

Alexandre Osmar Ortolan

**Estudo Computacional de Nitrosilo Complexos
de Rutênio contendo Carbenos
(N,P)-heterocíclicos Funcionalizados com
Piridina e Rutenofanos contendo pontes de
Carbenos N-heterocíclicos**

Florianópolis

Julho de 2015

Alexandre Osmar Ortolan

**Estudo Computacional de Nitrosilo Complexos de
Rutênio contendo Carbenos (N,P)-heterocíclicos
Funcionalizados com Piridina e Rutenofanos contendo
pontes de Carbenos N-heterocíclicos**

Dissertação submetida ao Programa
de Pós-Graduação em Química para
a obtenção do Grau de Mestre em
Química, na área de concentração
Físico-Química.

Universidade Federal de Santa Catarina

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Orientador: Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori

Florianópolis

Julho de 2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Ortolan, Alexandre Osmar

Estudo Computacional de Nitrosilo Complexos de Rutênio contendo Carbenos (N,P)-heterocíclicos Funcionalizados com Piridina e Rutenofanos contendo pontes de Carbenos N-heterocíclicos / Alexandre Osmar Ortolan ; orientador, Giovanni Finoto Caramori - Florianópolis, SC, 2015.
161 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Carbenos N-heterocíclicos. 3. Rutenofanos. 4. Análise da Decomposição da Energia. 5. Orbitais Naturais de Ligação. I. Caramori, Giovanni Finoto. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Alexandre Osmar Ortolan

**Estudo Computacional de Nitrosilo Complexos de
Rutênio contendo Carbenos (N,P)-heterocíclicos
Funcionalizados com Piridina e Rutenofanos contendo
pontes de Carbenos N-heterocíclicos**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química para a obtenção do Grau de Mestre em Química, na área de concentração Físico-Química.

Esta Dissertação foi julgada aprovada para a obtenção do Título de “Mestre em Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química. Florianópolis, 28 de julho de 2015:

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Química

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori
Orientador

Prof. Dr. Paulo Augusto Netz
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Adailton João Bortoluzzi
Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Dra. Cristiane Luisa Jost
Universidade Federal de Santa Catarina

Dr. Robson da Silva Oliboni
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis

Julho de 2015

*Este trabalho é dedicado aos meus pais,
Elza e Gilmar*

Agradecimentos

Ao Professor Dr. Giovanni Finoto Caramori, pela orientação, paciência e todo conhecimento transmitido ao longo desse período.

Aos meus pais, Elza Colpani Ortolan e Gilmar Martin Ortolan, por todo amor, incentivo e paciência ao longo desses anos.

À todos meus amigos de Francisco Beltrão e de Pato Branco, pelo apoio e amizade.

Aos colegas do Grupo de Estrutura Eletrônica Molecular: Alechania, Alfredo, Ana, Daniel, David, Felipe, Glaucio, Johnatan, Karla, Leone, Patrícia, Rafael e Rodrigo, pela enorme amizade, conhecimento repassado, ajudas prestadas e também pelos momentos de descontração. Em especial, gostaria de agradecer aos colegas Daniel F. Coimbra e Glaucio R. Nagurniak pela ajuda na revisão deste trabalho.

Ao Dr. Renato Luiz Tâme Pereira do grupo de eletrônica molecular da Universidade de Franca (UNIFRAN), ao Hochschulrechenzentrum da Philipps-Universität-Marburg e ao Centro Nacional de Supercomputação (CESUP), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pelos recursos computacionais.

Ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, à todos os professores, pelo conhecimento repassado, e à Universidade Federal de Santa Catarina pelo ensino público e de qualidade e pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa.

À CAPES e ao CNPq pelo auxílio financeiro fornecido (Processo 160206/2014-6).

"...Ao transferir bens materiais, o doador perde a sua posse. Há, porém, alguns atributos intrínsecos que não podem ser transferidos de um indivíduo para o outro, como a beleza e a coragem. O conhecimento, por outro lado, é algo tão importante que os deuses decidiram que o doador pode retê-lo mesmo que o tenham transmitido..."

Pitágoras de Samos, 570-496 a.C.

Resumo

A natureza da ligação química do grupo Ru-NO⁺ foi estudada teoricamente em uma série de nitrosilo complexos de rutênio contendo carbenos (N,P)-heterocíclicos funcionalizados com piridina como ligantes bidentados, adotando como estrutura modelo o complexo de Cheng [(L)Ru(NO)Cl₃], onde L=3-terc-butil-1-(2-piridil)imidazol-2-ilideno. O efeito da estrutura eletrônica do carbeno sobre a ligação Ru-NO⁺ foi verificada através da substituição da natureza do carbeno empregado. Os resultados de EDA-NOCV mostraram que o carbeno possui uma influência direta na labilidade da ligação Ru-NO⁺, pois altera o ambiente eletrônico do centro metálico. A estrutura eletrônica de uma série de rutenofanos também foi estudada, adotando o complexo de Baker como estrutura modelo, onde o átomo de rutênio possui duas ligações η^1 -NHC e η^6 com o anel arênico. A estabilidade energética de seus respectivos isômeros e confôrmeros foi investigada. Foi observado que o composto de Baker é o mais estável energeticamente quando comparado com os demais complexos estudados. Reações isodésmicas foram utilizadas para verificar a tensão exercida sobre as pontes etilênicas dos ciclofanos adotando a geometria do complexo, e observou-se que maiores distorções geométricas condiziam em complexos contendo os ciclofanos mais tensionados. Resultados de EDA-NOCV demonstraram que a estabilização da interação entre o ciclofano e o centro {RuCl}⁺ ocorre devido ao termo de estabilização orbital, onde as maiores contribuições são resultados de doações σ do carbeno para o centro metálico.

Palavras-chaves: Nitrosilo complexos de rutênio. Carbenos. Rutenofanos. DFT. NBO. EDA.

Abstract

The nature of the Ru-NO⁺ bond was theoretically studied in a series of nitrosyl ruthenium complexes, containing (N,P)-heterocyclic carbenes functionalized with pyridine acting as a bidentate ligand, adopting the Cheng's complex [(**L**)Ru(NO)Cl₃], where L = 3-tert-butyl-1-(2-pyridyl)imidazol-2-ylidene as model structure. The carbene electronic structure effect in the Ru-NO⁺ bond was studied through the substitution of the carbene. The EDA-NOCV results show that the carbene has a direct influence in the lability of Ru-NO⁺ bond, due the change in the electronic environment in the metallic centre. The electronic structure of a series of ruthenophanes was also studied, adopting the Baker's complex as a model structure, where the ruthenium atom is bonded through η^1 -NHC and η^6 with the arene moiety. The energetic stability of its isomers and conformers were also studied. It was found that the Baker complex is the most energetically stable among the studied complexes. Isodesmic reactions were employed to verify the tension in the ethylene bridges of the cyclophanes adopting the complex's geometry, and it was noted that the biggest geometric distortions were found in the complexes with the highest tensioned cyclophanes. The EDA-NOCV analysis shows that the total interaction stabilization between the cyclophane and the {RuCl}⁺ fragments occurs due the orbital stabilization term, where the biggest contributions is due the σ donation from the carbene atom to the metallic centre.

Key-words: ruthenium nitrosyl complexes. carbenes. ruthenophanes. DFT. NBO. EDA.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Diagrama dos orbitais moleculares para (a) átomo de Ru(II) em um campo octaédrico; e (b) molécula de NO ⁺	80
Figura 2 – (a)-(c) Exemplos de esqueletos principais de carbonos N-heterocíclicos e (d) P-heterocíclicos de cinco membros; (a) Imidazolilidenos; (b) Oxazolilidenos; (c) Tiazolilidenos	82
Figura 3 – Estruturas otimizadas (BP86-D3/Def2-TZVP) dos complexos (a) 1a <i>mer</i> -[(L)Ru(NO)Cl ₃] (NO trans ao N da piridina); (b) 1b <i>fac</i> -[(L)Ru(NO)Cl ₃]; e (c) 1c <i>mer</i> -[(L)Ru(NO)Cl ₃] (NO trans ao carbeno); em que (L = 3- <i>terc</i> -butil-1-(2-piridil)imidazol-2-ilideno). . .	83
Figura 4 – Parâmetros geométricos para os complexos 1a-16a .	87
Figura 5 – Energias relativas dos complexos 1a-1c . (b) Energias relativas dos isômeros 1b-16b e 1c-16c comparados com o complexo <i>mer</i> -[(L)Ru(NO)Cl ₃] 1a-16a	88
Figura 6 – Parâmetros geométricos selecionados para os complexos 1a-16c calculados com BP86-D3/Def2-TZVP como nível de teoria.	89
Figura 7 – Tendências de EDA-NOCV para os complexos 1a-16c (kcal·mol ⁻¹), utilizando [(L)RuCl ₃] ⁻ e NO ⁺ como fragmentos interagentes.	97
Figura 8 – Canais de deformação de densidade, $\Delta\rho_i$, suas respectivas energias orbitais ΔE_i^{orb} (kcal·mol ⁻¹) e estimativa da transferência de carga, Δq_i (<i>a.u.</i>) mais relevantes para descrição da interação entre os fragmentos NO ⁺ e [(L)Ru(Cl) ₃] ⁻ nos complexos (a) 1a , (b) 1b e (c) 1c	98

Figura 9 – Estruturas químicas de alguns ciclofanos contendo (a),(b) pontes em diferentes posições, (a)-(f) diferentes quantidades de pontes, (g),(h) com anéis funcionalizados, (i),(l) pontes funcionalizadas, (j) com diferentes conformações espaciais, (k) diferentes números de camadas e (l) contendo heteroátomos nos anéis aromáticos.	104
Figura 10 – Ciclofanos contendo grupos imidazólio, onde R_1 e R_2 representa unidades aromáticas baseadas em benzeno, piridina ou naftaleno.	106
Figura 11 – Representação do rutenofano (a) reportado por Baker ($X=CH$, $Y=Z=N$) (b) contendo sililenos e (c) germilenos.	107
Figura 12 – Numeração dos ciclofanos com o anel arênico superior ligados em posição (a) <i>orto</i> , (b) <i>meta</i> e (c) <i>para</i> , onde R é o anel aromático inferior.	110
Figura 13 – Geometrias otimizadas para os complexos 17-25 , calculadas utilizando BP86-D3/Def2-TZVP como nível de teoria.	112
Figura 14 – Estrutura química dos rutenofanos (a) 17 , (b) 17s , (c) 23 e (d) 23s	113
Figura 15 – Energias eletrônicas relativas para os complexos 17s-25 em relação ao complexo 17 , em kcal·mol ⁻¹	114
Figura 17 – Reações isodésmicas para os complexos 17-25 . (a) Valores das energias das tensões nas pontes etilênicas, SE (IR) (kcal·mol ⁻¹); (b) Valores relativos ao composto menos tensionado, 19 (kcal·mol ⁻¹).	118
Figura 18 – Valores de EDA-NOCV (a) relativos ao complexo 17 ; (b) valores absolutos e (c) energias de interação, ΔE^{int} , relativas ao complexo 17 otidas através da análise de EDA-NOCV.	120

Figura 19 – Canais de deformação de densidade, $\Delta\rho_i$, descrevendo a interação entre os fragmentos {ciclofano}-{RuCl} ⁺ para o complexo 17 , com suas energias orbitais correspondentes, ΔE_i^{orb} , em kcal·mol ⁻¹ , e a estimativa da transferência de carga, Δq_i em <i>a.u.</i>	123
Figura S1 – Orbitais de fronteiras dos complexos 1a-16c	144
Figura S2 – Principais contornos de deformação da densidade, $\Delta\rho_i$, descrevendo a interação entre Ru-NO ⁺ para os complexos (a) 1a , (b) 2a , (c) 3a , (d) 4a , (e) 5a , (f) 6a , (g) 7a , (h) 8a , (i) 9a , (j) 10a , (k) 11a , (l) 12a , (m) 13a , (n) 14a , (o) 15a e (p) 16a	150
Figura S3 – Contornos de deformação da densidade, $\Delta\rho_i$, descrevendo a interação entre os fragmentos {ciclofano}-{RuCl} ⁺ , com as energias dos orbitais correspondentes, ΔE_i^{orb} , em kcal·mol ⁻¹ , e a estimativa para transferência de carga, Δq_i , em <i>a.u.</i>	157

Lista de tabelas

Tabela 1	– Grau de piramidalização dos átomos de fósforo ($^{\circ}$) do anel imidazol-2-ilideno	89
Tabela 2	– Frequências de estiramento do grupo NO^+ para os complexos 1a-16c	90
Tabela 3	– EDA-NOCV ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) para os complexos 1a-16c , empregando $[(\text{L})\text{Ru}(\text{Cl})_3]^-$ e $[\text{NO}]^+$ como fragmentos interagentes.	94
Tabela 4	– Valores experimentais e calculados (BP86-D3/Def2-TZVP) para o complexo 17	110
Tabela 5	– Parâmetros geométricos selecionados para os complexos 17-25 , calculadas utilizando BP86-D3/Def2-TZVP como nível de teoria.	111
Tabela 6	– Reações isodésmicas para o ciclofano com a geometria adotada nos complexos 17-25 . Os valores das energias de deformação, $\text{SE}(\text{IR})$, em $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, representam a tensão nas pontes etilênicas. Valores de $\Delta\text{SE}(\text{IR})$, em $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, representam o valor das energias relativos ao composto com maior tensão, complexo 19	117
Tabela 7	– Valores de EDA-NOCV ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) para a interação entre os fragmentos $\{\text{RuCl}\}^+ \leftrightarrow \{\text{ciclofano}\}$ para os complexos 17-25	119
Tabela S1	– Parâmetros geométricos das estruturas otimizadas dos complexos 1a-16c empregando-se BP86-D3/Def2-TZVP como nível de teoria.	148
Tabela S2	– Índice de ligação de Widberg e cargas naturais dos complexos 1a-16c com BP86-D3/Def2-TZVP como nível de teoria.	149

Tabela S3	–Cargas naturais para os complexos 1-9 calculados com BP86-D3/Def2-TZVP como nível de teoria. . .	156
Tabela S4	–Índice de ligação de Wiberg para os complexos 1-9 calculados com BP86-D3/Def2-TZVP como nível de teoria.	156

Lista de abreviaturas e siglas

ALMO	Absolutely Localized Molecular Orbitals – Orbitais Moleculares Absolutamente Localizados
AOs	Atomic Orbitals – Orbitais Atômicos
BLW	Block Localized Wave Function – Bloco de funções de onda localizadas
BOO	Bond Order Orbitals – Orbitais de Ordem de Ligação
BP86	Funcional DFT de troca de Becke e correlação de Perdew
CC	Coupled Cluster – Cluster Acoplado
CDA	Charge Decomposition Analysis – Análise de Decomposição de Carga
CI	Configuration Interaction – Interação de Configuração
D3BJ	Correção de dispersão de Grimme e funções damping de Beck-Johnson
DFT	Density Functional Theory – Teoria do Funcional da Densidade
DZVP	Double Zeta Valence plus Polarization – Valência Dupla com Polarização
ECP	Effective Core Potential – Potenciais Efetivos de Carço
ED	Energy Decomposition – Decomposição da Energia

EDA	Energy Decomposition Analysis – Análise da Decomposição da Energia
ELF	Electron Localization Function – Função de Localização Eletrônica
ETS	Extended Transition State – Estado de Transição Estendido
GGA	Generalized Gradient Approximation – Aproximação Generalizada do Gradiente
GKS	Generalized Kohn-Sham – Kohn-Sham Generalizado
GTO	Gaussian type orbitals – Orbitais do tipo Gaussiana
H-GGA	Hybrid Generalized Gradient Approximation – Aproximação Híbrida Generalizada do Gradiente
HF	Hartree-Fock Method – Método de Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital – Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia
KS	Kohn-Sham Method – Método de Kohn-Sham
LDA	Local Density Approximation – Aproximação da Densidade Local
LMO	Localized Molecular Orbital – Orbital Molecular Localizado
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital – Orbital Molecular não Ocupado de mais Baixa Energia
<i>meta</i> -GGA	<i>meta</i> -Gradient Corrected – <i>meta</i> -Gradiente Corrigido
MOs	Canonical Molecular Orbitals – Orbitais Moleculares Canônicos

MPn	Møller-Plesset Perturbation Theory – Teoria da perturbação de Møller-Plesset (n=ordem da correção)
NAOs	Natural Atomic Orbitals – Orbitais Atômicos Naturais
NBOs	Natural Bond Orbitals – Orbitais Naturais de Ligação
NEDA	Natural Energy Decomposition Analysis – Análise da Decomposição da Energia
NHCs	Carbenos N-heterocíclicos
NHOs	Natural Hybrid Orbitals – Orbitais Naturais Híbridos
NLMOs	Natural Localized Molecular Orbitals – Orbitais Moleculares Naturais Localizados
NOCV	Natural Orbitals for Chemical Valence – Orbitais Naturais para Valência Química
NOS	Nitric Oxide Synthase – Óxido Nítrico Sintase
NPA	Natural Population Analysis – Análise de População Natural
PHCs	Carbenos P-heterocíclicos
PHF	Post Hartree-Fock methods – Métodos Pós-Hartree-Fock
QTAIM	Quantum Theory of Atoms in Molecules – Teoria Quântica de Átomos em Moléculas
QZVP	Quadruple Zeta Valence plus Polarization – Valência Quádrupla com Polarização
SAPT	Symmetry Adapted Perturbation Theory – Teoria da Perturbação com Simetria Adaptada

SCF	Self Consistent Field – Campo auto-consistente
SE(IR)	Strain Energy obtained through Isodesmic Reactions – Energia de Tensão obtida através de Reações Isodésmicas
STO	Slater Type Orbital – Orbitais do Tipo Slater
SVP	Single Valence plus Polarization – Valência Simples com Polarização
TZVP	Triple Zeta Valence plus Polarization – Valência Tripla com Polarização
TZVPP	Triple Zeta Valence plus Polarization plus Polarization to H – Valência Tripla com Polarização e com Polarização para átomos de H
vdW	van der Waals
WBI	Wiberg Bond Index – Índice de ligação de Wiberg
ZORA	Zero Order Relativistic Approximation – Aproximação Relativística de Ordem Zero

Lista de símbolos

\AA	Ângstrom (1×10^{-10} m)
cal	Caloria (4.184 J)
$V(x)$	Campo de energia potencial
e	Carga do próton ($1.60217733 \times 10^{-19}$ C)
$q^{(A)}$	Cargas atômicas
N_A	Constante de Avogadro (6.0221367×10^{23} mol $^{-1}$)
h	Constante de Plank ($6.6260755 \times 10^{-34}$ J·s)
\hbar	Constante de Plank sobre 2π , $h/2\pi$ ($1.05457266 \times 10^{-34}$ J·s)
E_{XC}	Energia de troca e correlação
ϵ_i	Energias orbitais de KS
$\psi(x)$	Função de onda monoelétrica
∇_ρ^2	Laplaciano da densidade eletrônica
m_e	Massa do elétron ($9.1093897 \times 10^{-31}$ kg)
m_p	Massa do próton ($1.6726231 \times 10^{-27}$ kg)
β	Matrizes β de Dirac (4×4)
Z_A	Número atômico do átomo A
N_a	Número de elétrons em orbitais anti-ligantes
N_b	Número de elétrons em orbitais ligantes
J_r	Operador de Coulomb

$\Gamma^{(1)}$	Operador de densidade reduzida de primeira ordem
\hat{K}	Operador de energia cinética
\hat{V}	Operador de energia potencial
\mathbf{p}	Operador de momento linear
K_r	Operador de troca
\hat{H}	Operador Hamiltoniano
$\theta_i^{(A)}$	Orbitais Naturais Atômicos, NAOs
BO	Ordem de Ligação
ϵ_0	Permissividade do vácuo ($8.851187816 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
$q_i^{(A)}$	População orbital
V_{XC}	Potencial de troca e correlação
a_0	Raio de Bohr ($5.29177249 \times 10^{-11} \text{ m}$)
i	Unidade imaginária de um número complexo. $i^2 = -1$
α	Vetores tridimensionais de Dirac contendo matrizes α (4×4)
σ	Vetores tridimensionais de Pauli contendo matrizes de spin (2×2)

Sumário

Apresentação da Dissertação	29
Objetivos	31
Objetivo Principal	31
Objetivos Específicos	31
I Fundamentação Teórica	33
1 Mecânica Quântica	35
1 Equação de Schrödinger	37
2 Aproximações para Sistemas Multi-Eletrônicos	39
3 Métodos de Aproximação	41
3.1 Princípio Variacional	42
3.2 Teoria da Perturbação	43
2 Métodos Computacionais	45
1 Métodos <i>ab initio</i>	45
1.1 Método de Hartree-Fock, HF	45
1.2 Métodos Pós-Hartree-Fock, PHF	48
2 Teoria do Funcional da Densidade	50
2.1 Funcionais de Troca e Correlação	54
3 Funções de Base	56
4 Correções Relativísticas	59
5 Correções de Dispersão	62
3 Técnicas de Análise da Função de Onda ou Densidade Ele- trônica	65
1 Análise da Decomposição da Energia, EDA	66
2 Orbitais Naturais de Ligação, NBO	70

II Metodologia	73
4 Metodologia Computacional	75
III Nitrosilo complexos de Rutênio contendo Carbenos (N,P)-heterocíclicos funcionalizados com Piridina	77
5 Introdução	79
6 Resultados e Discussão	85
1 Geometrias de Equilíbrio	85
2 Análise da Ligação Ru-NO ⁺	90
7 Conclusões	99
IV Rutenofanos contendo pontes constituídas por Carbenos N-heterocíclicos	101
8 Introdução	103
9 Resultados e Discussão	109
1 Geometrias de Equilíbrio	109
2 Análise da Interação Metal-Ligante	118
10 Conclusões	125
Referências	127
ANEXO A Dados adicionais de suporte: Nitrosilo complexos de Rutênio contendo Carbenos (N,P)-heterocíclicos funcionalizados com Piridina	143
ANEXO B Dados adicionais de suporte: Rutenofanos contendo pontes de Carbenos N-heterocíclicos	155

Apresentação da Dissertação

Carbenos N-heterocíclicos (NHCs) têm recebido muita atenção devido suas amplas aplicações em química de coordenação e em catálise.¹⁻⁷ Em particular, funcionalizar NHCs tem sido objetivo de vários estudos.^{8,9} Há um grande interesse na incorporação de ligantes com grupos doadores, visando a aplicação dos NHCs como ligantes de metais de transição.⁸ Recentemente Cheng⁸ reportou uma série de complexos de rutênio (II) contendo NHCs funcionalizados com piridina, formalmente $[(\mathbf{L})\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3]$, onde \mathbf{L} =3-terc-butil-1-(2-piridil)imidazol-2-ilideno, contendo óxido nítrico, NO, como ligante. A molécula de NO é produzida em uma grande variedade de células e desempenha importantes funções no corpo humano.¹⁰⁻¹³ Desta forma, é desejável o estudo de sistemas capazes de liberar ou capturar NO *in vivo*. Outras possibilidades na funcionalização de NHCs é a inclusão de grupos aromáticos que possuam geometria adequada para interagir simultaneamente aos átomos de carbeno com centro metálico, como é o caso dos ciclofanos contendo pontes de NHCs.⁹ Este tipo de composto, como o reportado pela primeira vez em 2010 por Baker,⁹ $[(\mathbf{L})\text{RuCl}_1]^+$, onde \mathbf{L} =ciclofanos contendo pontes de NHCs, apresenta um ambiente de coordenação não usual, interagindo com o átomo de rutênio através de uma coordenação com duas ligações $\eta^1\text{-NHC}$ e uma coordenação η^6 com a unidade aromática do ciclofano.⁹

Visando a elucidação da estrutura eletrônica dos compostos sintetizados por Cheng,⁸ Baker⁹ e compostos análogos destes, esta dissertação está dividida em 4 partes. Na **Parte I** são abordados todos os conceitos teóricos que dão suporte aos estudos realizados. Esta parte está sub-dividida em 3 capítulos. No **Capítulo 1**, são abordados de maneira sucinta os fundamentos da mecânica quântica, equação de onda de Schrödinger e métodos de aproximação.¹⁴⁻¹⁷ No **Capítulo 2** são

descritos os métodos computacionais atualmente utilizados para solução da estrutura eletrônica de sistemas químicos.¹⁷⁻²⁷ No **Capítulo 3** serão descritas as técnicas computacionais utilizadas para a interpretação da função de onda ou da densidade eletrônica. A **Parte II** descreve o procedimento metodológico e as técnicas utilizadas neste estudo computacional. Na **Parte III** está apresentado o estudo da natureza da ligação química entre rutênio e o grupo nitrosilo em complexos contendo carbenos (N,P)-heterocíclicos como ligantes bidentados, calculados tendo como referência o complexo reportado por Cheng.⁸ Os resultados desta parte foram submetidos para publicação no *J. Organomet. Chem.* A **Parte IV** consiste nos resultados obtidos através do estudo da estrutura eletrônica de diferentes isômeros de complexos de rutênio contendo ciclofanos com pontes de carbenos N-heterocíclicos como ligantes, baseados no complexo de Baker.⁹ Os resultados desta parte foram submetidos para publicação no *Dalton Trans.* Este trabalho foi escrito utilizando a ferramenta textual L^AT_EX.²⁸

Objetivos

Objetivo Principal

Este trabalho tem como objetivo principal investigar, através de métodos mecânico-quânticos, a natureza física da ligação química em (i) nitrosilo complexos de rutênio contendo ligantes (N,P)-heterocíclicos funcionalizados com piridina e em (ii) rutenofanos contendo pontes constituídas por carbenos N-heterocíclicos. Para compreender o fenômeno físico que rege as ligações Ru-NO⁺ e as interações {ciclofano}-{RuCl}⁺, serão utilizadas as técnicas de análise da decomposição da energia, EDA-NOCV, e os orbitais naturais de ligação, NBO.

Objetivos Específicos

- i Obter estruturas calculadas para os complexos estudados condizentes com os dados experimentais de difração de raios-x disponíveis, e com a condição de mínimos locais na superfície de energia potencial;
- ii Compreender a natureza física da ligação química entre os fragmentos Ru-NO⁺ e a interação {ciclofano}-{RuCl}⁺, através da grandeza dos termos eletrostático, orbital e de repulsão de Pauli;
- iii Determinar quais os canais de deformação de densidade, regiões do espaço que possuem uma redução da densidade eletrônica e regiões que possuem um aumento da densidade eletrônica após a interação entre os diferentes fragmentos, que contribuem para a estabilização orbital da ligação química;
- iv Investigar como os diferentes carbenos empregados, e as diferentes posições do grupo NO⁺ nos compostos influenciam na magnitude da interação Ru-NO⁺;

- v Verificar a estabilidade relativa entre os diferentes isômeros e as diferentes conformações dos rutenofanos utilizadas, e suas influências na natureza da interação metal-ligante.

Parte I

Fundamentação Teórica

1 Mecânica Quântica

A chave para se validar teorias científicas consiste em se comparar os resultados de novos experimentos com a correta predição fazendo uso das teorias atualmente aceitas.¹⁴ Caso o experimento e a teoria coincidam, o modelo proposto ganha mais credibilidade, porém, caso o modelo não explique corretamente o fenômeno observado, a teoria precisa ser modificada. Próximo do final do século XIX, muitos cientistas acreditavam que todas as descobertas fundamentais da ciência já haviam sido feitas, e que restava explicar apenas alguns poucos problemas, além de melhorar os métodos experimentais da época.¹⁴

Quando um objeto é aquecido, ele emite radiação eletromagnética. Em elevadas temperaturas, uma porção significativa desta radiação encontra-se na região visível do espectro eletromagnético, a qual desloca-se para regiões de menor comprimento de onda com o aumento da temperatura. Para o caso hipotético de um corpo emissor ideal, capaz de emitir e absorver em todas as frequências de radiação uniformemente, denomina-se este de corpo negro. A explicação da radiação de corpo negro foi um enorme desafio para os cientistas da época. Os resultados obtidos pelos físicos L. Rayleigh e J. Jeans utilizando a mecânica clássica falhavam gravemente para baixos comprimentos de onda,²⁹⁻³¹ predizendo que corpos deveriam emitir radiação eletromagnética na região do ultravioleta, raios-x e raios- γ até mesmo a temperatura ambiente. Este resultado absurdo foi então chamado de catástrofe do ultravioleta.³²

Porém, em 1900, através de observações experimentais e utilizando o ponto de vista da termodinâmica estatística, M. Planck³³ propôs que a energia do oscilador eletromagnético é limitada a valores discretos de energias e não pode variar arbitrariamente, ao contrário do ponto de vista clássico, no qual todos os valores de energias são permitidos. Esta limitação a valores discretos de energia foi denominada

de quantização da energia, e é definida pela Eq. 1.1, em que E é a energia do oscilador, h é uma constante de proporcionalidade, chamada de constante de Planck, e ν é a frequência da oscilação. Utilizando esta nova definição, Planck derivou uma equação que reproduz bem as curvas obtidas experimentalmente para o espectro de emissão de um corpo negro, demonstrando o sucesso de sua hipótese.³³

$$E = h\nu \quad (1.1)$$

Apesar de dispersão da luz por um prisma em seu espectro ter confirmado o caráter ondulatório da luz, o efeito fotoelétrico sugeriu que a luz também possuía um caráter corpuscular, o qual foi referido como a dualidade onda-partícula da luz.³⁴⁻³⁶ No experimento fotoelétrico, aplica-se uma radiação de certa frequência em uma placa metálica, e a energia cinética dos elétrons ejetados é mensurada.¹⁵ Observou-se, porém, que os elétrons não eram ejetados do material, independentemente da intensidade da radiação aplicada, a menos que uma frequência de corte com um valor característico de cada metal fosse aplicada. Também foi observado que a energia cinética dos elétrons aumentava linearmente com a frequência da radiação incidente. Esse comportamento foi explicado através da associação da natureza da luz com pacotes discretos de energia, chamados de fótons. Com isso, Einstein propôs, com base na teoria da relatividade, que o comprimento de onda λ e o momento p de um fóton também eram quantizados e estavam relacionados pela Eq. 1.2.³⁴

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.2)$$

Os físicos C. Davisson e L. Germer³⁷ observaram padrões de difração construtivos e destrutivos ao passarem um feixe de elétrons por uma dupla fenda, caracterizando um comportamento similar ao obtido pela radiação eletromagnética. Porém esse fenômeno foi somente explicado por de Broglie,³⁸ que argumentou que tanto ondas quanto

partículas podem ser descritos pela Eq. 1.2. Como o momento p de uma partícula de massa m e velocidade v é dado por mv , o comprimento de onda de de Broglie pode ser calculado através da Eq. 1.3

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1.3)$$

Através dos experimentos de E. Rutherford, em 1910,³⁹ foi observado que a carga positiva do átomo estava no núcleo, e que a carga negativa dos elétrons, que ocupava um volume muito maior, era dispersa ao redor do núcleo, e que, em analogia ao sistema solar, atribuiu-se aos elétrons orbitando os núcleos que continham os prótons. Porém essa analogia era inconsistente com a teoria eletrodinâmica, na qual o elétron eventualmente liberaria sua energia cinética, desenvolvendo uma trajetória espiral, e que conseqüentemente colapsaria com o núcleo.¹⁴

Devido a estas inconsistências relacionadas com a teoria clássica, houve a necessidade do desenvolvimento de um novo modelo físico para descrição da matéria na escala microscópica de átomos e moléculas, e com isso inicia-se a mecânica quântica.¹⁴ Neste sentido, a essência da mecânica quântica é que partículas e ondas não sejam entidades realmente separáveis e distintas, e portanto, uma equação de onda deve ser utilizada para a descrição das partículas. Esta equação é chamada de Equação de Schrödinger, que é fundamental para descrever a estrutura eletrônica de átomos e moléculas.¹⁴

1 Equação de Schrödinger

As soluções da equação de Schrödinger são chamadas de funções de onda.¹⁶ Esta função de onda fornece uma completa descrição mecânico-quântica de qualquer sistema. Duas versões da equação de Schrödinger podem ser utilizadas, que se diferem na presença ou não da variável tempo. As soluções para a equação que não depende do tempo são chamadas de funções de onda estacionárias.¹⁶ Esta equação é muito relevante pois vários problemas de interesse químico podem ser

tratados com ela. Esta equação diferencial, expressa pela Eq. 1.4 em sua forma unidimensional, descreve a partícula de massa m movendo em um campo de energia potencial descrito por $V(x)$.¹⁶ Max Born, um físico alemão, propôs que $\psi^*(x)\psi(x)dx$ pode ser associado com a probabilidade que a partícula descrita por ψ seja localizada entre x e $x + dx$, que é a interpretação atualmente aceita.⁴⁰

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi(x) = 0 \quad (1.4)$$

A Eq. 1.4 pode ser reescrita de forma mais conveniente como a Eq. 1.5, onde \hat{H} , o operador Hamiltoniano, é definido como a soma dos operadores de energia cinética, \hat{K} , e de energia potencial, \hat{V} , Eq. 1.6. Com os operadores \hat{K} e \hat{V} , é possível construir outros operadores através do princípio da correspondência,⁴¹ que afirma que há um operador mecânico-quântico correspondente a todas as variáveis mecânico clássicas, apesar de que o inverso não é verdadeiro: nem todos os operadores mecânico-quântico possuem correspondentes mecânico-clássicos.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.5)$$

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{V} \quad (1.6)$$

Para sistemas de até duas partículas interagentes, como é o caso do átomo de hidrogênio e de He^+ , por exemplo, é possível a obtenção de soluções analíticas para a equação de Schrödinger correspondente. Para o átomo de He, por outro lado, a equação de Schrödinger é dada pela Eq. 1.7. Nesta equação, R é a posição do núcleo, r_1 e r_2 são as posições dos dois elétrons, M é a massa do núcleo, m_e é a massa do elétron, ∇^2 é o operador laplaciano com respeito a posição do núcleo e ∇_1^2 e ∇_2^2 é o operador laplaciano com respeito às coordenadas dos elétrons.

$$\begin{aligned}
& \left(-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 \right) \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\
& + \left(-\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{R} - \mathbf{r}_1|} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{R} - \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\
& = E\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (1.7)
\end{aligned}$$

Não é possível obter soluções analíticas para sistemas interagentes contendo três corpos ou mais, como é o caso para o átomo de He na Eq. 1.7, devido a impossibilidade da separação das variáveis e especialmente devido ao termo de repulsão elétron-elétron. Com isso é necessário a utilização de certas aproximações.

2 Aproximações para Sistemas Multi-Eletrônicos

Considerando a magnitude das massas dos núcleos e dos elétrons, é possível assumir que a mobilidade dos elétrons é muito maior que a dos núcleos e, portanto, para qualquer deslocamento da posição nuclear os elétrons se ajustam instantaneamente. Com isso é possível separar o movimento nuclear dos movimentos dos elétrons como o produto de ambas funções de onda, conforme apresentado pela Eq. 1.8. Esta separação, chamada de aproximação adiabática, é mais conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer.⁴¹

$$\begin{aligned}
& \psi_{mol}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \dots, \mathbf{R}_N) \\
& \approx \psi_{ele}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, R) \psi_{nucl}(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \dots, \mathbf{R}_N) \quad (1.8)
\end{aligned}$$

Aplicando a definição apresentada pela Eq. 1.8 na Eq. 1.7, a equação de Schrödinger eletrônica para o átomo de hélio é dada pela Eq. 1.9.

$$\begin{aligned}
-\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\
+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (1.9)
\end{aligned}$$

A separação das funções de onda eletrônica e molecular permite a solução da equação de Schrödinger eletrônica para cada configuração nuclear correspondente, levando à definição de superfície de energia potencial. Isso resulta na definição de vibrações moleculares, caminhos de reação e otimização de geometrias moleculares.⁴¹ A contribuição nuclear de cada configuração para a energia total é adicionada à energia eletrônica através de um termo de soma eletrostática sobre todos os núcleos N_I com cargas Z_I da molécula (Eq. 1.10).

$$E_{nuclear} = \sum_I \sum_{<J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (1.10)$$

Mesmo com as aproximações incluídas até agora, a solução da equação eletrônica para um sistema com n elétrons é muito complexa. No entanto, é possível aproximar a função de onda considerando que os elétrons se movem independentemente uns dos outros, e a função de onda total, ou molecular, Ψ , como sendo o produto das funções de onda individuais de cada n elétron, e^- ,⁴¹ Eq. 1.11.

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} [\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n(n)] \quad (1.11)$$

A Eq. 1.11 é chamada de produto de Hartree, e é a base da aproximação das partículas independentes. Essa aproximação, por outro lado, possui sérias implicações físicas, pois, apesar de que o espaço disponível na molécula para os elétrons ser grande em comparação com seu tamanho, muitas vezes a densidade eletrônica é elevada em pequenas regiões da molécula. A proximidade de vários elétrons faz com que seus

movimentos sejam correlacionados, e portanto, os erros relacionados com a aproximação das partículas independentes são grandes.⁴¹

Dentro do formalismo das partículas independentes, não é considerado o princípio da antissimetria de Pauli, que afirma que somente uma função antissimétrica em relação aos elétrons é adequada para descrever um sistema n eletrônico. A maneira mais simples de garantir o princípio da antissimetria de Pauli, é utilizando funções determinantis para a função de onda molecular, chamadas de determinantes de Slater, Eq. 1.12.⁴¹

$$\Psi(1, 2 \dots n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(n) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (1.12)$$

Utilizando a definição de determinantes de Slater, o próximo passo para a resolução da equação de onda de Schrödinger para um sistema de n elétrons consiste em encontrar expressões para os spin orbitais que possam o conveniente de serem simples de se resolver. No entanto, os spin-orbitais para uma molécula são altamente complexos e devem ser otimizados a partir de um conjunto de funções de base.⁴¹ O conjunto de funções de base mais indicado é simplesmente designar orbitais atômicos (AOs) para cada elétron presente em todos os átomos da molécula, de acordo com os AOs de cada átomo livre, e realizar uma combinação linear entre eles. Esse procedimento é chamado de combinação linear dos orbitais atômicos para orbitais moleculares, LCAO-MO.⁴¹ Os melhores coeficientes para os orbitais formados são calculados através do princípio variacional.

3 Métodos de Aproximação

A denominação *aproximação a priori* aparenta privar a utilização da mecânica quântica para o interesse químico, porém, felizmente,

os métodos de aproximação podem ser utilizados para resolver a equação de Schrödinger com quase qualquer grau de exatidão desejado, através da utilização do princípio variacional e da teoria da perturbação.¹⁶

3.1 Princípio Variacional

Considerando-se que a função de onda do estado fundamental de determinado sistema seja ψ_0 , resolvendo a Eq. 1.5 para a energia, obtém-se a Eq. 1.13. Caso a função ψ_0 esteja normalizada, o denominador da Eq. 1.13 é igual a um.

$$E_0 = \frac{\int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 d\tau}{\int \psi_0^* \psi_0 d\tau} \quad (1.13)$$

O princípio variacional afirma que é possível calcular a energia, E_ϕ deste sistema utilizando qualquer função de onda desejada ϕ , Eq. 1.14. Essa energia E_ϕ será maior do que a energia exata do estado fundamental do sistema, E_0 , obtida resolvendo a Eq. 1.13, de acordo com a Eq. 1.15.

$$E_\phi = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \quad (1.14)$$

$$E_\phi \geq E_0 \quad (1.15)$$

Na Eq. 1.15 a igualdade é verdadeira se e somente se $\phi = \psi_0$. Esta equação possui enormes implicações, quanto mais próxima ϕ for de ψ_0 , mais próxima E_ϕ será de E_0 . Neste sentido, é possível julgar a qualidade de funções de onda arbitrariamente escolhidas através de suas energias associadas, em que quanto menor a energia obtida, melhor descrito está o sistema. Através desta definição, é possível minimizar E_ϕ variacionalmente e, desta forma, obter uma energia tão próxima do estado fundamental E_0 quanto desejada.¹⁶

Este princípio é bastante relevante, pois vários métodos de cálculos atuais, como Hartree-Fock, pós-Hartree-Fock e KS-DFT utilizam o princípio variacional para encontrar os coeficientes ótimos das funções de base que minimizam a energia total do sistema.¹⁶

3.2 Teoria da Perturbação

A teoria da perturbação consiste em considerar efeitos adicionais ou termos negligenciados como uma perturbação do sistema não perturbado, o qual já foi calculado, e então determinar a influência da perturbação nos auto-valores e nas auto-funções do operador utilizado no cálculo original.⁴¹ Nesta teoria, o operador Hamiltoniano para o sistema de interesse, \hat{H} , pode ser escrito como a soma de um Hamiltoniano simples não perturbado, $\hat{H}^{(0)}$, o qual possui auto-valores e auto-funções conhecidos, e uma contribuição $\hat{H}^{(1)}$, que representa a quantidade na qual o Hamiltoniano verdadeiro \hat{H} difere do Hamiltoniano modelado, $\hat{H}^{(0)}$, de acordo com a Eq. 1.16.

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \quad (1.16)$$

Na Eq. 1.16, $\hat{H}^{(1)}$ representa a correção de primeira ordem para a energia. Futuras correções de ordens mais elevadas ($\hat{H}^{(2)}$, $\hat{H}^{(3)}$...) também são passíveis de serem empregadas neste método para obtenção de valores de energias mais exatos.

A teoria da perturbação é utilizada para calcular termos anarmônicos do oscilador harmônico, efeitos de forças centrífugas na ligação de moléculas diatômicas no espectro rotacional e a energia de um sistema em um campo elétrico ou magnético externo.^{16,41} Porém, a maior utilização da teoria da perturbação visa a correção dos efeitos de correção eletrônica, como é utilizado no método de Møller-Plesset,¹⁶ MPn, onde n representa a ordem da perturbação aplicada no sistema. Métodos perturbativos também são utilizados no tratamento de correções relativísticas da aproximação ZORA.⁴²

2 Métodos Computacionais

1 Métodos *ab initio*

Existem duas principais aproximações para a resolução da equação Schrödinger, os métodos de cálculo *ab initio* e semi-empíricos. Um terceiro método, a Teoria do Funcional da Densidade, DFT, também é utilizado para resolução do problema eletrônico, porém baseia-se na densidade eletrônica do sistema de interesse. Nos métodos *ab initio*, do Latim "primeiros princípios", resolve-se a Eq. 1.13 para função de onda eletrônica utilizando apenas os valores de constantes fundamentais e números atômicos dos núcleos,¹⁸ como é o caso do método de Hartree-Fock e dos métodos pós-Hartree-Fock.

1.1 Método de Hartree-Fock, HF

No método de Hartree-Fock, é assumido que o i -ésimo elétron se move em um potencial médio arbitrário, o qual é a média do potencial devido a todos os demais $i - 1$ elétrons e núcleos, expresso como uma simples carga fixa no núcleo.¹⁸ Com isso é possível integrar a equação de Schrödinger numericamente para cada elétron interagindo com o potencial médio. Como a função de onda dos outros elétrons que contribui para este potencial ainda não é conhecida, utiliza-se funções de onda arbitrárias (STOs, funções do tipo Slater ou GTOs, funções Gaussianas) para resolver a equação de Schrödinger para este elétron e se repete este procedimento para os demais elétrons. Através deste procedimento, obtêm-se um conjunto de funções de onda para todos os elétrons da molécula, que são utilizadas para obter o potencial médio. Com este potencial, todo ciclo de cálculos é repetido até o momento em que as funções de ondas obtidas não se diferenciarem significativamente das funções utilizadas no início do ciclo anterior. Este procedimento adotado

é chamado de Método do Campo Auto-Consistente, SCF.¹⁸

O operador Hamiltoniano utilizado para a resolução das equações de Hartree-Fock, chamado de Hamiltoniano de carço, é escrito da forma da Eq. 2.1, em que h_i é o Hamiltoniano hidrogeniônico para o i -ésimo elétron no campo de um núcleo de carga Ze . O fator $\frac{1}{2}$ presente no segundo termo da Eq. 2.1 assegura que os elétrons não sejam considerados duas vezes. A equação de Hartree-Fock para descrição do orbital espacial é então dada pela Eq. 2.2.

$$\hat{H} = \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.1)$$

$$\left\{ h_1 + \sum_r (2J_r - K_r) \right\} \psi_s(1) = \epsilon_s \psi_s(1) \quad (2.2)$$

Os termos J_r e K_r presentes na Eq. 2.2 são os operadores de Coulomb e de troca, respectivamente, e são definidos como sendo a interação Coulombica do elétron 1 com o elétron 2 no orbital ψ_r e a consideração de efeitos quânticos de troca, Eq. 2.3 e Eq. 2.4, respectivamente. Nesta equação, a quantidade ϵ_s é a energia orbital do elétron.

$$J_r \psi_s = \left\{ \int \psi_r^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi_r(2) d\tau_2 \right\} \psi_s(1) \quad (2.3)$$

$$K_r \psi_s = \left\{ \int \psi_r^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi_s(2) d\tau_2 \right\} \psi_r(1) \quad (2.4)$$

Após a solução auto-consistente dos orbitais e suas formas estiverem estabelecidas, é possível obter suas respectivas energias através

da Eq. 2.5, em que os termos J_{sr} e K_{sr} são definidos pelas Eq. 2.6 e Eq. 2.7.

$$\epsilon_s = \int \psi_s^*(1) h_1 \psi_s(1) d\tau_1 + \sum_r (2J_{sr} - K_{sr}) \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} J_{sr} &= \int \psi_s^*(1) J_r \psi_s(1) d\tau_1 \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_s^*(1) \psi_r^*(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \psi_s(1) \psi_r(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_{sr} &= \int \psi_s^*(1) K_r \psi_s(1) d\tau_1 \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_s^*(1) \psi_r^*(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \psi_s(2) \psi_r(1) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.7) \end{aligned}$$

A soma das energias dos orbitais não é igual a energia total do sistema, pois tal soma contaria todas as interações elétron-elétron duas vezes. Portanto, para que a energia não seja duplicada, utiliza-se a Eq. 2.8, em que a soma é sobre todos os orbitais ocupados, que, para o caso de moléculas de camada fechada, são orbitais duplamente ocupados.

$$E = 2 \sum_s \epsilon_s - \sum_{r,s} (2J_{rs} - K_{rs}) \quad (2.8)$$

O método auto-consistente de Hartree-Fock é relativamente simples para ser implementado para átomos, que, devido suas simetrias favoráveis, possibilita que a equação de HF seja resolvida numericamente. Por outro lado, a solução da equação de HF para spin-orbitais moleculares é computacionalmente complexa e necessita de modificações para ser utilizada. Neste sentido, no ano de 1951, C. Roothaan e G. Hall,⁴³⁻⁴⁵ independentemente sugeriram a utilização de um conjunto de funções de base conhecidas para expansão dos spin-orbitais, Eq. 2.9, em

que M funções de base θ_j são utilizadas para expressar cada função de onda espacial ψ_i como uma combinação linear destas funções de base.

$$\psi_i = \sum_{j=1}^M c_{ij} \theta_j \quad (2.9)$$

Através deste conjunto de M funções de base, é possível obter M funções de onda espaciais linearmente independentes. Com isso, o problema da obtenção das funções de onda é transferido para a obtenção dos coeficientes c_{ji} da Eq. 2.9.

Desta forma, um conjunto completo de funções de base deve ser utilizado para representar os spin-orbitais de maneira exata. Esta energia obtida utilizando um conjunto de funções completas é chamada de Limite Hartree-Fock. Por outro lado, o limite HF não é a energia exata do estado fundamental de uma molécula, E_0 (Eq. 1.13), pois efeitos de correlação eletrônica são ignorados. Além disso, a utilização de um conjunto de base infinito não é computacionalmente factível, e portanto sempre um conjunto finito é utilizado.

1.2 Métodos Pós-Hartree-Fock, PHF

Uma das limitações dos método de HF é devido ao tratamento inadequado da correlação eletrônica em seu formalismo, pois se considera apenas o efeito médio da repulsão inter-eletrônica. Como os métodos *ab initio* utilizam funções de onda mono-determinantais, é possível correlacionar os elétrons através da utilização de funções de onda multi-determinantais.⁴¹ Essas determinantes adicionais são chamados de estados excitados, porém não significa que cálculos independentes são realizados em estados excitados reais, apenas é conferido ao sistema uma flexibilidade matemática maior para a descrição da distribuição eletrônica.⁴¹

Existem várias maneiras de se resolver o problema eletrônico através de métodos muti-determinantais, porém sempre se parte da

construção de determinantes de spin através da utilização de orbitais virtuais. Os grupos mais importantes podem ser classificados em:⁴¹

- Interação de configuração (CI)^{46–49}
- SCF multi-configuracional (MCSCF)^{50–52}
- Coupled Cluster (CC)^{53–57}
- Métodos perturbacionais^{58,59}

Métodos CI utilizam uma série de estados excitados, onde vários elétrons são removidos de orbitais ocupados e relacionados com orbitais virtuais do cálculo de HF.⁴¹ As excitações são chamadas de determinantes de spin excitados simples (S), duplas (D), triplas (T) e quádruplas (Q) (para um, dois, três e quatro elétrons excitados), que são um conjunto de determinantes ($|\phi_I\rangle$) da função de onda CI (ψ^{CI}), construídas através de combinações lineares dos coeficientes C_I visando minimizar a energia total, de acordo com a Eq. 2.10.⁴¹

$$|\psi^{CI}\rangle = |\psi^{HF}\rangle + \sum_I C_I |\phi_I\rangle \quad (2.10)$$

O coeficiente C_I pode ser escrito em termos de um operador de excitação linear \hat{T} , onde $C_I = \hat{T} = \hat{T}_S + \hat{T}_D + \hat{T}_T \dots$, referindo-se a soma das excitações simples, duplas, triplas, etc. Como esses cálculos não dependem somente do número de funções de base utilizadas, mas também da quantidades de estados excitados utilizados, um cálculo incluindo todas as possíveis determinantes excitadas (*full-CI*) é viável somente para moléculas pequenas e com um número pequeno de elétrons.⁴¹ Assim como os cálculos CI, o método MCSCF também utilizam a inclusão de múltiplos determinantes ao sistema, porém os coeficientes das funções de base utilizadas (c_{ij}) e os coeficientes das determinantes (C_I) são otimizados simultaneamente.⁴¹

O método CC é essencialmente muito parecido com o método CI, porém utiliza o operador de excitação exponencial, $e^{\hat{T}}$ (Eq. 2.12),

onde os coeficientes, neste caso também chamados de amplitudes, são simbolizados por t ao invés de C , conforme apresentado na Eq. 2.11.⁴¹

$$|\psi_{CC}\rangle = e^{\hat{T}} |\psi_{HF}\rangle = \psi_{HF} + \sum_i t_i \psi_S + \sum_i \sum_j t_{ij} \psi_D + \dots \quad (2.11)$$

$$e^{\hat{T}} = \sum_k \frac{1}{k!} \hat{T}_K = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2} \hat{T}^2 + \frac{1}{6} \hat{T}^3 + \dots \quad (2.12)$$

Utilizar a forma exponencial do operador de excitação possui as vantagens de poder ser tratado através de séries de Taylor e também porque uma maior quantidade de correlação eletrônica é incluída quando comparado com CI utilizando o mesmo nível de excitação. Embora o método CC é mais custoso devido às exponenciais que utiliza, é o método mais acurado para cálculos *ab initio* até o momento.⁴¹

Por outro lado, na teoria da perturbação Møller-Plesset,^{58,59} a correlação é adicionada como uma perturbação da função de onda obtida pelo método de Hartree Fock. No método MP n , a função obtida por HF se torna a perturbação de primeira ordem, e portanto a quantidade mínima de correlação é adicionada ao sistema através do método de segunda ordem, MP2. A utilização dos métodos com correções de terceira e quarta ordem, MP3 e MP4, também são comumente utilizados,⁶⁰ enquanto que cálculos com MP5 não são muito reportados,⁶¹ devido ao elevado custo computacional envolvido. Quando comparado com os demais métodos pós-HF, os métodos perturbacionais possuem a desvantagem de superestimar o efeito da correlação eletrônica, como é o caso de cálculos com MP2.^{41,62}

2 Teoria do Funcional da Densidade

Um método alternativo aos métodos *ab initio* muito popular entre os métodos de cálculos é a Teoria do Funcional da Densidade, DFT.^{63,64} Este método utiliza o conceito de densidade eletrônica e

leva em consideração a correlação eletrônica. Mesmo assim, a demanda computacional é significativamente menor que em métodos pós-Hartree-Fock, como CI e MP2.

O operador Hamiltoniano, \hat{H} , conforme visto na seção 1, depende, entre outros fatores, do número de elétrons e do número atômico dos núcleos. Essa dependência imediatamente faz a sugestão de que uma observável física relacionada com o operador Hamiltoniano, e que eventualmente poderia ser utilizada para sua construção é a densidade eletrônica, ρ . A densidade eletrônica, quando integrada por todo espaço, fornece o número total de elétrons, N , conforme a Eq. 2.13.

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

Devido aos núcleos serem considerados cargas pontuais, suas posições correspondem ao máximo local da densidade eletrônica, e portanto, para a especificação do \hat{H} , resta apenas a definição dos números atômicos. Porém, como para cada núcleo A localizado em um ponto do espaço há uma densidade eletrônica máxima \mathbf{r}_A , é possível obter o número atômico Z de cada núcleo através da Eq. 2.14, em que r_A é a distância radial até o átomo A , e $\bar{\rho}$ é a densidade esférica média.

$$\left. \frac{\partial \bar{\rho}(r_A)}{\partial r_A} \right|_{r_A=0} = -2Z_A \rho(\mathbf{r}_A) \quad (2.14)$$

As Eq. 2.14 e Eq. 2.13 indicam que para uma densidade conhecida, é possível se determinar o \hat{H} , resolver a equação de Schrödinger e determinar as funções de onda e suas respectivas energias.

Por outro lado, as equações Eq. 2.14 e Eq. 2.13 também sugerem que a energia de um sistema eletrônico pode ser descrito como um funcional da densidade eletrônica. Essa energia será o mínimo energético se a densidade corresponder à densidade exata do estado fundamental. A prova deste funcional é descrita pelo teorema de Hohenberg e Kohn, HK,^{63,65} e propõe que:

1. Toda observável de um sistema mecânico-quântico (incluindo a energia) pode ser calculada de forma exata exclusivamente da densidade eletrônica do estado fundamental, ou seja, toda observável pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental.
2. A densidade eletrônica que minimiza a energia total corresponde a densidade eletrônica exata do sistema, ou seja, se a forma exata do funcional fosse conhecida, seria possível variar a densidade até encontrar a energia mínima do sistema, que corresponderia a densidade eletrônica real do sistema.

Infelizmente, o teorema de HK não fornece a forma da dependência do funcional da densidade com a energia, apenas prova que tal funcional existe. Na prática, o princípio variacional é aplicado mesmo com formas aproximadas do funcional da densidade.

A próxima etapa para o desenvolvimento do DFT foi realizada por W. Kohn e L. Sham,⁶⁵ em que foi demonstrado que a energia eletrônica exata do estado fundamental, E , de um sistema de n -elétrons pode ser escrita da forma da Eq. 2.15.

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho] \quad (2.15)$$

O primeiro termo da Eq. 2.15 representa a energia cinética dos elétrons; o segundo termo representa a atração núcleo-elétron, em que a soma é realizada sobre todos os N núcleos com índice I e número atômico Z_I ; o terceiro termo representa a interação Coulombica entre a distribuição total de carga em \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 ; enquanto que o último termo é a energia de troca e correlação do sistema, a qual também é funcional da densidade e leva em consideração todas as interações não-clássicas

elétron-elétron. A densidade eletrônica do estado fundamental é dada pela Eq. 2.16, em que a soma é sobre todos os orbitais Kohn-Sham, KS, ocupados. Desde que estes orbitais sejam conhecidos, é possível se obter a densidade eletrônica ρ .

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.16)$$

Da Eq. 2.15, E_{XC} é o único termo que não é possível se obter exatamente, devido sua forma analítica não ser conhecida.

Os orbitais KS são obtidos resolvendo-se variacionalmente a Eq. 2.15 para a $E[\rho]$ com a densidade eletrônica fornecida pela Eq. 2.16. Desta forma, a equação de KS para orbitais monoelétrônicos $\psi_i(\mathbf{r})$ pode ser escrita pela Eq. 2.17 em que ϵ_i são as energias dos orbitais KS, e V_{XC} é o funcional derivado da energia de troca e correlação, assim como apresentado pela Eq. 2.18. Caso E_{XC} for conhecido, V_{XC} pode ser obtido.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{1I}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1) \right\} \psi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (2.17)$$

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.18)$$

As equações de KS são resolvidas com uma densidade eletrônica inicial ρ que é calculada através da superposição das densidades atômicas. Na sequência, o funcional V_{XC} é calculado utilizando uma forma aproximada de E_{XC} . Possuindo a forma de V_{XC} é possível resolver a Eq. 2.17 para obtenção dos orbitais de KS. Utilizando esses orbitais calculados, é calculada uma nova densidade eletrônica ρ através da Eq. 2.16, e todo ciclo de cálculos é repetido até que ρ e E_{XC} tenham convergido a uma certa tolerância.

2.1 Funcionais de Troca e Correlação

Os funcionais de troca-correlação possuem uma forma matemática contendo vários parâmetros.¹⁷ Existem duas filosofias principais para definir os valores associados a estes parâmetros, utilizando uma série de critérios teóricos, ou relacionando alguns parâmetros a dados experimentais, embora seja comum a prática da combinação destes fatores.^{17,66-68} Para se aferir a qualidade de um determinado funcional, geralmente compara-se os resultados obtidos com resultados *ab initio* de elevado nível, como por exemplo CCSD(T).^{17,69,70}

Dependendo da natureza de como o funcional trata a E_{XC} , é possível classificá-lo como funcional LDA, GGA, *meta*-GGA e H-GGA. Nos funcionais classificados em LDA, assume-se que a densidade possa ser tratada localmente como um "Jellium", gás uniforme de elétrons, o equivalente a afirmar que a função da densidade varia pouco localmente. A forma analítica para a energia de correlação do Jellium, a qual é uma correlação puramente dinâmica, são explícitas para elevados e baixos limites de densidade. Dentre os funcionais LDA, vários métodos foram desenvolvidos para descrição analítica do sistema, como os funcionais de Vosko-Wilk-Nusair, VWN,⁷¹ e Perdew-Wang, PW.⁷²

Um aprimoramento dos métodos LDA consiste na consideração de um gás não uniforme de elétrons. Desta maneira, nos métodos GGA, a primeira derivada da densidade é incluída como uma variável na forma analítica da energia de correlação. Um dos primeiros e mais populares métodos GGA foi o método proposto por Becke (B88),⁷³ o qual realiza uma correção da energia de troca do método LDA, conforme as Eq. 2.19, Eq. 2.20 e Eq. 2.21, em que o parâmetro β é determinado através de dados experimentais. O funcional de troca B88 possui o correto comportamento assintótico da densidade de energia, o que reduz o erro dos cálculos LDA em quase duas ordens de magnitude, apesar de possuir

apenas um parâmetro ajustável.

$$\epsilon_X^{B88} = \epsilon_X^{LDA} + \Delta\epsilon_X^{B88} \quad (2.19)$$

$$\Delta\epsilon_X^{B88} = -\beta\rho^{\frac{1}{3}} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1} x} \quad (2.20)$$

$$x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{\frac{4}{3}}} \quad (2.21)$$

Funcionais para correção da energia de troca contendo mais variáveis ajustáveis também são conhecidos, como o é o caso OPTX,⁷⁴ com a inclusão de dois parâmetros. Por outro lado, vários funcionais GGA também foram propostos para correção da energia de correlação. O caso mais popular é o do funcional de Lee-Yang-Parr, LYP,⁷⁵ que contém quatro parâmetros determinados através de dados experimentais, e é geralmente utilizado em combinação com os funcionais B88 ou OPTX, produzindo os acrônimos dos funcionais BLYP⁷⁶ e OLYP.⁷⁷ Outro funcional de correlação muito utilizado na atualidade foi proposto por J. Perdew e colaboradores, em 1986, o funcional P86,⁷⁸ que também é utilizado em conjunto com funcionais de troca, gerando os funcionais PW86, PW91, BP86 e PBE.

Uma extensão lógica para o aprimoramento dos métodos GGA pode ser feita utilizando a inclusão de derivadas de maiores ordens da densidade eletrônica, como a inclusão do Laplaciano, $\nabla^2\rho$, ou, adicionalmente dependendo da densidade de energia cinética orbital, τ , levando aos funcionais chamados de *meta*-GGA. São incluídos nesta classe os funcionais TPSS⁷⁹ VSXC⁸⁰ e M06L.⁸¹ A inclusão do termo de troca calculado através do método de Hartree-Fock também é comumente utilizada para melhorar os resultados dos cálculos, embora a fração a incluir depende da propriedade de interesse a ser obtida. Os métodos que fazem a inclusão de uma porção HF para corrigir a energia de troca e correlação são chamados de funcionais híbridos H-GGA. Al-

gus dos funcionais híbridos mais populares são os métodos B3LYP,⁸² PBE1PBE⁸³ e O3LYP.⁸⁴

3 Funções de Base

A descrição matemática das funções de onda e consequentemente dos orbitais de um sistema pode ser realizada através de um conjunto de funções de base.¹⁹ Expandir uma função de onda desconhecida em um conjunto de funções conhecidas não é considerado uma aproximação caso o conjunto seja completo.²² No entanto, para que um conjunto seja completo, há a necessidade de se utilizar um número infinito de funções de base, o que torna os cálculos impossíveis.²² Quando um conjunto finito é utilizado, somente os componentes dos orbitais moleculares ao longo dos eixos de coordenadas correspondentes das funções utilizadas podem ser representados.²² Ou seja, quanto menor o conjunto de funções de base, pior é a representação.

O tipo das funções de base também influencia nos resultados dos cálculos. Quanto melhor uma simples função reproduz a função desconhecida, menos funções de base serão necessárias para obter um dado nível de exatidão.²² Neste sentido, as funções de base devem possuir uma forma útil no sentido químico, ou seja, possuir uma grande amplitude em regiões do espaço onde a densidade de probabilidade eletrônica também é alta, e amplitudes baixas onde a probabilidade de densidade é baixa. A otimização destes fatores é o ponto chave do desenvolvimento de conjuntos de funções de base.¹⁷

Por outro lado, a expansão dos orbitais leva a integrais de operadores mecânico-quânticos sobre as funções de base, e a facilidade que essas integrais serão resolvidas dependerá da forma das mesmas.²² O uso de funções de base do tipo Gaussiana possui o enorme conveniente de serem resolvidas de maneira fácil e rápida computacionalmente, porém elas possuem um comportamento errôneo nas regiões muito próximas e nas muito distantes do núcleo.²³ A forma geral de representação de uma

função do tipo Gaussiana, GTO, centrada em coordenadas cartesianas é dada pela Eq. 2.22, em que α é o coeficiente relacionado ao tamanho da GTO e i , j , e k são inteiros não negativos que descrevem a natureza do orbital nas coordenadas Cartesianas.¹⁷

$$\phi(x, y, z, \alpha, i, j, k) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)! (2j)! (2k)!}\right]^{\frac{1}{2}} x^i y^j z^k e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)} \quad (2.22)$$

Nota-se que um número muito maior de Gaussianas (com decaimento e^{-r^2}) será necessário para descrever um orbital atômico quando comparado com funções orbitais do tipo Slater, STO, em que o decaimento da função é do tipo e^{-r} . Por outro lado, funções GTO fazem com que os cálculos realizados sejam menos custosos computacionalmente. Esta desvantagem da utilização de Gaussianas em comparação com STOs foi amenizada com a introdução do conceito de Gaussianas contraídas como aproximação de orbitais atômicos. Neste método, as funções de base são descritas como uma combinação linear fixa de Gaussianas, e não apenas uma simples Gaussiana. Esta combinação linear de GTOs, escritas de maneira a reproduzir o máximo possível de uma STO é descrito pela Eq. 2.23, em que M é o número de Gaussianas utilizadas na combinação linear, e os coeficientes c_a são escolhidos para otimizar a forma das funções de base e garantir sua normalização.

$$\varphi(x, y, z, \{\alpha\}, i, j, k) = \sum_{a=1}^M c_a \phi(x, y, z, \alpha_a, i, j, k) \quad (2.23)$$

Quando uma função de base é definida como uma combinação linear de funções Gaussianas, refere-se a estas como sendo uma função de base contraída, enquanto que às Gaussianas individuais que formam a base, chama-se de primitivas.¹⁷ Desta forma, em uma função de base de GTOs contraídas, cada função de base é definida pelos coeficientes de contração, c , e pelos expoentes α de cada primitiva. É comum a notação

STO-MG, para representar um orbital do tipo Slater aproximado por M Gaussianas. Obviamente, quanto mais primitivas são empregadas, mais exatidão é obtida para reproduzir certo STO.¹⁷

Uma função de base STO-3G é chamada de função de base "single- ζ ", ou, mais comumente como função de base mínima.⁸⁵ Em uma STO-3G, existe apenas uma função de base definida para cada tipo de orbital, desde orbitais de caroço até orbitais de valência. Além disso, esta função é construída como a soma de três Gaussianas.⁸⁵

Uma maneira de aumentar a flexibilidade de uma função de base, é descontraindo-a.¹⁷ Com isso, para uma base mínima STO-3G, é possível utilizar duas funções de base para cada orbital atômico, a primeira sendo uma contração de duas Gaussianas e a terceira simplesmente uma primitiva normalizada.¹⁷ Esta função de base, a qual consiste de duas funções para cada orbital atômico, é chamada de função de base "double- ζ ". De maneira análoga, é possível fazer futuras descontrações das primitivas, e obter funções desde "triple- ζ " até mesmo bases de múltiplos- ζ .¹⁷

Um dos problemas provenientes da utilização de funções de base atômicas centradas nos núcleos é sua insuficiente flexibilidade matemática em descrever determinadas geometrias moleculares.¹⁷ Essa flexibilidade pode ser fornecida aos GTOs através da inclusão de funções de base correspondentes à um número quântico de momento angular maior que os orbitais de valência.¹⁷ Funções de base com tal propriedade são chamadas de funções de polarização.¹⁷ Por outro lado, para a descrição de orbitais moleculares de ânions, compostos com estados eletrônicos excitados e ligações intermoleculares, é necessário a utilização de funções de onda espacialmente mais difusas, funções capazes de descreverem elétrons fracamente ligados distantes da densidade eletrônica restante. Funções difusas geralmente são funções que possuem valores baixos de seus coeficientes.¹⁷

Como exemplos modernos destes tipos de funções de base, podem ser citadas as funções de base de Ahlrichs,^{86,87} Def2-SVP, Def2-

DZVP, Def2-TZVP, Def2-TZVPP e Def2-QZVP. As bases Def2 formam um sistema segmentado de funções de base contraídas para os elementos H-Rn com diferentes níveis de flexibilidade e precisão. Estas funções de base foram desenvolvidas para fornecer erros similares ao longo da tabela periódica para cada função utilizada. Todas as bases deste grupo foram testadas para aproximadamente 300 moléculas representando a maioria dos elementos em seus estados de oxidação mais comuns, analisando energias de atomização, momentos de dipolo e parâmetros estruturais, com HF, DFT e a teoria da perturbação de Møller-Plesset.^{86,87}

4 Correções Relativísticas

Em sistemas químicos, efeitos relativísticos possuem uma contribuição muito pequena e podem ser desconsiderados, particularmente quando se trabalha com elementos leves. Por outro lado, para átomos mais pesados, como os metais a partir da segunda série de transição,⁸⁸ a inclusão de efeitos relativísticos é essencial para a correta descrição de suas propriedades.²⁰

Na teoria da relatividade, para velocidades próximas à velocidade da luz, c , coordenadas de tempo e espaço se tornam equivalentes, e a massa de uma partícula que se move próximo a essa velocidade,²² tem sua massa aumentada de acordo com a Eq. 2.24.

$$m = m_0 \left(\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \right)^{-1} \quad (2.24)$$

Desta forma, a descrição relativística de uma partícula requer quatro coordenadas, três em relação ao espaço e uma em relação ao tempo. Uma mudança entre as diferentes coordenadas do sistema, misturando coordenadas de espaço e tempo, deve ser invariante à uma transformada de Lorentz para que as leis físicas sejam idênticas em todos os sistemas de coordenadas.²² No entanto, a equação de Schrödinger dependente do tempo, Eq. 2.25, apresenta o inconveniente de não

ser invariante em relação à transformada de Lorentz, pois a derivada em relação ao espaço é de segunda ordem, enquanto que a derivada em relação ao tempo é de primeira ordem. Desta forma, a equação de Schrödinger não é relativisticamente correta.

$$\left[-\frac{1}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \hat{V} \right] \psi = i \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (2.25)$$

Em um átomo muito pesado, os elétrons mais internos possuem velocidades muito próximas à velocidade da luz, fazendo com que o orbital $1s$ diminua seu tamanho na mesma proporção em que a relação relativística velocidade-massa do elétron aumenta²² (Eq. 2.24). Para que a ortogonalidade do sistema seja mantida, os demais orbitais s também se contraem. Isso faz com que a carga nuclear para elétrons de momento angular maior, d e f , seja menos efetiva, fazendo com que estes orbitais aumentem de tamanho, e consequentemente os respectivos comprimentos de ligação. O método mais simples para descrição de efeitos relativísticos na mecânica quântica é através da equação de Dirac, uma equação de um elétron. Para um elétron livre, Dirac propôs que a equação de Schrödinger dependente do tempo, Eq. 2.25, fosse substituída pela Eq. 2.26.

$$[c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2] \psi = i \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (2.26)$$

A Eq. 2.26 é de mesma ordem para as variáveis espaço e tempo, desde que o operador momento $\mathbf{p}(= i\nabla)$ envolve uma diferenciação de primeira ordem em respeito as variáveis espaciais. Por outro lado, esta equação considera que os elétrons se movem com uma velocidade constante em relação uns aos outros, o que não pode ser considerado uma boa aproximação para o movimento dos elétrons ao redor do núcleo. Um tratamento relativístico para sistemas acelerados é dado pela *relatividade geral*,²² a qual é baseado na teoria gravitacional, e não pode ser aplicada para sistemas atômicos, já que os efeitos gravitacionais para estes sistemas são insignificantes.

A forma mais comum de se incluir efeitos relativísticos em um cálculo é através de potenciais efetivos de caroço, ECP, parametrizados relativisticamente para os elétrons de camadas mais internas.²⁰ Estes ECPs são incluídos como um termo adicional no operador Hamiltoniano.²⁰ ECPs atômicos são criados através do ajuste da função potencial da densidade de distribuição eletrônica com o cálculo relativístico deste mesmo átomo. Apesar dos ECPs não possuírem nenhum termo relativístico, efeitos da relatividade são incluídos indiretamente através de parametrizações. Para átomos mais pesados, o uso de ECPs tem a vantagem de substituir uma grande quantidade de elétrons, fazendo com que o cálculo seja computacionalmente menos custoso.²⁰ Além disso, ECPs são uma das poucas maneiras de se incluir efeitos relativísticos em cálculos *ab initio*.²⁰

Vários métodos foram desenvolvidos para inclusão explícita de efeitos relativísticos em cálculos mecânico-quânticos, onde dentre os mais utilizados, estão a aproximação de Douglas-Kroll,⁸⁹⁻⁹¹ aproximação regular de ordem zero, ZORA,⁹²⁻⁹⁴ e a modificação da equação de Dirac por Dyall.⁹⁵ Dentre essas aproximações, o ZORA é sem dúvidas um dos mais populares, tratando relativisticamente todos os elétrons do sistema (caroço e valência). Este método consiste em uma aproximação de dois componentes (Eq. 2.27) para solucionar a equação de Dirac ignorando a dependência energética da massa efetiva do elétron. Vários cálculos tem mostrado que as solução do ZORA é uma das melhores aproximações de dois componentes da equação de Dirac para sistemas hidrogeniônicos.⁹²⁻⁹⁴

$$\left[\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{\hat{K}}{2m_e} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} + \hat{V} \right] \psi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_n^{ZORA} \psi_n(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

$$\hat{K} = \left(1 - \frac{\hat{V}}{2m_e c^2} \right)^{-1} \quad (2.28)$$

5 Correções de Dispersão

Os funcionais DFT, incluindo funcionais GGA e híbridos-GGA, são problemáticos na descrição das correlações eletrônicas de longas distâncias, responsáveis pelas forças de van der Waals, vdW.⁹⁶ As interações de vdW entre átomos e moléculas possuem um importante papel em vários sistemas químicos, balanceando interações eletrostáticas, de troca e de repulsão. Essas forças são muito importantes nas estruturas do DNA e proteínas, no empacotamento de cristais, na formação de agregados, em sistemas ligante-receptor e na orientação de moléculas em superfícies ou filmes moleculares.⁹⁶ Interações de dispersão podem ser empiricamente definidas como sendo a parte atrativa das forças de vdW entre átomos e moléculas que não estão diretamente ligados entre si, embora seja comum considerar os termos dispersão e forças de vdW como sendo sinônimos.²⁶

Os momentos de dipolos induzidos em um fragmento de uma determinada molécula têm sua origem nas flutuações de carga de um segundo fragmento.²⁶ Porém esse processo deve ser definido como uma correlação eletrônica instantânea, onde flutuações eletromagnéticas levam a excitações virtuais para estados eletrônicos permitidos.²⁶ A maioria das aproximações DFT para correção de dispersão utiliza a inclusão de vários componentes empíricos.

Os diferentes métodos disponíveis atualmente podem ser classificados em quatro principais classes: (1) funcionais vdW não locais da densidade,^{97,98} (2) funcionais semi-locais da densidade,⁹⁹ (3) métodos DFT-D^{69,100,101} e (4) correção de dispersão centrada nos átomos com potenciais monoelétrônicos, 1ePOT.¹⁰²⁻¹⁰⁴ Correções semi-clássicas, DFT-D, tratam interações complexas de dispersão através de métodos semi-clássicos, e então combinam o potencial resultante com um método mecânico-quântico, resultando em um esquema híbrido mecânico-clássico-quântico. Neste esquema, a forma geral do tratamento da energia de dispersão, a qual é adicionada à energia KS é escrita da forma da Eq. 2.29, em que a soma é sobre todos os pares atômicos do sistema,

C_n^{AB} corresponde o coeficiente de dispersão de n -ésima ordem (ordens $n=6,8,10,\dots$), para o par atômico AB, e R_{AB} é a distância internuclear. O fator s_n é tipicamente utilizado para ajustar a correção ao comportamento repulsivo do funcional escolhido.²⁷

$$E_{disp}^{DFT-D} = - \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n} f_{damp}(R_{AB}) \quad (2.29)$$

Para se evitar singularidades em valores pequenos de R e evitar a dupla contagem dos efeitos de correlação em distâncias intermediárias, são utilizadas funções de amortecimento, f_{damp} , que determinam a amplitude da correção. Expressões típicas para essas funções são fornecidas pelas Eq. 2.30¹⁰⁵ e Eq. 2.31,⁹⁶ em que γ é a constante global que determina o decaimento das funções para pequenos R .²⁷

$$f_{damp}(R_{AB}) = \frac{1}{1 + 6((R_{AB})/(s_{r,n}R_0^{AB}))^{-\gamma}} \quad (2.30)$$

$$f_{damp}(R_{AB}) = \frac{1}{1 + e^{-\gamma(R_{AB}/s_{r,n}R_0^{AB}-1)}} \quad (2.31)$$

Atualmente, o método DFT-D mais utilizado é o DFT-D2,⁹⁶ uma atualização do DFT-D1, de 2004.¹⁰¹ A versão mais atualizada deste método é chamada de DFT-D3,¹⁰⁰ a qual possui uma precisão maior que as versões anteriores, aplicabilidade mais ampla e menos parâmetros empíricos. O melhor aprimoramento do método está relacionado a especificação dos coeficientes de dispersão para os pares atômicos e a nova maneira de se definir o raio de corte, ambos calculados analiticamente. Este método está disponível para todos os átomos com número atômico até $Z=94$, e pode ser utilizado em moléculas e sólidos com qualquer tipo de funcional.²⁶

3 Técnicas de Análise da Função de Onda ou Densidade Eletrônica

Métodos *ab initio* fornecem uma precisa resolução da eq. de Schrödinger, da qual é possível se obter as funções de onda moleculares e a densidade de distribuição eletrônica, e posteriormente as energias e geometrias de equilíbrio de uma molécula.¹⁰⁶ Métodos DFT com a informação da densidade eletrônica também são muito úteis para a descrição de átomos e moléculas. No entanto, essas informações, mesmo que importantes, não fornecem diretamente informações de como os átomos estão ligados nas moléculas e qual a natureza da ligação química entre eles. Para se obter este tipo de informação, é necessário analisar ou a função de onda ou a densidade eletrônica do sistema através de diferentes métodos computacionais.¹⁰⁶

Em um sentido químico, propriedades de ligação são discutidas em termos de modelos heurísticos de ligação,¹⁰⁷ que geralmente não se encaixam em leis fundamentais mas sim em observações experimentais. Por exemplo, a teoria da ligação química de Lewis, que heurísticamente inclui conceitos da regra do octeto e ligação por compartilhamento de elétrons, é um método ainda muito utilizado.^{107,108} Com a ajuda destes simples modelos, os químicos, em especial, se tornaram capazes de prever o comportamento e as propriedades de moléculas em reações químicas. Esta é a razão para que estes modelos sejam ainda muito utilizados atualmente.¹⁰⁷ Dois modelos computacionais muito úteis na descrição química, e principalmente da natureza da ligação química, são os métodos da análise de decomposição da energia, EDA,^{107,109–111} e os orbitais naturais de ligação, NBO.^{112–114}

1 Análise da Decomposição da Energia, EDA

O passo fundamental para a compreensão da natureza da ligação química entre dois fragmentos A-B consiste em considerar a energia cinética e forças eletrostáticas entre os núcleos e os elétrons como quantidades elementares da ligação química.¹⁰⁹ Com isso, dois tipos de ligação química podem ser distinguidas.¹⁰⁹ Ligações iônicas podem ser discutidas em termos das interações eletrostáticas clássicas entre cargas pontuais. Este tipo de ligação existe somente no estado sólido onde a sobreposição dos orbitais de valência entre átomos vizinhos é negligenciável. Por outro lado, quando a sobreposição orbital é significativa, a ligação é classificada como covalente. Apesar que ambos os tipos de ligação serem resultantes de forças eletrostáticas, a descrição matemática da ligação covalente é muito mais complicada que a descrição da ligação iônica.¹⁰⁹ A quantidade chave para a compreensão da ocorrência da ligação covalente é a energia cinética dos elétrons, que decresce com o aumento do volume, levando a uma estabilização do sistema.¹⁰⁹

As interações orbitais não são associadas com o emparelhamento de dois elétrons, como foi proposto por Lewis,¹⁰⁸ já que interações orbitais ocorrem mesmo em moléculas com apenas um elétron, como é o caso da molécula de H_2^+ . O fato de ocorrer uma ligação covalente se deve à mistura das funções de onda dos fragmentos interagentes A e B, um fenômeno mecânico-quântico que não pode ser descrito através da mecânica clássica.¹⁰⁹

A análise de EDA foca na intrínseca interação instantânea entre diferentes fragmentos de uma determinada molécula. Essa interação não leva em consideração a relaxação geométrica e eletrônica dos fragmentos quando presentes na forma das espécies livres em seu estado fundamental, e está diretamente relacionada com a observável energia de dissociação.¹⁰⁹ Neste sentido, a técnica de EDA fornece uma representação da situação atual da ligação química na molécula, com uma interpretação intuitiva para a explicação de fenômenos químicos

como estruturas moleculares e reatividade.¹⁰⁹

Vários esquemas de decomposição de energia disponíveis fornecem contribuições significativas para a compreensão da ligação química, como, por exemplo, o método de Kitaura-Morokuma,^{115,116} ETS,^{117,118} BLW-ED,¹¹⁹ ALMO-EDA,¹²⁰ NEDA,¹²¹ SAPT,¹²² EDA-NOCV,¹¹⁰ LMO-EDA,¹²³ e o recente método GKS-EDA.¹²⁴

De um modo geral, a técnica de EDA-NOCV¹⁰⁷ considera a formação de uma molécula AB com a função de onda correspondente ψ_{AB} e energia E_{AB} como resultado de interações entre os fragmentos A^0 e B^0 no seu estado fundamental eletrônico e geométrico, descritos por ψ_A^0 e ψ_B^0 e com energias E_A^0 e E_B^0 . Na primeira etapa, os fragmentos são distorcidos para obtenção da geometria e estado eletrônico adotados pela molécula AB, descritas por ψ_A e ψ_B com energias E_A e E_B . A energia relacionada à essa etapa é descrita pela Eq. 3.1.

$$\Delta E^{prep} = E_A - E_A^0 + E_B - E_B^0 \quad (3.1)$$

A interação entre os fragmentos preparados, A e B na molécula AB fornece a energia de interação, ΔE^{int} , Eq. 3.2.

$$\Delta E^{int} = E_{AB} - E_A - E_B \quad (3.2)$$

A energia de interação e de preparação estão relacionadas com a energia de dissociação da ligação, D_e , definida pelo sinal oposto, Eq. 3.3

$$-D_e = \Delta E^{int} + \Delta E^{prep} \quad (3.3)$$

Na primeira etapa da formação da ligação, os fragmentos distorcidos com densidade de carga congeladas são trazidos de uma separação infinita para a posição geométrica da molécula. Nesta etapa, a função de onda do sistema é dado pelo produto $\psi_A\psi_B$ com energia E_{AB}^0 . Através

da interação das cargas congeladas nos fragmentos com geometria de AB, obtêm-se a interação Coulombica quasi-clássica, ΔE^{ele} , que, na maioria dos casos é atrativa (estabilizante), conforme a Eq. 3.4.

$$\Delta E^{ele} = \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} + \int dr V_b(r) \rho_A(r) + \int dr V_a(r) \rho_B(r) + \int \int dr_1 dr_2 \frac{\rho_A(r_1) \rho_B(r_2)}{r_{12}} \quad (3.4)$$

Na segunda etapa do EDA, o produto da função de onda $\psi_A \psi_B$, que está normalizado mas que viola o princípio da exclusão de Pauli, é antissimetrizado e renormalizado, através do operador \hat{A} e da constante N , para gerar um estado intermediário definido por ψ^0 , Eq. 3.5, com energia E^0 .

$$\psi^0 = N \hat{A} \{ \psi_A \psi_B \} \quad (3.5)$$

A diferença energética entre E_{AB}^0 e E^0 é definida como termo de troca e repulsão de Pauli, ΔE^{Pauli} , Eq. 3.6.

$$\Delta E^{Pauli} = E_{AB}^0 - E^0 \quad (3.6)$$

Na terceira etapa, ψ^0 é relaxada para resultar no estado final ψ_{AB} da molécula AB com energia E_{AB} . Esta estabilização energética proveniente da mistura orbital pode ser identificada como a contribuição covalente para a ligação. O ΔE^{orb} é definido pela Eq. 3.7, e pode ser futuramente decomposto nas contribuições de cada representação irreduzível Γ do grupo de ponto da molécula, Eq. 3.8.

$$\Delta E^{orb} = E_{AB} - E_{AB}^0 \quad (3.7)$$

$$\Delta E^{orb} = \sum_{\Gamma} \Delta E_{\Gamma} \quad (3.8)$$

A soma dos termos ΔE^{ele} , ΔE^{Pauli} e ΔE^{orb} resultam na energia total de interação, ΔE^{int} (Eq. 3.9).

$$\Delta E^{int} = \Delta E^{ele} + \Delta E^{Pauli} + \Delta E^{orb} \quad (3.9)$$

Quando um termo explícito para a correção de dispersão é utilizado em um cálculo de EDA, os resultados se mantêm invariantes e o termo de dispersão aparece com um novo termo. Por outro lado, caso um funcional com correção para dispersão seja utilizado, então os resultados dos termos são afetados.¹⁰⁷

O esquema EDA-NOCV¹⁰⁹⁻¹¹¹ é uma combinação dos métodos "Extended Transition State", ETS,^{117,118} e o "Natural Orbitals for Chemical Valence, NOCV,¹²⁵⁻¹²⁸ utilizado para analisar a energia de interação (ΔE^{int}) entre dois ou mais fragmentos moleculares. Este método decompõe o termo ΔE^{int} nas contribuições eletrostática, ΔE^{ele} , orbital, ΔE^{orb} , repulsão de Pauli, ΔE^{Pauli} e dispersão, ΔE^{disp} , conforme visto na Eq. 3.9.

A contribuição ΔE^{orb} é posteriormente desmembrada nas contribuições de cada par dos orbitais interagentes dos fragmentos, através dos canais de deformação de densidade, $\Delta\rho(r)$, que podem ser descritos como sendo a diferença entre as densidades dos fragmentos antes e depois da formação da ligação.¹⁰⁷ Os canais $\Delta\rho(r)$ podem ser expressos em termos dos pares das auto-funções complementares ψ_k , e ψ_{-k} e seus respectivos auto-valores, v_k e v_{-k} , de acordo com a Eq. 3.10. O termo $\Delta\rho_k(r)$ estima a simetria e a direção do fluxo de carga.

$$\Delta\rho(r) = \sum_k v_k [-\psi_{-k}^2 + \psi_k^2(r)] = \sum_k \Delta\rho_k(r) \quad (3.10)$$

A interação orbital total, ΔE^{orb} , pode ser obtida similarmente dos pares de energias de interação orbitais, ΔE_k^{orb} , associados com o $\Delta\rho_k(r)$, Eq. 3.11. Nesta equação, os termos $F_{-k,-k}^{TS}$ e $F_{k,k}^{TS}$ são elementos

diagonais da matriz Kohn-Sham do estado de transição, TS. Neste sentido, é possível estimar o fluxo de doação de carga, $\Delta\rho_k(r)$, associado com cada par de interação orbital, e visualizar sua extensão espacial.

$$\Delta E^{orb} = \sum_k \Delta E_k^{orb} = \sum_k v_k [-F_{-k,-k}^{TS} + F_{k,k}^{TS}] \quad (3.11)$$

2 Orbitais Naturais de Ligação, NBO

Ao contrário dos métodos de decomposição da energia, um segundo grupo de esquemas muito útil na descrição da ligação química foca no rearranjo de cargas associadas com o emparelhamento eletrônico assim que a molécula é formada a partir dos átomos.¹¹⁰ Nestes esquemas são incluídos os métodos de BOO,^{129,130} NBO,¹¹²⁻¹¹⁴ QTAIM,¹³¹ ELF,¹³² Laplaciano da densidade eletrônica, ∇_ρ^2 ,¹³¹ e o método de CDA.^{133,134}

O método de Orbitais Naturais de Ligação, NBO, se refere a um conjunto de algoritmos matemáticos para análise da função de onda em uma linguagem de ligação química do tipo Lewis.¹¹³ As propriedades moleculares são expressas em termos de uma estrutura de Lewis natural, em correspondência às estruturas clássicas dos diagramas de Lewis. Neste esquema, cada par eletrônico isolado ou par eletrônico de ligação entre dois centros é associado com um membro do tipo Lewis de um conjunto completo ortogonal de NBOs, enquanto os restantes NBOs do tipo não-Lewis descrevem uma ressonância residual e efeitos de deslocalização eletrônica.¹¹³

Os NBOs são um de uma sequência natural de orbitais intermediários deslocalizados entre os orbitais atômicos (AOs), orbitais atômicos naturais (NAOs), $\theta_i^{(A)}$, orbitais naturais híbridos (NHOs), orbitais moleculares semi-localizados (NLMOs) e os orbitais moleculares canônicos (MOs): AOs \rightarrow NAOs \rightarrow NHOs \rightarrow NBOs \rightarrow NLMOs \rightarrow MOs. Contrariamente aos orbitais moleculares canônicos, MOs, cuja forma

deslocalizada geralmente varia de maneira complexa ou confusa em sistemas análogos, os NBOs são altamente reconhecíveis e transferíveis de uma molécula para outra.¹¹⁴

O objeto geral dos métodos de NBO é traduzir cálculos acurados em informação química,¹¹³ como cargas atômicas naturais, estruturas de Lewis, tipo de ligação, hibridização, ordem de ligação, transferência de carga, peso das estruturas de ressonância e descritores espectroscópicos.¹¹³ A análise de população natural, NPA, quantificação da população orbital, $q_i^{(A)}$, Eq. 3.12, e cargas atômicas, $q^{(A)}$, Eq. 3.13, de cada centro atômico A também são informações que podem ser obtidas através do método de NBO. Na Eq. 3.12, $\Gamma^{(1)}$ é o operador de densidade reduzida de primeira ordem do sistema e Z_A é o número atômico do átomo A .¹¹³

$$q_i^{(A)} = \left\langle \theta_i^{(A)} \left| \Gamma^{(1)} \right| \theta_i^{(A)} \right\rangle \quad (3.12)$$

$$q^{(A)} = Z_A - \sum_i q_i^{(A)} \quad (3.13)$$

A análise de carga NPA possui a importante característica de satisfazer o princípio de Pauli ($0 \leq q_i^{(A)} \leq 2$) e a adição de carga ($\sum_{i,A} q_i^{(A)} = N$), que assegura a probabilidade de conservação e atribuição da transferência de carga entre átomos. A atribuição de cargas NPA também exhibe excelente estabilidade numérica com respeito do tipo de função de onda.¹¹³ Outro esquema robusto de particionamento das cargas atômicas é através da análise de cargas de Hirshfeld.^{135,136}

Outra propriedade de muita utilidade fornecida pelo método de NBO é a ordem de ligação. De acordo com o modelo qualitativo do orbital molecular, a ordem de ligação formal em uma molécula diatômica é determinada por $BO = \frac{1}{2}\{N_b - N_a\}$, em que N_b é o número de elétrons em orbitais moleculares ligantes e N_a é o número de elétrons em orbitais moleculares anti-ligantes. Ordens de ligação próximas de um, dois e três indicam sistemas com ligações simples, duplas e triplas, respectivamente.

A análise dos índices de ligação de Wiberg,¹³⁷ análogo às ordens de ligação, é muito útil na descrição do caráter da ligação química, e utiliza a soma dos quadrados das ordens de ligação entre os átomos em questão.

Parte II

Metodologia

4 Metodologia Computacional

Todos os compostos deste trabalho tiveram suas geometrias otimizadas sem restrições de simetria utilizando o método DFT através do funcional de troca de Becke⁷³ e o de correlação de Perdew⁷⁸ em conjunto com a correção de dispersão de Grimme,^{26,27,96,100} utilizando as funções de base de Ahlrich's^{86,87} BP86-D3/Def2-TZVP, com correções relativísticas incluídas através da aproximação ZORA.¹³⁸ Todas as geometrias foram otimizadas e verificadas como mínimo na superfície de energia potencial, através da ausência de auto-valores imaginários na matriz hessiana, com o cálculo das frequências vibracionais numéricas, utilizando o programa ORCA na versão 3.0.2.¹³⁹

O método de EDA-NOCV¹¹⁰ foi utilizado para estudar (a) a ligação nitrosil-rutênio nos complexos [(L)Ru(NO)Cl₃], **1a-16c** (Parte III), considerando os fragmentos NO⁺ e [(L)Ru(Cl)₃]⁻; e (b) a interação ciclofano e o centro de {RuCl}⁺ nos complexos **17-25** (Parte IV), considerando os fragmentos {ciclofano} e {RuCl}⁺. Ambos complexos e fragmentos foram calculados como camada fechada, utilizando o modelo BP86-D3 em conjunto com uma função de base STO "triple- ζ ", TZ2P+,¹⁴⁰ em conjunto com a aproximação regular de ordem zero, ZORA, conforme implementado no software ADF (2013).^{141,142} Como suporte aos resultados de EDA-NOCV, foi realizado a análise dos orbitais naturais de ligação, NBO na versão 5.9,^{113,143,144} com BP86/Def2-TZVP como nível de teoria, conforme implementado no software GAMESS-US na versão de 2013.¹⁴⁵

O nível de teoria BP86-D3 com funções de base triple ζ e inclusão de ZORA foi escolhido para realização dos cálculos deste trabalho devido à elevada eficiência previamente reportada obtida para a descrição de nitrosilo complexos de rutênio¹⁴⁶⁻¹⁴⁸ e rutenofanos.¹⁴⁹⁻¹⁵¹

Os cálculos foram realizados no cluster Júpiter, do tipo Beowulf

do Grupo de Estrutura Eletrônica Molecular, GEEM, da Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC; no cluster Hochschulrechenzentrum da Philipps-Universität-Marburg; e no cluster Tarsus da Universidade de Franca (UNIFRAN) do grupo de eletrônica molecular. A pesquisa foi desenvolvida com o apoio do Centro Nacional de Supercomputação (CESUP), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Parte III

Nitrosilo complexos de Rutênio contendo Carbenos (N,P)-heterocíclicos funcionalizados com Piridina

5 Introdução

A molécula de óxido nítrico, NO, é um importante mediador fisiológico envolvido na sinalização celular¹⁵²⁻¹⁵⁵ e desempenha funções importantes, como o controle do sono, apetite, controle da temperatura corporal, neurotransmissão, controle cardiovascular e na pressão sanguínea.¹⁰⁻¹³ O NO é sintetizado a partir das moléculas de L-arginina, NADPH e oxigênio pelas enzimas NO sintases, NOS.¹⁵⁶ Grandes níveis de NO foram relacionados com a resposta do sistema imunológico à reações inflamatórias, transplantes e uso de antígenos tumorais.¹⁵⁷⁻¹⁶⁴ Portanto, uma enorme atenção tem sido direcionada no estudo de agentes terapêuticos capazes de promover a liberação de NO ou inibi-la.¹⁵²

A molécula gasosa de NO tem uso limitado em muitos sistemas experimentais e tem um tempo de meia vida muito curto *in vivo*.^{165,166} Assim, a pesquisa por novos sistemas que sejam capaz de armazenar e liberar NO em sítios específicos, incluindo nitrosilo complexos de ferro e rutênio, tem aumentado consideravelmente nos últimos anos.^{146-148,167,168} Complexos de rutênio possuem três propriedades que os fazem ótimos candidatos para aplicação médica:¹⁶⁹ (1) a baixa taxa de troca dos ligantes, similar às apresentadas por complexos de Pt(II); (2) número de estados de oxidação acessíveis, sendo que compostos de Ru(II), Ru(III) e Ru(IV) podem ser obtidos em condições biológicas; e a (3) habilidade do rutênio mimetizar o ferro em certas moléculas biológicas, conferindo aos complexos deste metal uma baixa toxicidade.

Rutênio, mais que qualquer outro metal, se combina com NO para formar nitrosilo complexos.¹⁷⁰ Nitrosilo complexos de rutênio possuem a desejável habilidade de poderem liberar NO⁰ através de uma redução (química ou fotoquímica),¹⁷¹⁻¹⁷⁷ ou mesmo de capturar NO⁰ em meio biológico,¹⁷⁰ dependendo do ambiente químico do complexo. Neste sentido, a escolha adequada dos ligantes é a estratégia mais conveniente

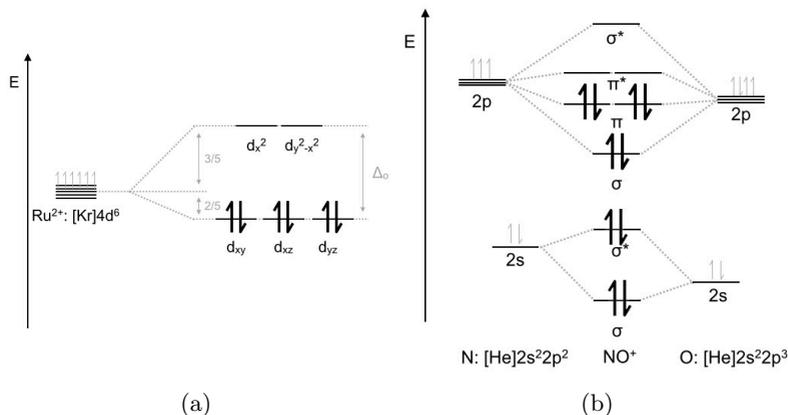


Figura 1 – Diagrama dos orbitais moleculares para (a) átomo de Ru(II) em um campo octaédrico; e (b) molécula de NO^+

para modelar a reatividade do NO e a potencial aplicação do respectivo complexo como agente liberador ou capturador de NO.^{178–181}

Devido a uma possibilidade ambígua da designação do grupo $\text{Ru}^x\text{-NO}^n$, é comum classificar sua estrutura eletrônica através da notação de Enemark-Feltham, $\{\text{RuNO}\}^n$, em que n é a soma dos elétrons dos orbitais d do metal com os elétrons dos orbitais π^* do grupo NO^+ .¹⁸² Desta forma, os centros de rutênio (II), Ru-NO^+ , Ru-NO^0 , e Ru-NO^- , que possuem seis elétrons emparelhados nos orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} em um campo octaédrico, Figura 1, podem ser formalmente representados pela notação $\{\text{RuNO}\}^6$, $\{\text{RuNO}\}^7$, e $\{\text{RuNO}\}^8$. É possível obter a natureza deste grupo analisando o ângulo Ru-N-O. De uma maneira geral, para complexos metálicos octaédricos contendo NO como ligante, ângulos lineares próximos de 180° são observados nas espécies $\{\text{MNO}\}^5$ e $\{\text{MNO}\}^6$, pois todos os elétrons ocupam orbitais ligantes e não ligantes, enquanto que as demais espécies, como por exemplo $\{\text{MNO}\}^7$ apresentam um ângulo Ru-N-O muito menor que 180° , devido aos elétrons ocupando orbitais π anti-ligantes (Figura 1) causarem uma distorção no centro M-NO.¹⁸²

Desde a descoberta de carbenos N-heterocíclicos estáveis, NHCs, uma nova área na química organometálica se iniciou, devido à superior doação σ quando comparados com outros doadores de dois elétrons, como é o caso de aminas e fosfinas.¹⁸³ A maior utilização destes compostos é como nucleófilos em organocatálises e como ligantes para formação de complexos com metais de transição.¹⁸⁴ Quando coordenados a metais de transição, em muitos casos os NHCs possuem uma aceitação π não negligenciável.^{183,185} A saturação da dupla ligação dos carbonos do anel imidazólico não afeta sensivelmente a estrutura eletrônica do NHC resultante, sendo observado somente um aumento do ângulo N-C-N e do comprimento de ligação C-N.¹⁸⁵ A classe dos carbenos N-heterocíclicos compreende uma grande variedade de compostos, incluindo compostos contendo S e O no esqueleto do anel imidazólico, como é o caso dos imidazolilideno, triazolilideno, tiazolilideno e oxazolilideno.¹⁸⁴ Complexos de rutênio contendo NHCs como ligantes foram amplamente estudados devido à suas atividades catalíticas em metátese de olefinas, reações de polimerização, isomerização e reações miscelâneas.¹⁻⁷

A estabilidade dos NHCs, Figura 2 (a)-(c), tem sido atribuído à duas influências, (i) o efeito indutivo σ retirador dos átomos de N vizinhos ao carbeno e (ii) a doação de seus pares de elétrons nos orbitais p_π vazios do átomo de carbeno.¹⁸⁶ Considerando que a capacidade π doadora de elementos mais pesados são maiores que os elementos homólogos do segundo período da tabela periódica, há um grande interesse no estudo de carbenos estabilizados com fósforos. Neste sentido, carbenos P-heterocíclicos, PHCs, Figura 2 (d), são candidatos interessantes para competir com NHCs em catálise organometálica e como ligantes em química de coordenação.¹⁸⁷ A chave principal para a maior interação π nos PHCs ocorre devido a estas espécies possuírem orbitais vazios de mais baixa energia de simetria adequada para π -retrodoação quando comparados com NHCs.¹⁸⁷ Em contraste com os NHCs, os PHCs possuem a forte tendência à piramidalização dos fósforos trigonais, o qual é em parte devido ao fato de que o átomo de fósforo não sofrer hibridização orbital.¹⁸⁸ A soma dos três ângulos de ligação do átomo de fósforo,

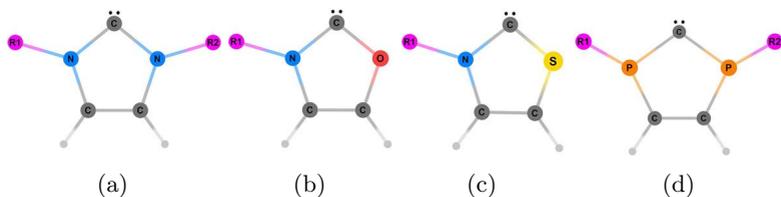


Figura 2 – (a)-(c) Exemplos de esqueletos principais de carbenos N-heterocíclicos e (d) P-heterocíclicos de cinco membros; (a) Imidazolilidenos; (b) Oxazolilidenos; (c) Tiazolilidenos

$\sum \theta_P$ é geralmente tomado como a medida da piramidalização.¹⁸⁹ Esta piramidalização do fósforo influencia a força de ligação metal ao carbeno, onde é esperado que um aumento na piramidalização leva a um aumento na força de ligação carbeno-metal.¹⁸⁷

Em 2009, Cheng e colaboradores sintetizaram e caracterizaram, através das técnicas de difração de raios-x, espectroscopia de infravermelho, IR, ressonância magnética nuclear de próton e carbono-13, ^1H e ^{13}C NMR, uma série de carbonilo¹⁹⁰ e nitrosilo⁸ complexos de rutênio (II) contendo carbenos N-heterocíclicos funcionalizados com piridina. Complexos do tipo $[(\mathbf{L})\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3]$, onde \mathbf{L} = 3-terc-butil-1-(2-piridil)imidazol-2-ilideno (**1a**); \mathbf{L} = 3-n-butil-1-(2-piridil)imidazol-2-ilideno, \mathbf{L} = 3-terc-butil-1-picolilimidazol-2-ilideno; \mathbf{L} = 3-n-butil-1-picolil-imidazol-2-ilideno; e \mathbf{L} = 3-benzil-1-picolilimidazol-2-ilideno, foram sintetizados a partir da transmetalização dos correspondentes complexos de prata. Nestes complexos foram observadas mudanças significativas ($25\text{-}40\text{ cm}^{-1}$) na frequência de estiramento do grupo NO^+ em relação ao material inicial, RuNOCl_3 (1905 cm^{-1}), ilustrando o fluxo de carga do grupo NHCs-piridina para os orbitais π^* do NO^+ através do centro metálico.⁸ A estrutura do complexo **1a**, apresentado a partir da difração de raios-x, mostra que este complexo adota uma geometria pseudo-octaédrica distorcida com três átomos de cloro ocupando a posição *mer* e o grupo NO^+ localizado *trans* ao nitrogênio piridínico. Além disso, as baixas distâncias de ligação entre $\text{Ru}-\text{NO}^+$, de $1,720\text{ \AA}$ sugerem

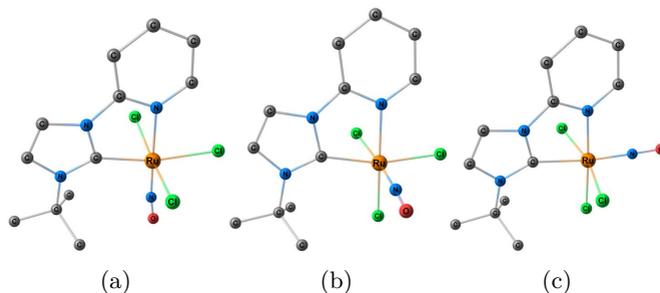


Figura 3 – Estruturas otimizadas (BP86-D3/Def2-TZVP) dos complexos (a) **1a** *mer*-[(L)Ru(NO)Cl₃] (NO trans ao N da piridina); (b) **1b** *fac*-[(L)Ru(NO)Cl₃]; e (c) **1c** *mer*-[(L)Ru(NO)Cl₃] (NO trans ao carbeno); em que (L = 3-*tert*-butil-1-(2-piridil)imidazol-2-ilideno). Átomos de hidrogênio foram omitidos para uma maior clareza.

a presença de uma forte retrodoação π dos orbitais d_{π} do átomo de rutênio(II) para os orbitais π^* do ligante. Os nitrosilo complexos de rutênio reportados por Cheng⁸ foram estudados como catalisadores em reações de transferência de hidrogênio em cetonas. Foi observado que os complexos sintetizados foram muito mais ativos que o complexo precursor [Ru(NO)Cl₃], sugerindo que a inclusão de ligantes NHCs funcionalizados com piridina aumenta significativamente a atividade destes compostos nestas reações. Nestes complexos, foi também observado que, após a reação de transferência de hidrogênio, o grupo nitrosilo é liberado da esfera de coordenação do átomo de rutênio, sugerindo que o grupo NO não participa ativamente nas espécies catalíticas.

Tendo em vista a importância da química do NO e seu enorme potencial de aplicação com a química dos carbenos N-heterocíclicos, a natureza da ligação química Ru-NO⁺ foi estudada em uma série de complexos contendo carbenos (N,P)-heterocíclicos funcionalizados com piridinas agindo como ligantes bidentados, adotando o complexo de Cheng⁸ como estrutura de referência, conforme apresentado na Figura 3. Como os ligantes coordenados ao centro metálico possuem um papel crucial para a labilidade da ligação Ru-NO⁺, sua modificação é uma

estratégia muito útil para ajustar a reatividade do NO.¹⁷⁸⁻¹⁸¹ Desta forma, foi estudado a inclusão de imidazolilidenos **1a-2a**, triazolilidenos **3a-4a**, oxazolilidenos **5a** e **8a**, tiazolilidenos **6a**, **9a**, PHCs **7a**, **10a-11a**, **16a**, imidazolidinona **12a**, triazolidinona **13a**, oxadiazolidinona **14a**, e tiadiazolidinona **15a** (Figura 4). Além disso, como somente o isômero *mer*, com o grupo NO⁺ *trans* ao nitrogênio piridínico foi reportado por Cheng,⁸ optou-se por explorar outras duas possibilidades de isômeros, **1b-16b**, e **1c-16c**, onde os átomos de cloro ocupam configuração *fac* e *mer*, respectivamente, conforme apresentado nas Figura 3 e Figura 4. A investigação da ligação Ru-NO⁺ nestes complexos foi realizada através da Análise de Decomposição de Energia EDA-NOCV (Ítem 1), e dos Orbitais Naturais de Ligação (Ítem 2), conforme revisado no Capítulo 2.

6 Resultados e Discussão

1 Geometrias de Equilíbrio

Os complexos **1a-16c** foram calculados considerando os ligantes NHCs no estado singlete, desde que este é o estado mais estável para estes compostos.¹⁸⁵ Como dados cristalográficos do complexo **1a** estão disponíveis,⁸ este complexo foi utilizado como referência para o cálculo dos parâmetros geométricos e frequências vibracionais. Foi observado que os dados calculados para **1a** são bastante coerentes com os dados experimentais.⁸ Este complexo, que possui o grupo NO^+ localizado na posição *trans* ao nitrogênio piridínico, conforme a Figura 4, adota uma geometria octaédrica distorcida, similar à apresentada pelos dados de difração de raios-x. Os curtos comprimentos de ligação Ru-NO^+ no complexo **1a**, 1,733 Å, indicam uma forte retrodoação π dos orbitais d_π para os orbitais π^* do NO . Um suporte adicional para a retrodoação é observado analisando os orbitais de fronteira dos NHCs (Figura S1). É possível notar que em todos os complexos, **1a-16c**, os orbitais HOMO possuem uma forma conveniente para realizar doação σ , enquanto que os respectivos orbitais LUMO são adequados para receber retrodoação π com o átomo de rutênio. Em todos os complexos, o caráter nitrosônio do grupo NO^+ foi verificado através do ângulo Ru-N-O próximo de 180° . Para o complexo **1a** foi obtido um ângulo de $173,9^\circ$ (experimental $171,8^\circ$).⁸ Os valores dos ângulos Ru-N-O variaram de $163,2^\circ$ até $178,4^\circ$, conforme apresentado na Tabela S1.

As estruturas dos complexos **1a-16a**, onde o grupo NO^+ ocupa uma posição *trans* ao nitrogênio piridínico e os cloretos ocupam uma configuração *mer* são apresentadas na Figura 4. Complexos análogos **1b-16b** e **1c-16c** com átomos de cloro em posições *fac* e *mer* também foram considerados, conforme exemplificado para os complexos **1a-1c**

na Figura 3. Assim como é possível observar nas Figura S1q e S1r, os complexos *mer*-[(L)Ru(NO)Cl₃] (**1a-16a**) são os isômeros mais estáveis, seguidos pelos complexos *fac*-[(L)Ru(NO)Cl₃], **1b-16b**, enquanto que os complexos menos estabilizados são os que possuem o grupo NO⁺ em posição *trans* ao carbeno do ligante NHC. Essa tendência foi invertida para os complexos **16b** e **16c**, onde **16c** é levemente mais estável que **16b**.

Na Figura 6 são apresentadas as distâncias Ru-NO⁺, Ru-N2 (N2=nitrogênio piridínico), e Ru-C (C=carbeno) para os complexos **1a-16c**. É possível observar que os menores comprimentos de ligação Ru-NO⁺ calculados foram obtidos para os complexos **1a-16a**, seguido dos complexos **1b-16b** (*fac*-[(L)Ru(NO)Cl₃]). Os maiores valores desta ligação foram obtidos para os complexos **1c-16c** (*mer*-[(L)Ru(NO)Cl₃]). Dentre os grupos ligados diretamente ao átomo de rutênio, a ligação Ru-NO⁺ é mais curta que as respectivas ligações Ru-C e Ru-N2, fazendo a sugestão de que o grupo NO⁺ se liga mais fortemente com o centro metálico que os átomos de carbeno e nitrogênio piridínico.

O comprimento de ligação Ru-NO⁺ não sofre muita influência da natureza do carbeno empregado quando analisado nos complexos **1a-16a** e **1b-16b**, com exceção dos complexos **7b** e **10b**, que apresentam um comprimento de ligação maior que os demais complexos da mesma série (ambos compostos contendo dois átomos de P). Porém, devido à forte influência *trans* exercida nestes tipos de complexos, quando o grupo NO⁺ está na posição *trans* ao carbeno, **1c-16c**, mudanças significativas nos comprimentos de ligação são observadas. É possível observar na Figura 6 que as maiores distâncias Ru-NO⁺ foram verificadas para os complexos de PHCs, **7c**, **10c**, **11c** e **16c**. Comportamentos análogos são observados para a ligação rutênio-piridina, analisando a distância Ru-N2, Figura S1z, para os complexos **1a-16c**. Neste caso, as maiores ligações Ru-N2 foram observadas para os complexos de PHC **7** e **10**.

Por outro lado, complexos contendo PHCs, **7c**, **10c**, **11c** e **16c**, exibem os menores comprimentos de ligação Ru-C. Isso se deve ao fato

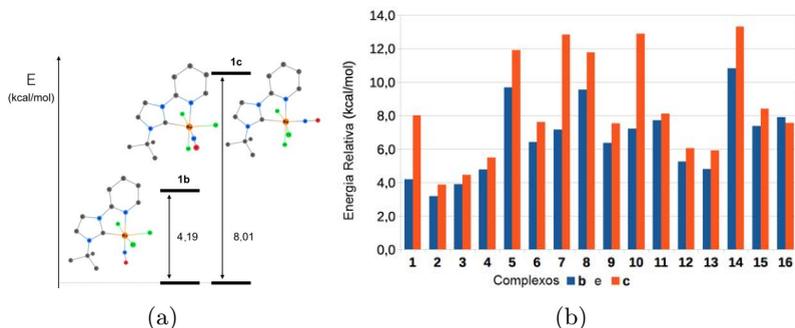


Figura 5 – (a) Energias relativas ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) dos complexos **1a-1c**. (b) Energias relativas ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) dos isômeros **1b-16b** e **1c-16c** comparados com o complexo *mer*-[(L)Ru(NO)Cl₃] **1a-16a**.

de que a retrodoação π é mais significante em complexos contendo fósforo¹⁸⁷ do que quando comparado com os demais carbenos empregados, contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio.

Conforme já era esperado, complexos de PHCs possuem a tendência de não serem planares, piramidalizando a ligação contendo o fósforo.^{187,189} Desta forma, nos complexos **7**, **10**, **11** e **16** foram observados que a soma dos três ângulos ao redor do átomo de fósforo, $\sum \Phi_P$, são consideravelmente menores que 360° , Tabela 1. De fato, foi observado uma *anti*-piramidalização nos anéis de cinco membros, típica para estados fundamentais singletos.^{150,188}

Dando suporte os parâmetros geométricos calculados, a frequência vibracional do grupo NO^+ para o complexo **1a** mostrou-se consistente com os valores experimentais.⁸ Nos complexos **1a-16a**, onde o grupo NO^+ está *trans* ao nitrogênio piridínico, valores de ν_{NO} foram os maiores obtidos, variando de 1884 a 1904 cm^{-1} , seguido dos complexos **1b-16b**, com valores entre 1846 e 1862 cm^{-1} e **1c-16c**, com 1824 e 1860 cm^{-1} , conforme apresentado na Tabela 2. Em geral, é possível observar que a magnitude das frequências de estiramentos do grupo NO^+ decresce na ordem **a** > **b** > **c**, com exceção dos complexos **1**, onde a ordem da magnitude de ν_{NO} foi maior para **1a**, seguido de **1c** e **1b**.

Tabela 1 – Grau de piramidalização dos átomos de fósforo ($^{\circ}$) do anel imidazol-2-ilideno

Complexo	$\sum \Phi_{P-H} (^{\circ})$	$\sum \Phi_{P-piridina} (^{\circ})$
7a	316,0	312,2
7b	311,1	307,8
7c	328,7	307,6
10a	318,8	308,2
10b	314,5	301,9
10c	331,9	300,8
11a	283,5	-
11b	288,8	-
11c	284,2	-
16a	281,2	-
16b	282,1	-
16c	282,1	-

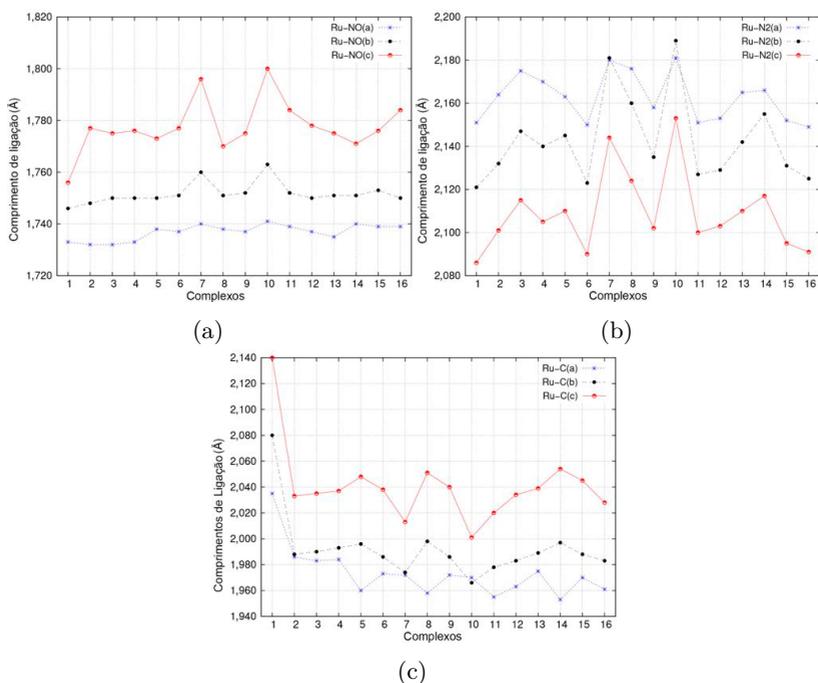
Figura 6 – Parâmetros geométricos selecionados para os complexos **1a-16c** calculados com BP86-D3/Def2-TZVP como nível de teoria.

Tabela 2 – Frequências de estiramento do grupo NO⁺ para os complexos **1a-16c**.

Complexo	Frequências N-O (cm ⁻¹)		
	a	b	c
1	1875(1865) ^a	1846	1860
2	1866	1856	1840
3	1872	1858	1845
4	1876	1859	1844
5	1894	1859	1837
6	1881	1858	1836
7	1887	1855	1827
8	1897	1861	1843
9	1884	1861	1841
10	1891	1862	1824
11	1882	1861	1826
12	1877	1859	1843
13	1880	1858	1846
14	1904	1856	1842
15	1889	1859	1841
16	1884	1853	1829

^a Cheng, Y. *et al. Organometallics* **2009**, 28, 819-823

2 Análise da Ligação Ru-NO⁺

Para o estudo da natureza da interação Ru-NO⁺, empregou-se a análise de decomposição da energia EDA-NOCV, utilizando como fragmentos interagentes [(L)Ru(Cl)₃]⁻ e NO⁺, para os complexos **1a-16c**, ambos de camada fechada. Os valores das contribuições de cada termo energético, bem como os principais canais de densidade encontram-se na Tabela 3.

Através dos valores mais negativos de ΔE^{int} , é possível observar que a ligação Ru-NO⁺ é mais forte nos complexos **1a-16a** quando comparado com os valores obtidos para os complexos **1b-16c**, que apresentaram valores próximos (Figura 7a). Para os complexos **1a-16a**, os valores de ΔE^{int} variaram entre -239,6 e -258,9 kcal·mol⁻¹, enquanto que para os complexos **1b-16b** os valores ficaram entre -222,9 e -249,6 kcal·mol⁻¹ e entre -219,3 e -244,3 kcal·mol⁻¹ para os complexos **1c-16c**. O valor mais estabilizante da energia de interação foi observado para

o complexo **2a**, que também apresentou o mais baixo comprimento de ligação Ru-NO⁺, Tabela S1, com um elevado índice de ligação de Wiberg, conforme apresentado na Tabela S2. Por outro lado, as interações menos estabilizantes, com os maiores valores de ΔE^{int} , foram observadas para os complexos contendo fósforo, PHCs, em especial para a série de compostos contendo o grupo NO⁺ coordenado na posição *trans* ao carbeno, **7c-10c**, o que está diretamente relacionado com as maiores distâncias de ligação Ru-NO⁺ nestes complexos, conforme discutido anteriormente. Essa menor interação nos complexos contendo PHC como ligante ocorre devido à uma maior doação π realizada pelo anel imidazólico, que é muito mais efetiva nos PHCs quando comparada com os demais NHCs.¹⁸⁷ Com uma maior doação π C→Ru, a magnitude da retrodoação π Ru→NO decresce significativamente, conforme pode ser observado com os valores das contribuições ΔE_1^{orb} na Tabela 3 para os complexos contendo PHCs.

Os resultados de EDA-NOCV para os complexos **1a-16c** demonstram que as interações Ru-NO⁺ apresentam um caráter majoritariamente covalente, contribuindo aproximadamente em 70% para estabilização da ligação, enquanto que a restante estabilização, cerca de 30%, é proveniente das interações eletrostáticas entre os fragmentos integrantes (Tabela 3). Porém essas contribuições variam consideravelmente dependendo do modo de coordenação do grupo NO. Para os complexos **1a-1c**, por exemplo, ΔE^{ele} varia entre 29,3 a 32,0% enquanto que ΔE^{orb} varia entre 70,7 a 67,6%. As contribuições eletrostática, ΔE^{ele} , e covalentes, ΔE^{orb} , também são influenciadas pela natureza do carbeno empregado. No entanto, as mudanças observadas nas energias correspondentes não são tão significativas quanto as diferentes posições de coordenação do grupo NO.

Conforme é possível observar nas Figura 7d, Figura 7f e na Figura 8, as contribuições individuais para o caráter covalente da ligação Ru-NO⁺ podem ser decompostas por duas π -retrodoações metal→ligante, ΔE_1^{orb} e ΔE_2^{orb} , e uma doação σ ligante→metal. Neste

esquema, os canais de deformação de densidade representados por superfícies vermelhas denotam regiões que tiveram a densidade de carga reduzida após a formação da ligação, enquanto que superfícies azuis representam regiões com um aumento na densidade de carga. Os canais de deformação de densidade revelam que para os complexos **1a-16a** e **1c-16c** uma das retrodoações π , ΔE_1^{orb} , encontra-se perpendicular ao plano do anel piridínico do ligante, enquanto que a deformação ΔE_2^{orb} encontra-se no plano. Porém, para os complexos **1b-16b**, ambas as contribuições ΔE_1^{orb} e ΔE_2^{orb} encontram-se perpendicular ao plano contendo o ligante. Ambos os canais de deformação dominantes, $\Delta\rho_1, \Delta E_1^{orb}$; $\Delta\rho_2, \Delta E_2^{orb}$; e $\Delta\rho_3, \Delta E_3^{orb}$ apresentam dependência com a natureza do carbeno e com o modo de ligação do grupo NO^+ no complexo, conforme apresentado nas Figuras 8 e S2. Esses resultados sugerem que as retrodoações π do metal→ligante ($\Delta\rho_1$ e $\Delta\rho_2$) contribuem mais para a estabilização da ligação quando comparadas com a doação σ ligante→metal ($\Delta\rho_3$). Além disso, o ambiente eletrônico do centro metálico modula os comportamento dos canais ΔE_1^{orb} - ΔE_3^{orb} (Figura 7d-7f), e a energia total de interação. Os isômeros **1b-16b**, Figura 7b, apresentam os maiores valores da repulsão de Pauli, ΔE^{Pauli} , correlacionado diretamente com a posição do grupo NO^+ nos complexos correspondentes, perpendiculares ao nitrogênio piridínico e ao átomo de carbeno, contrariamente dos demais complexos **1a-16a** e **1c-16c**, nos quais o grupo NO^+ encontra-se no mesmo plano do ligante carbênico.

Apesar de que uma maior influência ter sido observada com o grupo NO^+ adotando diferentes posições nos complexos, conforme discutido anteriormente, a natureza do carbeno empregado também influencia a magnitude da ligação Ru-NO^+ , porém de uma maneira menos intensa. Utilizando como referência o complexo reportado por Cheng,⁸ **1a** e seus isômeros, **1b** e **1c**, a influência da natureza do carbeno empregado foi analisada, fazendo a inclusão de imidazolilidenos **2a**, triazolilidenos **3a-4a**, oxazolilidenos **5a** e **8a**, tiazolilidenos **6a**, **9a**, PHCs **7a**, **10a-11a**, **16a**, imidazolidinona **12a**, triazolidinona **13a**, oxadiazolidinona **14a**, e tiadiazolidinona **15a**, mudanças na magnitude do

termo de interação, ΔE^{int} , foram observadas, conforme apresentado na Tabela 3 e nas Figura 4 e Figura 7. Valores de ΔE^{int} indicam que a ligação Ru-NO⁺ torna-se menos estabilizadora na série **1-16**, especialmente quando os complexos com PHC **7** e **10**, são utilizados. Esse comportamento mostrou-se similar para os três isômeros de cada complexo, **a**, **b** e **c**, porém com uma menor magnitude nos dois últimos quando comparadas com os complexos **a**.

Tabela 3 – EDA-NOCV (kcal·mol⁻¹) para os complexos **1a-16c**, empregando [(L)Ru(Cl)₃]⁻ e [NO]⁺ como fragmentos interagentes.

	1a	1b	1c	2a	2b	2c
ΔE^{int}	-254,7	-249,6	-244,3	-258,9	-246,7	-246,2
ΔE^{Pauli}	178,4	209,5	191,1	183,3	200,1	175,1
ΔE^{ele}	-127,0	-147,0	-141,0	-132,0	-143,3	-132,2
	(29,3%)	(32,0%)	(32,4%)	(29,8%)	(32,1%)	(31,4%)
ΔE_{tot}^{orb}	-306,1	-312,2	-294,4	-310,2	-303,5	-289,0
	(70,7%)	(68,0%)	(67,6%)	(70,2%)	(67,9%)	(68,6%)
ΔE_1^{orb}	-127,4	-126,0	-125,1	-128,0	-123,6	-120,1
ΔE_2^{orb}	-109,6	-123,5	-103,9	-117,7	-119,5	-113,5
ΔE_3^{orb}	-38,6	-33,2	-31,9	-37,5	-33,2	-25,2
ΔE_4^{orb}	-8,2	-7,8	-12,5	-8,3	-6,7	-11,6
ΔE_5^{orb}	-4,9	-5,3	-6,5	-4,9	-6,1	-8,2
ΔE_6^{orb}	-4,7	-2,1	-6,4	-4,8	-2,1	-4,8
ΔE_{res}^{orb}	-12,5	-14,3	-8,0	-9,1	-12,3	-5,7
	3a	3b	3c	4a	4b	4c
ΔE^{int}	-254,4	-242,2	-243,4	-253,1	-240,8	-241,4
ΔE^{Pauli}	182,0	201,0	174,1	178,8	201,7	175,5
ΔE^{ele}	-129,7	-142,1	-128,8	-127,3	-141,2	-128,5
	(29,7%)	(32,1%)	(30,8%)	(29,5%)	(31,9%)	(30,8%)
ΔE_{tot}^{orb}	-306,6	-301,1	-288,7	-304,6	-301,3	-288,4
	(70,3%)	(67,9%)	(69,2%)	(70,5%)	(68,1%)	(69,2%)
ΔE_1^{orb}	-125,6	-122,5	-120,1	-126,5	-123,2	-119,1
ΔE_2^{orb}	-115,5	-118,5	-113,0	-113,6	-117,7	-113,1
ΔE_3^{orb}	-38,1	-33,3	-25,8	-38,1	-33,3	-25,9
ΔE_4^{orb}	-8,7	-7,1	-11,4	-7,7	-7,1	-12,1
ΔE_5^{orb}	-5,0	-5,9	-7,9	+5,0	-5,7	-8,0
ΔE_6^{orb}	-5,0	-1,8	-5,0	-4,9	-2,3	-4,7
ΔE_{res}^{orb}	-8,6	-12,1	-5,4	-8,8	-12,0	-5,5
	5a	5b	5c	6a	6b	6c
ΔE^{int}	-250,7	-240,4	-242,7	-250,2	-239,4	-241,2
ΔE^{Pauli}	172,2	205,6	184,5	175,4	200,8	180,8
ΔE^{ele}	-129,0	-145,0	-134,6	-126,8	-139,9	-130,6
	(30,5%)	(32,5%)	(31,5%)	(29,8%)	(31,8%)	(30,9%)
ΔE_{tot}^{orb}	-293,9	-301,0	-292,6	-298,8	-300,3	-291,4
	(69,5%)	(67,5%)	(68,5%)	(70,2%)	(68,2%)	(69,1%)
ΔE_1^{orb}	-121,4	-122,2	-121,5	-121,8	-121,1	-122,6
ΔE_2^{orb}	-108,0	-118,2	-115,2	-111,2	-118,8	-114,7
ΔE_3^{orb}	-37,7	-33,5	-26,5	-37,4	-32,8	-24,6
ΔE_4^{orb}	-8,1	-6,7	-11,5	-9,3	-7,8	-10,9
ΔE_5^{orb}	-4,8	-6,0	-7,2	-5,0	-4,6	-8,5
ΔE_6^{orb}	-4,3	-2,5	-5,1	-4,8	-3,1	-4,5
ΔE_{res}^{orb}	-9,5	-12,0	-5,6	-9,3	-12,2	-5,6

Tabela 3 – EDA-NOCV (kcal·mol⁻¹) para os complexos **1a-16c**, empregando a interação entre os fragmentos [(L)Ru(Cl)₃]⁻ e [NO]⁺ como fragmentos interagentes.

	7a	7b	7c	8a	8b	8c
ΔE^{int}	-239,6	-227,6	-223,1	-246,1	-235,8	-239,7
ΔE^{Pauli}	172,3	203,0	185,3	172,3	206,2	183,2
ΔE^{ele}	-121,2	-139,6	-128,0	-126,7	-143,2	-130,6
	(29,4%)	(32,4%)	(31,4%)	(30,3%)	(32,4%)	(30,9%)
ΔE_{tot}^{orb}	-290,7	-290,9	-280,3	-291,7	-298,8	-292,3
	(70,6%)	(67,6%)	(68,6%)	(69,7%)	(67,6%)	(69,1%)
ΔE_1^{orb}	-116,2	-120,9	-127,3	-119,9	-121,3	-121,9
ΔE_2^{orb}	-108,7	-106,3	-104,6	-106,7	-117,3	-113,9
ΔE_3^{orb}	-37,4	-30,9	-20,6	-38,3	-33,5	-27,3
ΔE_4^{orb}	-8,3	-7,9	-8,9	-8,3	-7,2	-11,5
ΔE_5^{orb}	-4,9	-7,1	-6,8	-4,9	-5,8	-7,4
ΔE_6^{orb}	-4,8	-5,1	-3,7	-4,4	-1,9	-4,7
ΔE_{res}^{orb}	-10,5	-12,7	-8,5	-9,1	-11,9	-5,5
	9a	9b	9c	10a	10b	10c
ΔE^{int}	-246,4	-235,4	-238,9	-234,9	-222,9	-219,3
ΔE^{Pauli}	175,2	201,0	179,1	171,5	199,1	184,0
ΔE^{ele}	-124,7	-138,2	-126,8	-118,0	-135,2	-123,8
	(29,6%)	(31,7%)	(30,3%)	(29,0%)	(32,0%)	(30,7%)
ΔE_{tot}^{orb}	-296,9	-298,2	-291,2	-288,3	-286,8	-279,5
	(70,4%)	(68,3%)	(69,7%)	(71,0%)	(68,0%)	(69,3%)
ΔE_1^{orb}	-120,4	-120,1	-123,3	-114,5	-116,8	-126,5
ΔE_2^{orb}	-110,2	-117,7	-113,7	-107,8	-104,7	-105,1
ΔE_3^{orb}	-37,8	-32,7	-25,2	-37,4	-31,2	-20,0
ΔE_4^{orb}	-9,5	-7,2	-10,7	-8,1	-8,3	-8,7
ΔE_5^{orb}	-5,0	-5,5	-8,3	-4,9	-6,9	-6,7
ΔE_6^{orb}	-4,8	-2,7	-4,6	-4,8	-5,3	-3,6
ΔE_{res}^{orb}	-9,1	-12,3	-6,9	-16,9	-5,5	-0,9
	11a	11b	11c	12a	12b	12c
ΔE^{int}	-243,0	-233,6	-237,0	-245,8	-236,3	-239,0
ΔE^{Pauli}	173,1	199,6	185,1	179,1	202,9	175,8
ΔE^{ele}	-122,2	-134,9	-127,7	-123,6	-137,7	-124,6
	(29,4%)	(31,1%)	(30,3%)	(29,1%)	(31,4%)	(30,0%)
ΔE_{tot}^{orb}	-293,9	-298,3	-294,4	-300,4	-301,4	-290,2
	(70,6%)	(68,9%)	(69,7%)	(70,9%)	(68,6%)	(70,0%)
ΔE_1^{orb}	-116,3	-121,0	-130,8	-122,2	-121,9	-125,6
ΔE_2^{orb}	-110,0	-116,9	-114,1	-112,3	-119,9	-111,7
ΔE_3^{orb}	-37,4	-32,5	-21,9	-37,3	-33,0	-24,4
ΔE_4^{orb}	-10,9	-7,2	-9,0	-9,8	-6,4	-10,2
ΔE_5^{orb}	-4,9	-4,7	-8,9	-4,9	-6,3	-8,5
ΔE_6^{orb}	-4,8	-3,8	-3,8	-4,9	-1,4	-4,6
ΔE_{res}^{orb}	-9,6	-12,2	-6,0	-8,9	-12,5	-5,3

Tabela 3 – EDA-NOCV ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) para os complexos **1a-16c**, empregando a interação entre os fragmentos $[(\text{L})\text{Ru}(\text{Cl})_3]^-$ e $[\text{NO}]^+$ como fragmentos interagentes

	13a	13b	13c	14a	14b	14c
ΔE^{int}	-246,6	-236,0	-238,2	-241,0	-232,8	-236,0
ΔE^{Pauli}	178,0	204,7	174,4	169,7	212,0	184,0
ΔE^{ele}	-123,8	-139,3	-124,2	-123,3	-142,5	-127,8
	(29,2%)	(31,6%)	(30,1%)	(30,0%)	(32,0%)	(30,4%)
ΔE_{tot}^{orb}	-300,8	-301,4	-288,8	-287,5	-302,2	-292,2
	(70,8%)	(68,4%)	(69,9%)	(70,0%)	(68,0%)	(69,6%)
ΔE_1^{orb}	-123,4	-123,4	-121,9	-118,2	-124,0	-122,4
ΔE_2^{orb}	-112,1	-118,7	-111,9	-104,5	-118,4	-113,6
ΔE_3^{orb}	-37,9	-32,9	-25,8	-38,1	-33,2	-27,1
ΔE_4^{orb}	-8,8	-7,2	-10,9	-8,3	-7,5	-11,2
ΔE_5^{orb}	-4,9	-5,8	-7,7	-4,8	-5,5	-6,7
ΔE_6^{orb}	-4,9	-1,8	-4,9	-4,3	-2,0	-5,4
ΔE_{res}^{orb}	-8,7	-11,7	-5,7	-9,3	-11,6	-5,9
	15a	15b	15c	16a	16b	16c
ΔE^{int}	-241,3	-231,2	-234,8	-241,0	-232,9	-234,2
ΔE^{Pauli}	173,4	203,5	179,5	172,8	204,9	182,2
ΔE^{ele}	-120,7	-135,6	-123,5	-119,1	-133,7	-123,9
	(29,1%)	(31,2%)	(29,8%)	(28,8%)	(30,5%)	(29,8%)
ΔE_{tot}^{orb}	-293,9	-299,1	-290,8	-294,6	-304,1	-292,4
	(70,9%)	(68,8%)	(70,2%)	(71,2%)	(69,5%)	(70,2%)
ΔE_1^{orb}	-119,2	-121,0	-123,3	-117,1	-125,8	-125,0
ΔE_2^{orb}	-108,5	-118,1	-112,8	-110,2	-118,4	-114,8
ΔE_3^{orb}	-37,6	-32,4	-25,2	-37,2	-32,1	-22,7
ΔE_4^{orb}	-9,6	-7,1	-10,7	-10,8	-7,4	-10,5
ΔE_5^{orb}	-4,9	-5,9	-8,4	-4,9	-5,5	-9,0
ΔE_6^{orb}	-4,7	-1,8	-4,4	-4,7	-1,3	-4,2
ΔE_{res}^{orb}	-9,3	-12,9	-5,9	-9,7	-13,6	-6,2

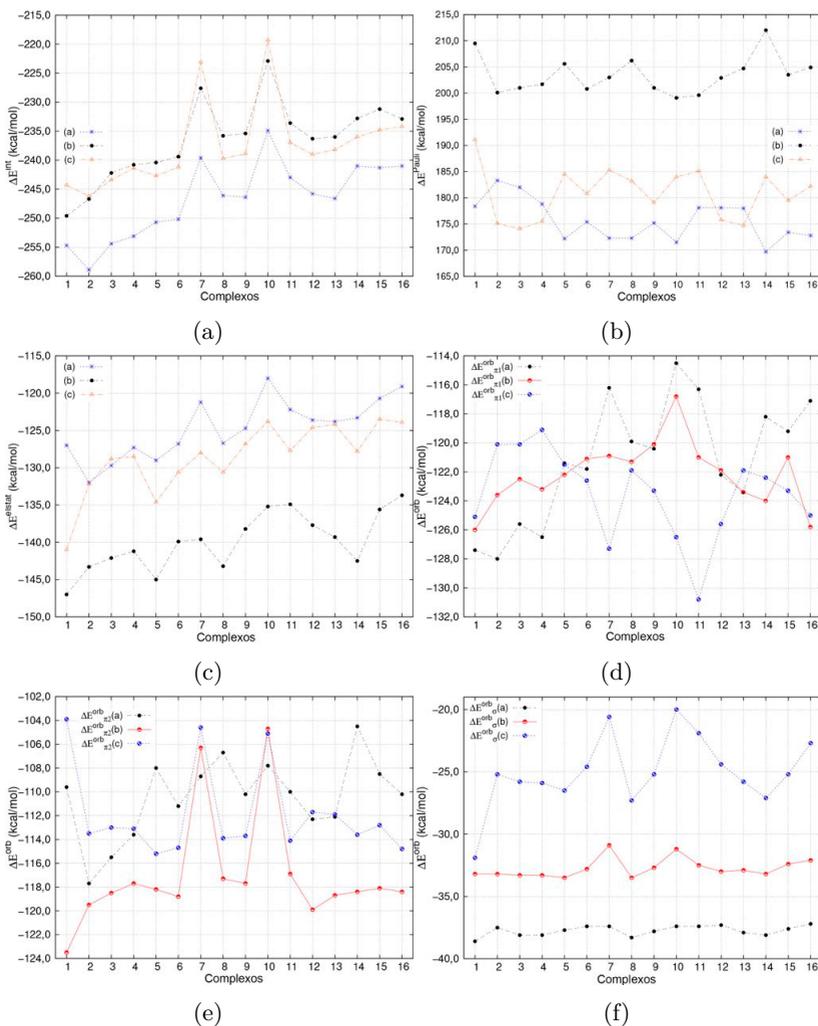


Figura 7 – Tendências de EDA-NOCV para os complexos **1a-16c** ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), utilizando $[\text{L}]\text{RuCl}_3^-$ e NO^+ como fragmentos interagentes. (a) ΔE^{int} e os termos (b) ΔE^{Pauli} , (c) ΔE^{ele} , (d)(e)(f) ΔE^{orb} .

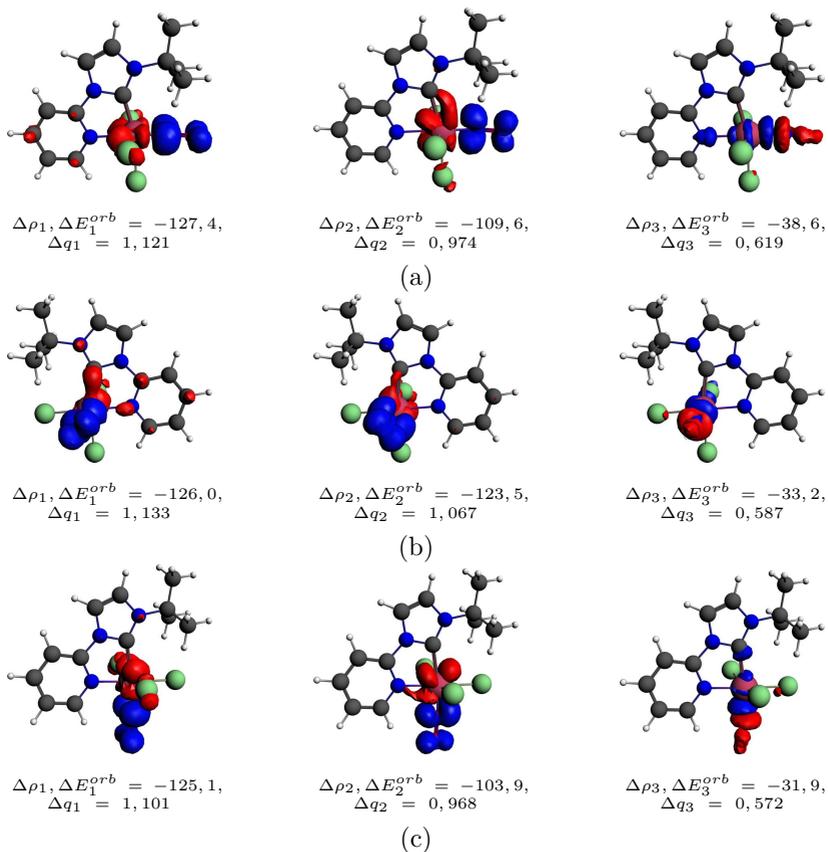


Figura 8 – Canais de deformação de densidade, $\Delta\rho_i$, suas respectivas energias orbitais ΔE_i^{orb} ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) e estimativa da transferência de carga, Δq_i (*a.u.*) mais relevantes para descrição da interação entre os fragmentos NO^+ e $[(\text{L})\text{Ru}(\text{Cl})_3]^-$ nos complexos (a) **1a**, (b) **1b** e (c) **1c**. O corte utilizado foi de 0,0003.

7 Conclusões

Através da linearidade do ângulo formado entre Ru-N-O, a natureza do centro $\{\text{RuNO}\}^6$, Ru-NO^+ , pode ser confirmada. O comprimento de ligação Ru-NO^+ foi verificado como sendo o mais curto entre os grupos ligados ao centro metálico, seguido pela ligações $\text{Ru-C}_{\text{carbeno}}$ e $\text{Ru-N}_{\text{piridina}}$. Em PHCs, os comprimentos de ligação $\text{Ru-C}_{\text{carbeno}}$ foram os maiores entre os complexos estudados, causado por uma menor magnitude das retrodoações $\pi \text{Ru} \rightarrow \text{NO}$, $\Delta\rho_1$ e $\Delta\rho_2$. De um modo geral, os comprimentos de ligação Ru-NO^+ não sofreram influência da natureza do carbeno utilizado nos complexos **1a-16b**, porém para os complexos **1c-16c**, devido a elevada influência *trans* mudanças significativas nos comprimentos de ligação Ru-NO^+ foram observadas, principalmente nos complexos de PHCs. As ordens de ligação, calculadas através dos índices de ligação de Wiberg dão suporte às tendências observadas para as distâncias de ligação.

Através dos resultados obtidos com EDA-NOCV, a natureza da interação Ru-NO^+ nos compostos **1a-16c** apresentou um caráter majoritariamente covalente (cerca de 70%), contra um caráter eletrostático de cerca de 30% da interação total estabilizante. Valores mais estabilizantes para o termo ΔE^{int} foram observados para os complexos **1a-16a**, seguido dos complexos **1b** e **16c**, que apresentaram energias de interação similares. O valor mais estabilizante da interação Ru-NO^+ foi verificado para o complexo de NHC **2a**, enquanto que o valor menos estabilizante para o complexo de PHC **10c**. Desta forma, é possível prever que, dentre os complexos estudados, o complexo **2a** é o que possui o maior potencial para carreador/capturador de NO, enquanto que o complexo **10c** possui a propriedade de liberar NO mais facilmente, já que a ligação Ru-NO^+ não está tão estabilizante quanto nos demais complexos. As contribuições orbitais para a ligação RuNO consistem

basicamente de duas π -retrodoações metal→ligante, ΔE_1^{orb} e ΔE_2^{orb} , e uma doação σ ligante→metal, ΔE_3^{orb} . A maior contribuição para a energia de estabilização foi verificada em termos das duas π -retrodoações metal→ligante em relação a doação σ ligante→metal.

Parte IV

Rutenofanos contendo pontes constituídas por Carbenos N-heterocíclicos

8 Introdução

Pela definição da IUPAC, o termo ciclofano é utilizado para descrever compostos contendo sistemas de anéis aromáticos interligados por pontes, independente da posição das mesmas.¹⁹¹⁻¹⁹⁴ O primeiro ciclofano sintetizado foi o di-*m*-xilileno, mais simplesmente chamado de [2.2]metaciclofano, reportado por Pellegrin ainda no ano de 1899, Figura 9.¹⁹⁵ Porém, a química dos ciclofanos só deu início após a descrição do [2.2]paraciclofano em 1949-1953, com os trabalhos de Brown e Farthing, que introduziram a notação ciclofano pela primeira vez.^{196,197} Atualmente uma ampla variedade de ciclofanos é conhecida, incluindo compostos contendo os anéis e pontes funcionalizadas, alifáticas, com heteroátomos, contendo os mais variados números de pontes e posições, além de ciclofanos com multi-camadas, conforme apresentado na Figura 9.¹⁹⁸⁻²⁰⁷ Devido essas suas propriedades únicas, atualmente os ciclofanos são utilizados com as mais diversas aplicações, incluindo a produção de polímeros, como catalisadores em síntese assimétrica, interações ligante-receptor, na química supramolecular, em processos de reconhecimento biológico e também como rotores moleculares.²⁰⁸⁻²¹⁵

Nos ciclofanos, uma grande estabilização energética é proveniente da deslocalização eletrônica dos elétrons π .²¹⁶ Essa deslocalização é mantida mesmo nos casos onde ocorrem distorções nos anéis aromáticos,¹⁵¹ como é o caso apresentado pelo [2.2]paraciclofano, onde, devido à elevada tensão exercida pelas pontes, ocorre uma deformação tipo "barco".^{151,217-219} A aromaticidade e a interação dos vários sistemas aromáticos nos ciclofanos são bastante estudadas experimentalmente através de espectroscopia de fotoelétrons e ressonância de spin eletrônico.²²⁰⁻²²⁶ Cálculos teóricos também possibilitaram o estudo de importantes características estruturais dos ciclofanos, como por exemplo a influência de interações transanulares $\pi - \pi$ nas propriedades químicas

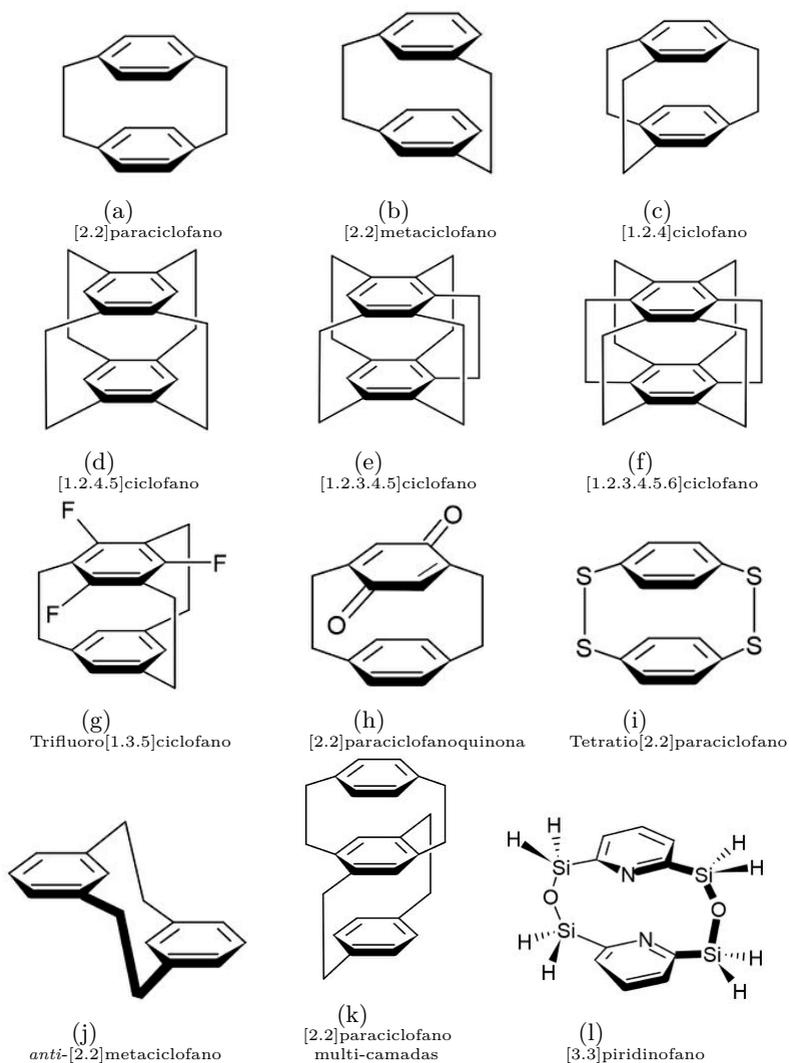


Figura 9 – Estruturas químicas de alguns ciclofanos contendo (a),(b) pontes em diferentes posições, (a)-(f) diferentes quantidades de pontes, (g),(h) com anéis funcionalizados, (i),(l) pontes funcionalizadas, (j) com diferentes conformações espaciais, (k) diferentes números de camadas e (l) contendo heteroátomos nos anéis aromáticos.

e na reatividade destes compostos.^{216,227} O estudo dessas interações é muito importante, pois através de substituições ou mesmo protonações, é possível utilizar as interações cátion- π da porção aromática resultante para coordenar metais de transição.¹⁵⁰ Neste sentido, ciclofanos tem sido reportados em complexos de vários metais, incluindo Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Cu, Ag entre outros,^{150,228-230} além de complexos bimetálicos de valência mista.²³¹⁻²³⁴

Uma classe de ciclofanos recentemente reportada que apresenta propriedades químicas interessantes é a contendo grupos imidazólio, do inglês *imidazolium*, nas pontes entre as porções aromáticas (Figura 10). Nesses sistemas, foi verificado que os ciclofanos com duas pontes imidazólio podem se ligar através das posições *orto*, *meta* e *para*, além de, com exceção do último caso, adotar as conformações *syn* e *anti*. Também foi observado que o tipo de contra-íons e os grupos posicionados acima e abaixo dos prótons de imidazólio exercem um papel fundamental nas conformações e na estrutura eletrônica do composto resultante.^{9,150,198,204} Grande atenção tem sido dada para esses compostos, pois as unidades imidazólio são precursoras dos carbenos N-heterocíclicos, NHCs, que devido sua química de ligante-receptor e seu comportamento conformacional dinâmico podem ser utilizados para coordenar os mais variados centros metálicos.^{9,198,204,235} Por exemplo, há várias possibilidades em que os NHCs-ciclofanos podem se ligar a centros metálicos, incluindo a ligação com os átomos de carbeno, e também a possibilidade de haver interações metal-areno ou metal-heteroátomos presentes na estrutura do NHC-ciclofano.^{9,150}

Em um trabalho publicado recentemente,⁹ Baker e colegas reportaram o rutenofano $[(\mathbf{L})\text{RuCl}_1]^+ \cdot \text{PF}_6^-$, onde \mathbf{L} =ciclofano contendo duas pontes imidazólio (bis[NHC]), e ligado em unidades de *orto*-xileno, que apresentou um ambiente de coordenação não usual com o átomo de rutênio : duas coordenações η^1 -NHC e uma coordenação η^6 com o anel arênico, **17**, conforme representado na Figura 11. Neste complexo, o átomo de rutênio apresenta uma esfera de coordenação quatro - uma

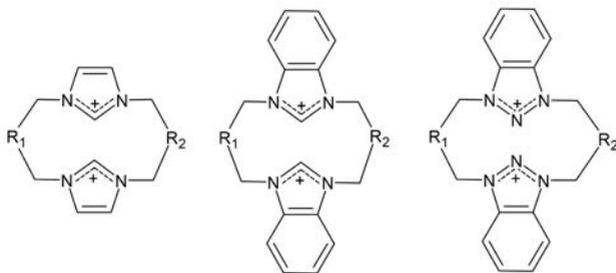


Figura 10 – Ciclofanos contendo grupos imidazólio, onde R_1 e R_2 representa unidades aromáticas baseadas em benzeno, piridina ou naftaleno.

ligação com o centróide do anel arênico, ligações com dois átomos de carbeno e com um átomo de cloro. Com ambos os anéis ligados em posições *orto*, o segundo anel aromático foi identificado voltado contrário ao centro metálico, em uma conformação *anti*. Caramori e colaboradores,¹⁵⁰ visando descrever esse tipo de coordenação, realizaram cálculos da estrutura eletrônica deste complexo e de análogos, modificando o tipo do carbeno de cinco membros empregado, utilizando diferentes NHCs e PHCs, Figura 11. O estudo foi estendido também para análogos pesados, como sililenos N-heterocíclicos, NHSi, e germilenos N-heterocíclicos, NHGe. Baseados em análises de EDA-NOCV e de NBO, foi verificado que nestes compostos a interação entre o ciclofano e o grupo $\{RuCl\}^+$ é predominantemente orbital, com uma baixa contribuição eletrostática, e esse grau de covalência é ampliado quando se utiliza PHCs. O caráter covalente também mostrou-se maior nos análogos pesados estudados, NHGe e NHSi, respectivamente.

Como somente o composto com os anéis ligados em posições *orto-orto* e com conformação *trans* foi originalmente reportado,⁹ neste trabalho buscou elucidar a estabilidade dos diferentes isômeros e suas respectivas conformações, através estudos de decomposição de energia, GKS-EDA, e de orbitais naturais de ligação, NBO, conforme discutido na seção 2. Para tanto, foram adotados os possíveis isômeros dos dois anéis aromáticos: *orto-orto*, **17**, *orto-meta*, **18**, *orto-para*, **19**, *meta-orto*,

9 Resultados e Discussão

1 Geometrias de Equilíbrio

As otimizações de geometria foram realizadas utilizando-se o complexo **17** como referência, Figura 13, e avaliando-se os parâmetros geométricos calculados com dados cristalográficos disponíveis.⁹ As geometrias calculadas correspondem ao mínimo energético na superfície de energia potencial, devido a ausência de auto-valores imaginários na matriz hessiana. Os parâmetros geométricos calculados e experimentais são reportados nas Tabelas 4 e 5. É possível observar que o nível de teoria adotado nos cálculos, BP86-D3/Def2-TZVP, mostrou-se eficiente na reprodução dos dados experimentais de difração de raios-x.⁹ A numeração dos átomos utilizados para a discussão dos parâmetros geométricos está disponível na Figura 12. Para o composto **17**, conforme previamente reportado,^{9,150} observou-se a formação de um composto com o átomo de rutênio tetra-coordenado ao átomo de cloro, a dois carbenos, (η^1 -NHC)₂, e quase equivalentemente aos carbonos da unidade aromática, (η^6 -areno). De fato, conforme apresentado na Tabela 5, o átomo de rutênio não está equidistante aos carbonos da unidade aromática, estando levemente mais próximo aos carbonos da ponte etilênica (2,1 Å) quando comparado aos demais carbonos (\approx 2,3 Å), sugerindo uma coordenação $\eta^2 + \eta^4$ -areno, Figura 13. Esse comportamento também foi verificado para a estrutura reportada por Baker,⁹ 2,094 e 2,091 Å para os carbonos C7 e C8 e 2,333 e 2,334 Å para os carbonos C3 e C4. No entanto, as distâncias calculadas para os átomos de carbeno foram verificadas sendo equidistantes e iguais a 2,100 Å, em boa concordância com valores experimentais de 2,038 e 2,034 Å, com um ângulo C1-Ru-C2 de 82,7°.⁹

Para o complexo análogo ao complexo **17**, porém com confor-

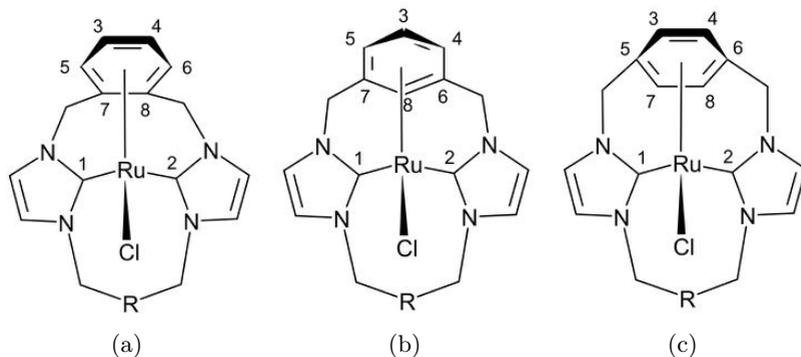


Figura 12 – Numeração dos ciclofanos com o anel arênico superior ligados em posição (a) *orto*, (b) *meta* e (c) *para*, onde **R** é o anel aromático inferior.

Tabela 4 – Valores experimentais⁹ e calculados (BP86-D3/Def2-TZVP) para o complexo **17**

Parâmetro	distâncias (Å) e ângulos (°)		
	Experimental	Calculado	
<i>a</i>	Ru-X	1,666	1,759
<i>b</i>	Ru-C1	2,038	2,013
<i>c</i>	Ru-C2	2,034	2,013
<i>d</i>	Ru-C8	2,091	2,100
<i>e</i>	Ru-C7	2,094	2,100
<i>f</i>	Ru-C5	2,274	2,311
<i>g</i>	Ru-C6	2,271	2,311
<i>h</i>	Ru-C3	2,33	2,378
<i>I</i>	Ru-C4	2,333	2,378
<i>j</i>	Ru-Cl	2,43	2,387
<i>k</i>	X-Ru-C2	122,8	120,6
<i>l</i>	X-Ru-C1	120,9	120,6
<i>m</i>	C1-Ru-Cl	99,7	98,3
<i>n</i>	C2-Ru-Cl	99,3	98,3
<i>o</i>	C1-Ru-C2	82,6	82,7
<i>p</i>	Cl-Ru-X	122,7	126,2

Tabela 5 – Parâmetros geométricos selecionados para os complexos **17-25**, calculadas utilizando BP86-D3/Def2-TZVP como nível de teoria. Valores experimentais⁹ são descritos entre parênteses.

Complexo	Comprimento de ligação (Å)						
	Ru-Cl	Ru-C1	Ru-C2	Ru-X ^a	Ru-C3	Ru-C4	Ru-C5
17	2,387 (2,430)	2,013 (2,038)	2,013 (2,034)	1,759 (1,666)	2,378 (2,333)	2,378 (2,330)	2,311 (2,274)
17s	2,262	1,942	1,942	2,541	3,456	3,417	2,968
18	2,298	1,996	1,996	2,445	3,286	3,286	2,850
19	2,371	2,123	2,123	1,715	2,306	2,307	2,269
20	2,382	2,068	2,068	1,697	2,270	2,266	2,266
21	2,389	2,162	2,205	1,685	2,247	2,231	2,245
22	2,380	2,247	2,138	1,680	2,228	2,265	2,185
23	2,392	2,099	2,099	1,674	2,206	2,206	2,187
23s	2,382	2,101	2,101	1,670	2,206	2,205	2,180
24	2,395	2,133	2,142	1,659	2,227	2,157	2,147
25	2,382	2,241	2,188	1,664	2,155	2,215	2,157
Complexo	Comp. de ligação (Å)			ângulos de ligação (°)		Grupo de Ponto	Energia Relativa ^b
	Ru-C6	Ru-C7	Ru-C8	C1-Ru-C2	C1-Ru-Cl		
17	2,311 (2,271)	2,100 (2,094)	2,100 (2,091)	82,7 (82,6)	98,3 (99,7)	C_s	0
17s	2,896	2,251	2,215	83,9	106,3	C_1	11,09
18	2,850	2,242	2,242	102,5	105,9	C_s	17,22
19	2,270	2,112	2,111	102,1	97,7	C_s	35,37
20	2,149	2,149	2,198	102,0	90,9	C_s	1,09
21	2,180	2,142	2,191	112,1	93,8	C_1	24,74
22	2,250	2,162	2,129	114,4	91,9	C_1	41,34
23	2,187	2,206	2,207	116,9	83,6	C_s	9,63
23s	2,180	2,205	2,205	114,4	86,7	C_s	13,72
24	2,156	2,240	2,206	120,5	87,2	C_1	26,38
25	2,147	2,217	2,254	126,8	83,9	C_1	40,89

^a X=centróide do anel arênico

^b Valores relativos aos conformero *o1-o2*, **17**, em kcal·mol⁻¹.

^c Para numeração dos átomos, ver a Figura 12.

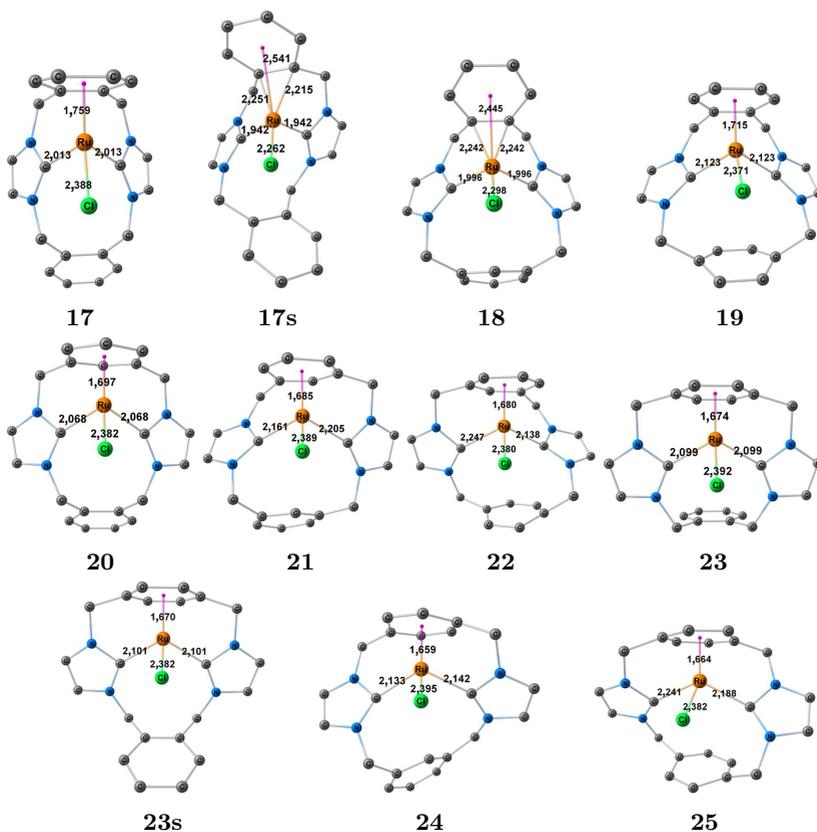


Figura 13 – Geometrias otimizadas para os complexos **17-25**, calculadas utilizando BP86-D3/Def2-TZVP como nível de teoria. Átomos de hidrogênio foram suprimidos para uma melhor visualização das estruturas.

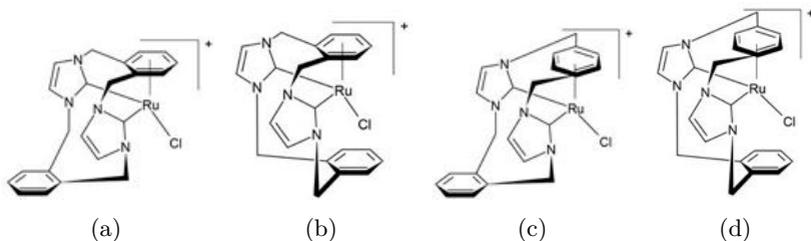


Figura 14 – Estrutura química dos rutenofanos (a) **17**, (b) **17s**, (c) **23** e (d) **23s**.

mação *syn*, **17s**, que possui a unidade aromática inferior disposta na direção do átomo de cloro, (Figura 14), diferenças estruturais significantes foram observadas. Neste caso o átomo de rutênio apresentou uma coordenação η^2 com o anel aromático superior, ligando-se aos carbonos da ponte C7 e C8, com comprimentos de ligação de 2,215 Å, enquanto que o centro metálico está em uma distância de 2,541 Å do centróide do anel aromático. Por outro lado, comprimentos de ligação levemente menores foram observados para as distâncias Ru-Cl (2,262 Å) e Ru-Carbenos C1 e C2 (1,942 Å). O ângulo C1-Ru-C2, de 83,9°, apresentou uma menor angulação de aproximadamente um grau em relação ao complexo **17**. Essa coordenação η^2 entre o átomo de rutênio e a unidade aromática foi verificada como sendo o mínimo energético apenas nos complexos **17s** e **18**. No complexo **18**, com os anéis nas posições *orto* e *meta*, os carbonos da ponte etilênica C7 e C8 foram os que apresentaram a menor distância com o metal, 2,242 Å, enquanto que os carbonos C3 e C4, com distâncias de 3,286 Å, possuem as maiores distâncias. Neste caso, o átomo de rutênio apresentou uma distância de 2,445 Å ao centróide do anel aromático. As distâncias carbenos-rutênio são as mais curtas nestes compostos com coordenação η^2 , **17s** e **18** (1,942 e 1,996 Å, respectivamente).

Na maioria dos complexos, **17**, **19-25**, embora pequenos desvios nas distâncias Ru-Carbonos (C3 a C8) tenham sido observados (Tabela 5), a coordenação próxima a η^6 ($\eta^2 + \eta^4$) metal-areno foi observada.

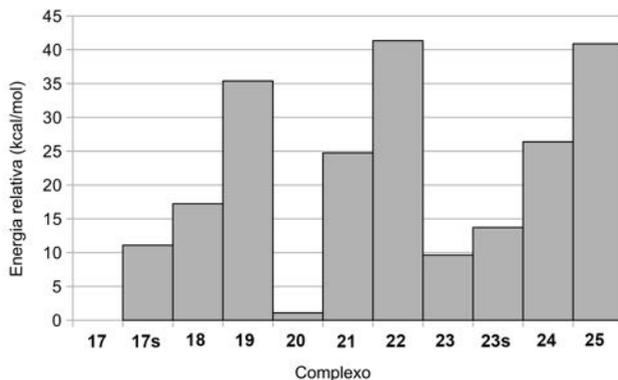
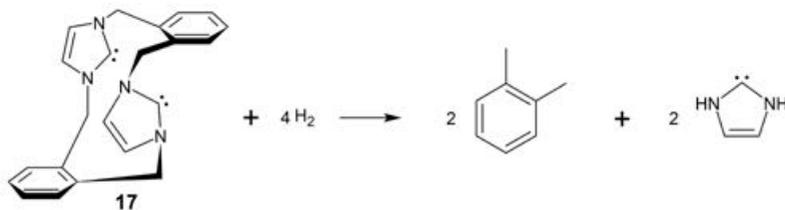


Figura 15 – Energias eletrônicas relativas para os complexos **17s-25** em relação ao complexo **17**, em $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Nestes compostos, a distância entre o metal e o centróide do anel foi observada entre 1,659 (**24**) e 1,759 Å (**17**). O átomo de rutênio e os carbenos mostraram-se equidistantes para todos os complexos, apesar que os complexos **21**, **22**, **24** e **25** tenham apresentado desvios de aproximadamente 0,1 Å. Embora os complexos que possuem as unidades aromáticas em posições *orto* e *meta* apresentaram pequenas distorções geométricas, as maiores distorções verificadas foram para os compostos com as unidades aromáticas ligadas em posições *para*, conforme pode ser observado para os complexos **22**, **24** e **25** na Figura 13. Os menores ângulos C1-Ru-C2 foram observados para os complexos **17** e **17s**, 82,7 e 83,9°, e foram consideravelmente menores que os demais complexos, que possuem ângulos maiores que 100°. O maior valor para o ângulo C1-Ru-C2 foi de 126,8° para **25**.

Dentre os complexos estudados, o complexo que se mostrou mais estável energeticamente foi o complexo **17**, sintetizado e reportado por Baker,⁹ com as unidades aromáticas ligadas nas posições *orto-orto*. As energias relativas dos demais complexos **17s-25** são apresentadas na Figura 15. Desta forma, o segundo complexo energeticamente mais estável é o complexo **20**, com apenas 1,09 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ a mais que o



Esquema 1 — Reação isodésmica para o ciclofano na geometria do complexo **17**, utilizada para calcular a tensão da ponte metilênica no respectivo rutenofano, **17**.

complexo de Baker, **17**. Em contraste, verificou-se que os complexos **19**, **22** e **25** são os menos estáveis em relação ao complexo **17**, com energias relativas de 35,37, 41,34 e 40,89 kcal·mol⁻¹. A geometria adotada pelos complexos mais estáveis, **17** e **20**, representada pelo grupo de ponto C_s , mostrou-se mais simétrica que as geometrias dos compostos menos estabilizados, **22** e **25**. É possível observar uma grande influência da posição do anel inferior na energia eletrônica do rutenofano. Em geral, observa-se a tendência energética *orto* < *meta* < *para* para os anéis inferiores. Como a flexibilidade das unidades aromáticas é reduzida na série *orto* > *meta* > *para*, pode-se relacionar uma maior flexibilidade com uma menor energia eletrônica.

Uma maneira de avaliar a tensão exercida sobre as pontes etilênicas de compostos cíclicos é através da estimativa das energias de tensão obtidas através de reações isodésmicas, SE(IR).²³⁶ e também tem sido aplicada para avaliação da tensão nas pontes etilênicas de ciclofanos.²³⁷ A SE(IR), definida pela Eq. 9.1, é a soma da energia eletrônica dos produtos menos a energia eletrônica dos reagentes. Quando SE(IR) é menor que zero, energia é liberada com a quebra da ligação química, que é associada com a energia de tensão das pontes etilênicas dos ciclofanos. Na Tabela 6 e na Figura 17 são apresentados as reações isodésmicas utilizadas para o cálculo da energia de tensão, SE(IR), das pontes etilênicas dos ciclofanos, utilizando o ligante ciclofano sem o

metal, e como produto da reação, imidazol-2-ilideno, exemplificadas para o complexo **17** no Esquema 1. Como carbenos contendo grupos substituintes do anel imidazol pouco volumosos possuem a tendência de dimerizar,¹⁸⁵ a reação isodésmica contendo como produto o dímero de imidazol-2-ilideno também foi considerada. Em todos os casos, 4 moléculas de hidrogênio (H₂) foram adicionadas aos reagentes para balancear a equação.

$$SE(IR) = \sum_{\text{produtos}} E_{ele} - \sum_{\text{reagentes}} E_{ele} \quad (9.1)$$

É possível observar que o ciclofano com a geometria adotada no composto **19** é o mais tensionado dentre os ligantes estudados, 109,1 kcal·mol⁻¹ menos favorável que os respectivos produtos (*orto*-xileno + *para*-xileno + 2·Imidazol-2-ilideno). O ciclofano com a geometria do composto **22** também apresentou pontes bastante tensionadas, com SE(IR) de -107,01 kcal·mol⁻¹, Figura 17. Os compostos que apresentaram elevadas tensões nas pontes etilênicas (ligantes com a geometria dos complexos **17s**, **22**, **24** e **25**) apresentaram as geometrias mais distorcidas quando complexados com {RuCl}⁺ (Figura 13), ambos classificados no grupo de ponto C₁, conforme a Tabela 5. Por outro lado, os ciclofanos com as geometrias dos compostos **17**, **18**, **20**, **23** e **23s**, que apresentaram os menores valores de SE(IR), possuem a menor tensão entre as pontes e uma estrutura mais simétrica, (simetria C_s), com referência a Figura 13. No entanto, o ciclofano possuindo a geometria do complexo **19**, apesar de apresentar simetria C_s, possui uma elevada tensão nas pontes etilênicas, principalmente devido a ponte da unidade aromática inferior, ligada na posição *para*.

No geral, com exceção dos complexos **23** e **23s**, todos os demais possuindo pontes das unidades aromáticas nas posições *para* apresentaram elevados valores de tensão (complexos **19**, **22**, **24** e **25**). Similar ao comportamento da energia eletrônica, a tendência *orto* < *meta* < *para* também foi observada para a tensão exercida nas pontes dos ciclofanos.

Tabela 6 – Reações isodésmicas para o ciclofano com a geometria adotada nos complexos **17-25**. Os valores das energias de deformação, SE(IR), em kcal·mol⁻¹, representam a tensão nas pontes etilênicas. Valores de ΔSE(IR), em kcal·mol⁻¹, representam o valor das energias relativos ao composto com maior tensão, complexo **19**.

Reações isodésmicas			SE(IR)	ΔSE(IR)	
17	+ 4·H ₂	→ 2· <i>orto</i> -xileno	+ 2·Imidazol-2-ilideno	-86,68	22,41
17s	+ 4·H ₂	→ 2· <i>orto</i> -xileno	+ 2·Imidazol-2-ilideno	-93,13	15,96
18	+ 4·H ₂	→ <i>orto</i> -xileno + <i>meta</i> -xileno	+ 2·Imidazol-2-ilideno	-90,69	18,41
19	+ 4·H ₂	→ <i>orto</i> -xileno + <i>para</i> -xileno	+ 2·Imidazol-2-ilideno	-109,10	0
20	+ 4·H ₂	→ <i>meta</i> -xileno + <i>orto</i> -xileno	+ 2·Imidazol-2-ilideno	-86,53	22,56
21	+ 4·H ₂	→ 2· <i>meta</i> -xileno	+ 2·Imidazol-2-ilideno	-93,81	15,28
22	+ 4·H ₂	→ <i>meta</i> -xileno + <i>para</i> -xileno	+ 2·Imidazol-2-ilideno	-107,01	2,08
23	+ 4·H ₂	→ <i>para</i> -xileno + <i>orto</i> -xileno	+ 2·Imidazol-2-ilideno	-84,38	24,72
23s	+ 4·H ₂	→ <i>para</i> -xileno + <i>orto</i> -xileno	+ 2·Imidazol-2-ilideno	-86,11	22,99
24	+ 4·H ₂	→ <i>para</i> -xileno + <i>meta</i> -xileno	+ 2·Imidazol-2-ilideno	-93,90	15,20
25	+ 4·H ₂	→ 2· <i>para</i> -xileno	+ 2·Imidazol-2-ilideno	-101,43	7,67
17	+ 4·H ₂	→ 2· <i>orto</i> -xileno	+ dímero de Imidazol	-89,24	22,41
17s	+ 4·H ₂	→ 2· <i>orto</i> -xileno	+ dímero de Imidazol	-95,69	15,96
18	+ 4·H ₂	→ <i>orto</i> -xileno + <i>meta</i> -xileno	+ dímero de Imidazol	-93,24	18,41
19	+ 4·H ₂	→ <i>orto</i> -xileno + <i>para</i> -xileno	+ dímero de Imidazol	-111,65	0
20	+ 4·H ₂	→ <i>meta</i> -xileno + <i>orto</i> -xileno	+ dímero de Imidazol	-89,09	22,56
21	+ 4·H ₂	→ 2· <i>meta</i> -xileno	+ dímero de Imidazol	-96,37	15,28
22	+ 4·H ₂	→ <i>meta</i> -xileno + <i>para</i> -xileno	+ dímero de Imidazol	-109,56	2,08
23	+ 4·H ₂	→ <i>para</i> -xileno + <i>orto</i> -xileno	+ dímero de Imidazol	-86,93	24,72
23s	+ 4·H ₂	→ <i>para</i> -xileno + <i>orto</i> -xileno	+ dímero de Imidazol	-88,66	22,99
24	+ 4·H ₂	→ <i>para</i> -xileno + <i>meta</i> -xileno	+ dímero de Imidazol	-96,45	15,20
25	+ 4·H ₂	→ 2· <i>para</i> -xileno	+ dímero de Imidazol	-103,98	7,67

Desta forma, nota-se que ambas propriedades dependem majoritariamente da posição de ligação dos grupos aromáticos inferiores, onde compostos mais estáveis e menos tensionados são os compostos em que este anel está ligado em posições *orto*. Como já era esperado, valores obtidos para as reações isodésmicas considerando o dímero de imidazol-2-ilideno causaram uma estabilização extra para os produtos, e, conseqüentemente uma energia de tensão mais elevada para os ciclofanos, devido à adicional estabilização fornecida por 2·(imidazol-2-ilideno)→dímero de imidazol.

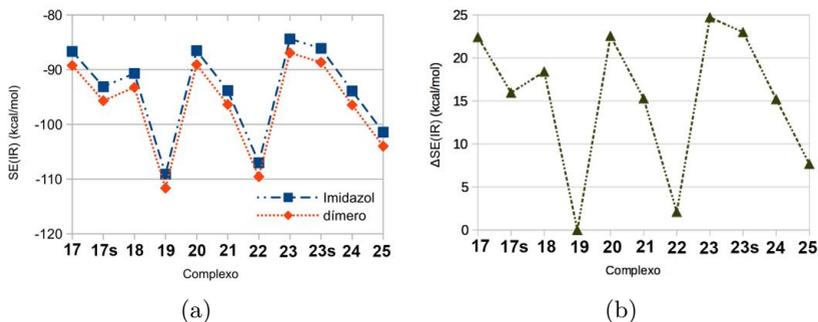


Figura 17 – Reações isodésmicas para os complexos **17-25**. (a) Valores das energias das tensões nas pontes etilênicas, SE (IR) ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$); (b) Valores relativos ao composto menos tensionado, **19** ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

2 Análise da Interação Metal-Ligante

Os resultados da análise de decomposição da energia, EDA-NOCV, são apresentados na Tabela 7, na qual as espécies {ciclofanos} e $\{\text{RuCl}\}^+$ foram estudadas como fragmentos interagentes. A energia de interação total, ΔE^{int} , entre o ciclofano e o centro $\{\text{RuCl}\}^+$ relativa ao complexo **17** está apresentada na Figura 18. Os valores de ΔE^{int} mostraram-se bastante estabilizantes, com valores extremos de $-327,9$ e $-362,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para os complexos **24** e **20**, respectivamente. Em relação ao complexo **17**, Figura 18, o complexo **20** mostrou-se o mais estabilizado energeticamente em $-14,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, enquanto que o complexo **24** está $20,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ menos estabilizante. É possível notar, analisando as Figuras 15 e 18 que não há uma relação clara entre a energia eletrônica total dos complexos **17** a **25** e suas respectivas energias de interação, ΔE^{int} . No entanto, certas tendências são verificadas: os compostos com os maiores valores de energia eletrônica relativos ao complexo **17**, por exemplo os complexos **19** ($35,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), **21** ($24,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) e **24** ($26,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), também foram os compostos que apresentaram valores de ΔE^{int} menos estabilizantes, $14,1$, $18,5$ e $20,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 7 – Valores de EDA-NOCV (kcal·mol⁻¹) para a interação entre os fragmentos {RuCl}⁺ ↔ {ciclofano} para os complexos **17-25**.

	17	17s	18	19	20	21
ΔE^{int}	-348,3	-351,7	-344,2	-334,2	-362,6	-329,9
ΔE^{disp}	-11,6	-16,6	-16,3	-15,5	-12,2	-13,2
ΔE^{Pauli}	734,3	497,4	463,9	631,6	612,5	581,9
ΔE^{ele}	-442,3	-368,8	-358,9	-381,3	-407,0	-362,6
	41,3%	44,3%	45,3%	40,1%	42,3%	40,4%
ΔE^{orb}	-628,7	-463,8	-432,9	-569,0	-555,9	-536,0
	58,7%	55,7%	54,7%	59,9%	57,7%	59,7%
ΔE_1^{orb}	-233,2	-218,5	-196,6	-212,8	-241,1	-188,2
ΔE_2^{orb}	-211,4	-101,6	-92,2	-190,1	-118,8	-164,3
ΔE_3^{orb}	-50,9	-35,3	-37,5	-39,7	-58,9	-48,7
ΔE_4^{orb}	-20,1	-26,7	-27,0	-19,5	-34,5	-32,5
ΔE_5^{orb}	-18,4	-18,8	-13,2	-13,7	-14,6	-15,1
ΔE_6^{orb}	-13,7	-10,7	-12,3	-11,7	-10,3	-12,0
ΔE_7^{orb}	-10,4	-8,7	-11,4	-11,3	-10,1	-10,3
ΔE_8^{orb}	-10,0	-6,6	-7,1	-9,9	-8,8	-9,4
ΔE_9^{orb}	-8,9	-3,7	-4,1	-8,1	-8,5	-8,8
ΔE_{10}^{orb}	-7,2	-3,1	-3,7	-7,9	-8,0	-6,7
ΔE_{11}^{orb}	-6,6	-2,8	-2,8	-7,5	-7,9	-5,7
ΔE_{res}^{orb}	-37,9	-27,1	-24,8	-36,8	-34,3	-34,2
q_1	0,477	0,725	0,639	0,482	0,596	0,483
q_2	0,523	0,275	0,361	0,518	0,405	0,517
	22	23	23s	24	25	
ΔE^{int}	-342,2	-336,2	-332,9	-327,9	-337,2	
ΔE^{disp}	-14,8	-12,8	-14,5	-13,9	-15,8	
ΔE^{Pauli}	547,2	650,9	707,1	705,6	527,4	
ΔE^{ele}	-347,9	-412,8	-423,3	-410,8	-342,1	
	39,8%	42,4%	41,3%	40,3%	40,3%	
ΔE^{orb}	-526,7	-561,4	-602,2	-608,7	-506,7	
	60,2%	57,6%	58,7%	59,7%	59,7%	
ΔE_1^{orb}	-195,2	-217,7	-229,5	-218,9	-208,7	
ΔE_2^{orb}	-147,1	-161,2	-193,6	-209,4	-114,1	
ΔE_3^{orb}	-59,2	-50,8	-46,0	-51,3	-50,5	
ΔE_4^{orb}	-30,1	-18,6	-24,7	-22,4	-35,9	
ΔE_5^{orb}	-13,3	-15,4	-11,6	-11,5	-13,7	
ΔE_6^{orb}	-10,7	-12,6	-11,0	-11,4	-9,7	
ΔE_7^{orb}	-9,1	-11,8	-10,6	-11,3	-9,1	
ΔE_8^{orb}	-8,3	-10,8	-10,5	-11,0	-8,9	
ΔE_9^{orb}	-6,7	-8,9	-9,5	-9,5	-8,4	
ΔE_{10}^{orb}	-5,7	-8,5	-9,2	-8,4	-6,8	
ΔE_{11}^{orb}	-5,1	-6,5	-8,2	-6,6	-6,1	
ΔE_{res}^{orb}	-36,2	-38,6	-37,9	-37,0	-34,8	
q_1^a	0,557	0,516	0,510	0,489	0,599	
q_2	0,443	0,484	0,490	0,512	0,402	

^a Cargas dos fragmentos {RuCl}⁺, q_1 e {ciclofano}, q_2 , obtidas através da análise de carga de Hirshfeld.^{135,136}

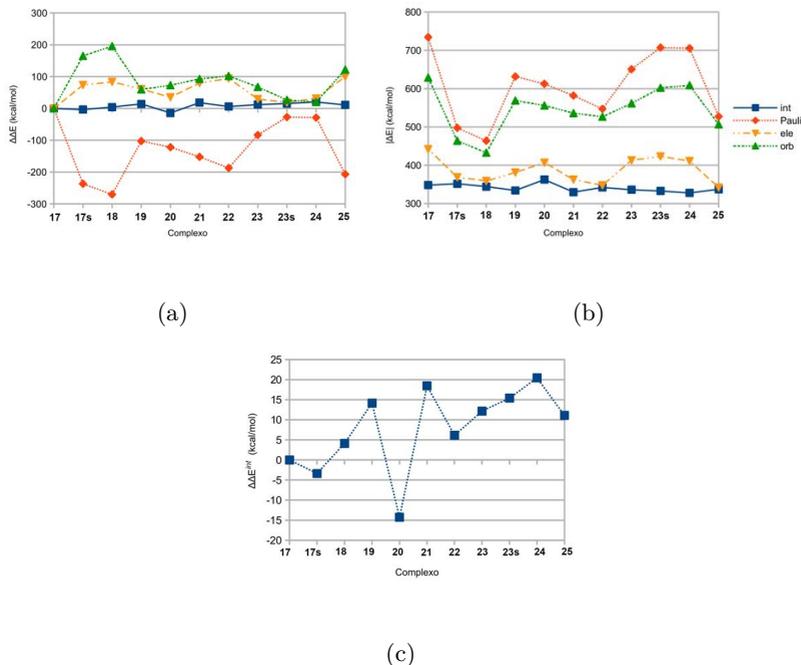


Figura 18 – Valores de EDA-NOCV (a) relativos ao complexo **17**; (b) valores absolutos e (c) energias de interação, ΔE^{int} , relativas ao complexo **17** obtidas através da análise de EDA-NOCV.

Os valores de EDA-NOCV relativos ao complexo **17** e as magnitudes de cada termo energético são apresentados na Figura 18. O termo orbital, ΔE^{orb} , é o que mais contribui para a estabilização da interação $\{\text{ciclofano}\} \leftrightarrow \{\text{RuCl}\}^+$ em todos os compostos, com os extremos variando entre 54,7% e 58,7% ($-432,9$ e $-628,7$ kcal·mol⁻¹) para os complexos **17** e **18**. Essa diferença de 196 kcal·mol⁻¹ ocorre devido as diferentes distâncias entre o centro metálico e os átomos de carbono da unidade aromática do ciclofano, que é muito menor para o complexo **17** que para o complexo **18**, fazendo com que a sobreposição orbital seja muito mais efetiva para o complexo **17**. Por outro lado, o termo ΔE^{ele} , com extremos variando entre 41,3% ($-342,1$ kcal·mol⁻¹) a 45,3% ($-442,3$ kcal·mol⁻¹) de estabilização total da interação para os complexos **25**

e **17**, demonstra que a interação eletrostática entre os diferentes fragmentos também é relevante para a estabilização energética. É possível observar na Figura 18 que o termo de repulsão ΔE^{Pauli} segue exatamente a mesma tendência do termo orbital, ΔE^{orb} . Os maiores valores de ΔE^{Pauli} foram observados para os complexos **17** (734,3 kcal·mol⁻¹), **23s** (707,1 kcal·mol⁻¹) e **24** (705,6 kcal·mol⁻¹), enquanto que os menores valores foram para os complexos **17s** (497,4 kcal·mol⁻¹) e **18** (463,9 kcal·mol⁻¹). Ambos os complexos **17s** e **18** apresentam uma coordenação η^2 com a porção aromática, fazendo com que o anel aromático fique mais distante do centro metálico, o que conseqüentemente causa uma menor repulsão de Pauli e uma menor interação orbital entre os fragmentos.

Para a síntese de **17**, Baker⁹ realizou tanto a redução do respectivo sal de imidazólio, quanto a reação do complexo de prata ligado a dois ciclofanos com pontes de NHCs com RuCl₂(PPh₃)₃. Porém, em todos os casos os ciclofanos possuíam pontes etilênicas nas posições *orto-orto* (detalhes da síntese são encontrados no trabalho original de Baker).⁹ Devido ao fato do complexo **20** ter apresentado uma energia eletrônica aproximadamente igual ao rutenofano reportado por Baker,⁹ e a energia de interação entre os fragmentos ser a mais estabilizante dentre os complexos estudados, sugere-se que este composto também possua uma elevada estabilidade termodinâmica. Assim, acredita-se que a síntese do rutenofano com as pontes etilênicas nas posições *meta-orto* resulte em um complexo tão estável quanto o complexo *orto-orto*, **17**.⁹

Os principais canais de deformação, que mostram a reorganização da densidade eletrônica com a formação da ligação entre os fragmentos {ciclofano} e {RuCl}⁺, (regiões com coloração vermelha e azul denotam a redução e aumento da densidade eletrônica, respectivamente) para o composto **17** são apresentados na Figura 19. É possível observar que os canais $\Delta\rho_1$ e $\Delta\rho_2$, que contribuem com $\Delta E_1^{orb} = -233,2$ e $\Delta E_2^{orb} = -211,4$ kcal·mol⁻¹ representam uma doação σ dos átomos de carbeno do ciclofano para o centro metálico. A quantidade de carga

transferida entre os fragmentos nas interações orbitais 1 e 2, Δq_1 e Δq_2 , é 1,894 e 1,991e, respectivamente. A terceira contribuição mais significativa para a estabilização do termo ΔE^{orb} para o composto **17** é uma retrodoação *d* metal-ligante, com $\Delta E_3^{orb} = -50,9$ kcal·mol⁻¹, e uma transferência de carga Δq_3 de 0,797e. Como pode ser observado na Figura 19, as contribuições ΔE_4^{orb} a ΔE_6^{orb} também são referentes às retrodoações metal-ligante. As contribuições ΔE_7^{orb} a ΔE_{11}^{orb} possuem a mesma característica dos canais de deformação de densidade ΔE_4^{orb} a ΔE_6^{orb} , porém com uma menor contribuição energética para a estabilização da interação entre os fragmentos. Os canais de deformação de densidade $\Delta \rho_1$, $\Delta \rho_2$ e $\Delta \rho_3$, suas respectivas energias ΔE_1^{orb} , ΔE_2^{orb} e ΔE_3^{orb} , e estimativa da transferência de carga, Δq_i para os complexos **17-25** são apresentados na Figura S3. Para todos os complexos, **17-25**, o mesmo comportamento para os canais são observados. $\Delta \rho_1$ e $\Delta \rho_2$ representam em todos os casos doações σ dos átomos de carbeno do ligante para o átomo de rutênio e $\Delta \rho_3$ indica uma retrodoação *d* do metal para a unidade aromática do ciclofano.

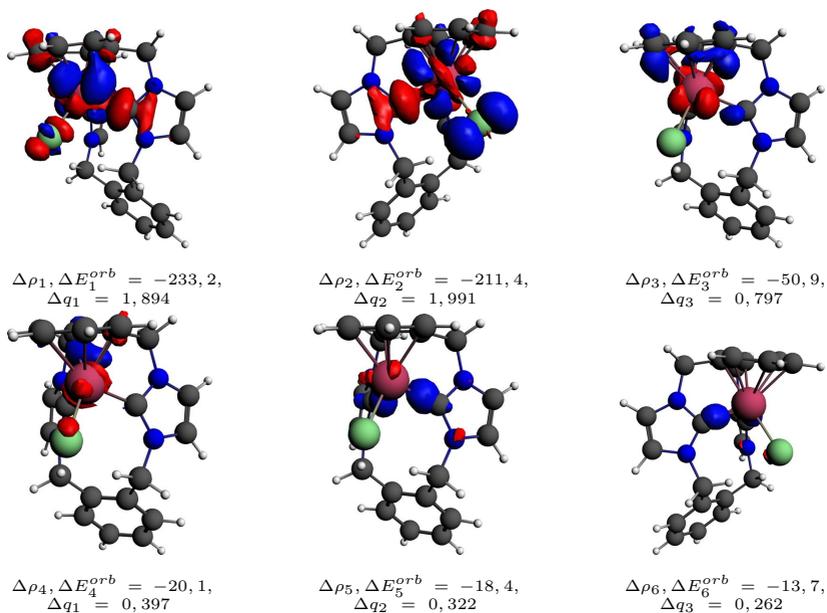


Figura 19 – Canais de deformação de densidade, $\Delta\rho_i$, descrevendo a interação entre os fragmentos {ciclofano}- $\{\text{RuCl}\}^+$ para o complexo **17**, com suas energias orbitais correspondentes, ΔE_i^{orb} , em kcal·mol⁻¹, e a estimativa da transferência de carga, Δq_i em a.u. Os valores de corte foram 0,003.

10 Conclusões

Foi possível observar que o composto de Baker,⁹ em que os anéis aromáticos estão ligados às pontes de NHC nas posições *orto-orto*, é o composto energeticamente mais estável entre os isômeros estudados. As tensões nas pontes etilênicas dos ciclofanos, estudadas através das reações isodésmicas, demonstraram que os ciclofanos são altamente tensionados para adotar a geometria do complexo. Essa tensão faz com que a energia relativa destes complexos com relação aos fragmentos separados seja desestabilizante, e variou, para os ciclofanos com as geometrias dos complexos **17-25**, entre -86,93 e -111,65 kcal·mol⁻¹. Complexos contendo ciclofanos com tensões maiores apresentaram a tendência de uma geometria distorcida e assimétrica, C_1 , enquanto que os complexos com ciclofanos que possuíam uma menor tensão entre as pontes metilênicas apresentaram uma geometria mais simétrica, C_s .

As energias de interação entre os fragmentos {ciclofano}- $\{RuCl\}^+$ mostraram-se altamente estabilizantes, sendo que a maior contribuição para a estabilização em todos os complexos ocorre devido à grande estabilização orbital. A estabilização eletrostática entre os fragmentos também é significativa, porém possui uma contribuição menor. Os diferentes isômeros influenciam bastante na natureza da interação, onde a diferença energética entre a maior e menor estabilização orbital e eletrostática variou aproximadamente 100 e 196 kcal·mol⁻¹, respectivamente. A repulsão de Pauli verificou-se estar diretamente relacionada com o termo orbital, apresentando elevados valores em complexos que possuem pequenas distâncias de ligação metal-areno, e baixos valores para os complexos que possuem coordenação η^2 com a unidade aromática. As duas maiores contribuições para a estabilização orbital correspondem a doações σ do átomo de carbeno para o rutênio, seguidas por contribuições menos energéticas de retrodoações metal-ligante.

Referências

- [1] Kuhn, K. M.; Bourg, J.-B.; Chung, C. K.; Virgil, S. C.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5313–20.
- [2] Perfetto, A.; Costabile, C.; Longo, P.; Grisi, F. *Organometallics* **2014**, *33*, 2747–2759.
- [3] Leitgeb, A.; Abbas, M.; Fischer, R. C.; Poater, A.; Cavallo, L.; Slugovc, C. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 1640.
- [4] Urbina-Blanco, C. A.; Leitgeb, A.; Slugovc, C.; Bantreil, X.; Clavier, H.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P. *Chemistry* **2011**, *17*, 5045–53.
- [5] Clavier, H.; Urbina-Blanco, C. A.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2009**, *28*, 2848–2854.
- [6] Azua, A.; Sanz, S.; Peris, E. *Organometallics* **2010**, *29*, 3661–3664.
- [7] Gonzalez-Galvez, D.; Lara, P.; Rivada-Wheelaghan, O.; Conejero, S.; Chaudret, B.; Philippot, K.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 99.
- [8] Cheng, Y.; Sun, J.-F.; Yang, H.-L.; Xu, H.-J.; Li, Y.-Z.; Chen, X.-T.; Xue, Z.-L. *Organometallics* **2009**, *28*, 819–823.
- [9] Baker, M. V.; Brown, D. H.; Haque, R. A.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Dalton Trans.* **2010**, 70–72.
- [10] Guix, F. X.; Uribealago, I.; Coma, M.; Muñoz, F. J. *Prog. Neurobiol.* **2005**, *76*, 126–52.
- [11] Monti, J. M.; Jantos, H. *Life Sci.* **2004**, *75*, 2027–34.
- [12] Muller, B.; Kleshyov, A.; Alencar, J.; Vanin, A.; Stoclet, J.-C. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2002**, *962*, 131–139.

- [13] da Silva-Santos, J. E.; Assreuy, J. *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **1999**, *290*, 380–387.
- [14] Engel, T.; Hehre, W. *Quantum Chemistry & Spectroscopy*; Pearson Education, Inc, 2013.
- [15] Atkins, P.; de Paula, J. In *Physical Chemistry*, 8th ed.; and Company, W. F., Ed.; 2006.
- [16] McQuarrie, D. A. *Quantum Chemistry*; University Science Books, 2007.
- [17] Cramer, C. *Essentials of Computational Chemistry - Theories and Models*; John Wiley & Sons Ltd, 2004; p 541.
- [18] Atkins, P.; Friedman, R. *Molecular Quantum Mechanics*, 4th ed.; Oxford University Press Inc.: New York, 2005; p 588.
- [19] Chemistry, C.; Modeling, M. *Computational Chemistry and Molecular Modeling*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008; pp 37–52.
- [20] Young, D. C. *Computational Chemistry - A practical guide for applying techniques to real-world problems*; John Wiley & Sons, Inc, 2001.
- [21] Lewars, E. G. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, 2nd ed.; Springer: New York, 2011; p 600.
- [22] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed.; John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- [23] Davidson, E. R.; Feller, D. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 681–696.
- [24] Schuchardt, K. L.; Didier, B. T.; Elsethagen, T.; Sun, L.; Gurumoorhi, V.; Chase, J.; Li, J.; Windus, T. L. *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 1045–1052.

- [25] Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–305.
- [26] Grimme, S. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 211–228.
- [27] Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [28] Mittelbach, F.; Goossens, M. *The L^AT_EX companion - Tools and Techniques for Computer Typesetting*, 2nd ed.; 2007.
- [29] Rayleigh, *Nature* **1905**, *72*, 54–55.
- [30] Rayleigh, *Nature* **1905**, *72*, 243–244.
- [31] Jeans, J. H. *Nature* **1905**, *72*, 293–294.
- [32] Klein, M. J. *Arch. Hist. Exact Sci.* **1961**, *1*, 459–479.
- [33] Planck, M. *Ann. Phys.* **1900**, *306*, 69–122.
- [34] Einstein, A. *Ann. Phys.* **1905**, *322*, 132–148.
- [35] Agostini, P.; Petite, G. *Contemp. Phys.* **1988**, *29*, 57–77.
- [36] Lotspeich, J. F. *IEEE Spectr.* **1968**, *5*, 45–52.
- [37] Davisson, C.; Germer, L. H. *Phys. Rev.* **1927**, *30*, 705–740.
- [38] Jacobson, J.; Björk, G.; Chuang, I.; Yamamoto, Y. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 4835–4838.
- [39] Rutherford, E. *Philos. Mag. Ser. 6* **1911**, *21*, 669–688.
- [40] Born, M. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1934**, *143*, 410–437.
- [41] Rode, B. M.; Hofer, T. S.; Kugler, M. D. *The Basics of Theoretical and Computational Chemistry*; 2007.

- [42] Filatov, M.; Cremer, D. *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 2295–2302.
- [43] Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69–89.
- [44] Roothaan, C. C. J. *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 1445.
- [45] Hall, G. G. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1951**, *205*, 541–552.
- [46] Saunders, V.; van Lenthe, J. *Mol. Phys.* **1983**, *48*, 923–954.
- [47] Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S. D.; Butscher, W. *Mol. Phys.* **1978**, *35*, 771–791.
- [48] Buenker, R. J.; Phillips, R. A. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1985**, *123*, 291–300.
- [49] Siegbahn, P. E. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *109*, 417–423.
- [50] Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*, 233–266.
- [51] Lengsfeld, B. H. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 478–480.
- [52] Roothaan, C. C. J.; Detrich, J.; Hopper, D. G. *Int. J. Quantum Chem.* **1979**, *16*, 93–101.
- [53] Monkhorst, H. J. *Int. J. Quantum Chem.* **1977**, *12*, 421–432.
- [54] Jeziorski, B.; Monkhorst, H. J. *Phys. Rev. A* **1981**, *24*, 1668–1681.
- [55] Stanton, J.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 7029–7039.
- [56] Geertsens, J.; Rittby, M.; Bartlett, R. J. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *164*, 57–62.
- [57] Rittby, M.; Bartlett, R. J. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3033–3036.
- [58] Möller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
- [59] Cremer, D. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 509–530.

- [60] Kurita, N.; Ivanov, P. M. *J. Mol. Struct.* **2000**, *554*, 183–190.
- [61] Raghavachari, K.; Pople, J. A.; Replogie, E. S.; Head-Gordon, M. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5579.
- [62] Solà, M.; Mestres, J.; Carbó, R.; Duran, M. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 636.
- [63] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- [64] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [65] Sholl, D. S.; Steckel, J. *Density Functional Theory: a practical introduction*; 2009.
- [66] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8554.
- [67] Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 7374.
- [68] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [69] Jurečka, P.; Černý, J.; Hobza, P.; Salahub, D. R. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 555–569.
- [70] Bauschlicher, C. W.; Partridge, H. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 533–540.
- [71] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [72] Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249.
- [73] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [74] Handy, N. C.; Cohen, A. J. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 403–412.
- [75] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [76] Gill, P. M.; Johnson, B. G.; Pople, J. A.; Frisch, M. J. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *197*, 499–505.

- [77] Baker, J.; Pulay, P. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1184–1191.
- [78] Perdew, J. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [79] Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [80] Van Voorhis, T.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 400.
- [81] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.
- [82] Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454–464.
- [83] Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [84] Cohen, A. J.; Handy, N. C. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 607–615.
- [85] Pietro, W. J.; Hehre, W. J. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 241–251.
- [86] Ahlrichs, R.; May, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 943–945.
- [87] Pantazis, D. a.; Chen, X. Y.; Landis, C. R.; Neese, F. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 908–919.
- [88] Pyykko, P. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563–594.
- [89] Douglas, M.; Kroll, N. M. *Ann. Phys. (N. Y).* **1974**, *82*, 89–155.
- [90] Hess, B. A. *Phys. Rev. A* **1985**, *32*, 756–763.
- [91] Hess, B. A. *Phys. Rev. A* **1986**, *33*, 3742–3748.
- [92] Chang, C.; Pelissier, M.; Durand, P. *Phys. Scr.* **2006**, *34*, 394–404.
- [93] Faas, S.; Snijders, J.; van Lenthe, J.; van Lenthe, E.; Baerends, E. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 632–640.
- [94] Nichols, P.; Govind, N.; Bylaska, E. J.; De Jong, W. a. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 491–499.
- [95] Dyal, K. G. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2118.

- [96] Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [97] Dion, M.; Rydberg, H.; Schröder, E.; Langreth, D. C.; Lundqvist, B. I. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 246401–1.
- [98] Lee, K.; Murray, E. D.; Kong, L.; Lundqvist, B. I.; Langreth, D. C. *Phys. Rev. B* **2010**, 081101.
- [99] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157–167.
- [100] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [101] Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463–1473.
- [102] von Lilienfeld, O.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Sebastiani, D. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*.
- [103] Sun, Y. Y.; Kim, Y.-H.; Lee, K.; Zhang, S. B. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 154102.
- [104] Johnson, E. R.; Mackie, I. D.; DiLabio, G. A. *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, *22*, 1127–1135.
- [105] Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.
- [106] Gillespie, R. J.; Popelier, P. L. A. *Chemical Bonding and Molecular Geometry: From Lewis to Electron Densities*; Oxford University Press Inc., 2001.
- [107] Hopffgarten, M. V.; Frenking, G. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 43–62.
- [108] Lewis, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762–785.
- [109] Frenking, G.; Bickelhaupt, M. *Chemical Bond - The EDA Perspective of Chemical Bonding*; 2014; Chapter 4.

- [110] Mitoraj, M. P.; Michalak, A.; Ziegler, T. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962–975.
- [111] Mitoraj, M. P.; Michalak, A. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 578–582.
- [112] Sizova, O. V.; Skripnikov, L. V.; Sokolov, A. Y. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2008**, *870*, 1–9.
- [113] Glendening, E. D.; Landis, C. R.; Weinhold, F. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 1–42.
- [114] Nazari, F. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2006**, *760*, 29–37.
- [115] Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236–1244.
- [116] Kitaura, K.; Morokuma, K. *Int. J. Quantum Chem.* **1976**, *10*, 325–340.
- [117] Ziegler, T.; Rauk, A. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1755–1759.
- [118] Ziegler, T.; Rauk, a. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1–10.
- [119] Mo, Y.; Gao, J.; Peyerimhoff, S. D. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5530.
- [120] Khaliullin, R. Z.; Cobar, E. A.; Lochan, R. C.; Bell, A. T.; Head-Gordon, M. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 8753–8765.
- [121] Glendening, E. D. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 11936–11940.
- [122] Jeziorski, B.; Moszynski, R.; Szalewicz, K.; Jeziors, B.; Robert, I. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1187–1930.
- [123] Su, P.; Li, H. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 014102.
- [124] Su, P.; Jiang, Z.; Chen, Z.; Wu, W. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 2531–2542.
- [125] Mitoraj, M.; Michalak, A. *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 347–355.

- [126] Michalak, A.; Mitoraj, M.; Ziegler, T. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1933–1939.
- [127] Mitoraj, M.; Michalak, A. *Organometallics* **2007**, *26*, 6576–6580.
- [128] Mitoraj, M.; Michalak, A. *J. Mol. Model.* **2008**, *14*, 681–687.
- [129] Jug, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7800–7805.
- [130] Jug, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6581–6586.
- [131] Matta, C. F.; Boyd, R. J. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
- [132] Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.
- [133] Dapprich, S.; Frenking, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352–9362.
- [134] Frenking, G.; Fröhlich, N. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717–774.
- [135] Hirshfeld, F. L. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129–138.
- [136] Nalewajski, R. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1710–1721.
- [137] Wiberg, K. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096.
- [138] van Lenthe, E.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6505.
- [139] Neese, F. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [140] Van Lenthe, E.; Baerends, E. J. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1142–1156.
- [141] te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. a.; Snijders, J. G.; Ziegler, T.; Velde, G. T. E.; Guerra, C. F.; Gisbergen, S. J. a. V. a. N. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967.

- [142] Fonseca Guerra, C.; Snijders, J. G.; Te Velde, G.; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Accounts Theory, Comput. Model. (Theoretica Chim. Acta)* **1998**, *99*, 391–403.
- [143] Weinhold, F.; Landis, C. R. *Chem. Educ. Res. Pract.* **2001**, *2*, 91.
- [144] Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [145] Schmidt, M. W. et al. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347–1363.
- [146] Andriani, K. F.; Caramori, G. F.; Doro, F. G.; Parreira, R. L. T. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 8792–804.
- [147] Caramori, G. F.; Frenking, G. *Organometallics* **2007**, *26*, 5815–5825.
- [148] Caramori, G. F.; Kunitz, A. G.; Andriani, K. F.; Doro, F. G.; Frenking, G.; Tfouni, E. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7327–39.
- [149] Caramori, G. F.; Garcia, L. C.; Andrada, D. M.; Frenking, G. *Organometallics* **2014**, *33*, 2301–2312.
- [150] Caramori, G. F.; Garcia, L. C.; Andrada, D. M.; Frenking, G. *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 14710–14719.
- [151] Ulloa, C. O.; Ponce-Vargas, M.; de Mattos Piccoli, R.; Caramori, G. F.; Frenking, G.; Muñoz Castro, A. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 7803–7811.
- [152] Low, S. Y. *Mol. Aspects Med.* **2005**, *26*, 97–138.
- [153] Calabrese, V.; Mancuso, C.; Calvani, M.; Rizzarelli, E.; Butterfield, D. A.; Stella, A. M. G. *Nat. Rev. Neurosci.* **2007**, *8*, 766–75.
- [154] Culotta, E.; Koshland, D. *Science* **1992**, *258*, 1862–1865.
- [155] Rosselli, M. *Hum. Reprod. Update* **1998**, *4*, 3–24.

- [156] Fukumura, D.; Kashiwagi, S.; Jain, R. K. *Nat. Rev. Cancer* **2006**, *6*, 521–534.
- [157] Wink, D. A.; Hines, H. B.; Cheng, R. Y. S.; Switzer, C. H.; Flores-Santana, W.; Vitek, M. P.; Ridnour, L. A.; Colton, C. A. *J. Leukoc. Biol.* **2011**, *89*, 873–91.
- [158] Pavanelli, W. R.; Nogueira Silva, J. J. *Open Nitric Oxide J.* **2010**, *2*, 1–6.
- [159] Tripathi, P.; Tripathi, P.; Kashyap, L.; Singh, V. *FEMS Immunol. Med. Microbiol.* **2007**, *51*, 443–52.
- [160] Kharitonov, S. A.; Wells, A. U.; O'Connor, B. J.; Cole, P. J.; Hansell, D. M.; Logan-Sinclair, R. B.; Barnes, P. J. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* **1995**, *151*, 1889–93.
- [161] Gabbay, E.; Walters, E. H.; Orsida, B.; Whitford, H.; Ward, C.; Kotsimbos, T. C.; Snell, G. I.; Williams, T. J. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* **2000**, *162*, 2182–7.
- [162] Holán, V.; Krulová, M.; Zajicová, A.; Pindjácová, J. *Mol. Immunol.* **2002**, *38*, 989–995.
- [163] Miller, M. J.; Grisham, M. B. *Mediators Inflamm.* **1995**, *4*, 387–96.
- [164] Lejeune, P.; Lagadec, P.; Onier, N.; Pinard, P.; Ohshima, H.; Jeannin, J. F. *J. Immunol.* **1994**, *152*, 5077–5083.
- [165] de Lima, R.; Silva, B.; da Silva, R.; Bendhack, L. *Molecules* **2014**, *19*, 9628–9654.
- [166] Hall, C. N.; Garthwaite, J. *Nitric Oxide* **2009**, *21*, 92–103.
- [167] Speelman, A. L.; Lehnert, N. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 12283–12287.
- [168] Tfouni, E.; Doro, F. G.; Figueiredo, L. E.; Pereira, J. C. M.; Metzker, G.; Franco, D. W. *Curr. Med. Chem.* **2010**, *17*, 3643–3657.

- [169] Allardyce, C. S.; Dyson, P. J. *Platin. Met. Rev.* **2001**, *45*, 62–69.
- [170] Fricker, S. P.; Slade, E.; Powell, N. a.; Vaughan, O. J.; Henderson, G. R.; Murrer, B. a.; Megson, I. L.; Bisland, S. K.; Flitney, F. W. *Br. J. Pharmacol.* **1997**, *122*, 1441–1449.
- [171] Meyer, T. J.; Godwin, J. B. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 471–474.
- [172] Callahan, R. W.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 574–581.
- [173] Kim, C.; Novozhilova, I.; Goodman, M. S.; Bagley, K. A.; Coppens, P. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5791–5795.
- [174] Kawano, M.; Ishikawa, A.; Morioka, Y.; Tomizawa, H.; Miki, E.-i.; Ohashi, Y. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2000**, 2425–2431.
- [175] Works, C. F.; Ford, P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7592–7593.
- [176] Morioka, Y.; Ishikawa, A.; Tomizawa, H.; Miki, E.-i. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2000**, 781–786.
- [177] Fomitchev, D. V.; Novozhilova, I.; Coppens, P. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6813–6820.
- [178] Rose, M. J.; Mascharak, P. K. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2008**, *12*, 238–44.
- [179] Toledo, J. C.; Lopes, L. G. d. F.; Alves, A. A.; Pereira da Silva, L.; Franco, D. W. *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *89*, 267–271.
- [180] Bezerra, C. W. B.; da Silva, S. a. C.; Gambardella, M. T. P.; Santos, R. H. A.; Plicas, L. M. A.; Tfouni, E.; Franco, D. W. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5660–5667.
- [181] Borges, S. d. S. S.; Davanzo, C. U.; Castellano, E. E.; Z-Schpector, J.; Silva, S. a. C.; Franco, D. W. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2670–2677.
- [182] Enemark, J.; Feltham, R. *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 339–406.

- [183] Phukan, A. K.; Guha, A. K.; Sarmah, S.; Dewhurst, R. D. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 11032–11039.
- [184] Nelson, D. J.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723–53.
- [185] Jacobsen, H.; Correa, A.; Poater, A.; Costabile, C.; Cavallo, L. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687–703.
- [186] Altun, Z.; Bleda, E. A.; Trindle, C.; Wang, J. *Int. J. Quantum Chem.* **2014**, *114*, 675–687.
- [187] Jacobsen, H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6068–6078.
- [188] Schoeller, W. W.; Eisner, D. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2585–2589.
- [189] Martin, D.; Baceiredo, A.; Gornitzka, H.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44*, 1700–1703.
- [190] Cheng, Y.; Xu, H.-J.; Sun, J.-F.; Li, Y.-Z.; Chen, X.-T.; Xue, Z.-L. *Dalton Trans.* **2009**, 7132–40.
- [191] Moss, G. P.; Smith, P. A. S.; Tavernier, D. *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1307–1375.
- [192] Boekelheide, V. *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 65–70.
- [193] Cram, D. J.; Cram, J. M. *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 204–213.
- [194] Gleiter, R.; Hopf, H. *Modern Cyclophane Chemistry*; Verlag GmbH, WILEY-VCH: Weinheim, 2004.
- [195] Pellegrin, M. *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas la Belgique* **1899**, *18*, 457–465.
- [196] Brown, C. J.; Farthing, A. C. *Nature* **1949**, *164*, 915–916.
- [197] Farthing, A. C. *J. Chem. Soc.* **1953**, *647*, 3261–3264.
- [198] Baker, M. V.; Bosnich, M. J.; Brown, D. H.; Byrne, L. T.; Hessler, V. J.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Williams, C. C. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7640–7652.

- [199] Garrison, J. C.; Simons, R. S.; Talley, J. M.; Wesdemiotis, C.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *Organometallics* **2001**, *20*, 1276–1278.
- [200] Bisson, A. P.; Lynch, V. M.; Monahan, M.-K. C.; Anslyn, E. V. *Angew. Chemie, Int. Ed. English* **1997**, *36*, 2340–2342.
- [201] Koga, T.; Yasutake, M.; Shinmyozu, T. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1419–1422.
- [202] Misumi, S.; Otsubo, T. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 251–256.
- [203] Iwama, A.; Toyoda, T.; Yoshida, M.; Otsubo, T.; Sakata, Y.; Misumi, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2988–2994.
- [204] Baker, M. V.; Brown, D. H.; Heath, C. H.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Williams, C. C. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9340–9352.
- [205] Ghasemabadi, P. G.; Yao, T.; Bodwell, G. J. *Chem. Soc. Rev.* **2015**,
- [206] Moores, A.; Defieber, C.; Mezailles, N.; Maignot, N.; Ricard, L.; Le Floch, P. *New J. Chem.* **2003**, 994.
- [207] Cram, D. J.; Day, A. C. *J. Org. Chem.* **1966**, 1227–1232.
- [208] Morisaki, Y.; Chujo, Y. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 346–364.
- [209] Morisaki, Y.; Chujo, Y. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45*, 6430–6437.
- [210] Pye, P. J.; Rossen, K.; Reamer, R. A.; Tsou, N. N.; Volante, R. P.; Reider, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6207–6208.
- [211] Rozenberg, V.; Kharitonov, V.; Antonov, D.; Sergeeva, E.; Aleshkin, A.; Ikonnikov, N.; Orlova, S.; Belokon', Y. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1994**, *33*, 91–92.
- [212] J. Jones, C. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 289.

- [213] Lahann, J.; Höcker, H.; Langer, R. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2001**, *40*, 726–728.
- [214] Popova, E.; Antonov, D.; Sergeeva, E.; Vorontsov, E.; Stash, A.; Rozenberg, V.; Hopf, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1733–1737.
- [215] Lara, K. O.; Godoy-Alcántar, C.; Rivera, I. L.; Eliseev, A. V.; Yatsimirsky, A. K. *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, *14*, 453–462.
- [216] Caramori, G. F.; Galembeck, S. E. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1705–1712.
- [217] Poater, J.; Bofill, J. M.; Alemany, P. *Evolution (N. Y.)*. **2006**, 2005–2007.
- [218] Muñoz Castro, A. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *517*, 113–115.
- [219] Pelloni, S.; Lazzeretti, P.; Zanasi, R. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 3110–3123.
- [220] Janzen, E. G.; Kotake, Y.; Diederich, F. N.; Sanford, E. M. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5421–5422.
- [221] Gerson, F.; Heckendorn, R.; Mckel, R.; Vgtle, F. *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1923–1932.
- [222] Longone, D. T.; Glans, J. H. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1988**, *26*, 405–417.
- [223] Wudl, F.; Allendoerfer, R. D.; Demirgian, J.; Robbins, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3160–3162.
- [224] Kovac, B.; Mohraz, M.; Heilbronner, E.; Boekelheide, V.; Hopf, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4314–4324.
- [225] Brogaard, R. Y.; Boguslavskiy, A. E.; Schalk, O.; Enright, G. D.; Hopf, H.; Raev, V. a.; Jones, P. G.; Thomsen, D. L.; Sølting, T. I.; Stolow, A. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17*, 3922–3931.
- [226] Heilbronner, E.; Yang, Z.-z. *Structure*; 1983; pp 1–55.

- [227] Caramori, G. F.; Galembek, S. E. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 11784–11800.
- [228] Lavallee, R. J.; Kutal, C. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *562*, 97–104.
- [229] Laganis, E. D.; Voegeli, R. H.; Swann, T.; Finke, R. G.; Hopf, H.; Boekelheide, V. *Organometallics* **1982**, *31*, 175–184.
- [230] Satou, T.; Takehara, K.; Hirakida, M.; Sakamoto, Y.; Take-mura, H.; Miura, H.; Tomonou, M.; Shinmyozu, T. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *577*, 58–68.
- [231] Laganis, E.; Finke, R.; Boekelheide, V. Multilayered transition metal complexes of cyclophanes. 1980.
- [232] Finke, R. G.; Voegeli, R. H.; Laganis, E. D.; Boekelheide, V. *Organometallics* **1983**, *2*, 347–350.
- [233] Rohrbach, W.; Boekelheide, V. *J. Org. Chem.* **1983**, *17*, 3673–3678.
- [234] Richard H. Voegeli, Hee Chol Kang, Richard G. Finke,; Boeke-lheide, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7010–7016.
- [235] Gale, P. A.; García-Garrido, S. E.; Garric, J. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 151–190.
- [236] Wiberg, K. B. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1986**, *25*, 312–322.
- [237] Caramori, G. F.; Galembek, S. E.; Laali, K. K. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3242–3250.

ANEXO A – Dados adicionais de suporte: Nitrosilo complexos de Rutênio contendo Carbenos (N,P)-heterocíclicos funcionalizados com Piridina

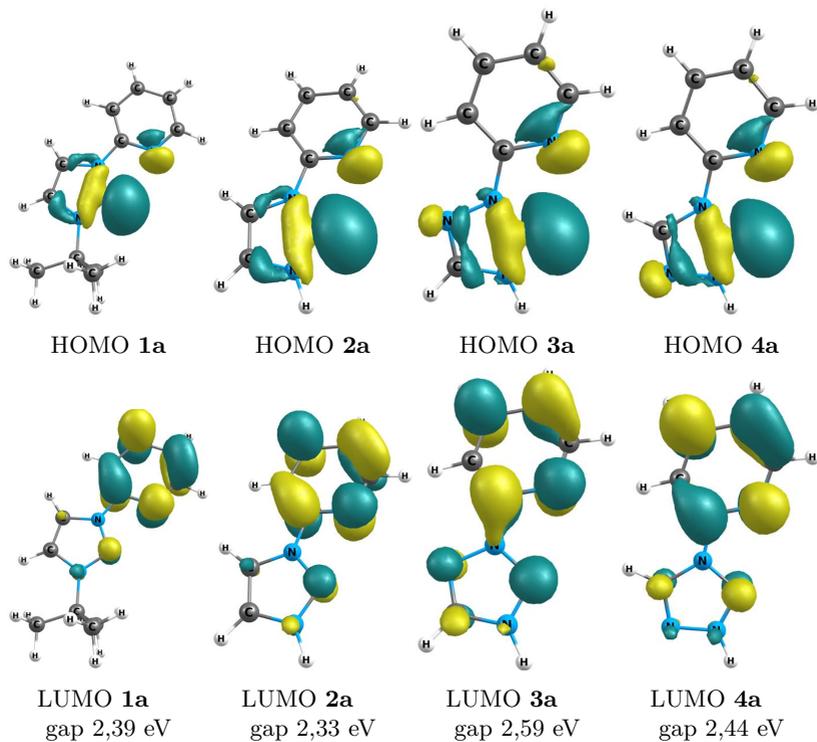


Figura S1 – Orbitais de fronteiras dos complexos 1a-16c.

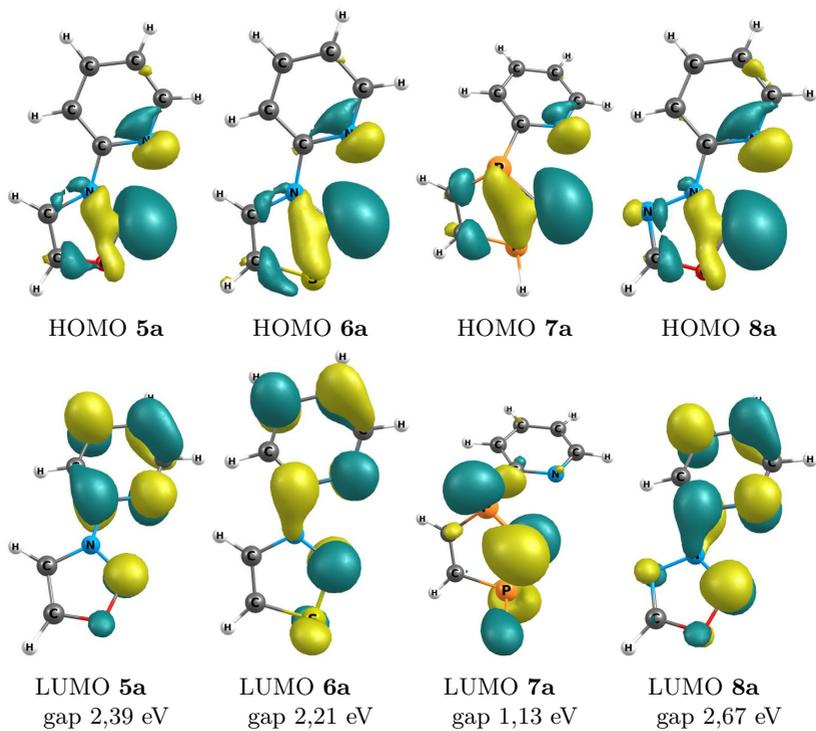


Figura S1 – Orbitais de fronteiras dos complexos **1a-16c**.

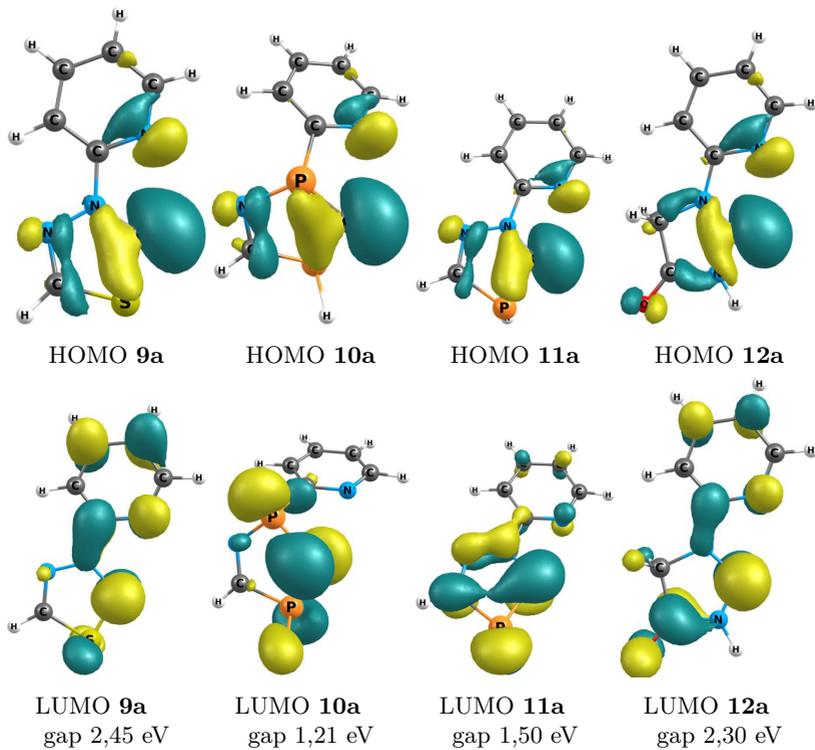


Figura S1 – Orbitais de fronteiras dos complexos 1a-16c.

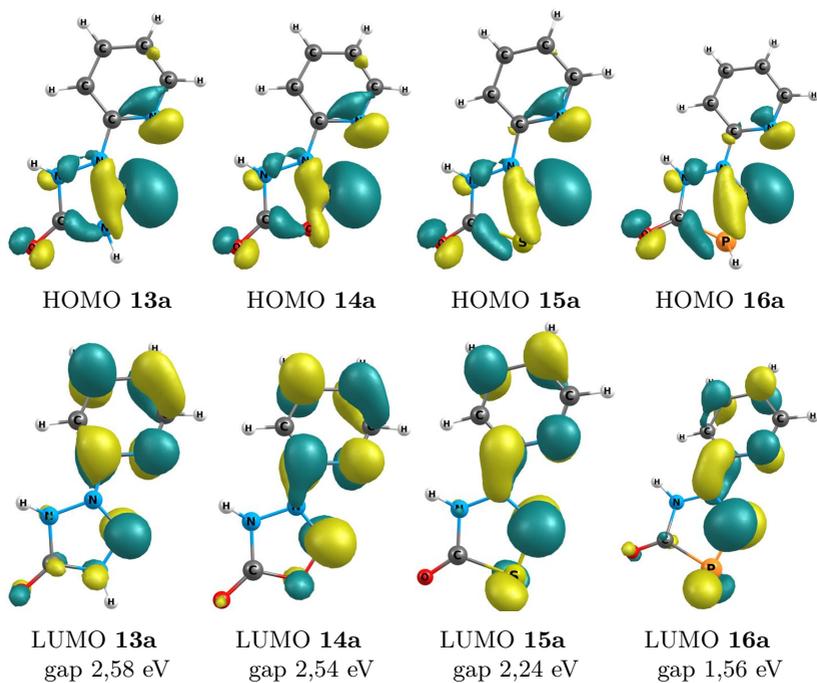


Figura S1 – Orbitais de fronteiras dos complexos **1a-16c**.

Tabela S1 – Parâmetros geométricos das estruturas otimizadas dos complexos **1a-16c** empregando-se BP86-D3/Def2-TZVP como nível de teoria.

Comp.	distâncias (Å)				ângulos de ligação (°)		
	N1-O1	Ru-N1	Ru-N2	Ru-C1	O1-N1-Ru	N1-Ru-N2	N1-Ru-C1
1a	1,159	1,733	2,151	2,035	173,9	178,6	104,0
1b	1,163	1,746	2,121	2,080	176,2	94,8	93,9
1c	1,160	1,756	2,086	2,140	177,1	93,9	171,4
2a	1,162	1,732	2,164	1,986	177,1	172,0	95,8
2b	1,161	1,748	2,132	1,988	178,7	95,5	97,2
2c	1,162	1,777	2,101	2,033	171,5	96,4	172,2
3a	1,161	1,732	2,175	1,983	177,4	172,5	96,2
3b	1,160	1,750	2,147	1,990	178,2	95,3	97,2
3c	1,162	1,775	2,115	2,035	172,3	96,2	172,4
4a	1,160	1,733	2,170	1,984	178,4	173,1	96,6
4b	1,160	1,750	2,140	1,993	178,5	95,6	97,1
4c	1,162	1,776	2,105	2,037	171,9	96,3	172,4
5a	1,155	1,738	2,163	1,960	177,7	172,0	95,7
5b	1,160	1,750	2,145	1,996	177,9	95,9	96,9
5c	1,163	1,773	2,110	2,048	170,8	94,2	170,2
6a	1,158	1,737	2,150	1,973	178,3	172,8	96,2
6b	1,160	1,751	2,123	1,986	178,4	96,4	97,0
6c	1,163	1,777	2,090	2,038	170,5	95,6	171,8
7a	1,155	1,740	2,180	1,972	174,2	174,1	95,8
7b	1,158	1,760	2,181	1,974	171,4	88,1	95,8
7c	1,160	1,796	2,144	2,013	164,3	92,3	166,5
8a	1,155	1,738	2,176	1,958	177,9	172,4	96,2
8b	1,159	1,751	2,160	1,998	177,5	95,4	97,1
8c	1,162	1,770	2,124	2,051	171,6	94,1	170,2
9a	1,157	1,737	2,158	1,972	178,0	173,0	96,2
9b	1,159	1,752	2,135	1,986	177,9	96,0	97,0
9c	1,162	1,775	2,102	2,040	171,4	95,7	172,2
10a	1,154	1,741	2,181	1,970	173,9	173,9	96,3
10b	1,156	1,763	2,189	1,966	171,6	88,1	96,8
10c	1,161	1,800	2,153	2,001	163,2	92,0	164,6
11a	1,157	1,739	2,151	1,955	178,4	173,1	95,8
11b	1,159	1,752	2,127	1,978	176,4	97,3	98,1
11c	1,164	1,784	2,100	2,020	166,9	94,7	169,3
12a	1,159	1,737	2,153	1,963	177,6	172,8	96,0
12b	1,160	1,750	2,129	1,983	176,6	95,5	97,3
12c	1,162	1,778	2,103	2,034	172,2	96,1	172,5
13a	1,159	1,735	2,165	1,975	177,8	172,9	95,2
13b	1,160	1,751	2,142	1,989	176,5	94,8	96,8
13c	1,161	1,775	2,110	2,039	172,4	96,2	172,7
14a	1,153	1,740	2,166	1,953	177,9	172,4	95,7
14b	1,160	1,751	2,155	1,997	175,4	94,2	96,9
14c	1,162	1,771	2,117	2,054	171,5	94,0	170,7
15a	1,156	1,739	2,152	1,970	178,4	173,3	96,2
15b	1,159	1,753	2,131	1,988	177,1	95,9	96,6
15c	1,162	1,776	2,095	2,045	171,1	95,6	172,3
16a	1,157	1,739	2,149	1,961	178,4	173,1	96,0
16b	1,161	1,750	2,125	1,983	176,1	95,7	97,3
16c	1,163	1,784	2,091	2,028	168,6	94,9	171,6

Tabela S2 – Índice de ligação de Widberg e cargas naturais dos complexos **1a-16c** com BP86-D3/Def2-TZVP como nível de teoria.

Comp	Índice de ligação de Widberg				Cargas naturais					
	N1-O1	N1-Ru	Ru-C1	Ru-N2	N1	O1	N1O1	Ru	N2	C1
1a	1,882	1,399	0,614	0,353	0,335	-0,142	0,193	0,407	-0,379	0,373
1b	1,866	1,318	0,544	0,363	0,297	-0,159	0,138	0,375	-0,359	0,351
1c	1,899	1,323	0,496	0,404	0,318	-0,142	0,176	0,413	-0,342	0,328
2a	1,867	1,403	0,665	0,346	0,330	-0,153	0,177	0,426	-0,378	0,347
2b	1,878	1,302	0,605	0,357	0,300	-0,148	0,152	0,392	-0,360	0,350
2c	1,885	1,264	0,554	0,405	0,280	-0,151	0,129	0,397	-0,338	0,342
3a	1,875	1,396	0,669	0,345	0,334	-0,147	0,187	0,422	-0,377	0,335
3b	1,884	1,297	0,594	0,350	0,302	-0,143	0,159	0,386	-0,361	0,343
3c	1,888	1,267	0,546	0,395	0,284	-0,147	0,137	0,390	-0,338	0,339
4a	1,882	1,393	0,665	0,342	0,337	-0,140	0,196	0,417	-0,375	0,335
4b	1,885	1,296	0,592	0,347	0,302	-0,142	0,160	0,382	-0,360	0,337
4c	1,888	1,264	0,543	0,399	0,284	-0,147	0,137	0,389	-0,338	0,333
5a	1,910	1,367	0,729	0,349	0,350	-0,120	0,230	0,413	-0,376	0,479
5b	1,887	1,291	0,616	0,337	0,303	-0,141	0,162	0,370	-0,364	0,481
5c	1,879	1,264	0,554	0,389	0,285	-0,153	0,132	0,380	-0,343	0,480
6a	1,896	1,370	0,704	0,352	0,345	-0,129	0,215	0,428	-0,374	-0,025
6b	1,888	1,286	0,613	0,354	0,307	-0,141	0,167	0,390	-0,399	-0,036
6c	1,884	1,263	0,552	0,406	0,282	-0,152	0,130	0,396	-0,399	-0,044
7a	1,914	1,345	0,762	0,346	0,362	-0,119	0,243	0,432	-0,393	-0,751
7b	1,907	1,238	0,774	0,333	0,311	-0,126	0,185	0,401	-0,382	-0,663
7c	1,907	1,213	0,649	0,369	0,285	-0,140	0,145	0,384	-0,363	-0,788
8a	1,915	1,362	0,731	0,347	0,352	-0,116	0,237	0,410	-0,375	0,457
8b	1,892	1,286	0,606	0,330	0,304	-0,136	0,168	0,365	-0,364	0,462
8c	1,884	1,268	0,546	0,380	0,289	-0,147	0,142	0,375	-0,344	0,464
9a	1,900	1,366	0,703	0,352	0,347	-0,126	0,221	0,426	-0,374	-0,034
9b	1,893	1,280	0,604	0,350	0,308	-0,136	0,172	0,387	-0,361	-0,034
9c	1,888	1,267	0,542	0,398	0,285	-0,147	0,138	0,391	-0,337	-0,043
10a	1,922	1,338	0,765	0,348	0,365	-0,113	0,252	0,428	-0,392	-0,777
10b	1,919	1,226	0,804	0,328	0,311	-0,115	0,196	0,399	-0,383	-0,683
10c	1,907	1,200	0,670	0,360	0,278	-0,137	0,141	0,381	-0,366	-0,792
11a	1,902	1,352	0,776	0,358	0,348	-0,125	0,223	0,434	-0,376	-0,059
11b	1,894	1,280	0,625	0,359	0,310	-0,134	0,177	0,396	-0,362	-0,054
11c	1,881	1,243	0,573	0,404	0,263	-0,153	0,109	0,391	-0,338	-0,047
12a	1,889	1,371	0,732	0,357	0,336	-0,135	0,200	0,424	-0,384	0,413
12b	1,886	1,291	0,609	0,360	0,302	-0,140	0,162	0,391	-0,369	0,428
12c	1,889	1,256	0,553	0,399	0,277	-0,146	0,131	0,387	-0,346	0,430
13a	1,890	1,379	0,697	0,349	0,338	-0,134	0,204	0,418	-0,380	0,377
13b	1,885	1,291	0,596	0,347	0,301	-0,141	0,161	0,384	-0,366	0,391
13c	1,891	1,262	0,542	0,393	0,284	-0,144	0,140	0,386	-0,343	0,388
14a	1,927	1,349	0,754	0,349	0,355	-0,105	0,250	0,407	-0,377	0,489
14b	1,886	1,287	0,608	0,327	0,300	-0,139	0,160	0,370	-0,369	0,500
14c	1,885	1,262	0,545	0,381	0,287	-0,146	0,141	0,373	-0,347	0,501
15a	1,910	1,356	0,716	0,353	0,350	-0,118	0,232	0,422	-0,375	-0,005
15b	1,892	1,277	0,599	0,346	0,307	-0,135	0,171	0,384	-0,363	-0,008
15c	1,889	1,262	0,539	0,400	0,284	-0,145	0,139	0,389	-0,339	-0,014
16a	1,904	1,352	0,759	0,357	0,347	-0,122	0,225	0,428	-0,373	-0,054
16b	1,881	1,288	0,608	0,352	0,302	-0,142	0,160	0,394	-0,361	-0,053
16c	1,883	1,244	0,564	0,408	0,267	-0,152	0,115	0,390	-0,336	-0,046

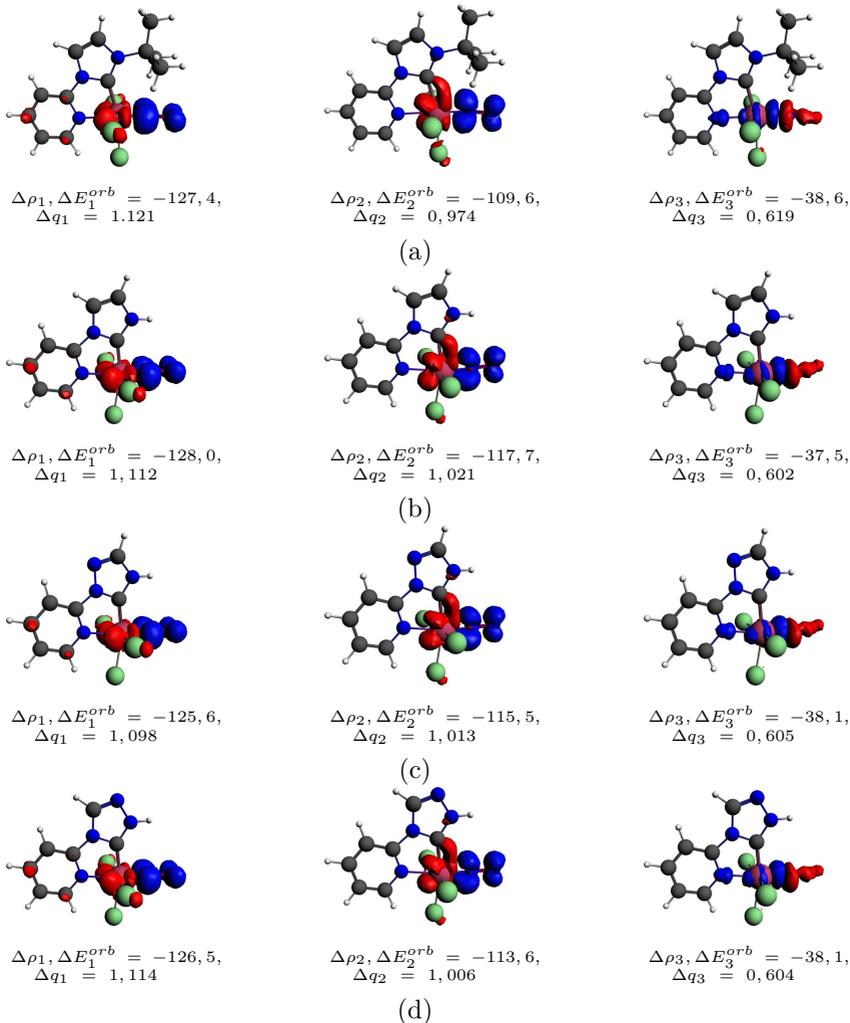


Figura S2 – Principais contornos de deformação da densidade, $\Delta\rho_i$, descrevendo a interação entre Ru-NO⁺ para os complexos (a) **1a**, (b) **2a**, (c) **3a**, (d) **4a**, (e) **5a**, (f) **6a**, (g) **7a**, (h) **8a**, (i) **9a**, (j) **10a**, (k) **11a**, (l) **12a**, (m) **13a**, (n) **14a**, (o) **15a** e (p) **16a**.

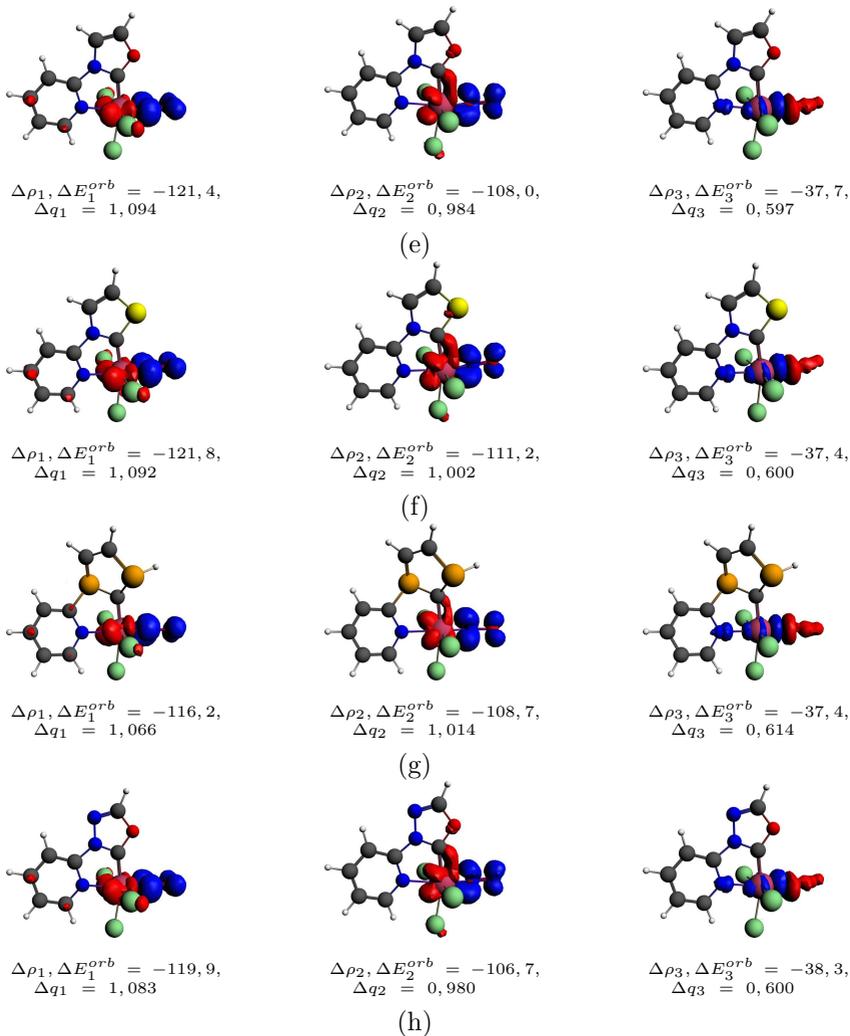


Figura S2 – Principais contornos de deformação da densidade, $\Delta\rho_i$, descrevendo a interação entre Ru-NO⁺ para os complexos (a) 1a, (b) 2a, (c) 3a, (d) 4a, (e) 5a, (f) 6a, (g) 7a, (h) 8a, (i) 9a, (j) 10a, (k) 11a, (l) 12a, (m) 13a, (n) 14a, (o) 15a e (p) 16a.

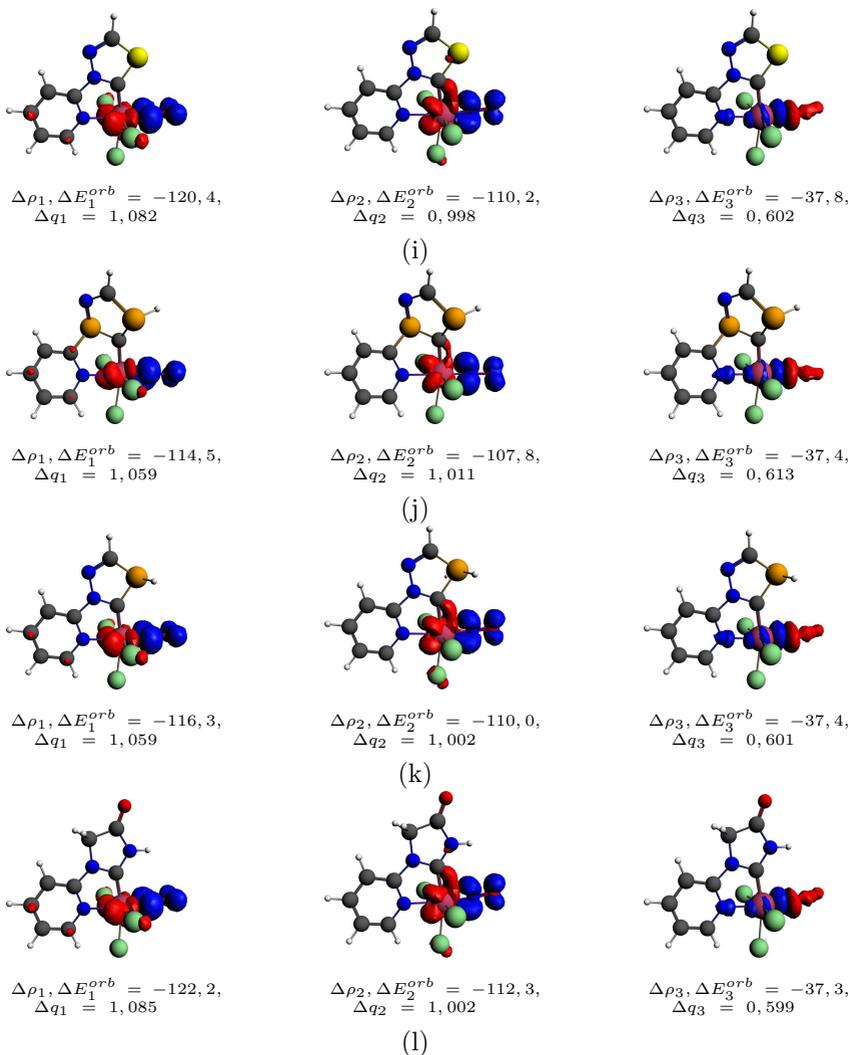


Figura S2 – Principais contornos de deformação da densidade, $\Delta\rho_i$, descrevendo a interação entre Ru-NO⁺ para os complexos (a) **1a**, (b) **2a**, (c) **3a**, (d) **4a**, (e) **5a**, (f) **6a**, (g) **7a**, (h) **8a**, (i) **9a**, (j) **10a**, (k) **11a**, (l) **12a**, (m) **13a**, (n) **14a**, (o) **15a** e (p) **16a**.

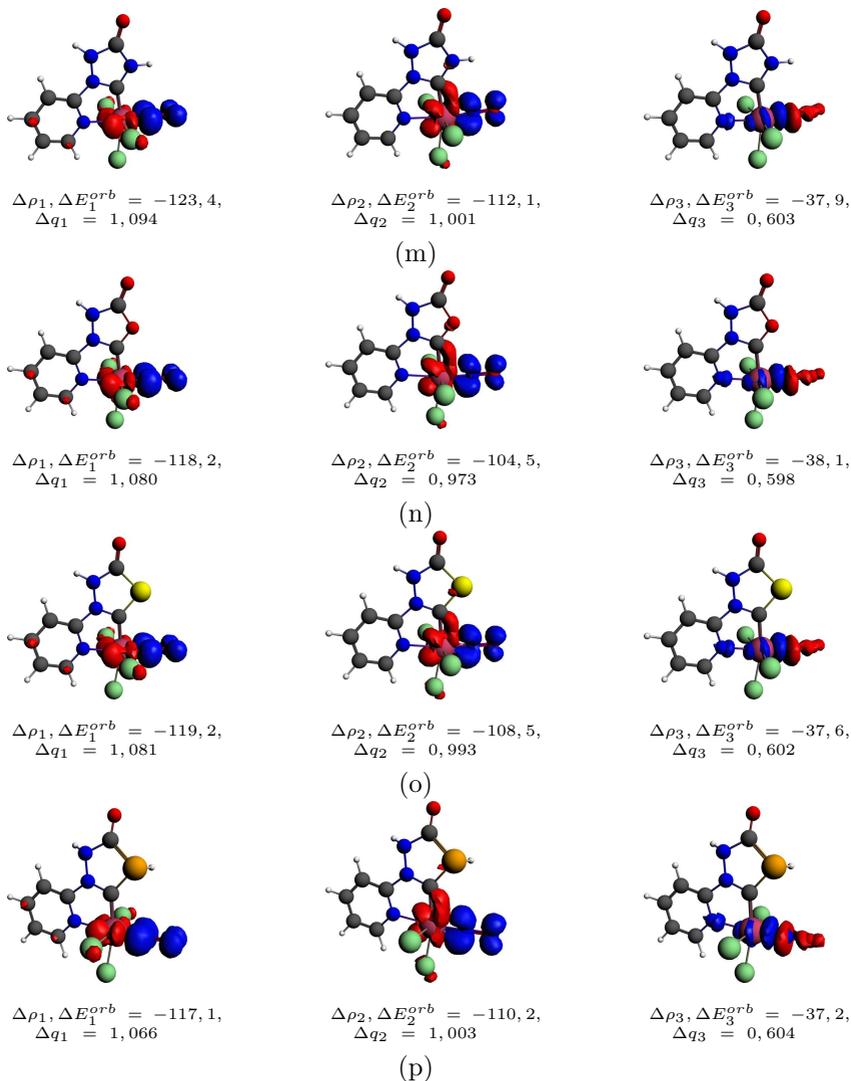


Figura S2 – Principais contornos de deformação da densidade, $\Delta\rho_i$, descrevendo a interação entre Ru-NO⁺ para os complexos (a) 1a, (b) 2a, (c) 3a, (d) 4a, (e) 5a, (f) 6a, (g) 7a, (h) 8a, (i) 9a, (j) 10a, (k) 11a, (l) 12a, (m) 13a, (n) 14a, (o) 15a e (p) 16a.

ANEXO B – Dados adicionais
de suporte: Rute-
nofanos contendo
pontes de Carbenos
N-heterocíclicos

Tabela S3 – Cargas naturais para os complexos **1-9** calculados com BP86-D3/Def2-TZVP como nível de teoria.

Complexo	Cargas Naturais									
	Ru	Cl	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
1	0,179	-0,413	0,384	0,384	-0,206	-0,206	-0,190	-0,190	-0,061	-0,061
1s	0,362	-0,350	0,383	0,372	-0,211	-0,178	-0,173	-0,208	-0,111	-0,110
2	0,353	-0,397	0,345	0,345	-0,189	-0,189	-0,194	-0,194	-0,100	-0,100
3	0,196	-0,424	0,353	0,353	-0,189	-0,188	-0,184	-0,184	-0,059	-0,059
4	0,165	-0,382	0,348	0,348	-0,133	-0,257	-0,257	-0,021	-0,021	-0,218
5	0,203	-0,397	0,321	0,326	-0,147	-0,215	-0,220	-0,031	-0,037	-0,210
6	0,218	-0,406	0,324	0,335	-0,192	-0,163	-0,049	-0,192	-0,197	-0,060
7	0,161	-0,374	0,339	0,339	-0,178	-0,179	-0,069	-0,069	-0,193	-0,194
7s	0,157	-0,370	0,334	0,335	-0,174	-0,173	-0,071	-0,072	-0,195	-0,194
8	0,192	-0,372	0,310	0,337	-0,232	-0,123	-0,031	-0,119	-0,231	-0,137
9	0,230	-0,371	0,319	0,310	-0,124	-0,229	-0,114	-0,028	-0,136	-0,235

Tabela S4 – Índice de ligação de Wiberg para os complexos **1-9** calculados com BP86-D3/Def2-TZVP como nível de teoria.

Complexo	Índice de ligação de Wiberg								
	Ru-Cl	Ru-C1	Ru-C2	Ru-C3	Ru-C4	Ru-C5	Ru-C6	Ru-C7	Ru-C8
1	0,551	0,736	0,736	0,217	0,217	0,198	0,198	0,401	0,401
1s	0,712	0,924	0,933	0,057	0,065	0,039	0,048	0,330	0,354
2	0,664	0,913	0,913	0,066	0,066	0,053	0,053	0,327	0,327
3	0,571	0,671	0,671	0,256	0,256	0,247	0,247	0,386	0,387
4	0,575	0,678	0,678	0,262	0,262	0,262	0,346	0,346	0,299
5	0,576	0,630	0,607	0,289	0,305	0,285	0,327	0,371	0,322
6	0,572	0,589	0,645	0,286	0,282	0,307	0,375	0,313	0,347
7	0,580	0,649	0,649	0,307	0,306	0,306	0,306	0,305	0,305
7s	0,591	0,649	0,649	0,306	0,306	0,305	0,305	0,304	0,305
8	0,576	0,631	0,613	0,292	0,342	0,363	0,320	0,283	0,310
9	0,590	0,566	0,604	0,348	0,315	0,335	0,380	0,319	0,281

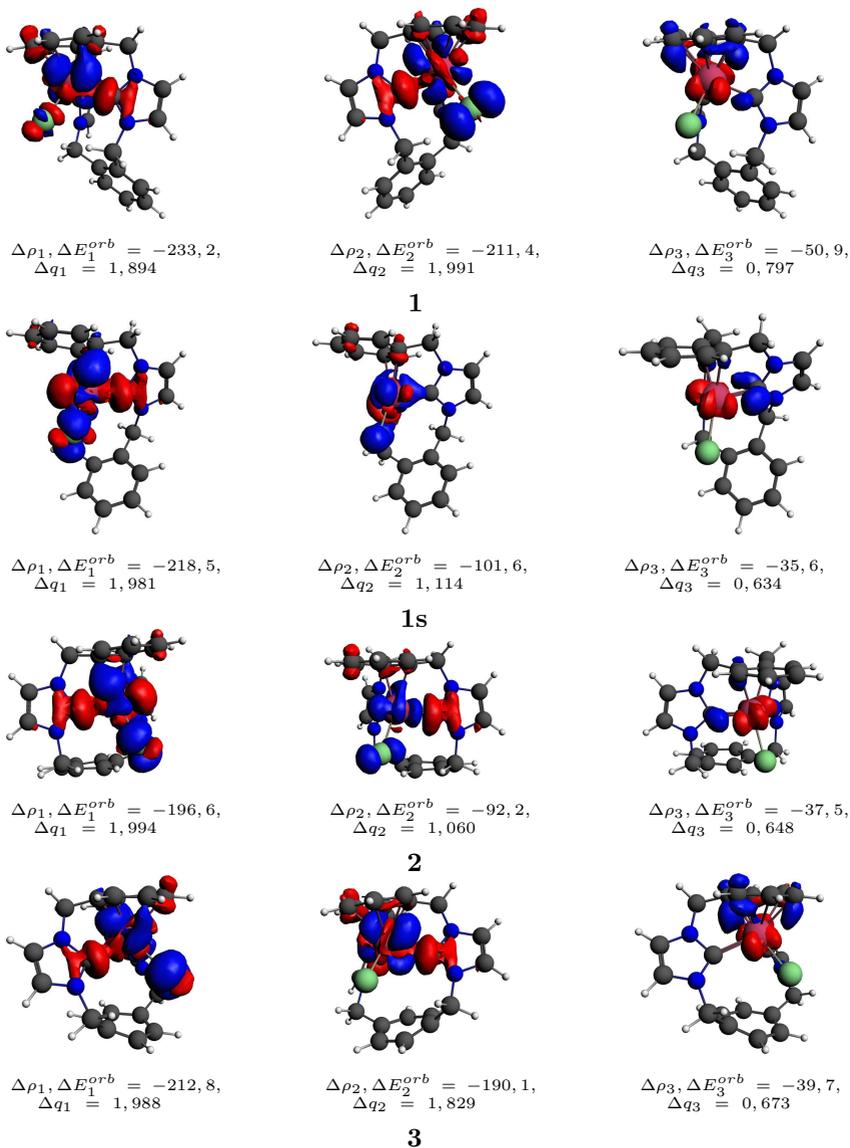
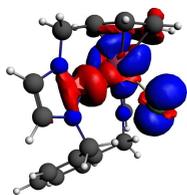
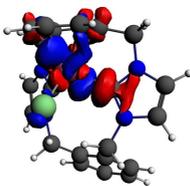


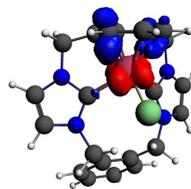
Figura S3 – Contornos de deformação da densidade, $\Delta\rho_i$, descrevendo a interação entre os fragmentos {ciclofano}- $\{\text{RuCl}\}^+$, com as energias dos orbitais correspondentes, ΔE_i^{orb} , em $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, e a estimativa para transferência de carga, Δq_i , em $a.u.$ Os valores de corte utilizados foram 0,003.



$$\Delta\rho_1, \Delta E_1^{orb} = -241, 1, \\ \Delta q_1 = 1, 982$$

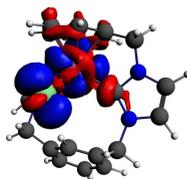


$$\Delta\rho_2, \Delta E_2^{orb} = -118, 8, \\ \Delta q_2 = 1, 214$$

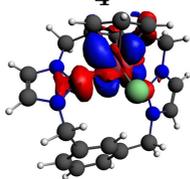


$$\Delta\rho_3, \Delta E_3^{orb} = -58, 9, \\ \Delta q_3 = 0, 831$$

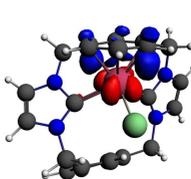
4



$$\Delta\rho_1, \Delta E_1^{orb} = -188, 2, \\ \Delta q_1 = 1, 982$$

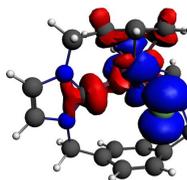


$$\Delta\rho_2, \Delta E_2^{orb} = -164, 3, \\ \Delta q_2 = 1, 582$$

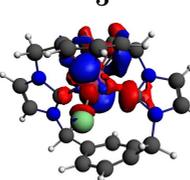


$$\Delta\rho_3, \Delta E_3^{orb} = -48, 7, \\ \Delta q_3 = 0, 786$$

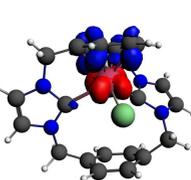
5



$$\Delta\rho_1, \Delta E_1^{orb} = -195, 2, \\ \Delta q_1 = 1, 993$$

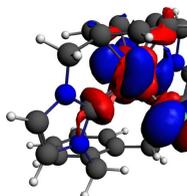


$$\Delta\rho_2, \Delta E_2^{orb} = -147, 1, \\ \Delta q_2 = 1, 442$$

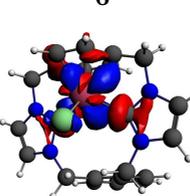


$$\Delta\rho_3, \Delta E_3^{orb} = -59, 2, \\ \Delta q_3 = 0, 838$$

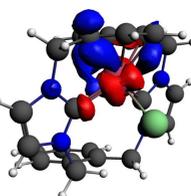
6



$$\Delta\rho_1, \Delta E_1^{orb} = -217, 7, \\ \Delta q_1 = 1, 999$$



$$\Delta\rho_2, \Delta E_2^{orb} = -161, 2, \\ \Delta q_2 = 1, 490$$



$$\Delta\rho_3, \Delta E_3^{orb} = -50, 8, \\ \Delta q_3 = 0, 772$$

7

Figura S3 – Contornos de deformação da densidade, $\Delta\rho_i$, descrevendo a interação entre os fragmentos {ciclofano}- $\{\text{RuCl}\}^+$, com as energias dos orbitais correspondentes, ΔE_i^{orb} , em $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, e a estimativa para transferência de carga, Δq_i , em *a.u.* Os valores de corte utilizados foram 0,003.

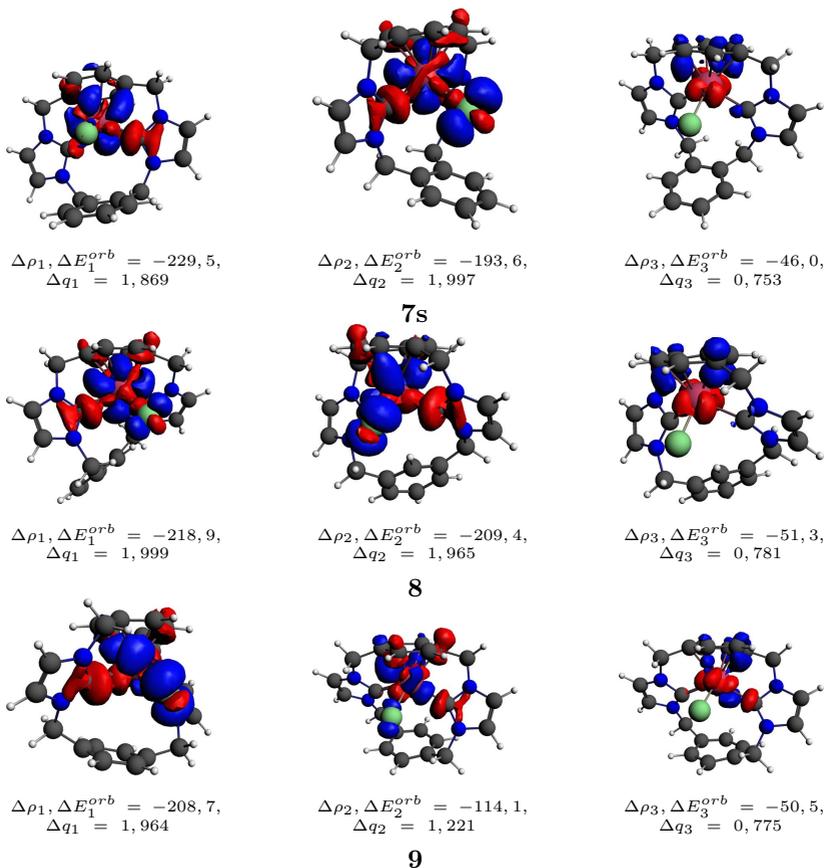


Figura S3 – Contornos de deformação da densidade, $\Delta\rho_i$, descrevendo a interação entre os fragmentos {ciclofano}- $\{\text{RuCl}\}^+$, com as energias dos orbitais correspondentes, ΔE_i^{orb} , em $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, e a estimativa para transferência de carga, Δq_i , em $a.u.$ Os valores de corte utilizados foram 0,003.