

## FORMAÇÃO DA ESPÉCIE CATALÍTICA RUTÊNIO-CARBENO

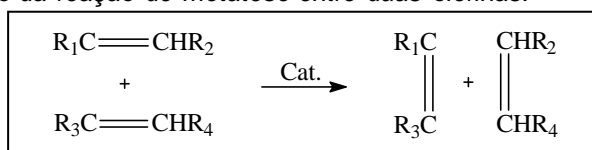
Hudson Gomes Evangelista (IC), Égil de Brito Sá (PG), José Milton Elias de Matos (PQ)

LIMAV, Universidade Federal do Piauí, Campus Ministro Petrônio Portela, Teresina, PI  
E-mail: hudsonquimica@hotmail.com

### INTRODUÇÃO

A metátese de olefinas é uma reação conhecida desde o fim dos anos 60, por sua elevada importância em sínteses orgânicas e de polímeros<sup>1-5</sup>. Uma reação de metátese pode ser basicamente descrita como uma troca de unidades alquilideno (CHR) entre duas olefinas iguais ou distintas por meio da quebra da ligação dupla carbono-carbono, promovida por um catalisador, resultando em duas novas olefinas diferentes das iniciais<sup>1-5</sup> (Esquema 2).

**Esquema 1:** Ilustração da reação de metátese entre duas olefinas.



Com a descoberta que a reação de metátese se iniciava através da quebra das ligações dupla carbono-carbono, promovida por um catalisador, os primeiros mecanismos de reação foram então sugeridos. Em 1971, Chauvin e Hérrison, através de estudos cinéticos, propuseram a existência de um complexo metal-carbeno responsável por iniciar a reação de metátese<sup>1,2,15</sup>. Este complexo reage com olefinas menos substituídas para formar um intermediário metalociclobutano, que se decompõe formando uma nova olefina e um novo metal-carbeno, que propaga a reação<sup>1,2</sup>. Tal mecanismo é o mais aceito pela comunidade científica.

Sabendo da importância da espécie metal-carbeno ou complexo carbeno para a reação de metátese de olefinas, resolvemos realizar um estudo para verificar as etapas energéticas envolvidas na formação de um complexo carbeno do tipo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{N}^{\text{III}})_2(=\text{CHR})]$ , onde  $\text{R}=\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , a partir de Etil diazoacetato e  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$ . Essa pesquisa foi desenvolvida experimentalmente por MATOS<sup>21</sup>, como parte integrante do seu curso de doutorado em Físico-Química, realizado no Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP).

### PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

Todos esses cálculos quânticos foram realizados usando a Teoria do Funcional de Densidade (*do inglês: Density Functional Theory*). As estruturas moleculares dos reagentes, produtos, intermediários e estados de transição foram otimizadas usando o funcional híbrido de troca com três parâmetros de Becke (B3)<sup>27</sup> junto com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr (LYP)<sup>28</sup>. Todos os átomos de C, H, N, O, P e Cl foram descritos com o conjunto de bases 6-31G(d) de Pople<sup>29</sup>, exceto o átomo de Rutênio que foi descrito usando LanL2DZ, que trata os elétrons internos pelo potencial de caroço de Hay e Wadt<sup>30</sup>. Os pontos estacionários na PES foram caracterizados por cálculos de frequência vibracional, usando o mesmo nível de teoria, no qual uma estrutura é considerada um mínimo se não apresentar nenhuma frequência imaginária e um estado de transição, se apresentar apenas uma. O procedimento de IRC também foi utilizado para verificar se na coordenada reacional a energia é descendente nos sentidos: Estado de transição → Produto e Estado de transição → Reagente. As discussões do

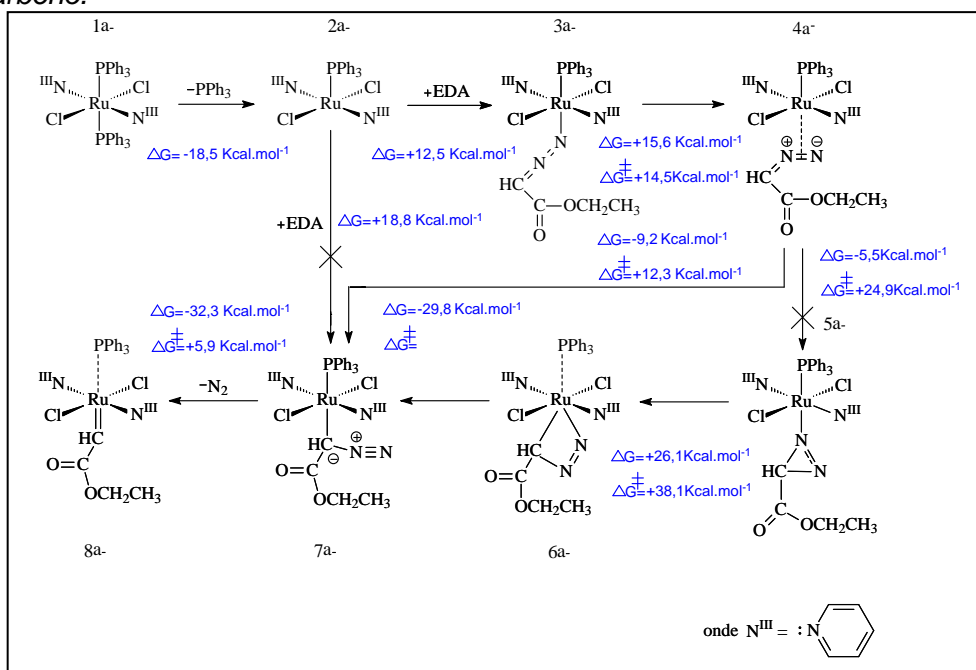
perfil energético da reação foram feitas baseadas na Energia Livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), por conta desta última forma de energia apresentar correções para as contribuições entrópicas e dos modos translacionais, rotacionais e vibracionais presentes nas estruturas moleculares.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Três caminhos distintos foram explorados computacionalmente para verificar o mais favorável para a formação do complexo carbeno, e os seguintes caminhos foram encontrados (Esquema 2). Todas as energias reportadas são relativas ao complexo inicial **1a**.

No caminho I, inicialmente ocorre um processo de dissociação do grupamento fosfina do complexo **1a** para formar a espécie **2a**. Isso ocorre de forma imediata, sem passagem por estado de transição e com estabilização do sistema em torno de  $+18,5 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ . Dessa forma, podemos afirmar que a reação inicia-se através de um mecanismo dissociativo. Com um sítio de coordenação vago, originado da saída do grupo fosfina, a espécie **2a** passa a reagir com o composto diazo, que por sua vez inicia sua coordenação ao centro metálico através do nitrogênio terminal ( $\eta^1\text{-N}$ ), complexo **3a**. A sequência reacional prossegue com a transformação de  $\eta^1\text{-N}$  em  $\eta^2\text{-NN}$  (**3a**→**4a**) com uma barreira de cinética de  $+14,5 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ . Em seguida, existem duas vias alternativas para a formação do complexo de carbeno, mantendo a molécula diazo ligada ao centro metálico. Na primeira, o intermediário diazirine **5a** é formado e convertido em um intermediário **6a**, com um anel quelante de quatro membros ( $\eta^2\text{-(CN)}$ ), que se transforma produzindo o diazo  $\eta^1\text{-C}$ , intermediário **7a**. A alta barreira de energia para a conversão de diazo  $\eta^2\text{-NN}$ , complexo **4a**, em um anel de três membros do complexo diazirine **5a** ( $+24,9 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ ) sugere que esta via não está operativa sob as condições reacionais reais. A segunda via possível é o mecanismo "diazo ligado", que envolve a transformação de  $\eta^2\text{-NN}$  em  $\eta^1\text{-C}$  (**4a** → **7a**) com subsequente perda de  $\text{N}_2$ . A barreira de energia envolvida na transformação do  $\eta^1\text{-N}$  em  $\eta^2\text{-NN}$  é  $+14,5 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ , e  $\eta^2\text{-NN}$  em  $\eta^1\text{-C}$  é  $+12,3 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ , valores que são razoáveis para este sistema à temperatura ambiente. Um "ataque direto" da espécie  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)OCHNN}$  através do carbono diazo ao centro metálico do intermediário **2a** para formar o complexo **7a** (Caminho II) parece não ser uma alternativa viável para o esquema "diazo ligado". Nesse caso, o intermediário **7a** possui uma energia livre elevada ( $+18,8 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ ) em relação ao intermediário **2a**. Esse resultado indica que a coordenação direta de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)OCHNN}$  através do átomo de carbono diazo ao centro metálico de Ru seja uma possibilidade bastante remota. O caminho III não foi investigado, por conta do elevado custo computacional empregado.

**Esquema 2:** Representação dos caminhos encontrados para formação do complexo de carbeno.



## CONCLUSÃO

Tal estudo mostra que a formação do complexo  $\eta^1\text{-N}$  precede a formação do complexo de carbeno em ambos os casos. Entretanto, o complexo diazo  $\eta^1\text{-N}$  parece ser um estado de equilíbrio e não um intermediário essencial para a formação de carbeno. Os cálculos DFT revelaram que o intermediário chave para a formação do metal-carbeno é um complexo diazo  $\eta^1\text{-C}$ . Outro ponto observado é que os fatores estéricos desempenham um papel importante na formação de complexos carbeno.

## REFERÊNCIAS

1. BAIBICH, M. I.; GREGÓRIO, J. R.; *Quim. Nova* **1993**, *16*, 120.
2. FREDERICO, D.; BROCKSON, U.; BROCKSON, T. J.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 692.
3. MATOS, J. M. E.; BATISTA, N. C.; CARVALHO, R. M.; SANTANA, S. A. A.; PUZZI, P. N.; SANCHES, M.; LIMA-NETO, B. S.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 431.
4. DA SILVA, C. P.; LIMA, F. C. A.; LEAL, R. C.; MOITA-NETO, J. M.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1444.
5. DOS SANTOS, A. R.; KAISER, C. R.; FÉREZOU, J. P.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 655.
6. CHAUVIN, Y.; HÉRISON, J. L.; *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161.
7. MATOS, J. M. E., *Tese de Doutorado*, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil, **2005**.
8. BECKE, A.D.; *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
9. LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G.; *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
10. HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; POPLÉ, J. A.; *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
11. HAY, P. J.; WADT, W. R.; *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.

**Palavras-chave:** Mecanismo de Reação, EDA e Rutenio-carbeno.