

Universidade Federal do Piauí  
Centro de Ciências da Natureza  
Programa de Pós-Graduação em Química

Adenilson Felipe Sousa Silva

**Estudo Computacional da Metátese de Olefinas Catalisada por  
Complexos (Arilimido)Vanádio(V)-Alquilideno**

Teresina

2021

Universidade Federal do Piauí  
Centro de Ciências da Natureza  
Programa de Pós-Graduação em Química

Adenilson Felipe Sousa Silva

**Estudo Computacional da Metátese de Olefinas Catalisada por  
Complexos (Arilimido)Vanádio(V)-Alquilideno**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Piauí, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração em Química Inorgânica, linha de pesquisa Química Computacional, sob a orientação do Prof. Dr. Égil de Brito Sá e coorientação do Prof. Dr. José Milton Elias de Matos.

Teresina

2021

FICHA CATALOGRÁFICA  
Universidade Federal do Piauí  
Centro de Ciências da Natureza  
Serviço de Processamento Técnico

S586e Silva, Adenilson Felipe Sousa.  
Estudo computacional da metátese de olefinas catalisada por complexos (Arilimido)Vanádio(V)-Alquilideno / Adenilson Felipe Sousa Silva. – 2021.  
95 f. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Programa de Pós-Graduação em Química, Mestrado em Química, Teresina, 2021.  
“Orientador: Prof. Dr. Égil de Brito Sá”.  
“Co-orientador: Prof. Dr. José Milton Elias de Matos”.

1. Química Inorgânica. 2. Olefinas – Metátese. 3. ROMP. 4. Vanádio-carbeno. 5. DFT. 6. Reatividade de múltiplos estados.  
I. Título. CDD: 540

*“Não é sobre mudar o mundo.  
É sobre fazer o nosso melhor para deixar o mundo ser da forma que ele é.  
Trata-se de respeitar a vontade dos outros... e acreditar em si mesmo.”  
(Dedicado à minha avó, Josefa de Carvalho Silva, a qual sempre permanecerá viva  
em minhas lembranças e meu coração)*

# Agradecimentos

Quero agradecer a minha mãe Maria do Socorro de Sousa Pereira, meu pai José Nilson de Carvalho Silva e meu irmão Eduardo Sousa Silva, por todo amor, apoio e carinho me dado durante toda minha jornada.

À minha namorada, amiga e companheira Ana Rita Sousa do Amaral, a qual sempre me faz rir e me sentir bem nos bons e maus momentos da vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Égil de Brito Sá por me guiar com seus ensinamentos.

Ao meu coorientador Prof. Dr. José Milton Elias de Matos pelo incentivo e acolhimento.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPI, pela oportunidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo aporte financeiro na pesquisa.

Ao Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC), o Núcleo de Atendimento à Computação de Alto Desempenho (NACAD) da UFRJ e ao cluster computacional Cajuína do Departamento de Física da UFPI por disponibilizarem os recursos computacionais necessários para a realização desse trabalho.

À Profa. Dra. Katherine Paredes Gil da Universidad Tecnológica Metropolitana (UTEM), por contribuir com a pesquisa oferecendo observações e compartilhando recursos computacionais.

À banca do exame de qualificação, composta pela Profa. Dra. Katherine Paredes Gil e pelo Prof. Dr. Alexandre Araújo de Souza, os quais me ofereceram sugestões valiosas.

# Resumo

A metátese de olefinas é uma importante reação geralmente catalisada por complexos metal-carbeno de Mo e Ru. Atualmente, os catalisadores de metais 3d têm recebido atenção considerável, uma vez que esses metais são abundantes, baratos e apresentam baixa toxicidade. Recentemente, complexos de vanádio-carbeno com ligantes análogos aos dos carbenos de Schrock, foram relatados como catalisadores de sucesso para a reação de ROMP do norborneno. Neste trabalho, usamos cálculos DFT para entender o mecanismo de reação e o desempenho energético do complexo  $V(CHSiMe_3)(NC_6H_5)[OC(CF_3)_3](PMe_3)_2$  (VC) na catálise da ROMP do norborneno. Foi observado que a reação ocorre na superfície de *spin* singleto por meio do mecanismo clássico de metátese de olefinas. Foi verificado que a ausência de elétrons de valência no centro metálico vanádio  $d^0$ , contribuiu para o favorecimento do estado de *spin* singleto. As vias de desativação para ciclopropanações foram consideradas e apresentaram barreiras maiores do que as da metátese de olefinas. A modificação do substituinte carbeno  $SiMe_3$  pelo substituinte  $CMe_3$  também foi analisada, não apresentando diferenças consideráveis em relação aos catalisadores anteriores. Foi verificado que a reação de CM do estireno catalisado pelo complexo VC é viável, uma vez que essa reação apresentou uma superfície de energia potencial similar à observada na reação de ROMP do norboneno. Por fim, a comparação de VC com um catalisador de Schrock, indicam que o catalisador clássico de molibdênio favorece barreiras energéticas menores em comparação aos catalisadores de vanádio.

**Palavras-chaves:** Metátese de olefinas, ROMP, Vanádio-carbeno, DFT, Reatividade de múltiplos estados.

# Abstract

Olefin metathesis is an important reaction usually catalyzed by metal-carbene complexes of Mo and Ru. Nowadays catalysts of 3d metals have received considerable attention since these metals are abundant, cheap, and show low toxicity. Recently vanadium-carbene complexes with analogous ligands to those of the Schrock carbenes have been reported as successful catalysts for the ROMP reaction of norbornene. In this work, we use DFT calculations to understand the reaction mechanism and the energetic performance of the  $V(\text{CHSiMe}_3)(\text{NC}_6\text{H}_5)[\text{OC}(\text{CF}_3)_3](\text{PMe}_3)_2$  (VC) complex in catalyzing the ROMP of norbornene. It was observed that the reaction takes place in the singlet spin surface by means of the classical olefin metathesis mechanism. It was verified that the absence of valence electrons in the metallic vanadium  $d^0$  center contributed to favoring the singlet spin state. The deactivation pathways towards cyclopropanations were considered and showed higher barriers than those for olefin metathesis. The replacement of the carbene substituent  $\text{SiMe}_3$  by the substituent  $\text{CMe}_3$  was also analyzed, showing no considerable differences regarding the previous catalysts. It was verified that the CM reaction of styrene catalyzed by the VC complex is viable, since this reaction presented a potential energy surface similar to that observed in the ROMP reaction of norbornene. The potential energy surfaces of the ROMP reaction catalyzed by VC and a Schrock catalyst indicate that the classic molybdenum catalyst favors lower energy barriers compared to vanadium catalysts.

**Keywords:** Olefin metathesis, ROMP, Vanadium-carben, DFT, Multi-state reactivity.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Mecanismo geral para reação de metátese de olefinas . . . . .	14
Figura 2 – Tipos de reação de metátese de olefinas . . . . .	16
Figura 3 – Mecanismo de Chauvin para a metátese de olefinas . . . . .	18
Figura 4 – Tipos de metal-carbeno . . . . .	20
Figura 5 – Catalisador de Schrock . . . . .	22
Figura 6 – Catalisadores de Grubbs . . . . .	23
Figura 7 – Mecanismos de desativação da reação de metátese de olefinas . .	23
Figura 8 – Complexos de vanádio-carbeno incapazes de catalisar a reação de metátese de olefinas . . . . .	28
Figura 9 – Catalisadores de Nomura para metátese de olefinas . . . . .	30
Figura 10 –Complexo (Arilimido) <sup>V</sup> -Alquilideno de Nomura . . . . .	31
Figura 11 –Representação gráfica da superfície de energia potencial. . . . .	43
Figura 12 –Catalisador VC e reações estudadas nesse trabalho . . . . .	48
Figura 13 –Geometria otimizada do complexo VC . . . . .	49
Figura 14 –Mecanismo de reação da ROMP do NBE catalisada pelo complexo VC . . . . .	50
Figura 15 –Perfil PES do mecanismo de ROMP do NBE <i>syn</i> catalisada pelo complexo VC . . . . .	51
Figura 16 –Geometria otimizada das espécies VC e VC-A . . . . .	51
Figura 17 –Geometria otimizada das espécies VC-AD, VC-M, VC-RV e VC-P . . . . .	52
Figura 18 –Perfil PES do mecanismo de ROMP do NBE <i>anti</i> catalisada pelo complexo VC . . . . .	54
Figura 19 –Geometria otimizada das espécies VC-ADa, VC-Ma e VC-Pa . . . . .	55
Figura 20 –Mecanismo de reação de ciclopropanação do NBE <i>via</i> eliminação redutiva catalisada pelo complexo VC . . . . .	56
Figura 21 –Perfil PES do mecanismo de ciclopropanação do NBE <i>via</i> eliminação redutiva catalisada pelo complexo VC . . . . .	57
Figura 22 –Geometria otimizada das espécies VC-ER e VC-CP . . . . .	57
Figura 23 –Mecanismo de reação de ciclopropanação do NBE <i>via</i> transferência de carbeno catalisada pelo complexo VC . . . . .	58
Figura 24 –Perfil PES do mecanismo de ciclopropanação do NBE <i>anti via</i> transferência de carbeno catalisada pelo complexo VC . . . . .	59
Figura 25 –Geometria otimizada das espécies VC-ATa, VC-ISa e VC-CYCa . . . . .	59



Figura 26 –Isosuperfície da densidade de <i>spin</i> ( $S = 1$ ) das espécies VC-ATa, VC-ISa e VC-CPa . . . . .	60
Figura 27 –Perfil PES do mecanismo de ciclopropanação do NBE <i>syn via</i> transferência de carbeno catalisada pelo complexo VC . . . . .	61
Figura 28 –Geometria otimizada das espécies VC-AT, VC-IS e VC-CYC . . . . .	61
Figura 29 –Geometria otimizada do complexo VCC . . . . .	64
Figura 30 –Perfil PES do mecanismo de ROMP do NBE catalisada pelo complexo VCC . . . . .	65
Figura 31 –Geometria otimizada das espécies VCC-A, VCC-AD, VCC-M, VCC-RV e VCC-P . . . . .	65
Figura 32 –Perfil PES do mecanismo de ciclopropanação do NBE <i>via</i> eliminação redutiva catalisada pelo complexo VCC . . . . .	67
Figura 33 –Geometria otimizada das espécies VCC-ER e VCC-CP . . . . .	67
Figura 34 –Perfil PES do mecanismo de ciclopropanação do NBE <i>via</i> transferência de carbeno catalisada pelo complexo VCC . . . . .	68
Figura 35 –Geometria otimizada das espécies VCC-AT VCC-IS e VCC-CYC . . . . .	69
Figura 36 –Mecanismo de reação de metátese cruzada do estireno catalisada pelo complexo VC . . . . .	70
Figura 37 –Perfil PES do mecanismo de CM do STY <i>cis</i> catalisada pelo complexo VC . . . . .	70
Figura 38 –Geometria otimizada das espécies VCMC-AD, VCMC-M, VCMC-RV e VCMC-P . . . . .	71
Figura 39 –Perfil PES do mecanismo de CM do STY <i>trans</i> catalisada pelo complexo VC . . . . .	72
Figura 40 –Geometria otimizada das espécies VCMC-ADa, VCMC-Ma, VCMC-RVa e VCMC-Pa . . . . .	72
Figura 41 –Perfil PES do mecanismo de ciclopropanação do STY <i>via</i> eliminação redutiva catalisada pelo complexo VC . . . . .	73
Figura 42 –Geometria otimizada das espécies VCMC-ER e VCMC-CP . . . . .	74
Figura 43 –Perfil PES do mecanismo de ciclopropanação do STY <i>via</i> transferência de carbeno catalisada pelo complexo VC . . . . .	75
Figura 44 –Geometria otimizada das espécies VCMC-AT, VCMC-IS e VCMC-CYC . . . . .	75
Figura 45 –Diagrama da distribuição dos orbitais d na geometria VC-A $S = 0$ . . . . .	76
Figura 46 –Orbitais moleculares da espécie ativa VC-A $S = 0$ . . . . .	77
Figura 47 –Geometria otimizada do complexo MoC . . . . .	79
Figura 48 –Perfil PES do mecanismo de ROMP do NBD catalisada pelo complexo MoC . . . . .	79

Figura 49 –Geometria otimizada das espécies MoC-AD, MoC-M, MoC-RV e  
MoC-P . . . . . 80

# Lista de tabelas

Tabela 1 – Comprimentos e ângulos de ligação do complexo VC e de complexos análogos experimentais . . . . .	49
Tabela 2 – Principais orbitais atômicos contribuintes na composição dos orbitais moleculares d desocupados do complexo ativo VC-A $S = 0$ .	78

# Lista de abreviaturas e siglas

CM	<i>Cross Metathesis</i> (Metátese Cruzada)
RCM	<i>Ring-Closing Metathesis</i> (Metátese com Fechamento de Anel)
ROM	<i>Ring-Opening Metathesis</i> (Metátese com Abertura de Anel)
ROMP	<i>Ring-Opening Metathesis Polymerization</i> (Polimerização por Metátese com Abertura de Anel)
ADMET	<i>Acyclic Diene Metathesis</i> (Metátese de Dienos Acíclicos)
SHOP	<i>Shell Higher Olefins Process</i> (Processo Shell para olefinas superiores)
NHC	Carbeno N-Heterocíclico
NBE	Norboneno
NBD	Norbonodieno
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
LCAO	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i> (Combinação Linear de Orbitais Atômicos)
STO	<i>Slater Type Orbitals</i> (Orbitais do Tipo Slater)
GTO	<i>Gaussian Type Orbitals</i> (Orbitais do Tipo Gaussiana)
DZ	<i>Double-Zeta</i>
TZ	<i>Triple-Zeta</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Teoria do Funcional de Densidade)
LDA	<i>Local Density Approximation</i> (Aproximação de Densidade Local)
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
LYP	Funcional de Correlação de Lee, Yang e Parr
PES	<i>Potential Energy Surfaces</i> (Superfície de Energia Potencial)
PCM	<i>Polarizable Continuum Model</i> (Modelo Contínuo Polarizável)
CER	Ciclopropanação <i>via</i> Eliminação Redutiva

CTC	Ciclopropanação <i>via</i> Transferência de Carbeno
STY	Estireno
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular Ocupado Mais Alto)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular Não Ocupado Mais Baixo)

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>14</b>
1.1	Metátese de olefinas	14
1.1.1	Aplicações da metátese de olefinas	14
1.1.2	Tipos de metátese	15
1.1.3	Mecanismo de reação	17
1.1.4	Catalisadores usados na metátese de olefinas	19
1.1.4.1	Metal-carbeno	19
1.1.4.2	Catalisadores bem definidos	21
1.1.5	Vias de desativação	23
1.2	Nova química organometálica	24
1.2.1	Vanádio	25
1.2.2	Complexos de vanádio e polimerização	26
1.2.2.1	Complexos de Nomura	27
1.3	Objetivo	30
<b>2</b>	<b>Fundamentação teórica</b>	<b>32</b>
2.1	Equação de Schrödinger	32
2.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	32
2.1.2	Princípio variacional	33
2.1.3	Método Hartree-Fock	34
2.1.4	Conjunto de base	35
2.2	Teoria do Funcional de Densidade	37
2.2.1	Teorema de Hohenberg-Kohn	38
2.2.2	Método de Kohn-Sham	38
2.2.3	Funcionais de Troca e Correlação	40
2.2.4	Correção de Dispersões	42
2.3	Superfície de Energia Potencial	42
2.4	Propriedades Termodinâmicas	43
<b>3</b>	<b>Detalhes Computacionais</b>	<b>45</b>
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>47</b>
4.1	Modelagem computacional do complexo VC	48
4.2	Reatividade do complexo VC na catálise da ROMP do NBE	50
4.3	Reações de Desativação	55
4.3.1	Ciclopropanação <i>via</i> eliminação redutiva	55

---

4.3.2	Ciclopropanação <i>via</i> transferência de carbeno . . . . .	58
4.4	Influência do substituinte alquilideno . . . . .	63
4.5	Reatividade do complexo VC na catálise da metátese cruzada do estireno . . . . .	69
4.6	Contribuição do estado de <i>spin</i> singleto para a estabilidade do complexo VC . . . . .	76
4.7	Complexo [V]-carbeno <i>vs</i> [Mo]-carbeno . . . . .	78
<b>5</b>	<b>Conclusão</b> . . . . .	<b>82</b>
	<b>Referências</b> . . . . .	<b>84</b>

# 1 Introdução

## 1.1 Metátese de olefinas

A palavra metátese tem origem grega, sendo derivada das palavras *meta* (troca) e *tithemi* (lugar). Os dicionários de língua portuguesa apresentam a palavra metátese como sendo a troca de posição de fonemas ou sílabas de uma mesma palavra dando origem a uma nova (ex: casa, saca). Na química, a metátese se refere a reações de mudança entre ligações covalentes de dois alcenos (olefinas) ou entre um alceno e um alcino (MATOS et al., 2007) (FREDERICO; BROCKSON; BROCKSON, 2005) (LIMA, 2011) (MARQUES, 2013) (FONSECA, 2016).

A reação de metátese de olefinas consiste na reorganização da estrutura carbônica de um alceno na presença de um complexo metal-carbeno, o qual possibilita a quebra e rearranjo de ligações insaturadas carbono-carbono dando origem a uma nova estrutura olefínica (Figura 1) (MATOS et al., 2007) (FREDERICO; BROCKSON; BROCKSON, 2005) (LIMA, 2011) (MARQUES, 2013). A metátese de olefinas é aplicada em diversas áreas do setor industrial, em que seu estudo ocorre principalmente na área petroquímica, síntese de polímeros, oleoquímicos e produtos químicos específicos (MOL, 2004).

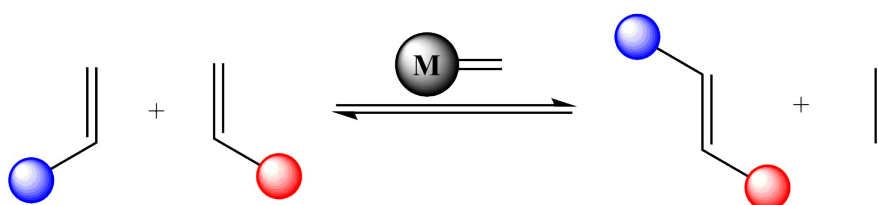


Figura 1 – Mecanismo geral para reação de metátese de olefinas.

### 1.1.1 Aplicações da metátese de olefinas

Atualmente a reação de metátese de olefinas é encontrada em diversos processos industriais. Pode-se citar como exemplo, a aplicação dessa reação na produção de propeno, o qual pode ser obtido por meio do processo de triolefina de Phillips (originada na Phillips Petroleum Co., EUA), que é uma reação de metátese catalisada por  $WO_3/SiO_2$  para a conversão de eteno e 2-buteno em propeno. A triolefina de Phillips, apresenta-se como uma boa alternativa para o craqueamento da nafta, sendo o método ainda mais utilizado para a obtenção de propeno comercial (MOL, 2004).



Em 1968, nos laboratórios da Shell Development Company, foi criado o processo Shell para olefinas superiores (SHOP), o qual visa a produção de  $\alpha$ -olefinas lineares por meio de reações que envolvem oligomerização, hidroformilação linear, isomerização e a metátese de ligações insaturadas de olefinas desenvolvidas pela Royal Dutch Shell. É relatado que são produzidos mais de 1 milhão de toneladas de  $\alpha$ -olefinas por ano com o nome comercial Neodene®, evidenciando a importância desse processo industrial, já que seus produtos são destinados à criação de precursores de plastificantes e detergentes (MOL, 2004) (KEIM, 2013) (REUBEN; WITTCOFF, 1988).

A reação de metátese de olefinas, também tem importante participação na produção de polímeros (MOL, 2004). O Norsorex®, é o primeiro polímero fruto de uma reação de metátese de alcenos cíclicos. Este, é obtido por meio da metátese de abertura de anel do 2-norboneno catalisada por  $\text{RuCl}_3/\text{HCl}$  em butanol, dando origem a um polímero de alto peso molecular, utilizado na produção de um elastômero muito aplicado como amortecimento, barreira contra ruídos sonoros e na recuperação de derramamento de óleo (MOL, 2004) (OHM; VIAL, 1978).

Na área farmacêutica, a metátese de olefinas colabora para a síntese de grandes moléculas cíclicas. Pode-se citar como exemplo, o trabalho desenvolvido pelos pesquisadores da Boehringer Ingelheim, que aplicaram a reação de metátese na produção da molécula “BILN 2061 ZW”, a qual é um importante precursor de um fármaco anti-hepatite C (SÁ, 2018) (HOVEYDA; ZHUGRALIN, 2007).

### 1.1.2 Tipos de metátese

A metátese de olefinas é dividida em cinco tipos de reações que variam de acordo com o substrato, condições do sistema e tipo de catalisador utilizado. Essas são: metátese cruzada (CM), de fechamento de anel (RCM), de abertura de anel (ROM), polimerização por metátese de abertura de anel (ROMP) e metátese de dienos acíclicos (ADMET) (Figura 2) (HOVEYDA; ZHUGRALIN, 2007) (FONSECA, 2016).

A CM se caracteriza como sendo a mais simples dentre as reações citadas e por ser aplicada na síntese orgânica de alcenos funcionalizados (FONSECA, 2016). Nesse tipo de reação, ocorre o rearranjo das ligações insaturadas entre dois alcenos acíclicos formando duas novas olefinas. Se as olefinas reagentes forem iguais, esse processo pode ser denominado como “auto-metátese”. O produto dessa reação, apresenta-se nas conformações *E* e *Z*, porém, através do controle termodinâmico e uso de catalisadores tradicionais, o isômero *E* é favorecido devido sua maior estabilidade (SÁ, 2018) (HERBERT et al., 2015). Teoricamente, todos os tipos de metátese são reações reversíveis, dessa forma é desejável que a reação ocorra em condições

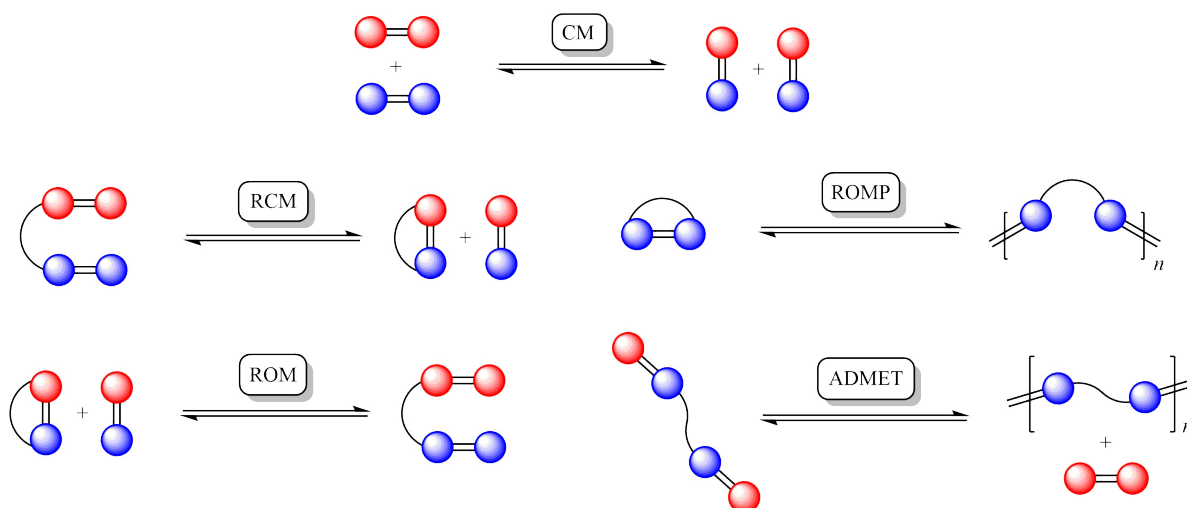


Figura 2 – Tipos de reação de metátese de olefinas.

que impossibilitem a sua regressão, impedindo a formação de estruturas indesejáveis. No caso da CM, o produto a ser evitado frequentemente, é o eteno na fase gasosa, caso os reagentes iniciais sejam olefinas terminais (HOVEYDA; ZHUGRALIN, 2007).

O segundo tipo de metátese é a RCM, a qual consiste em uma reação intramolecular, ou seja, o processo de transposição das ligações insaturadas ocorrerá entre os alcenos terminais de uma mesma molécula, resultando em uma estrutura molecular cíclica e uma olefina de menor tamanho. Uma vez que os subprodutos da reação são voláteis, o equilíbrio da reação estará sempre tendendo na direção dos produtos, tornando esse processo essencialmente irreversível. A RCM é uma das metáteses mais amplamente utilizadas na indústria farmacêutica, atuando na integração de macromoléculas cíclicas (HOVEYDA; ZHUGRALIN, 2007) (VOUGI-OUKALAKIS; GRUBBS, 2009).

A ROM é a reação na qual ocorre o rompimento da ligação insaturada de uma olefina cíclica ao reagí-la com uma olefina linear, produzindo assim um dieno acíclico. Uma vez que essa modificação nas ligações insaturadas está diretamente associada ao alívio da tensão anelar da molécula cíclica, é previsto que a reação no sentido inverso seja desfavorável, tornando assim a ROM um processo muito eficiente (HOVEYDA; ZHUGRALIN, 2007). A ROM pode ser aplicada na produção de cadeias poliméricas insaturadas, que são de grande interesse no setor industrial, esse processo é denominado polimerização via metátese por abertura de anel (ROMP) (HOVEYDA; ZHUGRALIN, 2007) (SÁ, 2018) (FONSECA, 2016). A ROMP é uma técnica promissora, uma vez que tem a capacidade de gerar polímeros e copolímeros com estruturas lineares, favorecendo a funcionalização das cadeias laterais e das extremidades da estrutura. Na indústria, a ROMP possibilita a ob-

tenção de macromoléculas com ótimas propriedades biológicas, eletrônicas e mecânicas (CHEN; ABDELLATIF; NOMURA, 2018) (MARQUES, 2013) (BIELAWSKI; GRUBBS, 2007).

Por fim, a ADMET é a reação intermolecular de policondensação de uma di-olefina, em que há a formação de polímeros ou oligômeros. As macromoléculas obtidas pela técnica ADMET, são facilmente funcionalizáveis e possuem propriedades únicas, sendo assim, esta recebeu grande destaque na indústria por possibilitar a obtenção de materiais que são inacessíveis por outros métodos sintéticos (SÁ, 2018) (SILVA et al., 2017).

### 1.1.3 Mecanismo de reação

Durante a década de 60, a metátese de olefinas foi alvo de uma ampla investigação científica e já mostrava grande participação em processos industriais. Contudo, esses estudos ainda careciam de um mecanismo claro que pudesse esclarecer qual era a principal engrenagem que possibilitava a existência dessa reação. O primeiro desafio para o estabelecimento de um mecanismo conciso, baseou-se em entender se este ocorria por meio da troca de grupos alquilideno ou pela troca de grupos alquila (BAIBICH; GREGORIO, 1993).

No final dos anos 60, Calderon e colaboradores (CALDERON et al., 1968) realizaram experimentos que o levaram a conclusão de que a reação ocorria via clivagem e formação de novas ligações duplas entre as olefinas, descartando assim a hipótese de troca entre grupos alquila (FREDERICO; BROCKSOM; BROCKSOM, 2005) (CLARK; COOK, 1969). Baseado em estudos realizados por Mol (MOL; MOULIJN; BOELHOUWER, 1968), Clark e Cook realizaram investigações com propano radiomarcado com  $^{14}\text{C}$  e obtiveram conclusões semelhantes às de Calderon (FREDERICO; BROCKSOM; BROCKSOM, 2005) (CLARK; COOK, 1969). Na época, esses resultados alinharam-se às hipóteses estabelecidas por Bradshaw e colaboradores (BRADSHAW; HOWMAN; TURNER, 1967), que a partir do estudo da auto-metátese do 1-buteno catalisada por cobalto-molibdênio-alumina, observaram a influência de um intermediário formado pelo alinhamento de duas olefinas, esse foi chamado de intermediário “quasi-ciclobutano”.

Em 1971, o pesquisador Yves Chauvin e seu estudante Jean-Louis Hérisson (HÉRISSON; CHAUVIN, 1971), sugeriram que o mecanismo de metátese ocorreria pela transferência de grupos alquilideno, no qual a reação seria iniciada pela formação de um complexo metal-carbeno. O mecanismo proposto por Chauvin (Figura 3), compõe 4 etapas características. O esclarecimento do mecanismo mostrou que para a reação ser iniciada, é necessária a presença de uma espécie catalisadora ativa de metal-carbeno, a qual é responsável por reagir com um alceno formando o

intermediário conhecido como metalociclobutano (etapa 1). Posteriormente, ocorre o rearranjo das ligações existentes no intermediário metalociclobutano, havendo a formação de duas novas ligações  $\pi$  e, conseqüentemente, dando origem a uma nova olefina e um novo metal-carbeno (etapa 2). O novo metal-carbeno reagirá com outra olefina, presente no meio reacional formando novamente o intermediário metalociclobutano (etapa 3), que por fim, irá dar origem a uma nova olefina e reestabelecerá o metal-carbeno inicial (etapa 4), fechando o ciclo e dando início novamente a um novo (HÉRISSON; CHAUVIN, 1971) (FREDERICO; BROCKSON; BROCKSON, 2005) (ASTRUC, 2005) (LIMA, 2011).

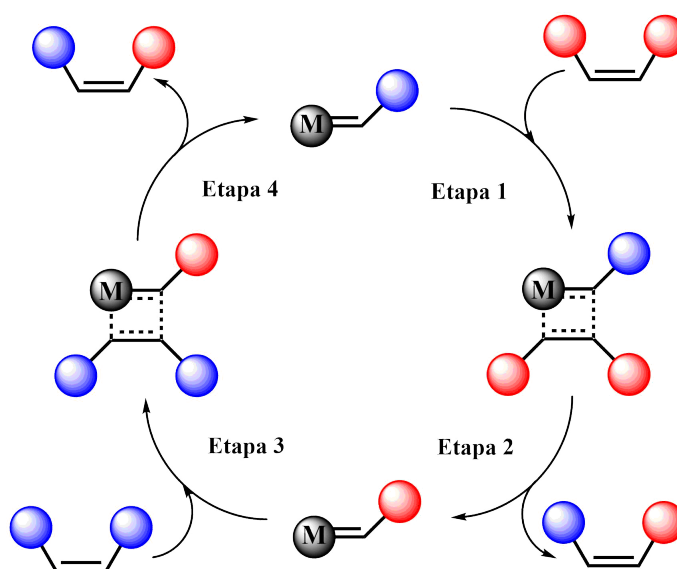


Figura 3 – Mecanismo de Chauvin para a metátese de olefinas.

A primeira etapa, caracterizada pela formação do intermediário metalociclobutano, é uma reação [2+2] de cicloadição, enquanto a segunda etapa, em que ocorre o rompimento do intermediário em uma nova olefina, é uma reação [2+2] de cicloreversão (ADLHART; CHEN, 2004). Essas duas etapas são a chave para o sucesso do mecanismo descrito por Chauvin e constituem as principais barreiras energéticas da reação de metátese. A cicloadição não ocorre pela interação direta entre duas olefinas, uma vez que o estado de simetria dos orbitais torna a energia de ativação muito elevada para esse processo. Contudo, a interação das olefinas com os orbitais  $d$  do metal-carbeno, propicia a quebra de simetria existente, possibilitando que a reação de metátese ocorra (SÁ, 2018) (WOODWARD; HOFFMANN, 1965) (BERNARDI; BOTTONI; MISCIONE, 2003).

Em 1976, Katz e colaboradores (MCGINNIS; KATZ; HURWITZ, 1976) confirmaram o mecanismo apresentado por Chauvin, como sendo aquele que melhor descreve a reação de metátese de olefinas. Nos trabalhos desenvolvidos por Katz, buscou-se isolar um complexo de metal-carbeno e aplicá-lo como agente inicializa-

dor da reação de metátese. O resultado desse estudo foi o isolamento do complexo metal-carbeno de tungstênio (KATZ; MCGINNIS, 1975), o qual apresentou a capacidade de iniciar a metátese de várias olefinas lineares e substituídas, assim como a polimerização de olefinas cíclicas (KATZ; LEE; ACTON, 1976) (FREDERICO; BROCKSON; BROCKSON, 2005).

Atualmente, o mecanismo proposto por Chauvin, é reconhecido por ser o primeiro a demonstrar corretamente o funcionamento da reação de metátese de olefinas e a importância do complexo metal-carbeno como agente catalisador. O entendimento da natureza dessa reação, possibilitou o desenvolvimento de novos catalisadores que proporcionam diferentes tipos de aplicações.

#### 1.1.4 Catalisadores usados na metátese de olefinas

Desde o descobrimento da reação de metátese de olefinas em meados da década de 50 até o início da década de 80, foram estudados e aplicados processos de metátese usando exclusivamente sistemas catalíticos homogêneos e heterogêneos, compostos por sais de metais de transição combinados à agentes alquilantes ou depositados em suportes sólidos. Dentre os exemplos mais conhecidos desses catalisadores, destacam-se os sistemas compostos por  $WCl_6/Bu_4Sn$ ,  $WOCl_4/EtAlCl_2$ ,  $MoO_3/SiO_2$ , e  $Re_2O_7/Al_2O_3$ . Os sistemas catalíticos citados, apresentam baixo valor comercial, são de fácil aplicação e, atualmente, ainda são empregados em diversos processos industriais. Contudo, esses catalisadores apresentam grandes limitações devido a necessidade da presença de um ácido forte de Lewis, os tornando incompatíveis com a maioria dos grupos funcionais, além de seus sistemas produzirem poucas espécies ativas, dificultando o início e controle da reação de metátese (TRNKA; GRUBBS, 2001) (SÁ, 2018).

Com o advento do mecanismo proposto por Chauvin e a consolidação de suas ideias por meio dos estudos realizados por Katz, ficou claro a importância da espécie metal-carbeno para o início e propagação da reação de metátese. Diante disso, a partir do início da década de 1980, os esforços foram concentrados na exploração de novos catalisadores que possuíam em sua estrutura o metal-carbeno, o que motivou também, estudos mais aprofundados sobre o design e atividade desses complexos (TRNKA; GRUBBS, 2001) (ROUHI, 2002).

##### 1.1.4.1 Metal-carbeno

O carbeno livre ( $CH_2$ ) é uma espécie que apresenta dois estados de *spin*, sendo esses o estado de *spin* singleto, no qual os elétrons não ligantes encontram-se emparelhados em um orbital  $sp^2$ , e o estado de *spin* tripleto, em que cada elétron está respectivamente no orbital  $sp^2$  e p. A espécie carbeno em seu estado livre

(metileno) é muito instável, o que favorece uma forte ligação do mesmo a átomos de metais de transição (CRABTREE, 2009).

Os principais tipos de metal-carbênio ( $L_nM=CR_2$ ), são: o de Fischer e o de Schrock (Figura 4). O metal-carbênio do tipo Fischer, apresenta metais de transição de baixo estado de oxidação com fortes ligantes  $\pi$ -receptores. No  $C_\alpha$  do carbênio, encontram-se grupos  $\pi$ -doadores estabilizadores. No carbênio de Fischer, o grupo  $CR_2$  apresenta-se no estado de *spin* singleto e atua como um doador de elétrons na ligação  $M=C$ , a partir dessa doação, é gerado uma carga parcial positiva no  $C_\alpha$ , tornando-o eletrofílico (CRABTREE, 2009) (OCCHIPINTI; JENSEN, 2011). O primeiro complexo de carbênio foi sintetizado por Fischer em 1964 (FISCHER; MASBÖL, 1964), a partir do tratamento de  $W(CO)_6$  com  $LiC_6H_5$  em etér sob nitrogênio, dando origem ao complexo  $W(CO)_5(COCH_3)(CH_3)$  (Figura 4). O desempenho desse composto como agente catalisador de algumas reações de metátese, auxiliou Chauvin no entendimento e construção do seu mecanismo.

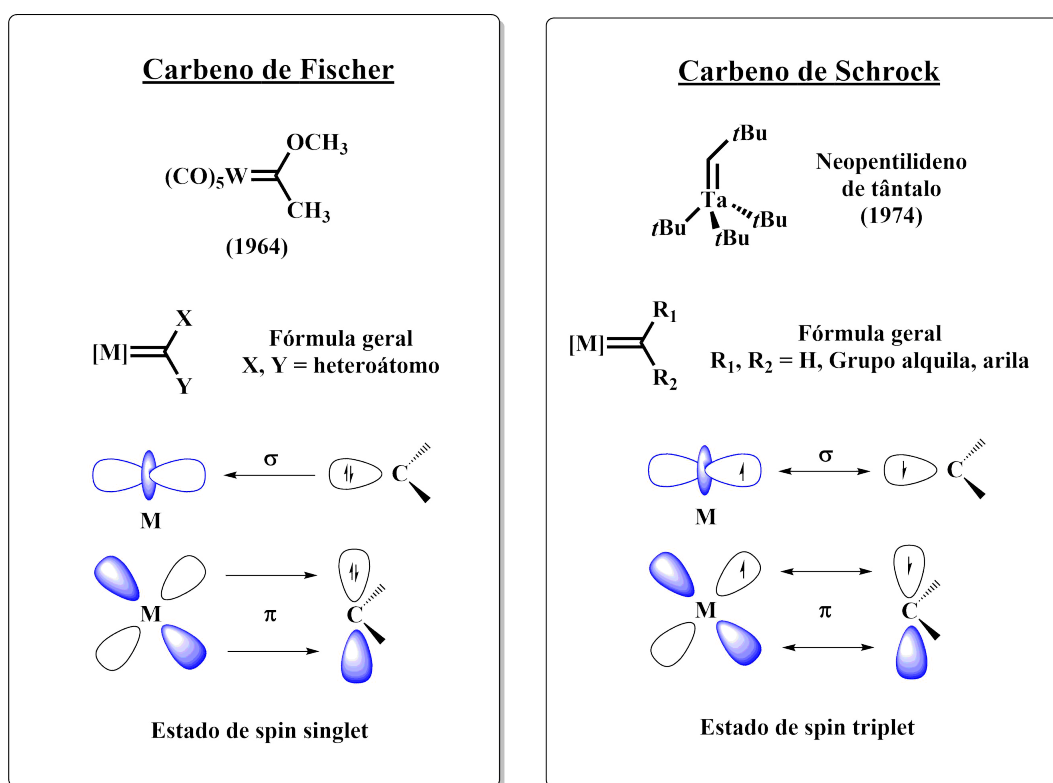


Figura 4 – Tipos de metal-carbênio. Adaptado de (SÁ, 2018).

Até 1974, a maioria dos complexos de metal-carbênio possuíam heteroátomos como substituintes. Schrock foi responsável por isolar as primeiras estruturas metal-carbênio não estabilizadas, tendo como substituintes átomos de hidrogênio ou grupos alquil. Como exemplo, pode ser citado o complexo de neopentilideno de tântalo (Figura 4) (SCHROCK, 1974). Os carbenos de Schrock possuem também como características a presença de metais de transição com alto estado de oxidação

e com ligantes  $\pi$ -doadores. Além disso, o grupo  $\text{CR}_2$  apresenta uma configuração de *spin* tripleto, fazendo com que a ligação dupla  $\text{M}=\text{CR}_2$  tenha caráter covalente e seja polarizada em direção ao carbeno, dessa forma o  $\text{C}_\alpha$  torna-se nucleofílico (CRABTREE, 2009).

Em suma, os carbenos de Fischer e Schrock, se diferenciam principalmente quanto ao estado de *spin* presente na ligação  $\text{M}=\text{CR}_2$ , que é influenciada pela presença ou ausência de grupos estabilizadores ligados ao  $\text{C}_\alpha$  (CRABTREE, 2009). Além desses dois tipos de metal-carbeno, vale a pena ser citado o surgimento de uma nova classe, a qual o metal-carbeno tem como característica principal um caráter radicalar. Esse tipo de metal-carbeno radicalar, é formado devido a redução do centro metálico durante a geração do  $\text{M}=\text{CR}_2$ , dando origem a um metal de transição com estado de *spin open-shell* (LU et al., 2011) (RUSSELL et al., 2014).

#### 1.1.4.2 Catalisadores bem definidos

Diante do esclarecimento da importância do metal-carbeno para a reação de metátese de olefinas, feito por Chauvin, de 1980 à 1990 foram desenvolvidos sistemas catalíticos envolvendo espécies metal-carbeno, as quais consolidaram o que é hoje conhecido como catalisadores bem definidos. Entende-se como "bem definidos", os sistemas catalíticos isoláveis, caracterizáveis e de espécies propagadas em reação bem conhecidas, além disso esses catalisadores são famosos por oferecerem alta atividade e seletividade, justificando sua ampla comercialização até os dias de hoje. Esses se dividem em duas principais famílias: catalisadores do tipo Schrock, que são compostos por complexos de metais  $d^0$  (Ta, Mo, W, Re) com alto estado de oxidação em conjunto com ligantes que influenciam no aumento da eletrofilicidade do metal, e os catalisadores do tipo Grubbs, os quais consistem em complexos de Ru com ligantes básicos que ajudam na formação de espécies ativas (LEDOUX, 2007) (SÁ, 2018).

Dentre os sistemas de catálise desenvolvidos por Schrock, o complexo de maior destaque foi o de molibdênio sintetizado em 1990 (Figura 5), devido a sua alta atividade que permite a reação tanto com olefinas externas como internas. Os complexos de W e Mo criados por Schrock, inicialmente seguiam a fórmula geral  $(\text{NAr})(\text{OR}')_2\text{M}=\text{CHR}$  (Figura 5), a partir desses, puderam ser realizados estudos direcionados a natureza da relação entre estrutura, reatividade e mecanismo, resultando em grupos de catalisadores capazes de exibir melhores taxas de ativação (LIMA, 2011). Além de serem eficientes para a metátese de olefinas terminais e internas, esses catalisadores também possibilitam a ROMP de monômeros levemente tencionados e a RCM de espécies contendo ésteres ou grupos pobres em elétrons (SÁ, 2018). Por outro lado, os complexos de Schrock, revelaram-se limitados a

condições experimentais pouco convenientes. Devido a alta oxofilicidade do centro metálico, esse tipo de complexo é sensível a oxigênio e umidade, além de ser suscetível a interações com grupos polares e facilmente sofrer influência de impurezas presentes no solvente. Dessa forma, substratos contendo grupos funcionais como álcoois ou aldeídos, interferem diretamente na atividade catalítica, uma vez que são competitivos em relação as olefinas, podendo se ligarem diretamente ao centro metálico, provocando a desativação do catalizador ou a sua decomposição (LIMA, 2011) (FREDERICO; BROCKSON; BROCKSON, 2005).

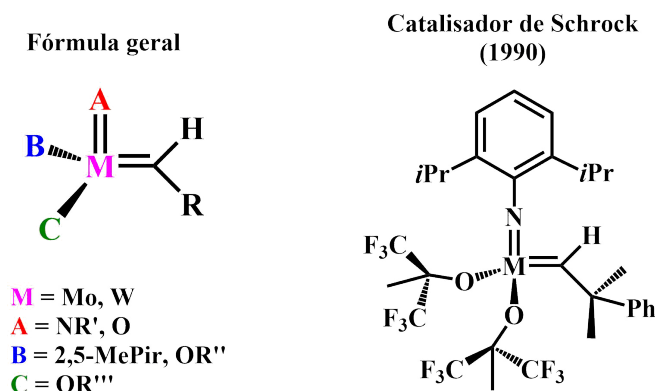


Figura 5 – Catalisador de Schrock.

Em 1992, Grubbs e seu grupo, proporcionaram um grande avanço na área da catálise organometálica, reportando a síntese do primeiro catalisador bem definido de rutênio-carbeno  $Cl_2Ru(=CH-CH=CPh_2)(PPh_2)_2$  (Figura 6), capaz de realizar a ROMP do norboneno (NGUYEN et al., 1992). Embora fosse eficaz na metátese de olefinas e tolerante a grupos funcionais, esse catalisador apresentava baixa atividade quando comparado aos complexos de molibdênio de Schrock. Após refinamentos na estrutura do catalisador em 1995, foi publicado a síntese de um novo complexo de fórmula  $Cl_2Ru(=CHPh)(PCy_3)_2$ , este apresentava maior atividade e hoje é conhecido como catalisador de Grubbs de 1ª geração (SCHWAB; GRUBBS; ZILLER, 1996). Esse complexo é pentacoordenado ( $16e^-$ ) e possui uma geometria piramidal quadrada distorcida, este fator torna difícil sua interação com alcenos. Diante disso, estudos mecanicistas demonstraram que a dissociação de um ligante  $PCH_3$  resulta em uma estrutura reativa ( $14e^-$ ) capaz de iniciar a reação de metátese de olefinas (SANFORD; LOVE; GRUBBS, 2001).

Em busca de proporcionar um aumento da atividade e seletividade do complexo de 1ª geração, em 1999 os grupos de Herrmann (ACKERMANN et al., 1999), Grubbs (SCHOLL et al., 1999) e Nolan (HUANG et al., 1999), estudaram a substituição de uma fosfina por um ligante de carbeno *N*-heterocíclico (NHC) (Figura 6). A inserção desse ligante, colaborou para um acréscimo de elétrons próximos ao centro metálico, uma vez que esse é um excelente doador  $\sigma$  e não apresenta a



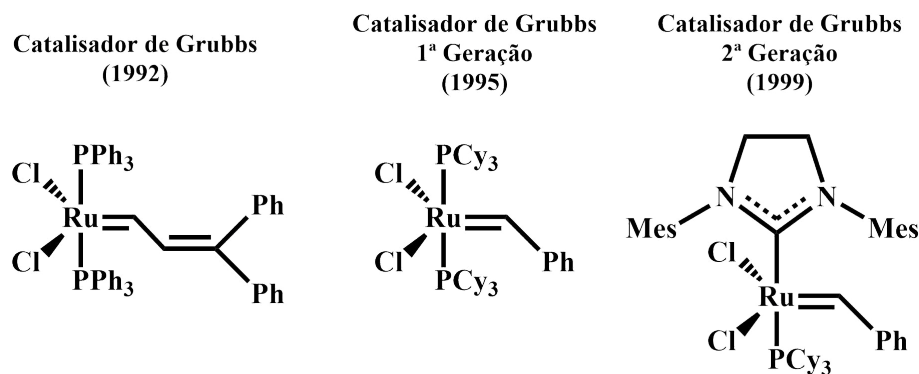


Figura 6 – Catalisadores de Grubbs.

capacidade de receber elétrons  $\pi$ . O novo complexo de rutênio, derivado desse aprimoramento estrutural, é hoje conhecido como catalisador de Grubbs de 2ª geração, esse é comercializado para a aplicação em várias reações de metátese de olefina do tipo RCM (LEDOUX, 2007) (SÁ, 2018).

### 1.1.5 Vias de desativação

Como enfatizado por Chauvin, a formação do intermediário metalociclobutano é fundamental para o sucesso da reação de metátese, dessa forma, qualquer alteração no mecanismo de reação estabelecido é o suficiente para desativar parcialmente ou completamente o processo de metátese. Neste contexto, um dos grandes desafios na área de metátese é a formação de complexos catalisadores eficientes que não sofram a influência de reações laterais, em que as mais recorrentes são: ciclopropanação, eliminação redutiva e  $\beta$ -eliminação (Figura 7) (SÁ, 2018) (FARRELL et al., 2020).

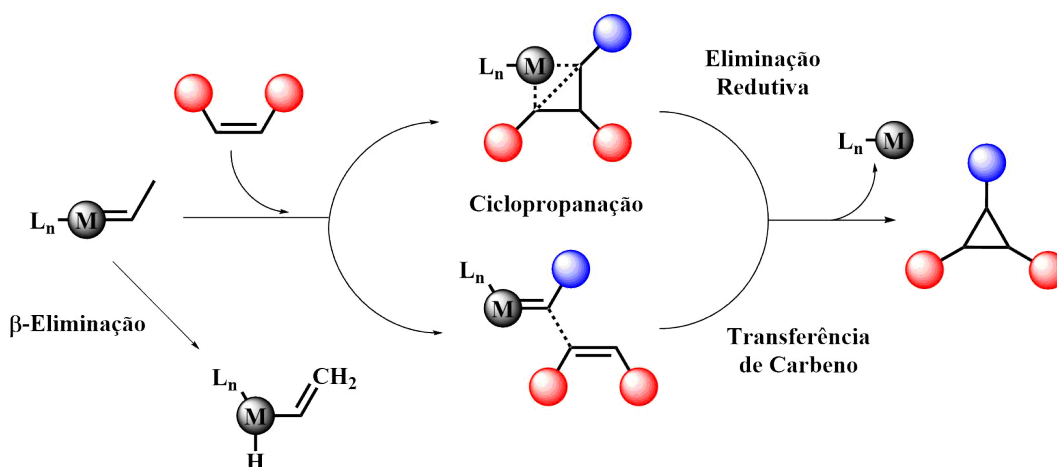


Figura 7 – Mecanismos de desativação da reação de metátese de olefinas.

Reações de ciclopropanação são um problema para o progresso do desenvolvimento de novos catalisadores, uma vez que complexos de metais da primeira

linha de transição são suscetíveis ao favorecimento dessa rota divergente. Esse fenômeno pode ocorrer devido a baixa energia existente entre a ligação metal-carbeno proporcionada por metais da primeira série de transição, fazendo com que a dissociação da ligação torne-se mais desejável que a formação do intermediário metalociclobutano. Outra explicação, consiste na natureza desses núcleos metálicos, já que para a primeira série de transição, os metais apresentam configuração de *spin* variadas, podendo se apresentar no estado singleto, tripleto, quinteto ou outros, proporcionando rotas alternativas energeticamente mais atraentes para o metal (SÁ *et al.*, 2016) (RUSSELL SARAH K., 2014). Dessa forma, muitos esforços tem se concentrado na busca por complexos os quais possuam ligantes capazes de estabelecer uma forte ligação metal-carbeno e que possam favorecer a reação de metátese em detrimento da ciclopropanação (YANG; TRUHLAR, 2018).

Outras vias de desativação são: a eliminação redutiva e a  $\beta$ -eliminação. No mecanismo de eliminação redutiva, o complexo metal-carbeno sofre uma decomposição devido a redução do centro metálico. Já na  $\beta$ -eliminação, ocorre o rearranjo da ligação C-H na posição  $\beta$  e formação de uma ligação M-H, fazendo com que haja a decomposição do complexo metal-carbeno devido a formação de uma nova ligação  $\pi$  C=C ao longo da cadeia do ligante (YANG; TRUHLAR, 2018) (JENNINGS; JOHNSON, 1994). Essas vias de desativação são menos discutidas na literatura quando comparadas à ciclopropanação, contudo, devem ser revisadas durante o planejamento de novos catalisadores para metátese de olefinas.

## 1.2 Nova química organometálica

A sustentabilidade é um tema de grande destaque na atualidade, problemas como impactos ecológicos derivados da extração de recursos naturais e descarte de resíduos químicos, tem motivado o desenvolvimento de novas práticas que aliem o progresso tecnológico e a preservação ambiental. A química organometálica, direcionou sua atenção ao desenvolvimento de catalisadores baseados em metais da segunda e terceira série de transição por quase 50 anos, uma vez que, complexos de Rh, Ir, Pd, Pt e Ru oferecem alta atividade, seletividade previsível, precursores sintéticos confiáveis e de fácil manipulação, tornando-os amplamente utilizados na área da síntese orgânica. Contudo, esses elementos apresentam diversas limitações e problemas associados a suas aplicações (CHIRIK, 2015). Os metais da segunda e terceira série de transição são materiais escassos. Isso aliado aos métodos custosos de extração, faz com que seus produtos finais apresentem valor de mercado bastante elevado, diante disso, esses metais são conhecidos como "metais preciosos". Embora haja meios para recuperação e reciclagem dos metais preciosos, as metodologias existentes são onerosas e não podem ser aplicadas para todos

os sistemas, como no caso da metátese de olefinas (HOLLAND, 2015) (SÁ, 2018). Além disso, deve-se ressaltar o potencial caráter tóxico apresentado por metais da segunda e terceira série de transição, o que restringe consideravelmente a utilização de catalisadores compostos por esses metais em aplicações farmacêuticas (SU; CAO; SHI, 2015) (BULLOCK, 2013). Porém, é importante enfatizar que a toxicidade não é uma propriedade geral presente em todos os metais da primeira, segunda ou terceira série de transição. O efeito tóxico induzido por um metal de transição depende de fatores intrínsecos e externos (estado de oxidação, ligantes, sistema biológico estudado, propriedades ambientais), portanto essa característica deve ser avaliada para cada tipo de composto organometálico no sistema biológico de interesse (EGOROVA; ANANIKOV, 2017).

As limitações agregadas à aplicação de complexos de metais preciosos, afetam principalmente o setor industrial, uma vez que dificultam a execução de processos químicos eficazes e baratos, retardando assim, o desenvolvimento tecnológico. Diante disso, nos últimos anos, os esforços em pesquisa foram direcionados para a obtenção de complexos de metais da primeira série de transição, a fim de explorar espécies alternativas capazes de competir ou substituir os catalisadores convencionais, tanto no contexto laboratorial como industrial. Metais como o Fe, V, Mn, Co e Ni, além de possuírem similaridades periódicas aos metais discutidos anteriormente, são muito abundantes, o ferro, por exemplo, representa 32% da crosta terrestre. Além disso, esses elementos possuem métodos de extração e purificação eficientes e com baixo custo energético, reduzindo assim, seu valor comercial. Outra vantagem é a biocompatibilidade associada a esses metais, o que justifica a presença desses em diversos processos biológicos, sistemas metabólicos, enzimas, vitaminas, dentre outros (HOLLAND, 2015) (SU; CAO; SHI, 2015).

### 1.2.1 Vanádio

O vanádio é um elemento metálico com número atômico  $Z=23$ . Na tabela periódica o vanádio está inserido na primeira série dos metais de transição, localizado no quarto período Grupo 5B (CARPIO et al., 2018). Segundo a literatura, o vanádio é o 5º metal de transição mais presente na crosta terrestre, apresentando uma concentração média de 135 mg/kg no solo. Por estar presente na litosfera, em rochas alcalinas e argilosas, depósitos aquáticos e na atmosfera, é considerado o 22º elemento mais abundante do planeta terra, representando 0,019% entre eles (CARPIO et al., 2018). São extensas as áreas de aplicação desse metal, estando presente na indústria siderúrgica, em compostos catalisadores, fertilizantes, pigmentos, baterias, dentre outros (IMTIAZ et al., 2015).

O vanádio é tóxico em grandes concentrações, contudo no corpo humano

ainda é encontrado uma concentração média de aproximadamente  $0,3 \mu\text{M}$  nos estados de oxidação +4 e +5 (PESSOA; ETCHEVERRY; GAMBINO, 2015). Ainda não se foi compreendido completamente os mecanismos de ação dos compostos de vanádio no organismo humano, contudo, é relatado que esses possuem efeitos variados na atividade de diversas enzimas, provocando a inibição ou ativação de ATPases, fosfatases, ribonucleases, fosfodiesterases, dentre outras. Devido essas características, tem havido cada vez mais interesse na aplicação de compostos de vanádio no desenvolvimento de novas drogas para aplicação medicinal (PESSOA; ETCHEVERRY; GAMBINO, 2015) (MCLAUCHLAN et al., 2010) (EVANGELOU, 2002) (SHECHTER; KARLISH, 1980).

### 1.2.2 Complexos de vanádio e polimerização

A aplicação de complexos de vanádio como catalisadores em reações de polimerização, tem sido estudada desde a década de 50 e ainda continua recebendo grande atenção em pesquisas da área de compostos organometálicos e poliméricos (WU; LI, 2011) (NATTA et al., 1955). Os catalisadores de vanádio apresentam atividade menor em relação a catalisadores baseados em metais do grupo 4, como o titânio e zircônio, contudo, devido sua capacidade de realizar diferentes tipos de copolimerização, mostra grande relevância em processos industriais na fabricação de borracha sintética e elastômeros (GAMBAROTTA, 2003) (KOTEN; HAGEN; BOERSMA, 2002).

A descoberta realizada por Karl Ziegler e Giulio Natta, referente à misturas de sais de metais de transição e compostos alquil-alumínio serem capazes de realizar a polimerização de olefinas, despertou ainda mais o interesse no desenvolvimento de novos catalisadores organometálicos baseados em metais de transição alternativos. Os catalisadores de Ziegler-Natta baseados em vanádio, hoje são bem estabelecidos e disseminados industrialmente, permitindo a síntese de polímeros de alto peso molecular em distribuições estreitas, obtenção de copolímeros de eteno/ $\alpha$ -olefinas ou ciclo-olefinas com alta incorporação de comonômeros, além da formação de polipropeno sindiotático (GAMBAROTTA, 2003) (KOTEN; HAGEN; BOERSMA, 2002).

O desafio encontrado na aplicação de catalisadores de vanádio de Ziegler-Natta, é sua desativação em temperaturas elevadas, em que há a redução das espécies de vanádio cataliticamente ativas em espécies de baixa valência, inviabilizando parcialmente ou completamente a continuidade do processo de polimerização. Uma forma de contornar esse problema, seria a reativação do centro metálico mudando o estado de oxidação desativado +2 para o estado ativado +3, através da adição de espécies cloradas como  $\text{CCl}_3\text{COOEt}$  ou hidrocarbonetos com cloro, que

auxiliam na manutenção do estado de oxidação do catalisador e conseqüentemente provoca a reativação da reação. Outra maneira, envolve a modificação dos ligantes auxiliares com o intuito de aumentar a estabilidade do complexo, amenizando ou impedindo a desativação do catalisador (WU; LI, 2011) (KOTEN; HAGEN; BOERSMA, 2002) (CHRISTMAN, 1972).

Diante da demonstração de Karl Ziegler, de que a polimerização de olefinas pode ser alcançada com a aplicação de outros metais de transição, deixou-se claro que a eficácia da reação, não depende unicamente da espécie metálica empregada. O sistema de ligantes em conjunto ao centro metálico, em condições adequadas, é o que determina o sucesso da reação de polimerização. Trabalhos como o de Redshaw (REDSHAW, 2010), seguem essa linha de raciocínio tendo foco na elucidação dos efeitos estrutura-atividade, em que ele demonstra a dinâmica catalítica de pré-catalisadores de vanádio na polimerização do etileno.

Gibson e colaboradores, foram os primeiros a obter um catalisador de vanádio eficiente para a polimerização de olefinas, o qual foi projetado seguindo a analogia isolobal, onde se substituiu o ligante ciclopentadienida presente em metallocenos do grupo 4, por um ligante de suporte monoaniônico combinado a um ligante imido dianiônico. O complexo  $CpV(N-2-MeC_6H_4)Cl_2$ , sintetizado por Gibson, mostrou boa atividade para a polimerização do etileno e posteriormente sofreu modificações a fim de prevenir mecanismos de desativação do catalisador (BRITOVSEK; GIBSON; WASS, 1999) (COLES et al., 1999) (BOLTON; MOUNTFORD, 2005).

Na literatura, há o relato da síntese de diversos complexos de vanádio, contudo, ainda não está completamente esclarecido como estes catalisadores operam dentro da reação. Diante disso, a aplicação dos complexos de vanádio como potenciais catalisadores, tem sido também explorada em outros tipos de reação, como a metátese de olefinas.

### 1.2.2.1 Complexos de Nomura

Uma outra abordagem para polimerização usando complexos de vanádio, é a ROMP catalisada por [V]-carbenos e, atualmente, uma série destes complexos estão sendo desenvolvidos (NOMURA; HOU, 2017b). Teuben e colaboradores, foram os primeiros a relatar a síntese de um complexo  $V^{III}$ -carbeno através da abstração do  $\alpha$ -hidrogênio de um precursor dialquil (HESSEN; MEETSMA; TEUBEN, 1989). O complexo  $CpV^{III}(=CHCMe_3)(dmpe)$  (Figura 8a) (HESSEN et al., 1993) sintetizado por Teuben, apresentou baixa atividade na catálise da ROMP do NBE. Em outra tentativa, foi preparado o complexo  $[CpV^V(=CHPh)(NAr)(PMe_3)]$  (Ar = 2,6-(CHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (Figura 8b) por transferência de carbeno da espécie  $Ph_3P=CHPh$  para um complexo de  $V^{III}$ , porém esse também falhou em catalisar a ROMP do

NBE (BUIJINK et al., 1994).

Outros tipos de complexos [V]-carbeno foram explorados pelo grupo de Mindiola, que em um de seus trabalhos, usou a abstração do  $\alpha$ -hidrogênio induzido pela oxidação da espécie  $(nacnac)V^{III}(CH_2^tBu)_2$  para sintetizar um novo complexo  $[(nacnac)V^{IV}(=CH^tBu)(THF)]+[BPh_4]$  (Figura 8c) (BASULI et al., 2004). Em outra abordagem, Mindiola e colaboradores trataram o complexo  $V^{III}(CH^tBu)_2(PNP)$  com  $\pi$ -ácidos ou oxidantes de dois elétrons para promover a abstração do  $\alpha$ -hidrogênio, formando o complexo  $(PNP)V^{III}(=CH^tBu)$ , o qual imediatamente sofre oxidação de dois elétrons produzindo uma série de complexos [V]-carbeno calcogenetos  $[(PNP)V^V(=CH^tBu)X](X = O, S, Se, Te)$  ((Figura 8d) (KILGORE et al., 2008) (KILGORE et al., 2009). Esses complexos também não apresentaram atividade para a catálise de reações de metátese.

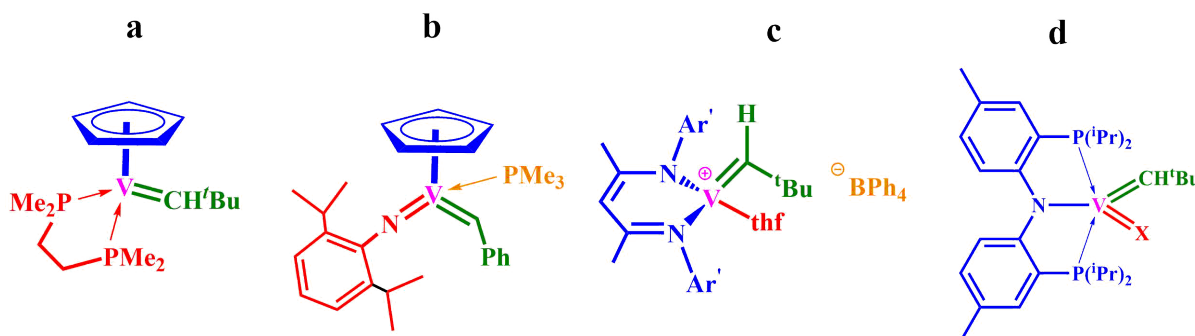


Figura 8 – Complexos de vanádio-carbeno incapazes de catalisar a reação de metátese de olefinas.

A síntese de uma série de complexos de  $V^V$  com ligantes arilimido e ari-loxo, foi relatado por Nomura e colaboradores. Dentre eles, o complexo  $VCl_2(N-2,6-Me_2C_6H_3)(O-2,6-iPr_2C_6H_3)$  (Figura 9a) apresentou atividade catalítica para a polimerização do etileno na presença de metilaluminoxano, produzindo espécies com alto peso molecular (NOMURA; SAGARA; IMANISHI, 2001). A partir desse complexo, foram preparadas espécies [V]-carbeno que apresentaram atividade moderada a reação de ROMP do NBE (NOMURA et al., 2007). Foi observado que a polimerização conduzida em benzeno na presença de  $MeMgBr/PMe_3$  e a inclusão de ligantes doadores aniônicos às espécies [V]-carbeno, colaboraram para um aumento da atividade (ROMP) e estabilidade térmica do sistema (NOMURA et al., 2007).

Em 2005, Nomura conduziu a reação de  $V(NAr)(CH_2SiMe_3)_2(N=C^tBu_2)$  com  $PMe_3$  para produzir uma mistura de isômeros *syn/anti* do complexo  $V(CHSiMe_3)(N-2,6-Me_2C_6H_3)(N=C^tBu_2)(PMe_3)$  (Figura 9b) (YAMADA; FUJIKI; NOMURA, 2005) (NOMURA; ZHANG, 2010). Esse complexo foi o primeiro exemplo de catalisador  $V^V$ -carbeno ativo para catálise da reação de ROMP do NBE sem a necessidade de um cocatalisador. A elevada estabilidade térmica desse complexo, promoveu um

aumento da atividade catalítica em altas temperaturas (80 °C), essa também demonstrou ser maior em comparação a atividade do complexo  $\text{Ru}(\text{CHPh})\text{Cl}_2(\text{PCy})_2$  sobre as mesmas condições (NOMURA; ZHANG, 2011). Espécies análogas cataliticamente ativas para a reação de ROMP, foram sintetizadas a partir desse complexo como modelo inicial, onde as modificações se concentraram na variação de ligantes doadores aniônicos, mantendo-se apenas os grupos arilimido e alquilideno (NOMURA et al., 2008).

Nomura também produziu uma série de complexos [V]-carbeno com ligantes alcóxido e fenóxido (NOMURA et al., 2012) (HOU; NOMURA, 2015) (HOU; NOMURA, 2016), os quais apresentavam dois grupos  $\text{PMe}_3$  coordenados ao centro metálico. Análises por RMN, sugerem que esses grupos estavam em um estado de equilíbrio entre coordenação e dissociação em solução (NOMURA; HOU, 2017b). O destaque desses estudos foi o complexo  $\text{V}(\text{CHSiMe}_3)(\text{N-2,6-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{OC}(\text{CF}_3)_3](\text{PMe}_3)_2$  (Figura 9c), que apresentou elevada atividade para a ROMP do NBE e derivados (HOU; NOMURA, 2016) (CHEN; ABDELLATIF; NOMURA, 2018). O diferencial alcançado por essa espécie e seus análogos é a elevada estereosseletividade *cis* (98%) em altas temperaturas (80°C), o que é positivo já que é muito limitado o número de catalisadores *cis*-específicos de rutênio e molibdênio que operam nessas condições (NOMURA; HOU, 2017b) (CHEN; ABDELLATIF; NOMURA, 2018). O complexo apresenta alta atividade e estabilidade em uma ampla faixa de temperaturas que se estende de 50°C à 100°C, diante disso, esse foi classificado como um catalisador termicamente robusto. As consequências positivas dessa capacidade térmica é referente a possibilidade de realizar processos mais eficientes de polimerização, uma vez que altas temperaturas aumenta a viscosidade da mistura melhorando o transporte de massa da reação (NOMURA; HOU, 2017b). A atividade apresentada por esse sistema é bastante elevada, isso pode ser atribuído ao aumento da ativação da espécie carbeno por meio da introdução de um alcóxido retirador de elétrons. Além disso, foi observado a elevação da atividade catalítica a medida que se adicionava  $\text{PMe}_3$  na reação em temperaturas superiores a 80°C, sugerindo que o aumento de  $\text{PMe}_3$  no sistema estabilizaria as espécies ativas (NOMURA; HOU, 2017a) (CHEN; ABDELLATIF; NOMURA, 2018) (NOMURA; HOU, 2017b).

A potencial aplicação do complexo de [V]-carbeno de Nomura em outros tipos de reações de metátese de olefinas está sendo explorada. Trabalhos realizados por Farrell e colaboradores (FARRELL, 2019) (FARRELL et al., 2020) avaliam o uso do complexo [V]-carbeno como catalisador da reação de CM de olefinas terminais. Nesses estudos, observou-se a desativação da reação de CM devido a decomposição do intermediário metalociclobutano por  $\beta$ -eliminação do hidrôgênio. Recentemente, Belov e colaboradores divulgaram o primeiro exemplo de catálise bem sucedida

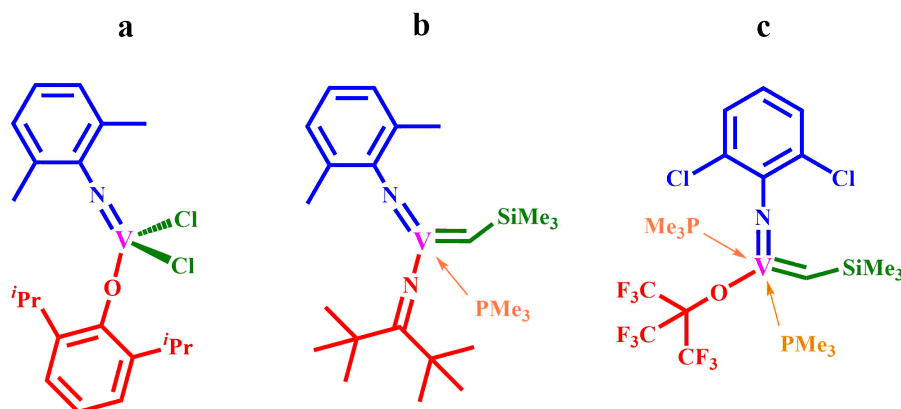


Figura 9 – Catalisadores de Nomura para metátese de olefinas.

da reação de RCM utilizando um complexo [V]-carbeno com ligante clorado (BELOV et al., 2021) (BELOV; TEJEDA; BUKHRYAKOV, 2021). Foi identificado que o mecanismo de RCM, também pode sofrer desativação do intermediário metalociclobutano por  $\beta$ -eliminação do hidrogênio, resultando a produção de gás etileno no sistema. Diante disso, podemos observar que a aplicação de catalisadores de [V]-carbeno em outras reações de metátese ainda possui algumas limitações, as quais devem ser melhor exploradas para o futuro *design* de catalisadores cada vez mais eficazes.

### 1.3 Objetivo

Diante do sucesso alcançado pelos trabalhos realizados por Nomura, na síntese de um complexo [V]-carbeno capaz de catalisar a reação de metátese de olefinas, é de fundamental importância a investigação dos fatores que podem ter favorecido este feito. Dessa forma, este trabalho busca elucidar por meio de uma investigação teórica, o funcionamento e desempenho do complexo  $\text{V}(\text{CHSiMe}_3)(\text{NPh})[\text{OC}(\text{CF}_3)_3](\text{PMe}_3)_2$  (Figura 10) na catálise da reação de metátese por abertura de anel do norboneno.

Neste estudo, aplicou-se uma série de metodologias da química computacional para avaliar a reatividade do complexo [V]-carbeno em reações de metátese em diferentes estados de *spin* eletrônico. Também buscou-se analisar o efeito do substituinte alquilideno na estabilidade do complexo [V]-carbeno, além de explorar a influência de reações laterais na possível desativação do processo de metátese.

Vale ressaltar a importância desse trabalho, uma vez que visa proporcionar uma investigação sobre os mecanismos de reação envolvendo complexos de vanádio, os quais possuem um número muito limitado na literatura. Além disso, buscamos oferecer informações que possam auxiliar no *design* de novos complexos



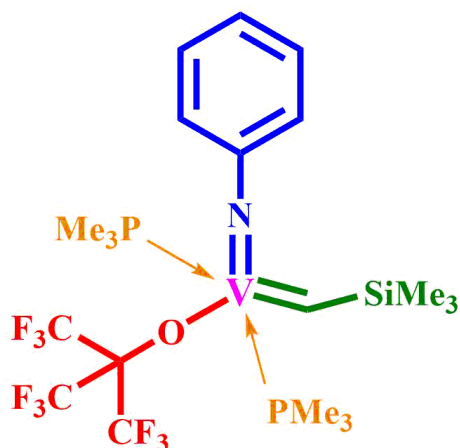


Figura 10 – Complexo (Arilimido) $V^V$ -Alquilideno de Nomura.

organometálicos de vanádio ou metais 3d.

Para obter um amplo esclarecimento nesta investigação, esse trabalho busca realizar os seguintes objetivos específicos:

- Estudar o mecanismo da metátese de olefinas (ROMP do norboneno) catalisada pelo complexo [V]-carbeno em diferentes estados de *spin* (singleto, tripleto e quinteto).
- Avaliar a influência das reações laterais na desativação do catalisador [V]-carbeno.
- Observar a contribuição do substituinte alquilideno na estabilidade e desempenho do catalisador [V]-carbeno.
- Analisar a reatividade do complexo [V]-carbeno na catálise da CM do estireno.
- Comparar a reatividade do catalisador [V]-carbeno com a reatividade de um catalisador bem definido de molibdênio.

## 2 Fundamentação teórica

O trabalho proposto nessa dissertação, busca avaliar o comportamento do complexo [V]-carbeno na metátese de olefinas através do ponto de vista teórico-computacional, utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT). Assim sendo, essa parte do texto é dedicada a discutir o formalismo desta metodologia.

### 2.1 Equação de Schrödinger

Na mecânica quântica, o estado de um sistema é descrito através de um conjunto de funções que reproduzem as coordenadas de uma ou mais partículas. Em 1926, Erwin Schrödinger apresentou o conceito de função de onda. Na Equação 2.1 é apresentado a função de onda independente do tempo (GRIFFITHS; SCHROETER, 2018). A Equação 2.2 apresenta os termos componentes do operador hamiltoniano  $\hat{H}$  (LEVINE, 2014).

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (2.1)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j > i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

Nessa equação,  $\alpha$  e  $\beta$  são os núcleos enquanto  $i$  e  $j$  são os elétrons. O primeiro e segundo termo representam a energia cinética dos núcleos e elétrons respectivamente. O terceiro termo apresenta a energia potencial repulsiva existente na interação entre os núcleos, enquanto o quarto termo, indica a energia potencial atrativa proveniente da interação entre os núcleos e elétrons. Por fim, o quinto termo representa a energia potencial repulsiva gerada pela interação entre os elétrons.

A partir da equação de Schrödinger, é possível calcular de forma analítica a função de onda e as energias existentes em um átomo de hidrogênio, contudo, em sistemas com mais de duas partículas, os cálculos envolvidos tornam-se muito complexos e inviáveis, necessitando a aplicação de aproximações para descrever o sistema, como a aproximação de Born-Oppenheimer e o método Hartree-Fock.

#### 2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Levando em consideração a grande diferença de massa entre núcleos e elétrons ( $m_{\alpha} \gg m_e$ ), se pode assumir que em um sistema não-relativístico há uma

grande diferença de velocidade entre os mesmos. Dessa forma, o método aproximativo de Born-Oppenheimer, diz que as partículas nucleares possuem baixa velocidade e podem ser consideradas fixas no espaço se comparadas aos elétrons, os quais são rápidos o suficiente para se movimentarem e se ajustarem as mudanças da geometria nuclear (LEVINE, 2014).

Mantendo os núcleos fixos, a energia cinética associada a eles é zero. Portanto, o Hamiltoniano passa a agregar somente informações relacionadas às interações eletrônicas, assumindo assim, uma nova forma também conhecida como Hamiltoniano eletrônico  $\hat{H}_{el}$  (Equação 2.3) (LEVINE, 2014).

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + V_{ee} \quad (2.3)$$

$$V_{ee} = \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

Aplicando o Hamiltoniano Eletrônico na função de onda obtém-se a Equação 2.5, a qual proporciona a energia relacionada à interação eletrônica parametricamente dependente das coordenadas nucleares.

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad (2.5)$$

### 2.1.2 Princípio variacional

Para obter a resolução da equação de Schrödinger, primeiramente é necessário estabelecer o operador Hamiltoniano característico do sistema desejado (KOCH; HOLTHAUSEN, 2015). Em seguida, é preciso encontrar as funções  $\Psi_i$  e seus termos correspondentes  $E_i$  e  $\hat{H}$ . Encontrando a função  $\Psi_i$  é possível determinar qualquer propriedade de interesse através de operadores adequados. O processo descrito é simples, porém sua aplicação é limitada a poucos sistemas, os quais são triviais. Diante disso, faz-se necessário o uso de outros métodos (KOCH; HOLTHAUSEN, 2015).

O princípio variacional apresenta uma abordagem sistemática para a obtenção de  $\Psi_0$ . Esse princípio diz que o valor esperado da energia associada a uma função de onda tentativa  $\varphi$ , sempre apresentará um valor de energia  $\varepsilon$  maior ou igual à energia do estado fundamental  $E_0$  da função de onda verdadeira  $\Psi_0$  (Equação 2.6) (LEWARS, 2003).

$$\frac{\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} = \varepsilon \geq E_0 \quad (2.6)$$

Para que esse teorema seja válido, a função de onda  $\varphi$  precisa ser normalizada e bem comportada. Na prática, toda função de onda  $\varphi$  aplicada à Equação 2.6 é uma aproximação de  $\Psi_0$ . Para obter uma boa aproximação, a função de onda  $\varphi$  deve ter o valor de energia  $\varepsilon$  próximo à  $E_0$ . Quanto menor for o valor de  $\varepsilon$  melhor será a função aproximada  $\varphi$  (LEWARS, 2003).

### 2.1.3 Método Hartree-Fock

Em sistemas multieletrônicos, a função de onda aproximada pode ser calculada através do método Hartree-Fock. No método de Hartree-Fock é assumido que o valor aproximado da repulsão ( $V_{ee}$ ) sentida por um elétron em movimento é um potencial médio da repulsão dos elétrons vizinhos no sistema (ATKINS; FRIEDMAN, 2011) (JENSEN, 2017).

Nesta aproximação, a função de onda experimental deve atender às condições de antissimetria em relação ao intercâmbio de coordenadas dos pares eletrônicos, obedecendo assim o princípio de exclusão de Pauli. Para atender esse requisito, a função de onda eletrônica molecular é escrita através do determinante de Slater, apresentado na Equação 2.7:

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

onde  $\phi_i$  são funções de onda mono-eletrônica (*spin-orbitais* moleculares), essas são compostas pelo produto de um orbital molecular  $\chi$  e uma função de *spin* eletrônica (JENSEN, 2017).

O Hamiltoniano mono-eletrônico  $\hat{H}_{el}$ , operando no determinante de Slater, fornece a energia de Hartree-Fock  $E_{HF}$  do sistema (Equação 2.8-11).

$$E_{HF} = \sum_i^{Ne} \langle \phi_i | \hat{h}_i | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{Ne} (\langle \phi_j | \hat{J}_i | \phi_j \rangle - \langle \phi_j | \hat{K}_i | \phi_j \rangle) \quad (2.8)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha}^{N_n} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (2.9)$$

$$\hat{J}_i | \phi_j(2) \rangle = \left\langle \phi_i(1) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_i(1) \right\rangle | \phi_j(2) \rangle \quad (2.10)$$

$$\hat{K}_i | \phi_j(2) \rangle = \left\langle \phi_i(1) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_j(1) \right\rangle | \phi_i(2) \rangle \quad (2.11)$$

O termo  $\hat{h}$  (Equação 2.9), é o operador eletrônico responsável por descrever a energia cinética e a atração núcleo-elétron.  $\hat{J}_i$  é o operador de Coulomb (Equação 2.10) e representa o potencial que é sentido por um elétron devido à distribuição de carga média de outro elétron no *spin-orbital*.  $\hat{K}_i$  é o operador de troca (Equação 2.11), que não tem interpretação clássica e se origina do caráter antissimétrico do determinante de Slater (CRAMER, 2013). Uma vez determinado os termos do Hamiltoniano de Hartree-Fock, um sistema multieletrônico pode ser descrito pela Equação 2.12, onde o Operador de Fock  $\hat{f}_i$  (Equação 2.13) atua em cada função *spin-orbital*  $\phi_i$  obtendo a energia individual dos elétrons  $\varepsilon_i$ .

$$\hat{f}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.12)$$

$$\hat{f}_i = \hat{h}_i + \sum_j^{Ne} (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (2.13)$$

Essa equação forma um conjunto de equações de pseudo-autovalores, uma vez que o operador de Fock  $\hat{f}_i$  depende de todos os *spin-orbitais* para definir os operadores de Coulomb e de troca. Para resolver esse problema, é usado o método iterativo de campo autoconsistente (*self-consistent field*, SCF). Neste método há inicialmente a resolução da equação de Hartree-Fock a partir de um conjunto de *spin-orbitais* arbitrários, o novo conjunto de orbitais resultantes é utilizado na iteração seguinte e assim por diante até que haja a convergência da energia e da função de onda respeitando o princípio variacional (KOCH; HOLTHAUSEN, 2015).

#### 2.1.4 Conjunto de base

No método de Hartree-Fock, cada *spin-orbital* no determinante de Slater (Equação 2.7) é descrito como uma combinação linear de orbitais atômicos (*Linear Combination of Atomic Orbitals*, LCAO) dada pela Equação 2.14 (ANDREW, 2001).

$$\phi_i = \sum_{i=1}^N a_i \varphi_i \quad (2.14)$$

Onde  $\phi_i$  é o orbital molecular. O conjunto de N funções  $\varphi_i$  é chamado de função de base e cada um possui o coeficiente  $a_i$  associado (JENSEN, 2017). Dessa forma a equação de Hartree-Fock (Equação 2.12) pode ser reescrita como:

$$\hat{f}_i \sum_{i=1}^N a_i \varphi_i = \varepsilon_i \sum_{i=1}^N a_i \varphi_i \quad (2.15)$$

Existem vários tipos de conjuntos de funções básicas, dentre elas as mais importantes são as funções de orbitais do tipo Slater (*Slater Type Orbitals*, STO)

(Equação 2.16) e as do tipo Gaussiana (*Gaussian Type Orbitals*, GTO) (Equação 2.17), onde  $Y_{l,m}$  são as funções harmônicas esféricas.

$$\varphi(r, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)r^{n-l}e^{-\zeta r} \quad (2.16)$$

$$\varphi(r, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (2.17)$$

A função STO, possui a mesma dependência  $e^{-\zeta r}$  dos orbitais atômicos dos átomos hidrogenóides, fazendo com que seus valores se aproximem muito dos previstos na função de onda real. Já as funções GTO, apresentam-se na forma de gaussianas,  $e^{-\zeta r^2}$  torna esse método mais acessível, pois facilita os cálculos e torna os processos computacionais mais dinâmicos. Contudo, funções GTO não descrevem bem o elétron próximo ao núcleo atômico, fornecendo assim resultados com considerável margem de erro quando comparadas às funções STO. A combinação linear de funções GTO reduz esses erros, pois proporciona resultados próximos aos que são obtidos utilizando funções STO (CRAMER, 2013) (JENSEN, 2017).

Pople e colaboradores, foram os primeiros a determinar sistematicamente os coeficientes e expoentes apropriados para a contração de funções do tipo GTO (CRAMER, 2013). Posteriormente, criaram o conjunto STO-nG, onde n é o número inteiro responsável por determinar a quantidade de funções primitivas gaussianas G usadas para descrever os elétrons de valência, enquanto os elétrons internos são descritos por funções do tipo STO.

O número de funções GTO depende do número de orbitais atômicos existentes no sistema. Uma melhoria significativa dos resultados pode ser obtida aplicando as bases *split-valence* de Pople, essas consistem em usar bases duplas ou triplas para descrever os elétrons de valência responsáveis pelas principais interações do sistema, enquanto para os elétrons mais internos é utilizada somente a base mínima (ATKINS; FRIEDMAN, 2011).

O uso do dobro de funções GTO é conhecido como base *double zeta* (DZ) e tem como um bom exemplo a base 6-31+G(d,p), essa descreve os elétrons internos com 6 funções gaussianas primitivas, enquanto para os elétrons de valência é utilizado uma base DZ com três funções GTO para o primeiro orbital e uma para o segundo. É observado também que esse conjunto de base possui funções difusas (+) e funções polarizadas d e p, as quais serão discutidas em breve (CRAMER, 2013) (JENSEN, 2017) (LEWARS, 2003).

A aplicação de três funções GTO é conhecida como base *triple zeta* (TZ). Como exemplo, temos a base 6-311+G(d,p), essa apresenta conjuntos de funções semelhantes a base anterior, porém aqui, é utilizado uma base TZ para descrever

os elétrons de valência. O primeiro orbital é formado por 3 funções GTO, enquanto o segundo e terceiro apresentam apenas uma função GTO cada (CRAMER, 2013) (JENSEN, 2017) (LEWARS, 2003).

Em sistemas em que os orbitais encontram-se polarizados, como em ligações químicas, é interessante o uso de funções polarizadas, as quais incluem orbitais de maior momento angular. Para descrever interações eletrônicas fracas existentes em ânions, complexos moleculares e interações intermoleculares, é necessário o uso de funções difusas que atribuem maior flexibilidade na descrição da densidade eletrônica proporcionada pelas bases padrão.

## 2.2 Teoria do Funcional de Densidade

Embora o método Hartree-Fock descreva uma boa função de onda, esse ainda é incapaz de fornecer a função de onda exata do sistema. Isso ocorre, pois o método Hartree-Fock não desenvolve as interações Coulombianas instantâneas entre os elétrons e também não aborda os efeitos da mecânica quântica na distribuição eletrônica, uma vez que as interações eletrônicas são tratadas como uma média (ATKINS; FRIEDMAN, 2011). Essas limitações são conhecidas como problema da correlação eletrônica, a qual é solucionada através dos métodos conhecidos como pós-Hartree-Fock. Tais métodos são computacionalmente custosos e, portanto, proibitivos para sistemas com muitos átomos, e não são aplicados nem discutidos nesse trabalho. Alternativamente, a teoria do funcional de densidade usa uma metodologia alternativa, com menor custo computacional, que inclui o problema da correlação eletrônica.

Ao contrário dos métodos anteriores que buscam calcular a função de onda para descrever um sistema atômico ou molecular, a teoria do funcional de densidade (*density functional theory*, DFT) baseia-se na função da densidade de probabilidade eletrônica  $\rho(x, y, z)$ . A densidade eletrônica (Equação 2.18), é definida como “a integral múltipla sobre as coordenadas de *spin* de todos os elétrons do sistema e sobre todas variáveis espaciais, com exceção de uma das coordenadas” (KOCH; HOLTHAUSEN, 2015, p. 19).

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 d\vec{x}_N \quad (2.18)$$

Ao contrário da função de onda, a densidade eletrônica é uma propriedade observável, a qual pode ser mensurável por difração de raios X ou difração de elétrons. A função da densidade eletrônica é caracterizada por ser dependente de apenas três variáveis espaciais independente do tamanho da molécula, já a função de

onda possui  $4n$  variáveis (três coordenadas espaciais e uma coordenada de *spin*) onde  $n$  é o número de elétrons (LEWARS, 2003).

### 2.2.1 Teorema de Hohenberg-Kohn

No DFT, a energia potencial sentida pelos elétrons em relação aos núcleos é chamada de potencial externo  $V_{ext}$ . Esse termo é dependente das coordenadas dos núcleos, os quais são considerados fixos. Em 1964, Pierre Hohenberg e Walter Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) postularam um teorema aonde é provado que  $V_{ext}(\vec{r})$  é um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  e, portanto, essa última é capaz de definir tanto o termo do potencial externo quanto o número de elétrons do sistema. Este conceito foi chamado de teorema da existência e foi provado via *reduction ad absurdum*, mostrando que dois valores diferentes de  $V_{ext}(\vec{r})$  não podem ser obtidos por um único valor de  $\rho(\vec{r})$ . Dessa forma,  $\rho_0(\vec{r})$  determina o Hamiltoniano do sistema no estado fundamental e, conseqüentemente, a função de onda (CRAMER, 2013).

Hohenberg e Kohn, também mostraram em um segundo teorema que, assim como a função de onda, a densidade eletrônica obedece a um princípio variacional (Equação 2.19). Segundo este teorema, dada uma densidade eletrônica arbitrária  $\rho'$ , bem comportada e que integre o número adequado de elétrons, a energia oferecida por essa é relativo a um limite superior à energia real da densidade eletrônica  $\rho$  no estado fundamental (CRAMER, 2013) (JENSEN, 2017).

$$E_0(\rho') \geq E_0(\rho) \quad (2.19)$$

### 2.2.2 Método de Kohn-Sham

Os teoremas de Hohenberg-Kohn, demonstram como a densidade eletrônica é capaz de determinar propriedades sem a necessidade de se buscar a função de onda do sistema. Contudo, não é oferecida nenhuma explicação de como é obtido o valor de  $\rho_0$  sem antes calcular  $\Psi_0$ , ou como pode ser determinado a energia  $E_0$  e as propriedades do sistema a partir de  $\rho_0$  (KOCH; HOLTHAUSEN, 2015).

Em 1965, W. Kohn e L. J. Sham desenvolveram uma nova metodologia capaz de fornecer o valor de  $\rho_0$  (KOHN; SHAM, 1965). Sua ideia consiste em obter a energia cinética do sistema a partir de um sistema fictício de  $N$  elétrons não-interagentes descritos através de orbitais  $\phi_i$ . Nesse sistema de referência,  $\phi_i$  está sobre influência de um potencial externo  $V_{ext}$  que toma o valor da densidade eletrônica de referência  $\rho_s(\vec{r})$  em seu estado fundamental igual a densidade eletrônica



$\rho_0(\vec{r})$  de um sistema real com elétrons interagentes. O método de Kohn-Sham é similar ao método de Hartree-Fock, sendo definido pela Equação 2.20:

$$\hat{h}_i^{KS} \phi_i^{KS} = \epsilon_i \phi_i^{KS} \quad (2.20)$$

O termo  $\hat{h}_i^{KS}$  é o Hamiltoniano de Kohn-Sham e  $\phi_i^{KS}$  é o orbital de Kohn-Sham. A equação de Kohn-Sham descreve a função de onda  $\Psi$  como o produto antissimétrico dos orbitais atômicos  $\phi_i^{KS}$ , representados através de um determinante de Slater (CRAMER, 2013). Os orbitais de Kohn-Sham são então usados para obter a densidade eletrônica por meio da Equação 2.21:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}(r)|^2 \quad (2.21)$$

A energia do sistema real no estado fundamental é dada pela soma das energias de interação cinética e potencial, apresentada na Equação 2.22 (LEWARS, 2003):

$$E_0[\rho(r)] = T_{ni}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (2.22)$$

O operador  $T_{ni}[\rho(r)]$  está relacionado a energia cinética dos elétrons não-interagentes. Já  $V_{ne}[\rho(r)]$ , é a interação atrativa núcleo-elétron, em que os núcleos são definidos como uma carga positiva constituindo o potencial externo  $V_{ext}$ . Por fim,  $V_{ee}[\rho(r)]$  se refere a repulsão clássica de Coulomb (CRAMER, 2013). A Equação 2.22 pode ser reescrita como:

$$E_0[\rho(r)] = \sum_i^N \left( \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \phi_i \right\rangle - \left\langle \phi_i \left| \sum_k^{nucl.} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} \right| \phi_i \right\rangle \right) + \sum_i^N \left\langle \phi_i \left| \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' \right| \phi_i \right\rangle + E_{XC}[\rho(r)] \quad (2.23)$$

O termo  $E_{XC}[\rho(r)]$  é chamado de energia de troca e correlação, esse insere correções referentes a energia cinética das interações eletrônicas e energia de repulsão elétron-elétron. A energia de troca e correlação não possui resolução analítica, para resolver esse problema, torna-se necessário o uso de funcionais de troca e correlação eletrônica (LEWARS, 2003) (JENSEN, 2017).

O operador de Kohn-Sham  $\hat{h}_i^{KS}$ , visto na Equação 2.20, pode ser descrito pela Equação 2.24.

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^{nucl.} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} + \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' + V_{XC} \quad (2.24)$$

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (2.25)$$

O termo  $V_{XC}$  é o potencial relacionado a energia de troca e correlação  $E_{XC}$  e não possui uma forma bem definida de ser expressada. Portanto, esse termo é simplesmente expresso como a derivada funcional da energia de troca e correlação em relação a densidade eletrônica (KOCH; HOLTHAUSEN, 2015) (SHOLL; STECKEL, 2011). Se a forma de expressar os termos  $E_{XC}$  e  $V_{XC}$  fosse conhecida, a equação de Kohn-Sham poderia oferecer a energia do estado fundamental  $E_0$  do sistema e a resolução exata do Hamiltoniano  $\hat{H}$  da equação de Schrödinger. Dessa forma, o grande desafio do método DFT é desenvolver aproximações cada vez melhores para a obtenção dessas duas grandezas (KOCH; HOLTHAUSEN, 2015).

A resolução da equação de Kohn-Sham ocorre de forma iterativa. Essa é iniciada definindo-se arbitrariamente uma densidade eletrônica de teste  $\rho(r)$  e um funcional  $E_{XC}[\rho]$  utilizado para obter  $V_{XC}$ . Em seguida, é construído o operador de Kohn-Sham  $\hat{h}^{KS}$ , o qual é utilizado em um série de equações para se obter os orbitais de Kohn-Sham  $\phi^{KS}$ . Por fim, uma nova densidade eletrônica aprimorada é gerada (LEWARS, 2003). Esse processo se repete até a densidade eletrônica e a energia de troca e correlação convergirem obedecendo ao princípio variacional estabelecido pelo teorema de Hohenberg-Kohn Equação 2.19.

### 2.2.3 Funcionais de Troca e Correlação

Como já mencionado, a energia de troca e correlação  $E_{XC}$  é o termo fundamental para a obtenção da energia exata do sistema. Contudo, essa propriedade não pode ser expressa analiticamente. No método DFT, a energia  $E_{XC}$  é obtida através de funcionais de troca e correlação, esses são expressos através do funcional de troca  $E_X$  e do funcional de correlação  $E_C$ .

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] \quad (2.26)$$

Há muitos funcionais presentes na literatura, cada um com uma forma diferente de representar  $E_{XC}$ . Perdew e Schmidt (PERDEW; SCHMIDT, 2001) (PERDEW et al., 2009) criaram uma classificação chamada *Jacob ladder*, onde esses funcionais são organizados em um *ranking* baseado no seu grau de sofisticação e precisão. Essa classificação é iniciada com o funcional de aproximação mais simples, o qual todos os demais funcionais de troca e correlação são baseados, este é conhecido como densidade local (*Local Density Approximation*, LDA). A LDA aplica a ideia de um sistema hipotético de um gás de elétrons uniforme, onde os elétrons se movimentam em uma distribuição de carga positiva de modo que o sistema

mantenha-se eletricamente neutro. O modelo LDA tem grande importância para o método DFT, isso se deve ao funcional da energia de troca e correlação apresentar uma forma bem definida e possuir alta precisão. Esse funcional é descrito pela Equação 2.27 (KOCH; HOLTHAUSEN, 2015).

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad (2.27)$$

Muitos cálculos DFT atualmente apresentam funcionais de correção de gradiente (*Generalized Gradient Approximation*, GGA), esses funcionais buscam calcular  $E_{XC}$  utilizando tanto a densidade eletrônica, como seu gradiente, o qual é a derivada de  $\rho$  em relação a sua posição,  $(\partial/\partial_x + \partial/\partial_y + \partial/\partial_z)\rho = \nabla\rho$  (LEWARS, 2003). Nesse método, são incluídos os efeitos de não-homogeneidade ao funcional  $E_{XC}$ , os quais não são trabalhados no método anterior. Um funcional que aplica esse conceito foi desenvolvido por Beck (B88) (BECKE, 1988) como uma forma de correção ao funcional de troca  $E_X$  do tipo LDA (JENSEN, 2017). O funcional B88 se apresenta na forma da Equação 2.28:

$$E_X^{B88} = E_X^{LDA} + \nabla E_X^{B88} \quad (2.28)$$

$$\nabla E_X^{B88} = -\beta \rho^{\frac{1}{3}} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1}x} \quad (2.29)$$

$$x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{\frac{4}{3}}} \quad (2.30)$$

onde  $\beta = 0.0042$  é o parâmetro experimental associado a dados conhecidos de átomos de gases nobres usando a variável de gradiente adimensional  $x$  (JENSEN, 2017).

Para o método GGA, foram desenvolvidos alguns funcionais de correlação, porém, o mais amplamente utilizado foi desenvolvido por Lee, Yang e Parr. Este é conhecido como funcional de correlação LYP (LEE; YANG; PARR, 1988).

Os sistemas de elétrons interagentes e não-interagentes podem ser relacionados através da fórmula de conexão adiabática. Se o sistema de referência com elétrons não-interagentes apresenta uma função de onda derivada de um determinante de Slater com orbitais moleculares de Kohn-Sham,  $E_X$  é descrito pelo método de Hartree-Fock e, portanto, possui valor exato. Mediante essa aproximação, alguns métodos do tipo GGA buscam combinar funcionais para obter o cálculo exato de  $E_X$ . Esses métodos são chamados de funcionais híbridos, e contêm como inte-

grante o funcional mais popularmente utilizado (e usado nesse trabalho) B3LYP, o qual é descrito pela Equação 2.31:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{exact} + a_x\Delta E_X^{B88} + a_cE_C^{LYP} + (1 - a_c)E_C^{VMW} \quad (2.31)$$

onde  $a_0$ ,  $a_x$  e  $a_c$  são calibrados baseados em valores experimentais relacionadas ao tipo de funcional de troca e correlação usado dentro do método GGA.

## 2.2.4 Correção de Dispersões

Os funcionais modernos mostram-se incapazes de descrever interações intermoleculares derivadas de forças de dispersão, também conhecidas como forças de London (KOCH; HOLTHAUSEN, 2015). Diante disso, é observado que o método DFT não possui um bom desempenho para descrever sistemas moleculares grandes que possuam interações de longa distância.

Uma abordagem foi sugerida por Grimme e colaboradores (GRIMME, 2011), os quais desenvolveram uma metodologia híbrida, que envolve conceitos da mecânica quântica e molecular, para descrever a energia de dispersão. A energia de dispersão  $E_{disp}$  descrita por Grimme, é dada pela Equação 2.32.

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (2.32)$$

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d\left(\frac{R_{ij}}{R_r-1}\right)}} \quad (2.33)$$

O termo  $N_{at}$  é o número de átomos do sistema,  $C_6^{ij}$  se refere ao coeficiente de dispersão,  $s_6$  é o fator de escala global que depende do funcional de densidade utilizado e  $R_{ij}$  é a distância interatômica. Para valores pequenos de  $R$  é aplicado uma função de amortecimento  $f_{dmp}$  vista na Equação 2.33 (GRIMME, 2011).

## 2.3 Superfície de Energia Potencial

Na química computacional, um conceito fundamental para o estudo de um sistema químico é a superfície de energia potencial (*Potential Energy Surfaces*, PES). Essa pode ser definida como a representação gráfica e matemática da energia associada a cada uma das possíveis geometrias de uma molécula (LEWARS, 2003). A PES segue os fundamentos estabelecidos pela aproximação de Born-Oppenheimer. Essa pode se representada na Figura 11.

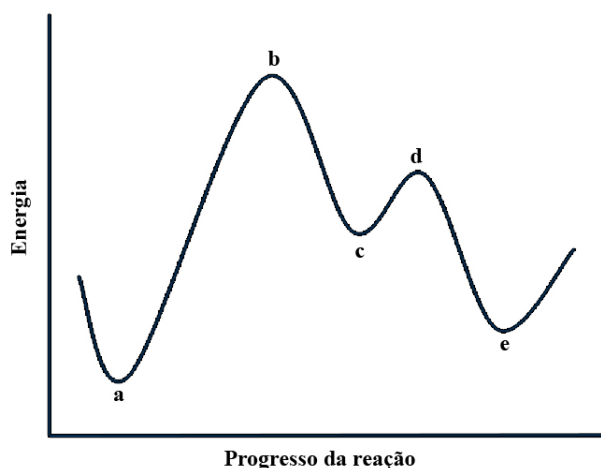


Figura 11 – Representação gráfica da superfície de energia potencial.

A PES é construída através de um conjunto de pontos estacionários, os quais são descritos por geometrias moleculares em equilíbrio com  $f_I = \frac{\partial E}{\partial q_I} = 0$ , onde  $q_I$  é uma coordenada nuclear arbitrária. Os tipos de pontos estacionários existentes em uma PES são determinados a partir do cálculo da segunda derivada da energia em relação às coordenadas nucleares ( $\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j}$ ) que compõe a matriz Hessiana (ATKINS; FRIEDMAN, 2011). Pontos estacionários conhecidos como mínimos locais (a, c, e) apresentam  $\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j}$  com valor positivo. O ponto de mínimo com menor energia dentro de uma PES é chamado de mínimo global (a). Na superfície da Figura 11, os pontos de máximo (b, d) representam pontos de sela, os quais  $\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j}$  apresentam valor negativo. O ponto de sela em uma PES descreve a geometria de um estado de transição, o qual corresponde a uma barreira energética em uma reação (ATKINS; FRIEDMAN, 2011). Uma PES é construída a partir da otimização de geometria (*geometry optimization*) dos pontos estacionários.

## 2.4 Propriedades Termodinâmicas

Na química computacional, as propriedades termodinâmicas são informações essenciais para a interpretação do comportamento de um sistema. Energias microscópicas são relacionadas a propriedades observáveis através de formulações da termodinâmica estatística, a qual proporciona as informações de energias de equilíbrio, entalpia da reação, entropia, energia livre, dentre outras. O conceito fundamental por trás da termodinâmica estatística é construída através da função

de partição, dada pela Equação 2.34 (CRAMER, 2013).

$$Q(N, V, T) = \sum_i e^{-E_i(N, V)/k_B T} \quad (2.34)$$

Onde  $N$  é o número de partículas,  $V$  o volume,  $T$  a temperatura,  $i$  indica todos os possíveis estados de energia  $E_i$  do sistema e  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

As demais propriedades termodinâmicas são dadas pelas Equações a seguir:

$$U = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} \quad (2.35)$$

$$H = U + PV \quad (2.36)$$

$$S = k_B \ln Q + k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} \quad (2.37)$$

$$G = H - TS \quad (2.38)$$

A teoria do estado de transição aborda o estudo do complexo ativado através da constante de rendimento macroscópica  $k_{rate}$  demonstrada na Equação 2.39.

$$k_{rate} = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad (2.39)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_{TS} - \Delta G_{reagente} \quad (2.40)$$

O termo  $G^\ddagger$  é determinado a partir da diferença de energia livre de Gibbs entre o complexo ativado e o reagente. Essa equação, desempenha um importante papel no estudo cinético das reações, uma vez que, aliada a informações de outras propriedades termodinâmicas, possibilita avaliar barreiras energéticas e, portanto, determinar a efetividade de uma reação.

### 3 Detalhes Computacionais

Este trabalho, tem como foco, estudar através da abordagem computacional, o comportamento e desempenho de um complexo vanádio-alquilideno na catálise da reação de metátese de olefinas. Para isso, esta investigação se concentra na análise das superfícies de energia potencial das reações envolvendo esses sistemas. Os cálculos apresentados nessa dissertação são baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) e foram desenvolvidos utilizando o funcional híbrido de densidade B3LYP (STEPHENS *et al.*, 1994). Foi utilizado o software Gaussian 09 (FRISCH *et al.*, 2013) para a execução de todos os cálculos aqui presentes.

As otimizações das geometrias moleculares foram feitas no vácuo e sem restrição de geometria. Cada otimização foi realizada considerando os estados de *spin* singlete ( $S = 0$ ), tripleto ( $S = 1$ ) e quinteto ( $S = 2$ ). Os átomos dos elementos C, H, N, O, Si, F e P, foram descritos através do conjunto de base *split-valence double- $\zeta$*  e polarização 6-31G(d,p) (HEHRE, 1976) (HARIHARAN; POPLÉ, 1972) (HARIHARAN; POPLÉ, 1973) (FRANCL *et al.*, 1982) da série de Pople. Para descrever o elemento V, foi aplicado o conjunto de base *split-valence triple- $\zeta$*  com polarização e função difusa 6-311+G(d,p) (HARIHARAN; POPLÉ, 1973) (FRISCH; POPLÉ; BINKLEY, 1984). O elemento Mo foi descrito com pseudopotenciais desenvolvidos em Stuttgart–Dresden (SDD) (DOLG *et al.*, 1987). As correções GD3 de Grimme foram usadas para considerar as correções de dispersão (GRIMME *et al.*, 2010).

Foram realizados cálculos de frequência nas estruturas otimizadas com o intuito de verificar a natureza dos pontos estacionários ao longo da superfície de energia potencial. Através da frequência, foi possível determinar quais estruturas moleculares são pontos de mínimo ou pontos de sela (estados de transição), onde este último fornece uma frequência imaginária. Quando necessário, a conectividade entre as geometrias de mínimo e os estados de transição foram verificados através de cálculos da coordenada de reação intrínseca (*Intrinsic Reaction Coordinate*, IRC).

Após otimização das geometrias, realizou-se o refinamento das energias através de cálculo no ponto único (*Single Point Energy*). Foi utilizado o modelo contínuo polarizável (*Polarizable Continuum Model*, PCM) para descrever o sistema na presença do solvente benzeno  $\epsilon = 2,25$ , que é o solvente usado experimentalmente (MARDOLCAR; CASTRO; SANTOS, 1992) (NOMURA; HOU, 2017a). Foi aplicado o conjunto de base 6-311++G(d,p) (HARIHARAN; POPLÉ, 1973) (KRISHNAN *et al.*, 1980) a todos os átomos, exceto o molibdênio, que foi usado SDD. Neste pro-

cesso, foi novamente considerada a correção das forças de dispersão. Todos os valores demonstrados ao longo deste trabalho, são a soma dos cálculos *single point energy*, correções térmicas de Gibbs e correções de energia de ponto zero, nas condições de temperatura de 298,15 K e pressão de 1 atm. O programa Multiwfn (LU; CHEN, 2012), foi utilizado para determinar a composição orbital do complexo VC.



## 4 Resultados e Discussão

Neste trabalho foram aplicados métodos computacionais baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), para o estudo de perfis energéticos de reações de metátese de olefinas catalisadas por complexos vanádio-alkilideno, assim como reações de desativação. A efetividade de complexos de vanádio-carbeno sintetizados por Nomura na catálise da reação de ROMP, merece ser explorada a fim de esclarecer pontos importantes no desenvolvimento de futuros catalisadores de metais 3d focados na reação de metátese de olefinas. Diante disso, foi analisada a reatividade do complexo  $V^V(=CHSiMe_3)(NPh)[OC(CF_3)_3](PMe_3)_2$  (VC), o qual mostrou elevada atividade *cis*-específica na ROMP do norboneno (NBE) mesmo em altas temperaturas, além de ser eficiente para a ROMP de derivados do NBE como 5-vinil-2-norboneno, 5-etilideno-2-norboneno, dicitlopentadieno, tetraciclododeceno e norbonodieno (NBD) (HOU; NOMURA, 2015) (HOU; NOMURA, 2016).

Inicialmente, discutiremos o mecanismo de ROMP do NBE catalisado pelo complexo VC, onde o perfil energético da reação será analisado em diferentes configurações de *spin*, uma vez que complexos de metais de transição 3d podem acessar estados de médio e alto *spin*, favorecendo a ocorrência de reações laterais (SCHRÖDER; SHAIK; SCHWARZ, 2000) (HARVEY; POLI; SMITH, 2003). Estudos anteriores, demonstraram que complexos de [Fe]-carbeno são sensíveis à mecanismos de ciclopropanação, processo o qual desativa ou prejudica o progresso de mecanismo de metátese de olefinas (SÁ et al., 2018) (SÁ et al., 2018) (SÁ et al., 2016). Portanto, estudaremos a potencial influência das reações de ciclopropanação do NBE *via* eliminação redutiva e transferência de carbeno na desativação do mecanismo de ROMP catalisado pelo complexo VC. O mecanismo de desativação por  $\beta$ -eliminação do hidrogênio também foi investigado, contudo, apesar das muitas tentativas, não conseguimos localizar os pontos estacionários da PES correspondente a esta reação. Na Figura 12, são apresentados os tipos de reações estudadas ao longo desse trabalho.

O efeito do substituinte alkilideno na estabilidade e reatividade do catalisador também será explorado. Além disso, foi avaliada a aplicação do complexo VC como um potencial catalisador do mecanismo de metátese cruzada (CM) do estireno (STY). Por fim, foi comparado a reatividade do complexo VC com um catalisador bem definido de Schrock.

As superfícies de energia potencial (PES) de cada sistema estudado, foram calculadas considerando três configurações de *spin* diferentes, sendo esses os esta-

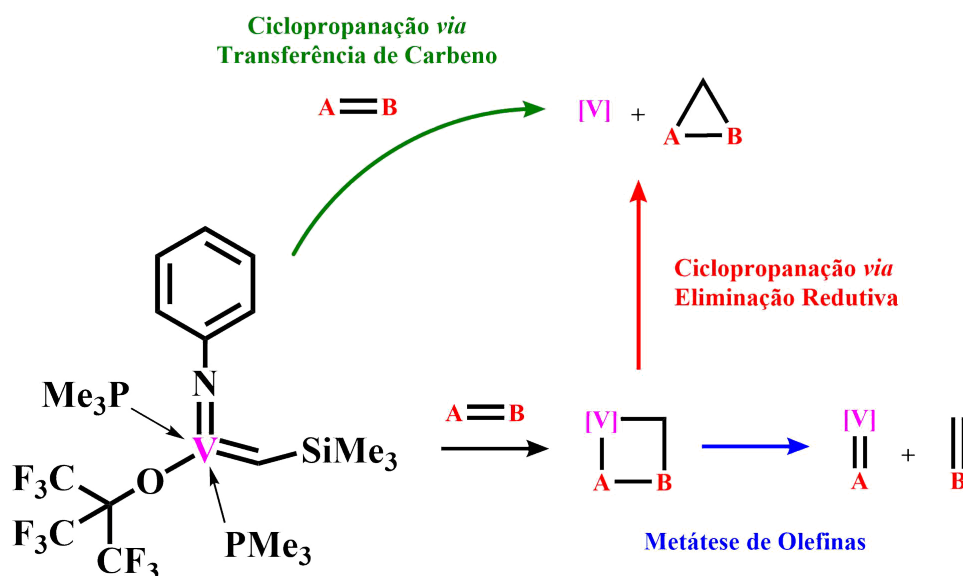


Figura 12 – Catalisador VC (esquerda) e reações estudadas nesse trabalho (direita).

dos de *spin* singleto ( $S = 0$ ), tripleto ( $S = 1$ ) e quinteto ( $S = 2$ ). Cálculos envolvendo a configuração de *spin open-shell* também foram executados, contudo, os valores obtidos convergiram para os mesmos valores apresentados pelas espécies no estado  $S = 0$ . Diante disso, foram omitidos os valores de energia no estado *open-shell*.

Mesmo após muitos esforços, não foi possível determinar as energias de algumas geometrias presentes nos mecanismos estudados. Apesar disso, a análise dos resultados não foi prejudicada. Nos perfis energéticos, esses pontos estacionários serão representados por linhas pontilhadas.

## 4.1 Modelagem computacional do complexo VC

O catalisador VC foi modelado seguindo observações experimentais de complexos com estruturas similares sintetizados por Nomura (NOMURA; HOU, 2017b). A geometria do complexo VC pode ser observada na Figura 13.

Na Tabela 1, é apresentado o valor calculado dos comprimentos de ligação metal-carbeno (V=C) e da ligação metal-PMe<sub>3</sub> (V-P) existentes no complexo VC, assim como o ângulo de ligação entre os dois grupos PMe<sub>3</sub> e o metal (P<sub>1</sub>-V-P<sub>2</sub>) e o ângulo de ligação entre o centro metálico e o substituinte alquilideno (V=C-Si). Esses valores foram comparados com dados cristalográficos obtidos nos complexos [V]-carbeno V<sup>V</sup>(=CHSiMe<sub>3</sub>)(N-2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(N=C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(PMe<sub>3</sub>) (E1), V(CHSiMe<sub>3</sub>)(N-2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)[1,3-Ar<sub>2</sub>(CHN)<sub>2</sub>C=N](PMe<sub>3</sub>) (Ar = 2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (E2), V(CHSiMe<sub>3</sub>)(NAd)(OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (E3) e V(CHSiMe<sub>3</sub>)(NAd)(O-2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (E4) (NOMURA; HOU, 2017b) (YAMADA; FUJIKI; NOMURA, 2005), os quais compartilham características estruturais semelhantes ao complexo VC.

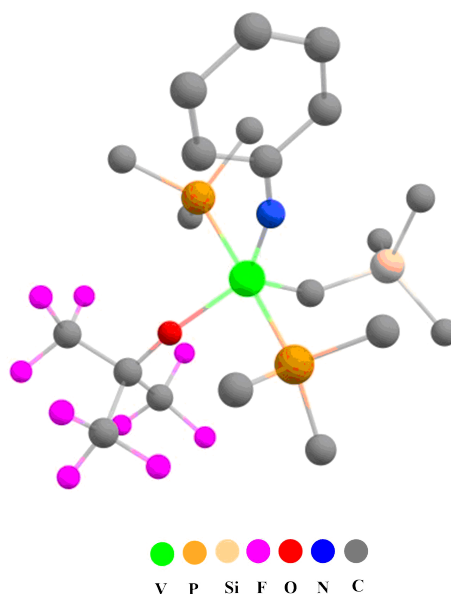
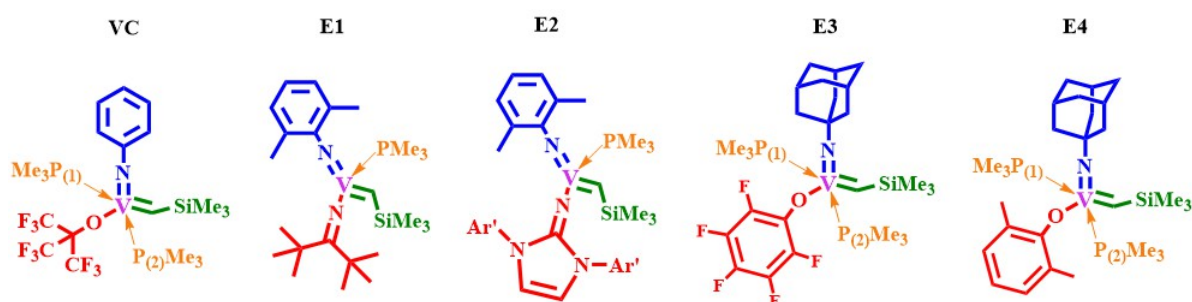


Figura 13 – Geometria otimizada (S=0) do complexo VC. Átomos de H omitidos para melhor clareza.



Complexo	V=C (Å)	V–P <sub>1</sub> (Å)	V–P <sub>2</sub> (Å)	P <sub>1</sub> –V–P <sub>2</sub>	V=C–Si
VC	1,817	2,512	2,496	171,7 °	140,5 °
E1	1,860	2,433	-	-	121,4 °
E2	1,866	2,420	-	-	-
E3	1,845	2,486	2,466	161,3 °	-
E4	1,878	2,481	2,476	164,8 °	-

Tabela 1 – Comprimentos e ângulos de ligação do complexo modelado  $V^V(=CHSiMe_3)(NPh)[OC(CF_3)_3](PMe_3)_2$  (**VC**) e de complexos análogos experimentais  $V^V(=CHSiMe_3)(N-2,6-Me_2C_6H_3)(N=C^tBu_2)(PMe_3)$  (**E1**),  $V(CHSiMe_3)(N-2,6-Me_2C_6H_3)[1,3-Ar_2(CHN)_2C=N](PMe_3)$  ( $Ar = 2,6-iPr_2C_6H_3$ ) (**E2**),  $V(CHSiMe_3)(NAd)(OC_6F_5)(PMe_3)_2$  (**E3**),  $V(CHSiMe_3)(NAd)(O-2,6-Me_2C_6H_3)(PMe_3)_2$  (**E4**). Dados experimentais determinados por cristalografia de raio-X (NOMURA; HOU, 2017b) (YAMADA; FUJIKI; NOMURA, 2005).

O complexo VC, possui uma geometria bipiramidal trigonal distorcida em volta do centro metálico vanádio, equivalente as geometrias do complexo E3 e E4. Os ângulos de ligação P<sub>1</sub>-V-P<sub>2</sub> de VC (171,7°) foram superiores aos observados em E3 (161,3°) e E4 (164,8°). O ângulo de ligação V=C-Si de VC (140,5°) mostrou ser maior em relação ao encontrado em E1 (121,4°). O complexo VC modelado neste trabalho, apresenta substituinte alquilideno SiMe<sub>3</sub> orientado na isomeria *syn* em

relação ao ligante arilimido (NOMURA; HOU, 2017b). Quanto aos comprimentos de ligação, foi observado que VC possui uma ligação metal-carbeno ( $V=C = 1,817 \text{ \AA}$ ) menor em comparação aos demais complexos, enquanto suas ligações entre o metal e os ligantes  $PMe_3$  demonstraram ser maiores ( $V-P_1 = 2,512 \text{ \AA}$ ;  $V-P_2 = 2,496 \text{ \AA}$ ). Os dados calculados para o complexo VC modelado se aproximam dos valores experimentais observados nos demais complexos.

## 4.2 Reatividade do complexo VC na catálise da ROMP do NBE

O mecanismo de reação da ROMP da molécula de NBE, catalisado pelo complexo VC, é apresentada na Figura 14. Essa reação é iniciada com a ligação dos carbonos insaturados da olefina ao complexo vanádio-carbeno, formando assim, a espécie intermediária metalociclobutano. As ligações da geometria metalociclobutano são rearranjadas provocando a abertura do anel de NBE.

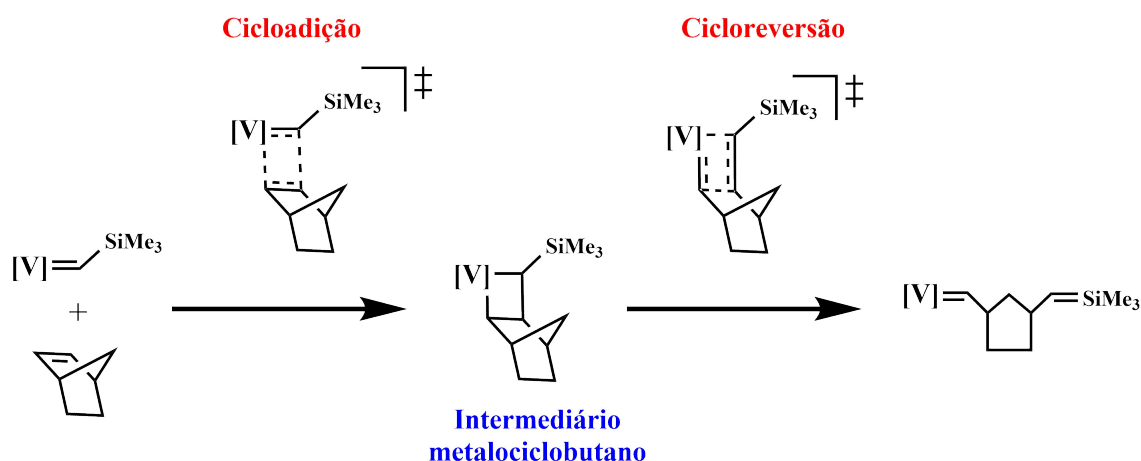


Figura 14 – Mecanismo de reação da ROMP do NBE catalisada pelo complexo VC.

A reatividade do catalisador VC na ROMP do NBE, foi analisada através da PES apresentada na Figura 15. O perfil energético da reação é iniciado com o catalisador VC em sua forma isolada (Figura 16). A geometria VC no estado de *spin* singlete é mais estável em relação aos seus correspondentes no estado  $S = 1$  ( $15,50 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) e  $S = 2$  ( $44,91 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). Portanto, a energia da geometria do complexo VC em seu estado fundamental  $S = 0$  foi escolhida como referência para a construção dessa PES. Tentativas de modelar o processo de cicloadição do NBE com VC foram frustradas devido o grande impedimento estérico existente no complexo. Diante disso e de observações experimentais (NOMURA; HOU, 2017b), foi assumido que o mecanismo estudado apresenta uma etapa prévia, na qual ocorre a dissociação de um grupo  $PMe_3$  existente no complexo VC. Essa etapa é interpre-

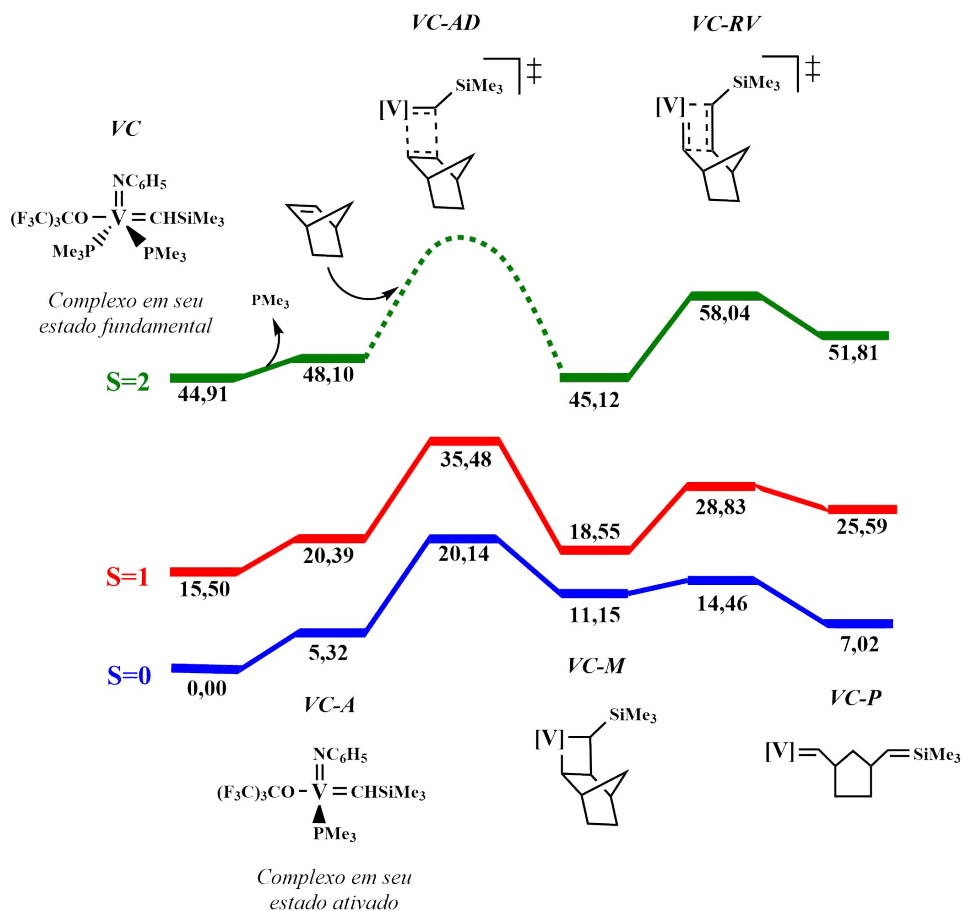


Figura 15 – Perfil PES do mecanismo de ROMP do NBE *syn* catalisada pelo complexo VC. Energias dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>.

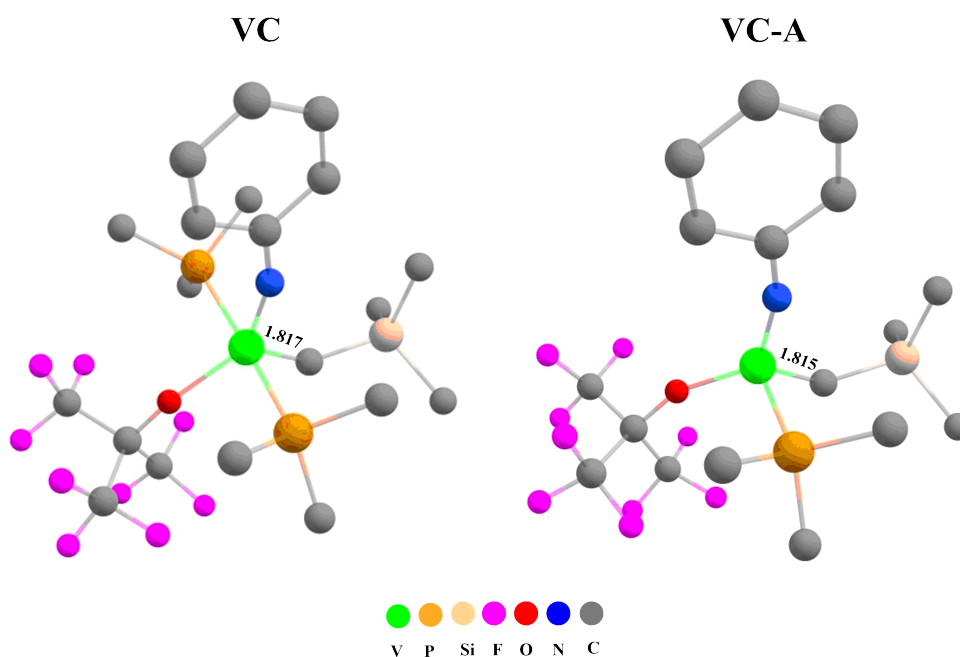


Figura 16 – Geometria otimizada (S=0) das espécies VC e VC-A. Comprimentos de ligação em Angstroms.

tada como a ativação do complexo VC de  $16e^-$  para formar o complexo VC-A de  $14e^-$  (Figura 16), processo o qual é observado na metátese de olefinas com catalisadores de Grubbs (BELOV et al., 2021) (VYBOISHCHIKOV; BÜHL; THIEL, 2002) (TSIPIS; ORPEN; HARVEY, 2005). A geometria de VC-A no estado  $S = 0$  apresenta o aumento energético de  $5,32 \text{ kcal.mol}^{-1}$  em relação ao VC. Os estados  $S = 1$  e  $S = 2$  de VC-A possuem energia igual a  $20,39 \text{ kcal.mol}^{-1}$  e  $48,10 \text{ kcal.mol}^{-1}$  respectivamente. A redução do impedimento estérico na espécie VC-A favorece a interação entre o metal-carbeno e a olefina durante a etapa de cicloadição.

A cicloadição é a primeira barreira energética do mecanismo de metátese. Esse processo consiste no ataque da olefina ao centro metálico, gerando o estado de transição VC-AD (Figura 17). Inicialmente, o processo de cicloadição foi modelado considerando a estereoquímica *syn* do carbeno, na qual o substituinte alquilideno está orientado em direção ao substituinte imino, e a orientação *syn* do NBE, uma vez que a seletividade Z dos produtos é favorecida por estruturas de metal-carbeno com ligantes alcóxidos volumosos e imidos pequenos (LIENERT; FREY; BUCHMEISER, 2017) (DAWOOD; NOMURA, 2021). A geometria de VC-AD com maior estabilidade encontra-se no estado  $S = 0$  ( $20,14 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), seguida de seu correspondente no estado  $S = 1$  ( $35,48 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). A formação da geometria VC-AD é a

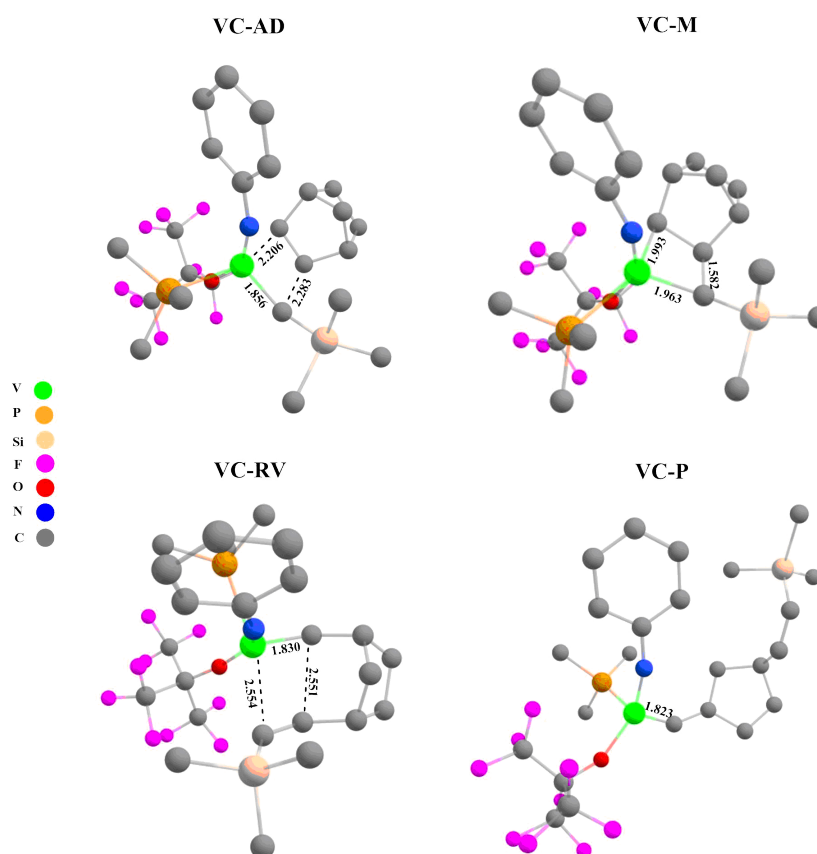


Figura 17 – Geometria otimizada ( $S=0$ ) das espécies VC-AD, VC-M, VC-RV e VC-P.

maior barreira energética desse mecanismo e, portanto, é a etapa determinante da reação.

O estado de transição gerado na cicloadição resulta na espécie intermediária metalociclobutano VC-M (Figura 17). A geometria VC-M no estado fundamental possui configuração de *spin* singlete com 11,15 kcal.mol<sup>-1</sup>. Na configuração  $S = 1$  a energia é de 18,55 kcal.mol<sup>-1</sup> e em  $S = 2$  é de 45,12 kcal.mol<sup>-1</sup>.

A abertura do anel de metalociclobutano, converge para o estado de transição VC-RV (Figura 17), durante o processo conhecido como cicloversão. Essa etapa representa a segunda barreira energética existente no mecanismo de metátese. A energia calculada para VC-RV no estado  $S = 0$  é de 14,46 kcal.mol<sup>-1</sup>, enquanto no estado  $S = 1$  é de 28,83 e em  $S = 2$  é de 58,04 kcal.mol<sup>-1</sup>.

Na cicloversão ocorre a abertura da estrutura molecular cíclica do NBE, gerando o produto VC-P (Figura 17). A energia calculada para essa espécie é de 7,02 kcal.mol<sup>-1</sup> no estado  $S = 0$ , 25,59 kcal.mol<sup>-1</sup> no estado  $S = 1$  e 51,81 kcal.mol<sup>-1</sup> no estado  $S = 2$ . A espécie VC-P constitui a primeira unidade da cadeia polimérica, a qual se formará durante a propagação de repetidos ciclos catalíticos.

Os valores de energia destacados ao longo da PES, mostram que as espécies de cada etapa da reação possuem a configuração de *spin* singlete como estado fundamental. Essa observação, concorda com a natureza do mecanismo de metátese de olefinas, uma vez que essa reação é essencialmente de dois elétrons e, portanto, é favorecida por espécies com configuração de *spin*  $S = 0$ .

As espécies com configuração de *spin* tripleto, apresentaram uma diferença energética desfavorável em relação as espécies singlete, essa observação se opõe a natureza eletrônica esperada em catalisadores compostos por metais 3d. A energia calculada para as espécies no estado  $S = 2$ , apresentam valores muito elevados em comparação ao estado fundamental  $S = 0$ , dessa forma se pode admitir que as espécies com configuração de *spin* quinteto não exercem influência significativa ao longo do mecanismo. A reação de ROMP do NBE catalisada pelo complexo VC é um processo endergônico ( $\Delta G = 7,02$  kcal.mol<sup>-1</sup>).

Para verificar o caráter *cis*-específico da reação de ROMP do NBE, catalisada por VC (HOU; NOMURA, 2016) (CHEN; ABDELLATIF; NOMURA, 2018), foi analisada a PES  $S = 0$  da ROMP do NBE na isomeria *anti* (Figura 18).

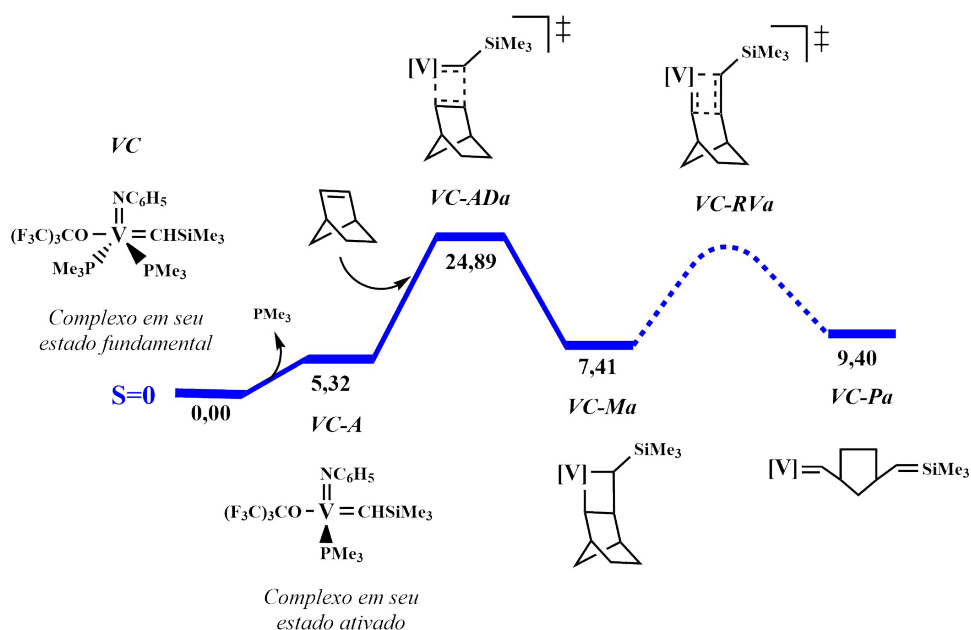


Figura 18 – Perfil PES do mecanismo de ROMP do NBE *anti* catalisada pelo complexo VC. Energias dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>.

A cicloadição do NBE *anti* ao complexo VC forma o estado de transição VC-ADa (Figura 19), o qual possui energia de 24,89 kcal.mol<sup>-1</sup> no estado  $S = 0$ . A barreira energética formada por VC-ADa é maior em relação à observada em VC-AD  $S = 0$  (20,14 kcal.mol<sup>-1</sup>) (Figura 15), apresentando uma diferença energética de 4,75 kcal.mol<sup>-1</sup>. O intermediário metalociclobutano VC-Ma  $S = 0$  (Figura 19), apresenta energia igual a 7,41 kcal.mol<sup>-1</sup> e é, portanto, mais estável que a geometria VC-M  $S = 0$  (11,15 kcal.mol<sup>-1</sup>) (Figura 15). Após muitos esforços, não foi possível obter a energia da geometria VC-RVa  $S = 0$ . Contudo, levando em consideração a tendência dos valores energéticos apresentados na PES do mecanismo de ROMP do NBE *syn* catalisada pelo complexo VC (Figura 15), presume-se que VC-RVa  $S = 0$  constitua uma barreira energética menor em relação a espécie VC-ADa  $S = 0$ . O produto *trans* da ROMP do NBE catalisado por VC corresponde a geometria VC-Pa (Figura 19). O produto VC-Pa no estado  $S = 0$  possui energia igual a 9,40 kcal.mol<sup>-1</sup>, sendo assim menos estável que o produto VC-P  $S = 0$  (7,02 kcal.mol<sup>-1</sup>) (Figura 15).

Comparando os dois mecanismos de ROMP, é possível observar que a geometria do intermediário metalociclobutano exibe energia menor quando o NBE possui isomeria *anti*. Por outro lado, o estado de transição da cicloadição apresenta uma barreira energética menor quando o NBE está na isomeria *syn*, indicando assim que o mecanismo *cis* tem uma cinética mais favorável em relação ao mecanismo *trans*.



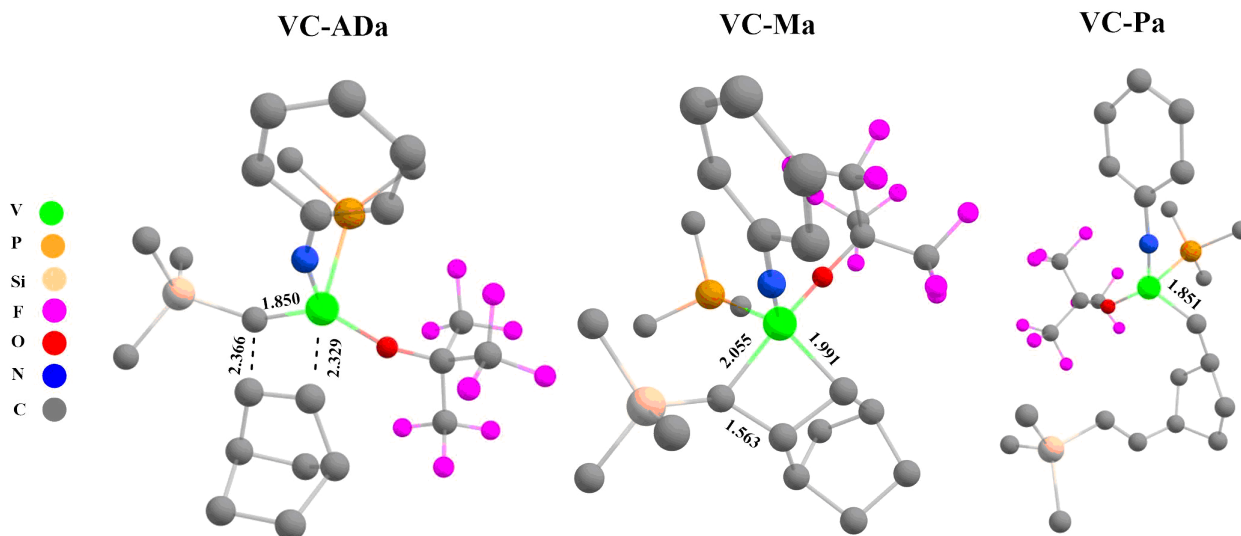


Figura 19 – Geometria otimizada ( $S=0$ ) das espécies VC-ADa, VC-Ma e VC-Pa.

## 4.3 Reações de Desativação

Como já comentado, as características eletrônicas dos complexos compostos por metais 3d, favorecem reações de ciclopropanação (BROOKHART; STUDABAKER, 1987) (LIU et al., 2017) (BELLOW et al., 2016). Esse tipo de processo dificulta ou inibe a reação de metátese de olefinas, uma vez que afeta a formação do intermediário metalociclobutano e o rearranjo das ligações insaturadas durante o processo de cicloversão (JENNINGS; JOHNSON, 1994). Estudos anteriores mostraram a eficácia do catalisador VC na ROMP do NBE (HOU; NOMURA, 2016), porém não foram discutidos possíveis interferências de reações laterais ao longo do processo de metátese. Nesta sessão, será analisada a influência de reações de ciclopropanação no desempenho catalítico do complexo VC. Para isso, foram estudados duas vias de desativação, sendo elas a ciclopropanação por eliminação redutiva (CER) e ciclopropanação por transferência de carbeno (CTC).

### 4.3.1 Ciclopropanação *via* eliminação redutiva

Na Figura 20, é demonstrado o mecanismo da reação de CER do NBE catalisado pelo complexo VC. A reação é iniciada a partir do intermediário metalociclobutano, onde as ligações  $V-C_{\alpha}$  e  $V-C_{\beta}$  são desfeitas provocando a redução do centro metálico e formação de uma ligação  $\sigma$   $C_{\alpha}-C_{\beta}$ . Ao final da reação é formado um ciclopropano e um fragmento do complexo VC, o qual é inativo para a catálise da metátese de olefinas.

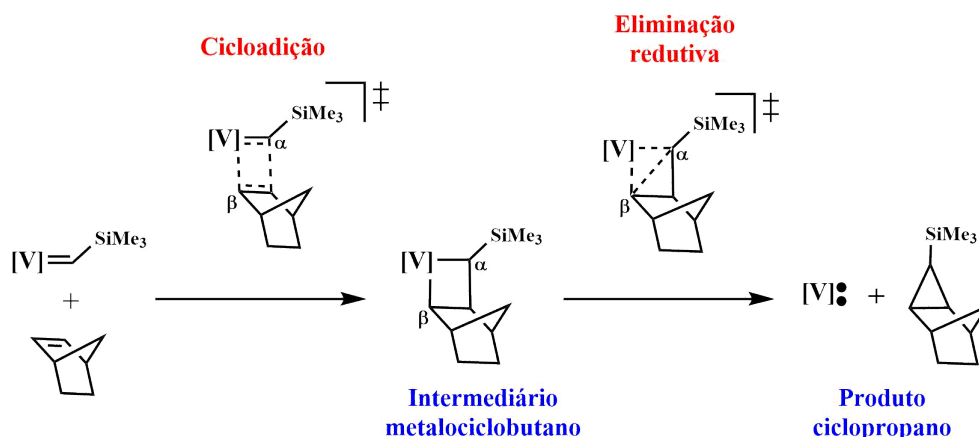


Figura 20 – Mecanismo de reação de ciclopropanação do NBE *via* eliminação redutiva catalisada pelo complexo VC.

A PES do mecanismo descrito acima, é apresentada na Figura 21. O perfil energético destacado será discutido a partir do estado de transição referente ao processo de eliminação redutiva. O estado de transição VC-ER (Figura 22), apresenta estado fundamental na configuração  $S = 1$  com energia igual a  $24,57 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , já a energia na configuração  $S = 0$  é de  $41,20 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . A formação de uma barreira energética menor constituída pela geometria VC-ER no estado  $S = 1$ , pode ser explicada pelo caráter eminentemente *open-shell* desse estado de transição (SÁ et al., 2018) (SÁ et al., 2016). A espécie VC-M possui estado fundamental  $S = 0$ , portanto é observado que no mecanismo CER ocorre um cruzamento de *spin* da superfície  $S = 0$  para  $S = 1$ . Não foi possível encontrar a energia de VC-ER na configuração quinteto, mas baseando-se na energia das espécies VC-M e VC-CP ( $S = 2$ ) podemos assumir que VC-ER  $S = 2$  é menos estável que seus correspondentes  $S = 1$  e  $S = 0$ . O produto desse mecanismo é a espécie VC-CP (Figura 22), a qual apresenta estado fundamental na configuração  $S = 1$  com  $9,11 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . As geometrias VC-CP, correspondentes aos estados  $S = 0$  e  $S = 2$ , possuem energia igual a  $31,16 \text{ kcal.mol}^{-1}$  e  $38,12 \text{ kcal.mol}^{-1}$  respectivamente.

O estado de transição VC-ER é a etapa determinante do mecanismo de ciclopropanação *via* eliminação redutiva. Diante disso, para avaliar a influência desse mecanismo de ciclopropanação na desativação da reação de ROMP, é necessário comparar as barreiras energéticas das etapas determinantes de ambos os mecanismos. O estado de transição VC-AD  $S = 0$  (Figura 15), possui energia igual a  $20,14 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , já o estado de transição VC-ER  $S = 1$ , apresenta um valor energético superior de  $24,57 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Portanto, podemos assumir que esse mecanismo de ciclopropanação não desativa a reação de ROMP, uma vez que, a cicloadição do NBE ao complexo VC-A é um processo cineticamente mais favorável do que a redução do centro metálico seguido da eliminação do ciclopropano.

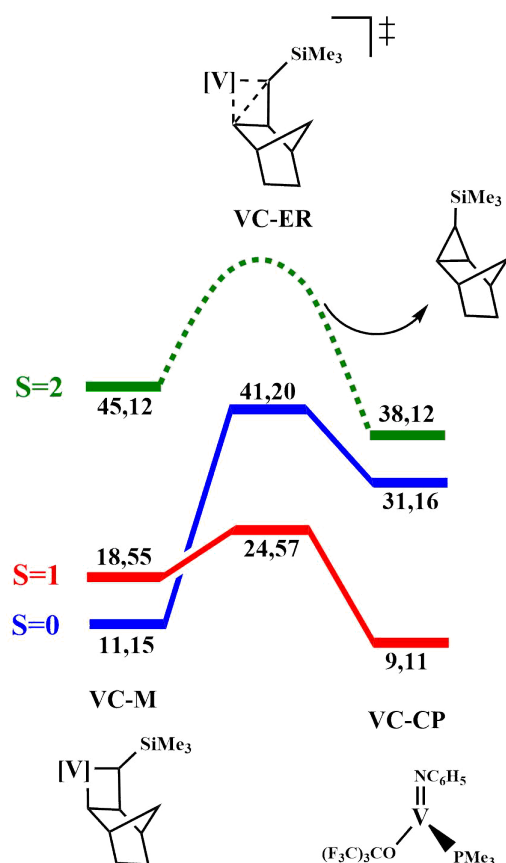


Figura 21 – Perfil PES do mecanismo de ciclopropanação do NBE *via* eliminação redutiva catalisada pelo complexo VC. Energias dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>.

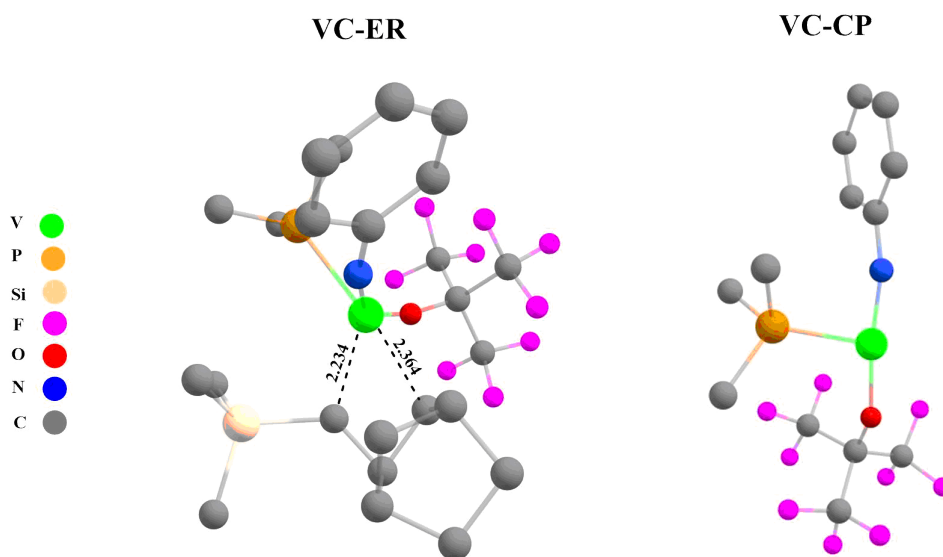


Figura 22 – Geometria otimizada (S=1) das espécies VC-ER e VC-CP.

Ainda comparando ambos os mecanismos, é possível observar que o produto VC-P  $S = 0$  (7,02 kcal.mol<sup>-1</sup>) (Figura 15), é mais estável que o produto da ciclopropanação VC-CP  $S = 1$  (9,11 kcal.mol<sup>-1</sup>). Esse dado reforça a ideia de que a reação de ROMP não é prejudicada por esse tipo de reação lateral de ciclopropanação.

### 4.3.2 Ciclopropanação *via* transferência de carbeno

O segundo mecanismo de desativação analisado, foi a reação de CTC (Figura 23). Nessa reação, o processo de cicloadição é impedido e o processo de metátese é desativado. Isso ocorre, pois o mecanismo de ciclopropanação é iniciado com o ataque do carbeno  $C_\alpha$  ao  $C_\beta$  da olefina, formando um intermediário no qual a ligação do metal-carbeno e da olefina perdem o caráter  $\pi$ , passando a formar ligações simples. Adiante, ocorre o rompimento da ligação metal-carbeno seguido do fechamento do anel de ciclopropano.

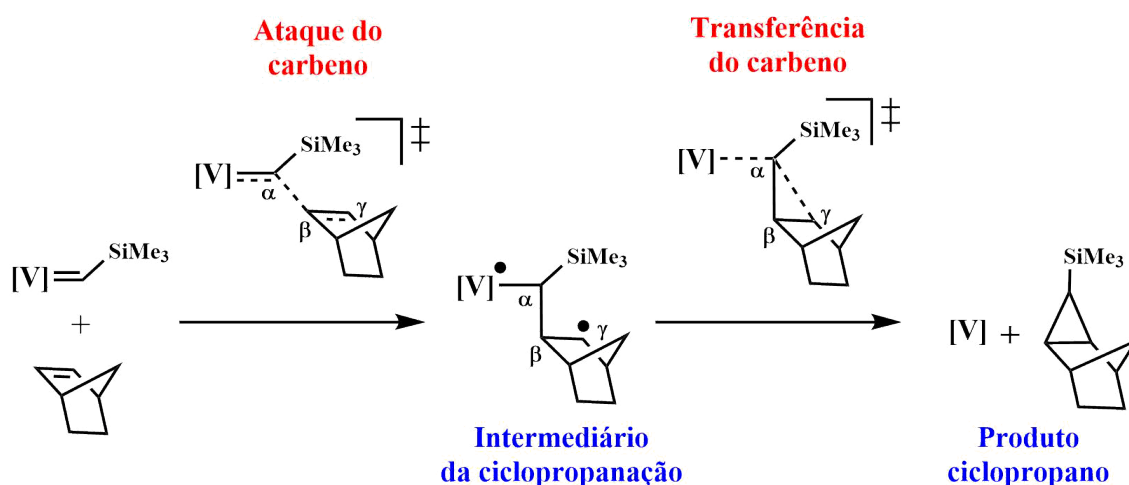


Figura 23 – Mecanismo de reação de ciclopropanação do NBE *via* transferência de carbeno catalisada pelo complexo VC.

O mecanismo de CTC do NBE, catalisado por VC, foi estudado através de dois perfis energéticos, onde o NBE se encontra na isomeria *anti* e *syn*. O primeiro mecanismo analisado foi a CTC do NBE *anti*, a qual PES é apresentada na Figura 24.

O processo de ataque do carbeno ao NBE *anti*, é representado pela geometria VC-ATa (Figura 25), a qual apresenta energia igual a  $36,13 \text{ kcal.mol}^{-1}$  no estado  $S = 1$ ,  $47,71 \text{ kcal.mol}^{-1}$  no estado  $S = 0$  e  $64,26 \text{ kcal.mol}^{-1}$  no estado  $S = 2$ . O mecanismo de CTC do NBE *anti*, apresenta maior barreira energética na formação do primeiro estado de transição VC-ATa  $S = 1$ , essa é, portanto, a etapa determinante dessa reação. O intermediário da ciclopropanação VC-ISa (Figura 25), possui energia igual a  $18,50 \text{ kcal.mol}^{-1}$  no estado  $S = 1$  e  $46,43 \text{ kcal.mol}^{-1}$  no estado  $S = 2$ . O processo de fechamento do anel de ciclopropano corresponde a espécie VC-CYCa (Figura 25), a qual apresenta energia igual a  $29,77 \text{ kcal.mol}^{-1}$  no estado  $S = 1$  e  $56,79 \text{ kcal.mol}^{-1}$  no estado  $S = 2$ . Por fim, o produto da ciclopropanação é representada pela geometria VC-CPa, a qual apresenta energia igual a  $4,53 \text{ kcal.mol}^{-1}$  no estado  $S = 1$ ,  $26,58 \text{ kcal.mol}^{-1}$  no estado  $S = 0$  e  $33,54 \text{ kcal.mol}^{-1}$  no estado  $S = 2$ .

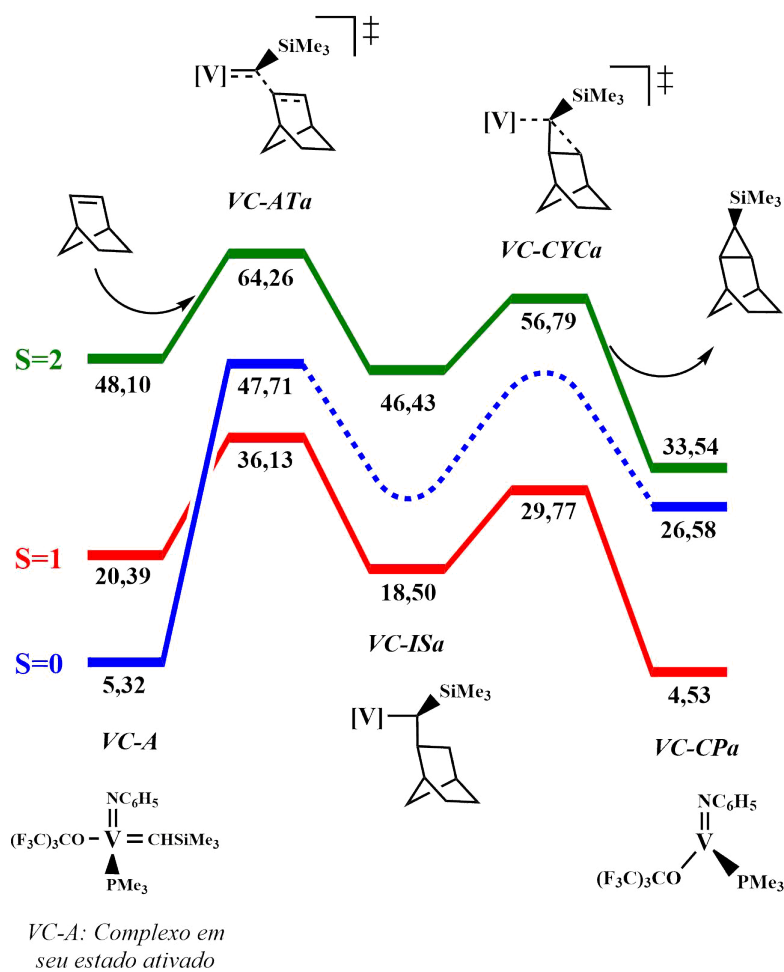


Figura 24 – Perfil PES do mecanismo de ciclopropanação do NBE *anti* via transferência de carbeno catalisada pelo complexo VC. Energias dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>.

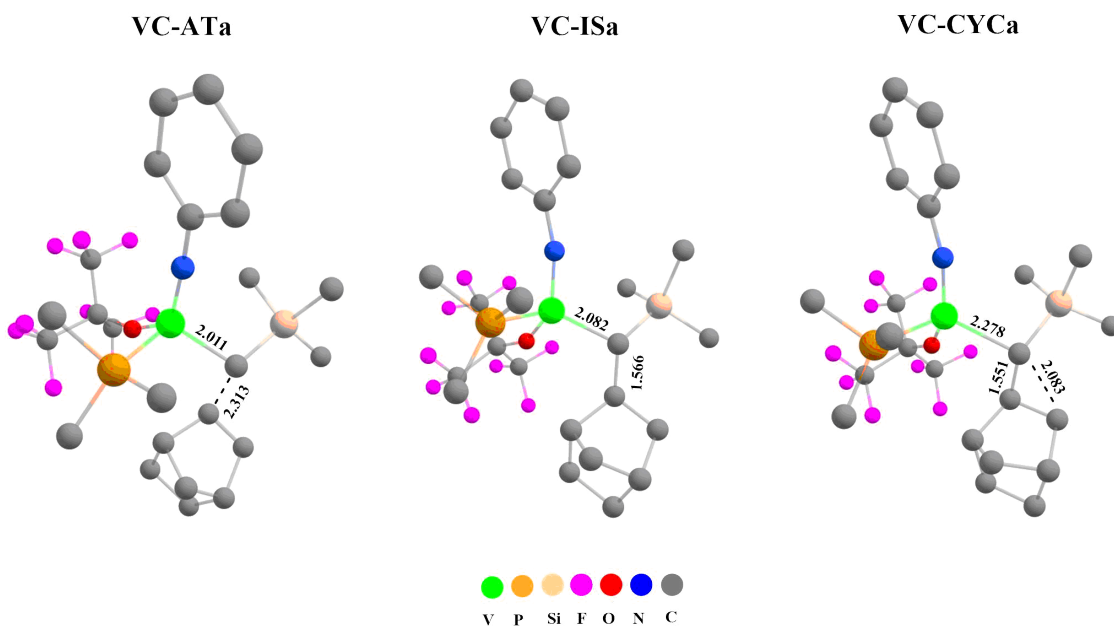


Figura 25 – Geometria otimizada (S=1) das espécies VC-ATa, VC-ISa e VC-CYCa.

O mecanismo de CTC apresentado é um processo obviamente *open-shell*, portanto a superfície de *spin*  $S = 1$  é energeticamente mais favorável em relação a superfície  $S = 0$ . O estado de alto *spin* desse mecanismo, deve-se ao caráter radicalar das espécies formadas. Essa característica, pode ser observada principalmente no intermediário birradical VC-ISa, o qual possui um elétron desemparelhado localizado no  $C_\gamma$  e outro no centro metálico (SÁ et al., 2018). Isso pode ser melhor observado na Figura 26, a qual apresenta a isosuperfície da densidade de *spin* do intermediário VC-ISa e dos estados de transição VC-ATa e VC-CYCa ( $S = 1$ ). A densidade de *spin* do  $C_\alpha$  é deslocalizada durante o processo de ataque (VC-ATa), formando assim o intermediário birradical VC-ISa que apresenta densidade de *spin* concentrada no centro metálico (1.317) e no  $C_\gamma$  (0.993).

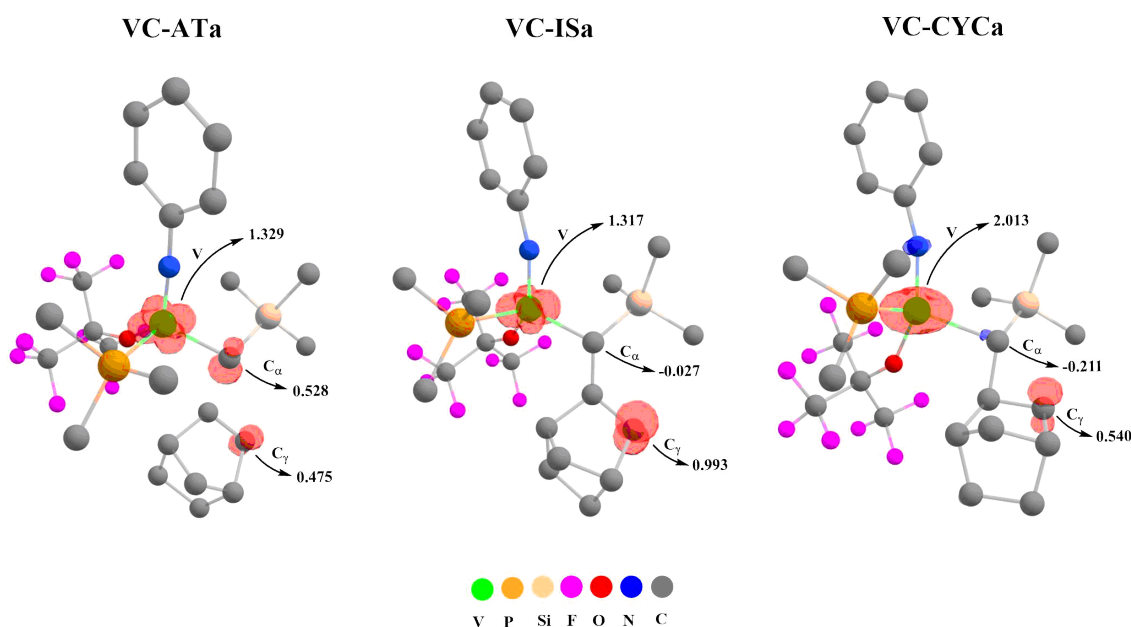


Figura 26 – Isosuperfície da densidade de *spin* positiva (vermelho) e negativa (violeta) do estado  $S = 1$  ( $0.03 \text{ a.u. m}^3$ ) das espécies VC-ATa, VC-ISa e VC-CPa. Densidade de *spin* de Mulliken apresentado para o centro metálico (V), carbeno ( $C_\alpha$ ) e carbono ( $C_\gamma$ ) da ligação insaturada do NBE.

A PES do mecanismo de CTC do NBE *syn*, catalisado por VC, é demonstrado na Figura 27. O estado de transição VC-AT (Figura 28), é a primeira barreira energética desse mecanismo e apresenta estado fundamental na configuração de *spin*  $S = 1$  com energia igual a  $40,63 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , enquanto as geometrias no estado  $S = 0$  e  $S = 2$  possuem energias iguais a  $56,37 \text{ kcal.mol}^{-1}$  e  $71,34 \text{ kcal.mol}^{-1}$  respectivamente. O intermediário da ciclopropanação VC-IS (Figura 28), é estável no estado  $S = 1$  com  $19,98 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , seguido do estado  $S = 2$  com  $48,09 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , e do estado  $S = 0$  com  $48,52 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Os valores energéticos da espécie VC-IS, demonstram um claro desfavorecimento da configuração de *spin*  $S = 0$  na reação de CTC, pois a energia de VC-IS  $S = 0$  foi superior à energia de VC-IS  $S = 2$ . O segundo estado de transição VC-CYC (Figura 28), corresponde ao processo de fechamento

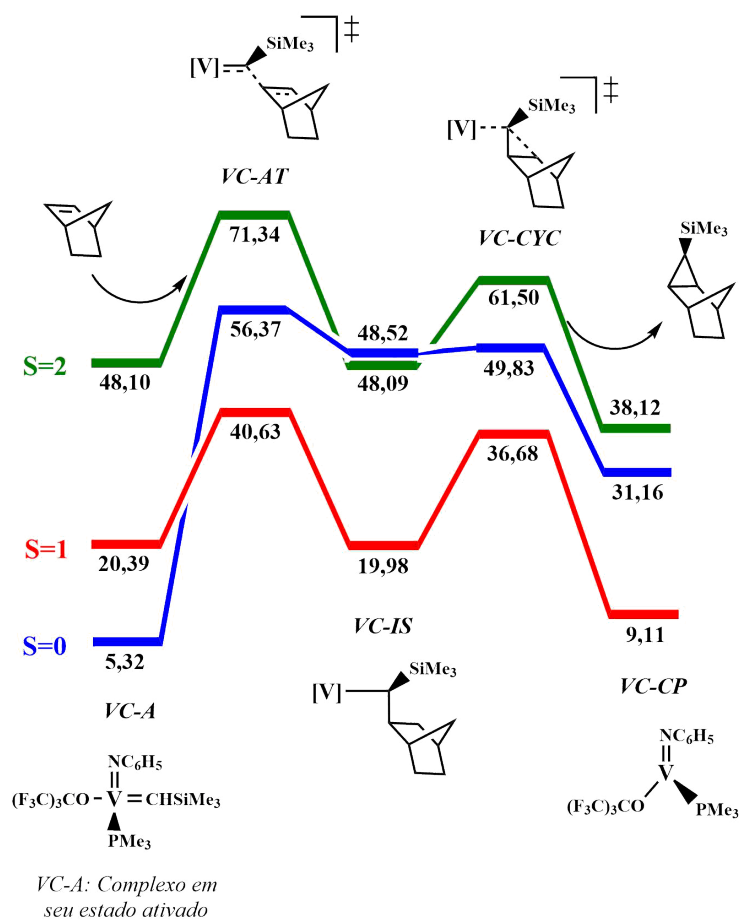


Figura 27 – Perfil PES do mecanismo de ciclopropanação do NBE *syn* via transferência de carbeno catalisada pelo complexo VC. Energias dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>.

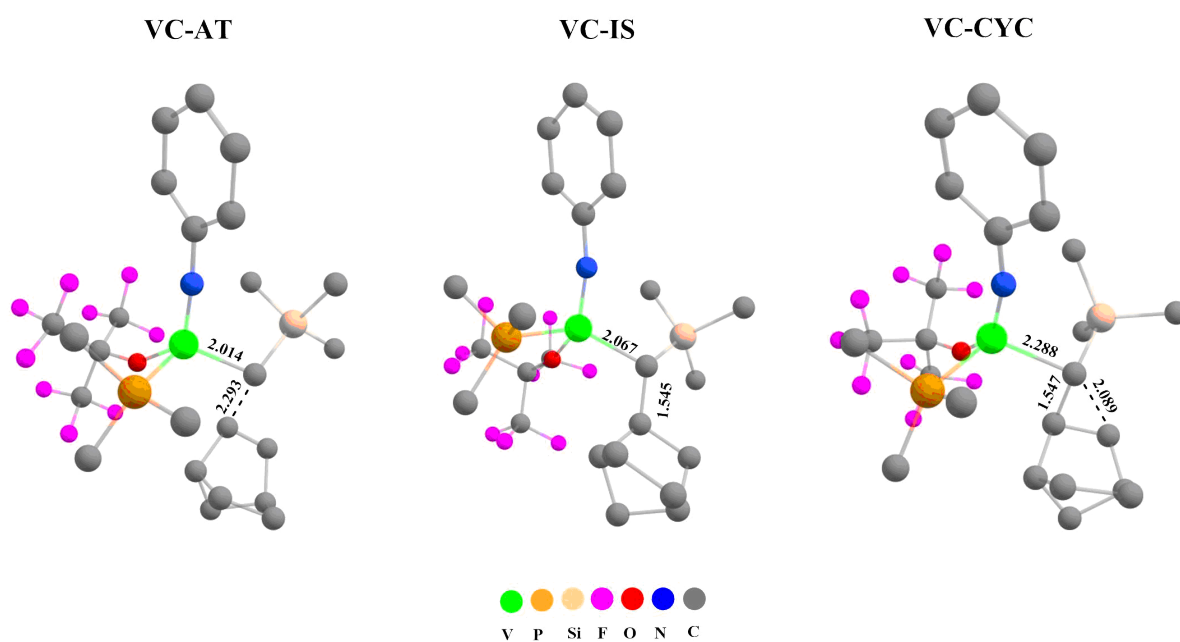


Figura 28 – Geometria otimizada (S=1) das espécies VC-AT, VC-IS e VC-CYC.

do anel de ciclopropano e apresentou maior estabilidade no estado  $S = 1$  com  $36,68 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . VC-CYC no estado  $S = 0$  possui energia igual a  $49,83 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , enquanto no estado  $S = 2$  é igual a  $61,50 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . O produto VC-CP, já foi observado e discutido no mecanismo de ciclopropanação *via* eliminação reductiva (Figura 21).

Percebe-se que a diferença energética entre o intermediário VC-IS e o estado de transição VC-CYC, ambos no estado  $S = 0$ , é pequena. Isso está de acordo com descobertas recentes, as quais demonstram que a superfície de *spin* singlete, favorece um mecanismo direto de ciclopropanação concertado, o qual não possui uma barreira energética relacionado ao estado de transição de ciclização (SÁ et al., 2018). Por outro lado, superfícies de energia *open-shell* ( $S = 1$  e  $S = 2$ ) estão relacionados ao mecanismo de ciclopropanação gradual, o que está de acordo com os perfis do mecanismo de CTC aqui apresentados.

Comparando o mecanismo de CTC do NBE nas isomerias *anti* (Figura 24) e *syn* (Figura 27), observa-se que o processo de ataque do carbeno à olefina é favorecido quando o NBE é coordenado na isomeria *anti*. Isso pode ser confirmado analisando a espécie VC-ATa  $S = 1$ , a qual possui uma barreira energética  $4,50 \text{ kcal.mol}^{-1}$  menor em relação a espécie VC-AT  $S = 1$ . O processo de fechamento do anel de ciclopropano também é favorecido na presença do NBE *anti*, uma vez que a espécie VC-CYCa  $S = 1$  apresenta uma barreira energética menor que VC-CYC  $S = 1$ , com uma diferença de energia de  $6,91 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Quanto ao intermediário da ciclopropanação, foi observado que, o isômero *anti* VC-ISa  $S = 1$  ( $18,50 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) apresenta uma energia menor em comparação ao isômero *syn* VC-IS  $S = 1$  ( $19,98 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). O produto *anti* VC-CPa  $S = 1$ , é mais estável que seu correspondente *syn* VC-CP  $S = 1$ , apresentando uma diferença energética de  $4,58 \text{ kcal.mol}^{-1}$  entre as duas geometrias. Essas comparações demonstram que, o mecanismo de CTC do NBE, catalisado por VC, possui uma PES mais favorável quando o NBE apresenta isomeria *anti*.

Diante do que foi apresentado, é observado que a etapa determinante da reação de CTC é a formação do estado de transição VC-ATa  $S = 1$  (Figura 24). Para avaliar a influência da CTC na desativação da reação de ROMP catalisada por VC (Figura 15), comparamos as barreiras energéticas determinantes de ambos os mecanismos. A espécie VC-AD  $S = 0$  ( $20,14 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), apresenta uma barreira energética menor em relação a espécie VC-ATa  $S = 1$  ( $36,13 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), sugerindo assim, que a cicloadição do NBE ao complexo VC-A é um processo cineticamente mais favorável que o ataque do carbeno à olefina. Portanto, podemos assumir que a reação de ROMP catalisada por VC, dificilmente será desativada por esse mecanismo de ciclopropanação.



## 4.4 Influência do substituinte alquilideno

A ligação metal-carbeno no estado singlete, é formada pela doação  $\sigma$  de densidade eletrônica do carbeno para o centro metálico, seguido da retrodoação de elétrons  $\pi$  do metal para o carbeno. Dessa forma, o carbeno passa a apresentar carga parcial positiva e caráter eletrofílico, o que explica o uso frequente de substituintes heteroátomos doadores de elétrons que são responsáveis por estabilizar a ligação metal-carbeno (SANTAMARÍA; AGUILAR, 2016). Os substituintes heteroátomos mais usuais são compostos por O, N e S (CARDIN; CETINKAYA; LAPPERT, 1972). O complexo VC apresenta o substituinte alquilideno  $\text{SiMe}_3$ , o qual chama atenção pelo uso do heteroátomo Si, que é pouco usual na metátese de olefinas. O uso do substituinte  $\text{SiMe}_3$ , pode ser justificada pelo aumento da estabilidade térmica oferecida ao complexo VC (YAMADA; FUJIKI; NOMURA, 2005). Diante disso, foi explorado a influência desse grupo substituinte no desempenho do complexo VC na catálise da ROMP do NBE.

Uma forte ligação metal-carbeno, torna catalisadores de metátese de olefinas mais estáveis à reações laterais que viabilizam a transferência do carbeno, como por exemplo as reações de ciclopropanação já discutidas (SÁ et al., 2016). A força de ligação  $[\text{V}]=\text{CR}_2$  foi explorada, a fim de observar a influência do substituinte  $\text{SiMe}_3$  na estabilidade da mesma. Para isso foi usado o modelo de interação/distorção proposto por Rauk (ZIEGLER; RAUK, 1977) (ZIEGLER; RAUK, 1979), o qual é semelhante ao modelo de deformação de Bickelhaupt (BICKELHAUPT, 1999) (JONG; BICKELHAUPT, 2007). Ele foi usado para analisar diferentes tipos de interações (PAREDES-GIL; JAQUE, 2016) (SCHOENEBECK et al., 2009) (RAMÍREZ-RAMÍREZ et al., 2010) (SOLANS-MONFORT et al., 2005) (POATER et al., 2007).

Nesta abordagem, a energia da ligação carbeno ( $\Delta E_{\text{V}=\text{C}}$ ), é determinada por um esquema da partição de energia seguindo a Equação 4.1. Nesta equação  $\Delta E_{\text{C-reorg}}$  é a energia de reorganização do ligante conforme definido na Equação 4.2, que é a diferença da energia do carbeno com sua geometria exata no complexo  $\Delta E_{\text{carb. comp.}}$  e o ligante livre  $\Delta E_{\text{carb. livre}}$ , ou seja, otimizado. Da mesma forma,  $\Delta E_{\text{frag-reorg}}$  é a energia de reorganização do fragmento de vanádio, definida na Equação 4.3. Finalmente,  $\Delta E_{\text{int}}$  é a energia de interação entre os dois fragmentos que formam o complexo, calculada como a diferença entre a energia do complexo e a soma das energias de reorganização ( $\Delta E_{\text{C-reorg}} + \Delta E_{\text{frag-reorg}}$ ), também conhecido como energia de dissociação adiabática de ligação.

$$\Delta E_{V=C} = \Delta E_{C-reorg} + \Delta E_{frag-reorg} + \Delta E_{int} \quad (4.1)$$

$$\Delta E_{C-reorg} = \Delta E_{carb.comp.} - \Delta E_{carb.livre} \quad (4.2)$$

$$\Delta E_{frag-reorg} = \Delta E_{frag.comp.} - \Delta E_{frag.livre} \quad (4.3)$$

A força de ligação calculada para o metal-carbeno do complexo VC, foi de 95,05 kcal. mol<sup>-1</sup>. Esse valor foi comparado com um complexo hipotético, o qual não é estabilizado por um heteroátomo. Esse complexo foi chamado de VCC (Figura 29), esse apresenta geometria equivalente ao complexo VC, porém com o grupo substituinte CMe<sub>3</sub>. A energia de ligação calculada para o metal-carbeno de VCC é igual a 94,29 kcal.mol<sup>-1</sup>. Diante disso, observamos que o complexo VC é ligeiramente mais estável que VCC, essa informação está de acordo com a ideia de que a aplicação de um ligante heteroátomo estabiliza o complexo metal-carbeno singlete.

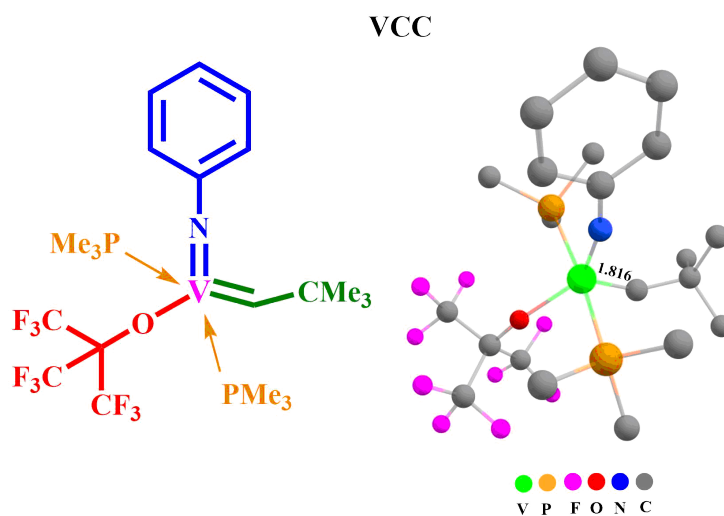


Figura 29 – Geometria otimizada (S=0) do complexo VCC.

Presume-se que a reação de ROMP do NBE, também possa ser catalisada por VCC. Para verificar isso, foi estudado o perfil energético da ROMP do NBE catalisado por VCC (Figura 30), assim como sua desativação por reações de ciclopropanação.

O complexo catalisador VCC, apresenta seu estado fundamental na configuração de *spin* singlete, enquanto sua geometria no estado  $S = 1$  tem energia de 17,66 kcal.mol<sup>-1</sup> e no estado  $S = 2$  é de 42,75 kcal.mol<sup>-1</sup>. A etapa de dissociação do grupo PMe<sub>3</sub>, é representado pelo complexo ativado VCC-A (Figura 31), esse apresenta estado fundamental na configuração de *spin*  $S = 0$ , com energia igual

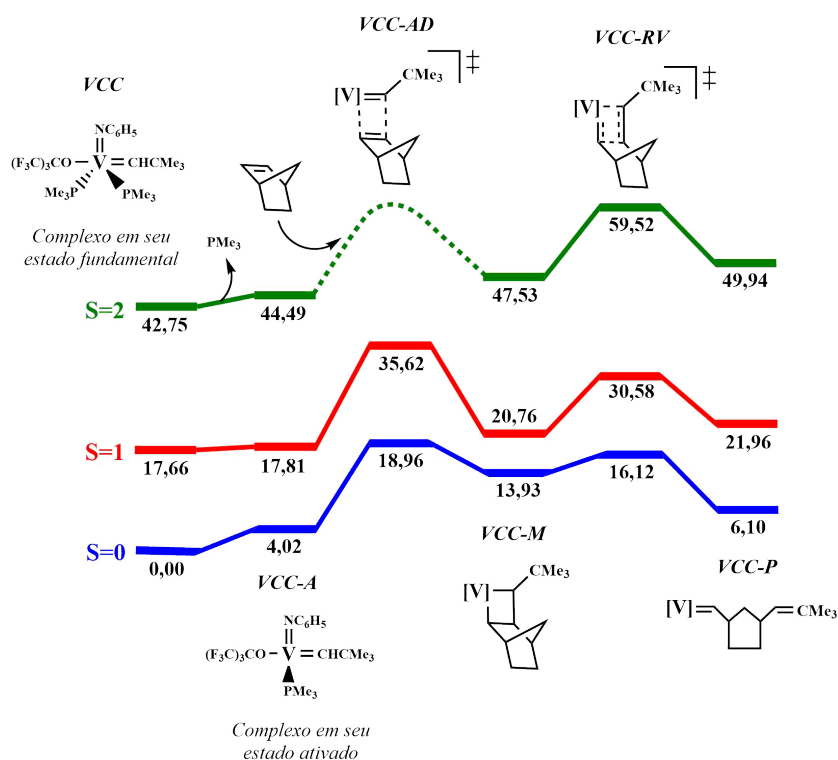


Figura 30 – Perfil PES do mecanismo de ROMP do NBE catalisada pelo complexo VCC. Energias dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>.

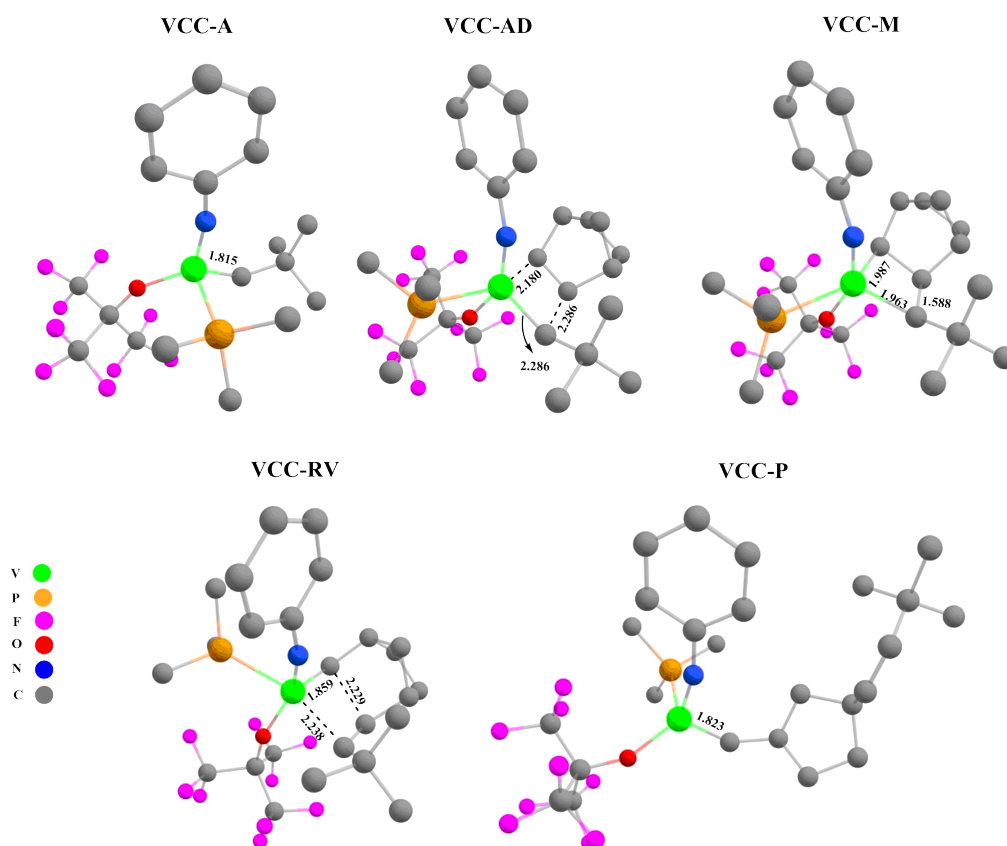


Figura 31 – Geometria otimizada (S=0) das espécies VCC-A, VCC-AD, VCC-M, VCC-RV e VCC-P.

a 4,02 kcal.mol<sup>-1</sup>. A espécie VCC-A nos estado  $S = 1$  e  $S = 2$  apresentam energia igual a 17,81 kcal.mol<sup>-1</sup> e 44,49 kcal.mol<sup>-1</sup> respectivamente. A primeira barreira energética (cicloadição) é formada pelo estado de transição VCC-AD (Figura 31), essa geometria é mais estável na configuração  $S = 0$  com energia igual a 18,96 kcal.mol<sup>-1</sup>, enquanto o estado  $S = 1$  é de 35,62 kcal.mol<sup>-1</sup>. O intermediário metalociclobutano VCC-M (Figura 31), apresenta energia igual a 13,93 kcal.mol<sup>-1</sup> no estado  $S = 0$ , enquanto o estado  $S = 1$  é de 20,76 kcal.mol<sup>-1</sup> e no estado  $S = 2$  é de 47,53 kcal.mol<sup>-1</sup>. A segunda barreira energética (cicloversão) é formada pelo estado de transição VCC-RV (Figura 31), sua geometria  $S = 0$  tem energia de 16,12 kcal.mol<sup>-1</sup>, enquanto para o estado  $S = 1$  e  $S = 2$  é igual a 30,58 kcal.mol<sup>-1</sup> e 59,52 kcal.mol<sup>-1</sup> respectivamente. Por fim, o mecanismo é encerrado com a abertura do anel de NBE e formação do produto VCC-P (Figura 31), o qual possui estado fundamental na configuração  $S = 0$  com 6,10 kcal.mol<sup>-1</sup>. A geometria de VCC-P no estado  $S = 1$  tem energia igual a 21,96 kcal.mol<sup>-1</sup> e no estado  $S = 2$  é igual a 49,94 kcal.mol<sup>-1</sup>.

Esses resultados, mostram que a reação de ROMP do NBE, catalisada por VCC, ocorre na superfície de energia singlete, reproduzindo uma tendência semelhante à observada na reação de ROMP catalisada por VC. Algumas geometrias formadas a partir do catalisador VCC, se mostraram energeticamente mais estáveis que seus correspondentes catalisados por VC, com exceção do intermediário metalociclobutano e do estado de transição referente à cicloversão, os quais apresentam energias menores quando catalisados por VC.

Observando as etapas determinantes (cicloadição) de ambos os mecanismos de ROMP, é verificado que VCC-AD corresponde a uma barreira 1,18 kcal.mol<sup>-1</sup> menor que a barreira do VC-AD (Figura 15). Essa redução da barreira energética na espécie VCC-AD, indica que a inclusão do substituinte CMe<sub>3</sub> ao complexo [V]-carbeno, foi capaz de promover uma melhoria cinética no mecanismo de ROMP do NBE.

A reação de CER do NBE catalisada por VCC, foi estudada através da PES apresentada na Figura 32. Esse perfil energético, demonstra tendência similar à observada no mecanismo de CER catalisado por VC (Figura 21), em que o processo de ciclopropanação ocorre na superfície de energia tripleto. O estado de transição da eliminação redutiva VCC-ER (Figura 33), apresenta energia igual a 30,24 kcal.mol<sup>-1</sup> no estado  $S = 1$ , 44,47 kcal.mol<sup>-1</sup> no estado  $S = 0$  e 55,68 kcal.mol<sup>-1</sup> no estado  $S = 2$ . O produto desse mecanismo corresponde a espécie VCC-CP (Figura 33), que apresenta energia igual a 11,67 kcal.mol<sup>-1</sup> no estado  $S = 1$ , enquanto nos estados  $S = 0$  e  $S = 2$  a energia é igual a 33,73 kcal.mol<sup>-1</sup> e 40,68 kcal.mol<sup>-1</sup> respectivamente.

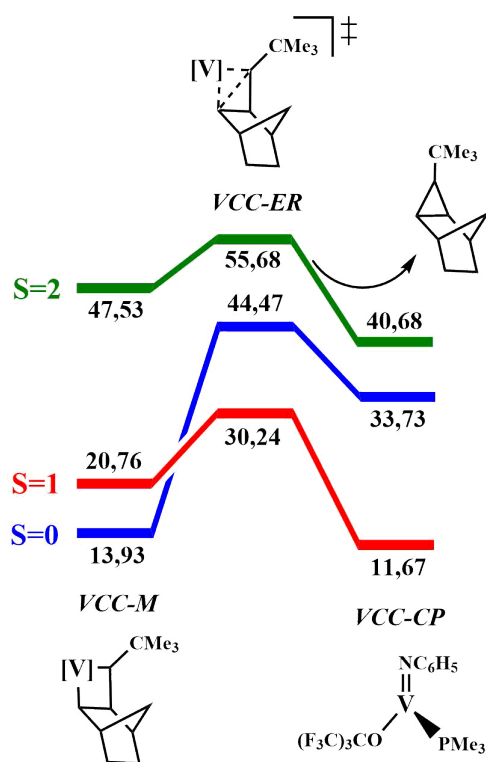


Figura 32 – Perfil PES do mecanismo de ciclopropanação do NBE *via* eliminação reductiva catalisada pelo complexo VCC. Energias dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>.

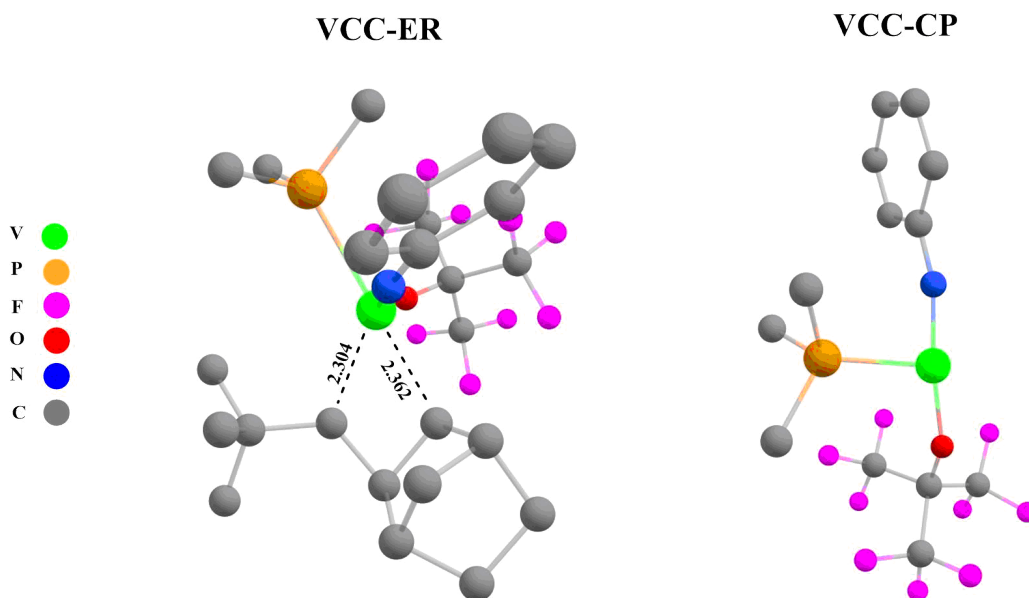


Figura 33 – Geometria otimizada (S=1) das espécies VCC-ER e VCC-CP.

Comparando as etapas determinantes das reações de ROMP (Figura 30) e CER (Figura 32) catalizadas por VCC, observamos que a espécie VCC-AD S=0 (18,96 kcal.mol<sup>-1</sup>), apresenta uma barreira energética menor em comparação ao VCC-ER S = 1 (30,24 kcal.mol<sup>-1</sup>). Diante disso, presume-se que a reação de CER não desativa o mecanismo de ROMP catalisado por VCC.

Na Figura 34, é apresentado o perfil energético para reação de CTC do NBE catalisado por VCC. Como na ciclopropanação anterior, o mecanismo aqui destacado, ocorre na superfície de energia tripleto. A reação é iniciada com o ataque do carbeno à olefina, originando a espécie VCC-AT (Figura 35), que possui energia igual a  $44,51 \text{ kcal.mol}^{-1}$  no estado  $S = 1$ ,  $60,56 \text{ kcal.mol}^{-1}$  no estado  $S = 0$  e  $72,38 \text{ kcal.mol}^{-1}$  no estado  $S = 2$ . O intermediário da ciclopropanação é a geometria VCC-IS (Figura 35), a qual apresenta  $26,96 \text{ kcal.mol}^{-1}$  no estado  $S = 1$ . VCC-IS tem menor energia na configuração  $S = 2$  ( $50,86 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) em comparação a  $S = 0$  ( $55,15 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), demonstrando novamente que geometrias singlete apresentam grande instabilidade nesse mecanismo de ciclopropanação. O estado de transição de transferência do carbeno VCC-CYC (Figura 35), tem estado fundamental na configuração  $S = 1$  com  $41,98 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , seguido do estado  $S = 0$  com  $56,31 \text{ kcal.mol}^{-1}$  e  $S = 2$  com  $66,80 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . O produto da reação é representada pela espécie VCC-CP, já discutido no mecanismo de CER (Figura 32).

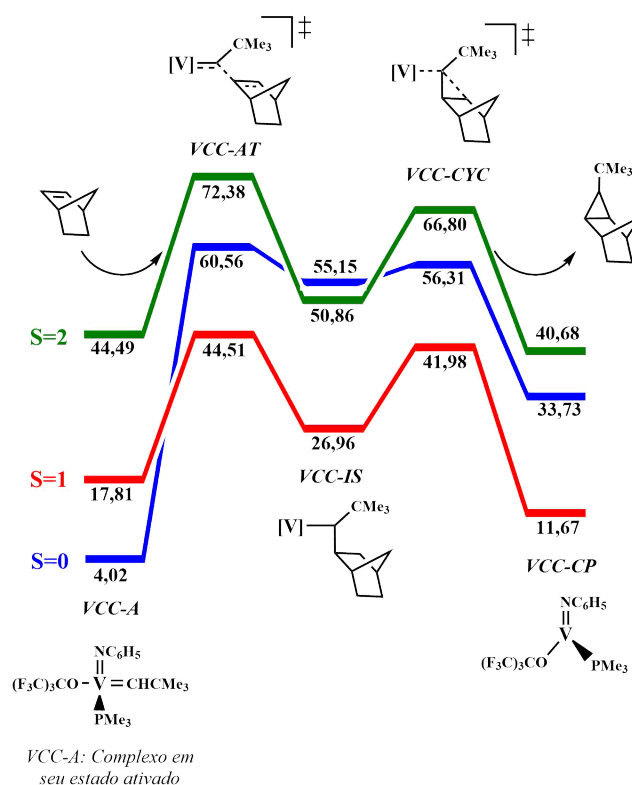


Figura 34 – Perfil PES do mecanismo de ciclopropanação do NBE *via* transferência de carbeno catalisada pelo complexo VCC. Energias dadas em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .

A espécie VCC-AD  $S = 0$  ( $18,96 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) do mecanismo de ROMP do NBE (Figura 30), constitui uma barreira energética mais favorável que a etapa determinante VCC-AT  $S = 1$  ( $44,51 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) do mecanismo de CTC do NBE. Portanto, é possível dizer que a reação de ROMP catalisada por VCC também não é influenciada por esse mecanismo de ciclopropanação.

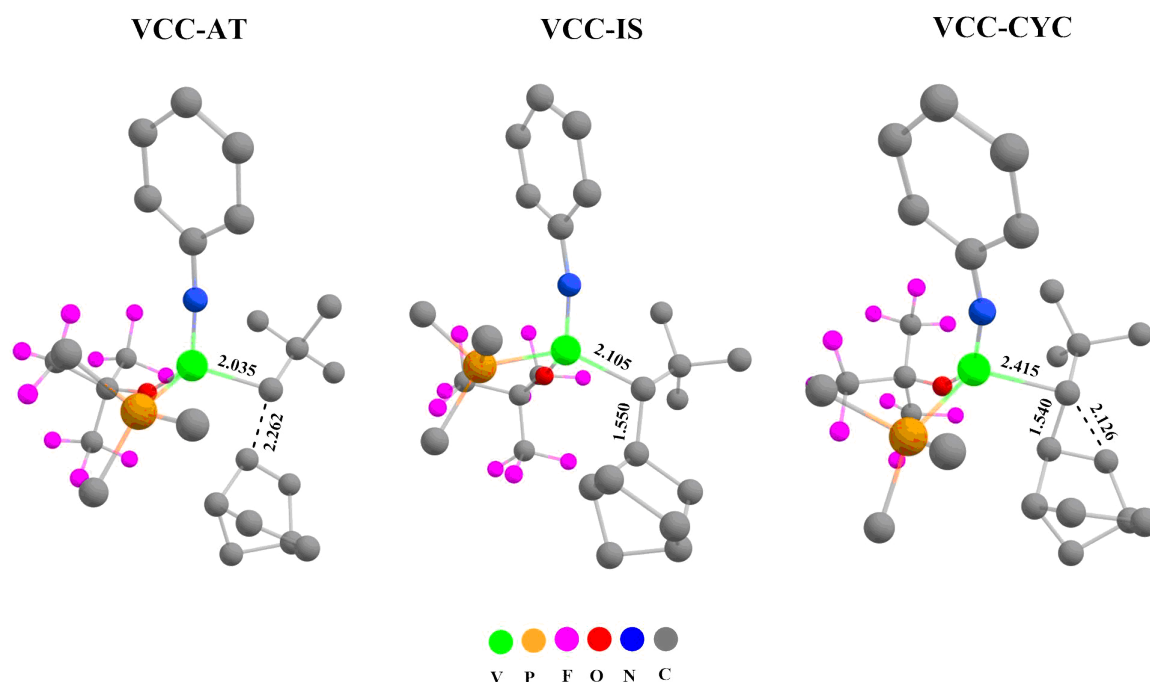


Figura 35 – Geometria otimizada (S=1) das espécies VCC-AT, VCC-IS e VCC-CYC.

Os mecanismos de ciclopropanação catalisados por VCC, possuem geometrias e barreiras energéticas maiores em comparação aos mesmos mecanismos catalisados por VC. O aumento dessas barreiras energéticas, demonstra que a inclusão do substituinte alquilideno  $\text{CMe}_3$  ao catalisador [V]-carbeno colabora para uma maior estabilidade do mecanismo de metátese em relação às desativações por ciclopropanação.

## 4.5 Reatividade do complexo VC na catálise da metátese cruzada do estireno

O elevado desempenho do catalisador de Nomura em reações de ROMP, encoraja que sua aplicação seja também explorada em outras reações de metátese de olefinas. A ROMP, é um mecanismo energeticamente favorável, pois promove o relaxamento da alta tensão anelar existente em olefinas cíclicas. Essa mesma característica não é observada no mecanismo de CM, o qual tem como foco a metátese de olefinas lineares e terminais, tornando assim esse processo mais desafiador (FARRELL, 2019). Essa seção tem como foco, o estudo do complexo VC como um potencial catalisador da reação de CM do STY, a qual o mecanismo é apresentado na Figura 36.

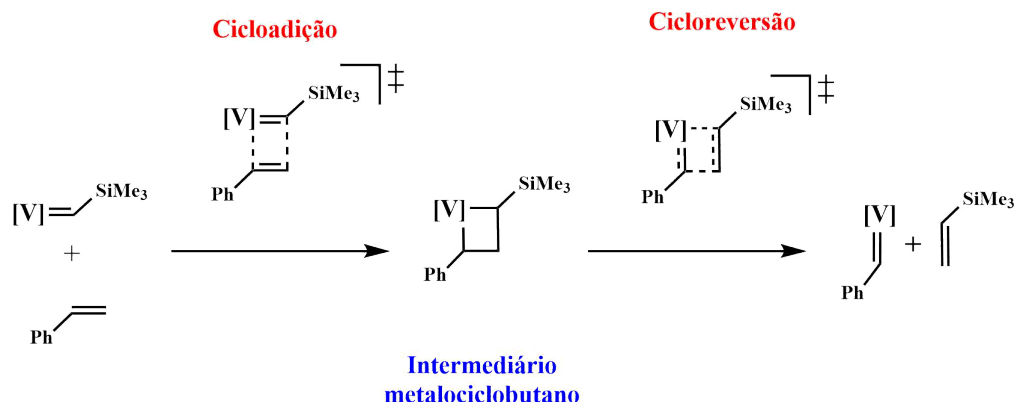


Figura 36 – Mecanismo de reação de metátese cruzada do estireno catalisada pelo complexo VC.

O perfil energético da CM do STY na isomeria *cis*, catalisado por VC, é apresentado na Figura 37. A PES é iniciada a partir do complexo VC no estado ativado (VC-A). O processo de cicloadição entre VC-A e o STY forma o estado de transição VCMC-AD (Figura 38), o qual apresenta menor energia no estado  $S = 0$  (19,99 kcal.mol<sup>-1</sup>), seguido do estado  $S = 1$  (34,90 kcal.mol<sup>-1</sup>) e  $S = 2$  (62,74 kcal.mol<sup>-1</sup>). A espécie intermediária metalociclobutano VCMC-M (Figura 38), apresentou energia igual a 14,26 kcal.mol<sup>-1</sup> no estado  $S = 0$ . O estado de transição do processo de cicloversão VCMC-RV (Figura 38), possui estado fundamental na configuração de *spin*  $S = 0$  com energia igual a 19,76 kcal.mol<sup>-1</sup>. A energia de VCMC-M e VCMC-

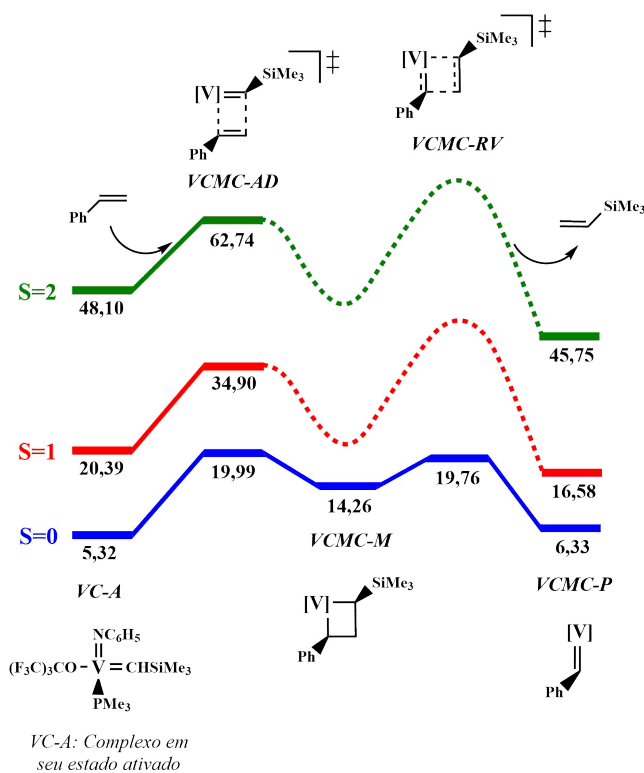


Figura 37 – Perfil PES do mecanismo de CM do STY *cis* catalisada pelo complexo VC. Energias dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>.



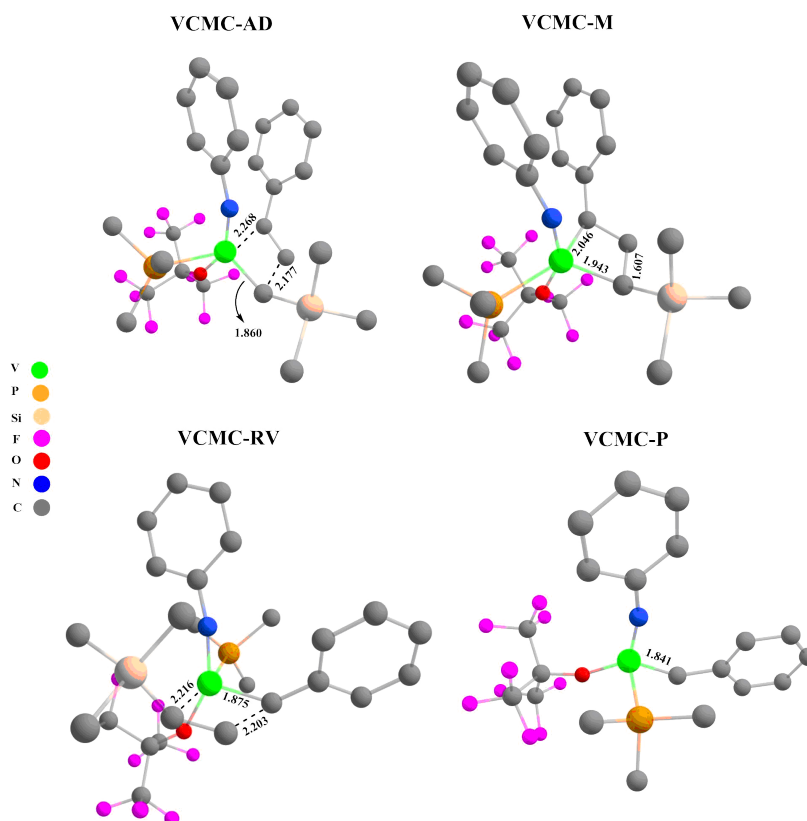


Figura 38 – Geometria otimizada ( $S=0$ ) das espécies VCMC-AD, VCMC-M, VCMC-RV e VCMC-P.

RV no estado  $S = 1$  não foram encontradas, porém presume-se que sejam superiores a de VCMC-M e VCMC-RV  $S = 0$  baseado na tendência energética demonstrada neste mecanismo e na ROMP do NBE (Figura 15). O produto do mecanismo de CM corresponde a espécie VCMC-P (Figura 38), a qual possui energia mais estável no estado  $S = 0$  com  $6,33 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , enquanto no estado  $S = 1$  a energia é igual a  $16,58 \text{ kcal.mol}^{-1}$  e em  $S = 2$  é igual a  $45,75 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

A PES do mecanismo de CM do STY *cis*, catalisada por VC, ocorre na superfície de energia singleto, seguindo a mesma tendência observada no mecanismo de ROMP do NBE (Figura 15). O estado de transição do processo de cicloadição VCMC-AD apresenta energia próxima à geometria VC-AD (Figura 15). Já a geometria de cicloversão VCMC-RV ( $19,76 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), tem energia superior a geometria VC-RV ( $14,46 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) (Figura 15), exibindo a diferença de  $5,30 \text{ kcal.mol}^{-1}$  entre as barreiras energéticas. Isso ocorre devido a alta tensão anelar do NBE, que torna a ROMP um processo mais favorável em comparação a CM do STY que não apresenta a mesma condição.

Também foi analisado a PES do mecanismo de CM do STY na isomeria *trans* (Figura 39), a qual tem geometrias apresentadas na Figura 40. Esse perfil foi estudado na superfície singleto, uma vez que essa é a configuração de *spin* mais estável na PES da CM do STY *cis* (Figura 37).

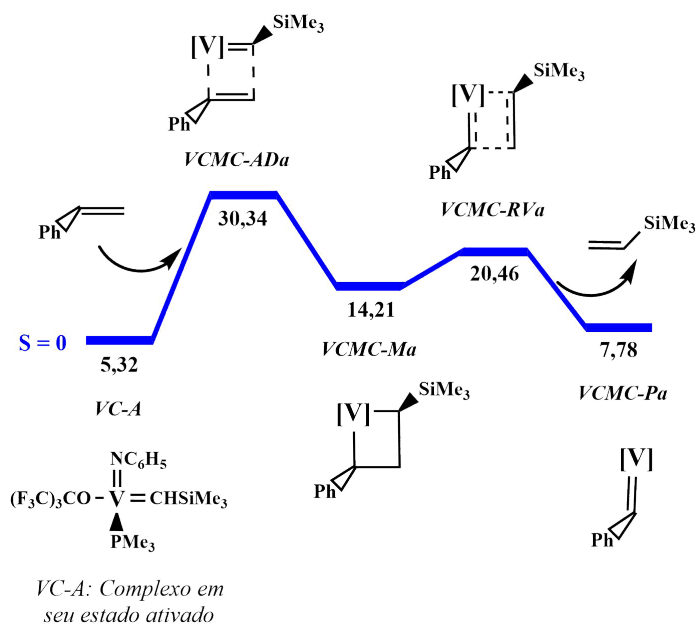


Figura 39 – Perfil PES do mecanismo de CM do STY *trans* catalisada pelo complexo VC. Energias dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>.

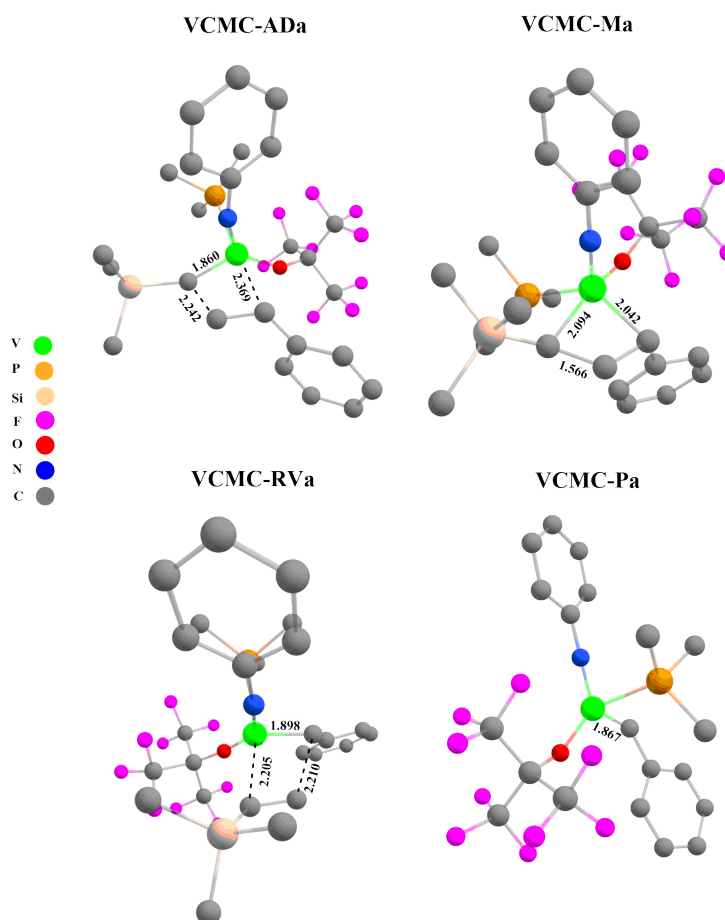


Figura 40 – Geometria otimizada (S=0) das espécies VCMC-ADa, VCMC-Ma, VCMC-RVa e VCMC-Pa.

Comparando as PES da CM do STY nas isomerias *cis* (Figura 37) e *trans* (Figura 39), catalisadas por VC, podemos observar inicialmente que, o processo de cicloadição (etapa determinante) é menos favorável quando o STY é coordenado na isomeria *trans*. A diferença energética entre as barreiras de ativação  $S = 0$  das espécies VCMC-AD e VCMC-ADa (Figura 39), é de  $10,35 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . O intermediário metalociclobutano VCMC-Ma  $S = 0$  (Figura 39), apresenta energia aproximadamente igual à geometria VCMC-M  $S = 0$  (Figura 37). O processo de cicloreversão apresenta menor barreira de ativação na isomeria *cis*, onde a diferença energética entre as geometrias  $S = 0$  VCMC-RV e VCMC-RVa (Figura 39), é de  $0,70 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . O produto *cis* VCMC-P  $S = 0$  é mais estável que o produto *trans* VCMC-Pa  $S = 0$  (Figura 39), com uma diferença de energia de  $1,45 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Os dados apresentados demonstram que, assim como no mecanismo de ROMP do NBE, a PES da CM do STY, catalisado por VC, apresenta uma elevada seletividade *cis*.

O mecanismo de CER, foi estudado como uma possível via de desativação da reação de CM. Na Figura 41, é apresentado a PES para a CER do STY, catalisado por VC. Esse perfil energético é iniciado com a formação do estado de transição VCMC-ER (Figura 42), o qual apresentou maior estabilidade no estado de *spin*  $S = 1$  com energia de  $28,92 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , enquanto  $S = 0$  possui energia igual a  $37,52 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . O produto VCMC-CP<sub>1</sub> (Figura 42), segue a mesma tendência, com geometria mais estável no estado  $S = 1$  com  $8,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , seguido da geometria  $S = 0$  ( $31,24 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) e  $S = 2$  ( $38,71 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ).

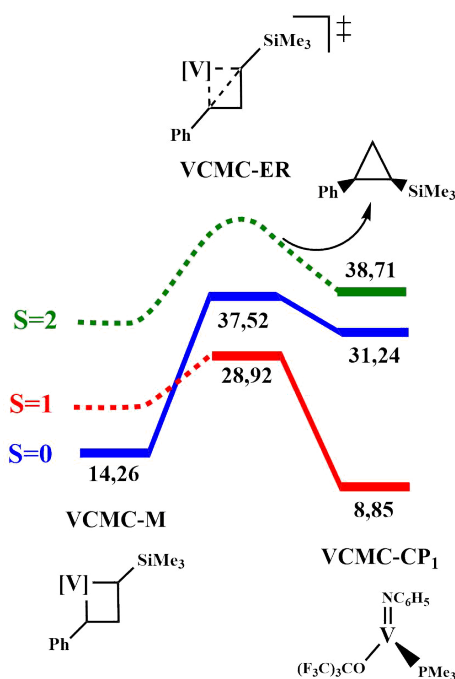


Figura 41 – Perfil PES do mecanismo de ciclopropanação do STY *via* eliminação reductiva catalisada pelo complexo VC. Energias dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>.

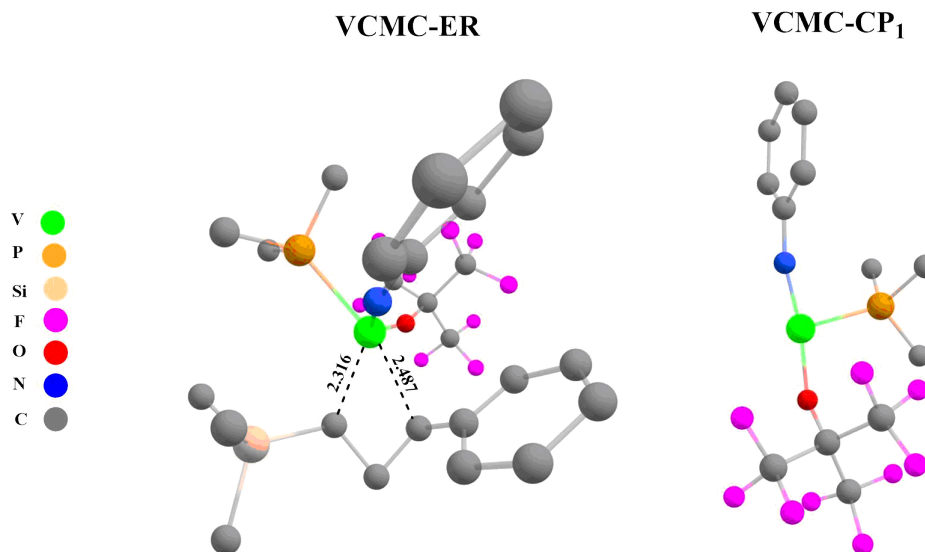


Figura 42 – Geometria otimizada ( $S=1$ ) das espécies VCMC-ER e VCMC-CP<sub>1</sub>.

Observando as etapas determinantes entre as reações de CM (Figura 37) e CER (Figura 41) do STY, vemos que a geometria VCMC-AD  $S=0$  (19,99 kcal.mol<sup>-1</sup>), constitui uma barreira energética menor em comparação a espécie VCMC-ER  $S=1$  (28,92 kcal.mol<sup>-1</sup>). O mecanismo de CM, também se mostra energeticamente mais favorável na formação dos produtos, onde VCMC-P  $S=0$  (6,33 kcal.mol<sup>-1</sup>) é mais estável em comparação a espécie VCMC-CP<sub>1</sub>  $S=1$  (8,85 kcal.mol<sup>-1</sup>).

A potencial desativação da reação de CM por CTC, também foi explorada. A Figura 43 mostra a PES da CTC do STY catalisado por VC. A formação do estado de transição de ataque do carbeno à olefina, é descrita pela espécie VCMC-AT (Figura 44), essa possui estado fundamental na configuração  $S=1$  com energia igual a 32,17 kcal.mol<sup>-1</sup>, já no estado  $S=0$  a energia é de 40,48 kcal.mol<sup>-1</sup>. As geometrias correspondentes a formação do intermediário VCMC-IS e do estado de transição da ciclopropanação VCMC-CYC (Figura 44), apresentaram estado fundamental na superfície tripleto, com energias iguais a 14,12 kcal.mol<sup>-1</sup> e 25,24 kcal.mol<sup>-1</sup> respectivamente. A energia das espécies VCMC-IS e VCMC-CYC no estado  $S=0$ , não foram encontradas, mas baseando-se na tendência traçada pela energia das geometrias VCMC-AT e VCMC-CP, é possível assumir que a superfície de energia singlete é menos estável para o mecanismo de CTC do STY. O produto VCMC-CP<sub>2</sub> possui a mesma geometria do produto VCMC-CP<sub>1</sub>, contudo este apresenta a formação de um ciclopropano com ligantes de isometia anti. A energia de VCMC-CP<sub>2</sub> no estado  $S=1$  é de com 6,49 kcal.mol<sup>-1</sup>, enquanto no estado  $S=1$  é de 28,88 kcal.mol<sup>-1</sup>.

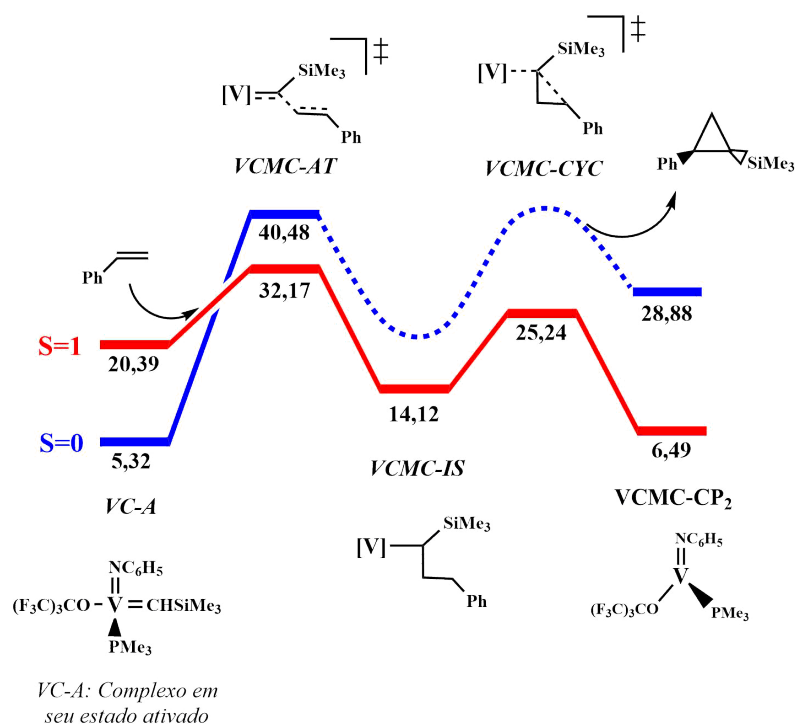


Figura 43 – Perfil PES do mecanismo de ciclopropanação do STY *via* transferência de carbeno catalisada pelo complexo VC. Energias dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>.

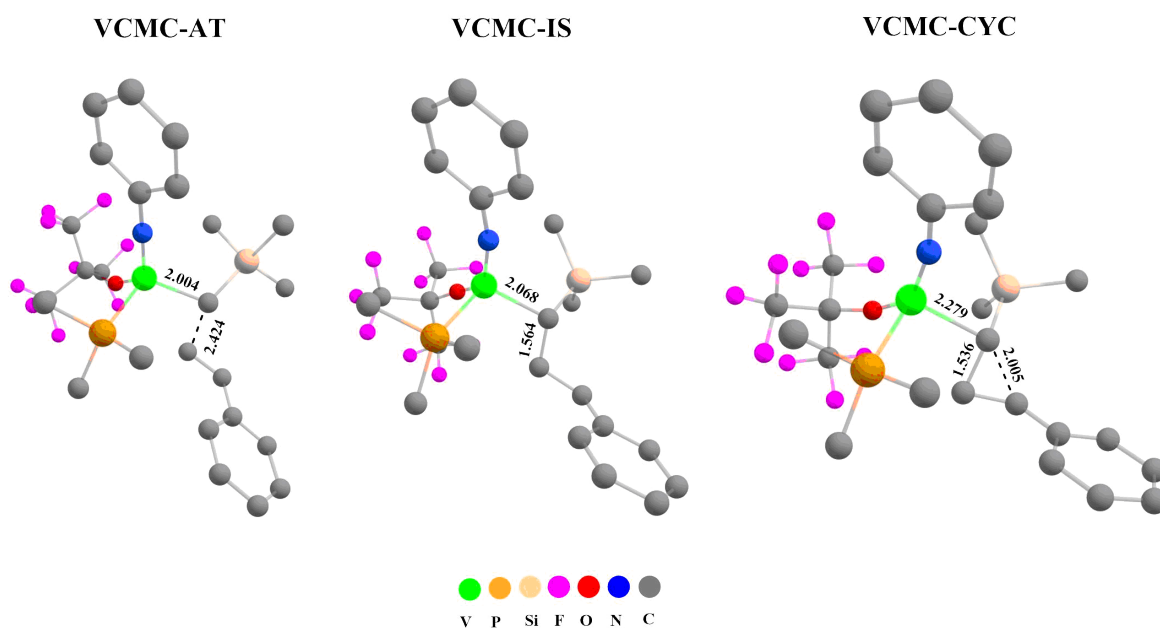


Figura 44 – Geometria otimizada (S=1) das espécies VCMC-AT, VCMC-IS e VCMC-CYC.

Comparando as etapas determinantes das reações de CM (Figura 37) e CTC (Figura 43) do STY, podemos observar que a espécie VCMC-AT  $S = 1$  (32,17 kcal.mol<sup>-1</sup>), apresenta uma barreira energética maior em relação a espécie VCMC-AD  $S = 0$  (19,99 kcal.mol<sup>-1</sup>). Diante disso, deduz-se que a reação de CM do STY não é desativada pela reação de CTC.

## 4.6 Contribuição do estado de *spin* singleto para a estabilidade do complexo VC

Como discutido anteriormente, a reação de metátese de olefinas, é por natureza, um processo envolvendo dois elétrons, e portanto, é favorecida quando há a formação de espécies na superfície de energia singleto. O complexo VC, demonstrou ser um catalisador de metal 3d estável na configuração de *spin*  $S = 0$ , sendo assim, capaz de promover uma catálise eficaz da reação de ROMP do NBE. Isso foi observado na barreira energética VC-AD ( $20,14 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) (Figura 15), com configuração de *spin* singleto, a qual é menor que as barreiras energéticas das reações de CER (VC-ER,  $24,57 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , Figura 21) e CTC (VC-ATa,  $36,13 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , Figura 24) no estado triplete. Esse favorecimento da superfície singleto, também foi observado na reação de CM, a qual apresentou barreira energética (VCMC-AD,  $19,99 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , Figura 37) menor que as observadas no mecanismo de CER (VCMC-ER,  $28,92 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , Figura 41) e CTC (VCMC-AT,  $32,17 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , Figura 43) na superfície triplete.

As espécies ativas de [V]-carbeno analisadas nesse trabalho, possuem o centro metálico  $V^V$  com distribuição eletrônica  $d^0$ , enquanto espécies como o [Fe]-carbeno apresentam distribuição eletrônica  $d^6$ . Na Figura 45, é apresentado o diagrama dos orbitais d distribuídos na geometria VC-A. O complexo ativo VC-A, possui uma geometria trigonal bipiramidal com a ausência de um dos ligantes apicais (Figura 45a). Na geometria VC-A, os ligantes alcóxido, carbeno e arilimido, estão no plano equatorial, enquanto uma das posições apicais é ocupado por um grupo  $PMe_3$  e a outra permanece vazia. Na Figura 45b, é apresentado o diagrama da

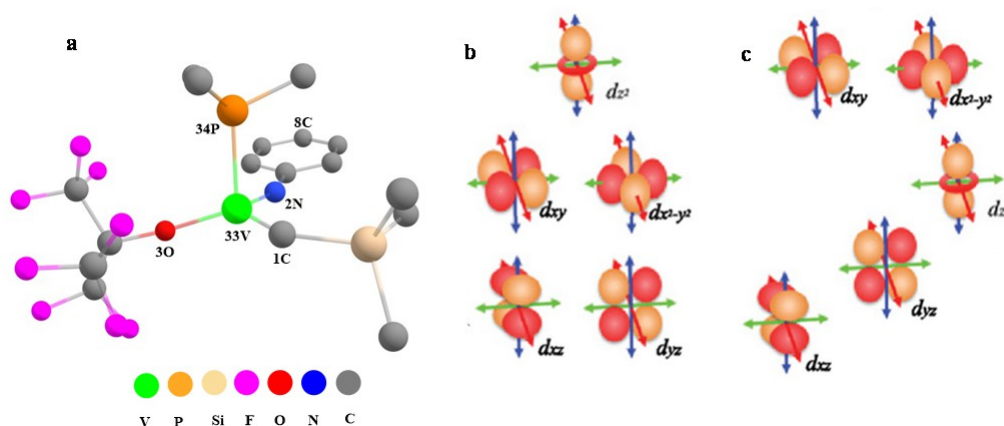


Figura 45 – Diagrama da distribuição dos orbitais d na geometria VC-A  $S = 0$ . Geometria bipiramidal trigonal da espécie ativa VC-A  $S = 0$  (a). Diagrama da distribuição dos orbitais d em uma geometria trigonal bipiramidal ideal (b) e em uma geometria sem um dos ligantes apicais no eixo z (c).

disposição dos orbitais moleculares na geometria trigonal bipiramidal ideal. Como um dos ligantes apicais no eixo z não existe, os orbitais com esse componente estão estabilizados, resultando assim, no diagrama da Figura 45c, que representa a geometria trigonal bipiramidal sem um dos ligantes apicais.

Na Figura 46, são mostrados os orbitais d para a espécie ativa VC-A. Os orbitais d vazios, correspondem aos orbitais LUMO, LUMO +1, LUMO +2, LUMO +3 e LUMO +6. O *gap* de energia HOMO-LUMO é de 3,93 eV, indicando que a transição eletrônica para o orbital d desocupado requer uma quantidade de energia considerável, implicando em uma PES mais energética para a espécie no estado tripleto. Por outro lado, a ausência de elétrons no centro metálico também dificulta as transições eletrônicas necessárias para formação do estado tripleto.

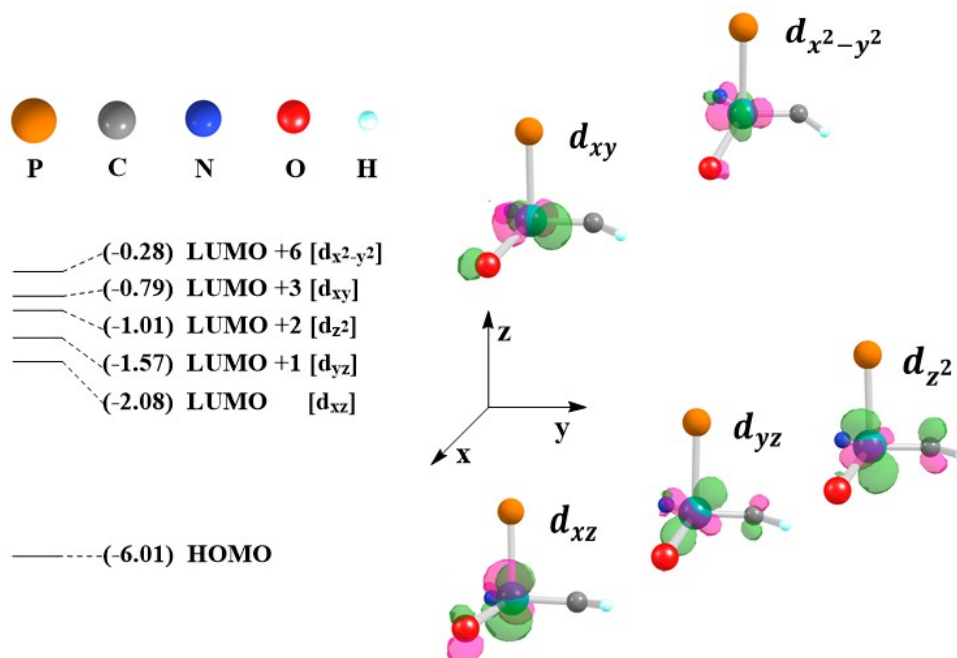


Figura 46 – Orbitais moleculares (isovalor = 0,07 a.u.) da espécie ativa VC-A  $S = 0$ . Valores de energias em eV. Apenas os átomos da primeira esfera de coordenação são apresentados para oferecer maior clareza.

O código Multiwfn1 (LU; CHEN, 2012), foi usado para determinar a composição orbital dos orbitais moleculares na Figura 46, esses são demonstrados na Tabela 2. Os resultados apresentados indicam que a principal razão para o estado singleto ser mais estável em relação aos estados de *spin* tripleto e quinteto no mecanismo ROMP ou nos mecanismos de desativação, é a ausência de elétrons nos orbitais d do centro metálico, uma vez que estes orbitais d estão compondo principalmente os orbitais LUMO.

Orbital Molecular	Contribuição Centro atômico	Contribuição Orbital atômico	Composição
LUMO	2N	2pz	7,72%
	3O	2pz	4,12%
	8C	2pz	5,89%
	33V	3dxz	55,10%
LUMO +1	1C	2pz	16,27%
	8C	2pz	6,05%
	33V	3dyz	25,11%
	33V	3dz <sup>2</sup>	15,19%
LUMO +2	1C	2pz	17,57%
	33V	3dyz	8,71%
	33V	3dz <sup>2</sup>	23,63%
	34P	3s	6,33%
LUMO +3	2N	2px	6,18%
	33V	4py	5,34%
	33V	3dxy	38,90%
	34P	3py	1,89%
LUMO +6	1C	2py	4,52%
	2N	2px	5,56%
	33V	4pxy	7,75%
	33V	3dx <sup>2</sup> -y <sup>2</sup>	26,30%

Tabela 2 – Principais orbitais atômicos contribuintes na composição dos orbitais moleculares d desocupados do complexo ativo VC-A  $S = 0$ . Os números dos centros atômicos correspondem aos átomos destacados na geometria da Figura 45.

## 4.7 Complexo (V)-carbênio vs (Mo)-carbênio

Complexos de metais 4d são conhecidos pela sua eficácia na catálise da metátese de olefinas. Portanto, foi analisado o desempenho energético do catalisador [V]-carbênio em relação a um catalisador bem definido de metal 4d. Esse estudo teve como foco, comparar os perfis energéticos do catalisador VC e de um catalisador de [Mo]-carbênio de Schrock na reação de ROMP.

O complexo de molibdênio (MoC) analisado foi o  $\text{Mo}(=\text{CHCMe}_3)(\text{NPh})(\text{OPh})(\text{NC}_4\text{H}_4)$  (Figura 47). Este complexo segue o *design* das espécies monoalcoxido pirrol sintetizadas por Schrock e colaboradores (SCHROCK, 2009) (SINGH et al., 2007), contudo MoC foi modelado com ligantes similares aos observados nos complexos de vanádio, como o ligante arilimido, ariloxo e o substituinte alquilideno.

A PES da reação de ROMP do norbonodieno (NBD) catalisada por MoC, é apresentada na Figura 48. O catalisador de MoC em seu estado fundamental, possui configuração de *spin*  $S = 0$  com uma diferença energética de  $27,39 \text{ kcal.mol}^{-1}$  em relação ao seu estado  $S = 1$ . O processo de cicloadição do NBD forma a geometria



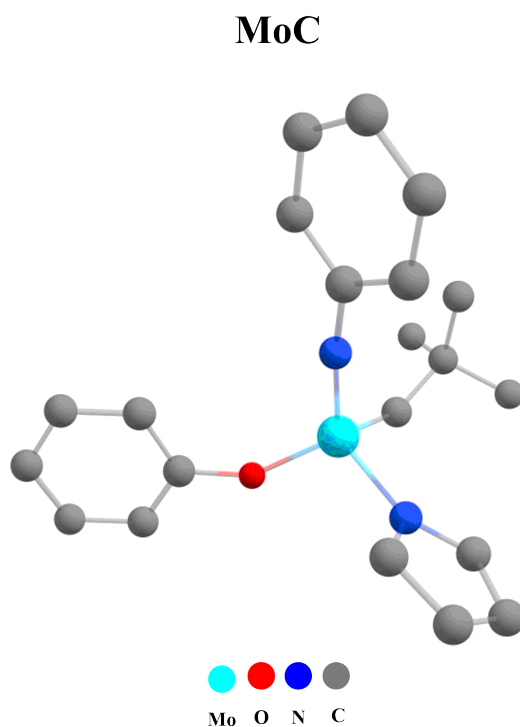


Figura 47 – Geometria otimizada (S=0) do complexo MoC.

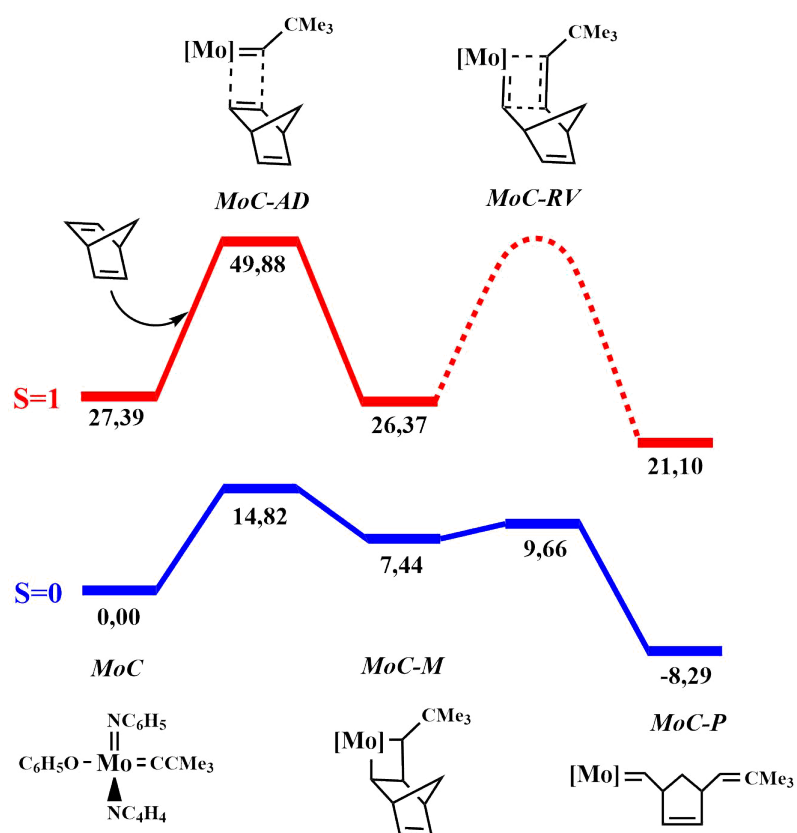


Figura 48 – Perfil PES do mecanismo de ROMP do NBD catalisada pelo complexo MoC. Energias dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>.

MoC-AD (Figura 49), que possui energia igual a 14,82 kcal.mol<sup>-1</sup> no estado  $S = 0$  e 49,88 kcal.mol<sup>-1</sup> no estado  $S = 1$ . O intermediário metalociclobutano MoC-M (Figura 49), apresenta configuração mais estável no estado  $S = 0$  com 7,44 kcal.mol<sup>-1</sup>, enquanto o estado  $S = 1$  possui energia de 26,37 kcal.mol<sup>-1</sup>. O processo de cicloreversão é representado pela geometria MoC-RV (Figura 49), a qual apresenta energia igual a 9,66 kcal.mol<sup>-1</sup> no estado  $S = 0$ . Não foi possível encontrar a energia da espécie MoC-RV  $S = 1$ , contudo as energias registradas na PES, indicam que a cicloreversão na superfície tripleto tende a formar uma barreira energética maior em relação a superfície singlete. O produto da reação de ROMP, corresponde a espécie MoC-P (Figura 49), que possui valor energético igual a -8,29 kcal.mol<sup>-1</sup> no estado  $S = 0$  e 21,10 kcal.mol<sup>-1</sup> no estado  $S = 1$ .

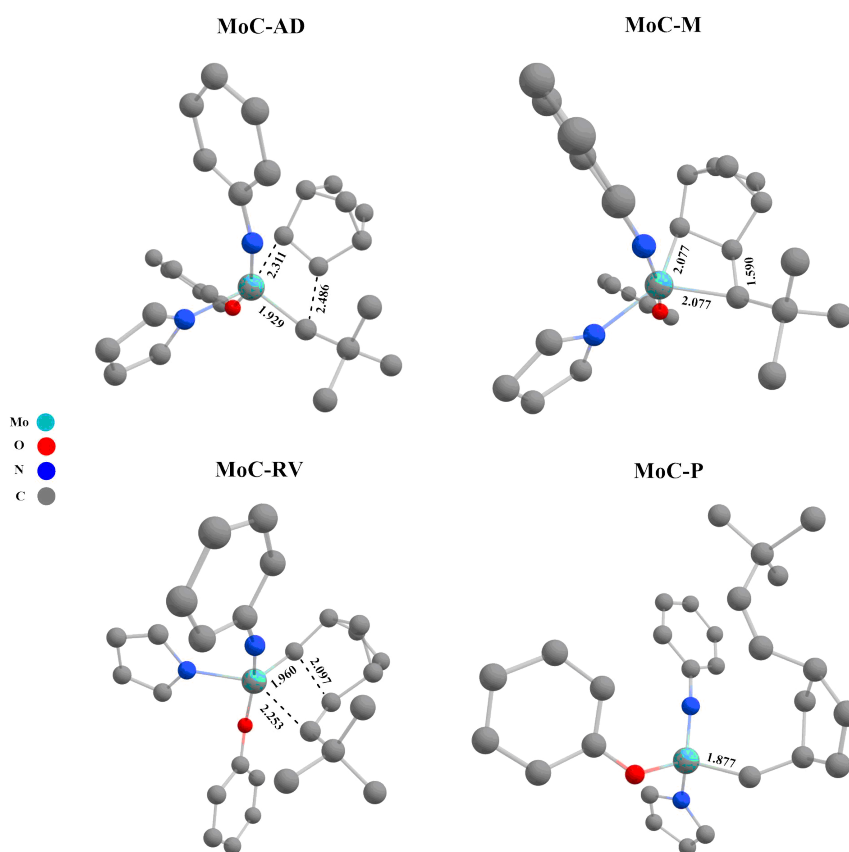


Figura 49 – Geometria otimizada ( $S=0$ ) das espécies MoC-AD, MoC-M, MoC-RV e MoC-P.

O mecanismo de ROMP do NBD, catalisado por MoC, ocorre na superfície de *spin* singlete e consiste em um processo exergônico ( $\Delta G = -8,29$  kcal.mol<sup>-1</sup>) ao contrário da ROMP do NBE com o catalisador VC ( $\Delta G = 7,02$  kcal.mol<sup>-1</sup>). O processo de cicloadição, constitui a maior barreira energética da PES e é, portanto, a etapa determinante do mecanismo de ROMP do NDE catalisado por MoC. A geometria MoC-AD  $S = 0$  (14,82 kcal.mol<sup>-1</sup>), compõe uma barreira energética menor em comparação a geometria VC-AD  $S = 0$  (20,14 kcal.mol<sup>-1</sup>) (Figura 15), indicando que a

reação de ROMP é cineticamente mais favorável quando catalisada pelo complexo MoC.

A diferença de energia entre o intermediário MoC-M e o estado de transição MoC-RV, ambos no estado  $S = 0$ , é de  $2,22 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . A barreira energética formada pela geometria MoC-RV, é  $4,80 \text{ kcal.mol}^{-1}$  menor em comparação à observada na geometria VC-RV  $S = 0$  (Figura 15). Portanto, deduz-se que o catalisador MoC também é capaz de favorecer um processo de cicloreversão mais direto que o catalisador VC.

Diante disso, é possível afirmar que o desempenho energético do complexo MoC proporciona um processo de catálise mais eficiente na reação de ROMP em comparação ao complexo VC. Portanto, embora o complexo VC tenha se mostrado eficaz para a catálise da metátese de olefinas, mais estudos devem ser desenvolvidos a fim de sintetizar um catalisador [V]-carbeno capaz de oferecer um desempenho catalítico equivalente à catalisadores bem definidos como o de Schrock.

## 5 Conclusão

Neste trabalho, foi estudada a reatividade do catalisador [V]-carbeno de Nomura na metátese de olefinas. Para isso, foram analisadas as PES dos mecanismos de ROMP do NBE e CM do STY, catalisados por VC, em diferentes estados de *spin*. Foi estudada a potencial desativação dessas reações de metátese de olefinas através de reações laterais de ciclopropanação. Também foi explorada o efeito do substituinte alquilideno na estabilidade do complexo VC. Por fim, a reatividade do complexo VC foi comparada a de um catalisador de [Mo]-carbeno de Schrock.

A partir dos resultados obtidos nesse trabalho, é possível sugerir que a ativação do complexo VC de Nomura para a ROMP do NBE, é iniciado com a descoordenação de um grupo  $\text{PMe}_3$  ligado ao centro metálico. Dessa forma, é reduzido o impedimento estérico da ligação metal-carbeno, facilitando o ataque do complexo à olefina. O catalisador apresenta-se em seu estado fundamental na configuração de *spin* singleto, assim como o metalociclobutano, os estados de transição e o produto gerados ao longo da reação, onde foi identificado que o processo de cicloadição representa a principal barreira energética do mecanismo. As barreiras energéticas presentes na reação de ROMP catalisada por VC, apresentam menores valores de energia quando a olefina NBE possui isomeria *syn*. A reação de ROMP do NBE catalisada pelo complexo VC é um processo endergônico ( $\Delta G = 7,02 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ).

Os mecanismos de ciclopropanação *via* eliminação reductiva e transferência de carbeno catalisadas por VC, apresentaram geometrias estáveis no estado  $S = 1$ . As geometrias  $S = 0$  do mecanismo de ROMP, possuem energias menores que as espécies  $S = 1$  dos mecanismos de ciclopropanação. Portanto, a formação de espécies com configuração de *spin* singleto é um fator determinante para o sucesso da reação de metátese de olefinas. Tal comportamento é diferente da natureza dos complexos de metais 3d, os quais favorecem a formação de espécies de camada aberta. Assim sendo, deduz-se que os ligantes escolhidos para integrar o complexo VC, contribuem para a formação de espécies  $S = 0$  e conseqüentemente para a conclusão do processo de ROMP do NBE.

Embora a diferença energética seja pequena, o complexo de [V]-carbeno com substituinte alquilideno  $\text{SiMe}_3$  (VC), demonstrou ter uma ligação  $\text{V}=\text{C}$  mais forte que no complexo correspondente com substituinte  $\text{CMe}_3$  (VCC). A reação de ROMP do NBE, catalisada pelo complexo hipotético VCC, ocorre com a formação de espécies no estado  $S = 0$ , apresentando um perfil energético similar ao observado no mesmo mecanismo com catalisador VC. Contudo, o catalisador VCC, deu origem a

espécies energeticamente mais estáveis que o catalisador VC, com exceção do intermediário metalociclobutano e o estado de transição correspondente ao processo de cicloneversão. Também foi observado que VCC, promove maiores barreiras de ativação das reações de ciclopropanação, colaborando assim para uma maior estabilidade do mecanismo de ROMP.

Observou-se que o complexo VC, é capaz de catalisar a reação de CM do estireno. O processo de cicloneversão apresenta maior barreira energética no mecanismo de CM em comparação ao mecanismo de ROMP. Isso ocorre, pois o processo de cicloneversão, na reação de ROMP, é favorecido pela diminuição da tensão anelar do NBE.

Foi verificado que a ausência de elétrons na camada de valência do centro metálico  $V^V$ , promove uma configuração de *spin* singleto no complexo metal-carbeno, favorecendo assim a reação de metátese de olefinas.

O mecanismo de ROMP do NBD catalisada pelo complexo [Mo]-carbeno, é um processo exergônico ( $\Delta G = -8,29 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), que ocorre com a formação de geometrias no estado  $S = 0$ . Essa PES apresenta valores de energia menores em comparação à PES do mecanismo de ROMP do NBE com catalisador VC. Esse resultado reforça os dados da literatura, os quais apontam que a reação de metátese é energeticamente mais favorável quando catalisada por um complexo de metal 4d.

# Referências

- ACKERMANN, L. et al. Ruthenium carbene complexes with imidazolin-2-ylidene ligands allow the formation of tetrasubstituted cycloalkenes by rcm. *Tetrahedron Letters*, Elsevier, v. 40, n. 26, p. 4787–4790, 1999. Citado na página 22.
- ADLHART, C.; CHEN, P. Mechanism and activity of ruthenium olefin metathesis catalysts: the role of ligands and substrates from a theoretical perspective. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 126, n. 11, p. 3496–3510, 2004. Citado na página 18.
- ANDREW, R. L. Molecular modeling principles and applications. *2nd, editor.: Pearson Education Limited*, 2001. Citado na página 35.
- ASTRUC, D. The metathesis reactions: from a historical perspective to recent developments. *New Journal of Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 29, n. 1, p. 42–56, 2005. Citado na página 18.
- ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. *Molecular quantum mechanics*. [S.l.]: Oxford university press, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 34, 36, 37 e 43.
- BAIBICH, I.; GREGORIO, J. Metátese catalítica de olefinas. *Química Nova*, v. 16, p. 2, 1993. Citado na página 17.
- BASULI, F. et al. Cationic and neutral four-coordinate alkylidene complexes of vanadium(IV) containing short V=C bonds. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 43, n. 24, p. 3156–3159, 2004. Citado na página 28.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, APS, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988. Citado na página 41.
- BELLOW, J. A. et al. Synthesis and characterization of a stable high-valent cobalt carbene complex. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 138, n. 17, p. 5531–5534, 2016. Citado na página 55.
- BELOV, D. S.; TEJEDA, G.; BUKHRYAKOV, K. V. Olefin metathesis by first-row transition metals. *ChemPlusChem*, Wiley Online Library, v. 86, n. 6, p. 924–937, 2021. Citado na página 30.
- BELOV, D. S. et al. Ring-closing olefin metathesis catalyzed by well-defined vanadium alkylidene complexes. *Chemistry—A European Journal*, Wiley Online Library, v. 27, n. 14, p. 4578–4582, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 52.
- BERNARDI, F.; BOTTONI, A.; MISCIONE, G. P. DFT study of the olefin metathesis catalyzed by ruthenium complexes. *Organometallics*, ACS Publications, v. 22, n. 5, p. 940–947, 2003. Citado na página 18.

- BICKELHAUPT, F. M. Understanding reactivity with Kohn–Sham molecular orbital theory: E2-S<sub>N</sub>2 mechanistic spectrum and other concepts. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 20, n. 1, p. 114–128, 1999. Citado na página 63.
- BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. *Progress in Polymer Science*, Elsevier, v. 32, n. 1, p. 1–29, 2007. Citado na página 17.
- BOLTON, P. D.; MOUNTFORD, P. Transition metal imido compounds as ziegler–natta olefin polymerisation catalysts. *Advanced Synthesis & Catalysis*, Wiley Online Library, v. 347, n. 2-3, p. 355–366, 2005. Citado na página 27.
- BRADSHAW, C.; HOWMAN, E.; TURNER, L. Olefin dismutation: Reactions of olefins on cobalt oxide-molybdenum oxide-alumina. *Journal of Catalysis*, Elsevier, v. 7, n. 3, p. 269–276, 1967. Citado na página 17.
- BRITOVSEK, G. J.; GIBSON, V. C.; WASS, D. F. The search for new-generation olefin polymerization catalysts: life beyond metallocenes. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 38, n. 4, p. 428–447, 1999. Citado na página 27.
- BROOKHART, M.; STUDABAKER, W. B. Cyclopropanes from reactions of transition metal carbene complexes with olefins. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 87, n. 2, p. 411–432, 1987. Citado na página 55.
- BUIJINK, J.-K. F. et al. Synthesis, molecular structure, and reactivity of a half-sandwich vanadium(III) imido complex: The first vanadium(V) alkylidene. *Organometallics*, ACS Publications, v. 13, n. 8, p. 2922–2924, 1994. Citado na página 28.
- BULLOCK, R. M. Abundant metals give precious hydrogenation performance. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 342, n. 6162, p. 1054–1055, 2013. Citado na página 25.
- CALDERON, N. et al. Olefin metathesis. i. acyclic vinylenic hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 90, n. 15, p. 4133–4140, 1968. Citado na página 17.
- CARDIN, D.; CETINKAYA, B.; LAPPERT, M. Transition metal-carbene complexes. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 72, n. 5, p. 545–574, 1972. Citado na página 63.
- CARPIO, E. D. et al. Vanadium: History, chemistry, interactions with  $\alpha$ -amino acids and potential therapeutic applications. *Coordination Chemistry Reviews*, Elsevier, v. 372, p. 117–140, 2018. Citado na página 25.
- CHEN, Y.; ABDELLATIF, M. M.; NOMURA, K. Olefin metathesis polymerization: Some recent developments in the precise polymerizations for synthesis of advanced materials (by ROMP, ADMET). *Tetrahedron*, Elsevier, v. 74, n. 6, p. 619–643, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 17, 29 e 53.

- CHIRIK, P. J. Iron- and cobalt-catalyzed alkene hydrogenation: catalysis with both redox-active and strong field ligands. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 48, n. 6, p. 1687–1695, 2015. Citado na página 24.
- CHRISTMAN, D. L. Preparation of polyethylene in solution. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, Wiley Online Library, v. 10, n. 2, p. 471–487, 1972. Citado na página 27.
- CLARK, A.; COOK, C. The mechanism of propylene disproportionation. *Journal of Catalysis*, Elsevier, v. 15, n. 4, p. 420–424, 1969. Citado na página 17.
- COLES, M. P. et al. Transition metal imido catalysts for ethylene polymerisation. *Journal of organometallic chemistry*, Elsevier, v. 591, n. 1-2, p. 78–87, 1999. Citado na página 27.
- CRABTREE, R. H. *The organometallic chemistry of the transition metals*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 21.
- CRAMER, C. J. *Essentials of computational chemistry: theories and models*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2013. Citado 6 vezes nas páginas 35, 36, 37, 38, 39 e 44.
- DAWOOD, K. M.; NOMURA, K. Recent developments in Z-selective olefin metathesis reactions by molybdenum, tungsten, ruthenium, and vanadium catalysts. *Advanced Synthesis & Catalysis*, Wiley Online Library, 2021. Citado na página 52.
- DOLG, M. et al. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the first row transition elements. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 86, n. 2, p. 866–872, 1987. Citado na página 45.
- EGOROVA, K. S.; ANANIKOV, V. P. Toxicity of metal compounds: Knowledge and myths. *Organometallics*, ACS Publications, v. 36, n. 21, p. 4071–4090, 2017. Citado na página 25.
- EVANGELOU, A. M. Vanadium in cancer treatment. *Critical reviews in oncology/hematology*, Elsevier, v. 42, n. 3, p. 249–265, 2002. Citado na página 26.
- FARRELL, W. S. Vanadium-catalyzed cross metathesis: limitations and implications for future catalyst design. *Organometallics*, ACS Publications, v. 38, n. 19, p. 3481–3485, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 69.
- FARRELL, W. S. et al. Decomposition of vanadium(V) alkylidenes relevant to olefin metathesis. *Organometallics*, ACS Publications, v. 39, n. 21, p. 3906–3917, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 29.
- FISCHER, E.; MAASBÖL, A. On the existence of a tungsten carbonyl carbene complex. *Angewandte Chemie International Edition in English*, Wiley Online Library, v. 3, n. 8, p. 580–581, 1964. Citado na página 20.
- FONSECA, L. R. d. *Síntese de amino-complexos de rutênio e suas aplicações como catalisadores em reações de metátese: polimerização via metátese por abertura de anel, metátese cruzada e autometátese*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 14, 15 e 16.



- FRANCL, M. M. et al. Self-consistent molecular orbital methods. xxiii. a polarization-type basis set for second-row elements. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 77, n. 7, p. 3654–3665, 1982. Citado na página 45.
- FREDERICO, D.; BROCKSOM, U.; BROCKSOM, T. J. A reação de metátese de olefinas: reorganização e ciclização de compostos orgânicos. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 28, n. 4, p. 692–702, 2005. Citado 5 vezes nas páginas 14, 17, 18, 19 e 22.
- FRISCH, M. J.; POPLE, J. A.; BINKLEY, J. S. Self-consistent molecular orbital methods 25. supplementary functions for gaussian basis sets. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 80, n. 7, p. 3265–3269, 1984. Citado na página 45.
- FRISCH, M. J. et al. Gaussian 09, revision d. 01. *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, 2013. Citado na página 45.
- GAMBAROTTA, S. Vanadium-based ziegler–natta: challenges, promises, problems. *Coordination chemistry reviews*, Elsevier, v. 237, n. 1-2, p. 229–243, 2003. Citado na página 26.
- GRIFFITHS, D. J.; SCHROETER, D. F. *Introduction to quantum mechanics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2018. Citado na página 32.
- GRIMME, S. Density functional theory with london dispersion corrections. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, Wiley Online Library, v. 1, n. 2, p. 211–228, 2011. Citado na página 42.
- GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010. Citado na página 45.
- HARIHARAN, P.; POPLE, J. A. The effect of d-functions on molecular orbital energies for hydrocarbons. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 16, n. 2, p. 217–219, 1972. Citado na página 45.
- HARIHARAN, P. C.; POPLE, J. A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theoretica chimica acta*, Springer, v. 28, n. 3, p. 213–222, 1973. Citado na página 45.
- HARVEY, J. N.; POLI, R.; SMITH, K. M. Understanding the reactivity of transition metal complexes involving multiple spin states. *Coordination Chemistry Reviews*, Elsevier, v. 238, p. 347–361, 2003. Citado na página 47.
- HEHRE, W. J. Ab initio molecular orbital theory. *Accounts of Chemical Research*, ACS Publications, v. 9, n. 11, p. 399–406, 1976. Citado na página 45.
- HERBERT, M. B. et al. Cyclometalated Z-selective ruthenium metathesis catalysts with modified N-chelating groups. *Organometallics*, ACS Publications, v. 34, n. 12, p. 2858–2869, 2015. Citado na página 15.

- HÉRISSON, P. J.-L.; CHAUVIN, Y. Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. ii. télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfines acycliques. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, Wiley Online Library, v. 141, n. 1, p. 161–176, 1971. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.
- HESSEN, B. et al. . alpha.-, beta.-, and delta.-hydrogen abstraction in the thermolysis of paramagnetic vanadium(III) dialkyl complexes. *Organometallics*, ACS Publications, v. 12, n. 6, p. 2268–2276, 1993. Citado na página 27.
- HESSEN, B.; MEETSMA, A.; TEUBEN, J. H. Alkylidene complex of vanadium: synthesis and structure of cyclopentadienyl [bis (dimethylphosphino) ethane](neopentylidene) vanadium (III). *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 111, n. 15, p. 5977–5978, 1989. Citado na página 27.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Citado na página 38.
- HOLLAND, P. L. Distinctive reaction pathways at base metals in high-spin organometallic catalysts. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 48, n. 6, p. 1696–1702, 2015. Citado na página 25.
- HOU, X.; NOMURA, K. (arylimido)vanadium(V)–alkylidene complexes containing fluorinated aryloxo and alkoxo ligands for fast living ring-opening metathesis polymerization (ROMP) and highly cis-specific ROMP. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 137, n. 14, p. 4662–4665, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 47.
- HOU, X.; NOMURA, K. Ring-opening metathesis polymerization of cyclic olefins by (arylimido)vanadium(V)-alkylidenes: highly active, thermally robust cis specific polymerization. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 138, n. 36, p. 11840–11849, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 29, 47, 53 e 55.
- HOVEYDA, A. H.; ZHUGRALIN, A. R. The remarkable metal-catalysed olefin metathesis reaction. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 450, n. 7167, p. 243, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.
- HUANG, J. et al. Olefin metathesis-active ruthenium complexes bearing a nucleophilic carbene ligand. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 121, n. 12, p. 2674–2678, 1999. Citado na página 22.
- IMTIAZ, M. et al. Vanadium, recent advancements and research prospects: a review. *Environment International*, Elsevier, v. 80, p. 79–88, 2015. Citado na página 25.
- JENNINGS, P. W.; JOHNSON, L. L. Metallacyclobutane complexes of the group eight transition metals: Synthesis, characterizations, and chemistry. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 94, n. 8, p. 2241–2290, 1994. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 55.
- JENSEN, F. *Introduction to computational chemistry*. [S.l.]: John wiley & sons, 2017. Citado 7 vezes nas páginas 34, 35, 36, 37, 38, 39 e 41.

- JONG, G. T. de; BICKELHAUPT, F. M. Transition-state energy and position along the reaction coordinate in an extended activation strain model. *ChemPhysChem*, Wiley Online Library, v. 8, n. 8, p. 1170–1181, 2007. Citado na página 63.
- KATZ, T. J.; LEE, S. J.; ACTON, N. Stereospecific polymerizations of cycloalkenes induced by a metal-carbene. *Tetrahedron Letters*, Elsevier, v. 17, n. 47, p. 4247–4250, 1976. Citado na página 19.
- KATZ, T. J.; MCGINNIS, J. Mechanism of the olefin metathesis reaction. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 97, n. 6, p. 1592–1594, 1975. Citado na página 19.
- KEIM, W. Oligomerization of ethylene to  $\alpha$ -olefins: discovery and development of the shell higher olefin process (shop). *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 52, n. 48, p. 12492–12496, 2013. Citado na página 15.
- KILGORE, U. J. et al. A transient vanadium(III) neopentylidene complex. redox chemistry and reactivity of the V=CH<sup>t</sup>Bu functionality. *Organometallics*, ACS Publications, v. 28, n. 3, p. 843–852, 2009. Citado na página 28.
- KILGORE, U. J. et al. A transient V<sup>III</sup>-alkylidene complex: oxidation chemistry including the activation of N<sub>2</sub> to afford a highly porous honeycomb-like framework. *Angewandte Chemie*, Wiley Online Library, v. 120, n. 20, p. 3829–3832, 2008. Citado na página 28.
- KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. *A chemist's guide to density functional theory*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2015. Citado 7 vezes nas páginas 33, 35, 37, 38, 40, 41 e 42.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Citado na página 38.
- KOTEN, G. van; HAGEN, H.; BOERSMA, J. Homogeneous vanadium-based catalysts for the ziegler-natta polymerization of  $\alpha$ -olefins. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 31, n. 6, p. 357, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 27.
- KRISHNAN, R. et al. Self-consistent molecular orbital methods. xx. a basis set for correlated wave functions. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 72, n. 1, p. 650–654, 1980. Citado na página 45.
- LEDOUX, N. *Ruthenium olefin metathesis catalysts: tuning of the ligand environment*. Tese (Doutorado) — Ghent University, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 23.
- 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*, APS, v. 37, n. 2, p. 785, 1988. Citado na página 41.
- LEVINE, I. N. *Quantum chemistry*. Pearson Education, Inc New York, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.

LEWARS, E. Computational chemistry. *Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*, Springer, p. 318, 2003. Citado 9 vezes nas páginas 33, 34, 36, 37, 38, 39, 40, 41 e 42.

LIENERT, C.; FREY, W.; BUCHMEISER, M. R. Stereoselective ring-opening metathesis polymerization with molybdenum imido alkylidenes containing O-chelating N-heterocyclic carbenes: influence of syn/anti interconversion and polymerization rates on polymer structure. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 50, n. 15, p. 5701–5710, 2017. Citado na página 52.

LIMA, P. d. S. Metátese de olefinas com óleos vegetais: uma estratégia para o desenvolvimento de biorrefinarias. 2011. Citado 4 vezes nas páginas 14, 18, 21 e 22.

LIU, J. et al. An iron (II) ylide complex as a masked open-shell iron alkylidene species in its alkylidene-transfer reactions with alkenes. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 139, n. 10, p. 3876–3888, 2017. Citado na página 55.

LU, H. et al. Experimental evidence for cobalt(III)-carbene radicals: key intermediates in cobalt(II)-based metalloradical cyclopropanation. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 133, n. 22, p. 8518–8521, 2011. Citado na página 21.

LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 33, n. 5, p. 580–592, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 77.

MARDOLCAR, U.; CASTRO, C. N. de; SANTOS, F. Dielectric constant measurements of toluene and benzene. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 79, p. 255–264, 1992. Citado na página 45.

MARQUES, F. M. *Catalisadores de rutênio coordenados à base de Schiff para polimerização via metátese*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 17.

MATOS, J. M. E. et al. Metátese de olefinas no brasil: "brazil is romping it!". *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 30, n. 2, p. 431, 2007. Citado na página 14.

MCGINNIS, J.; KATZ, T. J.; HURWITZ, S. Selectivity in the olefin metathesis of unsymmetrically substituted ethylenes. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 98, n. 2, p. 605–606, 1976. Citado na página 18.

MCLAUCHLAN, C. C. et al. Inhibition of acid, alkaline, and tyrosine (PTP1B) phosphatases by novel vanadium complexes. *Journal of inorganic biochemistry*, Elsevier, v. 104, n. 3, p. 274–281, 2010. Citado na página 26.

MOL, J. Industrial applications of olefin metathesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Elsevier, v. 213, n. 1, p. 39–45, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 15.

MOL, J.; MOULIJN, J.; BOELHOUWER, C. Carbon-14 studies on the mechanism of the disproportionation of propene. *Chemical Communications (London)*, Royal Society of Chemistry, n. 11, p. 633–633, 1968. Citado na página 17.

- NATTA, G. et al. Crystalline high polymers of  $\alpha$ -olefins. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 77, n. 6, p. 1708–1710, 1955. Citado na página 26.
- NGUYEN, S. T. et al. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a group VIII carbene complex in protic media. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 114, n. 10, p. 3974–3975, 1992. Citado na página 22.
- NOMURA, K. et al. Efficient ring-opening metathesis polymerization of norbornene by vanadium-alkylidenes generated in situ from V (NAr) Cl<sub>2</sub>(L) (L: ketimide, aryloxo). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Elsevier, v. 275, n. 1-2, p. 1–8, 2007. Citado na página 28.
- NOMURA, K.; HOU, X. Cis-specific chain transfer ring-opening metathesis polymerization using a vanadium(V) alkylidene catalyst for efficient synthesis of end-functionalized polymers. *Organometallics*, ACS Publications, v. 36, n. 21, p. 4103–4106, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 45.
- NOMURA, K.; HOU, X. Synthesis of vanadium–alkylidene complexes and their use as catalysts for ring opening metathesis polymerization. *Dalton Transactions*, Royal Society of Chemistry, v. 46, n. 1, p. 12–24, 2017. Citado 5 vezes nas páginas 27, 29, 48, 49 e 50.
- NOMURA, K. et al. Syntheses of various (arylimido)vanadium(V)–dialkyl complexes containing aryloxo and alkoxo ligands, and ring-opening metathesis polymerization using a vanadium(V)–alkylidene complex. *Organometallics*, ACS Publications, v. 27, n. 15, p. 3818–3824, 2008. Citado na página 29.
- NOMURA, K.; SAGARA, A.; IMANISHI, Y. Ethylene polymerization and ring-opening metathesis polymerization of norbornene catalyzed by (arylimido)(aryloxy)vanadium(V) complexes of the type, V(NAr)(OAr')X<sub>2</sub>(X=Cl, CH<sub>2</sub>Ph). *Chemistry Letters*, The Chemical Society of Japan, v. 30, n. 1, p. 36–37, 2001. Citado na página 28.
- NOMURA, K. et al. Ring-opening polymerization of THF by aryloxo-modified (imido) vanadium (V)-alkyl complexes and ring-opening metathesis polymerization by highly active V (CHSiMe<sub>3</sub>)(NAd)(OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *Organometallics*, ACS Publications, v. 31, n. 14, p. 5114–5120, 2012. Citado na página 29.
- NOMURA, K.; ZHANG, S. Design of vanadium complex catalysts for precise olefin polymerization. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 111, n. 3, p. 2342–2362, 2011. Citado na página 29.
- NOMURA, K.; ZHANG, W. (imido) vanadium (V)-alkyl,-alkylidene complexes exhibiting unique reactivity towards olefins and alcohols. *Chemical Science*, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 2, p. 161–173, 2010. Citado na página 28.
- OCCHIPINTI, G.; JENSEN, V. R. Nature of the transition metal–carbene bond in grubbs olefin metathesis catalysts. *Organometallics*, ACS Publications, v. 30, n. 13, p. 3522–3529, 2011. Citado na página 20.

OHM, R.; VIAL, T. A new synthetic rubber norsorex polynorbornene. *Journal of Elastomers & Plastics*, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 10, n. 2, p. 150–162, 1978. Citado na página 15.

PAREDES-GIL, K.; JAQUE, P. Theoretical characterization of first and second generation grubbs catalysts in styrene cross-metathesis reactions: insights from conceptual DFT. *Catalysis Science & Technology*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 3, p. 755–766, 2016. Citado na página 63.

PERDEW, J. P. et al. Some fundamental issues in ground-state density functional theory: A guide for the perplexed. *Journal of chemical theory and computation*, ACS Publications, v. 5, n. 4, p. 902–908, 2009. Citado na página 40.

PERDEW, J. P.; SCHMIDT, K. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. In: AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. *AIP Conference Proceedings*. [S.l.], 2001. v. 577, n. 1, p. 1–20. Citado na página 40.

PESSOA, J. C.; ETCHEVERRY, S.; GAMBINO, D. Vanadium compounds in medicine. *Coordination Chemistry Reviews*, Elsevier, v. 301, p. 24–48, 2015. Citado na página 26.

POATER, A. et al. Understanding  $d^0$ -olefin metathesis catalysts: which metal, which ligands? *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 129, n. 26, p. 8207–8216, 2007. Citado na página 63.

RAMÍREZ-RAMÍREZ, J.-Z. et al. Simple charge-transfer model for metallic complexes. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 114, n. 30, p. 7945–7951, 2010. Citado na página 63.

REDSHAW, C. Vanadium procatalysts bearing chelating aryloxides: structure–activity trends in ethylene polymerisation. *Dalton Transactions*, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 24, p. 5595–5604, 2010. Citado na página 27.

REUBEN, B.; WITTCOFF, H. The shop process: An example of industrial creativity. *Journal of Chemical Education*, ACS Publications, v. 65, n. 7, p. 605, 1988. Citado na página 15.

ROUHI, A. M. Olefin metathesis: the early days. *Chem Eng News*, v. 80, p. 34–38, 2002. Citado na página 19.

RUSSELL, S. K. et al. Synthesis, electronic structure and reactivity of bis(imino)pyridine iron carbene complexes: evidence for a carbene radical. *Chemical Science*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 3, p. 1168–1174, 2014. Citado na página 21.

RUSSELL SARAH K., J. M. H. S. C. B. C. M. S. C. E. S. S. P. S. S. D. P. J. C. Synthesis, electronic structure and reactivity of bis (imino) pyridine iron carbene complexes: evidence for a carbene radical. *Chemical Science*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 3, p. 1168–1174, 2014. Citado na página 24.

SÁ, É. de B. Computational study of iron carbenes and their reactivity with olefins. 2018. Citado 9 vezes nas páginas 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 23 e 25.

SÁ, E. de B. et al. Reactivity of metal carbenes with olefins: theoretical insights on the carbene electronic structure and cyclopropanation reaction mechanism. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 122, n. 6, p. 1702–1712, 2018. Citado 4 vezes nas páginas 47, 56, 60 e 62.

SÁ, É. de B. et al. Toward olefin metathesis with iron carbene complexes: Benefits of tridentate  $\sigma$ -donating ligands. *Organometallics*, ACS Publications, v. 35, n. 23, p. 3914–3923, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 24, 47, 56 e 63.

SÁ, É. de B. et al. Influence of ligands and oxidation state on the reactivity of pentacoordinated iron carbenes with olefins: Metathesis versus cyclopropanation. *Organometallics*, ACS Publications, v. 37, n. 8, p. 1229–1241, 2018. Citado na página 47.

SANFORD, M. S.; LOVE, J. A.; GRUBBS, R. H. Mechanism and activity of ruthenium olefin metathesis catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 123, n. 27, p. 6543–6554, 2001. Citado na página 22.

SANTAMARÍA, J.; AGUILAR, E. Beyond fischer and schrock carbenes: non-heteroatom-stabilized group 6 metal carbene complexes—a general overview. *Organic Chemistry Frontiers*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 11, p. 1561–1588, 2016. Citado na página 63.

SCHOENEBECK, F. et al. Reactivity and regioselectivity in 1,3-dipolar cycloadditions of azides to strained alkynes and alkenes: a computational study. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 131, n. 23, p. 8121–8133, 2009. Citado na página 63.

SCHOLL, M. et al. Synthesis and activity of a new generation of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with 1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene ligands. *Organic Letters*, ACS Publications, v. 1, n. 6, p. 953–956, 1999. Citado na página 22.

SCHROCK, R. R. Alkylcarbene complex of tantalum by intramolecular  $\alpha$ -hydrogen abstraction. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 96, n. 21, p. 6796–6797, 1974. Citado na página 20.

SCHROCK, R. R. Recent advances in high oxidation state Mo and W imido alkylidene chemistry. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 109, n. 8, p. 3211–3226, 2009. Citado na página 78.

SCHRÖDER, D.; SHAIK, S.; SCHWARZ, H. Two-state reactivity as a new concept in organometallic chemistry. *Accounts of Chemical Research*, ACS Publications, v. 33, n. 3, p. 139–145, 2000. Citado na página 47.

SCHWAB, P.; GRUBBS, R. H.; ZILLER, J. W. Synthesis and applications of  $\text{RuCl}_2(\text{CHR}')(\text{PR}_3)_2$ : the influence of the alkylidene moiety on metathesis activity. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 118, n. 1, p. 100–110, 1996. Citado na página 22.

SHECHTER, Y.; KARLISH, S. J. Insulin-like stimulation of glucose oxidation in rat adipocytes by vanadyl (IV) ions. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 284, n. 5756, p. 556, 1980. Citado na página 26.

- SHOLL, D.; STECKEL, J. A. *Density functional theory: a practical introduction*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011. Citado na página 40.
- SILVA, L. C. da et al. Acyclic diene metathesis polymerization: history, methods and applications. *Progress in Polymer Science*, Elsevier, v. 69, p. 79–107, 2017. Citado na página 17.
- SINGH, R. et al. Synthesis of monoalkoxide monopyrrolyl complexes  $Mo(nr)(chr)(or)(pyrrolyl)$ : Enyne metathesis with high oxidation state catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 129, n. 42, p. 12654–12655, 2007. Citado na página 78.
- SOLANS-MONFORT, X. et al.  $d^0$  re-based olefin metathesis catalysts,  $Re(CR)(CHR)(X)(Y)$ : The key role of X and Y ligands for efficient active sites. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 127, n. 40, p. 14015–14025, 2005. Citado na página 63.
- STEPHENS, P. J. et al. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of physical chemistry*, ACS Publications, v. 98, n. 45, p. 11623–11627, 1994. Citado na página 45.
- SU, B.; CAO, Z.-C.; SHI, Z.-J. Exploration of earth-abundant transition metals (Fe, Co, and Ni) as catalysts in unreactive chemical bond activations. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 48, n. 3, p. 886–896, 2015. Citado na página 25.
- TRNKA, T. M.; GRUBBS, R. H. The development of  $L_2X_2Ru=CHR$  olefin metathesis catalysts: an organometallic success story. *Accounts of Chemical Research*, ACS Publications, v. 34, n. 1, p. 18–29, 2001. Citado na página 19.
- TSIPIS, A. C.; ORPEN, A. G.; HARVEY, J. N. Substituent effects and the mechanism of alkene metathesis catalyzed by ruthenium dichloride catalysts. *Dalton Transactions*, Royal Society of Chemistry, n. 17, p. 2849–2858, 2005. Citado na página 52.
- VOUGIOUKALAKIS, G. C.; GRUBBS, R. H. Ruthenium-based heterocyclic carbene-coordinated olefin metathesis catalysts. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 110, n. 3, p. 1746–1787, 2009. Citado na página 16.
- VYBOISHCHIKOV, S. F.; BÜHL, M.; THIEL, W. Mechanism of olefin metathesis with catalysis by ruthenium carbene complexes: density functional studies on model systems. *Chemistry—A European Journal*, Wiley Online Library, v. 8, n. 17, p. 3962–3975, 2002. Citado na página 52.
- WOODWARD, R. B.; HOFFMANN, R. Stereochemistry of electrocyclic reactions. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 87, n. 2, p. 395–397, 1965. Citado na página 18.
- WU, J.-Q.; LI, Y.-S. Well-defined vanadium complexes as the catalysts for olefin polymerization. *Coordination Chemistry Reviews*, Elsevier, v. 255, n. 19-20, p. 2303–2314, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 27.



YAMADA, J.; FUJIKI, M.; NOMURA, K. A vanadium(V) alkylidene complex exhibiting remarkable catalytic activity for ring-opening metathesis polymerization (ROMP). *Organometallics*, ACS Publications, v. 24, n. 10, p. 2248–2250, 2005. Citado 4 vezes nas páginas 28, 48, 49 e 63.

YANG, B.; TRUHLAR, D. G. Computational design of an iron catalyst for olefin metathesis. *Organometallics*, ACS Publications, v. 37, n. 21, p. 3917–3927, 2018. Citado na página 24.

ZIEGLER, T.; RAUK, A. On the calculation of bonding energies by the hartree fock slater method. *Theoretica chimica acta*, Springer, v. 46, n. 1, p. 1–10, 1977. Citado na página 63.

ZIEGLER, T.; RAUK, A. Carbon monoxide, carbon monosulfide, molecular nitrogen, phosphorus trifluoride, and methyl isocyanide as. sigma. donors and. pi. acceptors. a theoretical study by the hartree-fock-slater transition-state method. *Inorganic Chemistry*, ACS Publications, v. 18, n. 7, p. 1755–1759, 1979. Citado na página 63.