



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

Gabriela Barbosa de Sousa

**Cinética, magnetoquímica e topologia de cicloadição [2+2+2]
catalisada por Ródio**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Brasília – DF

1º/2019



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

Gabriela Barbosa de Sousa

**Cinética, magnetoquímica e topologia de cicloadição [2+2+2]
catalisada por Ródio**

Trabalho de Conclusão de Curso em Química Tecnológica apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de bacharel em Química Tecnológica.

Orientador(a): Daví Alessandro Cardoso Ferreira

1º/2019

AGRADECIMENTOS

Ao meu núcleo familiar que sempre me deu todo o apoio.

Aos meus pais, Salvia Barbosa Farias e Carlos Alberto Gomes de Sousa, que são uma grande inspiração para mim tanto profissionalmente como pessoalmente. Ao meu irmão, Carlos Gustavo Barbosa de Sousa, por ter sido acolhedor em momentos difíceis.

Agradeço aos amigos que fiz ao longo da graduação. Em especial à Débora Pires por me ajudar todos esses semestres, Eric Graef que auxiliou na execução deste trabalho e ao meu namorado, Thiago Bezerra, que ajudou na correção do trabalho, por estar sempre ao meu lado e por me encorajar a tomar riscos.

A todos os professores e técnicos de laboratório do Instituto de Química da Universidade de Brasília por terem contribuído com a minha formação, em especial ao meu orientador Davi Alessandro Cardoso Ferreira pelos ensinamentos e paciência.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	v
Lista de tabelas	vii
Introdução	10
Revisão Teórica	14
Metodologia Teórica.....	23
Análise.....	30
Considerações finais	45
Referências	47
Apêndices	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ciclo global do Carbono, adaptado de Ciclos Globais de Carbono, Nitrogênio e Enxofre: a Importância da Química da Atmosfera; C. Martins, p. 31.....	11
Figura 2 - Rotas químicas de inserção do CO ₂ para a formação de uma nova ligação C-C. Adaptado do artigo Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis de Qiang Liu, Lipeng Wu, Ralf Jackstell, Matthias Beller, p.3	12
Figura 3 - Representação da interação endo e exo no estado de transição da reação de Diels Alder.....	15
Figura 4 - Complexo de Ródio com H8-binap como ligante	17
Figura 5 - Estrutura molecular dos ligantes IMes e IPr.....	19
Figura 6 - Formas de coordenação do centro metálico com o dióxido de carbono.....	21
Figura 7 - Linhas de força induzida e corrente de anel produzida no benzeno quando um campo magnético externo é aplicado.....	22
Figura 8 - Forma simplificada do ligante utilizado para os cálculos computacionais.....	30
Figura 9 - P1, coordenação do catalisador à ligação insaturada do alcino	31
Figura 10 - P2TS, estado de transição para a inserção do dióxido de carbono na molécula de dialcino	31
Figura 11- P3, estado intermediário do mecanismo com presença de anel de sete membros. .	32
Figura 12- P4TS, estado de transição correspondente à saída do grupo metálico.....	32
Figura 13- P5, produto do mecanismo de reação	33
Figura 14- Coordenação do ródio para os diferentes sítios de coordenação e seus respectivos produtos	34
Figura 15 - Representação esquemática para os ligantes H ₈ -binap e IMes simplificado	36
Figura 16 - IRC obtido a partir do estado de transição P2TS.....	37
Figura 17 - IRC obtido a partir do estado de transição P4TS.....	38
Figura 18 - Energias eletrônicas relativas para as etapas de reação obtido pelo método DFT	39

Figura 19 - Energia eletrônica relativa obtida pelo método DFT com presença do complexo de van der Waals	40
Figura 20 - Densidade eletrônica, laplaciano de densidade eletrônica, elipticidade e potencial das ligações para a etapa P1	41
Figura 21 - Densidade eletrônica, laplaciano de densidade eletrônica, elipticidade e potencial das ligações para a etapa P2TS.....	41
Figura 22 - Densidade eletrônica, laplaciano de densidade eletrônica, elipticidade e potencial das ligações para a etapa P4TS.....	42
Figura 23 - Estruturas otimizadas dos sistemas para o cálculo de RMN utilizando o funcional B3LYP.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valor de variação de Energia Livre de Gibbs (kcal/mol) para cada etapa de reação calculada com método PM6	34
Tabela 2 - Valores de energias relativas à etapa P1 otimizadas pelo método semiempírico PM6 para diferentes ligantes	36
Tabela 3 - Comparação de dados para o IRC do P2TS e pelo método PM6.....	37
Tabela 4 - Valores de NICS para as posições em relação ao centro do anel de seis membros para as etapas P2TS, P4TS e P5	43

RESUMO

A síntese de pironas à partir de CO₂ por cicloadição [2+2+2] catalisada por ródio vem sendo estudada por diversos pesquisadores, porém as características mecanísticas dessa classe de reações ainda não são bem esclarecidas na literatura. Com a finalidade de elucidar estas etapas de reação, este trabalho propõe o estudo por métodos computacionais para a melhor compreensão do mecanismo de cicloadição [2+2+2]. Primeiramente, a reação é estudada a partir do método computacional semiempírico PM6, a cinética, termodinâmica, regioseletividade e influência do volume do ligante metálico na reação são analisados. Posteriormente, o estudo se dá pelo método DFT associado às energias eletrônicas para as etapas de reação. O método QTAIM é introduzido a fim de entender a topologia das moléculas durante o processo e por fim a aromaticidade é calculada a partir do parâmetro NICS pelo funcional B3LYP.

Palavras-chaves: Cicloadição, Ródio, Dióxido de Carbono;

ABSTRACT

The synthesis of pyrones rhodium-catalyzed cycloaddition [2+2+2] from CO₂ has been studied by several researches, but the mechanistic characteristics of this type of reactions are still not well clarified on the literature. In order to elucidate these stages of reaction, this work proposes the study of this by computational methods for a better understanding of the mechanism of cycloaddition [2+2+2]. First, the reaction is studied from semiempirical computational method PM6, the kinetics, thermodynamics, regioselectivity and the influence of the volume of the metal binder of reaction are analyzed. Later, the study is done by the DFT method associated to the electronic energies for the stages of the reaction. The QTAIM method is introduced in order to understand the topology of the molecules during the process. The transition states of this cycloaddition are subjected to a magnetic field perpendicular to the ring to verify the magnetochemistry of the system and its stability, lastly the aromaticity is calculated from the NICS parameter by the B3LYP functional.

Keywords: Cycloaddition, Rhodium, Carbon Dioxide;

INTRODUÇÃO

A incorporação de dióxido de carbono (CO_2) em compostos orgânicos é um processo bioquímico vital para a manutenção metabólica da flora; e ainda que processos desta natureza ocorram em condições ambientes, este se mostra um desafio sintético em laboratórios químicos.¹

É reconhecido pelo meio político, científico e industrial que a concentração de gases estufa está crescendo na atmosfera, particularmente o CO_2 .² Um estudo apresentado em 2016 mostra que a maior parte das emissões desses gases (72%) consiste de dióxido de carbono, há emissão considerável de metano, óxido nitroso e gases fluorados, sendo 19%, 6% e 3% respectivamente.³

Por ser um material barato e abundante na natureza, a realização de estudos de rotas sintéticas que utilizam o gás carbônico como material de partida se torna importante, além de ser não tóxico e poder substituir materiais tóxicos como isocianatos ou fosgênicos e ser considerado renovável quando comparado com materiais fósseis.²

Novas rotas para produtos e intermediários podem apresentar maior eficiência com a utilização deste substrato e também podem levar a uma significativa redução do impacto global no ciclo do carbono.²

O ciclo global do carbono (CO_2), representado na Figura 1, tem relação com o fluxo e balanceamento deste gás entre a atmosfera, litosfera e oceanos. As principais rotas de troca entre a atmosfera e a biosfera terrestre advêm da fotossíntese e a respiração por plantas. A partir da fotossíntese, o CO_2 é armazenado na forma de biomassa, que ao ser consumido por algum organismo, é parcialmente convertida em CO_2 pela respiração ou por posterior decomposição da matéria orgânica.⁴

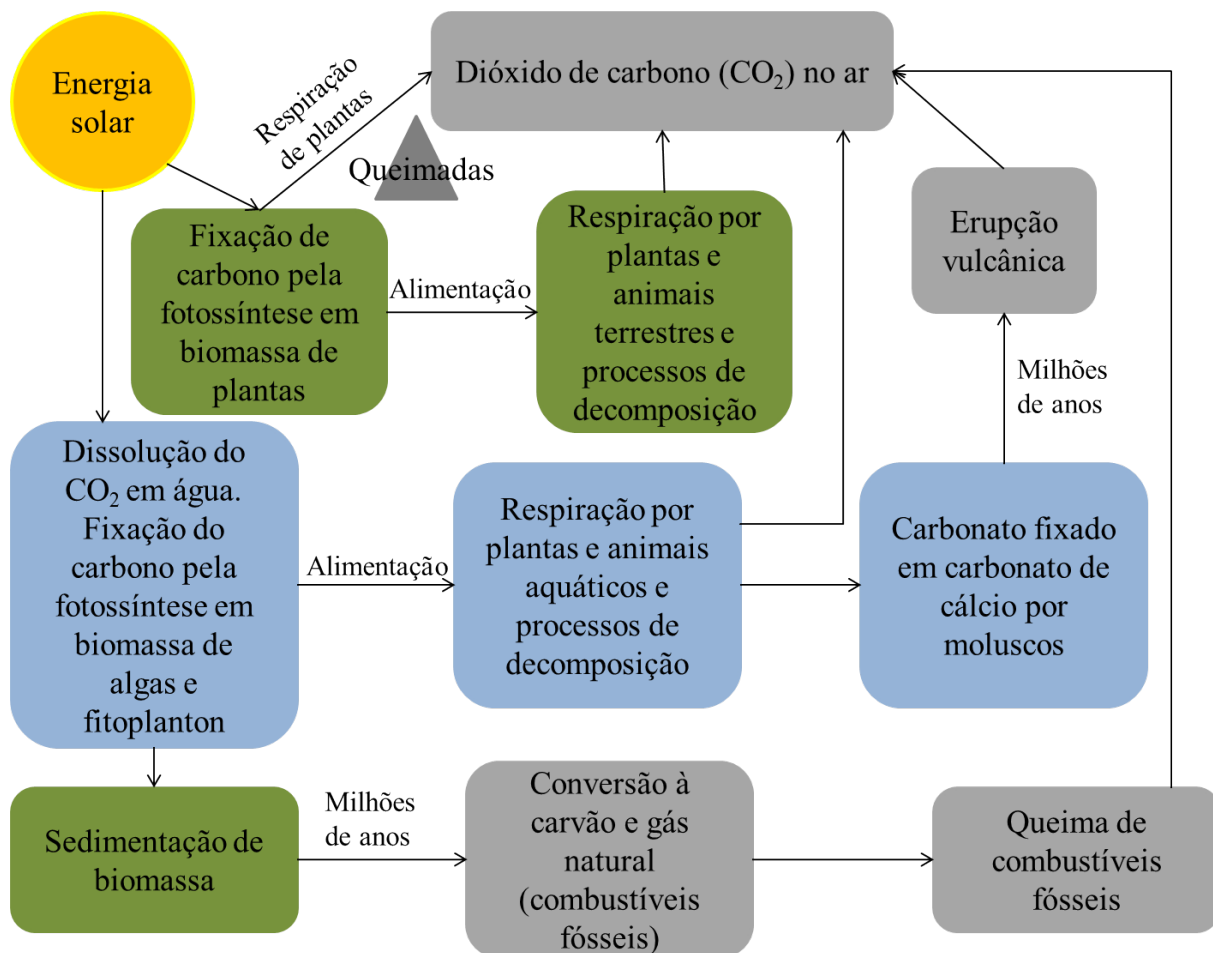


Figura 1 - Ciclo global do Carbono, adaptado de Ciclos Globais de Carbono, Nitrogênio e Enxofre: a Importância da Química da Atmosfera; C. Martins, p. 31⁴

O gás carbônico é a forma mais estável de compostos com o carbono oxidado. Embora este reaja facilmente com fortes agentes nucleofílico, para a formação uma nova ligação C-C ou C-H, o desenvolvimento de transformações com agentes menos ativados e sob condições mais brandas, utilizando este de forma benéfica, de maneira prática e eficiente deve ser melhor desenvolvido.⁵

Este possui estabilidade termodinâmica e cinética, então uma forma para sua ativação é utilizar complexos de metais de transição como catalisadores. A reação entre uma molécula de CO₂ e um centro metálico para a ativação deste composto foi realizada em 1975 por Aresta e este tipo de ligação é bastante estudada em relação à estrutura molecular e reatividade.⁶

As reações que utilizam gás carbônico como reagente para a formação de ligação C-C utilizando complexos metálicos como catalisadores estão representadas na Figura 2.

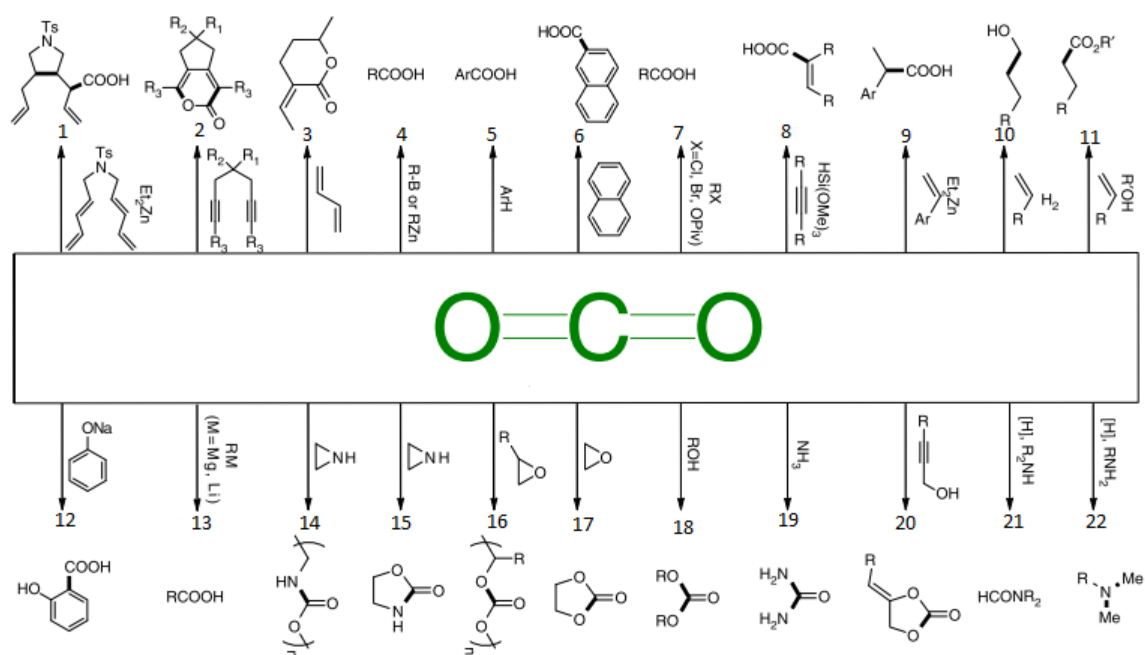
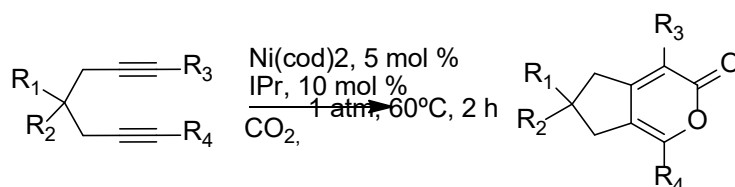


Figura 2 - Rotas químicas de inserção do CO₂ para a formação de uma nova ligação C-C. Adaptado do artigo Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis; Qiang Liu et al., p.3⁵

Como mostrado na Figura 2, reação 2, o acoplamento do dióxido de carbono com um dialcino, na formação de pironas, pode ser realizado utilizando complexos de níquel para a ativação do CO₂. Pironas são intermediários sintéticos que servem como dienos nas reações de Diels-Alder.¹



Esquema 1- Formação de pironas utilizando CO₂ como reagente, catalisada por complexo de níquel

Para que a reação aconteça, as moléculas devem colidir com orientação favorável à quebra e à formação da nova ligação. Estas também devem ter energia total superior ou igual à energia de ativação. Na catálise, a velocidade e condições da reação são influenciadas pela adição de uma substância que altera o mecanismo de reação, fornecendo um caminho alternativo com menor energia que o convencional.⁷

Uma das mais importantes vias de produção de sistemas heterocíclicos na síntese orgânica é a cicloadição do tipo [2+2+2] e ultimamente estas reações estão sendo exploradas experimentalmente através da catálise organometálica, porém os aspectos mecanísticos ainda

não estão totalmente esclarecidos, por isso faz-se necessário estudos computacionais que contemplem a avaliação cinética, termodinâmica e eletrônica desta reação.

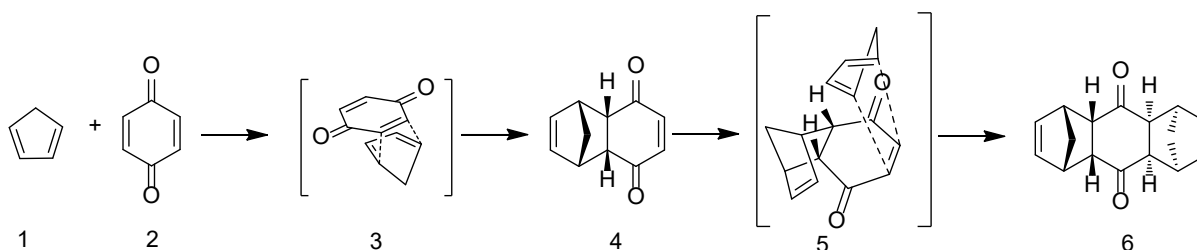
Neste contexto, o trabalho tem como objetivo propor uma visão teórica sobre as possíveis rotas mecanísticas da reação de cicloadição [2+2+2] de dialcinos envolvendo catalisadores catiônicos de ródio. Deve-se analisar as energias de reação, cinética, assim como a análise da corrente anelar dos estados de transição por meio da magnetoquímica.

CAPÍTULO 1

REVISÃO TEÓRICA

A reação de Cicloadição [4+2]

O professor Otto Diels e seu aluno Kurt Alder, em 1928, ao reagirem um ciclopentadieno e uma quinona descobriram a reação a qual seria futuramente aplicada para síntese de produtos complexos que estão relacionados ou são idênticos à produtos naturais. No caso do experimento, a reação de cicloadição [4+2] foi verificada pela identificação dos produtos 4 e 6 do esquema 2, e esta foi nomeada em homenagem a eles.⁸



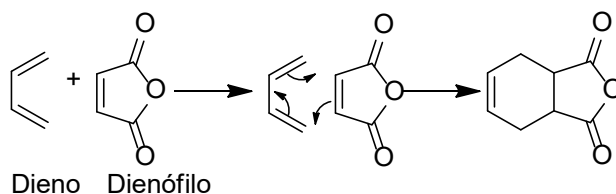
Esquema 2 - Mecanismo de reação Diels Alder entre ciclopentadieno e quinona

A reação de cicloadição acontece com a quebra de duas ligações π e a formação de duas ligações σ no lugar com a mudança de posição eletrônica. Com a aproximação dos reagentes em uma posição correta, os orbitais p se sobrepõem de maneira alinhada para a formação de uma nova ligação.⁹

Reações pericíclicas, reações no qual o estado de transição é uma geometria cíclica e a reação segue por uma via concertada, em geral não precisam de grupos protetores, ocorrem com total economia de átomos, apresentam aumento considerável de complexidade estrutural e são construtivas, visto que há criação de novas ligações σ .¹⁰

Este tipo de reação ocorre entre um dieno conjugado com quatro elétrons π e um dienófilo com dois elétrons π . Por ser uma reação de apenas um passo, não é possível verificar um estado intermediário, mas é possível identificar um estado de transição.⁹ No

estado de transição é possível que a formação das duas ligações covalentes ocorra com diferença temporal assim como mostrado no esquema 3.¹⁰



Esquema 3 - Mecanismo geral da reação de Diels Alder

A cicloadição [4+2] ocorre quando a energia entre os orbitais LUMO do dienófilo, e o HOMO do dieno, é reduzida. Diminuindo a energia de ativação requerida para que ocorra a reação.⁸ Principalmente no caso da reação de Diels-Alder entre dois componentes cíclicos, há a possibilidade de formação de dois produtos, um deles passa pelo estado de transição endo e o outro pelo exo.⁹

A depender da posição de interação das espécies reativas no estado de transição pode-se obter dois produtos isômeros.⁹ De acordo o estudo computacional realizado por Rinat Meir em 2010, Figura 3, na reação com ciclopentano com pirona como reagentes, o estado de transição endo apresentou energia de ativação menor que o estado de transição exo.¹¹

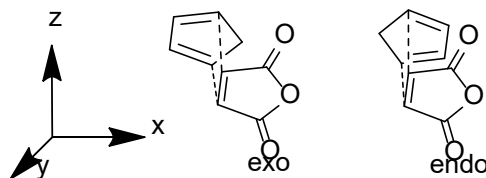


Figura 3 - Representação da interação endo e exo no estado de transição da reação de Diels Alder

As reações não controladas termodinamicamente tem como produto o endo e isso ocorre porque nesse estado de transição a reação prossegue mais rapidamente e há interação entre os grupos carbonila do dienófilo e o surgimento de uma ligação π em uma posição diferente no dieno abaixa a energia do estado de transição.⁹

Partindo da teoria de Fukui de orbitais de fronteira e dos coeficientes dos orbitais atômicos das duas espécies reativas, são presumíveis as estruturas dos produtos das cicloadições.¹⁰

Essa classe de reação tem alta regioseletividade e estereoespecificidade, pois ocorre como uma adição *cis*, e também da diastereoseletividade, que pode ser explicado baseado na

regra endo, onde um dienófilo possui um adequado substituinte levando a um estado de transição mais estericamente impedido e menos termodinamicamente estável.⁸

Reação de Cicloadição [2+2+2]

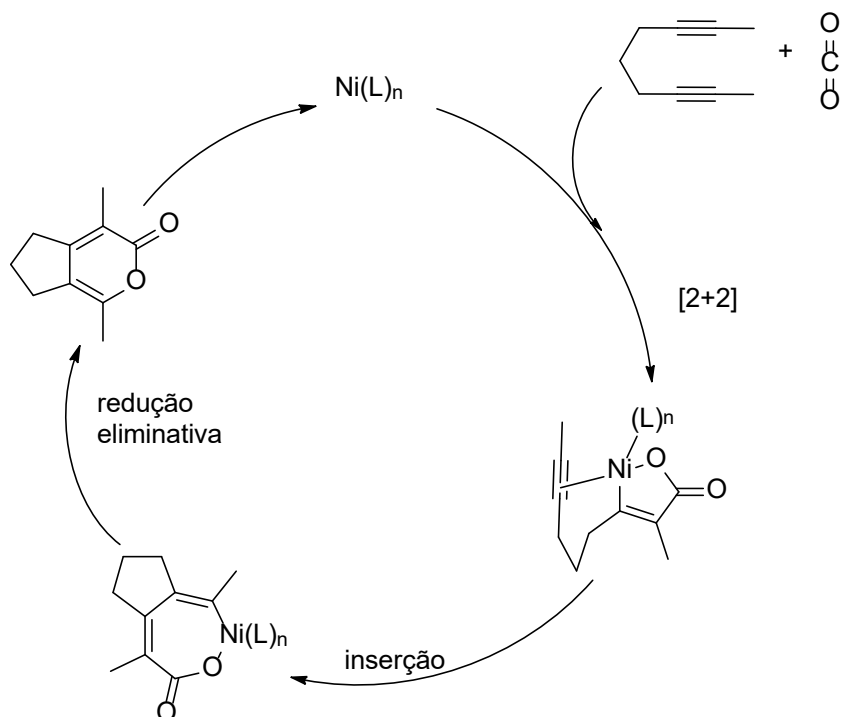
Esse tipo de reação tem como princípio a utilização de diversos tipos de compostos insaturados, assim como o CO₂, para a síntese de um composto cíclico e envolve vários passos.¹² A reação vem sendo bastante explorada por conta da eficiência da síntese, por formar várias ligações C-C em uma única etapa, e por conta da economia de átomos.¹³ Um problema apresentado por essa classe de reações é a deficiência de quimioseletividade e regioseletividade.¹²

Utilizando CO₂ como uma espécie reagente é necessário a ativação deste. A ativação pode ser feita a partir de altas pressões e temperaturas ou pode ser substituído com a utilização de complexos de metais de transição como catalisadores que fazem o intermédio do acoplamento do CO₂ com vários hidrocarbonetos insaturados.¹⁴

A catálise é dita como homogênea porque os reagentes e catalizador encontram-se na mesma fase, proporcionando melhor interação entre esses componentes.⁷ Complexos de níquel, cobalto e ródio são utilizados para catalisar cicloadições [2+2+2] de dienos com dióxido de carbono em temperatura ambiente, embora deva-se aplicar o gás a alta pressão e a taxa de formação de produto pode ser baixa.¹³

De acordo com J. Louie, os fatores que comprometem a taxa de conversão da reação quando utilizado catalisador de níquel são o solvente, a temperatura e a concentração de metal e ligante. Quando o solvente empregado não solubilizou ou desestabilizou o metal, a reação não ocorreu, assim como na falta do metal ou ligante.¹⁴

O mecanismo de reação proposto pelo grupo envolve cicloadição inicial [2+2] do dióxido de carbono e um dos grupos alquínil com subsequente inserção do outro grupo e posterior formação da ligação C-O e eliminação redutiva para regeneração do catalisador, esquema 4. A verificação do mecanismo proposto foi realizada ao monitorar a reação por ¹H RMN dos grupos Ni(IPr)₂ e o dieno ou o CO₂.¹⁴



Esquema 4 - Mecanismo de reação da cicloadição [2+2+2] envolvendo dióxido de carbono e catalisador de níquel proposto por Janis Louie¹⁴

De acordo com a pesquisa desenvolvida por Masahiro Ishii, as cicloadições [2+2+2] utilizando catalisadores de Ródio foram mais eficientes quando o ligante utilizado era a fosfina H_8 -binap, como representado na Figura 4.¹³

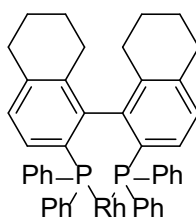


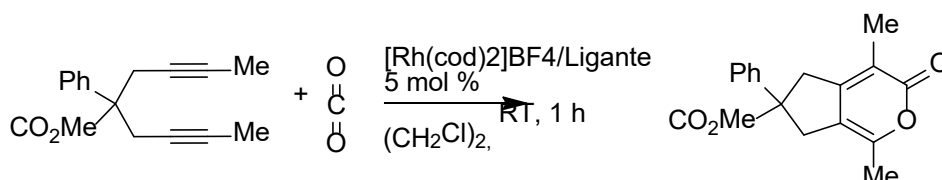
Figura 4 - Complexo de Ródio com H_8 -binap como ligante

Embora as fosfinas não formem organometálicos, porque as ligações com o metal não são realizadas a partir de um átomo de carbono, mas a partir do átomo de fósforo, estas apresentam características de ligação semelhantes a de um monóxido de carbono.¹⁵

Fosfinas substituídas, como triarilfosfina PPh_3 , são mais utilizadas como ligantes por serem mais fáceis de lidar que PH_3 . Comportam-se como uma base de Lewis doando densidade eletrônica para um ácido de Lewis. O par isolado no átomo de fósforo é básico e

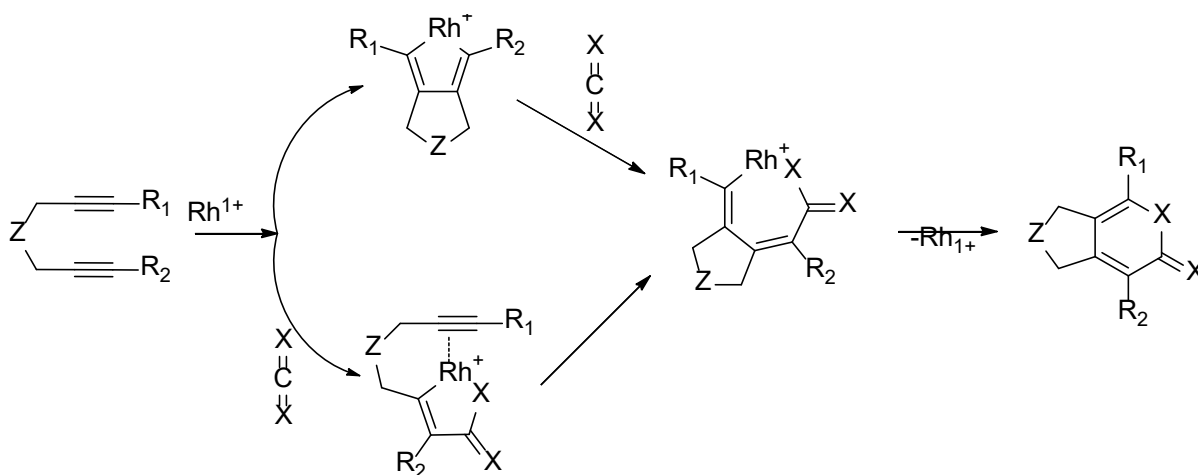
nucleofílico e serve como σ doador, também existem orbitais vazios no átomo de fósforo que podem sofrer um *overlap* com o orbital d do metal e se comportarem como π aceptores.¹⁵

A pesquisa de Masahiro Ishii ainda determinou que as melhores condições de reação envolveram a utilização do solvente $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$, o tempo de pré-agitação foi 5 minutos o de adição foi 120 minutos, seguindo isto, a taxa de formação de pironas foi de 94%. As condições de reação estão exibidas no esquema 5; a pressão do CO_2 foi 1 atm.¹³



Esquema 5 - Condições de reação da cicloadição [2+2+2] catalisada por complexo de ródio e realizada por Masahiro Ishii

O mecanismo proposto por Masahiro Ishii envolve duas rotas. Em uma delas ocorre o acoplamento oxidativo dos dois alcinos promovendo a ligação com o Ródio e em seguida a inserção do dióxido de carbono entre a ligação menos impedida de Ródio e carbono. A rota alternativa envolve o acoplamento oxidativo do alcino menos impedido com o dióxido de carbono ativado com o catalisador de Ródio, esquema 6. Em ambos os casos, em seguida ocorre uma redução eliminativa, na qual o catalisador da reação é regenerado.¹³



Esquema 6 - Mecanismo da cicloadição [2+2+2] proposto por Masahiro Ishii

Para a reação indicada pelo Masahiro Ishii, o grupo determinado como X pode ser oxigênio ou N- ρ Tol.¹³

A regioseletividade desta classe de reações foi estudada por Thomas N. Tekavec. Usando constantes a pressão de CO_2 em 1 atm e um dos grupos terminais do dieno substituído

como o grupo metila, variou-se os ligantes utilizados nas reações entre o IMes e o IPr, Figura 5, e modificou-se também o grupo terminal de um dos dienos. ¹

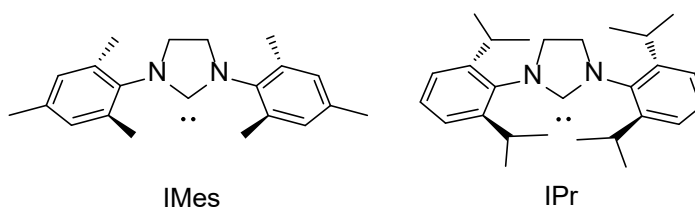
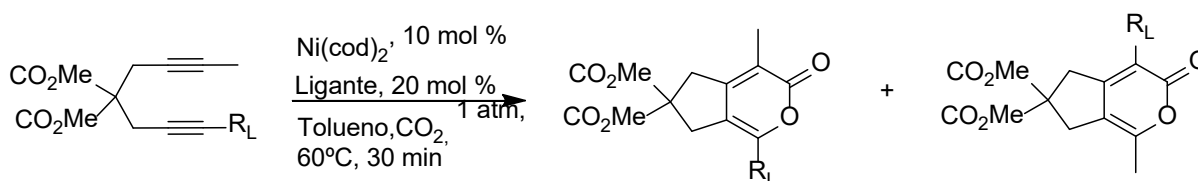


Figura 5 - Estrutura molecular dos ligantes IMes e IPr

Quando a diferença relativa de tamanho entre os grupos terminais do alcino aumentava, havia maior regioseletividade da reação e um isômero era formado em uma taxa maior. Não houve isomerização quando o grupo utilizado foi o TMS independente do ligante do catalisador. ¹

Os isômeros identificados por Thomas N. Tekavec ao realizar essa classe de reações está representado pelo esquema 7, no qual o ligante R_L tem sua posição invertida em relação à carbonila do produto, essa isomerização é explicada pelas instaurações da molécula reagente, local de coordenação do catalisador.

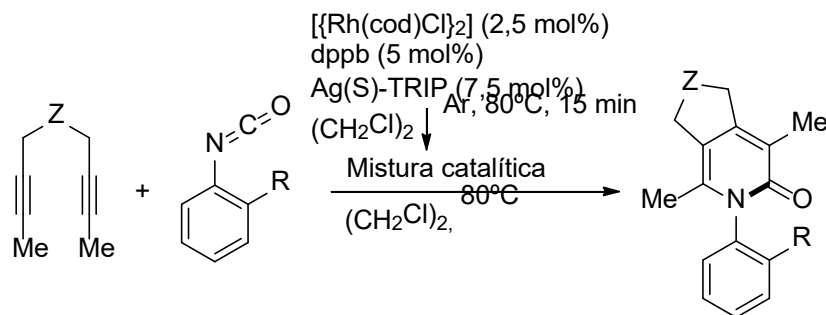


Esquema 7 - Regioseletividade da reação de cicloadição [2+2+2]

O ligante IPr apresentou os melhores resultados para que a isomerização fosse menor nos casos que o grupo R_L não apresentava uma diferença significativa de tamanho em relação ao grupo metila. ¹

A estereoseletividade de reações de cicloadição [2+2+2] catalisada por ródio foi estudada teoricamente por Ewelina Haraburda em 2014 e as otimizações dos sistemas foram realizadas usando o método DFT B3LYP e base cc-pVDZ para os átomos de fósforo cloro oxigênio e carbono e a base utilizada para o átomo de ródio foi cc-pVDZ-PP. ¹⁶

O estudo desta classe de reações por meio teórico e experimental foi realizado por Marion Barbazanges em 2016. A reação estudada é exemplificada a partir do esquema 8. ¹⁷



Esquema 8 - Reação de cicloadição [2+2+2] realizada por Maion Barbazanges

As análises experimentais desse estudo foram realizadas a partir do espectro de massas e de ressonância magnética. Já as análises de energia livre Rh/Ag na transmetalção foi determinada por estudos computacionais DFT usando $[(\text{MeO})_2\text{PO}_2]^-$ como modelo fosfato e os cálculos foram realizados usando Gaussian 09 usando M06/SDD(Rh,Ag)6-31+G(d,p)//B3LYP/LANL2DZ(Rh,Ag)6-31GD.¹⁷

Uma das etapas da cicloadição [2+2+2] consiste na forma de ativação do CO_2 e por ser a forma mais termodinamicamente estável de compostos de carbono oxidado, essa etapa necessita de ênfase. O dióxido de carbono reage facilmente com agentes nucleofílicos fortes para formar novas ligações C-C ou C-H.⁵

Para esta ativação, materiais com alta reatividade em condições brandas são empregados, por isso a assistência de metais de transição é uma forma de contornar esse problema.¹⁸

Os modos de coordenação de um metal de transição com uma molécula de CO_2 pode acontecer de cinco maneiras, e a forma como essa interação acontece tem grande importância para o entendimento do processo catalítico.¹⁸

A molécula do gás tem vários potenciais sítios de reação. O carbono é um ácido de Lewis, centro eletrofílico, e os oxigênios são bases de Lewis fracas, extremidades nucleofílicas. Além disso, as ligações π entre os átomos da molécula pode assumir a ligação com o centro metálico.¹⁹

Considerando o caso de apenas um centro metálico interagindo com o dióxido de carbono, as formas de ligação entre eles estão expostas na Figura 6.

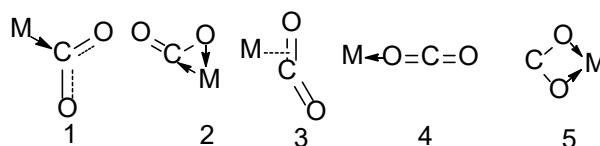


Figura 6 - Formas de coordenação do centro metálico com o dióxido de carbono

A estabilidade do complexo é alta e o metal de transição é inativo caso a interação entre as espécies ocorra a partir dos átomos de oxigênio para o metal (Figura 6, exemplos 4 e 5). Normalmente, a ativação do dióxido de carbono ocorre de acordo com os modos indicados na Figura 6, exemplos 1, 2 e 3, nos quais a ligação ocorre entre o átomo de carbono e o metal ou há formação de sistema complexo- π .¹⁸

Centros metálicos ricos em elétrons se adequam ao tipo de interação apresentada no exemplo 1. As estruturas 2 e 3 apresentam grandes semelhanças em relação ao arranjo espacial. A condição menos provável é a 4, já que neste caso o centro metálico se liga apenas a um par de elétrons de um dos oxigênios.¹⁹

Aromaticidade

O sistema aromático tem a aromaticidade classificada como energética, estrutural, eletrônica e magnética. No caso da aromaticidade magnética, quanto maior a intensidade da corrente anelar da molécula maior o grau de aromaticidade.²⁰

Os compostos aromáticos são os que apresentam correntes diamagnéticas quando submetidos a um campo magnético externo.²¹ Em moléculas diamagnéticas, um campo magnético externo induz uma corrente que tem campo magnético contrário ao aplicado. Em moléculas saturadas, a corrente induzida flui nas proximidades dos átomos e suas ligações.²²

Em moléculas cíclicas insaturadas, onde o sistema π -eletrônico é deslocalizado em relação ao anel, a corrente induzida não é limitada aos átomos e ligações. Neste caso, o campo magnético externo (B_{ext}) cria uma corrente anelar, de intensidade I , que induz a um campo magnético secundário (B_{ind}) perpendicular ao sentido de rotação da corrente e oposto ao campo magnético aplicado, como é indicado pela Figura 7.²²

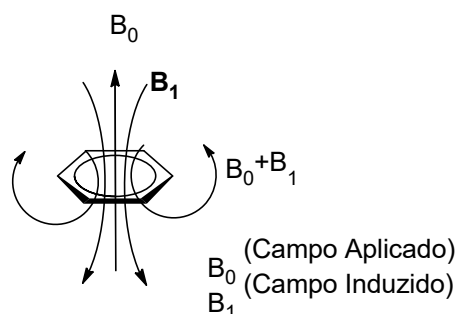


Figura 7 - Linhas de força induzida e corrente de anel produzida no benzeno quando um campo magnético externo é aplicado

A corrente anelar pode ser analisada experimentalmente ao realizar-se um experimento de ressonância magnética nuclear, porém, a partir desse método não é possível medir com precisão a intensidade desta corrente.²²

Nos espectros de RMN ^1H há maior “desblindagem” dos átomos de hidrogênio arílicos em relação aos alquílicos; este fenômeno é principalmente atribuído à presença de densidades de corrente magneticamente induzidas. No caso de espécies em empilhamento- π , ou distintos sistemas policíclicos, há redução na aromaticidade com o acréscimo do número de camadas. E os valores dos deslocamentos químicos de ^1H são afetados pelo acoplamento entre os campos magnéticos dos anéis empilhados.²¹

Os métodos computacionais de otimização de geometrias moleculares são importantes fontes para a classificação da molécula. A partir do arquétipo de deslocalização π -eletrônica e da equalização das distâncias de ligação, a variação dos comprimentos de ligação é considerada como uma medida na diminuição da intensidade da aromaticidade.²¹

A aromaticidade pode ser determinada, também, em relação ao comportamento magnético de sistemas cíclicos com elétrons π através do critério NICS (Nucleus Independent Chemical Shift)²¹, que propõe o uso de blindagens magnéticas computadas em diversas posições em relação ao centro anelar empregando ferramentas computacionais quantum-mecânicas.

O NICS é computado pelo negativo do tensor de blindagem magnética total em um dado ponto, logo este índice negativo indica aromaticidade e positivo, antiaromaticidade. Este critério se mostra ineficiente quando usado em sistemas em empilhamento- π , por conta do acoplamento dos campos magnéticos dos anéis individualmente sugerindo um falso aumento na aromaticidade.²¹

CAPÍTULO 2

METODOLOGIA TEÓRICA

Equação de Schrödinger e aproximação de Born-Oppenheimer

O resultado da equação de Schrödinger independente do tempo e não relativística é objetivo final da maioria das aproximações quânticas na química. O operador Hamiltoniano para um sistema que consiste em M núcleos e N elétrons na falta de campo magnético ou elétrico como será representado como \hat{H} e representa a energia total do sistema.²³

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i^{24} \quad (1)$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

Os dois primeiros termos do operador descrevem a energia cinética dos elétrons e do núcleo, o Laplaciano ∇ é a soma de operadores diferenciais nas coordenadas cartesianas e M_A é a massa do núcleo. Os últimos termos definem o potencial do Hamiltoniano e representam a atração eletrostática entre o núcleo e os elétrons. A distância entre as partículas p e q é representada como r_{pq} , Ψ_i representa a função de onda e a energia do estado é E_i .²³

As massas do núcleo e do elétron são significativamente diferentes, portanto, o núcleo se move mais lentamente que os elétrons e é possível simplificar a equação fazendo com que o núcleo seja considerado fixo e somente os elétrons movam-se no espaço. Esta aproximação matemática é chamada de Born-Oppenheimer, e o Hamiltoniano é reduzido ao Hamiltoniano eletrônico.²³

$$\hat{H}_{\text{eletrônico}} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3)$$

A solução da equação de Schrödinger com o Hamiltoniano eletrônico é a função de onda eletrônica e a energia eletrônica, e as coordenadas do núcleo têm como função ser parâmetro e não aparecem explicitamente na função. A energia total é obtida pela soma da energia elétrica e o termo da constante nuclear de repulsão.²³

$$\hat{H}_{\text{eletrônico}}\Psi_{\text{eletrônica}} = E_{\text{eletrônica}}\Psi_{\text{eletrônica}} \quad (4)$$

Método Hartree-Fock (HF)

A determinação da distribuição eletrônica de átomos ao empregar-se a formulação de partículas independentes e resolver as equações diferenciais a partir de métodos numéricos é um dos aspectos mais importantes no trabalho de Hartree.²⁵ A mecânica de ondas proposta por Schrödinger é usada para a descrição do trabalho de Hartree porque se apresentava adequado com a teoria quântica para esse desígnio.²⁶

O operador de um elétron composto pela atração nuclear e energia cinética do i -ésimo elétron é apresentado por \hat{h}_i e pode ser aplicado na equação do hamiltoniano eletrônico. Reescrevendo a equação de Schrödinger, desconsiderando o termo de repulsão eletrônica do hamiltoniano, obtém-se:

$$\sum_{i=1}^N \hat{h}_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (5)$$

A resolução é realizada considerando que a função de onda pode ser descrita a partir de um produto de funções de spin-orbitais, φ , sendo que as coordenadas espaciais e de spin correspondem aos números entre parênteses. Assim, a equação de n -elétrons é reparável em n -equações de 1 elétron, com a energia eletrônica total igual ao somatório de energias eletrônicas, ϵ , de 1 elétron.²⁵

$$\Psi = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_3(3) \dots \varphi_n(n) \quad (6).$$

Ao incluir as repulsões eletrônicas há impossibilidade de solucionar a equação de Schrödinger analiticamente. Todavia, ao considerar a equação de onda como um produto de funções de spin-orbital e a partir desta aproximação estabelecer a energia do sistema incluindo as repulsões eletrônicas, a energia eletrônica total do sistema pode ser definida empregando o teorema do valor médio²⁵:

$$E_{el} = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\langle \Psi | \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\sum_{j=1}^n \langle \Psi | \hat{h}_i | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} + \frac{\sum_{j=1}^{n-1} \sum_{j>1}^n \langle \Psi | \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (7)$$

Nos numeradores têm-se equações relacionadas à energia do sistema e nos denominadores, à integral de normalização da função de onda que, no caso de ser normalizada $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. O operador \hat{h}_i só atua sobre o i -ésimo elétron e $1/r_{ij}$ atua apenas sobre os elétrons i e j e $\langle \varphi_1(1) | \varphi_1(1) \rangle = \langle \varphi_2(2) | \varphi_2(2) \rangle = \langle \varphi_3(3) | \varphi_3(3) \rangle = \dots = 1$.²⁵

As correções feitas na função de onda de Hartree por Fock são que o produto trata dois elétrons como distinguíveis, o que não é aceitável, e o outro problema está relacionado com a

simetria da função de onda, visto que a distribuição de partículas de spins semi-inteiros é sempre representada por funções de onda assimétricas, o que na prática significa a troca de sinal ao trocar as coordenadas de dois elétrons quaisquer. ²⁵

A função de onda assimétrica pode ser realizada a partir de um determinante de Slater para um sistema de n-elétrons utilizando o fator de normalização da função de ondas. ²⁵

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(n) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(1) & \varphi_n(2) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix} \quad (8)$$

A partir daí, determina-se o valor médio da energia eletrônica total:

$$E_{el} = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(1) | \hat{h}_i | \varphi_i(1) \rangle + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>1}^N \left\{ \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{ij}} | \varphi_i(1) \varphi_j(2) \rangle - \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{ij}} | \varphi_i(2) \varphi_j(1) \rangle \right\} \quad (9)$$

As principais diferenças são o surgimento da nova integral referente à repulsão eletrônica, chamado de integral de troca, resultante da assimetria da função de onda e não há mais relação direta entre a função spin-orbital e as coordenadas eletrônicas. ²⁵

Definem-se os operadores de troca para os elétrons 1 e 2:

$$\hat{K}_2(1) \varphi_1(1) = \int \frac{\varphi_2^*(2) \varphi_1(2)}{r_{12}} d\tau_2 \varphi_2(1) \quad (10)$$

$$\hat{K}_1(2) \varphi_2(2) = \int \frac{\varphi_1^*(1) \varphi_2(1)}{r_{12}} d\tau_1 \varphi_1(2) \quad (11)$$

As integrais de troca podem, então, serem descritas:

$$K_{ij} = \langle \varphi_i(1) | \hat{K}_j(1) | \varphi_i(1) \rangle = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(2) \varphi_j(1) \rangle \quad (12)$$

$$K_{ji} = \langle \varphi_j(2) | \hat{K}_i(2) | \varphi_j(2) \rangle = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(2) \varphi_j(1) \rangle \quad (13)$$

A energia eletrônica para um sistema de n-elétrons, sabendo que quando $i=j$ as integrais de Coulomb e de troca são idênticas, logo $J_{ii}=K_{ii}$ e se cancelam, pode ser escrita como ²⁵:

$$E_{el} = \sum_{i=1}^N H_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (14)$$

Definindo a energia orbital como as integrais de Coulomb e as integrais de troca referentes a este elétron em relação aos outros, temos:

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (15)$$

O operador de Fock corresponde a $\hat{f}(1) = \hat{h}_1 + \sum_j [\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)]$ e a equação canônica de Hartree-Fock é executado como ²⁵:

$$\hat{f}(1)\varphi_i(1) = \varepsilon_i\varphi_i(1) \quad (16)$$

Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

Em 1964, Walter Kohn e Pierre Hohenberg reformularam a mecânica quântica baseada em densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, aonde até então, eram usadas funções de onda. Esta densidade estima a probabilidade de encontrar um elétron em uma coordenada determinada \vec{r} . O propósito prático para a densidade eletrônica para um sistema real foi resolvido por Kohn e Lu Sham no ano posterior e esses estudos determinaram a base DFT (Density Functional Theory). ²⁷

Partindo do Hamiltoniano não relativístico de um sistema de N-elétrons e sabendo que o operador de energia cinética corresponde ao \hat{T} , o operador de repulsão eletrônica corresponde ao \hat{V}_{ee} e o operador correspondente a um elétron isolado é \hat{V} que corresponde ao potencial externo com respeito aos elétrons: ^{28 29}

$$\hat{H}_{eletrônico} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V} \quad (17)$$

Ao entender que a densidade eletrônica é definida como uma integral da solução do estado fundamental do hamiltoniano (Ψ) nas coordenada do espaço. ²⁹ Esta representa a probabilidade de encontrar algum elétron no espaço d^3r . ²⁸

$$\rho_{r_1} = \int \dots \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)^* \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) dr_2, dr_3 \dots dr_n \quad (18)$$

A menor energia de estado satisfaz o princípio variacional no qual a minimização está sobre toda função de onda de N-partícula antissimétrica. ²⁸

$$E_0 = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dr_1 dr_2 \dots dr_n = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (19)$$

A energia total de um sistema, com $\hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}$ se aplicando universalmente a todos os sistemas, se o potencial externo é separado em um funcional da densidade eletrônica pode ser representado de acordo com a equação indicada abaixo ²⁹:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle + \int \rho(r)v(r)dr \quad (20)$$

O potencial externo é um funcional único da densidade eletrônica, além de uma constante aditiva. ²⁹

As aproximações para a resolução deste problema de muitas variáveis vêm da equação de aproximação de Hartree-Fock, a função de onda é aproximada por um determinante assimétrico de orbitais (funções de onda de elétrons isolados) e a energia é minimizada. ²⁸

No DFT o estado mínimo de energia é calculado a partir da densidade eletrônica considerando a energia cinética em um ponto qualquer aproximadamente como um gás uniformemente ocupado no espaço e de modo que não houvesse interação entre as espécies.²⁸

$$T^{TF} = a_5 \int d^3r \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}), \quad a_5 = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \quad (21)$$

A repulsão entre as espécies eletrônicas é aproximada pela eletrostática clássica de densidade de carga, chamada de Hartree²⁸:

$$U = 1/2 \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (22)$$

Os pares potenciais:

$$V = (\hat{V}) = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \quad (23)$$

Assim, o funcional de energia (E) de Thomas-Fermi-Dirac é representado pela seguinte equação³⁰:

$$E_{TFD} = a_5 \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - b_5 \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (24)$$

Onde b_5 é $b_5 = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$.³⁰

Havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica, $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ de modo que ela seja igual ou maior que 0 e $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, então a energia total será sempre maior ou igual à energia exata do sistema, $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0$ ³⁰

A soma das três energias, quando minimizadas, está sujeita a seguinte propriedade física:²⁸

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0, \quad \int d^3r \rho(\mathbf{r}) = N \quad (25)$$

Semiempírico

A química quântica foi designada para o estudo de moléculas e suas estruturas, propriedades e reações. Distribuição de carga, ordem de ligação e índices Wiberg foram desenvolvidos para comparar os sistemas.³¹

O método semiempírico lançou-se como uma maneira para a redução de tempo computacional no tratamento de sistemas contendo grande concentração de átomos e na obtenção de dados como propriedades termodinâmicas, cinéticas e de energia.³⁰

Os métodos semiempíricos são aproximações das equações de Hartree-Fock, logo, empregam, através de ajuste numérico, parâmetros ou procedentes de resultados experimentais para a resolução dessas equações.³⁰

As geometrias são bem previstas com funcionais como MNDO, AM1, PM3 e SINDO1, todos esses são programados com gradiente acionado para otimização de geometrias.³¹

O PM3 foi concebido por James Stewart em 1989,³² e caracteriza-se por boa definição para resultados de elementos como hidrogênio, carbono, flúor, oxigênio, Alumínio, Bromo, entre outros. O PM6 foi estabelecido a partir do PM3 ampliando os elementos com os quais é apropriado trabalhar-se.³³

Teoria Quântica de Átomos e Moléculas (QTAIM)

Esta teoria computacional não é programada para a resolução da equação de Schrödinger e está relacionada aos estudos das propriedades eletrônicas das moléculas bem como suas ligações químicas.³⁴ A partir da densidade eletrônica $\rho(r)$ o método realiza mapeamento da topologia molecular com a presunção que este dado carrega tanto as informações quanto as propriedades do sistema.³⁵

A Teoria Quântica de Átomos e Moléculas permite o particionamento molecular em duas regiões associadas com átomos, logo, um átomo em uma molécula é definido como uma região com fluxo igual a zero.³⁶

$$\nabla\rho \cdot \vec{n} = 0 \quad (26)$$

$\nabla\rho$ representa o gradiente da densidade eletrônica e n representa o vetor normal à superfície interatômica.³⁷

As trajetórias ou linhas de contorno da densidade eletrônica são trajetórias bem definidas no espaço a partir de um ponto específico (atrator). Como o gradiente da densidade eletrônica é função de seus atratores, estes são os núcleos do sistema molecular.³⁴

As trajetórias se originam de um ponto localizado entre dois atratores, o Ponto Crítico de Ligação (BCP). Quando duas trajetórias são formadas a partir do mesmo ponto, são chamadas de Linhas Interatômicas (IL) ou Trajetórias de Ligação (BP), ou seja, há formação de ligação química quando essas linhas ligam dois atratores.³⁴

A localização dos BCP é feita através do laplaciano da densidade eletrônica:

$$\nabla^2\rho = \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (27)$$

Sendo que os autovalores de ρ λ_1 e λ_2 assumem valores negativos e λ_3 assume valor positivo.³⁴ Os autovalores da densidade eletrônica são reais e diferentes de zero em um Ponto Crítico de Ligação.³⁵

As segundas derivadas trazem informações importantes a respeito do sistema químico, o sinal do laplaciano $\nabla^2\rho$ descreve a concentração de densidade eletrônica em uma zona de ligação. Caso seja negativo, a densidade eletrônica é acumulada no BCP, caso positivo, os núcleos suportam a carga.³⁷

$$\nabla^2\rho = 2K + U \quad (28)$$

Através da equação 28 pelo teorema virial da densidade eletrônica, as energias potencial (U) e cinética (K) se relacionam com a densidade eletrônica, então caso o valor do laplaciano seja maior que zero caracteriza ligações intermoleculares e caso seja menor que zero, ligações covalente ou insaturadas, módulos de potencial altos representam moléculas estáveis.³⁵

CAPÍTULO 3

ANÁLISE

As análises desta seção estão relacionadas com a proposta de mecanismo da cicloadição [2+2+2]. Para cada passo da reação proposta foi feita a otimização do sistema para encontrar as energias mínimas de estado. O sistema foi simplificado de 93 átomos e 380 elétrons para 49 átomos e 208 elétrons com a finalidade de reduzir o custo computacional.

O ligante IMes foi simplificado, como exemplificado na Figura 8, mudando os seus grupos anelares e ramificações para um grupo metila e na molécula dialcino reagente utilizada por Thomas N. Tekavec, Esquema 7, o grupo CO₂Me foi substituído em átomos de hidrogênio e o ligante R_L foi designado por um grupo tercbutil. Durante todo o estudo realizado para este trabalho o metal utilizado foi o Ródio.

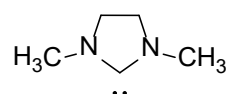
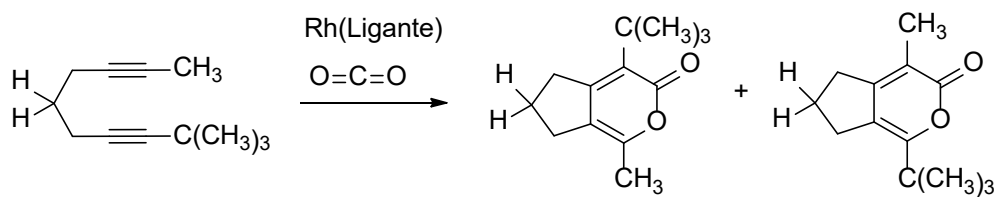


Figura 8 - Forma simplificada do ligante utilizado para os cálculos computacionais

Para o estudo da reação, todas as operações computacionais foram realizadas para etapas de reação hipotéticas nomeadas de P1, P2TS, P3, P4TS e P5. As etapas designadas TS foram tratadas como um estado de transição para os cálculos. Os reagentes e o produto da reação estudada estão exemplificados no Esquema 9.



Esquema 9 - Reação de cicloadição [2+2+2] estudada

O passo P1 está representado na Figura 9, o catalisador de ródio é coordenado com a ligação insaturada do dialcino para facilitar a inserção da molécula de dióxido de carbono.

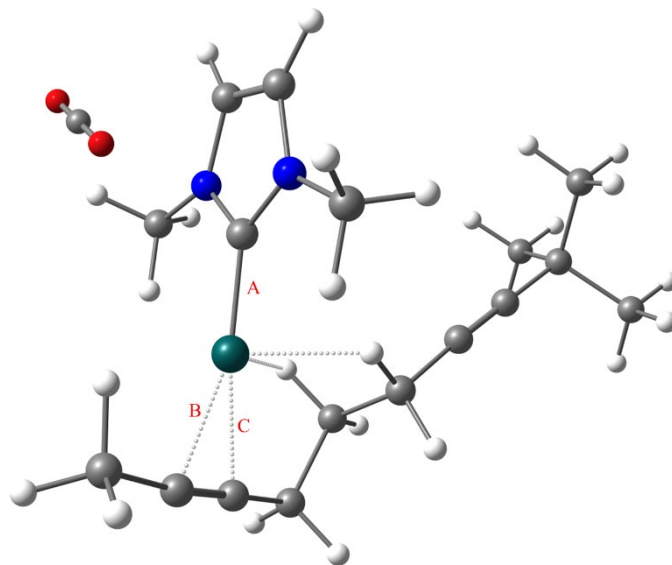


Figura 9 - P1, coordenação do catalisador à ligação insaturada do alcino

O P2TS é o estado de transição presumível em que a ligação do carbono do dióxido de carbono com o carbono insaturado do dialcino é formada. Nesta etapa da reação, ocorre simultaneamente a aproximação dos carbonos insaturados opostos da molécula dialcino para a formação de um anel de cinco membros. A representação esquemática deste estado de transição é apresentada na Figura 10.

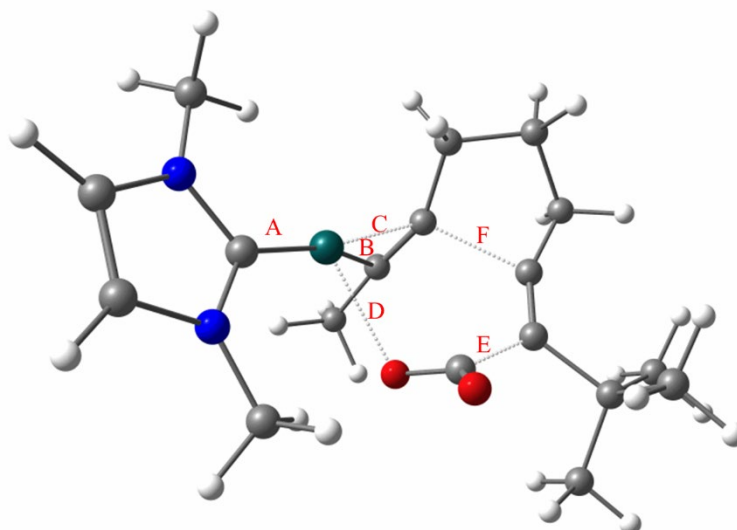


Figura 10 - P2TS, estado de transição para a inserção do dióxido de carbono na molécula de dialcino

O passo P3 leva em consideração um anel de sete membros no sistema composto pelo metal, a molécula de dióxido de carbono e o reagente de partida, Figura 11. Esta etapa é lida

como um estado intermediário que precede o estado de transição, P4TS, no qual há eliminação do metal para formação do anel de seis membros, Figura 12.

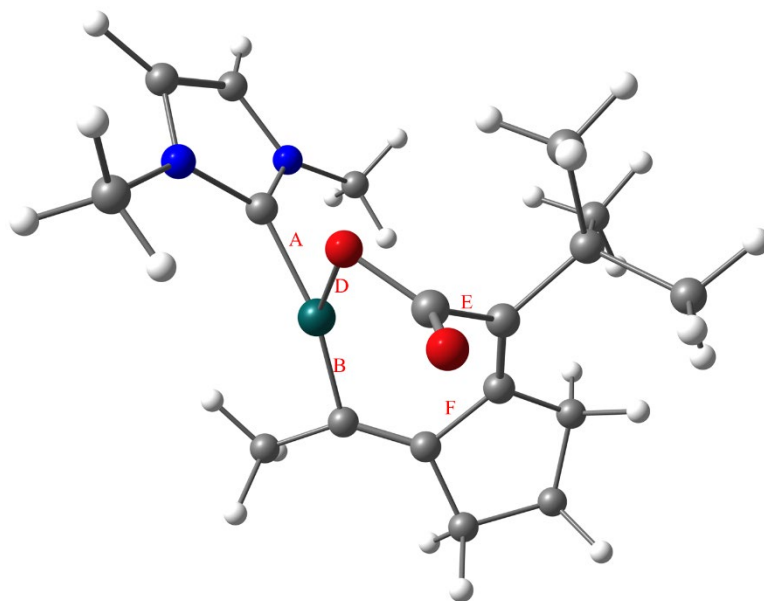


Figura 11- P3, estado intermediário do mecanismo com presença de anel de sete membros.

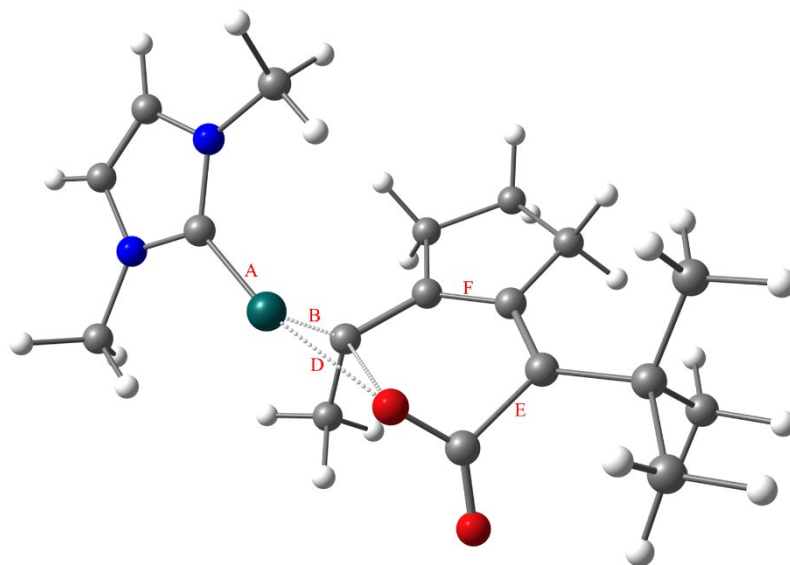


Figura 12- P4TS, estado de transição correspondente à saída do grupo metálico

O produto final da reação foi nomeado como P5, neste a formação da pirona é notada e o grupo metálico é regenerado. Esta etapa mecanística é revelada na Figura 13.

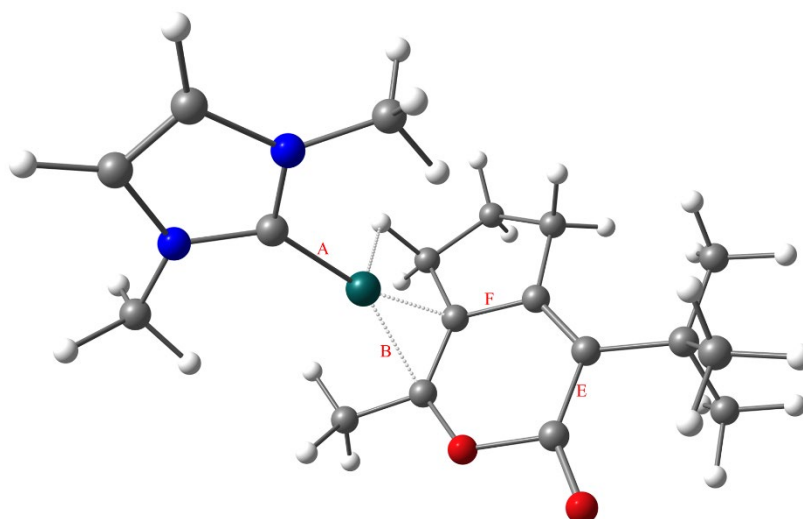


Figura 13- P5, produto do mecanismo de reação

As distâncias de ligação, em Ângstrom, designadas de *A* a *F* nas estruturas estão apresentadas para cada etapa de reação está no apêndice em tabelas. Na Tabela A.1 estão as distâncias para o método PM6 com o ligante IMes simplificado, na tabela A.2 para o método DFT para o mesmo ligante e na tabela A.3 para o ligante H₈-binap, no caso da etapa P5 para este ligante não foi possível inferir todas as distâncias pois o catalisador se afastou consideravelmente da pirona.

Inicialmente, para definir a coordenação do metal com o dialcino e conseqüentemente a regioselectividade do produto formado, as otimizações do sistema foram realizadas utilizando o método PM6 para a coordenação do metal no sítio mais impedido (B), carbono insaturado ligado ao tercbutil, e no sítio menos impedido estericamente (A), carbono insaturado ligado ao grupo metila, assim como apresentado na Figura 14. A temperatura foi considerada como 298,15 K.

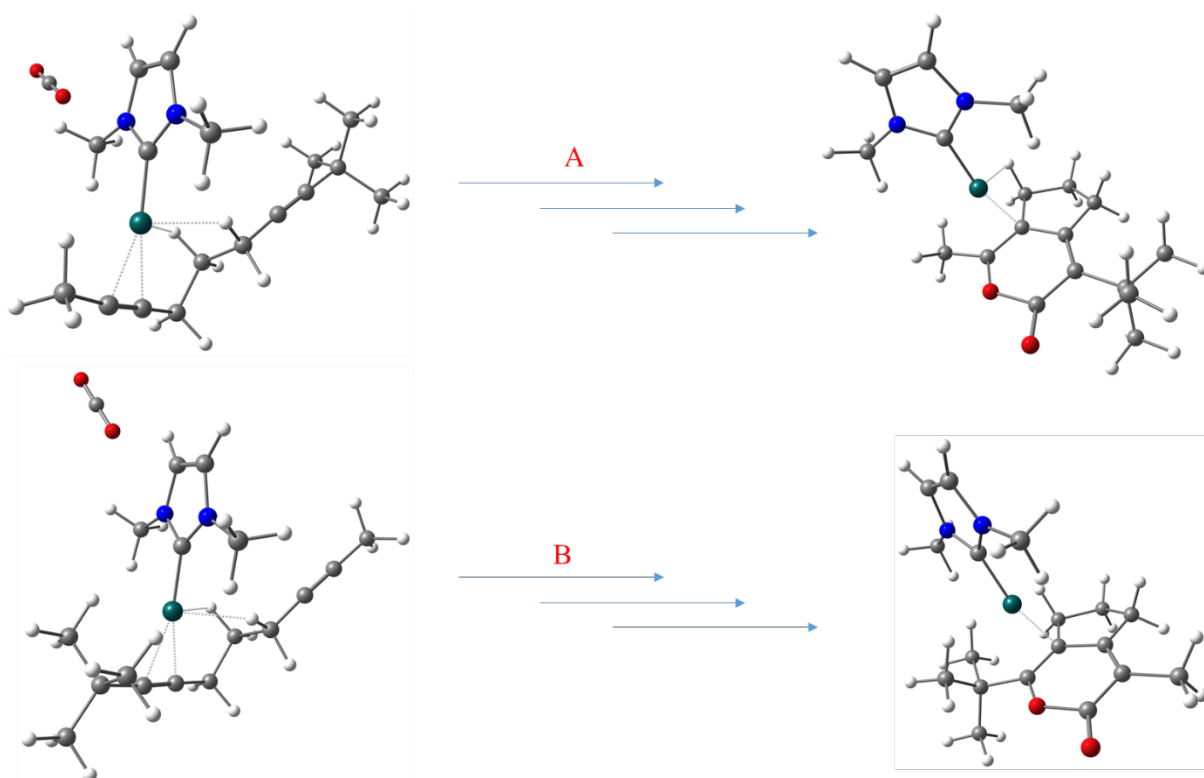


Figura 14- Coordenação do ródio para os diferentes sítios de coordenação e seus respectivos produtos

Os valores encontrados de variações de energia livre de Gibbs, em kcal.mol^{-1} , em relação às etapas de reação estão representados na Tabela 1. Os cálculos foram realizados com o método semiempírico PM6 utilizando o Gaussian 09³⁸. Todos os resultados para energia foram realizados considerando a energia do ponto de partida da reação, energia dos reagentes P1, como sendo igual a zero.

Tabela 1 - Valor de variação de Energia Livre de Gibbs (kcal/mol) para cada etapa de reação calculada com método PM6 a 298,15 K.

	ΔG (kcal.mol^{-1}) para coordenação no sítio menos impedido estericamente	ΔG (kcal.mol^{-1}) para coordenação no sítio mais impedido estericamente
P1	0,00	0,00
P2TS	52,30	-
P3	33,37	31,06
P4TS	37,80	23,41
P5	-39,55	-34,97

A convergência do cálculo não foi possível para o P2TS com a coordenação no sítio mais impedido utilizando este método, por ser uma etapa significativa da reação, por ser utilizado um método semiempírico, a não convergência dos dados para essa etapa indica o não favorecimento da ocorrência da reação por esta via.

Isso pode ser explicado por conta do grande volume do ligante próximo ao centro de coordenação do metal causando repulsão ao ródio e ligante para que a reação ocorresse por esta via, formando então o outro isômero. Esta repulsão causa aumento da energia necessária para a coordenação do metal neste sítio.

A distância entre o metal e o ligante para o passo menos impedido estericamente foi de 2,09 angstroms, esta distância para a ligação no sítio mais impedido foi 2,15 angstroms. O ângulo entre os carbonos insaturados e o metal no momento da coordenação no sítio mais impedido foi de 71,40° e para o sítio menos impedido 76,54°.

Por meio destes dados nota-se a dificuldade do grupo metálico na coordenação porque este não consegue se aproximar da instauração para o sítio mais impedido e a angulação do ligante também aumenta em relação ao *tercbutil* para que ocorra esta interação.

Com isso, o fenômeno identificado no trabalho de Thomas N. Tekavec,¹ indicando que quanto maior a diferença de tamanho entre os grupos terminais, maior a regioseletividade na formação dos produtos, e grupo era formado preferencialmente, foi melhor compreendido com as otimizações.

Entretanto, para a coordenação do metal no sítio menos impedido estericamente houve convergência em todas as etapas estudadas e as energias dos estados de transição foram baixas, o que diminui o tempo de reação experimentalmente e facilita a cicloadição para a formação do produto.

O estudo também foi realizado a fim de verificar a influência do volume do ligante na reação utilizando o IMes simplificado e o H₈-binap representados estruturalmente na Figura 15. As otimizações para estes sistemas foram realizadas pelo método PM6 utilizando o Gaussian 09³⁸ no alcino menos impedido estericamente e os valores de energia para os sistemas estão representados na Tabela 2.

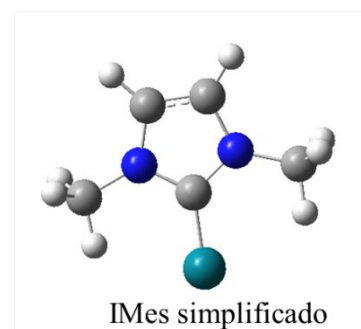
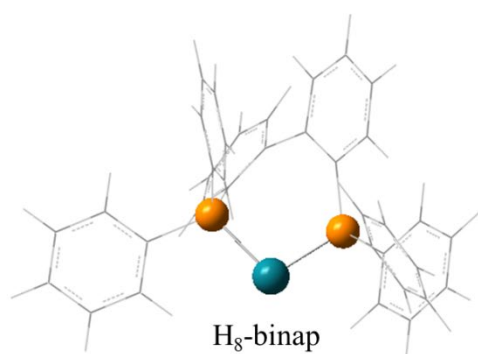


Figura 15 - Representação esquemática para os ligantes H₈-binap e IMes simplificado

Tabela 2 - Valores de energias relativas à etapa P1 otimizadas pelo método semiempírico PM6 para diferentes ligantes

	H ₈ -binap	IMes
P1	0,00	0,00
P2TS	58,95	52,30
P3	58,26	33,37
P4TS	-32,07	37,80
P5	-40,65	-39,55

Os dados obtidos são apresentados na Tabela 2 e observa-se aumento da energia de ativação para o P2TS. Sendo esta etapa essencial para a conversão dos reagentes em produtos, os dados apontam que quanto maior o volume do ligante, maior a energia necessária para ocorrer a cicloadição [2+2+2].

Novamente os dados obtidos estão de acordo com o proposto por Tekavec ¹ que apresentou em seu trabalho que o volume do ligante do metal estava relacionado com a regioselectividade da reação, sendo que ligantes mais volumosos tendem a formação de produtos com maior regioselectividade.

O IRC, Coordenadas Intrínsecas de Reação, feito a partir do P2TS otimizado com o método semiempírico PM6 e ligante IMes a 298,15 K pelo programa ChemCraft ³⁹, foi realizado e para este tipo de cálculo, um estado de transição é inserido e, então, é requerido um caminho de reação a partir desta coordenada intrínseca. O mecanismo dado a partir deste método foi inserido em um gráfico de energia versus coordenada de reação e está representado na Figura 16.

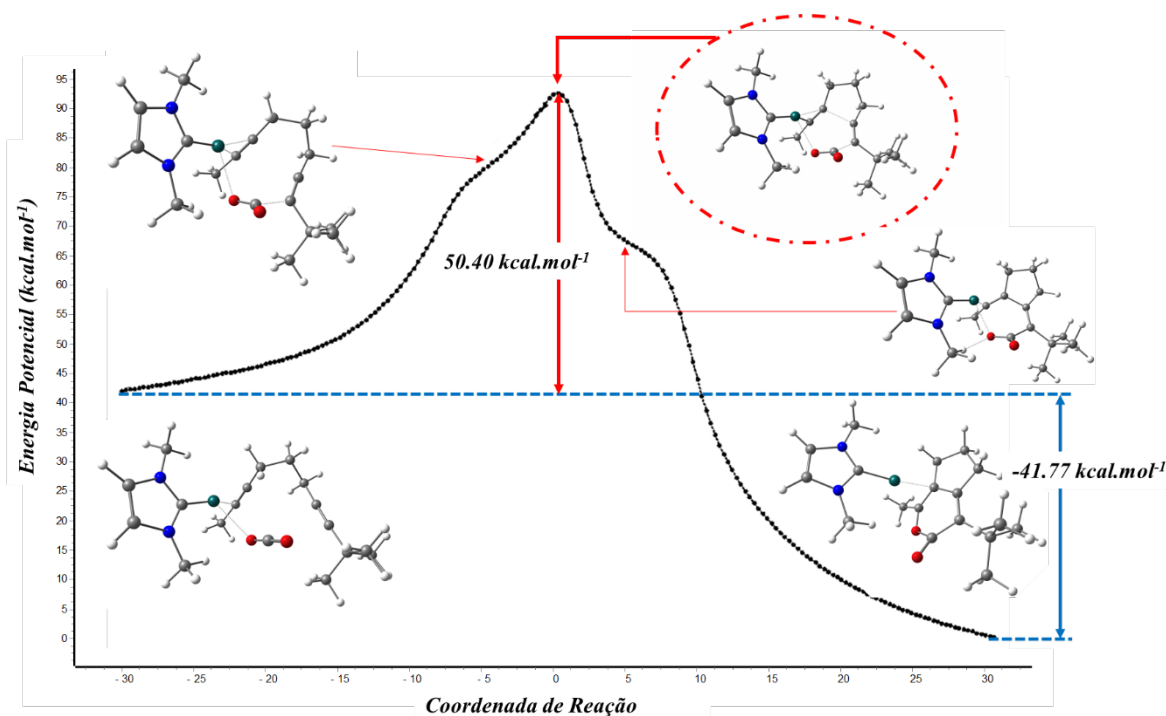


Figura 16 - IRC obtido a partir do estado de transição P2TS

A partir do gráfico obtido, verifica-se que o estado de transição apresentou um sistema químico inicial, por meio do IRC, similar ao sugerido pela etapa P1 otimizada, assim como o produto final foi a formação da pirona com descoordenação do metal, P5.

Afere-se também que o sistema não apresenta uma forma clássica de gráficos de energia de reação, pois, além das energias do reagente, estado de transição e produto, há presença de duas inflexões na curva. A primeira inflexão mostra a deformação da molécula de alcino para a inserção do grupo gasoso, CO_2 , e na segunda ocorre o início do afastamento do grupo metálico da molécula dialcino. Estas inflexões podem ser lidas como uma barreira energética para que a reação ocorra.

Ao comparar os valores energéticos adquiridos com base da otimização com PM6 e com o IRC, verifica-se que há proximidade dos valores encontrados para a energia de ativação e a energia livre de Gibbs total da reação, vide Tabela 3.

Tabela 3 - Comparação de dados para o IRC do P2TS e pelo método PM6

	PM6: kcal.mol ⁻¹	IRC: kcal.mol ⁻¹
Energia de ativação	52,30	50,40
Energia livre de Gibbs	-39,55	-41,77

As energias diferem em 3,77% para a energia de ativação e para a energia livre de Gibbs total da reação em 5,31%. Os baixos valores de erro entre os dados inferem que a energia real do sistema é próxima à calculada teoricamente visto que, para dois métodos distintos as energias foram próximas.

Assim como é notável que a partir do IRC do P2TS, o mecanismo da cicloadição apresenta apenas um estado de transição para a convergência dos reagentes iniciais ao produto final da reação, ou seja, um mecanismo concertado.

O mesmo procedimento de IRC foi realizado para definir a curva gerada a partir do estado de transição P4TS e pode ser constatado na Figura 17.

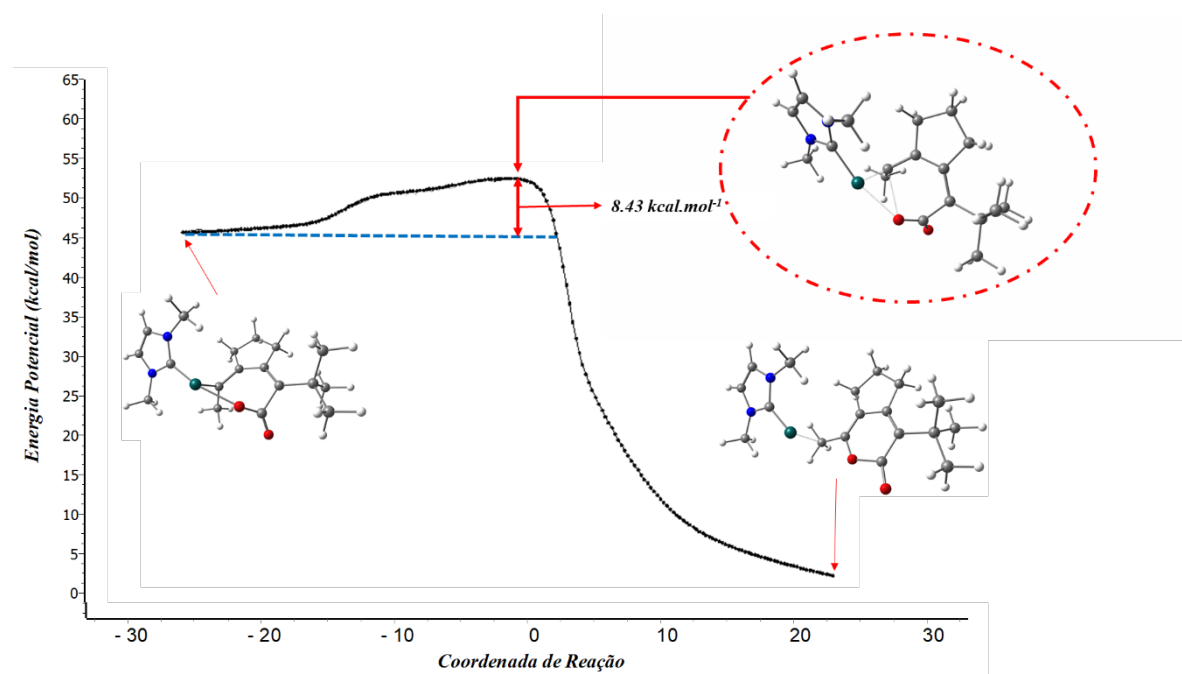


Figura 17 - IRC obtido a partir do estado de transição P4TS

Partindo deste estado de transição, as condições energéticas encontradas pelo IRC são do produto P5, que era esperado, e como estado inicial uma conformação não otimizada anteriormente na qual o centro metálico está coordenado com o carbono insaturado do dialcino e com a molécula de CO₂ que já está ligada ao carbono ligado ao tercbutil.

Para averiguar melhor o fenômeno observado pelo IRC obtido a partir do P4TS, efetuou-se cálculos DFT com o funcional ω B97xD e a base 6-311++G(d,p) para os átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio e LANL2DZ para o ródio. Os resultados de energia eletrônica relativa em kcal.mol⁻¹ estão na Figura 18. Este funcional e estas bases

foram verificadas como boas para a descrição de sistemas organometálicos em relação à termodinâmica e cinética por Theresa Sperger et al.⁴⁰

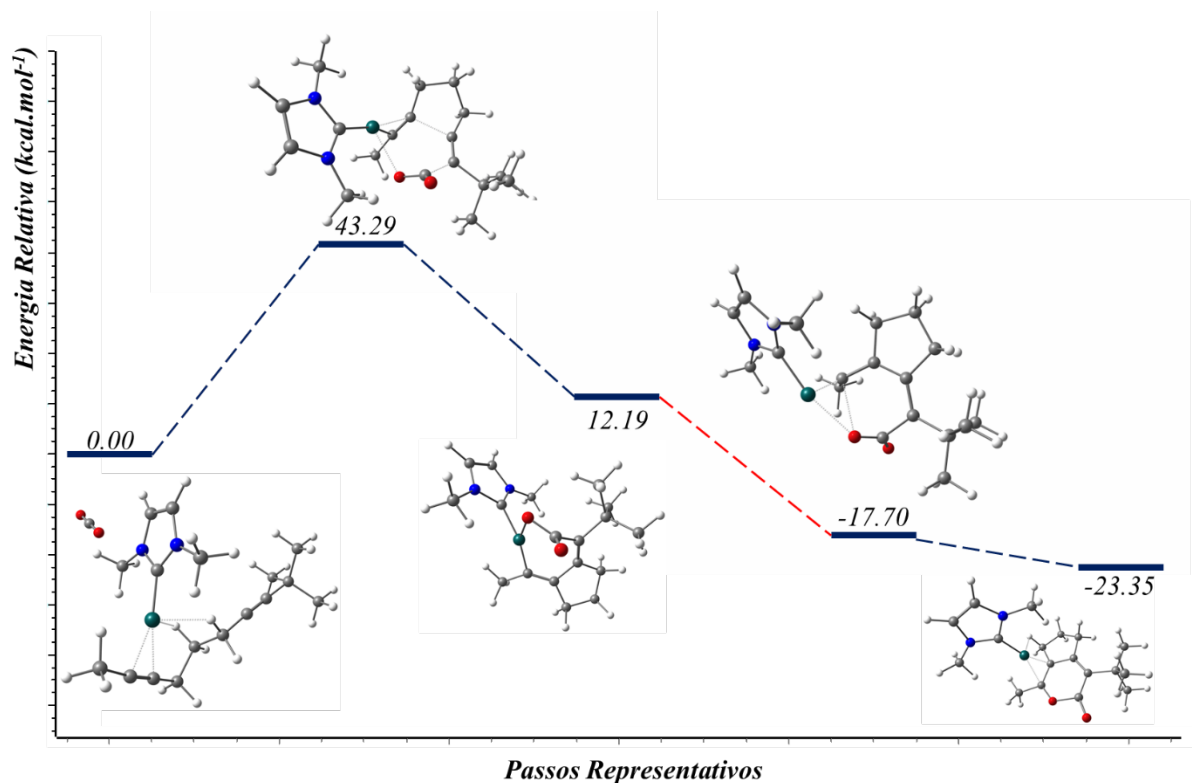


Figura 18 - Energias eletrônicas relativas para as etapas de reação obtido pelo método DFT

A energia eletrônica de ativação para o estado de transição P2TS é baixa, o que representa facilidade para o sistema atravessar esta barreira energética a fim de formar o produto desejado. Para o P3, é adequada uma energia maior que a do estado inicial porque nesta etapa o sistema apresenta-se com um anel de sete membros e com o adicional da presença de um átomo grande em relação aos demais o que torna este estágio muito instável.

As energias eletrônicas definidas para este método se mostram coerentes para todas as etapas de reação com exceção da etapa P3 a P4TS. Para que se apresente como um estado de transição, a etapa P4TS deve ser precedida de uma molécula com energia menor.

Esta incoerência energética pode ser explicada a partir do IRC do P4TS. Isto significa que o estado de transição é precedido de outra conformação com menor energia. Tal arranjo é conhecido como Complexo de van der Waals. A representação energética deste complexo de van der Waals está exposta na Figura 19.

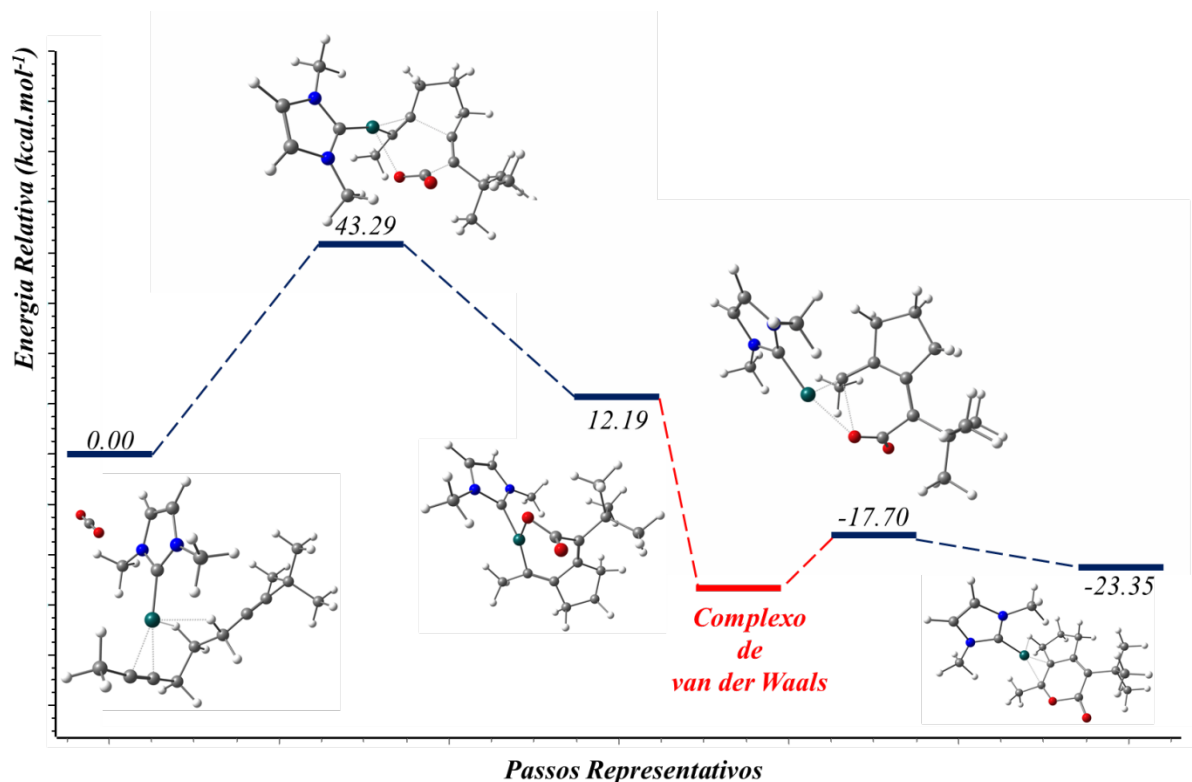


Figura 19 - Energia eletrônica relativa obtida pelo método DFT com presença do complexo de van der Waals

Considerando a formação deste Complexo de van der Waals e o IRC obtido do sistema P4TS é possível explicar as energias eletrônicas obtidas pelo método DFT. Significa que o sistema, antes do estado de transição P4TS adquire uma conformação de menor energia que foi encontrada no IRC do P4TS na Figura 17.

Análises topológicas, baseadas em QTAIM, foram aplicadas numa tentativa de verificar as redes de interações estabelecidas entre os fragmentos durante a formação dos estados de transição. Essas análises foram realizadas a partir do programa computacional AIMAll⁴¹.

Os dados de densidade eletrônica (ρ , em e/a^3), laplaciana da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho$, e/a^5), elipticidade (ϵ) e potencial (V , em hartree. e/a^3) para as etapas P1, P2TS e P4TS são apresentados nas Figuras 20, 21 e 22, respectivamente.

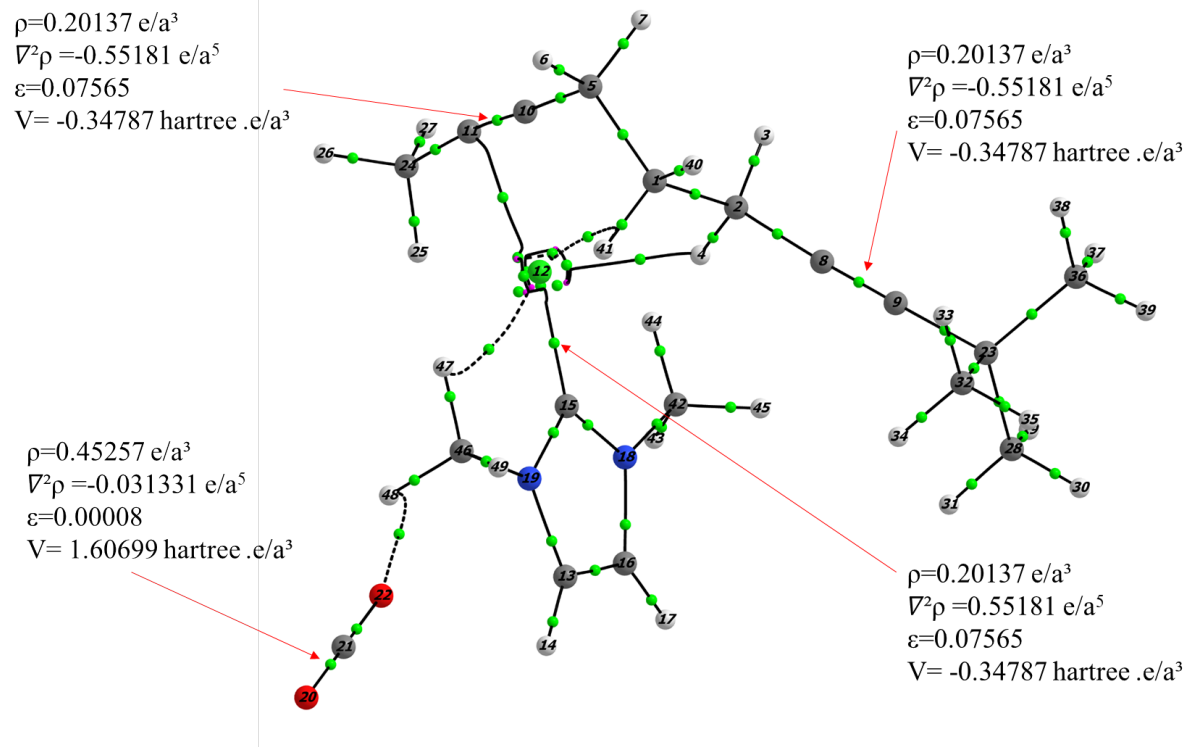


Figura 20 - Densidade eletrônica, laplaciano de densidade eletrônica, elipticidade e potencial das ligações para a etapa P1

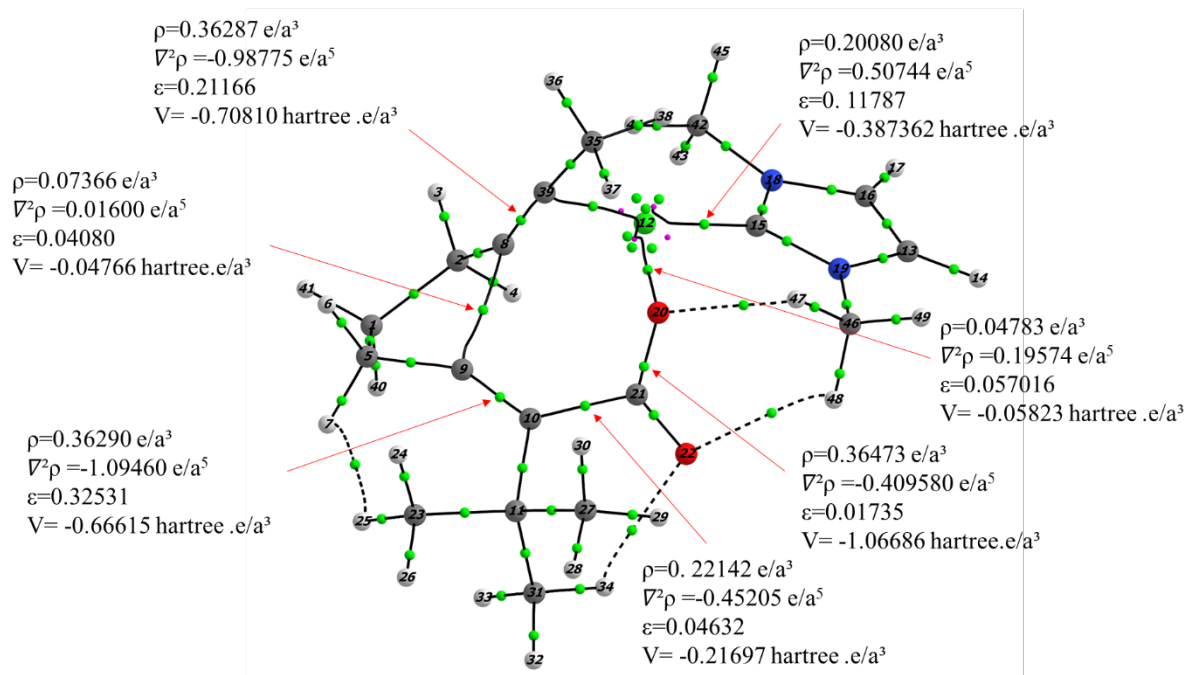


Figura 21 - Densidade eletrônica, laplaciano de densidade eletrônica, elipticidade e potencial das ligações para a etapa P2TS

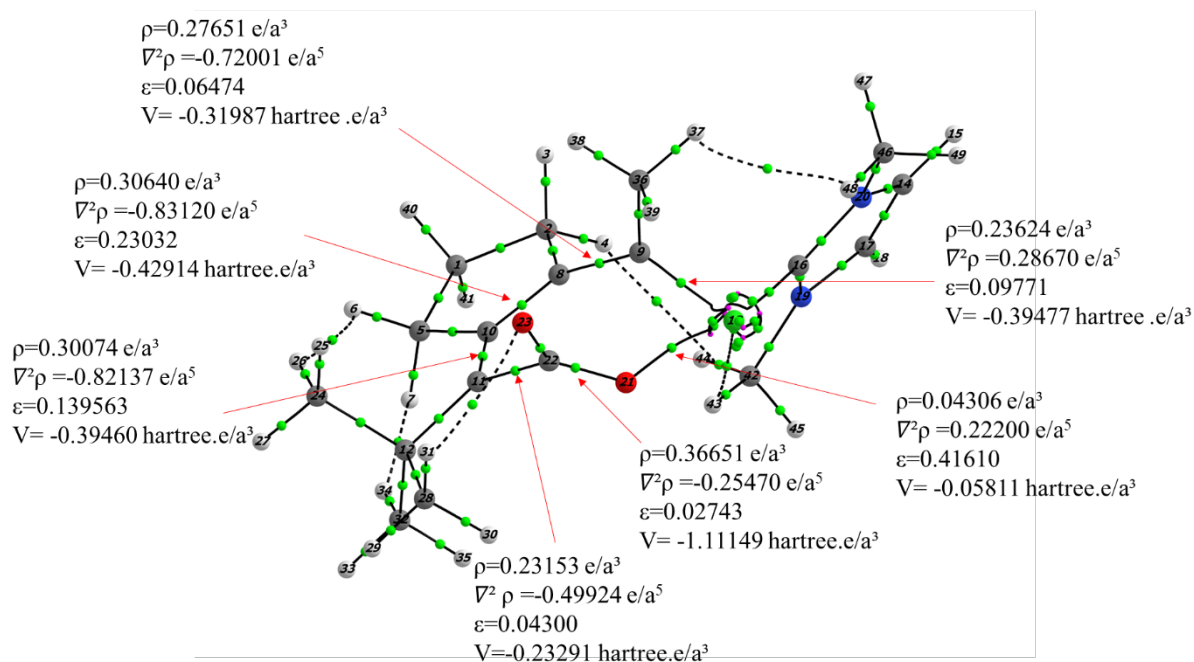


Figura 22 - Densidade eletrônica, laplaciano de densidade eletrônica, elipticidade e potencial das ligações para a etapa P4TS

Da etapa P1 a P2TS verifica-se aumento na densidade eletrônica da ligação do alcino que sofre com a coordenação do metal e um aumento na elipticidade da ligação indicando que ocorre uma deslocalização do momento dipolo na ligação entre esses átomos a medida que a reação evolui.

Assim como é possível evidenciar baixa elipticidade na ligação C-O do CO₂ na etapa P1 e alta densidade eletrônica e um aumento da elipticidade e diminuição da densidade eletrônica desta ligação no momento da cicloadição, etapa P2TS.

Na etapa P2TS ao analisarmos o $\nabla^2\rho$ da ligação C-C que fecha o anel de cinco membros, verifica-se um baixo teor de covalência e baixo potencial quando comparado à mesma ligação no passo P4TS. Isto indica dificuldade da formação desta ligação no primeiro estado de transição.

À medida que o sistema evolui de P1 a P4TS, há uma clara evolução topológica indicando o favorecimento eletrônico na conversão de reagente em produto. Na ligação estabelecida entre o ligante IMes e o átomo de ródio, verifica-se uma oscilação na covalência típica de sistemas em ativação, onde ocorre a intensificação da ligação entre o ligante fixo e o metal durante um dado estado de transição. Ao mesmo tempo, verifica-se uma alteração da densidade eletrônica C-C, indicando a ciclização de cinco membros.

Por fim, verificando as interações entre o CO₂ e o ródio, é possível observar a baixa afinidade do ródio pelo fragmento C-O do gás carbônico; no entanto, esta baixa afinidade é o que proporciona a reatividade do mesmo após a ativação dos grupos acetilênicos.

A fim de estudar a aromaticidade do sistema, calculou-se o RMN pelo funcional B3LYP no Gaussian 09³⁸. Para a determinação do NICS, três átomos fantasmas foram posicionados ao longo do eixo perpendicular do anel de seis membros formado na ciclização. Estes átomos fantasmas não possuem carga ou influenciam o sistema, estes são inseridos apenas a fim de verificar a blindagem que o sistema causa no ponto no qual ele é representado na interface.

Os posicionamentos dos átomos fantasmas estão apresentados na Figura 23, um foi inserido na posição central do anel, e os outros dois um ângstrom acima (+1Å), mais próximo ao ródio e o outro um ângstrom abaixo (-1Å), abaixo do anel. Os valores de NICS, negativo do fator de blindagem, estão apresentados na Tabela 4 para as posições inferidas no texto.

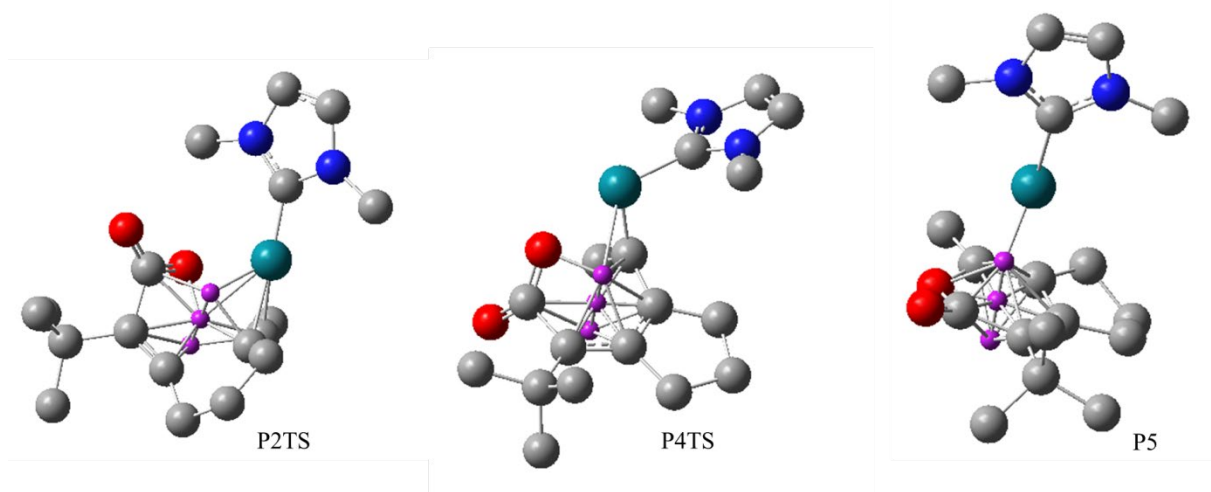


Figura 23 - Estruturas otimizadas das etapas P2TS, P4TS e P5 para o cálculo de RMN utilizando o funcional B3LYP.

Tabela 4 - Valores de NICS para as posições em relação ao centro do anel de seis membros para as etapas P2TS, P4TS e P5

	P2TS	P4TS	P5
-1 Å	-4,00	-3,34	0,31
0 Å	-7,45	-2,40	2,89
+1 Å	-5,55	-2,52	55,04

O P2TS é caracterizado por um comportamento aromático, tendo maior grau de aromaticidade ao centro do anel, assim podendo identificá-lo como um sistema σ -aromático

com magnitude próxima à magnitude aromática do benzeno, -8,0.²⁰ A etapa P4TS tem menor característica aromática em relação ao P2TS, já o P5 é caracterizado como um composto antiaromático. Isto indica que para o estado de transição P2TS há maior desblindagem em relação aos demais.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os estudos iniciais realizados para os sítios de coordenação do ródio, o que interfere futuramente na regioseletividade dos produtos formados, se apresentou como favorável à coordenação do metal ao sítio menos impedido estericamente do dialcino pelo método PM6. Os valores de energia para as outras etapas de reação calculadas por esse método para a coordenação no local menos impedido foram baixos, o que indica que a formação dos produtos por esta rota é favorável.

A partir do IRC do P2TS observou-se que possivelmente o mecanismo segue apenas por um estado de transição, sendo este caracterizado pela ciclização completa das espécies e com energia relativamente baixa para a ativação deste complexo. Apesar disto, é importante notar que as energias encontradas durante o trabalho seriam mais baixas que as energias reais dos sistemas, visto que para redução de custo computacional as moléculas foram simplificadas.

O IRC do P4TS justificou as energias eletrônicas encontradas pelo método DFT para estes cálculos. Este estado de transição apresentava energia menor na molécula que o antecedia pela proposta mecanística inicial e a partir do IRC foi possível observar que o sistema se organizava para alcançar um estado energético com um mínimo local que antecedia a esse estado de transição. Isso não havia sido previsto.

O método QTAIM foi utilizado a fim de entender a topologia das moléculas nos pontos críticos de ligação (BCP). Com isso, observa-se que a ligação denominada F na Figura 11 é umas das principais causas para o aumento da energia de ativação desta etapa P2TS. Os átomos que formaram a ligação C-C, no anel de cinco membros, estão muito distantes e a magnitude do laplaciano da densidade eletrônica indica a dificuldade da efetivação de uma ligação covalente entre estes carbonos.

O sistema passa por estados de transição aromáticos para a formação de um produto antiaromático. A aromaticidade do sistema P2TS é maior que a do estado de transição P4TS e também pode ser classificada como uma aromaticidade do tipo σ por conta da posição na qual

o maior caráter aromático se encontra, neste caso na posição de 0 Å em relação ao centro do ciclo.

Em linhas gerais, foi possível compreender o mecanismo provável para esta classe de reações catalisadas por ródio e com isso pode-se propor alterações no ligante do catalisador e as condições reacionais como temperatura e pressão para favorecer a formação do produto com alta regioseletividade. Também é possível inferir que há grande possibilidade que a reação ocorra somente por um estado de transição, P2TS.

Como perspectiva futura, a realização desta pesquisa deve ocorrer por métodos computacionais mais refinados e para o sistema completo assim como a utilização de solvente explícito para a verificação da influência do mesmo na reação.

REFERÊNCIAS

- (1) Tekavec, T. N.; Arif, A. M.; Louie, J. Regioselectivity in Nickel(0) Catalyzed Cycloadditions of Carbon Dioxide with Dienes. *Tetrahedron* **2004**, *60* (34), 7431–7437. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.06.025>.
- (2) Arakawa, H.; Aresta, M.; Armor, J. N.; Barteau, M. A.; Beckman, E. J.; Bell, A. T.; Bercaw, J. E.; Creutz, C.; Dinjus, E.; Dixon, D. A.; et al. Catalysis Research of Relevance to Carbon Management: Progress, Challenges, and Opportunities. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (4), 953–996. <https://doi.org/10.1021/cr000018s>.
- (3) Olivier, J. G. J.; Schure, K. M.; Peters, J. A. H. W. Trends in Global CO₂ and Total Greenhouse Gas Emissions. *PBL Netherlands Environ. Assess. Agency* **2017**, No. September 2017.
- (4) Martins, C. R.; Pereira, P. A. de P.; Lopes, W. A.; de Andrade, J. B. Ciclos Globais de Carbono, Nitrogênio e Enxofre: A Importância Da Química Da Atmosfera. *Cad. Temáticos Quími* **2003**, *1* (2), 28–41.
- (5) Liu, Q.; Wu, L.; Jackstell, R.; Beller, M. Using Carbon Dioxide as a Building Block in Organic Synthesis. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1–15. <https://doi.org/10.1038/ncomms6933>.
- (6) Yeung, C. S.; Dong, V. M. Making C-C Bonds from Carbon Dioxide via Transition-Metal Catalysis. *Top. Catal.* **2014**, *57* (17–20), 1342–1350. <https://doi.org/10.1007/s11244-014-0301-9>.
- (7) Dias, F. R. F.; Ferreira, V. F.; Cunha, A. C. Uma Visão Geral Dos Diferentes Tipos de Catálise Em Síntese Orgânica Orgânica. **2012**, *4* (6), 840–871. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20120060>.
- (8) Nicolaou, K. C.; Snyder, S. A.; Tamsyn, M.; Georgios, V. The Diels-Alder Reaction in Total Synthesis. *J. Org. Chem.* **1982**, *47* (8), 1534–1546. <https://doi.org/10.1021/jo00347a034>.
- (9) Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. *Organic Chemistry*, Second Edi.; Press, O. U., Ed.; Oxford New York.

- (10) Brocksom, T. J.; Donatoni, M. C.; Uliana, M. P.; Vieira, Y. W. A Reação de Diels-Alder No Início Do Século Vinte Um. *Quim. Nova* **2010**, *33* (10), 2211–2218. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010001000034>.
- (11) Meir, R.; Chen, H.; Lai, W.; Shaik, S. Oriented Electric Fields Accelerate Diels-Alder Reactions and Control the Endo/Exo Selectivity. *ChemPhysChem* **2010**, *11* (1), 301–310. <https://doi.org/10.1002/cphc.200900848>.
- (12) Chopade, P. R.; Louie, J. [2+2+2] Cycloaddition Reactions Catalyzed by Transition Metal Complexes. *Inter Sci.* **2006**, *348* (16–17), 2307–2327. <https://doi.org/10.1002/adsc.200600325>.
- (13) Ishii, M.; Mori, F.; Tanaka, K. Rhodium-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition of Dienes with Carbodiimides and Carbon Dioxide under Ambient Conditions. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20* (8), 2169–2174. <https://doi.org/10.1002/chem.201304623>.
- (14) Louie, J.; Gibby, J. E.; Farnworth, M. V.; Tekavec, T. N. Efficient Nickel-Catalyzed [2 + 2 + 2] Cycloaddition of CO₂ and Dienes. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (51), 15188–15189. <https://doi.org/10.1021/ja027438e>.
- (15) Atkins, P.; Shriver, D.; Overton, T.; Rourke, J.; Armstrong, F.; Weller, M.; Hagerman, M. Inorganic Chemistry X-Ray Stuff. *Inorg. Chem.* **2010**, 223–226.
- (16) Haraburda, E.; Torres, Ò.; Parella, T.; Solà, M.; Pla-Quintana, A. Stereoselective Rhodium-Catalysed [2+2+2] Cycloaddition of Linear Allene-Ene/Yne-Allene Substrates: Reactivity and Theoretical Mechanistic Studies. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20* (17), 5034–5045. <https://doi.org/10.1002/chem.201304463>.
- (17) Barbazanges, M.; Caytan, E.; Lesage, D.; Aubert, C.; Fensterbank, L.; Gandon, V.; Ollivier, C. Chiral Phosphate in Rhodium-Catalyzed Asymmetric [2+2+2] Cycloaddition: Ligand, Counterion, or Both? *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22* (25), 8553–8558. <https://doi.org/10.1002/chem.201601188>.
- (18) Huang, K.; Sun, C. L.; Shi, Z. J. Transition-Metal-Catalyzed C-C Bond Formation through the Fixation of Carbon Dioxide. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (5), 2435–2452. <https://doi.org/10.1039/c0cs00129e>.
- (19) Behr, A. Carbon Dioxide as an Alternative C1 Synthetic Unit: Activation by Transition-Metal Complexes. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1988**, *27* (5), 661–678. <https://doi.org/10.1002/anie.198806611>.

- (20) Foroutan-Nejad, C.; Shahbazian, S.; Feixas, F.; Rashidi-Ranjbar, P.; Solà, M. A Dissected Ring Current Model for Assessing Magnetic Aromaticity : A General Approach for Both Organic and Inorganic Rings. *J. Comput. Chem.* **2011**, 2422–2431. <https://doi.org/10.1002/jcc21824>.
- (21) Caramori, G. F.; Oliveira, K. T. de. Aromaticidade - Evolução Histórica Do Conceito e Critérios Quantitativos. *Quim. Nova* **2009**, 32 (7), 1871–1884.
- (22) Juse, J. Ab Initio Determination of the Induced Ring Current in Aromatic Molecules. **1999**, 3429–3435.
- (23) Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist 's Guide to Density Functional Theory*, Second.; Wiley-VCH: Germany, 2001; Vol. 3. <https://doi.org/10.1002/3527600043>.
- (24) Schrödinger, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Phys. Rev.* **1926**, 28 (6), 1049–1070. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>.
- (25) Custódio, R. UMA FORMA SIMPLIFICADA DE DEDUZIR AS EQUAÇÕES DE HARTREE E HARTREE-FOCK Rogério. *Quim. Nov.* **2015**, XY, 1–7.
- (26) Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **2008**, 24 (01), 111. <https://doi.org/10.1017/s0305004100011920>.
- (27) Marques, M. A. L.; Botti, S. O Que é e Para Serve a Teoria Dos Funcionais Da Densidade? *Gaz. da Física* **1998**, 10–15.
- (28) Burke, K.; Wagner, L. O. DFT in a Nutshell. *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, 113 (2), 96–101. <https://doi.org/10.1002/qua.24259>.
- (29) Duarte, H. A. Índices de Reatividade Química a Partir Da Teoria Do Funcional Da Densidade. *Quim. Nova* **2001**, 24 (4), 501–508. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000400011>.
- (30) Morgon, N. H.; Kaline Coutinho. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, 1^a.; Marinho, J. R., Ed.; Livraria da Física: São Paulo, 2007.

- (31) Zerner, M. C. Semiempirical Molecular Orbital Methods. *Quantum Theory Project*; Wiley-VCH, 1991; Vol. 2, pp 313–365.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9780470125793.ch8>.
- (32) Stewart, J. J. . Optimization of Parameters for Semiempirical Methods I. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209–220.
- (33) Stewart, J. J. . Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V. *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 1173–1213.
- (34) Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N. A TOPOLOGIA MOLECULAR QTAIME A DESCRIÇÃO MECÂNICO-QUÂNTICA DE LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO E LIGAÇÕES DE DI-HIDROGÊNIO Boaz. *Quim. Nova* **2010**, *33* (5), 1155–1162. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000500029>.
- (35) Castro, T. S. Modelagem Quântica Da Produção de PVC Catalisada Por Organometálicos, Universidade de Brasília, 2018.
- (36) Vidal, I.; Melchor, S.; Alkorta, I.; Elguero, J.; Sundberg, M. R.; Dobado, J. A. On the Existence of α -Agostic Bonds: Bonding Analyses of Titanium Alkyl Complexes. *Organometallics* **2006**, *25* (23), 5638–5647. <https://doi.org/10.1021/om0608197>.
- (37) Bader, R. F. W. Atoms in Molecules. *Acc. Chem* **1985**, 9–15.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ar00109a003>.
- (38) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. S.; M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. M.; G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. H.; A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. H.; M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. N.; Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J.; J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. B.; K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. N.; K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. T.; M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. C.; et al. Gaussian 09. 2009.
- (39) ChemCraft - Graphical Software for Visualization of Quantum Chemistry Computations.
- (40) Sperger, T.; Sanhueza, I. A.; Kalvet, I.; Schoenebeck, F. Computational Studies of Synthetically Relevant Homogeneous Organometallic Catalysis Involving Ni, Pd, Ir, and Rh: An Overview of Commonly Employed DFT Methods and Mechanistic

Insights. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (17), 9532–9586.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00163>.

- (41) Keith, T. A. AIMAll. TK Gristmill Software: Overland Park KS, USA 2019.

APÊNDICES

Tabela A.1 - Valores de distância de ligação, em Ângstrons, para cada etapa de reação para as otimizações feitas a partir do método PM6 no sítio menos impedido com o ligante IMes

	A	B	C	D	E	F
P1	1,78748	2,09502	2,1694	-	-	-
P2TS	1,79394	2,01251	2,09971	2,36626	1,57419	2,05459
P3	1,80786	1,78124	-	1,96968	1,52245	1,4953
P4TS	1,89287	1,72712	-	2,34072	1,57823	1,39105
P5	1,82516	1,99344	-	-	1,4503	1,48743

Tabela A.2 - Valores de distância de ligação, em Ângstrons, para cada etapa de reação para as otimizações feitas a partir do método DFT no sítio menos impedido com o ligante IMes

	A	B	C	D	E	F
P1	1,78754	2,09502	2,1617	-	-	-
P2TS	1,79394	2,01251	2,09971	2,36626	1,57419	2,05459
P3	1,80786	1,78124	-	1,96968	1,52245	1,4953
P4TS	1,89287	1,72712	-	2,34072	1,57823	1,39105
P5	2,08868	2,59887	-	-	1,53295	1,49022

Tabela A.3 - Valores de distância de ligação, em Ângstrons, para cada etapa de reação para as otimizações feitas a partir do método PM6 no sítio menos impedido com o ligante H₈-binap

	A	B	C	D	E	F
P1	2,21534	4,07853	5,28588	-	-	
P2TS	2,19845	1,81428	3,06057	2,60052	1,57671	1,3991
P3	2,16217	1,93493	-	2,03125	1,49478	1,49270
P4TS	2,23194	3,97324		3,86371	1,44275	1,45308
P5	2,23029	-	-	-	-	-