61,83	52,79	83,28	
Ru–PPh₃(x)	M06-L	MN12-L	CAM-B3LYP	B3LYP-D3	B3LYP	Exp. ¹
PPh ₃ (1)	53,82	59,29	34,69	59,01	29,93	50,50
	53,35	60,72	36,17	59,10	28,74	
PPh ₃ (2)	49,92	59,70	31,75	55,57	26,08	
	48,57	60,94	32,96	54,41	25,04	
PPh ₃ (3)	83,55	92,44	54,98	85,42	47,65	
	85,25	91,94	53,98	88,95	48,61	

¹Ref. [67].

Em primeiro lugar, nota-se que os dois pseudopotenciais empregados fornecem valores bem próximos. Adicionalmente, enquanto os funcionais B3PW91 e B3LYP fornecem valores que divergem do experimental em até 25 kcal mol⁻¹, os funcionais de Minnesota, M06-L e MN12-L, fornecem valores que estão relativamente próximos dos valores experimentais. Como comentado, existem diferenças significativas entre os vários métodos, mas os funcionais wB97XD e M06-L mostram os melhores resultados. Adicionalmente, o funcional B3LYP-D3 também apresenta bons resultados. Conforme visto na **Figura 9**, os valores de MAD encontrados para este funcional são praticamente idênticos aos do funcional wB97XD. Já o popular funcional B3LYP apresenta uma das piores descrições dos parâmetros energéticos, com resultado melhor apenas do que o B3PW91. Para os funcionais wB97XD e M06-L as diferenças entre as energias de dissociação experimental e as computadas é abaixo de 5 kcal mol⁻¹. Os dois melhores funcionais para computar as energias de dissociação são o funcional wB97XD, que é caracterizado por possuir correções para interações de dispersão [54] que podem ser relevantes no presente sistema, devido aos vários grupos fenila que podem interagir fortemente uns com os outros, e o funcional de Minnesota M06-L, que, além de incluir as correções para forças de dispersão, foi especificamente construído para reproduzir parâmetros termodinâmicos [57].

A menor energia de dissociação é calculada para o grupo PPh₃ basal (P2 na **Figura 9**), a unidade PPh₃ da possível ligação “agóstica”. A unidade PPh₃ apical é a que está mais fortemente ligada ao átomo de Ru, com uma energia de dissociação de 83,55 kcal mol⁻¹. **Figura 10** traz um comparativo das diferenças de energia de interação entre os três grupos PPh₃ computados com o funcional M06-L. Os grupos PPh₃ (1) e PPh₃ (2) encontram-se em posições basais e o PPh₃ (3) está na posição apical, conforme a estrutura mostrada na **Figura 3**.

Figura 9. MADs computados para a primeira energia de dissociação (em kcal mol⁻¹) do grupo PPh₃ de menor energia de interação com os dez funcionais e os conjuntos de base def2-tzvpp para os átomos de Ru, P e Cl e def2-svpp para carbono e hidrogênio. Os dados de parâmetros energéticos experimentais da referência [67] foram usados como base de comparação.

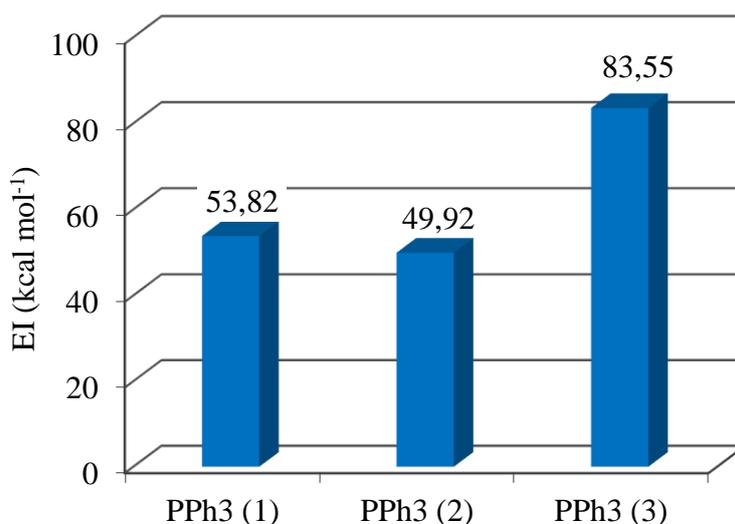


Na **Figura 10** percebe-se que apesar de se tratar de um mesmo ligante (PPh₃), a diferença das energias de interação entre o grupo trifenilfosfina de menor energia e aquele de maior energia é grande, chegando a um valor de 30 kcal mol⁻¹, enquanto que a diferença entre os grupos trifenilfosfina basais em posição *trans* é de cerca de 4 kcal mol⁻¹.

Por que os três grupos PPh₃ se ligam diferentemente ao átomo de Ru, ou melhor, quais são as contribuições dos diferentes termos energéticos das ligações Ru–P nos grupos PPh₃ que as tornam energeticamente diferentes? Como comentado acima, deve haver algum efeito eletrônico que provoca diferenças nas energias de dissociação das unidades PPh₃, uma vez que os grupos PPh₃ com distâncias de ligação Ru–P mais longas também são aqueles com menor

energia de ligação. Possivelmente, além de interações estéricas, fatores energéticos específicos devem também influenciar na intensidade da ligação Ru–P.

Figura 10. Energias calculadas para a primeira energia de dissociação dos grupos PPh₃ no complexo [RuCl₂(PPh₃)₃], utilizando o funcional M06-L com os conjuntos de base def2-tzvpp para os átomos de Ru, P e Cl e def2-svpp para C e H, e o pseudopotencial SDD para o Ru. EI-Energia de Interação.



Como forma de racionalizar as diferenças energéticas entre as três ligações Ru–P adotamos uma série de procedimentos de análise de ligação usando o programa AOMix e as metodologias NBO e EDA. Em cada caso, decomusemos o complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] em dois fragmentos, um contendo a unidade PPh₃ de interesse e o outro contendo a porção [RuCl₂(PPh₃)₂] remanescente, e assim foram calculadas as energias de interação entre estes dois fragmentos. Com o AOMix, usando a metodologia CDA, calculamos as energias eletrônicas de doação e retrodoação entre os grupos PPh₃ e a porção [RuCl₂(PPh₃)₂] com o funcional M06-L e o conjunto de base def2-svpp. Nestas análises a molécula é dividida em dois fragmentos e a partir deste método obtemos informações sobre as interações das transferências de cargas, bem como dados da reorganização da densidade eletrônica sobre estes fragmentos. A abordagem com o NBO fornece informações sobre os orbitais envolvidos nas interações entre os dois fragmentos, enquanto que o método EDA decompõe a energia de interação em contribuições estérica, iônica e covalente. A **Tabela 6** mostra os valores obtidos por estas três abordagens.

Tabela 6. Polarização de ligações Ru-P e contribuição de orbitais *s*, *p* e *d* para as ligações Ru-P calculada com a abordagem NBO. Σ -D (soma das doações $\alpha+\beta$, D) e Σ -RD (soma das retrodoações $\alpha+\beta$). As energias de D e RD estão em e^- . As ΔE_{est} e ΔE_{orb} (variação de energia estérica e de orbital, em kcal mol⁻¹) foram computadas com o AOMix. Todos os cálculos da tabela foram obtidos com o funcional M06-L e com o conjunto de base def2-tzvpp para os átomos de Ru, P e Cl e def2-svpp para os átomos de carbono e hidrogênio. P_x = PPh₃(1), PPh₃(2) ou PPh₃(3).

Polarização da ligação Ru-P (%)	NBO			AOMix			
	Contribuição dos orbitais <i>s</i> , <i>p</i> e <i>d</i> para a ligação Ru-P (%)			Σ -D	Σ -RD	ΔE_{est}	ΔE_{orb}
	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	P _x →Ru	Ru→P _x		
PPh ₃ (1)							
75,57	32,43	67,40	0,15	0,582	0,325	26,98	-80,30
Ru							
24,43	18,01	49,97	31,90				
PPh ₃ (2)							
76,32	32,54	67,30	0,15	0,585	0,266	15,97	-65,60
Ru							
23,68	19,32	49,58	30,98				
PPh ₃ (3)							
60,49	32,06	67,57	0,36	0,168	0,403	106,28	-187,30
Ru							
39,51	32,41	6,53	60,97				

As composições dos orbitais nas três ligações selecionadas Ru–PPh₃(1), Ru–PPh₃(2) e Ru–PPh₃(3) podem ser vistas na **Tabela 6**. Nesta tabela, podemos notar que as ligações Ru–P em Ru–PPh₃(1) e Ru–PPh₃(2) exibem comportamentos similares, seguindo as mesmas tendências observadas anteriormente para os parâmetros geométricos e energéticos. A polarização da ligação Ru–PPh₃(1) é caracterizada por uma grande participação do grupo PPh₃(1), com um valor computado de 75,57 % deste grupo. Valores similares foram computados para a ligação Ru–PPh₃(2). Para a ligação Ru–PPh₃(3) percebemos que há uma maior participação dos orbitais do átomo de Ru do que nas demais ligações Ru–PPh₃. Além disso, também são muito distintos os valores de doação e retrodoação mostrados na **Tabela 6**. Para os grupos PPh₃(1) e PPh₃(2) os valores de doação são maiores do que os valores da retrodoação, um comportamento que é, contudo, invertido para o grupo PPh₃(3), onde a doação é menor e a retrodoação é consideravelmente maior do que os valores observados nos outros grupos. A análise das cargas de NBO (**Tabela 7**) mostra que as cargas dos átomos de fósforos em (1) e (2) são +1,220 e +1,178, respectivamente, enquanto que em (3) a carga é +1,417. Assim sendo, parece haver um efeito cooperativo nas duas posições basais, aumentando a

densidade eletrônica no átomo de Ru, que contribui para que o Ru doe densidade eletrônica para o grupo PPh₃ da posição apical.

Tabela 7. Cargas naturais de NBO de átomos selecionados do complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] obtidas com o funcional M06-L.

	Ru	Cl(1)	Cl(2)	P(1)	P(2)	P(3)	H	C
Cargas	-0,740	-0,401	-0,420	+1,220	+1,178	+1,417	+0,208	-0,158

Na ligação Ru–PPh₃(3) apical (posição apical) pode-se notar uma participação de aproximadamente 15 % a mais por parte do átomo de Ru do que nas outras duas ligações Ru–PPh₃. Estes dados são acompanhados por uma maior participação dos orbitais *d* do Ru na coordenação apical, aumentando a participação deste orbital em quase 30 % em relação à participação dos orbitais *d* do Ru nas outras duas posições, o que justifica uma maior retrodoação na posição apical em relação às outras duas, já que são os orbitais *d* do metal os maiores responsáveis por este processo.

Com base na **Tabela 6**, uma relação direta entre as composições dos orbitais nas três posições e os quantitativos de doação (interação σ) e retrodoação (interação π) é percebida. Para a coordenação Ru-PPh₃(2) (maior comprimento de ligação) é notado uma doação de 0,585 *e*⁻ e uma retrodoação de 0,266 *e*⁻, logo existe nesta interação uma transferência de densidade eletrônica (TDE) de 0,319 *e*⁻, na qual a maior contribuição é oriunda do ligante, pois a doação do ligante é maior do que a retrodoação do metal. Valores semelhantes foram obtidos para a coordenação Ru-PPh₃(1), na qual foi observada uma doação de 0,582 *e*⁻ e uma retrodoação de 0,335 *e*⁻, com TDE de 0,257 *e*⁻ para esta interação, também com maior contribuição do ligante. Portanto, observamos que em Ru-PPh₃(2) e Ru-PPh₃(1) temos, consecutivamente, maior doação e menor retrodoação e que para os ligantes das posições basais temos características de interação do tipo ligante/metal. Já para a coordenação Ru-PPh₃(3) (menor comprimento de ligação) foram computadas doação e retrodoação que divergem significativamente das outras duas interações nas posições axiais. Nesta coordenação, foram calculadas transferências de 0,168 e 0,402 *e*⁻ para a doação e retrodoação, respectivamente, o que consiste em uma transferência de densidade eletrônica de 0,235 *e*⁻. Porém, nestes valores percebemos uma inversão nos dados de doação e retrodoação, com a retrodoação superando a doação (na posição apical), confirmando que o ligante PPh₃(3) na posição apical, em maior proximidade geométrica, possui maior capacidade de receber densidade eletrônica do metal, uma vez que o

metal possui a maior contribuição na transferência total de densidade eletrônica, caracterizando assim, uma interação do tipo metal/ligante.

Os termos de doação e retrodoação computados com a metodologia CDA não incluem apenas interações de transferência de carga entre os fragmentos, mas consiste em uma reorganização geral da densidade eletrônica, englobando transferência de carga e a polarização eletrônica dos fragmentos [70]. No complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ a componente estérica (soma das energias eletrostática e de repulsão de troca) possui uma grande contribuição nas interações entre os ligantes PPh_3 e o centro metálico. Conforme visto na **Tabela 6**, esta componente mostra valores expressivos e bastante diversificados. Dependendo da posição do ligante, a energia estérica pode variar consideravelmente.

A análise das energias de dissociação mostradas na **Tabela 6** corrobora as principais conclusões apresentadas acima. Como indicado anteriormente, as interações com o grupo PPh_3 apical são mais fortes do que com os dois grupos PPh_3 das posições basais. Para os dois grupos PPh_3 das posições basais é notado uma maior distância de ligação Ru–P, o que ocasiona uma menor interação de orbitais quando comparado com o grupo PPh_3 da posição apical. Nesta, é verificada uma maior interação de orbitais do que as computadas para as posições basais. O fator estérico do grupo apical é maior do que o dos grupos basais, devido à localização deste grupo centralizado entre os dois grupos PPh_3 basais. A redução da ligação Ru–P na posição apical aumenta a magnitude das duas interações, componentes estérica e de orbital, no entanto, com uma maior intensidade para a componente de orbital [52]. Tomando o $\text{PPh}_3(2)$ (basal, ligação mais fraca) como referência, tem-se uma diferença na componente de orbital de $121,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ em relação ao grupo $\text{PPh}_3(3)$ (posição apical, ligação de maior energia), enquanto que para a contribuição estérica a diferença é de $90,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Portanto, há uma clara preferência por uma maior interação de orbital na posição apical. Estes fatos são ainda mais evidentes se considerarmos que o grupo PPh_3 da posição apical está localizado entre os outros dois grupos PPh_3 e, portanto, deve sofrer uma forte repulsão estérica.

A partir das análises das ligações Ru–P feitas acima, uma imagem clara emerge. O átomo de Ru usa um orbital com alto caráter d para formar uma ligação com o ligante na posição apical. Disto resulta uma alta retrodoação e uma forte interação de orbital para o grupo PPh_3 desta posição, que é favorecida por uma curta distância de ligação Ru–P. A energia total de interação de orbital é favorecida para esta posição. Os dados teóricos de NBO e CDA apresentados na **Tabela 6** e os parâmetros geométricos experimentais e teóricos relatados respectivamente nas **Tabelas 3 e 4** dão suporte a estas conclusões. Os resultados de energia de dissociação dos grupos PPh_3 , mostrados na **Tabela 5** e na **Figura 7**, os quais confirmam que o

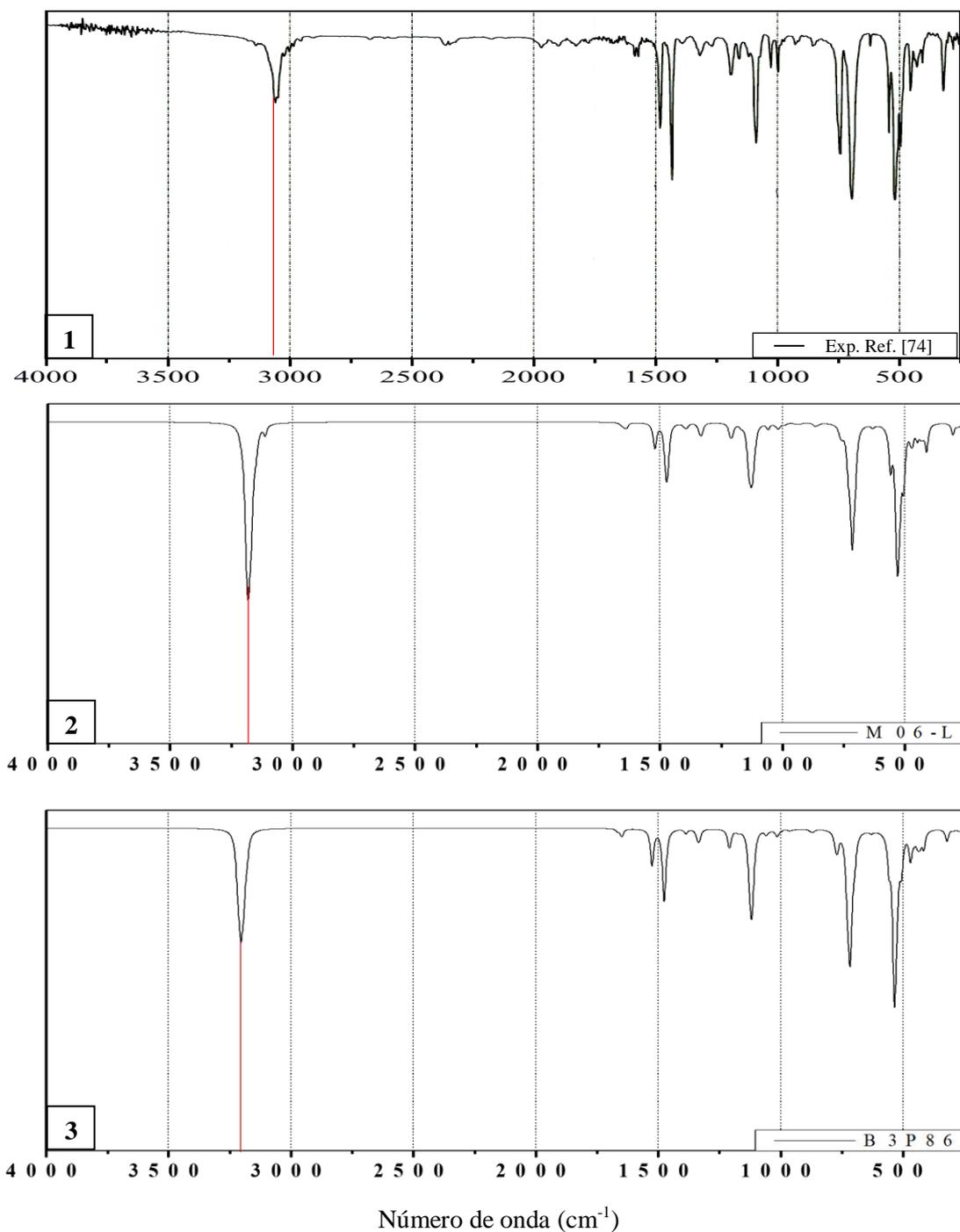
grupo PPh₃(2) possui a menor energia de dissociação e o grupo PPh₃(3) da posição apical possui a maior energia de interação, bem como as análises de cargas mostrado na **Tabela 7**, reforçam as conclusões aqui apresentadas.

3.3 Análises de espectroscopia no Infravermelho

Tomando como base as informações até aqui discutidas, decidimos averiguar a performance dos dois melhores funcionais, dentre os dez modelos que foram aplicados na descrição do complexo [RuCl₂(PPh₃)₃], para calcular os espectros vibracionais na região do infravermelho. Os dois modelos escolhidos foram os funcionais B3P86 e o M06-L, por apresentarem, respectivamente, as melhores performances para os parâmetros geométricos e energéticos. A **Figura 11**, mostrada a seguir, relaciona os dois resultados teóricos obtidos com estes funcionais em comparação com os dados experimentais reportados por Silva Sá [74] e também por Carvalho Jr. [75].

Na avaliação foi observada uma forte semelhança entre o espectro obtido com o funcional M06-L e o espectro experimental, destacando-se do espectro obtido com o funcional B3P86 principalmente na banda com número de onda por volta de 3000 cm⁻¹, onde é perceptível que a intensidade desta banda com o funcional M06-L apresenta-se mais intensa do que o obtido com o funcional B3P86. Neste caso, embora a intensidade computada com o funcional B3P86 seja mais próxima do dado experimental, verifica-se que com o funcional M06-L ela é mais deslocada no sentido de se aproximar de 3000 cm⁻¹, indo ao encontro do dado experimental. Com o funcional B3P86 é computado para esta banda um valor que está muito próximo de 3200 cm⁻¹, enquanto que com o funcional M06-L o valor computado fica um pouco abaixo deste valor. Para as demais bandas do espectro de infravermelho, foram encontrados valores bastante semelhantes entre os dados teóricos e os experimentais. Assim sendo, pode-se afirmar que o funcional M06-L descreve o espectro na região do infravermelho de [RuCl₂(PPh₃)₃] de forma mais precisa do que o funcional B3P86. Fica claro que estes dois modelos reproduzem com relativa precisão os espectros na região do infravermelho.

Figura 11. Espectros vibracionais experimental (1)* e teóricos (2 e 3) na região do infravermelho para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ computados com M06-L (2) e B3P86 (3) sendo empregadas as funções de base def2-tzvpp para os átomos Ru, P e Cl e a def2-svpp para C e H. O pseudopotencial SDD é empregado para o átomo de Ru com ambos funcionais.



*Dado espectroscópico adaptado de [74].

3.4 Ligações Agósticas no complexo [RuCl₂(PPh₃)₃]

Interações agósticas são interações covalentes intramoleculares entre um metal deficiente em elétrons e uma ligação σ em proximidade geométrica de um átomo de metal de transição [46]. Na literatura foram propostos critérios para determinar se em um dado complexo organometálico há existência de ligação agóstica. Especificamente, foram determinados por Brookhart e Green [33] parâmetros geométricos que identificaria a existência deste tipo de interação. Foi determinado que para a ocorrência da ligação agóstica, a distância entre o centro metálico e o átomo de hidrogênio deverá estar no intervalo de 1,8 a 2,3 Å e que o ângulo M---H-C deverá estar no intervalo de 90-140°. Estes dados são resumidos na **Tabela 2** mostrada na introdução.

La Placa e Ibers foram os primeiros a caracterizarem o complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] por difração de raios-X, indicaram uma possível ligação agóstica entre uma das ligações C-H de um dos anéis aromáticos e o átomo de Ru [26, 27]. Esta suposição foi feita porque os autores observaram uma curta distância na interação Ru---H (2,59 Å) formando assim, um complexo hexacoordenado com geometria octaédrica. Contudo, a distância na ligação C-H que faria a ligação agóstica com o Ru é a mesma que para as demais ligações C-H no complexo, mostrando que não existe um alongamento especificamente nesta ligação. Ernst *et al.* (segundo a caracterizar este mesmo complexo por difração de raios-X) conseguiu detectar uma geometria mais regular e confirmar que de fato este complexo apresenta uma geometria pirâmide de base quadrada [27]. Também reportou distâncias diferentes na interação C-H---Ru. Neste trabalho, foi observada uma distância de 2,82 Å, enquanto que no primeiro estudo a distância encontrada foi de 2,59 Å. A distância C-H descrita por Ernst é de 1,13 Å, um pouco mais longa do que as distâncias encontradas para as demais ligações C-H. Todas as outras ligações entre carbono e hidrogênio apresentaram comprimentos de ligação que variam de 0,86 Å a 0,99 Å.

Na literatura ainda houve uma terceira caracterização feita por difração de raios-X, realizada por Cowley *et al.* [28]. Neste estudo, a possível ligação agóstica destacada pelos trabalhos anteriores foi descartada. Em seu trabalho, Cowley afirma que a curta distância existente na interação Ru---H é devida à posição em que o átomo de hidrogênio (posição *H-orto*) está localizado no grupo PPh₃(2), onde a distância Ru---H₃₅ é de 2,830 Å. A curta distância Ru---C (3,445 Å) é normal para compostos pentacoordenados [76, 77]. Esta distância de interação é somente 0,2 Å mais curta do que em [Ru(CO)₂(PPh₃)₃], que é 0,1 – 0,3 Å mais curta do que a distância nos complexos análogos [RuH(CO₂Me)(PPh₃)₃] hexacoordenados e

apenas 0,2 Å mais curta do que no complexo tetracoordenado [Ru(SC₆F₅)₂(PPh₃)₂] [77]. O estudo conclui que não há um alongamento na ligação C–H e que, de modo geral, parece não existir uma interação forte no centro C–H---Ru que possa ser definida como uma ligação agóstica.

Em nosso estudo, pode-se concluir que, geometricamente, o comprimento da ligação C2–H2 é basicamente igual às demais ligações C–H existentes no complexo, confirmando que nesta ligação não ocorre alongamento. A distância de 2,782 Å encontrada na suposta interação entre Ru---H no complexo é, de acordo com o estudo de Brookhart, uma distância fora do intervalo considerado para a existência de uma ligação agóstica. Esta distância encontra-se no intervalo de uma interação anagóstica, conforme visto na **Tabela 2**.

A metodologia que pode auxiliar nesta investigação é a análise utilizando a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (*Quantum Theory of Atoms in Molecules-QTAIM*). O QTAIM usa uma descrição com base na densidade eletrônica total do sistema [31]. Esta metodologia visa identificar todas as interações fortes com algum grau de densidade eletrônica em um sistema.

Computamos a densidade eletrônica e os laplacianos com a QTAIM. Na **Tabela 8** são mostrados os dados mais relevantes desta análise. Com base nesta, pudemos confirmar que a interação agóstica C2–H2---Ru citada nos trabalhos de La Placa e Ibers e, posteriormente, por Ernst, refutada no trabalho mais recente realizado por Cowley, não é observada neste sistema. Na **Tabela 8**, mostrada em seguida, pode-se verificar pontos críticos de ligação (PCB) do átomo de Ru apenas com os átomos de P e Cl.

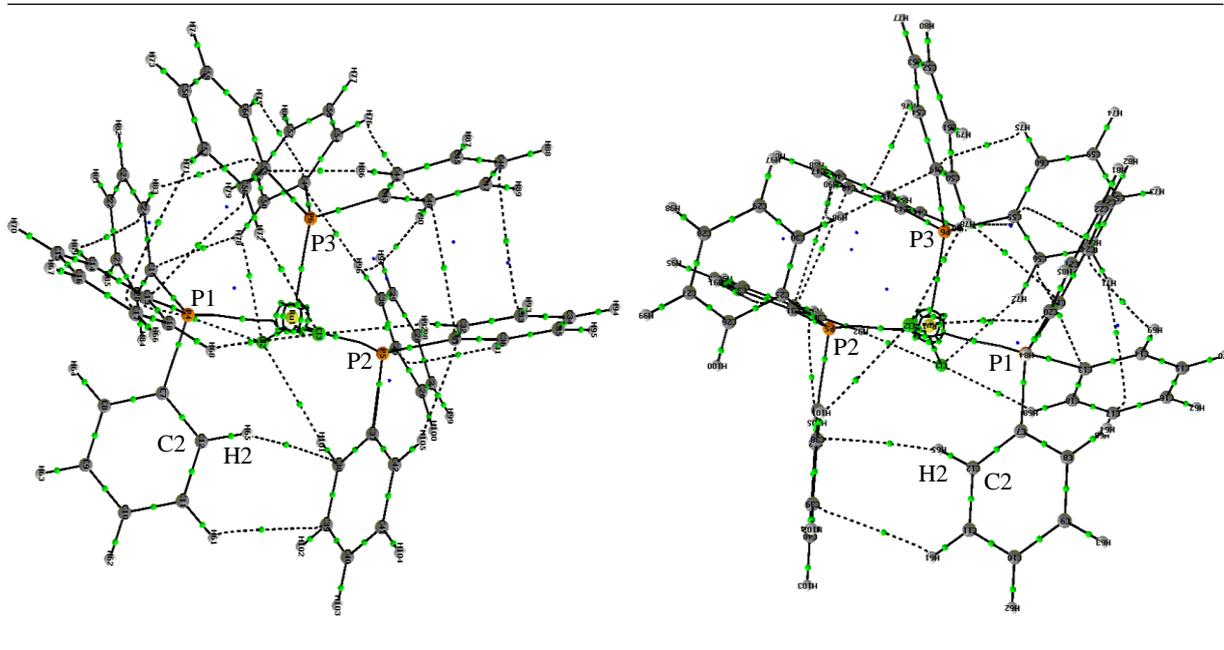
Tabela 8. Dados obtidos com base nas análises de QTAIM sobre os pontos críticos de ligação (PCB) envolvendo as ligações Ru–P e Ru–Cl.

PCB	ρ (a.u)	Laplaciano (a.u)
Ru1–Cl2	0,06680	+0,21187
Ru1–Cl3	0,06466	+0,22103
Ru1–P1	0,07693	+0,15381
Ru1–P2	0,08376	+0,15486
Ru1–P3	0,11134	+0,15332

A partir desta análise, foram geradas imagens que podem ser visualizadas na **Figura 12**. Neste tipo de análise as linhas tracejadas indicam a presença de interações fortes entre os

átomos, que pode ser definida como ligação ou, no mínimo, interação. Nestas imagens é evidente a não existência de linhas tracejadas, apontando para inexistência de caminhos de ligação entre C2-H2---Ru. Há somente outro PCB entre um C-H e outro grupo fenila localizado logo abaixo da ligação Ru-P de uma posição basal. Este resultado está de acordo com o trabalho mais recente de difração de raios-x realizado por Cowley, que já apontava para a inexistência de ligações agósticas entre os átomos aqui citados, demonstrando que de fato a geometria do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ é condizente com uma pirâmide de base quadrada distorcida.

Figura 12. Análise por QTAIM para a possível interação agóstica no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. As linhas tracejadas indicam a presença de interações fortes entre os átomos. As cores dos átomos são as seguintes: Ru, amarelo; P, laranja; C, cinza escuro; H, cinza claro.

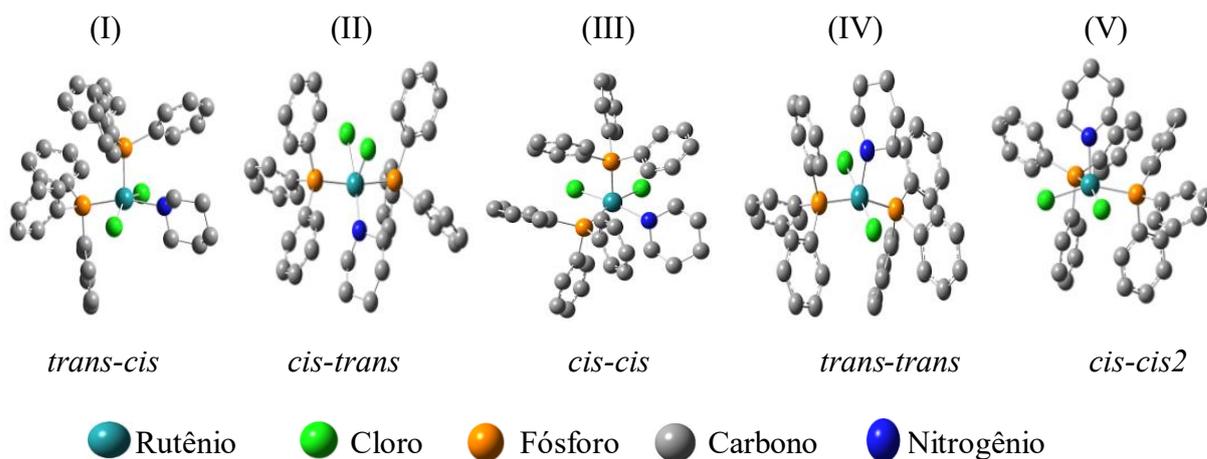


3.5 Conformações do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$

Antes de discutir equilíbrios envolvendo o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$, processo ilustrado na **Figura 19**, nos atemos para identificar a posição preferencial do grupo piperidina no complexo substituído. Neste estudo, a análise conformacional do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ se torna indispensável, uma vez que estudos experimentais de espectroscopia de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ têm discutido a presença de diferentes conformações para complexos como este [4, 68, 14, 78]. Uma vez que o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ é parte do

mecanismo reacional presente neste estudo, precisamos identificar qual estrutura é a mais estável. Desta forma, temos também como foco averiguar a preferência de posição que os ligantes PPh₃, piperidina e Cl, devem ocupar nas diferentes posições de coordenação no complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(pip)]. Para o estudo aplicamos novamente a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) como a metodologia para determinação da estrutura mais estável. Mantendo a distribuição espacial dos ânions cloreto na mesma orientação que na molécula original (em um arranjo *trans*), existem duas possibilidades de posição para a amina, na posição apical ou em uma das posições basais da estrutura pirâmide de base quadrada do [RuCl₂(PPh₃)₃]. Na **Figura 13** são mostrados os cinco possíveis isômeros.

Figura 13. Cinco possíveis isômeros do complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(pip)], considerando as diferentes posições dos átomos de Cl e grupos PPh₃: (I) *trans-cis*, (II) *cis-trans*, (III) *cis-cis*, (IV) *trans-trans* e (V) *cis-cis2*. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização das estruturas.



Sobre estes isômeros, estudos de RMN de ³¹P{¹H} já foram realizados. Matos *et al.* [68] detectou dois picos no espectro de ³¹P{¹H}, em 62,7 e 45,0 ppm. Este fato indica que os dois ligantes PPh₃ não estão em posições equivalentes. Contudo, depois de duas horas estes picos convergem para somente um pico, indicando que os dois grupos PPh₃ tornam-se equivalentes. Carvalho Jr. *et al.* [4], também por meio de RMN ³¹P{¹H}, detectou primeiramente um singlete em 62,7 ppm, sugerindo a existência de ligantes PPh₃ equivalentes. 8,5 horas depois, a presença de um segundo singlete em 45 ppm também foi reportada, sugerindo a presença de isômeros geométricos, sendo o primeiro isômero com ligantes PPh₃ em posição *trans* e o segundo com os grupos PPh₃ em posição *cis*. Estes dados sugerem que os dois isômeros podem existir durante

a reação e identificar o mais provável ainda é uma questão a se resolver. Assim, buscamos por meio de cálculos computacionais, gerar mais informações sobre esta molécula.

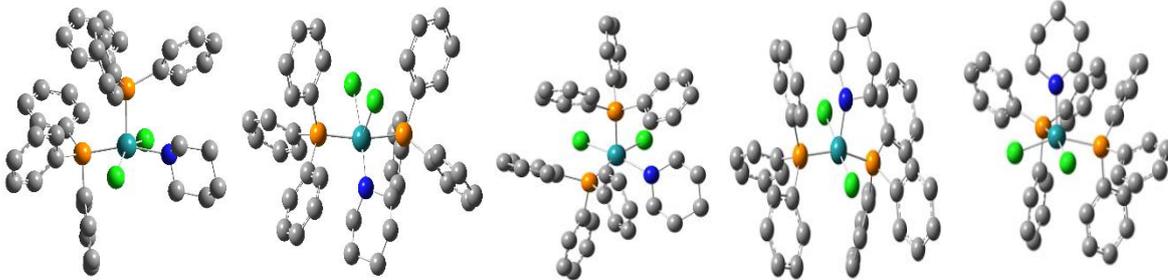
Cálculos da estabilidade relativa computada com os funcionais M06-L e B3P86 são mostrados na **Figura 14** para os cinco isômeros da estrutura $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$. Nesta avaliação tomamos o isômero mais estável como referência para o cálculo das energias relativas dos demais isômeros. Assim, as energias relativas mostradas na **Figura 14** são calculadas com base na conformação em que os grupos PPh_3 encontram-se em uma posição *cis* e os ânions cloreto em posição *trans*. Os funcionais utilizados nesta avaliação foram o M06-L (que se caracterizou como o melhor funcional para o cálculo da energia de dissociação), o B3P86 (funcional que apresentou a melhor performance para cálculo dos parâmetros geométricos) e um modelo utilizando o funcional $w\text{B97XD}$ e as funções de base de Pople 6-31+G(d) para os átomos de Cl, P e N e a base 6-31G(d) para os átomos de C e H, sendo que o pseudopotencial SDD foi empregado para o átomo de Ru.

Os resultados encontrados para os dois funcionais principais empregados mostram energias relativas semelhantes, exceto para o isômero **II**, em que os grupos PPh_3 estão em posição *trans* e os íons cloreto em posição *cis*. Para este isômero foi computada uma energia relativa de $23,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ com o M06-L, enquanto que com o B3P86 foi de $18,1 \text{ kcal mol}^{-1}$, uma diferença superior a 5 kcal mol^{-1} . Os dados representados por ambos funcionais confirmam que o isômero no qual os grupos PPh_3 ocupam uma posição *cis* e os íons cloreto em posição *trans*, ou seja, *trans-cis* (isômero **I**) é o mais estável. Portanto, a substituição de uma das unidades PPh_3 basais é o processo preferencial (por 19 kcal mol^{-1}), em acordo com os resultados das seções anteriores que mostraram que uma das unidades PPh_3 basais se liga muito mais fracamente do que as outras. De fato, os cálculos dos vários isômeros conformacionais (há cinco isômeros no total) indicam que o segundo isômero mais estável é um em que os ânions cloreto estão em uma orientação *cis* e a amina em uma posição basal. Este isômero é, contudo, 7 kcal mol^{-1} (com base no funcional M06-L) menos estável do que o isômero mais estável. Estes resultados concordam com um estudo anterior que também visou determinar as estabilidades relativas destes isômeros [23].

As energias relativas calculadas para os cinco isômeros utilizando o funcional $w\text{B97XD}$ e as funções de base 6-31+G(d) e a 6-31G(d) são mostrados na **Figura 14**. Estas também apontam que o isômero **I** é o mais estável e que o isômero **IV** é 18 kcal mol^{-1} menos estável do que **I**. As energias relativas obtidas com o funcional $w\text{B97XD}$ são semelhantes às computadas utilizando o funcional B3P86, já comentado anteriormente, com ambos indicando energias do isômero **IV** em um intervalo de 18 a 19 kcal mol^{-1} . Este isômero é, dos cinco, o menos estável,

segundo os resultados obtidos com o B3P86, enquanto que para o funcional M06-L e para o w B97XD, o isômero **II** é o menos estável, seguido pelo isômero **IV**.

Figura 14. Energias relativas (em kcal mol⁻¹) dos cinco possíveis isômeros do complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(pip)] utilizando os funcionais M06-L, B3P86 e o w B97XD*.



	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
M06-L	[0,0]	[23,4]	[7,4]	[18,8]	[14,4]
B3P86	[0,0]	[18,1]	[10,4]	[19,1]	[16,5]
wB97XD	[0,0]	[19,3]	[8,2]	[18,0]	[16,1]

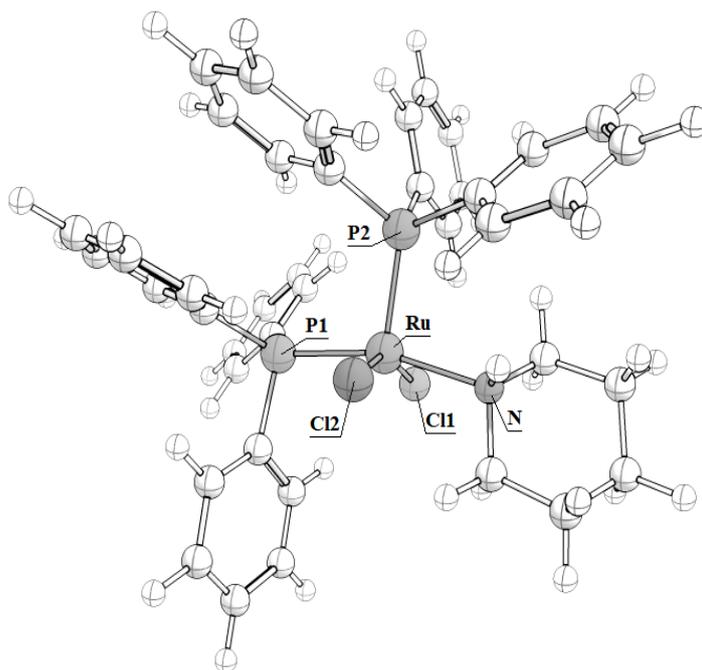
*Para o funcional w B97XD foi utilizado um modelo que emprega as funções de base 6-31+G(d) para os átomos de Cl, P e N e para os átomos de C e H foi utilizado a função de base 6-31G(d). Neste modelo o pseudopotencial SDD foi empregado para o átomo de Ru.

Com base nestas análises pode-se afirmar que as conformações em que os grupos trifenilfosfina encontram-se em posição *trans* (isômeros **II** e **IV**) apresentam as maiores energias relativas, dentre os cinco isômeros estudados. A estrutura mais estável é aquela na qual a amina substitui um dos grupos trifenilfosfina de uma das posições basais. Os resultados obtidos com o funcional w B97XD são próximos aos obtidos com o funcional B3P86.

Considerando todos os resultados encontrados para o complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(amina)] em uma posição *trans-cis* dos ligantes cloro e PPh₃, respectivamente, em que a amina é o grupo piperidina (pip), pode-se representar na **Figura 15** a estrutura do complexo com os principais átomos em destaque. O complexo possui como ligantes, além do grupo piperidina, dois ânions cloreto em uma posição *trans* e dois grupos PPh₃, sendo um deles na posição apical e outro em uma posição basal, oposto ao grupo amina. Os grupos PPh₃ serão representados no decorrer do texto como PPh₃(1) para o grupo da posição basal e como PPh₃(2) para a posição apical. Na **Tabela 9** são mostrados os principais parâmetros geométricos do isômero **I**. Na referida tabela,

bem como na **Figura 15**, os átomos de fósforo P(1) e P(2) estão relacionados aos grupos $\text{PPh}_3(1)$ e $\text{PPh}_3(2)$, respectivamente.

Figura 15. Estrutura molecular otimizada com o funcional M06-L do isômero **I** do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$. Átomos de Ru, P, Cl e N (átomos centrais) estão em destaque.



Observando os parâmetros geométricos do isômero **I** na próxima tabela, verifica-se que quando comparamos as distâncias de ligação entre Ru–P deste isômero, com as distâncias computadas para o complexo com os três grupos PPh_3 (mostrados na **Tabela 3**, na qual tomamos como base de comparação os mesmos métodos presentes na **Tabela 9**, ou seja, B3P86 e M06-L), há um encurtamento na distância da posição basal de aproximadamente $0,10 \text{ \AA}$ para ambos os funcionais, e um pouco mais de $0,01 \text{ \AA}$ para a distância de ligação Ru–P da posição apical. Há também um aumento de cerca de 1° no ângulo formado por estes átomos. Estas diferenças em ângulos e distâncias de ligação refletem bem os efeitos provocados pela substituição de um grupo PPh_3 por uma amina. A princípio verifica-se que existe reorganização da estrutura, devido à presença de um grupo menos volumoso que a PPh_3 e, portanto, há mais espaço para os outros dois ligantes PPh_3 se reposicionarem, resultando no encurtamento de ligação Ru–P e aumento do ângulo P–Ru–N. O encurtamento é maior ($\approx 0,10 \text{ \AA}$) para a distância

de ligação entre R–P da posição basal devido à característica sigma doadora que o grupo amina possui (conforme visto pelos dados de doação e retrodoação discutidos nas próximas páginas).

Tabela 9. Principais parâmetros geométricos do complexo **I** calculados com os métodos DFT B3P86 e M06-L empregando os conjuntos de base def2-tzvpp e def2-svpp, utilizando como pseudopotencial o SDD. Valores de comprimentos e ângulos de ligação em Å e em °, respectivamente.

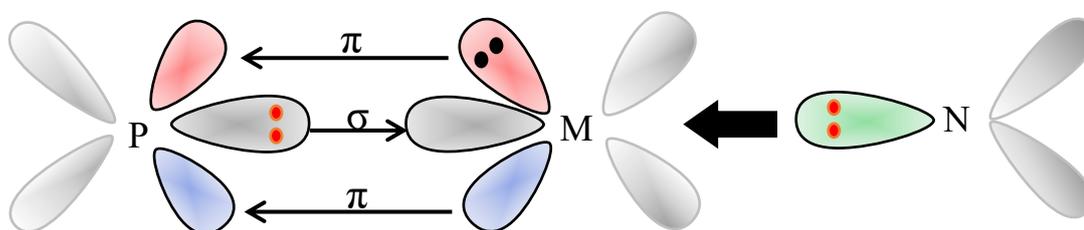
Funcional/ Ligação	B3P86	M06-L	Funcional/ Ângulos	B3P86	M06-L
Ru–Cl(1)	2,377	2,407	P(1)–Ru–P(2)	101,59	100,57
Ru–Cl(2)	2,393	2,435	P(1)–Ru–N	158,61	158,10
Ru–P(1)	2,287	2,261	P(2)–Ru–N	99,70	101,29
Ru–P(2)	2,199	2,188	P(1)–Ru–Cl(1)	89,81	90,26
Ru–N	2,198	2,232	P(1)–Ru–Cl(2)	94,32	95,48
			N–Ru–Cl(1)	85,99	85,76
			N–Ru–Cl(2)	81,83	80,51
			Cl(1)–Ru–Cl(2)	156,70	156,74

Como já comentado anteriormente, os trabalhos de base experimental têm discutido e identificado, dentre os cinco isômeros, a presença de dois isômeros principais, os isômeros **I** e **IV**. Em **I** temos uma conformação em que os ânions cloreto estão em posição *trans* e os grupos trifenilfosfina em posição *cis*, em que um destes grupos encontra-se em posição *trans* ao grupo amina e o outro grupo PPh₃ em uma posição apical (como visto na **Figura 15**). Em **IV**, temos uma conformação em que os ânions cloreto estão em posição *trans* e os grupos PPh₃ também estão em posição *trans*, com o grupo amina na posição apical. Como tais isômeros possuem diferentes posições para os grupos PPh₃ e, conseqüentemente, para o grupo amina, diferenças energéticas são observadas entre eles. Estas diferenças entre as duas conformações e a preferência pela conformação **I** pode ser explicada pelo fato de que a ligação Ru–P mais fraca é uma das ligações basais, sendo nesta posição, portanto, que ocorre a substituição. Desta forma iremos discutir aqui principalmente os resultados encontrados para o isômero **I**, pois este foi o que demonstrou a menor energia relativa perante todos os outros quatro isômeros.

O que ocorre na conformação **I** é que o grupo piperidina é um bom doador σ mas um mal acceptor π e, portanto, atua como uma base de Lewis, doando densidade eletrônica para o centro metálico, mas com pouca capacidade de aceitação de elétrons. O Ru, por sua vez, doa

densidade eletrônica para o grupo PPh_3 por meio de retrodoação, mas isto ocorre de maneira preferencial para o grupo PPh_3 na posição apical. Este processo de doação e retrodoação (ilustrado na **Figura 16**), onde os ligantes doam e o metal retrodoa, estabiliza o isômero que se encontra na conformação *trans-cis*, que possui um grupo PPh_3 na posição apical, quando comparado ao seu isômero na conformação *trans-trans*, em que a amina está na posição apical.

Figura 16. Representação do processo de doação e retrodoação existente na estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$. Tem-se primeiramente uma doação do tipo σ da amina para o metal (M), seguida por uma doação também σ da PPh_3 para o M com posterior retrodoação provocado pelo o metal sobre a PPh_3 .



A racionalização do parágrafo anterior pode ser suportada também pelos dados da **Tabela 10**. Para o isômero **I**, verifica-se uma grande doação de densidade de carga por parte do grupo amina ($0,379 e^-$). Com isso o Ru fica com alta densidade eletrônica e retrodoa ($0,410 e^-$) para o grupo PPh_3 basal em posição *trans* ao grupo amina, estabilizando esta interação. Com o grupo amina foram computados valores de $0,379$ e $0,111 e^-$, indicando que há neste isômero uma transferência de densidade eletrônica de $0,268 e^-$, sendo principalmente caracterizada por uma transferência de carga do tipo ligante-metal (TCLM), pois entre os fragmentos o processo de doação do ligante é maior do que a retrodoação oriunda do metal. Com o grupo PPh_3 da posição apical foi computado energias de doação bastante inferior à calculada para a PPh_3 basal. A doação e retrodoação para o grupo $\text{PPh}_3(2)$ da posição apical são $-0,129$ e $0,428 e^-$, respectivamente, caracterizando uma transferência de densidade eletrônica de $0,557 e^-$, com a retrodoação exercendo forte influencias sobre este ligante, ou seja, nesta interação existe uma predominância de transferência de densidade eletrônica do tipo metal-ligante (TCML). Comparando este dado com os computados para a molécula de origem, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, é notado que o processo de retrodoação é maior na presença do grupo amina, uma vez que no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ a transferência de densidade eletrônica computada para a retrodoação foi de $0,403 e^-$. A influência do encurtamento da ligação Ru–P se caracteriza como o fator

determinante destas transferências. Já para a segunda interação entre $\text{PPh}_3(1)\text{-Ru}$ no complexo com a amina foram calculadas doação e retrodoação de 0,403 e 0,410 e^- , com transferência de carga de 0,007 e^- , com a doação praticamente equivalente à retrodoação. A transferência de densidade eletrônica tende, neste caso, para uma do tipo TCML, pois a retrodoação ainda é um pouco maior do que a doação. Nesta mesma interação, foram calculadas doação e retrodoação de 0,582 e 0,325 e^- para o ligante no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. Logo, verifica-se que o grupo amina provocou uma maior aceitação de densidade eletrônica em forma de retrodoação no ligante PPh_3 do que a verificada no complexo de origem onde se tem dois grupos PPh_3 em posição *trans*. Estes dados refletem que o grupo amina possui maior capacidade de doar densidade eletrônica e menor poder aceptivo que o grupo PPh_3 em posição *trans* a ela.

O comprimento de ligação $\text{PPh}_3(2)\text{-Ru}$ no complexo **I** é, com ambos métodos, inferior ao calculado para a ligação $\text{PPh}_3(1)\text{-Ru}$ (ver **Tabela 9**). Esta redução aumenta a amplitude das componentes estérica e de orbital [52]. Contudo, é identificado uma maior intensidade da componente de orbital para o grupo PPh_3 da posição apical, com uma diferença de 95,20 kcal mol⁻¹, se comparado ao grupo PPh_3 da posição basal, enquanto que para a componente estérica a diferença é de 79,74 kcal mol⁻¹. Novamente, ressaltamos que o fator estérico da PPh_3 da posição apical é maior do que a do outro ligante PPh_3 , devido a este estar situado entre o grupo amina e o grupo PPh_3 basal, e, portanto, deve sofrer uma maior repulsão estérica. Comparando individualmente cada uma das energias estéricas e de orbital dos dois grupos trifetilfosfina remanescentes com as energias computadas para estes grupos no $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ percebe-se que houve, em módulo, um aumento nestas energias em ambos grupos. No complexo de origem ($[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$) as energias computadas foram de 26,98 kcal mol⁻¹ para o grupo PPh_3 basal e de 106,28 kcal mol⁻¹ para o apical, enquanto que para o complexo com amina (isômero **I**) as energias foram de 39,07 e 118,81 kcal mol⁻¹, respectivamente. Para as energias de orbital, já foi comentado anteriormente que a redução da ligação Ru-P aumenta a magnitude das interações tanto da componente estérica quanto da componente de orbital [52], sendo em maior intensidade para o grupo PPh_3 da posição basal. Este maior aumento para o ligante basal deve-se, sobretudo, ao bom doador sigma e mal acceptor *pi* que é o grupo amina, o qual, portanto, doa densidade eletrônica para o metal, que por sua vez compartilha com o grupo basal, aproximando-o mais que o observado com o $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

As energias de interações calculadas demonstram que houve para a $\text{PPh}_3(2)$, da posição apical, uma leve retração, pois no complexo original ($[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$), a energia está na faixa de 83 a 85 kcal mol⁻¹ (ver **Tabela 5**), enquanto que em $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ a energia é de 77 kcal mol⁻¹. O oposto é visto ao grupo $\text{PPh}_3(1)$, da posição basal. Neste caso, na energia de

interação houve aumento de 12 kcal mol⁻¹ quando comparado a molécula precursora. Este aumento é devido à forte característica sigma doadora que o grupo piperidina possui, onde há uma grande doação e uma pouca aceção, fortalecendo assim, a ligação Ru-PPh₃(1) em [RuCl₂(PPh₃)₂(amina)] e atenuando a competição entre os grupos PPh₃ das posições basais que há em [RuCl₂(PPh₃)₃].

Tabela 10. Análise de CDA de dados obtidos com o AOMix para o complexo **I** com base no funcional M06-L/def2tzvpp. Soma da doação (Σ -D) e soma da retrodoação (Σ -RD). P_x = PPh₃(1), PPh₃(2) ou piperidina. Energias estérica, de orbital e de interação são dadas em kcal mol⁻¹.

	Σ -D	Σ -RD	$\Delta E_{\text{estérica}}$	$\Delta E_{\text{orbital}}$	$\Delta E_{\text{interação}}$
	P _x →Ru	Ru→P _x			
PPh ₃ (1)	0,403	0,410	39,07	-101,00	61,93
PPh ₃ (2)	0,129	0,428	118,81	-196,20	77,40
Piperidina	0,379	0,111	0,440	-40,60	40,16

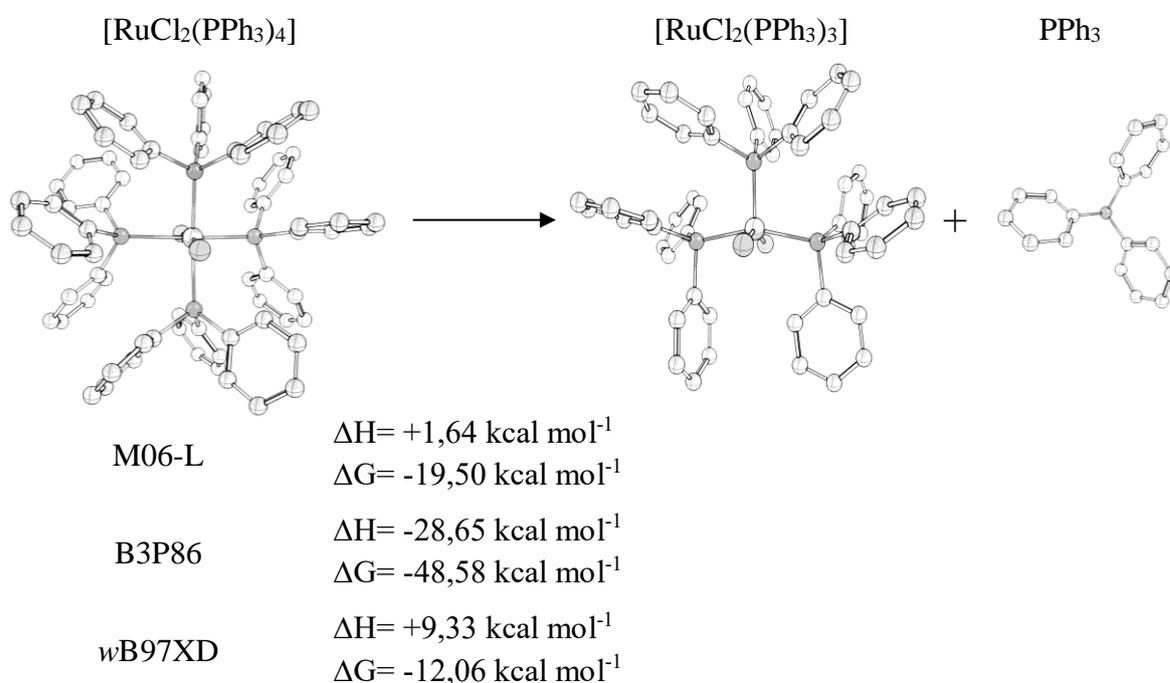
3.6 A Termodinâmica para a dimerização e substituição de um grupo trifenilfosfina por uma amina

Uma das aplicações do complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] é na ativação de reações por metátese, que envolve a substituição de uma das unidades PPh₃ por uma amina. Este processo de substituição ativa o complexo para polimerização por metátese via abertura de anel, ROMP, resultando na síntese de polímeros e copolímeros a partir de olefinas cíclicas em condições controladas [15].

O complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] pode existir em equilíbrio com complexo hexacoordenado [RuCl₂(PPh₃)₄] [30], em um processo representado na reação **1**, mostrada na introdução deste trabalho e de acordo com o esquema mostrado na **Figura 17**. A referida figura mostra a representação esquemática da reação de dissociação de um grupo PPh₃ do complexo [RuCl₂(PPh₃)₄] e as energias computadas para esta dissociação com diferentes métodos. Percebe-se que para os três métodos a dissociação de um grupo PPh₃ é espontânea. Para o modelo utilizando o funcional M06-L o processo é espontâneo em -19,50 kcal mol⁻¹. Com o funcional B3P86 obteve-se um ΔG de -48,58 kcal mol⁻¹, ou seja, bastante favorável no sentido de formação do [RuCl₂(PPh₃)₃] com liberação de PPh₃. Com o wB97XD, o ΔG computado foi

de $-12,06 \text{ kcal mol}^{-1}$, também favorável à dissociação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$. Estes dados se justificam pelo fato do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ possuir quatro ligantes PPh_3 , que são grupos volumosos e, portanto, podem causar grande interferência estérica, o que facilita a saída de um destes grupos, formando assim, o $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, com mais espaço para os ligantes. Estes dados concordam com resultados experimentais [29, 30] que confirmam a liberação de um ligante PPh_3 no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ em solução.

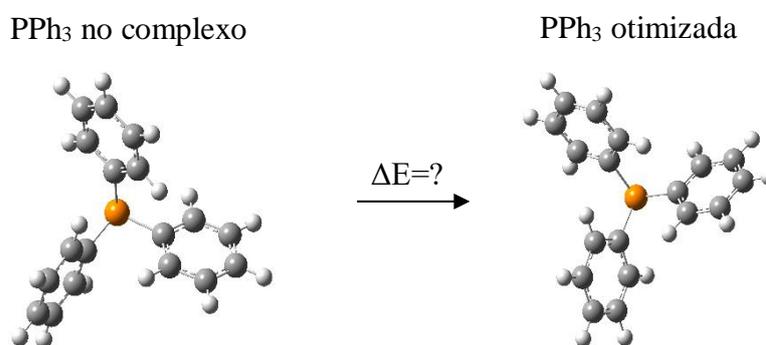
Figura 17. Energias para a formação do $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ a partir do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ calculados com os funcionais M06-L, B3P86 e $w\text{B97XD}^*$. Átomos de H foram omitidos para melhor visualização.



*Para o funcional $w\text{B97XD}$ foi utilizado um modelo que emprega as funções de base 6-31+G(d) para os átomos de Cl, P e N e a função de base 6-31G(d) para os átomos de C e H. Neste modelo foi empregado o pseudopotencial SDD para o átomo de Ru.

Os grupos PPh_3 são volumosos e, portanto, provocam efeitos estéricos uns sobre os outros, ou ainda sobre o grupo amina presente em alguns dos complexos aqui estudados. Para identificar o grau de deformação nas estruturas, calculamos as energias de reorganização dos grupos PPh_3 , na forma como estes estão no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ comparada com a sua energia mais relaxada, ou seja, otimizada isoladamente, sem interferência de quaisquer outros grupos. Estas energias representam a energia necessária para sair de sua geometria mais estável e chegar à geometria assumida no complexo. A figura a seguir esquematiza esta ideia.

Figura 18. Representação da metodologia de cálculo da energia de reorganização do grupo PPh₃ para qualquer molécula.



As energias de reorganização calculadas para este processo, mostradas na **Tabela 11**, são muito baixas, não ultrapassando 4 kcal mol⁻¹. Dos três grupos PPh₃ aquele que necessita de mais energia para se reorganizar é o grupo da posição apical (PPh₃(3)), com valores de 2,47, 3,73 e 3,18 kcal mol⁻¹ para os funcionais M06-L, B3P86 e *w*B97XD, respectivamente. Maiores energias de reorganização para o grupo PPh₃(3) corroboram com os resultados apresentados anteriormente, pois este grupo está localizado entre os outros dois grupos PPh₃ das posições basais e, portanto, sofre efeitos estéricos oriundos destes grupos, conforme os dados de energia estérica da **Tabela 6**.

Para os grupos PPh₃ das posições basais (1 e 2) foram computados valores de energia de reorganização bastante semelhantes com os três funcionais. Todos os valores computados giram entre 2 e 3 kcal mol⁻¹. Como as energias de reorganização são muito baixas, abaixo de 4 kcal mol⁻¹, conclui-se que a interferência da reorganização dos grupos PPh₃ nas reações de substituições de um destes grupos deve ser mínima. Com base nestes dados e nos já apresentados anteriormente, prevemos três diferentes caminhos reacionais de substituição do grupo PPh₃ de menor energia de interação no complexo [RuCl₂(PPh₃)₃].

A substituição de um grupo PPh₃ no [RuCl₂(PPh₃)₃] pode ocorrer pela dimerização do complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] seguida pelo ataque da amina neste dímero [68]. Alternativamente, seguindo o mecanismo clássico para a substituição em complexos pentacoordenados, a substituição pode ocorrer diretamente no cátion de rutênio central. Com base nestas hipóteses, investigamos a termodinâmica para a dimerização, seguida da adição de uma amina e o processo de substituição direta de acordo com a **Figura 19**. Na investigação calculamos as energias dos mecanismos utilizando os métodos M06-L, B3P86 e *w*B97XD. Havendo identificado a posição preferencial da amina (resultado mostrado no tópico 3.5), avançamos

para os cálculos termodinâmicos envolvidos nos processos de substituição, considerando a substituição somente na posição preferencial. Os dados são mostrados na **Figura 19**.

Tabela 11. Energias de reorganização para os três grupos PPh₃ no complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] calculados com os funcionais M06-L, B3P86 e wB97XD*.

Método	Grupo PPh ₃	Energias de Reorganização
M06-L	PPh ₃ (1)	ΔE= 2,38 kcal mol ⁻¹
	PPh ₃ (2)	ΔE= 2,28 kcal mol ⁻¹
	PPh ₃ (3)	ΔE= 2,47 kcal mol ⁻¹
B3P86	PPh ₃ (1)	ΔE= 2,72 kcal mol ⁻¹
	PPh ₃ (2)	ΔE= 2,80 kcal mol ⁻¹
	PPh ₃ (3)	ΔE= 3,73 kcal mol ⁻¹
wB97XD	PPh ₃ (1)	ΔE= 2,65 kcal mol ⁻¹
	PPh ₃ (2)	ΔE= 2,83 kcal mol ⁻¹
	PPh ₃ (3)	ΔE= 3,18 kcal mol ⁻¹

*Para o funcional wB97XD foi utilizado um modelo que emprega as funções de base 6-31+G(d) para os átomos de Cl, P e N e 6-31G(d) para os átomos de C e H. Neste modelo foi empregado o pseudopotencial SDD para o átomo de Ru.

A formação de um dímero, com a eliminação de duas unidades PPh₃, é endotérmica por tanto com o método M06-L como com o B3P86. Contudo, com o M06-L foi computada energia livre de Gibbs de +15,7 kcal mol⁻¹, indicando que o equilíbrio é deslocado para a esquerda, apontando para uma possível preferência para [RuCl₂(PPh₃)₃] em relação ao dímero. Já com o B3P86 a energia livre de Gibbs para a dimerização é negativa por 1,3 kcal mol⁻¹, indicando um possível equilíbrio deslocado em direção ao dímero. Considerando as contribuições entrópicas e o fato de que o processo se iniciar com duas moléculas (2[RuCl₂(PPh₃)₃]) para formar três moléculas (o dímero [RuCl₂(PPh₃)₄] e duas PPh₃) é possível que equilíbrio seja deslocado em direção ao dímero (**Figura 19 (a)**). A adição do grupo amina na unidade dimérica é exotérmica por 22,9 kcal mol⁻¹ com M06-L e por 28,7 kcal mol⁻¹ com B3P86, com uma correspondente variação negativa na energia livre de Gibbs (por -14,8 e -18,0 kcal mol⁻¹, respectivamente). Portanto, o processo é endotérmico e não espontâneo quando utilizando o método M06-L e todo o processo é fortemente exotérmico e exergônico quando computado com o B3P86.

Uma abordagem alternativa é mostrada na **Figura 19 (b)**. Neste caso, consideramos uma dissociação direta de uma unidade PPh₃ seguida pela adição de um grupo amina na porção remanescente [RuCl₂(PPh₃)₂]. As entalpias e as energias livres para estes processos são

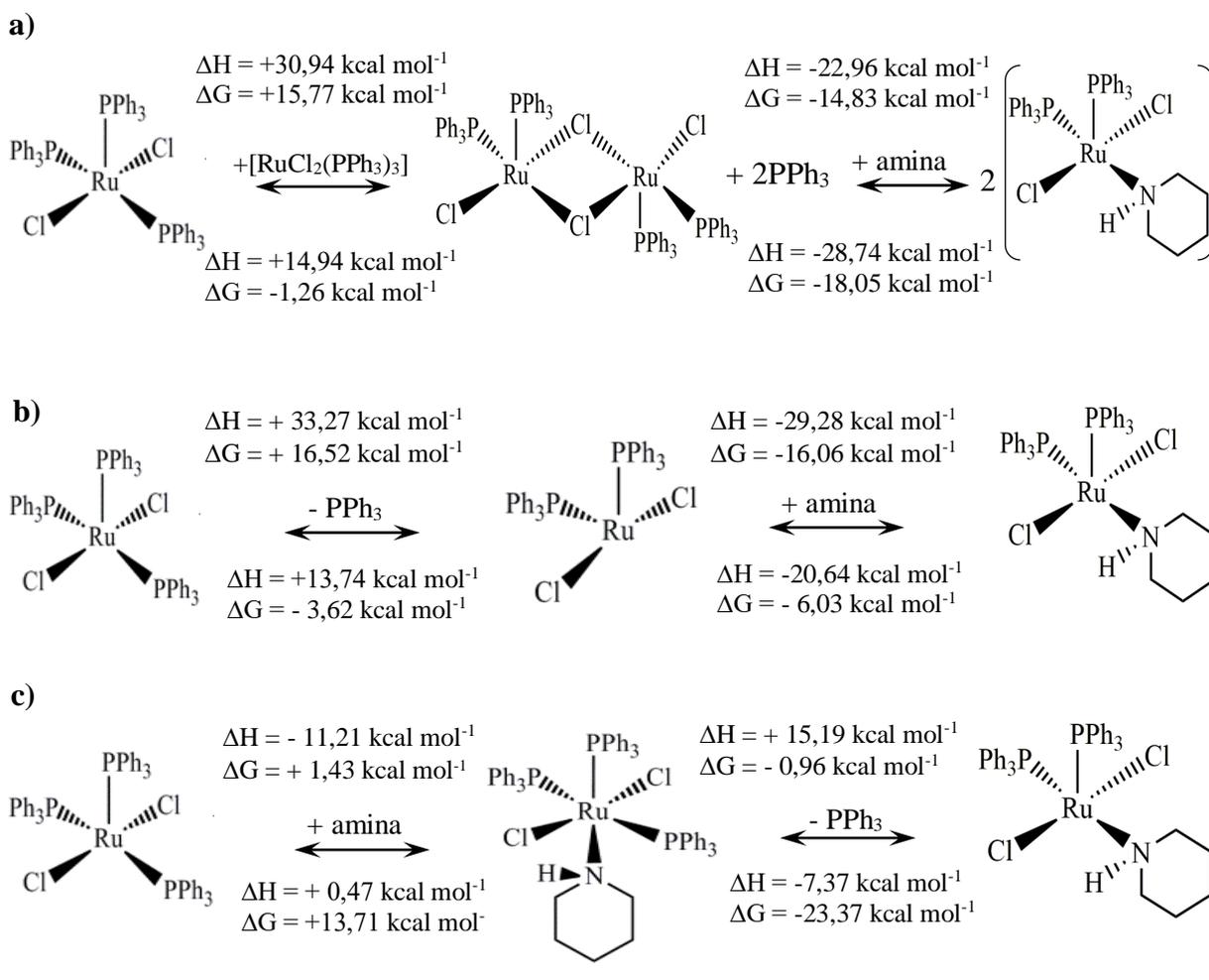
mostrados na **Figura 19**. A primeira etapa do processo, a dissociação, é endotérmica com ambos os métodos, com uma variação positiva na energia livre de Gibbs de $16,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ calculada com M06-L e negativa (por $3,6 \text{ kcal mol}^{-1}$) com B3P86. A adição da amina resulta em um processo exotérmico por $29,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ com M06-L e de $20,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ com B3P86 e uma variação negativa na energia livre de Gibbs de $14,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ com M06-L e de $6,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ B3P86.

Finalmente, também foi investigada a possível adição-eliminação, como mostrado na **Figura 19 (c)**. Neste caso, primeiramente adicionamos a amina no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, seguida da eliminação da unidade PPh_3 . Como mostrada na **Figura 19 (c)**, a adição da amina no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ é endergônico por $1,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, com uma liberação exergônica da PPh_3 por $0,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ quando computada com método M06-L. Já quando calculado com o método B3P86 a adição da amina é endotérmica por $0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ e também endergônico por $13,7 \text{ kcal mol}^{-1}$, devido ao processo ser associativo nesta etapa. Portanto, a posterior eliminação de um grupamento PPh_3 é fortemente exergônica com ambos os métodos.

As energias calculadas com o método $w\text{B97XD}$ para estes três possíveis caminhos de substituição da PPh_3 pela a piperidina são mostrados na **Tabela 12**. No geral, os dados computados com o $w\text{B97XD}$ estão em bom com acordo com os calculados com M06-L, exceto na predição da estrutura hexacoordenada (mostrada em **(c)**), onde com o $w\text{B97XD}$ a adição da piperidina é exergônica por $3,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ e saída da PPh_3 é endergônico por $5,06 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Considerando as três alternativas possíveis, devemos observar que os estados iniciais e finais em cada um destes caminhos são exatamente os mesmos e, portanto, devem resultar nos mesmos parâmetros geométricos e energéticos. Quando usando o método M06-L na predição das energias envolvidas no mecanismo mostrada na **Figura 19**, verificou-se que a substituição de um grupo PPh_3 é endotérmica por $\approx 4,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ e endergônico por $0,46 \text{ kcal mol}^{-1}$. Já quando tomamos como base os resultados computados com o método B3P86 para esta análise, o processo é exotérmico por $6,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ e exergônico por $9,7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Os resultados computados com M06-L parecem mais coerentes com todos os nossos resultados mostrados até momento e também corrobora com os cálculos de basicidade calculados para os grupos piperidina e PPh_3 .

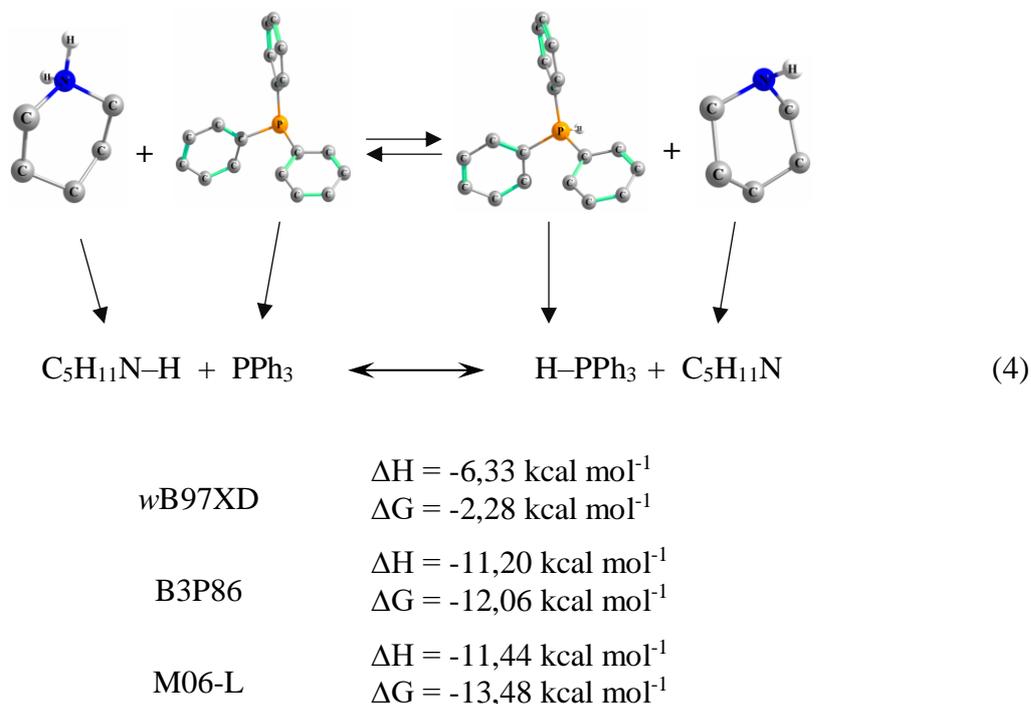
Figura 19. Energias envolvidas nos três processos sugeridos para o equilíbrio que podem envolver a molécula $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e a substituição de uma unidade PPh_3 por um grupo amina (piperidina) computados com os funcionais M06-L (superior às setas dos mecanismos) e B3P86 (inferior à seta). Energias calculadas para a reação direta.



A basicidade em fase gás experimental da piperidina é 921 kJ mol^{-1} e possui uma afinidade protônica de $954,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ [79]. A PPh_3 , por sua vez, possui em fase gás, basicidade de 940 kJ mol^{-1} e uma afinidade protônica de $972,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ [79]. Portanto, o grupo PPh_3 é mais básico e possui maior afinidade protônica, resultados estes que vão de encontro as energias computadas com o método M06-L na predição da coordenação da piperidina mostrada na **Figura 19**. Computamos a basicidade relativa destas estruturas conforme mostrado na reação 4 usando os mesmos métodos empregados nos cálculos termodinâmicos discutidos anteriormente. As energias computadas com os métodos B3P86, $w\text{B97XD}$ e M06-L, mostrada na **Figura 20**, apontam uma maior basicidade para o grupo PPh_3 , como visto nos dados

experimentais, prevendo uma afinidade altamente protônica em direção ao grupo PPh₃ (por 2,2 com *w*B97XD, 12,0 com B3P86 e 13,4 kcal mol⁻¹ com M06-L).

Figura 20. Cálculo da basicidade das moléculas piperidina e PPh₃, computado com os funcionais *w*B97XD, B3P86 e M06-L, com base na reação (4). Átomos de H foram omitidos para melhor visualização. Energias computadas para o sentido direto.



Os três processos descritos na **Figura 19** diferem em seus intermediários. Enquanto os processos **a** e **c** representam no primeiro passo algum tipo de associação, o processo **b** representa uma dissociação no primeiro passo. As mudanças nas entalpias e nas energias livres de Gibbs para estes caminhos refletem claramente estes fatos. Como esperado, para o processo de dissociação, descrito na **Figura 19 (b)**, a mudança de entalpia é positiva com ambos os métodos e a mudança na energia livre de Gibbs é positiva com M06-L e negativa B3P86. O contrário é observado para uma hexacoordenação do complexo com a piperidina representada na **Figura 19 (c)**. Neste caso o ΔH é negativo com M06-L e positivo por um pequeno valor com B3P86 e o ΔG é positivo com os dois métodos. A dimerização representada na **Figura 19 (a)**, embora também envolvendo uma associação, leva à dissociação de duas unidades PPh₃, de modo que, em geral, há um aumento no número de espécies ao formar o dímero. Portanto, a mudança de entalpia é altamente positiva não importando qual seja o método empregado e a

mudança da energia livre de Gibbs é altamente positiva com o método M06-L e ligeiramente negativa quando o método empregado é o B3P86. Juntando todas estas considerações, somos levados a concluir que, com base no equilíbrio termodinâmico entre as várias espécies possivelmente envolvidas no processo de substituição, e tomando como base as energias calculadas com o funcional M06-L, pois este funcional caracterizou-se, diante de todos resultados apontados até aqui, como sendo o mais coerente, e tendo as mudanças na energia livre de Gibbs como sendo o parâmetro determinante, o processo representado na **Figura 19 (c)** é o mais favorável.

Estes resultados são consistentes com outros estudos. A substituição de ligantes em complexos organometálicos é um processo bem conhecido com mecanismos já estabelecidos. Como exemplo, podemos citar a reação de adição nucleofílica do complexo [CpRu(1-5-h-thiopano)]X] (X = BF₄, PF₆) por uma variedade de ânions, tais como OMe, SR e CH(COOMe)₂ [80]. A reação de substituição de ligantes PPh₃ no complexo [RuCl₂(PPh₃)₂L], L = amina, por monômeros como norborneno (NBE) e norbornadieno (NBD) é amplamente utilizada na formação de pré-catalisadores úteis para reações de polimerização por abertura de anel via metátese (ROMP) e mais classicamente o grupo de Grubbs vem já há bastante tempo utilizando estes fatos para aumentar a reatividade de complexos [15, 68, 78].

Tabela 12. Energias calculadas com base nos caminhos reacionais mostrados em **a**, **b** e **c** da **Figura 19** com o método *w*B97XD*.

Mecanismo a	
Parte 1	$2[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3] \longrightarrow [\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_4] + 2\text{PPh}_3$ $\Delta\text{H} = +40,20 \text{ kcal mol}^{-1}$ $\Delta\text{G} = +21,08 \text{ kcal mol}^{-1}$
Parte 2	$[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_4] + 2(\text{pip}) \longrightarrow 2[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ $\Delta\text{H} = -27,34 \text{ kcal mol}^{-1}$ $\Delta\text{G} = -17,51 \text{ kcal mol}^{-1}$
Mecanismo b	
Parte 1	$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3] - \text{PPh}_3 \longrightarrow [\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ $\Delta\text{H} = +42,54 \text{ kcal mol}^{-1}$ $\Delta\text{G} = +23,54 \text{ kcal mol}^{-1}$
Parte 2	$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2] + \text{pip} \longrightarrow [\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ $\Delta\text{H} = -36,11 \text{ kcal mol}^{-1}$ $\Delta\text{G} = -21,75 \text{ kcal mol}^{-1}$
Mecanismo c	
Parte 1	$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3] + \text{pip} \longrightarrow [\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3(\text{pip})]$ $\Delta\text{H} = -15,09 \text{ kcal mol}^{-1}$ $\Delta\text{G} = -3,27 \text{ kcal mol}^{-1}$
Parte 2	$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3(\text{pip})] - \text{PPh}_3 \longrightarrow [\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ $\Delta\text{H} = +21,52 \text{ kcal mol}^{-1}$ $\Delta\text{G} = +5,06 \text{ kcal mol}^{-1}$

*Para o funcional *w*B97XD foi utilizado um modelo químico que emprega as funções de base 6-31+G(d) para os átomos de Cl, P e N e 6-31G(d) para os átomos de C e H. Neste caso, o pseudopotencial SDD foi empregado para o átomo de Ru.

Capítulo 4

CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente estudo, empregamos 10 diferentes funcionais para avaliar a performance destes métodos utilizando a Teoria do Funcional da Densidade para prever parâmetros estruturais e energéticos do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. O desempenho dos dez funcionais em nível DFT para a computação dos parâmetros estruturais e energéticos de complexos organometálicos contendo Ru pode ser bem investigado. Avaliamos sistematicamente os desempenhos dos métodos da DFT comumente usados ($w\text{B97XD}$, B3P86, B3PW91, M06-L, MN12-L, PBE0, PBE, B3LYP-D3, CAM-B3LYP e o popular B3LYP).

Para os comprimentos de ligações, todos os métodos apresentaram melhores performances quando empregando o pseudopotencial SDD. O inverso pode ser observado para os ângulos, que foram obtidos melhores desempenhos para os métodos com o pseudopotencial CRENBL. O funcional B3P86 apresentou, dentre todos os funcionais e pseudopotenciais, a melhor performance na descrição das distâncias de ligação, bem como também, uma performance ligeiramente mais pobre que os melhores métodos em descrever os ângulos de ligação, no qual os funcionais de Minnesota, MN12-L e M06-L, mostraram os melhores desempenhos, seguido logo depois pelo funcional B3LYP-D3. O método M06-L mostrou uma excelente performance em descrever a energia de dissociação do grupo PPh_3 do complexo. O método B3LYP-D3 também mostrou uma boa descrição para o parâmetro energético com ambos pseudopotenciais. Os resultados computados com o método $w\text{B97XD}$ foram próximo aos computados com o B3LYP-D3.

A energia de dissociação dos três grupos PPh_3 no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ calculado com o método M06-L demonstrou que o grupo $\text{PPh}_3(3)$, é o que está mais fortemente interagindo com o Ru. Já o grupo $\text{PPh}_3(2)$, é o que menos interage com o centro metálico. Cálculos computados com NBO e o AOMix mostraram que o grupo $\text{PPh}_3(3)$ é o que menos doa e o que sofre a maior retrodoação oriunda do metal. Com o AOMix foi possível afirmar que a componente de orbital é a de maior contribuição no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

Análise espectroscópica na região do infravermelho realizada com os métodos M06-L e B3P86, mostrou excelente precisão quando comparado ao dado experimental, sendo que o método M06-L descreveu o espectro com maior precisão.

Quanto a possível ligação agóstica entre C2-H2---Ru no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, esta parece não haver, tanto com base nos parâmetros geométricos computados e comparados com experimental, bem como também, com base nas análises de QTAIM (onde não foram computacionalmente identificados pontos críticos de ligação nesta interação).

Para o perfil energético das conformações do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ utilizando os funcionais B3P86, M06-L e ainda o $w\text{B97XD}$, as estruturas apresentaram uma geometria pirâmide de base quadrada e em todos os sistemas o isômero **I** foi o mais estável. O isômero **IV** apresentou com os funcionais M06-L e $w\text{B97XD}$ a segunda maior energia relativa dentre os cinco isômeros. Já para o funcional B3P86 este isômero apresentou a maior energia. Portanto, para o isômero **IV**, foram calculados com os três funcionais energias relativas que demonstra que a geometria deste isômero não é muito favorável para um produto da reação de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ com uma amina. No complexo pode-se racionalizar que a componente de orbital é a de maior intensidade.

As energias computadas para dissociação de um grupo PPh_3 do complexo hexacoordenado $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ para formar o complexo pentacoordenado $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ é, tanto com o funcional B3P86 como também com o $w\text{B97XD}$ bastante exergônico. Portanto a possibilidade da saída de um grupo PPh_3 é bastante provável.

Os cálculos de energia de reorganização computados para a PPh_3 com os métodos M06-L, B3P86 e $w\text{B97XD}$, demonstrando que este componente não deve provocar grandes influências no mecanismo de dissociação para a formação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$, uma vez que as energias calculadas para este processo são baixas com todos os três métodos.

Nos três processos retratado na **Figura 19**, computados com os funcionais M06-L, B3P86 e $w\text{B97XD}$, no qual mostra três possíveis caminhos da reação entre $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e um grupo amina, o caminho **(c)** é possivelmente a melhor possibilidade para a formação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$, uma vez que este caminho (com o M06-L) possui um menor ΔG para a primeira etapa do processo reacional. Para este processo, o método M06-L se apresenta como o que melhor descreve as energias para estes mecanismos, devido ir de encontro a vários outros resultados já explicitados, como por exemplo, uma maior energia de interação e maior basicidade dos grupos PPh_3 em relação ao grupo piperidina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RARD, J. A. Chemistry and thermodynamics of ruthenium and some of its inorganic compounds and aqueous species. **Chemical Reviews**, v. 85, n. 1, p. 1–39, 1985.
2. SABO-ETIENNE, S.; GRELLIER, M. **Ruthenium: Inorganic & Coordination Chemistry**. In: Encyclopedia of Inorganic Chemistry. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, p. 1–22, 2006.
3. BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 1, p. 1–29, 2007.
4. CARVALHO, V. P.; FERRAZ, C. P.; LIMA-NETO, B. S. Electronic synergism in $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amine})]$ complexes differing the reactivity for ROMP of norbornene and norbornadiene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 333, n. 1–2, p. 46–53, 2010.
5. DROZDZAK, R. ALLAERT, B.; LEDOUX, N.; DRAGUTAN, I.; DRAGUTAN, V.; VERPOORT, F. Ruthenium complexes bearing bidentate Schiff base ligands as efficient catalysts for organic and polymer syntheses. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, n. 24, p. 3055–3074, 2005.
6. BUCHMEISER, M. R. Polymer-Supported Well-Defined Metathesis Catalysts. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 2, p. 303–321, 2009.
7. FERNANDES, R. J.; SILVA, T. B.; LIMA-NETO, B. S., HAIDUKE, R. L. A. Structural and kinetic insights into the mechanism for ring opening metathesis polymerization of norbornene with $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidine})]$ as initiator complex. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 410, p. 58–65, 2015.
8. LODYGA-CHRUSCINSKA, E.; SANNA, D.; GARRIBBA, E.; MICERA, G. Potentiometric, spectroscopic, electrochemical and DFT characterization of oxovanadium(IV) complexes formed by citrate and tartrates in aqueous solution at high ligand to metal molar ratios: the effects of the trigonal bipyramidal distortion in bis-chelate species and biological implications. **Dalton Transactions**, n. 36, p. 4903, 2008.
9. BUFFON, R. Catálise por Compostos de Coordenação. **Chemkeys**, p. 1–42, 2002.
10. ARDIZZOIA, G. A.; BRENNAN, S.; DURINI, S.; THERRIEN, B. Ruthenium(II) complexes bearing a ligand derived from P, N- or P, N, O -diphenylphosphinobenzoxazine: Synthesis, X-ray characterization, and cis diastereoselectivity in styrene cyclopropanation. **Organometallics**, v. 31, n. 15, p. 5427–5437, 2012.
11. QUEIROZ, S. L.; ARAUJO, M. P.; BATISTA, A. A.; MACFARLANE, K. S.; JAMES, B. R. Synthesis of $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ and identification of the *cis*- and *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{phen})]$ geometrical isomers via $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy. An undergraduate experiment for inorganic chemistry. **Journal of Chemical Education**, v. 78, n. 1, p. 87–88, 2001.

12. IVIN, K. J.; MOL, J. C. **Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization**: Academic Press, 1997.
13. MATOS, J. M. E.; BATISTA, N. C.; CARVALHO, R. M.; SANTANA, S. A. A.; PUZZI, P. N.; SANCHES, M.; LIMA-NETO, B. S. Metátese de Olefinas no Brasil: - 'Brazil is romping it!'. **Química Nova**, v. 30, p. 431–435, 2007.
14. SÁ, J. L. S.; VIEIRA, L. H., NASCIMENTO, E. S. P.; LIMA-NETO, B. S. The influence of perhydroazepine and piperidine as further ancillary ligands on Ru-PPh₃-based catalysts for ROMP of norbornene and norbornadiene. **Applied Catalysis A General**, v. 374, p. 194–200, 2010.
15. SÁ, J. L.; NASCIMENTO, E. S. P.; FONSECA, L. R.; LIMA-NETO, B. S. Ring opening metathesis copolymerization of norbornene with norbornadiene from solutions with different mole fractions of the comonomers catalyzed by Ru-amine complexes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 5, p. 3578–3585, 2013.
16. NORSKOV, J.K.; BLIGAARD, T.; ROSSMEISL, J.; CHRISTENSEN, C.H. Towards the computational design of solid catalysts, **Nature Chemistry**, v. 1, p. 37, 2009.
17. RAMACHANDRAN, K.I. DEEPA, G.; NAMBOORI, K. **Computational Chemistry and Molecular Modeling**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008.
18. ŠKRÍBA, A.; JAŠÍK, J.; ANDRIS, E.; ROITHOVÁ, J. Interaction of Ruthenium(II) with Terminal Alkynes: Benchmarking DFT Methods with Spectroscopic Data. **Organometallics**, v. 35, n. 7, p. 990–994, 11 abr. 2016.
19. JAWORSKA, M.; MAŁECKI, J. G. A density functional study of the electronic and geometrical structures of [RuCl₂(PPh₃)₂(HPz)₂] isomers and electronic spectrum of *cis*, *cis*, *cis* complex. **Journal of Molecular Structure**, v. 784, p. 169–176, 2006.
20. MINENKOV, Y.; SINGSTAD, Å.; OCCHIPINTI, G.; JENSEN, V. R. The accuracy of DFT-optimized geometries of functional transition metal compounds: a validation study of catalysts for olefin metathesis and other reactions in the homogeneous phase. **Dalton Transactions**, v. 41, n. 18, p. 5526, 2012.
21. MINENKOV, Y.; OCCHIPINTI, G.; JENSEN, V. R. Metal-Phosphine Bond Strengths of the Transition Metals: A Challenge for DFT †. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, p. 11833–11844, 2009.
22. MAŁECKI, J. G. Two phosphine ruthenium (III) and ruthenium (II) complexes with the pyrazole ligand – Synthesis, characterization and DFT calculations. **Polyhedron**, v. 45, p. 15–22, 2012.
23. VIANA, R. B.; SOUZA, A. R.; LIMA-NETO, B. S. SILVA, A. B. F. On the stability of the RuCl₂(triphenylphosphine)₂(amine) complexes: Ligand substituent effects of cyclic and acyclic amines. **Polyhedron**, v. 81, n. , p. 661–667, 2014.

24. VERSACE, D. L.; BASTIDA, J. C.; LORENZINI, C.; CACHET-VIVIER, C.; RENARD, E.; LANGLOIS, V.; MALVAL, J. P.; FOUASSIER, J. P.; LALEVÉE, J. A tris(triphenylphosphine)ruthenium(II) complex as a UV photoinitiator for free-radical polymerization and in situ silver nanoparticle formation in cationic films. **Macromolecules**, v. 46, n. 22, p. 8808–8815, 2013.
25. VASKA, L. Interaction of osmium and ruthenium halides with triphenyl-phosphine, triphenyl-arsine and triphenyl-stibine in alcohols. **Chemistry & Industry**, v. 35, 1402–1403, 1961.
26. LA PLACA, S. J.; IBERS, J. A. A Five-Coordinated d6 Complex: Structure of Dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium (II). **Inorganic Chemistry**, v. 4, n. 6, p. 778–783, 1965.
27. ERNST, R D; BASTA, R; ARIF, A M. Crystal structure of a pleochroic modification of dichlorotris(triphenylphosphine) ruthenium, $C_{54}H_{45}Cl_2P_3RU$, at 200 K. **Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures**, v. 218, n. JG, p. 49–51, 2003.
28. COWLEY, A. R.; DILWORTH, J. R.; VON MARESCA BECKH W, C, A. Dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(II) dichloromethane hemisolvate. **Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online**, v. 61, n. 6, 2006.
29. ARMIT, P. W.; BOYD, A. S. F.; STEPHENSON, T. A. Synthesis and rearrangement reactions of dihalogenotris- and dihalogenotetrakis-(tertiary phosphine)ruthenium(II) compounds. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 16–17, p. 1663, 1975.
30. JAMES, B. R.; MARKHAM, L. D. Dissociation of Dichlorotris(triphenylphosphine) ruthenium(II) in Benzene and in N,N-Dimethylacetamide solution. **Inorganic Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 97–100, 1974.
31. ZINS, E.-L.; SILVI, B.; ALIKHANI, M. E. Activation of C-H and B-H bonds through agostic bonding: an ELF/QTAIM insight. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 14, p. 9258–9281, 2015.
32. OMAE, I. Agostic bonds in cyclometalation. **Journal of Organometallic Chemistry**. Elsevier B.V, v. 696, p. 1128–1145, 2011.
33. BROOKHART, M.; GREEN, M.L.H. Agostic interactions in transition metal compounds. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 104, n. 17, p. 6908–6914, 2007.
34. MORGON, N. H.; KALINE, C. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. 1. ed: São Paulo: Livraria da Física, 2007.
35. LATTER, R. Atomic Energy Levels for the Thomas-Fermi and Thomas-Fermi-Dirac Potential. **Physical Review**, v. 99, n. 2, p. 510–519, 1956.
36. COWAN, R. D.; ASHKIN, J. Extension of the Thomas-Fermi-Dirac statistical theory of the atom to finite temperatures. **Physical Review**, v. 105, n. 1, p. 144–157, 1957.

37. HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 1962, p. B864–B871, 1964.
38. KOHN, W.; SHAM, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, p. A1133–A1138, 1965.
39. SANTOS, H. F. L. **Estudo teórico QTAIM e DFT dos compostos de coordenação: efeito quelato, titanocenos e ligação química**. 2012. 98 f. Dissertação - (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.
40. LEWARS, E. G. **Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. Peterborough Ontario: Springer, 2011.
41. SOUSA, S. F.; FERNANDES, P. A.; RAMOS, M. J. General performance of density functionals. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 42, p. 10439–10452, 2007.
42. RAMACHANDRAN, K.I. DEEPA, G.; NAMBOORI, K. **Computational Chemistry and Molecular Modeling**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008.
43. LIMA, F. C. A. **Estudo Teórico de Propriedades Químicas de Sistemas Hetero-Macroscópicos que Complexam Metais de Transição Divalentes da Primeira e Segunda Filas**. 2008. 159 f. Tese - (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
44. HOLTHAUSEN, M. C.; KÓCH, W. In:__. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. 2. ed. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001.
45. LEIN, M. Characterization of agostic interactions in theory and computation. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, n. 5–6, p. 625–634, 2009.
46. BADER, R. F. W. A Bond Path: A Universal Indicator of Bonded Interactions. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, p. 7314–7323, 1998.
47. LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 5. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2000.
48. FOSTER, J. P.; WEINHOLD, F. Natural Hybrid Orbitals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 4, n. 22, p. 7211–7218, 1980.
49. REED, A. E.; CURTISS, L. A.; WEINHOLD, D, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. **Chemical Reviews**, v. 88, n. 6, p. 899–926, 1988.
50. DEWAR, J. S.; PETTIT, R. A Molecular-orbital Theory of Organic Chemistry. Part VII. The Additivity of Bond Energies in Unconjugated Systems. **Journal of the Chemical Society**, v. 74, p. 1625–1634, 1954.
51. DAPPRICH, S.; FRENKING, G. Investigation of Donor-Acceptor Interactions: A Charge Decomposition Analysis Using Fragment Molecular Orbitals. **The Journal of Physical**

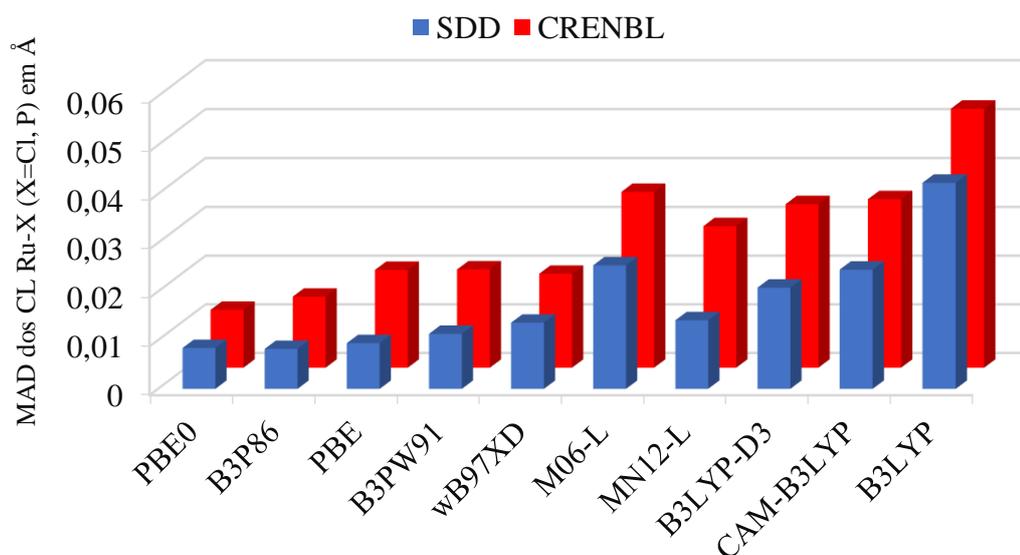
- Chemistry**, v. 99, n. 23, p. 9352–9362, 1995.
52. FRENKING, G.; FRÖHLICH, N. The Nature of the Bonding in Transition-Metal Compounds. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 2, p. 717–774, 2000.
53. Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
54. CHAI, J.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 44, p. 6615–6620, 2008.
55. PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 33, n. 12, p. 8822–8824, 1986.
56. BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993.
57. ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. **Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 19, p. 194101-1-194101–18, 2006.
58. PEVERATI, R.; TRUHLAR, D. G. An improved and broadly accurate local approximation to the exchange–correlation density functional: The MN12-L functional for electronic structure calculations in chemistry and physics. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 38, p. 13171–13174, 2012.
59. ADAMO, C.; BARONE, V. Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models. **The Journal of Chemical Physics**, v. 108, n. 2, p. 664–675, 1998.
60. PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.
61. YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). **Chemical Physics Letters**, v. 393, n. 1–3, p. 51–57, 2004.
62. GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 7, p.

- 1456–1465, 2011.
63. LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.
64. WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 18, p. 3297–3305, 2005.
65. ROSS, R. B. POWERS, J. M.; ATASHROO, T.; ERMLER, W. C.; LAJOHN, L. A. Ab initio relativistic effective potentials with spin – orbit operators . IV . Cs through Rn. **The Journal of Chemical Physics**, v. 93, n. 9, p. 6654–6670, 1990.
66. DOLG, M.; WEDIG, U.; STOLL, H. PREUSS, H. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the first row transition elements. **Journal of Chemical Physics**, v. 86, n. 2, p. 866–872, 1987.
67. MADEIRA, P. J. A.; MORAIS, T. S.; SILVA, T. J. L.; FLORINDO, P.; GARCIA, M. H. Gas-phase behaviour of Ru(II) cyclopentadienyl-derived complexes with N-coordinated ligands by electrospray ionization mass spectrometry: fragmentation pathways and energetics. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 26, n. 15, p. 1675–1686, 2012.
68. MATOS, J. M. E.; LIMA-NETO, B. S. Piperidine as ancillary ligand in the novel $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidine})]$ complex for metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 222, n. 1–2, p. 81–85, 2004.
69. FONSECA, L. R.; ASCIMENTO, E. S. P.; SILVA SÁ, J. L. LIMA-NETO, B. S. The ring size of cyclic amines as a relevant feature in the activity of Ru-based complexes for ROMP. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 5, p. 4063–4069, 2015.
70. GORELSKY, S. I. *AOMix: Program for Molecular Orbital Analysis*; version 6.88, University of Ottawa, 2013, <http://www.sg-chem.net>.
71. GORELSKY, S. I.; LEVER, A. B. P. Electronic structure and spectra of ruthenium diimine complexes by density functional theory and INDO/S. Comparison of the two methods. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 635, n. 1–2, p. 187–196, 2001.
72. REED, A. E.; CURTISS, L. A.; WEINHOLD, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. **Chemical Reviews**, v. 88, n. 6, p. 899–926, 1988. NBO 3.1.
73. GORELSKY, S. I. Swizard. Toronto: York University. Department of Chemistry, 1999. Disponível em: <<http://www.sg-chem.net>>. Acesso em: 10 fev. 2017.
74. SILVA SÁ, J. L. **Efeitos Eletrônicos e Estéricos de Ligantes Ancilares: Relação Estrutura-Reatividade em Complexos do Tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_x(\text{amina})_y]$ para Polimerização de Olefinas via Metátese**. 2011. 105 f. Tesse - (Doutorado em Química) -

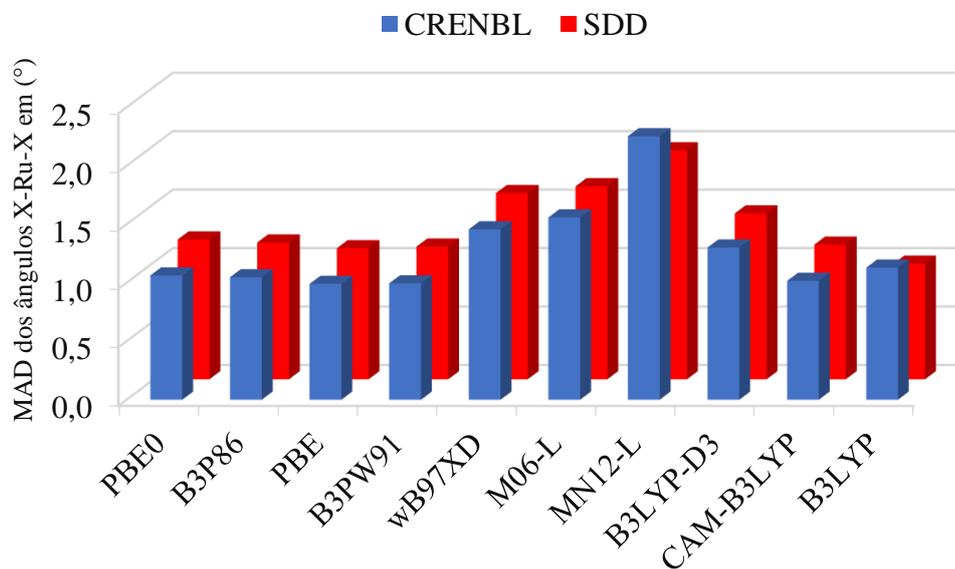
- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
75. CARVALHO JUNIOR, V. P. **Efeito do sinergismo eletrônico na atividade catalítica de norborneno e norbornadieno**. 2012. 124 f. Tese - (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
 76. MACFARLANE, K. S.; JOSHI, A. M.; RETTIG, S. J.; JAMES, B. R. Characterization of Five-Coordinate Ruthenium(II) Phosphine Complexes by X-ray Diffraction and Solid-State ^{31}P CP/MAS NMR Studies and Their Reactivity with Sulfoxides and Thioethers. **Inorganic chemistry**, v. 35, n. 25, p. 7304–7310, 1996.
 77. HIRAKI, K.; KIRA, S.; KAWANO, H. Formation of Di- and Tricarbonylruthenium(O) Species from $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ via Decarbonylation of Methyl Benzoates: X-Ray Crystal Structures of $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]$ and $[\text{Ru}(\text{O}_2)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 70, n. 7, p. 1583–1592, 1997.
 78. SILVA SÁ, J. L.; LIMA-NETO, B. S. Ability of Ru complexes for ROMP tuned through a combination of phosphines and amines. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 304, n. 1–2, p. 187–190, 2009.
 79. HUNTER, E. P. L.; LIAS, S. G. Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 27, n. 3, p. 413–656, 1998.
 80. PAZ-MICHEL, B. A.; DE LA CRUZ-CRUZ, J. I.; JUÁREZ-SAAVEDRA, P.; LEYVA-RAMÍREZ, M. A.; PAZ-SANDOVAL, M. A. Addition reactions of $\text{Cp}^*\text{Ru}(1\text{-}5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCRCHSO}_2)$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) with carbon monoxide, phosphorus, sulfur and nitrogen ligands: Spectroscopic and structural characterization of $\text{Cp}^*\text{Ru}(1\text{-}2,5\text{-}\eta\text{-butadienesulfonyl})(\text{L})$. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 822, p. 196–210, 2016.

APÊNDICES

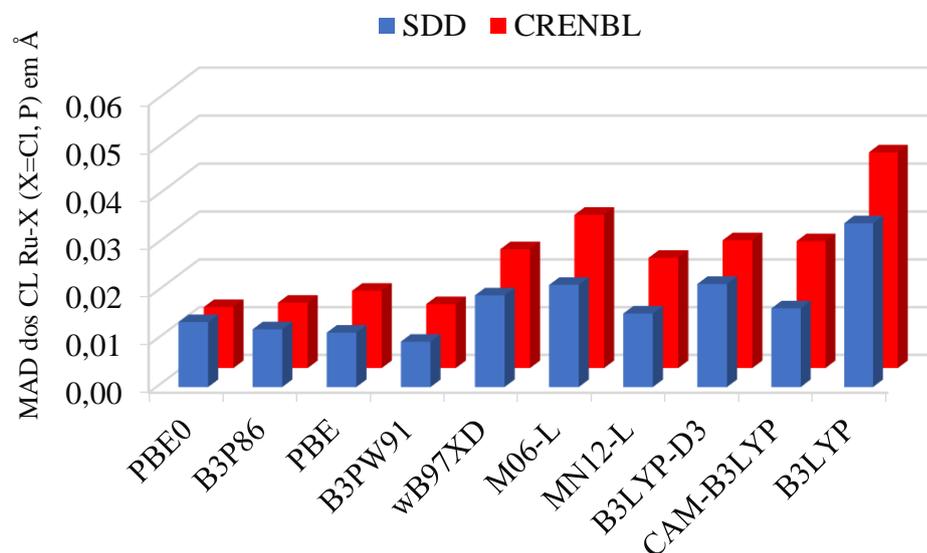
APÊNDICE A – MADs computados para os comprimentos de ligações Ru–X (X = PPh₃, Cl) do complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] com os dez funcionais e os conjuntos de bases def2-tzvpp para os átomos de Ru, P e Cl e def2-svpp para carbono e hidrogênio. Os dados de parâmetros geométricos experimentais de La Placa e Ybers (referência [26]) foram usados como base para esta comparação. CL=Comprimento de ligação.



APÊNDICE B – MADs computados para os ângulos de ligações X–Ru–Y (X, Y = PPh₃, Cl) do complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] com os dez funcionais e os conjuntos de bases def2-tzvpp para os átomos de Ru, P e Cl e def2-svpp para carbono e hidrogênio. Os parâmetros geométricos experimentais de La Placa e Ybers (referência [26]) foram usados como base de comparação.



APÊNDICE C – MADs computados para os comprimentos de ligações Ru–X (X = PPh₃, Cl) do complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] com os dez funcionais e os conjuntos de bases def2-tzvpp para os átomos de Ru, P e Cl e def2-svpp para carbono e hidrogênio. Os dados de parâmetros geométricos experimentais de Ernst *et al.*, (referência [27]) foram usados como base para esta comparação. CL=Comprimento de ligação.



APÊNDICE D – MADs computados para os ângulos de ligações X–Ru–Y (X, Y = PPh₃, Cl) do complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] com os dez funcionais e os conjuntos de bases def2-tzvpp para os átomos de Ru, P e Cl e def2-svpp para carbono e hidrogênio. Os parâmetros geométricos experimentais de Ernst *et al.*, (referência [27]), foram usados como base de comparação.

