

Leone Carmo Garcia

**ESTUDO TEÓRICO SOBRE O EFEITO DE SUBSTITUINTES
NA INTERAÇÃO CÁTION- π EM RUTENOFANOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori.

Florianópolis
2013

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

Garcia, Leone Carmo

Estudo teórico sobre o efeito de substituintes na
interação cátion-pi em rutenofanos [dissertação] / Leone
Carmo Garcia ; orientador, Giovanni Finoto Caramori -
Florianópolis, SC, 2013.

144 p. ; 21cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e
Matemáticas.

Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Rutenofanos. 3. NBO. 4. QTAIM. 5.
Su-Li EDA. I. Caramori, Giovanni Finoto. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Química. III. Título.

Leone Carmo Garcia

**ESTUDO TEÓRICO SOBRE O EFEITO DE SUBSTITUINTES
NA INTERAÇÃO CÁTION- π EM RUTENOFANOS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Físico-Química e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 25 de Fevereiro de 2013.

Prof. Dr. Almir Spinelli
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori
Orientador
(UFSC)

Prof.^a Dr.^a Rosely Aparecida Peralta
(UFSC)

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado
(UFSC)

Prof. Dr. Luiz Guilherme de Carvalho Rego
(UFSC)

AGRADECIMENTOS

Ao excelente orientador, professor e amigo Giovanni Caramori, pelos conhecimentos transmitidos e total suporte para a realização deste trabalho. Sem sua imensa dedicação este trabalho dificilmente teria sido realizado.

Ao meu pai José Euripedes Garcia, à minha mãe Maria Divina Luiza Garcia, à minha irmã Lorena Carmo Garcia e à minha querida avó Maria do Carmo (*In Memoriam*), por todo apoio e dedicação. Ao grande amor da minha vida e esposa Caroline Ferreira Garcia. Ao meu sogro Gilberto Ferreira, à minha sogra Sônia Maria Ferreira, aos meus cunhados Fernando Ferreira e Adilson Osmar Milani e à minha concunhada Daiane Costa Pires pela excelente convivência.

Ao meu primo Jackson Garcia Inácio, pelo grande incentivo, suporte e indicações empregatícias.

Aos amigos Benito e Márcio pelo suporte e ajuda.

Aos meus amigos Rafael Sales, Tiago Moraes e Henrique Folster, pela amizade e companheirismo.

Aos amigos do GEEM: Daniel, Alfredo, Rafael, Caio, Franciane, David, Karla, Patrícia e Robson, por toda ajuda, convivência e momentos de distração.

À toda comunidade do software livre, por tornar possível a realização deste trabalho em sua quase totalidade sem encargos com softwares.

Ao IFSC pela compreensão e suporte para a minha formação.

À FAPESC e CNPQ pelo apoio financeiro.

À UFSC e ao departamento de química pela excelente formação.

RESUMO

Estudou-se, através de métodos de química teórica, o efeito do substituinte na interação cátion- π em rutenofanos. Para isto investigou-se a estrutura eletrônica de uma série de nove complexos de fórmula geral $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\eta^6\text{-C}_{16}\text{H}_{12}\text{R}_4)]^{2+}$: **1** ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{H}$), **2** ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{F}$), **3** ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{Cl}$), **4** ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{CN}$), **5** ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{CH}_3$), **6** ($\text{R}_1=\text{R}_4=\text{NO}_2$ e $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$), **7** ($\text{R}_1=\text{R}_4=\text{NH}_2$ e $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$), **8** ($\text{R}_1=\text{R}_4=\text{OCH}_3$ e $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$), **9** ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{H}$ e carbono *ipso* protonado). Os ciclofanos são compostos contendo anéis aromáticos conectados por pontes de cadeias carbônicas. Em especial os [2.2]paraciclofanos são compostos com características únicas, pois apresentam seus anéis incomparavelmente próximos, o que proporciona uma rica e variada química. As geometrias foram obtidas empregando-se o modelo BP86/def2-TZVP. As frequências vibracionais foram calculadas utilizando-se o nível de teoria BP86/SDD. As energias das interações cátion- π dos complexos foram decompostas empregando-se o esquema de Su-Li (nível de teoria MP2/def2-TZVP). A aromaticidade dos anéis foi avaliada empregando-se o critério HOMA. As cargas NPA, índices de Wiberg, bem como as interações atrativas entre orbitais naturais de ligação responsáveis pela interação cátion- π foram obtidos via métodos NBO e empregando-se o modelo BP86/def2-TZVP. Investigou-se a natureza da interação cátion- π mediante análise topológica da densidade eletrônica via teoria QTAIM, para isto partiu-se da densidade eletrônica obtida via modelo BP86/SDD. Observou-se que a interação cátion- π nos rutenofanos é enfraquecida e fortalecida por grupos retiradores e doadores de elétrons, respectivamente. Além disso, tal interação apresenta um grande caráter covalente em sua natureza, ao passo que a contribuição eletrostática é bastante significativa. As análises NBO revelaram que a interação cátion- π nos rutenofanos é dominada principalmente pelas retrodoações (notadamente $4d \rightarrow 2p_z$), sendo que os substituintes retiradores de elétrons tornam as mesmas mais favoráveis energeticamente. A teoria QTAIM revelou que as interações cátion- π nos rutenofanos são do tipo camada fechada e consistentes com ligações coordenadas.

Palavras-chave: Interações cátion- π , Rutenofanos, Su-Li EDA.

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1.1: Acoplamento de Wurtz do dibrometo de m-xilileno.....	1
Esquema 1.2: Acoplamento de Wurtz do dibrometo de p-xilileno.....	1

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.1:** Estruturas de alguns [2n]ciclofanos e respectivos nomes segundo a nomenclatura proposta por Cram e Steinberg.....2
- Figura 1.2:** Representação esquemática de um polímero alternando unidades de [2.2]paraciclofanos e metais de transição com valências mistas.....3
- Figura 1.3:** Representação dos rutenofanos de fórmula $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\eta^6\text{-C}_{16}\text{H}_{12}\text{R}_4)]^{2+}$ estudados neste trabalho.....6
- Figura 1.4:** Estruturas otimizadas, obtidas no nível de teoria BP86/def2-TZVP, dos rutenofanos de fórmula $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\eta^6\text{-C}_{16}\text{H}_{12}\text{R}_4)]^{2+}$ investigados neste trabalho. Nota-se a partir da Figura 1.3: 1 (R1=R2=R3=R4=H), 2 (R1=R2=R3=R4=F), 3 (R1=R2=R3=R4=Cl), 4 (R1=R2=R3=R4=CN), 5 (R1=R2=R3=R4=CH₃), 6 (R1=R4=NO₂ e R2=R3=H), 7 (R1=R4=NH₂ e R2=R3=H), 8 (R1=R4=OCH₃ e R2=R3=H), 9 (R1=R2=R3=R4=H e carbono ipso protonado).7
- Figura 1.5:** Fragmentação que pode ser usada em uma análise típica de decomposição da energia de interação entre os fragmentos (monômeros) CO e BH₃. Dentro do jargão dos métodos de decomposição, é comum referir-se ao composto como um todo como supermolécula X.....18
- Figura 1.6:** Comparação entre PNAOs e NAOs no etano. Observa-se que o PNAO de um átomo sobrepõe-se ao outro átomo.(163)25
- Figura 2.1:** Estruturas do $[\text{Ru}(\eta^6:\eta^6\text{-C}_{16}\text{H}_{16})_2]^{2+}$ obtidas via modelo BP86/def2-TZVP (a) e cristalografia de raios X (b).(185) Sobreposição das estruturas (a)(azul) e (b) (vermelha) (c).30
- Figura 2.2:** Numeração usada para compor os dados da tabela 2.1 os quais são referentes à estrutura do complexo $[\text{Ru}(\eta^6:\eta^6\text{-C}_{16}\text{H}_{16})_2]^{2+}$. Alguns átomos de hidrogênio foram omitidos para maior legibilidade. 31
- Figura 2.3:** Numeração usada na discussão dos parâmetros geométricos dos complexos do tipo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\eta^6\text{-C}_{16}\text{H}_{12}\text{R}_4)]^{2+}$ (Figuras 1.3 e 1.4) contidos na tabela 2.2.....34
- Figura 2.4:** Estrutura otimizada do [2.2]paraciclofano empregando-se o

modelo BP86/def2-TZVP como nível de teoria.....	37
Figura 2.5: Média dos diedros das pontes em função do substituinte...	39
Figura 2.6: Média dos comprimentos de ligação C-C para o anel B em função do substituinte.....	40
Figura 2.7: HOMA, EN e GEO para os anéis A e B dos compostos 1-9.	41
Figura 2.8: Ângulos diedros dos anéis A e B para os compostos 1-9. Optou-se por plotar o valor absoluto do diedro do anel B.....	42
Figura 2.9: Fragmentação do composto 1 (geometria obtida via modelo BP86/def2-TZVP) para se avaliar a performance dos funcionais de densidade na descrição da interação cátion- π , mediante análise da decomposição da energia de Su-Li. O fragmento 01 é constituído pelo cátion $\text{Ru}[(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ enquanto que o fragmento 02 é constituído pelo [2.2]paraciclofano ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}$). Δr representa a distância entre os dois fragmentos (relativa à distância de equilíbrio).....	45
Figura 2.10: Gráfico da energia de interação total (empregando-se diferentes funcionais DFT) em função da distância relativa à de equilíbrio entre os fragmentos 01 e 02, os quais estão indicados na figura 2.9. A função de base utilizada é a def2-SVP.(164) Estes dados são aqueles constantes na tabela 2.3.....	47
Figura 2.11: Gráfico representando as componentes da análise da decomposição da energia de interação entre os fragmentos 01 e 02 da figura 2.9, na distância de equilíbrio, para os diferentes funcionais testados (M06, TPSS e B3LYP) e método MP2. O termo de repulsão não foi incluso.	48
Figura 2.12: Energia de interação entre os fragmentos 01 e 02 (figura 2.9) em função da distância (relativa à de equilíbrio), com e sem correção devido ao BSSE.....	55
Figura 2.13: Contribuição percentual ($\% \Delta E^y$) de cada componente (ΔE^{ele} , ΔE^{ex} , ΔE^{disp} e ΔE^{pol}) para a atração dos fragmentos 01 e 02 do composto 1 como uma função da distância relativa à de equilíbrio (zero) (figura 2.9). Dados obtidos aplicando-se a expressão (65) aos dados da	

tabela 2.6.....56

Figura 2.14: Energia total de interação entre os fragmentos 01 e 02 (ΔE^{int}) para os compostos 1-9. Dados retirados da tabela 2.8.....58

Figura 2.15: Contribuição percentual ($\% \Delta E^y$) de cada componente (ΔE^{ele} , ΔE^{ex} , ΔE^{disp} e ΔE^{pol}) para a atração dos fragmentos 01 e 02 dos compostos 1-9. Dados obtidos aplicando-se a expressão (65) aos dados da tabela 2.8.....59

Figura 2.16: Numeração empregada nas discussões sobre cargas atômicas. Os substituintes estão representados na cor alaranjada. Por questões estéticas, optou-se por não exibir a numeração dos hidrogênios.
.....61

Figura 2.17: Numeração empregada nas discussões sobre os índices de Wiberg. R representa o substituinte em questão.....69

Figura 2.18: Numeração utilizada nas discussões sobre interações atrativas entre NBOs. Os substituintes estão representados na cor alaranjada. Observa-se também a orientação dos eixos coordenados....76

Figura 2.19: Representação gráfica dos NBOs envolvidos nas retrodoações presentes no composto 1: 4s do rutênio (a), 2p_z do carbono 2 (b) e interação entre a e b (c). 4d_{yz} do rutênio (d), 2p_z do carbono 1 (e) e interação entre d e e (f).....80

Figura 2.20: Representação gráfica dos NBOs envolvidos nas doações presentes no composto 1: 4d_{yz} do rutênio (a), C(1)-C(2)_σ (b) e interação entre a e b (c). 5s do rutênio (d), C(3)-C(4)_σ (e) e interação entre d e e (f).....81

Figura 2.21: Representação gráfica dos NBOs envolvidos em doações do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ presentes no composto 1: π entre carbonos vicinais do anel (a), π^* entre carbonos vicinais (b) e interação entre a e b (nota-se os três carbonos envolvidos) (c).....82

Figura 2.22: Representação gráfica dos NBOs do composto 7: pertencente ao carbono 4 e rutênio (a), 2p_z do carbono 2 (b) e interação entre a e b (c).....83

Figura 2.23: Exemplo de um gráfico molecular, neste caso do [2.2]paraciclofano.⁽¹⁸⁸⁾ Os átomos são representados por esferas grandes, já os pontos críticos por esferas pequenas, sendo as vermelhas os BCPs, amarelas RCPs e verde CCP. As linhas conectando os átomos representam os caminhos de ligação.....95

Figura 2.24: Numeração utilizada nas discussões sobre QTAIM. Os substituintes estão representados na cor alaranjada.....95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1: Tipos de CPs na QTAIM.....	17
Tabela 2.1: Parâmetros geométricos selecionados do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_{16}\text{H}_{16})_2]^{2+}$	31
Tabela 2.2: Parâmetros geométricos selecionados para os compostos 1-9 (dados obtidos via modelo BP86/def2-TZVP) e [2.2]paraciclofano. Padrão de substituição, Figuras 1.3 e 1.4.	35
Tabela 2.3: Energia de interação total entre os fragmentos 01 e 02 (indicados na figura 2.9) em função da distância relativa à de equilíbrio, usando diferentes funcionais DFT. Os dados foram obtidos através da análise da decomposição da energia proposta por Su-Li e empregando-se a função de base def2-SVP sem o uso de BSSE.	46
Tabela 2.4: Análise da decomposição da energia de interação entre os fragmentos 01 e 02 da figura 2.9, na distância de equilíbrio, para os diferentes funcionais testados (M06, TPSS e B3LYP) e método MP2.a	48
Tabela 2.5: Análise Su-Li EDA (kcal mol ⁻¹), na distância de equilíbrio, empregando o método MP2, para os fragmentos indicados na figura 2.9 em função da função de base. Os dados foram obtidos sem o uso de BSSE.....	50
Tabela 2.6: Análise Su-Li EDA (kcal mol ⁻¹), em função da distância relativa (Å), para o composto 1 (figura 2.9). Dados obtidos via modelo MP2/def2-TZVP sem a inclusão de BSSE.....	52
Tabela 2.7: Análise Su-Li EDA (kcal mol ⁻¹), em função da distância relativa (Å), para o composto 1 (figura 2.9). Dados obtidos via modelo MP2/def2-TZVP com a inclusão de BSSE.....	53
Tabela 2.8: Análise Su-Li EDA para os compostos 1-9. Dados obtidos empregando-se o modelo MP2/def2-TZVP sem a inclusão de correção devido ao BSSE. Dados em kcal mol ⁻¹	57
Tabela 2.9: Cargas NPA (em unidades de elétron) para os átomos selecionados dos compostos 1-9. A numeração dos átomos é aquela	

indicada na figura 2.16. A numeração utilizada aqui para os hidrogênios não são exibidas na figura 2.16. Dados obtidos a partir das estruturas otimizadas e empregando-se o modelo BP86/def2-TZVP. O [2.2]paraciclofano foi incluído a título de comparação e na mesma geometria do complexo 1.....62

Tabela 2.10: Índices de Wiberg para os compostos 1-9 e para o [2.2]paraciclofano. Dados obtidos empregando-se o modelo BP86/def2-TZVP como nível de teoria. A numeração empregada está indicada na figura 2.17.....70

Tabela 2.11: Energias de estabilização de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, em kcal mol⁻¹, para as interações selecionadas entre NBOs. Dados obtidos empregando-se o modelo BP86/def2-TZVP como nível de teoria.....77

Tabela 2.12: Elemento da matriz de Fock, F, diferença de energia entre NBO doador e receptor $\epsilon_j^* - \epsilon_i$ (hartree) e ocupações eletrônicas do NBO doador ($q_i(A)$) e receptor ($q_j^*(A)$). Estes parâmetros são referentes às interações selecionadas entre NBOs. Dados obtidos empregando-se o modelo BP86/def2-TZVP como nível de teoria.....84

Tabela 2.13: Critérios classificatórios para as interações utilizando parâmetros obtidos na QTAIM. Aplica-se estes critérios aos BCPs de interesse.....97

Tabela 2.14: Parâmetros referentes aos BCPs, Pontos Críticos de Ligações, entre os carbonos do anel A e o rutênio (figura 2.24). Densidade eletrônica, ρ , laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho$, densidade de energia cinética, G, densidade de energia potencial e densidade total de energia, H. Dados em unidades atômicas (u.a.).....98

LISTA DE ABREVIATURAS

AIM	Atoms in Molecules
BCP	Bond critical point
BSSE	Basis Set Superposition Error
CCP	Cage Critical Point
DFT	Density-functional theory
ECP	Effective Core Potencial
EDA	Energy Decomposition Analyses
ELF	Electron Localization Function
EN	Energetic Contribution of HOMA
GEO	Geometric Contribution of HOMA
GGA	Generalized Gradient Aproximation
HF	Hartree-Fock
HOMA	Harmonic oscillator model of aromaticity
KS	Kohn Shan
LDA	Local Density Aproximation
MP2	Second-order MØller-Plesset perturbation theory
NAO	Natural Atomic Orbital
NBO	Natural Bond Orbital
NCP	Nuclear Critical Point
NEDA	Natural Energy Decomposition
NHO	Natural Hybrid Orbital
NO	Natural Orbital
NPA	Natural Population Analyses
NRT	Natural Resonance Theory
PNAO	Pré-Ortogonal Natural Orbital
QTAIM	Quantum Theory of Atoms in Molecules
RCP	Ring critical point
RCP	Ring critical point
RHF	Restricted Hartree-Fock
RVS	Reduced Variational Space
Su-Li EDA	Energy Decomposition Analyses by Su and Li
UHF	Unrestricted Hartree-Fock
ZORA	Zero Order Relativistic Aproximation

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E MÉTODOS COMPUTACIONAIS	1
1.1	INTRODUÇÃO.....	1
1.2	OBJETIVOS.....	6
1.3	MÉTODOS COMPUTACIONAIS.....	8
1.3.1	MÉTODO DE HARTREE-FOCK.....	8
1.3.2	MÉTODOS PÓS-HARTREE-FOCK.....	10
1.3.3	MÉTODOS DFT.....	13
1.3.4	QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules).....	16
1.3.5	ANÁLISE DA DECOMPOSIÇÃO DA ENERGIA DE SU-LI (SU-LI EDA).....	18
1.3.6	MÉTODOS NBO (Natural Bonding Orbitals).....	23
1.3.7	O CRITÉRIO HOMA (HARMONIC OSCILATOR MODEL OF AROMATICITY) COMO UM DESCRITOR QUANTITATIVO DA AROMATICIDADE	27
1.3.8	METODOLOGIA	29
2	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
2.1	GEOMETRIAS E AROMATICIDADE.....	30
2.1.1	VALIDAÇÃO DO MODELO BP86/def2-TZVP NA DESCRIÇÃO GEOMÉTRICA DOS RUTENOFANOS.....	30
2.1.2	O EFEITO DA METALAÇÃO SOBRE A AROMATICIDADE E PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DOS [2.2]PARACICLOFANOS	34
2.1.3	GEOMETRIA E AROMATICIDADE DOS RUTENOFANOS SUBSTITUÍDOS E PROTONADO.....	38
2.1.4	SUMÁRIO.....	42
2.2	ANÁLISE DA DECOMPOSIÇÃO DE ENERGIA (SU-LI EDA).....	44
2.2.1	PERFORMANCE DE FUNCIONAIS DE DENSIDADE NA DESCRIÇÃO DAS INTERAÇÕES CÁTION- π EM RUTENOFANOS.....	44
2.2.2	DEPENDÊNCIA DA ANÁLISE SU-LI EDA COM AS FUNÇÕES DE BASE.....	50
2.2.3	A INFLUÊNCIA DO BSSE NAS ANÁLISES SU-LI EDA	51
2.2.4	A NATUREZA DA INTERAÇÃO CÁTION- π EM RUTENOFANOS NÃO SUBSTITUÍDOS.....	55
2.2.5	INFLUÊNCIA DO SUBSTITUINTE E PROTONAÇÃO DO CARBONO IPSO NA INTERAÇÃO CÁTION- π DOS RUTENOFANOS.....	57

2.2.6	SUMÁRIO.....	60
2.3	ANÁLISES NBO.....	60
2.3.1	CARGAS ATÔMICAS.....	60
2.3.2	ÍNDICES DE WIBERG.....	68
2.3.3	INTERAÇÕES ATRATIVAS ENTRE NBOS.....	72
2.3.4	SUMÁRIO.....	93
2.4	PROPRIEDADES TOPOLÓGICAS DA DENSIDADE ELETRÔNICA – QTAIM.....	94
3	CONCLUSÕES	100
4	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102

1 INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E MÉTODOS COMPUTACIONAIS

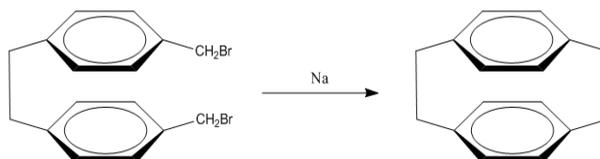
1.1 INTRODUÇÃO

Em 1899, Pellegrin,⁽¹⁾ através da obtenção do di-*m*-xilileno (hoje conhecido como [2.2]metaciclofano) via acoplamento intramolecular de Wurtz do dibrometo de *m*-xilileno (esquema 1.1), se tornou o primeiro pesquisador a sintetizar um ciclofano⁽²⁾ e atualmente este termo é utilizado para identificar compostos contendo pelo menos um anel aromático conectado a pelo menos uma ponte alifática, sendo que a(s) ponte(s) deve(m) compor juntamente com os pontos de junção do(s) anel(is) um ciclo.⁽³⁾



Esquema 1.1: Acoplamento de Wurtz do dibrometo de *m*-xilileno.

Apesar desta síntese pioneira, considera-se que a “era ciclofano”⁽²⁾ foi inaugurada somente em 1949, através dos trabalhos de Brown e Farthing, os quais sintetizaram e determinaram a estrutura do di-*p*-xilileno (atualmente [2.2]paraciclofano, esquema 1.2).



Esquema 1.2: Acoplamento de Wurtz do dibrometo de *p*-xilileno.

Simultaneamente e independentemente, Cram e Steinberg,⁽⁴⁾ interessados em questões relativas às energias de tensão e interações de

de elétrons- π em moléculas rígidas, prepararam o di-*p*-xilileno via acoplamento intramolecular de Wurtz do 1,2-bis(4'-bromometilfenil)-etano. Cram e Steinberg foram os responsáveis pela introdução da nomenclatura ciclofano⁽⁵⁾ a qual afirma que se deve utilizar um número *n* (correspondendo ao número de membros da ponte em questão) entre colchetes para cada ponte e antecedendo a palavra ciclofano (figura 1.1). No caso das pontes possuírem o mesmo número de membros, a notação [*X_n*]é comumente empregada.

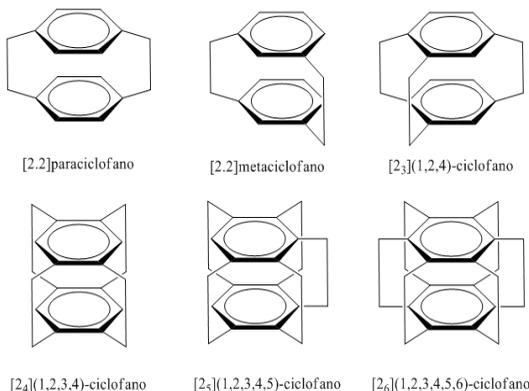


Figura 1.1: Estruturas de alguns [*2_n*]ciclofanos e respectivos nomes segundo a nomenclatura proposta por Cram e Steinberg.

Após estes trabalhos pioneiros, o grande interesse pelos ciclofanos pode ser verificado pela quantidade de artigos relatando a obtenção de novos derivados, bem como a exploração de suas propriedades, reações, etc.^(2,6-63) Tal fato se deve às características bastante peculiares dessa classe de compostos, tais como grandes tensões geométricas e fortes interações entre os sistemas π de seus anéis (o que acarreta anomalias físicas e química,⁽²³⁾ tais como seus espectros ultravioletas característicos), e em pouco tempo tais compostos se tornaram modelos na investigação de diversas questões tais como: obtenção de complexos de transferência de carga intramolecular,^{(18),(21),(20)} reações transanulares para a obtenção de aromáticos polinucleares do tipo pireno,⁽¹⁶⁾ testes de teorias sobre corrente de anéis,⁽⁷⁾ obtenção de substratos catalíticos,⁽²⁷⁾ relação entre tensão e aromaticidade,⁽⁶⁴⁾ o papel dos efeitos transanulares

(interações através das ligações e através do espaço),⁽⁶⁵⁻⁶⁸⁾ o efeito dos substituintes em interações transanulares π - π ,⁽⁶⁷⁾ deslocamento químico em sistemas aromáticos⁽⁷⁾ e reações transanulares.⁽¹¹⁾ Os ciclofanos também são empregados como catalisadores seletivos, auxiliares em sínteses assimétricas,⁽⁶⁹⁾ catalisadores que simulam funções enzimáticas,^(1,12,13,17) em química supramolecular,⁽⁷¹⁾ em optoeletrônica,^(72,73) como precursores de materiais ópticos não lineares⁽⁷⁴⁾ e na preparação de receptores artificiais.^(48,75)

A ocorrência de interações transanulares^(67,68) em ciclofanos foi detectada não somente através de espectroscopia de fotoelétrons e ressonância de spin eletrônico (ESR),^(76,77) mas também através de outras técnicas espectroscópicas como UV-Vis e RMN.⁽⁷⁸⁾ As interações transanulares entre as porções aromáticas resultam em um único sistema π .⁽⁴⁹⁾ Esta deslocalização dos elétrons π é observada não somente para sistemas contendo dois “andares” mas também para $[2_n]$ ciclofanos multicamadas.⁽⁷⁹⁾ Estes compostos multicamadas^(80,81) podem ser, em princípio, empregados para preparar polímeros que apresentam um sistema de elétrons π deslocalizado sobre toda a molécula. Um modo alternativo e que fornece melhores rendimentos para se obter tais sistemas foi empregar $[2_n]$ ciclofanos em conjunção com complexos de metais de transição.^(31,47) Os $[2_n]$ ciclofanos são considerados ligantes atrativos para preparar polímeros contendo metais de transição (especialmente aqueles com valência mista), uma vez que eles não somente apresentam sistemas de elétrons π deslocalizados, mas também contêm duas faces para complexar os metais (figura 1.2).⁽⁴⁷⁾

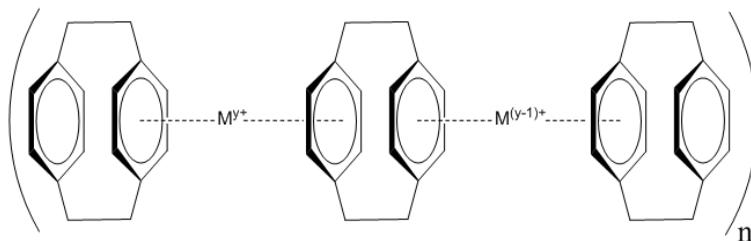


Figura 1.2: Representação esquemática de um polímero alternando unidades de $[2.2]$ paraciclofanos e metais de transição com valências mistas.

Após a descoberta do composto de Creutz-Taube⁽⁸²⁾ o interesse em

obter compostos binucleares de valências mistas aumentou de forma significativa, especialmente onde se observa comunicação eletrônica entre as espécies metálicas por meio de uma barreira energética, ou idealmente onde existe completa deslocalização eletrônica com os metais possuindo uma valência média.^(31,36,37,40,44,47,49,50,83,84) Neste cenário, é importante enfatizar a contribuição de Boekelheide durante as décadas de 80 e 90 para a química dos compostos de ciclofanos contendo metais de transição, em particular não somente no que se refere à preparação dos complexos contendo rutênio e $[2_n]$ ciclofanos, isto é rutenofanos, mas também pela determinação de suas propriedades eletroquímicas e estruturais, fornecendo assim indícios importantes para o planejamento de polímeros eletricamente condutores.^(31,36,37,40,44,47,49,50,83-85) Boekelheide mostrou que é possível preparar rutenofanos binucleares com valência mista nos quais se observa transferência intervalência de dois elétrons.⁽⁵⁰⁾ Ciclofanos, em geral, possuem uma forte habilidade para coordenar metais de transição, atuando como ligantes π .⁽⁸⁶⁻⁹³⁾ Em particular, esta habilidade é incrementada devido às interações π - π entre as faces aromáticas.⁽⁹⁴⁾ Entretanto, as interações π - π ou habilidade π -doadora podem ser afetadas pela substituição.^(95,96) Interações envolvendo ciclofanos e cátions metálicos podem ser classificadas, em princípio, como interações cátion- π ,⁽⁹⁷⁾ as quais têm importância fundamental em processos biológicos, tais como reconhecimento molecular,⁽⁹⁸⁾ seletividade e transporte de íons através de membranas,⁽⁹⁹⁾ interações proteína ligante,⁽¹⁰⁰⁾ catálises biomiméticas,^(101,102) entre outros. A importância das interações cátion- π é também estendida para os complexos contendo rutênio (II) e ciclofanos como ligantes π , denominados rutenofanos. Portanto, investigar as origens físicas dessas interações e avaliar como elas são afetadas pela natureza de ambos, grupos doadores e retiradores de elétrons, particularmente na face aromática que não está interagindo com o cátion,⁽⁹⁴⁾ pode contribuir de forma significativa para o planejamento de novos derivados de rutenofanos. No início dos anos 80 foram relatados os primeiros dados experimentais referentes ao equilíbrio em fase gasosa de uma espécie catiônica, na ocasião o íon potássio, e um sistema π , benzeno.⁽⁹⁷⁾ A partir disso, houve um aumento bastante considerável no interesse em explorar as consequências e propriedades deste tipo de interação. A partir destes trabalhos pioneiros,⁽⁹⁷⁾ os pesquisadores já buscavam

utilizar os recursos computacionais na tentativa de compreender a origem física das interações cátion- π bem como racionalizar sua ocorrência. Por exemplo, Dougherty e colaboradores, fazendo uso de uma combinação de métodos computacionais, propuseram que a interação cátion- π seria a responsável pela seletividade dos canais de íons potássio.⁽¹⁰³⁾ Dado o forte apelo relacionado à compreensão de propriedades envolvendo estruturas biológicas, onde se fazem presentes as interações cátion- π ,^(104,98,99) e a popularização dos métodos de química teórica, não é surpreendente que a interação cátion- π atualmente seja bastante estudada sob o ponto de vista teórico. Porém, a maioria destes trabalhos lida com cátions de metais alcalinos,^(95,96,103,105-110) alcalino-terrosos,^(111,112) íon amônio,⁽¹¹³⁻¹¹⁵⁾ e íon alquilamônio,^(116,117) entre outros.^(118,119)

Portanto, deseja-se que este estudo computacional contribua não somente para a compreensão de como o substituinte afeta a magnitude das interações cátion- π em rutenofanos, mas também na obtenção de indícios sobre a origem física dessas interações.

1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal investigar a influência de diferentes substituintes na interação de [2.2]paraciclofanos com o cátion $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ (este cátion foi escolhido devido ao fato de o rutênio interagir fortemente com os [2.2]ciclofanos, como demonstrado pelos trabalhos de Boekelheide e colaboradores). Para isto serão empregadas a análise da decomposição de energia desenvolvida por Su e Li,⁽¹²⁰⁾ bem como as análises NBO,⁽¹²¹⁾ QTAIM.⁽¹²²⁾ Uma série de compostos de fórmula genérica $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\eta^6\text{-C}_{16}\text{H}_{12}\text{R}_4)]^{2+}$ (figura 1.3) sendo $\text{R}=(\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{CN}, \text{CH}_3, \text{NO}_2 \text{ ou } \text{OCH}_3)$ de acordo com a figura 1.4. será estudada. Além disso o efeito da protonação do carbono *ipso* na interação cátion- π também foi avaliada (composto **9**, figura 1.4). Deseja-se também investigar (utilizando-se o índice HOMA)⁽¹²³⁾ mudanças na aromaticidade dos anéis do [2.2]paraciclofano devido à metalação e se a natureza do substituinte acarreta em diferenças de aromaticidade para estes mesmos anéis.

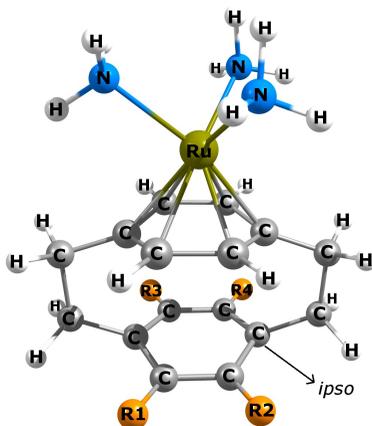


Figura 1.3: Representação dos rutenofanos de fórmula $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\eta^6\text{-C}_{16}\text{H}_{12}\text{R}_4)]^{2+}$ estudados neste trabalho.

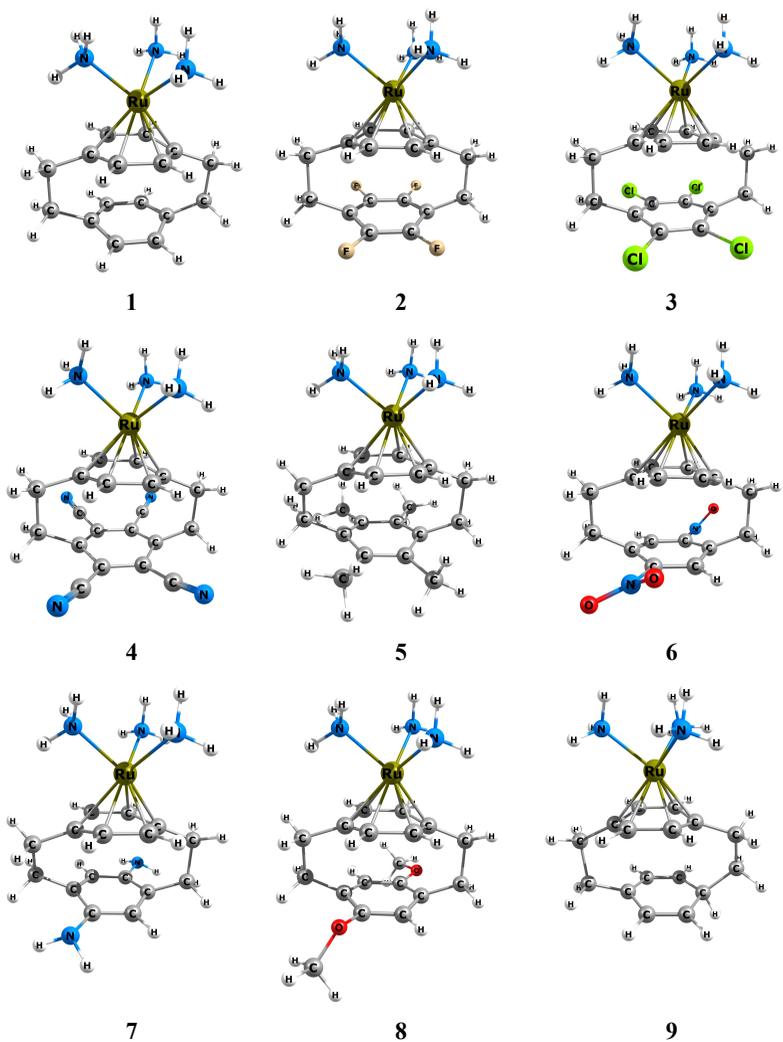


Figura 1.4: Estruturas otimizadas, obtidas no nível de teoria BP86/def2-TZVP, dos rutenofenos de fórmula $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}_4)]^{2+}$ investigados neste trabalho. Nota-se a partir da Figura 1.3: **1** ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{H}$), **2** ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{F}$), **3** ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{Cl}$), **4** ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{CN}$), **5** ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{CH}_3$), **6** ($\text{R}_1=\text{R}_4=\text{NO}_2$ e $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$), **7** ($\text{R}_1=\text{R}_4=\text{NH}_2$ e $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$), **8** ($\text{R}_1=\text{R}_4=\text{OCH}_3$ e $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$), **9** ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{H}$ e carbono *ipso* protonado).

1.3 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

1.3.1 MÉTODO DE HARTREE-FOCK

O objetivo central da química quântica é resolver a equação de Schrödinger (1) para o sistema de interesse.⁽¹²⁴⁾ Quando isto é feito obtêm-se as funções de onda do sistema (Ψ), ou seja, as soluções aproximadas das equações integro-diferenciais, entidades matemáticas que descrevem os estados quânticos, a partir das quais, postula a mecânica quântica,⁽¹²⁵⁾ é possível extrair todas as informações possíveis referentes ao sistema.

$$H \Psi = E \Psi \quad (1)$$

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}} \quad (2)$$

Na equação (1), H é o operador Hamiltoniano eletrônico do sistema e E é a energia do sistema. Na equação (2), m é massa do elétron, N o número de elétrons, M é o número de núcleos, Z_A é o número atômico do núcleo A , r_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A e r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j (o último termo da equação (2) representa a repulsão entre os elétrons i e j , sendo o mesmo o responsável pela necessidade de se utilizar métodos aproximados para solucionar a equação (1)). É possível obter soluções analíticas para a equação (1) somente para sistemas monoelétrônicos, ou seja, para a grande maioria dos sistemas químicos de interesse torna-se necessária a utilização de métodos aproximados. Estes métodos podem ser os chamados *ab initio* (Hartree-Fock, MP2, CI, etc), os quais não recorrem a dados parametrizados, além de todos os cálculos serem baseados nos princípios da mecânica quântica, os métodos DFT que recorrem a dados empíricos e/ou uma forma funcional parametrizada para tratar o sistema de interesse (B3LYP, BP86, M06, etc). Dentre estes métodos aproximados destaca-se o popular método de Hartree-Fock (HF).⁽¹²⁶⁾ A essência deste método consiste em escrever a função de onda multieletrônica como um conjunto de funções monoelétrônicas

arranjadas na forma de um determinante de Slater, como mostra a equação (3).

(3)

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$

Em outras palavras, substitui-se o problema de se obter uma função que dependa das coordenadas dos N elétrons pelo problema de se obter N funções de um elétron. No determinante de Slater (equação (3)), os χ 's são funções das coordenadas espaciais e de spin de um único elétron (spin-orbitais). A carga computacional do método reside no fato de se obter variacionalmente e de forma autoconsistente os spin-orbitais χ 's, sendo que para isto a equação de Hartree-Fock (4) deve ser resolvida para cada spin-orbital χ_a :

$$F(1)\chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \quad (4)$$

Salienta-se que os spin-orbitais podem ser separados em suas componentes espacial e de spin:

$$\chi_a(\mathbf{x}_1) = \varphi_p(\mathbf{r}_1)\alpha(1) \quad \text{ou} \quad \chi_a(\mathbf{x}_1) = \varphi_p(\mathbf{r}_1)\beta(1) \quad (5)$$

Sendo $F(1)$ o operador de Fock. Tal operador depende dos spin-orbitais e existe uma equação semelhante à (4) para cada spin-orbital as quais dependem dos outros spin-orbitais através do operador de Fock. A resolução da equação (4) é viável para sistemas contendo poucos elétrons. Uma alternativa proposta por Slater⁽¹²⁷⁾ e posteriormente formalizada por Roothaan,⁽¹²⁸⁾ é expandir a parte espacial dos spin-orbitais em um conjunto de funções-base conhecidas (isto dentro da equação (4)):

$$\varphi_p(\mathbf{r}) = \sum_{v=1}^k C_{vp} g_v(r) \quad (6)$$

onde k é o número de funções utilizadas na expansão e os C_{vp} 's são coeficientes a serem determinados. Salienta-se que a maioria dos pacotes de estrutura eletrônica disponíveis empregam esta abordagem de expandir os orbitais em um conjunto de funções de base.

Entre algumas limitações do método de Hartree-Fock destaca-se o fato de que a função de onda eletrônica monodeterminantal acarreta em atribuir a cada elétron um potencial efetivo, que considera suas interações com os outros elétrons através de uma média, mas os detalhes das interações particulares entre cada par de elétrons são perdidos.⁽¹²⁴⁾ Em outras palavras, a correlação eletrônica não é resgatada de modo satisfatório para problemas de interesse químico, como por exemplo as interações π - π em ciclofanos,⁽¹²⁹⁾ interações fracas em sistemas pequenos^(130,131) e interações cátion- π .^(96,109) Tal resgate da correlação eletrônica é a grande motivação do desenvolvimento atual em química quântica, e duas abordagens têm avançado neste sentido, por um lado os métodos *ab initio* pós-Hartree-Fock e por outro os métodos DFT.

1.3.2 MÉTODOS PÓS-HARTREE-FOCK

Define-se energia de correlação eletrônica como a diferença entre a energia exata (não-relativística) e a energia Hartree-Fock,

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (7)$$

tal que o objetivo dos métodos pós-Hartree-Fock é justamente resgatar a energia de correlação eletrônica, a qual não é inteiramente obtida via método Hartree-Fock. Entre estes métodos destinados a obter a energia de correlação eletrônica, destacam-se os métodos perturbativos (Moller-Plesset,⁽¹³²⁾ *coupled cluster*⁽¹³³⁻¹³⁵⁾), interação de configurações⁽¹²⁶⁾ e multiconfiguracionais (CASSCF⁽¹³⁶⁾ e CASPT2⁽¹³⁷⁾).

Quando aplicados a sistemas moleculares, a idéia central dos métodos perturbativos é dividir o Hamiltoniano eletrônico, equação (2), em uma

parte não perturbada, com autofunções conhecidas, e outra restante, conhecida como perturbação. A energia exata é escrita como uma soma de infinitas contribuições, chamadas ordens de perturbações. Admite-se a função de onda e energia Hartree-Fock como as entidades não perturbadas.⁽¹²⁴⁾ Optando-se por escrever o Hamiltoniano eletrônico não perturbado como

$$H^{(0)} = \sum_{i=1}^N F(i) \quad (8)$$

onde $F(i)$ é o operador de Fock do i -ésimo elétron. Obtém-se desse modo o esquema perturbativo proposto por Moller-Plesset (MPn),⁽¹³²⁾ o qual alcançou grande popularidade (especialmente o MP2), devido à acessibilidade em pacotes largamente disponíveis e custo computacional moderado. Obviamente a função de onda Hartree-Fock é autofunção do Hamiltoniano não perturbado:

$$H^{(0)} \Phi_0 = \sum_c \varepsilon_c \Phi_0 \quad (9)$$

sendo a soma em c referente aos spin-orbitais presentes no determinante de Slater, conforme equação (3). O formalismo de Moeller-Plesset utiliza o conceito de determinantes substituídos, ou seja, em um cálculo SCF utilizando k funções de base, obtém-se um conjunto de $2k$ spin-orbitais, dos quais N spins-orbitais de menor energia são incluídos no determinante de HF, ao passo que os restantes $2k-N$ spins-orbitais são virtuais e entram na constituição dos determinantes substituídos:

Φ_a^r denota um determinante de HF simplesmente substituído, no qual um spin-orbital ocupado a foi substituído por um spin-orbital virtual r .

Φ_{ab}^{rs} denota um determinante de HF duplamente substituído, no qual dois spins-orbitais ocupados a e b foram substituídos, respectivamente, pelos spins-orbitais virtuais r e s . E assim por diante.

É importante notar que os determinantes substituídos são também

autofunções do Hamiltoniano não perturbado $H^{(0)}$, ou seja, o conjunto completo das autofunções do operador $H^{(0)}$ é constituído pelos determinantes não substituído (HF) e substituídos. Portanto, as correções perturbativas na energia e função de onda podem ser obtidas a partir destes determinantes.

Convenientemente, a perturbação pode ser escrita de acordo com as equações (10) e (11):

$$V = H - H^{(0)} = \sum_i h(i) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i F(i) \quad (10)$$

$$V = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v^{HF}(i) \quad (11)$$

O primeiro termo de V na equação (11) fornece a interação elétron-elétron de forma exata, ao passo que o segundo por meio de uma média, além de contar tal interação duas vezes, portanto a perturbação dá uma descrição detalhada da interação elétron-elétron e corrige a contagem dupla.

A energia MP2 (correção até a segunda ordem) para um sistema pode ser obtida através das expressões (12) e (13):

$$E_{MP2} = E_{HF} + E_o^{(2)} \quad (12)$$

sendo

$$E_o^{(2)} = \sum_{a<b} \sum_{r<s} \frac{\left| \langle \Phi_0 | V | \Phi_{ab}^{rs} \rangle \right|^2}{E_0^{(0)} - E_{ab}^{rs}} \quad (13)$$

Conclui-se assim que o método MP2 envolve correção de segunda ordem na energia HF bem como correção na função de onda HF (através do determinante duplamente substituído).

1.3.3 MÉTODOS DFT

Os métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade, do inglês DFT,^(138,139) *Density Functional Theory*, compõem um conjunto de funcionais da densidade eletrônica, destinados à obtenção de propriedades dos sistemas de interesse. Tais métodos são responsáveis pela popularidade que a química teórica tem adquirido. Da mesma forma que nos métodos *ab initio*, onde a função de onda (Ψ) é a entidade central, nos métodos DFT tal entidade é a densidade eletrônica (ρ). Parte da popularidade dos métodos DFT reside no fato destes serem menos dispendiosos computacionalmente, uma vez que as funções de onda inerentes aos métodos *ab initio*, dependem de $4n$ variáveis, ao passo que a densidade eletrônica depende de $3n$ variáveis (sendo n o número de elétrons).⁽¹⁴⁰⁾

Os métodos DFT baseiam-se nos dois teoremas de Hohenberg-Kohn:⁽¹⁴¹⁾

1) A densidade eletrônica, unicamente, determina o operador Hamiltoniano e portanto todas as propriedades do sistema (por exemplo energias cinética, potencial e total), o que permite escrever a energia total como:

$$E[\rho] = E_{Ne}[\rho] + T[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (14)$$

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{Ne}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho] \quad (15)$$

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (16)$$

Nas equações anteriores $E_{Ne}[\rho]$, $T[\rho]$, $E_{ee}[\rho]$ são respectivamente os funcionais das energias de interações núcleo-elétrons, cinética e de repulsão intereletrônicas. O funcional $F_{HK}[\rho]$ é o santo graal dos métodos DFT. Se sua forma fosse exatamente conhecida teríamos, desse modo, as informações necessárias (energia cinética e energia de repulsão elétron-elétron) para resolver exatamente a equação de Schrödinger. Embora não se conheça a forma explícita desses funcionais é possível extrair a componente clássica da repulsão intereletrônica:

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl} = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (17)$$

Na equação (17), E_{ncl} é a contribuição não clássica para as interações intereletrônicas: correção para as auto-interações, troca e correlação de Coulomb. As formas funcionais explícitas de $T[\rho]$ e $E_{ncl}[\rho]$ são os maiores desafios da DFT.⁽¹⁴²⁾

2) O funcional $F_{HK}[\rho]$ que fornece a energia do estado fundamental do sistema, fornecerá a menor energia se, e somente se, a densidade eletrônica em questão for verdadeiramente aquela do estado fundamental. Logo, aplicando o princípio variacional:⁽¹³⁸⁾

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] \quad (18)$$

Ou seja, para qualquer densidade tentativa, $\tilde{\rho}$, a energia obtida através da equação (15) (E) será um valor superior ao da energia do estado fundamental (E_0). A energia (E) somente será igual à energia do estado fundamental (E_0) se a densidade tentativa for igual à densidade do estado fundamental.

Kohn e Sham^(141,143) propuseram em 1965 calcular a energia cinética exata de um sistema de elétrons não interagentes (sistema de referência, subscrito s nas equações 19 e 20) com a mesma densidade do sistema real:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (19)$$

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho(\vec{r}) \quad (20)$$

onde ψ_i são os orbitais do sistema não interagente. Naturalmente, T_s não é igual a energia cinética do sistema real. Kohn e Shan resolveram esta questão através da seguinte proposta para o funcional da densidade:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (21)$$

onde a E_{xc} , a energia de troca e correlação, é definida como:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (22)$$

O funcional de troca e correlação, $E_{xc}[\rho]$, contém tudo que é desconhecido. A obtenção dos orbitais do sistema não interagente é alcançada através da resolução das equações de Kohn-Shan:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}_1) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (23)$$

Uma vez que não se conhece a forma exata do funcional de troca e correlação, muitas propostas surgiram desde os primórdios da DFT. Algumas categorias de tais propostas podem ser elencadas:^(142,144,145)

1) LDA (*Local Density Aproximation*): A forma do funcional de troca e correlação depende somente da densidade local.

2) GGA (*Generalized Gradient Aproximation*): Em adição à densidade eletrônica, estes funcionais dependem também dos gradientes da densidade de carga.

3) Meta-GGA: Adiciona-se uma nova variável à forma funcional, a densidade de energia cinética de spin.

4) Híbridos meta-GGA: Funcionais LDA, GGA e meta-GGA são funcionais locais, ao passo que funcionais híbridos são classificados como não locais, uma vez que estes incluem contribuições Hartree-Fock não locais para a troca (*exchange*).

É importante notar que não existe um funcional universal que descreva adequadamente todas as variáveis sob investigação. Por exemplo, o funcional mais popular de todos, B3LYP⁽¹⁴⁶⁻¹⁴⁸⁾ (um híbrido meta-GGA), falha na descrição de interações de van der Waals, sendo que o híbrido meta-GGA M06⁽¹⁴²⁾ é muito mais adequado para tais situações. Sendo assim, existe um intenso esforço para desenvolver novos funcionais, adequados para cada situação, sendo que para isso,

usa-se a intuição matemática e ou física, ou ainda, recorre-se a dados empíricos para a calibração dos mesmos.⁽¹⁴²⁾

1.3.4 QTAIM (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*)

A teoria QTAIM foi proposta por Bader⁽¹²²⁾ e é totalmente baseada nas propriedades da densidade eletrônica. Trata-se de mais uma abordagem topológica, semelhante àquela proposta por Silvi e Savin (análise topológica da ELF),^(149,150) ao passo que fundamentalmente a QTAIM tem como foco a análise topológica do campo gradiente da densidade monoelétrica. O máximo e mínimo da densidade são usados para definir um volume no espaço, o qual pode ser associado com um átomo particular em uma molécula (uma bacia). Os contornos de uma bacia atômica são superfícies que satisfazem a “condição de fluxo zero”:⁽¹⁵¹⁾

$$\nabla\rho(r)\cdot n=0 \quad (24)$$

onde n é o vetor unitário normal à superfície. A topologia da densidade eletrônica permite obter conceitos de relevância química, tais como: ponto crítico de ligação (BCP, “Bond Critical Point”, surge entre átomos interagentes), ponto crítico de anel (RCP, “Ring Critical Point” caracteriza anéis de átomos ligados quimicamente), ponto crítico de gaiola (CCP, presente entre superfícies de anéis), ponto crítico nuclear (NCP, coincide com a posição nuclear), caminho de ligação (BP, linha unindo átomos ligados quimicamente) e gráficos moleculares (conjunto dos descritores anteriores).⁽¹⁵²⁾ Pontos críticos na densidade eletrônica são caracterizados por regiões onde as primeiras derivadas (gradiente) dessa grandeza são iguais a zero:

$$\nabla\rho(r)=\left(\frac{\partial\rho}{\partial x}, \frac{\partial\rho}{\partial y}, \frac{\partial\rho}{\partial z}\right)=0 \quad (25)$$

Um CP pode ser um máximo, mínimo ou ponto de sela. A diferenciação pode ser feita considerando-se as segundas derivadas

(H(r), matriz Hessiana) em cada CP:⁽¹⁵³⁾

$$H(r) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \rho y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \rho z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \rho x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \rho z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \rho x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \rho y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix}_r \quad (26)$$

Diagonalizando-se H, obtém-se

$$\Lambda(r) = U^{-1} H(r) U = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (27)$$

onde U é a matriz ortogonal para a qual as colunas são os autovetores de H e λ_i são os correspondentes autovalores (curvaturas da densidade em r). Os CPs são classificados de acordo com seu *rank* (ω , número de curvaturas diferentes de zero) e assinatura (σ , soma algébrica dos sinais das curvaturas), denotando-se (ω, σ). Os tipos de CPs,⁽¹⁵²⁾ bem como suas respectivas correspondências com a estrutura molecular são apresentados na tabela 1.1.

Tabela 1.1: Tipos de CPs na QTAIM

(ω, σ)	Curvaturas negativas	Tipo de CP	Elemento estrutural
(3,-3)	3	Máximo local	NCP
(3,-1)	2	Ponto de sela	BCP
(3,+1)	1	Ponto de sela	RCP
(3,+3)	0	Mínimo local	CCP

Propriedades atômicas interessantes tais como carga, volume, momento e população eletrônica podem ser obtidas no contexto da QTAIM. Para isto calcula-se o valor esperado do operador de um elétron \hat{O} para o volume da bacia (Ω):

$$O(\Omega) = \langle \hat{O} \rangle_{\Omega} = \frac{N}{2} \int_{\Omega} dr \int d\tau' [\Psi^* \hat{O} \Psi + (\hat{O} \Psi)^* \Psi] \quad (28)$$

1.3.5 ANÁLISE DA DECOMPOSIÇÃO DA ENERGIA DE SU-LI (SU-LI EDA)

Baseados nos trabalhos pioneiros de Morokuma e Kitaura,^(154,155) os métodos de análise da decomposição da energia visam separar a energia total de interação entre fragmentos moleculares (figura 1.5) em suas várias componentes (por exemplo eletrostática, troca, repulsão, polarização e dispersão):

$$\Delta E^{\text{int}} = \Delta E^{\text{ele}} + \Delta E^{\text{ex}} + \Delta E^{\text{rep}} + \Delta E^{\text{pol}} + \Delta E^{\text{disp}} \quad (29)$$

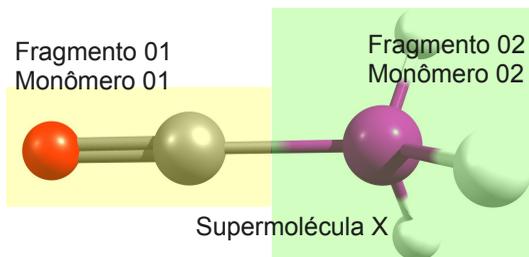


Figura 1.5: Fragmentação que pode ser usada em uma análise típica de decomposição da energia de interação entre os fragmentos (monômeros) CO e BH₃. Dentro do jargão dos métodos de decomposição, é comum referir-se ao composto como um todo como supermolécula X.

O esquema de decomposição é particular de cada método, sendo que vários já foram propostos: *Natural Energy Decomposition Analysis (NEDA)*,⁽¹⁵⁶⁾ *Constrained Space Orbital Variation*,⁽¹⁵⁷⁾ *Reduced Variational Space (RVS)*,⁽¹⁵⁸⁾ *block-localized wavefunction EDA*⁽¹⁵⁹⁾ e

Absolutely Localized Molecular Orbital EDA,⁽¹⁶⁰⁾ entre outros. Originalmente estes métodos baseavam-se em HF, porém, em muitos casos, suas versões DFT também estão disponíveis. Dentro do regime HF, a energia total de interação deve ser seguida de um cálculo pós-HF como por exemplo MP2, para se obter adequadamente a energia de dispersão.⁽¹²⁰⁾ O método Su-Li EDA apresenta as seguintes características principais:

1) As contribuições eletrostática, troca, e repulsão são separadas como componentes individuais para a energia de interação entre os fragmentos considerados. Em muitos outros métodos o termo de troca e repulsão não podem ser separados. O esquema Su-Li EDA é baseado em spins-orbitais, sendo os fragmentos descritos por funções de onda monodeterminantis do tipo restrita (RHF, conveniente para sistemas de camada fechada) e irrestrita (UHF, apropriada para situações de camada aberta). Logo o método pode ser aplicado no estudo de ligações covalentes, iônicas, coordenadas e intermoleculares, além de ser possível examinar barreiras rotacionais. Observa-se que o método também foi implementado empregando-se o formalismo DFT.

2) Destaca-se que o termo de polarização também é obtido isoladamente. O mesmo pode ser definido como a energia devido a “relaxação orbital”, ou seja, reflete as mudanças dos spin-orbitais dos monômeros quando passam a fazer parte da supermolécula.

3) A energia de dispersão surge da correlação mútua entre os elétrons dos fragmentos, sendo assim é necessário utilizar algum método pós-Hartree-Fock. Isso é feito por intermédio de um *single-point* MP2 ou CCSD(T) da supermolécula.

4) No formalismo Kohn-Sham (KS), portanto a versão DFT do método, a energia de interação total é decomposta nos mesmos termos já descritos. Entretanto, as componentes de troca e dispersão são definidas mediante mudanças nos funcionais de troca e correlação, sendo tais mudanças uma consequência da formação da supermolécula a partir dos monômeros.

A energia KS para um sistema pode ser escrita como:

$$E^{KS} = \sum_i^{\alpha,\beta} h_i + \frac{1}{2} \sum_i^{\alpha,\beta} \sum_j^{\alpha,\beta} \langle ii | jj \rangle + E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E^{nuc} \quad (30)$$

onde h_i e $\langle ii | jj \rangle$ são as integrais de um e dois elétrons (respectivamente), E^{nuc} é a energia de repulsão nuclear, $E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ e $E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ são, respectivamente, os funcionais de troca e correlação, ρ^α e ρ^β são as funções densidades de spins alfa e beta, as quais são a soma do quadrado de cada spin-orbital de KS. Considerando funções reais e ortonormais:

$$\rho^\alpha = \sum_i^\alpha \psi_i \psi_i \quad (31)$$

$$\rho^\beta = \sum_i^\beta \psi_i \psi_i \quad (32)$$

Para uma supermolécula X consistindo de A monômeros, a energia total de interação KS é:

$$\Delta E^{KS} = E_X^{KS} - \sum_A E_A^{KS} \quad (33)$$

A energia total de interação KS pode ser decomposta nos seguintes termos:

$$\Delta E^{KS} = \Delta E^{ele} + \Delta E^{ex} + \Delta E^{rep} + \Delta E^{pol} + \Delta E^{disp} \quad (34)$$

Já a energia eletrostática da supermolécula X, é obtida como segue:

$$E_X^{(1)} = \sum_{i \in X}^{\alpha,\beta} h_i + \frac{1}{2} \sum_{i \in X}^{\alpha,\beta} \sum_{j \in X}^{\alpha,\beta} \langle ii | jj \rangle + \sum_A E_X[\rho_A^\alpha, \rho_A^\beta] + \sum_A E_C[\rho_A^\alpha, \rho_A^\beta] + E_X^{nuc} \quad (35)$$

O termo eletrostático é definido como:

$$\Delta E^{ele} = E_X^{(1)} - \sum_A E_A^{KS} = \frac{1}{2} \sum_{i \in X} \sum_{j \in X}^{\alpha, \beta} \langle ii | jj \rangle + E_X^{nuc} \quad (36)$$

$$- \sum_A \left(\frac{1}{2} \sum_{i \in A} \sum_{j \in A}^{\alpha, \beta} \langle ii | jj \rangle + E_A^{nuc} \right)$$

Obtém-se a energia de troca KS para a supermolécula X através da seguinte expressão:

$$E_X^{(2)} = \sum_{i \in X}^{\alpha, \beta} h_i + \frac{1}{2} \sum_{i \in X} \sum_{j \in X}^{\alpha, \beta} \langle ii | jj \rangle \quad (37)$$

$$+ E_X \left[\sum_A \rho_A^\alpha, \sum_A \rho_A^\beta \right] + \sum_A E_C \left[\rho_A^\alpha, \rho_A^\beta \right] + E_X^{nuc}$$

Logo o termo de troca pode ser obtido:

$$\Delta E^{ex} = E_X^{(2)} - E_X^{(1)} = E_X \left[\sum_A \rho_A^\alpha, \sum_A \rho_A^\beta \right] - \sum_A E_X \left[\rho_A^\alpha, \rho_A^\beta \right] \quad (38)$$

A energia de repulsão KS para a supermolécula é definida como:

$$E_X^{(3)} = \sum_{i \in X} \sum_{j \in X}^{\alpha, \beta} h_{ij} (S^{-1})_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i \in X} \sum_{j \in X} \sum_{k \in X} \sum_{l \in X} \langle ij | kl \rangle \quad (39)$$

$$\times (S^{-1})_{ij} (S^{-1})_{kl} + E_X \left[\rho_X^{\alpha*}, \rho_X^{\beta*} \right] + \sum_A E_C \left[\rho_X^\alpha, \rho_X^\beta \right] + E_X^{nuc}$$

onde as funções densidades eletrônicas de spin alfa e beta são calculadas através de

$$\rho_X^{\alpha*} = \sum_{i \in X} \sum_{j \in X} \psi_i \psi_j (S^{-1})_{ij} \quad (40)$$

$$\rho_X^{\beta*} = \sum_{i \in X} \sum_{j \in X}^{\beta} \psi_i \psi_j (S^{-1})_{ij} \quad (41)$$

Sendo os ψ 's e S^{-1} , respectivamente, os spins orbitais de KS dos monômeros e o inverso da matriz de overlap entre os mesmos. O termo de repulsão é obtido mediante:

$$\Delta E^{rep} = E_X^{(3)} - E_X^{(2)} \quad (42)$$

A energia de polarização de KS para a supermolécula é definida como:

$$E_X^{(4)} = \sum_{i \in X}^{\alpha, \beta} h_i + \frac{1}{2} \sum_{i \in X}^{\alpha, \beta} \sum_{j \in X}^{\alpha, \beta} \langle ii | jj \rangle + E_X[\rho_X^\alpha, \rho_X^\beta] + \sum_A E_C[\rho_A^\alpha, \rho_A^\beta] + E_X^{nuc} \quad (43)$$

O termo KS de polarização é obtido por intermédio de:

$$\Delta E^{pol} = E_X^{(4)} - E_X^{(3)} \quad (44)$$

Finalmente, o termo KS de dispersão é definido como:

$$\Delta E^{disp} = E_X^{KS} - E_X^{(4)} = E_C[\rho_X^\alpha, \rho_X^\beta] - \sum_A [\rho_A^\alpha, \rho_A^\beta] \quad (45)$$

De modo semelhante, o formalismo da implementação HF do método pode ser encontrado no artigo original.⁽¹²⁰⁾

É oportuno comentar que o esquema Su-Li EDA disponibiliza, opcionalmente, o método de *counterpoise* proposto por Boys e Bernardi⁽¹⁶¹⁾ para corrigir o erro devido a superposição de base (BSSE, *Basis Set Superposition Error*). Quando não se usa correção, o algoritmo procede com os cálculos dos monômeros e supermolécula em suas respectivas funções de base, ao passo que com o uso da correção habilita-se os monômeros a utilizarem as funções de base da

supermolécula.

1.3.6 MÉTODOS NBO (*Natural Bonding Orbitals*)

Os métodos baseados em NBO são constituídos por uma suíte de algoritmos que permitem, a partir da função de onda HF, DFT ou pós-HF, extrair conceitos fundamentais de ligação, carga e ordens de ligação, entre outros. Desse modo, estes métodos estabelecem uma ponte entre os conceitos modernos da química quântica e os clássicos comumente usados pelos químicos, ou ainda, tais métodos traduzem cálculos de estrutura eletrônica em “insights” químicos.^(121,162)

Os orbitais Naturais (NOs) são orbitais únicos escolhidos através da função de onda Ψ como ótimos para sua própria descrição.⁽¹⁶³⁾ Matematicamente, os NOs $\{\theta_i\}$ de uma função de onda Ψ podem ser definidos como auto-orbitais (autofunções) do operador densidade reduzida de primeira ordem $\Gamma^{(1)}$,

$$\Gamma^{(1)}\theta_i = q_i \theta_i \quad (i=1,2, \dots) \quad (46)$$

Nesta equação, o autovalor q_i representa a população (ocupação) da autofunção θ_i do operador densidade eletrônica molecular de Ψ . Como em qualquer problema de autovalor Hermitiano, os NOs formam um conjunto ortonormal completo. Alternativamente, nós podemos caracterizar $\{\theta_i\}$ como orbitais de máxima ocupação. A ocupação eletrônica q de qualquer “orbital tentativa” normalizado φ pode ser avaliada como o valor esperado do operador densidade:

$$q_\varphi = \langle \varphi | \Gamma | \varphi \rangle \quad (47)$$

A maximização variacional de q_φ para sucessivos orbitais ortonormais

$$\max \langle \varphi | \Gamma | \varphi \rangle = q_1 \quad (\text{melhor } \varphi \text{ é } \theta_1) \quad (48)$$

$$\max \langle \varphi' | \Gamma | \varphi' \rangle = q_2 \quad (\text{melhor } \varphi' \text{ ortogonal a } \theta_1 \text{ é } \theta_2) \quad (49)$$

$$\max \langle \varphi'' | \Gamma | \varphi'' \rangle = q_3 \quad (50)$$

(melhor φ'' ortogonal a θ_1 e θ_2 é θ_3), etc.

leva às populações ótimas q_i e os orbitais θ_i são equivalentes àqueles da equação (47), como segue das propriedades gerais de mínimo/máximo das equações de autovalores. O princípio de Pauli assegura que estas ocupações satisfazem o intervalo $0 \leq q_i \leq 2$.

Observa-se que Ψ é construída, por conveniência numérica em resolver equações de autovalor, com o auxílio de um conjunto de orbitais (função de base) $\{\chi_i\}$, por exemplo def2-TZVP.⁽¹⁶⁴⁾ Entretanto, para uma dada Ψ as soluções da equação (47) são em princípio independentes da função de base escolhida, seja ela do tipo gaussiana, de Slater, ou ondas planas. Portanto, os NOs permanecem rigorosamente definidos pela equação (47). Logo orbitais naturais $\{\theta_i\}$ são intrínsecos e únicos com relação a Ψ , enquanto orbitais de base $\{\chi_i\}$ são funções de ajuste não únicas, escolhidas meramente por conveniência numérica.⁽¹⁶³⁾ Pode-se definir os Orbitais Atômicos Naturais (NAOs) $\{\theta_i^{(A)}\}$, os quais formam um conjunto ortonormal completo de orbitais localizados de um centro, como “a melhor escolha” para descrever constituintes atômicos dentro do ambiente molecular, uma vez que levam em conta as “imposições do ambiente molecular” que acarretam em deformações angulares, de forma e tamanho. Os NAOs incorporam dois efeitos físicos que os distinguem dos orbitais naturais de átomos isolados bem como de orbitais de funções de bases de uso comum:

1) A distribuição espacial dos NAOs é otimizada para a carga atômica efetiva no ambiente molecular (mais contraída se A é mais catiônico, mais difusa se A é mais aniônico).

2) As franjas externas dos NAOs incorporam as importantes características nodais devido ao confinamento estérico (Pauli) no ambiente molecular. Os NAOs de valência do átomo A portanto incorporam adequadamente ambos os nós internos, que preservam a ortogonalidade com seu próprio caroço, e externos que mantêm a ortogonalidade em relação a orbitais preenchidos em outros átomos B. Essas ortogonalidades intra e interatômicas frequentemente são ignoradas em orbitais de bases comuns, o que resulta em violações ao

princípio de Pauli. Matematicamente:

$$\langle \theta_j^{(A)} | \theta_k^{(B)} \rangle = \delta_{j,k} \delta_{A,B} \quad (51)$$

Entretanto, os algoritmos numéricos NAO permitem remover a ortogonalidade interatômica resultando nos “NAOs pré-ortogonais” (PNAOs), denotados $\{\theta_k^{(A)}\}$. PNAOs portanto preservam as características necessárias (nós radiais e angulares) permanecendo ortogonais dentro do átomo, mas eles se sobrepõem aos PNAOs de outros átomos. PNAOs permitem portanto a visualização qualitativa da ligação química em termos do recobrimento orbital. A figura 1.6 ilustra as diferenças entre NAOs e PNAOs:

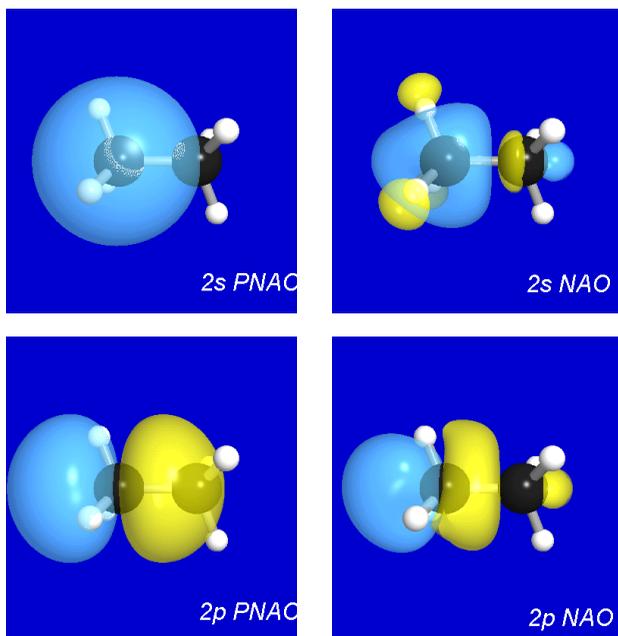


Figura 1.6: Comparação entre PNAOs e NAOs no etano. Observa-se que o PNAO de um átomo sobrepõe-se ao outro átomo.⁽¹⁶³⁾

Os Orbitais Naturais de Ligação (NBOs) são orbitais localizados de

um ou dois centros (ocasionalmente um número maior de centros pode ser observado) que descrevem o padrão dos pares de elétrons (ou elétrons individuais para os casos de camada aberta) no senso das estruturas de Lewis e de uma forma otimamente compacta. Mais precisamente, NBOs são um conjunto ortonormal de orbitais localizados de “máxima ocupação” os quais $N/2$ membros (ou N membros nos casos de camada aberta) fornecem a descrição (no senso de uma estrutura de Lewis) mais acurada possível da densidade eletrônica total de N elétrons. Os NBOs são compostos de Orbitais Híbridos Naturais (NHOs) $\{h_A\}$, sendo cada h_A uma combinação linear otimizada de NAOs sobre um dado centro atômico A :

$$h_A = \sum_k a_k \theta_k^{(A)} \quad (52)$$

Um NBO (η_A) de um centro (“par isolado”), localizado sobre o átomo A , pode ser representado simplesmente pelo seu NHO correspondente ($\eta_A = h_A$). Já um NBO (Ω_{AB}) de dois centros (“uma ligação”) constitui uma combinação linear normalizada de dois NHOs h_A e h_B :

$$\Omega_{AB} = a_A h_A + a_B h_B \quad (53)$$

com “coeficientes de polarização” a_A e a_B satisfazendo

$$a_A^2 + a_B^2 = 1 \quad (54)$$

É possível estimar a energia de estabilização devido à interação entre NBOs em uma perspectiva doador-receptor ($\Omega_i \rightarrow \Omega_j^*$), por meio da teoria da perturbação de segunda ordem:

$$\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = -q_i \frac{\langle \Omega_i | \mathbf{F} | \Omega_j^* \rangle^2}{\epsilon_{j^*} - \epsilon_i} \quad (55)$$

onde \mathbf{F} é o Hamiltoniano efetivo orbital (Operador de Fock ou Kohn-Sham), q_i representa a ocupação do orbital doador e as energias orbitais do NBO doador (ϵ_i) e NBO receptor (ϵ_j^*), dadas, respectivamente por:

$$\varepsilon_i = \langle \Omega_i | F | \Omega_i \rangle \quad (56)$$

$$\varepsilon_{j^*} = \langle \Omega_j^* | F | \Omega_j^* \rangle \quad (57)$$

Os NAOs também constituem a base para a Análise da População Natural (NPA), a quantificação “natural” da população orbital ($q_i^{(A)}$) e carga atômica ($q^{(A)}$) em cada centro atômico A. Tais grandezas são simplesmente avaliadas como:

$$q_i^{(A)} = \langle \theta_i^{(A)} | \Gamma^{(1)} | \theta_i^{(A)} \rangle \quad (58)$$

$$q^{(A)} = Z_A - \sum_i q_i^{(A)} \quad (59)$$

Destaca-se ainda a possibilidade de se obter os índices de ligação de Wiberg^(165,166) na base dos orbitais naturais atômicos. Formalmente, o índice de ligações entre os centros A e B é calculado mediante o somatório dos quadrados dos elementos da matriz densidade:

$$W_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} |D_{\mu\nu}|^2 \quad (60)$$

1.3.7 O CRITÉRIO HOMA (*HARMONIC OSCILATOR MODEL OF AROMATICITY*) COMO UM DESCRITOR QUANTITATIVO DA AROMATICIDADE

Caramori e Oliveira,⁽¹⁶⁷⁾ revisaram alguns critérios quantitativos para se avaliar a aromaticidade, além de chamarem a atenção para o fato de que embora de uso corrente no vocabulário dos químicos e muitas vezes abordada como se restringisse exclusivamente às regras de Hückel, a aromaticidade é um fenômeno complexo e multidimensional, que se faz presente não somente em sistemas usuais, tais como compostos orgânicos cíclicos, mas também em sistemas como óxidos de metais de transição,⁽¹⁶⁸⁾ clusters metálicos,⁽¹⁶⁹⁾ quelatos de metalociclos,⁽¹⁷⁰⁾ dentre outros. Entre esses critérios existem os geométricos, topológicos,

magnéticos e energéticos. O HOMA⁽¹²³⁾ é um dos critérios geométricos, o qual é composto de dois termos (EN e GEO). O termo EN descreve a redução na aromaticidade em decorrência da alongação das ligações e o termo GEO através da alternância dos comprimentos das ligações, ou seja, será mais aromático aquele anel ou composto que possuir suas ligações mais equalizadas e mais próximas de um valor ótimo (quanto mais próximo de 1 o HOMA, mais aromático). A equalização está relacionada com a deslocalização eletrônica. Formalmente:

$$HOMA = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum (R_{opt} - R_i)^2 = 1 - \left[\alpha (R_{opt} - R_{av})^2 + \frac{\alpha}{n} \sum (R_{av} - R_i)^2 \right] = 1 - EN - GEO \quad (61)$$

$$R_{av} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_i \quad (62)$$

$$EN = f \alpha (R_{opt} - R_{av})^2 \quad f = \begin{cases} 1 & \text{se } R_{av} > R_{opt} \\ -1 & \text{se } R_{av} < R_{opt} \end{cases} \quad (63)$$

$$GEO = \frac{\alpha}{n} \sum (R_{av} - R_i)^2 \quad (64)$$

onde n é o número de ligações consideradas no somatório e α é uma constante empírica, escolhida de forma a fornecer HOMA=0 para estruturas de Kekulé hipotéticas (com comprimentos de ligação C-C iguais aos dos polienos acíclicos, 1,3-butadieno)⁽¹⁷¹⁾ e HOMA=1 para sistemas que possuem todas as ligações com comprimentos iguais a R_{opt} . R_{av} denota o comprimento médio de ligação.

1.3.8 METODOLOGIA

As geometrias de todos os compostos foram otimizadas sem qualquer restrição empregando o nível de teoria DFT^(141,143) não local usando o funcional de troca de Becke,⁽¹⁴⁶⁾ o funcional de correlação de Perdew (BP86)⁽¹⁷²⁾ e as funções de base de qualidade *triple- ζ* de Ahlrich (def2-TZVP).⁽¹⁶⁴⁾ O modelo BP86/def2-TZVP foi empregado em conjunção com o requerido ECP⁽¹⁷³⁾ para o rutênio, além dos efeitos escalares relativísticos serem levados em conta através do uso da aproximação regular de ordem zero (ZORA),⁽¹⁷⁴⁾ como implementado no pacote ORCA.⁽¹⁷⁵⁾

A fim de comprovar estruturas de mínimo na superfície de energia potencial, realizou-se o cálculo das frequências vibracionais para as estruturas otimizadas empregando-se o modelo BP86/SDD⁽¹⁷⁶⁾ como implementado no pacote Gaussian03.⁽¹⁷⁷⁾ As análises NBO foram conduzidas empregando-se o modelo BP86/def2-TZVP, tal como inserida no pacote GAMESS-US.⁽¹⁷⁸⁾ A energia de interação cátion- π dos complexos foi decomposta utilizando o esquema de decomposição de energia desenvolvido por Su e Li, Su-Li EDA, como implementado no pacote GAMESS-US e empregando o modelo MP2/def2-TZVP. A aromaticidade para os dois anéis dos compostos estudados foi avaliada empregando-se o índice HOMA.⁽¹²³⁾ A análise topológica foi conduzida via teoria QTAIM⁽¹²²⁾ empregando-se o pacote Multiwfn,⁽¹⁷⁹⁾ sendo que para isso partiu-se da densidade eletrônica obtida via modelo BP86/SDD como implementado no pacote Gaussian03. Todas as estruturas moleculares foram visualizadas fazendo-se uso dos softwares ChemCraft⁽¹⁸⁰⁾ e Molden.⁽¹⁸¹⁾ Todos os softwares foram executados na plataforma Linux como implementado na distribuição Debian.⁽¹⁸²⁾ Os gráficos deste trabalho foram gerados utilizando-se os pacotes gnuplot⁽¹⁸³⁾ e Calc, sendo este último parte integrante da suíte LibreOffice.⁽¹⁸⁴⁾ Redigiu-se este trabalho fazendo-se uso do Writer, o qual também faz parte da suíte LibreOffice.

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 GEOMETRIAS E AROMATICIDADE

2.1.1 VALIDAÇÃO DO MODELO BP86/def2-TZVP NA DESCRIÇÃO GEOMÉTRICA DOS RUTENOFANOS

Com a finalidade de atestar a confiabilidade do nível de teoria empregado (BP86/def2-TZVP) na descrição geométrica dos compostos envolvidos neste estudo, procurou-se comparar a geometria do $[\text{Ru}(\eta^6:\eta^6\text{-C}_{16}\text{H}_{16})_2]^{2+}$ (figura 2.1) obtida teoricamente, com aquela determinada por cristalografia de raios X.⁽¹⁸⁵⁾ A princípio, observa-se uma concordância entre as estruturas, com as orientações dos ligantes paraciclofanos coincidindo-se. A tabela 2.1 mostra alguns parâmetros geométricos selecionados para os quais a Figura 2.2 auxilia na visualização.

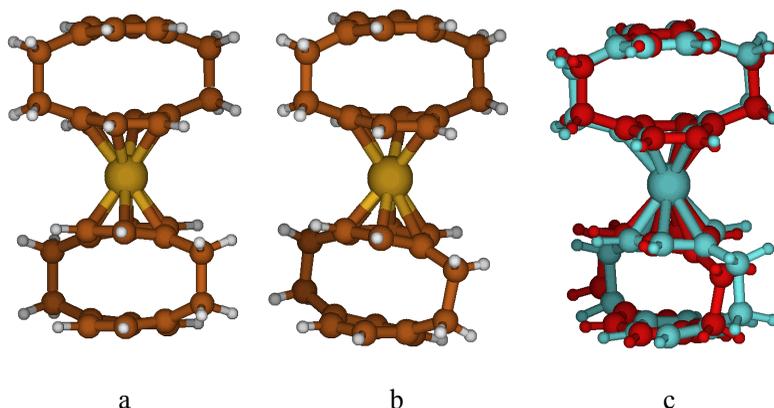


Figura 2.1: Estruturas do $[\text{Ru}(\eta^6:\eta^6\text{-C}_{16}\text{H}_{16})_2]^{2+}$ obtidas via modelo BP86/def2-TZVP (a) e cristalografia de raios X (b).⁽¹⁸⁵⁾ Sobreposição das estruturas (a) (azul) e (b) (vermelha) (c).

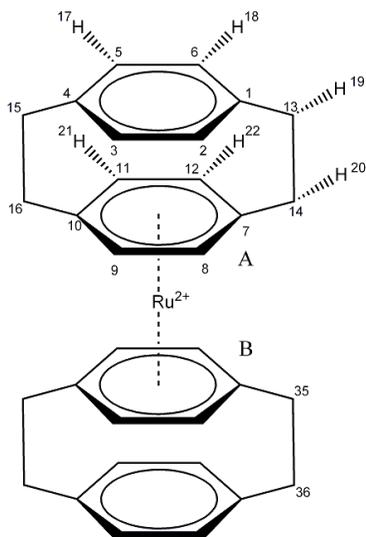


Figura 2.2: Numeração usada para compor os dados da tabela 2.1 os quais são referentes à estrutura do complexo $[\text{Ru}(\eta^6:\eta^6\text{-C}_{16}\text{H}_{16})_2]^{2+}$. Alguns átomos de hidrogênio foram omitidos para maior legibilidade.

Tabela 2.1: Parâmetros geométricos selecionados do complexo $[\text{Ru}(\eta^6:\eta^6\text{-C}_{16}\text{H}_{16})_2]^{2+}$

Parâmetro	Experimental ⁽¹⁸⁵⁾	Calculado
Distância de ligação (Å)		
C(1)C(2)	1,406	1,404
C(1)C(6)	1,351	1,403
C(1)C(13)	1,509	1,511
C(2)C(3)	1,432	1,399
C(3)C(4)	1,408	1,403
C(4)C(5)	1,280	1,404
C(4)C(15)	1,459	1,511
C(5)C(6)	1,342	1,398
C(5)H(17)	0,950	1,092

Tabela 2.1: Continuação

C(6)H(18)	0,952	1,093
C(7)C(8)	1,402	1,426
C(7)C(12)	1,383	1,417
C(7)C(14)	1,485	1,493
C(8)C(9)	1,400	1,426
C(9)C(10)	1,382	1,417
C(10)C(11)	1,399	1,426
C(10)C(16)	1,493	1,493
C(11)C(12)	1,387	1,427
C(11)H(21)	1,083	1,089
C(12)H(22)	0,949	1,090
C(13)C(14)	1,588	1,619
C(13)H(19)	0,952	1,098
C(14)H(20)	0,949	1,098
C(15)C(16)	1,535	1,619
<hr/>		
Ângulo de ligação (°)		
<hr/>		
C(1)C(2)C(6)	117,24	117,69
C(1)C(6)H(18)	119,56	119,57
C(1)C(13)C(14)	114,56	112,23
C(1)C(13)H(19)	108,92	111,00
C(3)C(4)C(5)	113,64	117,69
C(4)C(5)H(17)	117,27	119,57
C(4)C(15)C(16)	113,79	112,19
C(7)C(8)C(12)	117,19	115,97
C(9)C(10)C(11)	116,25	115,97
<hr/>		
Ângulo diedro (°)		
<hr/>		
C(1)C(2)C(3)C(4)	1,53	0,39

Tabela 2.1: Continuação

C(1)C(4)C(5)C(6)	-0,43	0,39
C(1)C(7)C(13)C(14)	2,47	-0,75
C(4)C(10)C(15)C(16)	6,53	-0,16
C(7)C(8)C(9)C(10)	2,37	3,68
C(7)C(10)C(11)C(12)	1,841	3,65
C(13)C(14)C(35)C(36)	146,07	178,38
Distância rutênio centro anéis (Å)		
Ru-A	1,752	1,742
Ru-B	1,752	1,742

Observa-se a partir dos dados da tabela 2.1 que embora os comprimentos de ligação C-C dos anéis não destoem de forma relevante, os mesmos são mais equalizados na estrutura obtida teoricamente, fato este que pode ser atribuído às numerosas interações existentes na rede cristalina, onde há maior restrição dos graus de liberdade, o que contrasta totalmente com a estrutura teórica, a qual é obtida no vácuo. No que se refere às distâncias de ligação C-H selecionadas, o modelo teórico empregado (BP86/def2-TZVP) sempre superestima os valores, por razões que novamente podem ser atribuídas às interações inerentes à rede cristalina e novamente para a estrutura obtida teoricamente observa-se uma equalização destes parâmetros geométricos. Os ângulos de ligação selecionados apresentaram também uma boa consonância. Nota-se que as maiores diferenças surgem dos ângulos diedros. No caso das orientações relativas entre as pontes dos ligantes paraciclofanos (C(13)C(14)C(35)C(36)) observa-se que devido a questões já mencionadas (interações na rede cristalina) este parâmetro geométrico é menor na estrutura experimental, pois a liberdade dos ligantes girarem no espaço é mais restrita. Tal fato acarreta maior repulsão (do que no caso da estrutura idealizada no vácuo) o que leva obrigatoriamente, como uma tentativa de minimizar a repulsão, a uma maior torção das pontes conectando as unidades aromáticas. Quanto à questão da planaridade dos anéis, é possível notar que os mesmos são levemente distorcidos, tanto experimental quanto teoricamente.

Destaca-se ainda, que o anel complexado experimenta uma maior distorção. Tendo em vista estes resultados, conclui-se que o modelo BP86/def2-TZVP se mostra satisfatório no requisito descrição geométrica de sistemas semelhantes aos deste trabalho.

2.1.2 O EFEITO DA METALAÇÃO SOBRE A AROMATICIDADE E PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DOS [2.2]PARACICLOFANOS

A discussão sobre os parâmetros geométricos e aromaticidade baseia-se nos dados contidos na tabela 2.2, os quais estão indicados na figura 2.3.

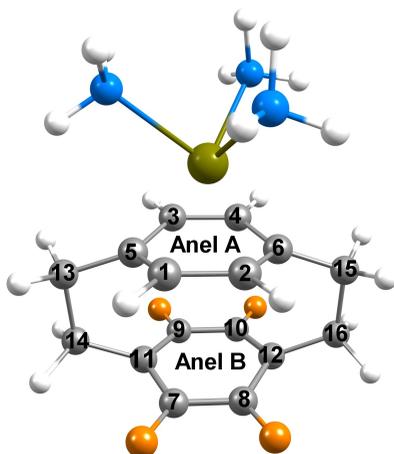


Figura 2.3: Numeração usada na discussão dos parâmetros geométricos dos complexos do tipo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\eta^6\text{-C}_{16}\text{H}_{12}\text{R}_4)]^{2+}$ (Figuras 1.3 e 1.4) contidos na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Parâmetros geométricos selecionados para os compostos **1-9** (dados obtidos via modelo BP86/def2-TZVP) e [2.2]paraciclofano. Padrão de substituição, Figuras 1.3 e 1.4.

Parâmetro geométrico	[2.2]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Média ligações (C-C) Anel A	1,400	1,422	1,424	1,423	1,425	1,422	1,424	1,424	1,422	1,425	
Média ligações (C-C) Anel B	1,400	1,402	1,398	1,409	1,414	1,412	1,400	1,407	1,404	1,423	
Anel A	HOMA	0,957	0,710	0,675	0,680	0,649	0,706	0,665	0,657	0,707	0,641
	EN	0,039	0,289	0,325	0,319	0,350	0,292	0,334	0,340	0,292	0,356
	GEO	0,004	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,003	0,001	0,003
Anel B	HOMA	0,957	0,850	0,809	0,836	0,792	0,824	0,811	0,809	0,847	0,262
	EN	0,039	0,052	0,028	0,108	0,168	0,153	0,038	0,088	0,065	0,316
	GEO	0,004	0,098	0,163	0,056	0,040	0,023	0,151	0,103	0,088	0,423
Diedro ponte 01(°) C(5)C(13)C(14)C(11)	-0,588	-0,577	-0,935	5,549	2,039	20,733	17,040	22,193	14,276	-17,391	
Diedro ponte 02(°) C(6)C(15)C(16)C(12)	-0,899	-0,725	-0,713	5,835	2,376	12,101	10,431	16,789	14,058	-22,808	

Tabela 2.2: Continuação

Média diedros pontes	-0,744	-0,651	-0,824	5,692	2,208	16,417	13,736	19,491	14,167	-20,099
Diedro anel A (°) C(1)C(5)C(3)C(4)	13,982	18,532	17,996	18,921	18,457	21,926	18,979	26,905	19,139	21,170
Diedro anel B (°) C(7)C(11)C(9)C(10)	-14,037	-13,158	-8,994	-12,136	-10,987	-15,884	-13,966	-12,345	-11,286	-11,586
Distância centro anéis (Å) A - B	3,003	2,874	2,840	2,860	2,882	2,859	2,902	2,853	2,846	2,998
Distância centro anel A – Ru (Å) A - Ru	-	1,690	1,687	1,689	1,685	1,698	1,689	1,707	1,693	1,705

Inicialmente procurou-se explorar o efeito da metalação nos parâmetros geométricos dos [2.2]paraciclofanos, sendo que para garantir que estes efeitos não fossem influenciados pela presença dos substituintes, procedeu-se com uma comparação entre o composto **1** e o [2.2]paraciclofano (figura 2.4).

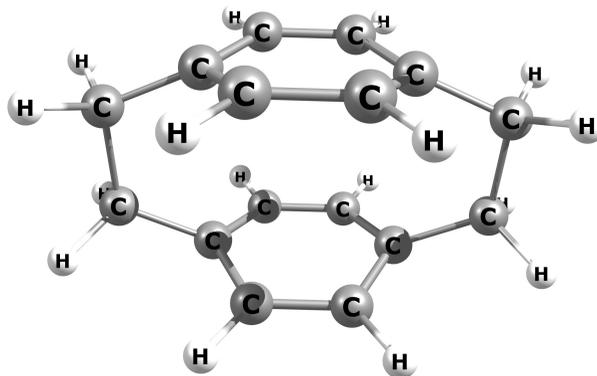


Figura 2.4: Estrutura otimizada do [2.2]paraciclofano empregando-se o modelo BP86/def2-TZVP como nível de teoria.

Inicialmente observa-se que a metalação não influencia de maneira significativa os diedros das pontes etilênicas dos [2.2]paraciclofanos, já que os valores para este parâmetro são muito próximos nos compostos **1** e [2.2]paraciclofano. Salienta-se que estes ângulos diedros refletem a repulsão π entre as porções aromáticas.^(63,186)

Como esperado, a análise dos diedros dos anéis permite concluir que a presença do metal distorce consideravelmente o anel A do [2.2]paraciclofano, ao passo que o anel B quase não é influenciado.

Quanto à distância entre os anéis, observa-se que os mesmos estão ligeiramente mais próximos quando o metal se faz presente, fato este que pode ser verificado analisando-se a distância entre os centros dos mesmos. Embora modesto, intuitivamente este efeito também era esperado, haja visto que nos ciclofanos, em especial os [2.2]paraciclofanos, devido às suas características geométricas, existe uma forte comunicação entre os sistemas aromáticos via mecanismos através das ligações e através do espaço,⁽⁶⁷⁾ logo a metalação deixa o anel A mais deficiente de elétrons e aumenta a interação entre as porções

aromáticas.

Quanto aos comprimentos de ligação C-C do anel A, verifica-se que a presença do metal tende, como esperado, a aumentar o valor médio deste parâmetro, o que é plausível sob o ponto de vista do conceito de ordem de ligação, ou seja, o metal forma ligações com os carbonos do anel A, diminuindo as ordens de ligação entre carbonos com conseqüente aumento dos comprimentos de ligação. É evidente que o anel B, o qual não interage diretamente com o metal, experimenta este efeito de forma mais atenuada.

A influência do metal sobre a aromaticidade dos anéis dos paraciclofanos foi avaliada através do critério HOMA (*Harmonic Oscillator Model of Aromaticity*).^(123,187) Resumidamente, este índice informa quantitativamente decréscimos na aromaticidade através da alongação (termo EN) e alternância (termo GEO) dos comprimentos de ligações nos anéis. Matematicamente, quanto mais afastado de 1 o valor do HOMA, menos aromático será o anel. Logo, nota-se que a presença do metal tende a reduzir a aromaticidade dos anéis A e B dos paraciclofanos, em maior e menor extensão respectivamente. No caso do anel A esta redução ocorre pelo fato de a complexação aumentar de forma equalizada todos os comprimentos das ligações C-C do anel (EN=0,289 e GEO=0,000). Já a redução da aromaticidade do anel B é uma conseqüência dos dois fatores, alongamento e alternância dos comprimentos de ligação (EN=0,052 e GEO=0,098).

2.1.3 GEOMETRIA E AROMATICIDADE DOS RUTENOFANOS SUBSTITUÍDOS E PROTONADO

Uma vez que o efeito da metalação foi verificado, naturalmente o próximo passo foi avaliar como os substituintes afetam os parâmetros geométricos e a aromaticidade dos rutenofanos. Para tal, apresenta-se uma comparação entre os descritores geométricos e HOMA dos compostos (1-9). Isso é mais factível lançando-se em gráfico os dados constantes na tabela 2.2. Inicialmente, para a média dos ângulos diedros das pontes etilênicas, tem-se a figura 2.5.

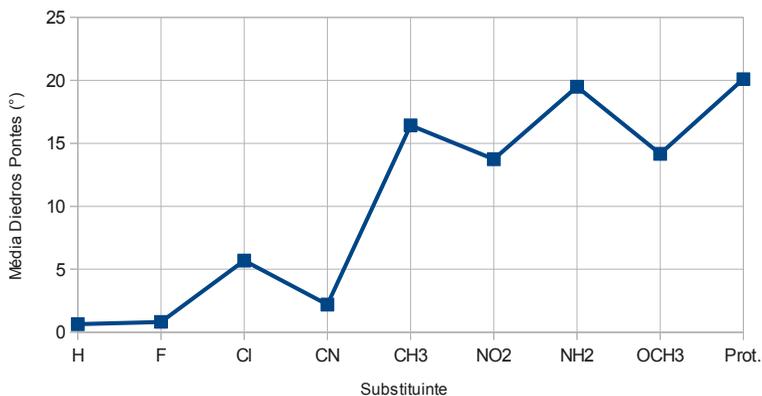


Figura 2.5: Média dos diedros das pontes em função do substituinte.

A torção das pontes pode ser atribuída às repulsões entre hidrogênios, bem como entre sistemas π interanulares, ambos os efeitos decorrentes da repulsão de Pauli (repulsão estérea). Logo, substituintes que aumentam a população π dos anéis devem contribuir para um aumento da torção, enquanto que o oposto é verdadeiro para substituintes que retiram carga dos anéis.⁽¹⁸⁸⁾ Sendo assim, observa-se que todos os substituintes promovem, em média, maior torção nas pontes em relação ao composto não substituído **1**. Para confirmar a origem deste efeito, deve-se proceder com outras análises, por exemplo NBO, o qual pode elucidar as interações transanulares bem como a carga natural dos átomos dos anéis. Por fim, a protonação do carbono *ipso* promove uma mudança na hibridização do mesmo (de sp^2 para sp^3) o que leva a uma alteração na disposição dos anéis, fato que leva à torção bastante significativa das pontes etilênicas deste composto.⁽¹⁸⁸⁾

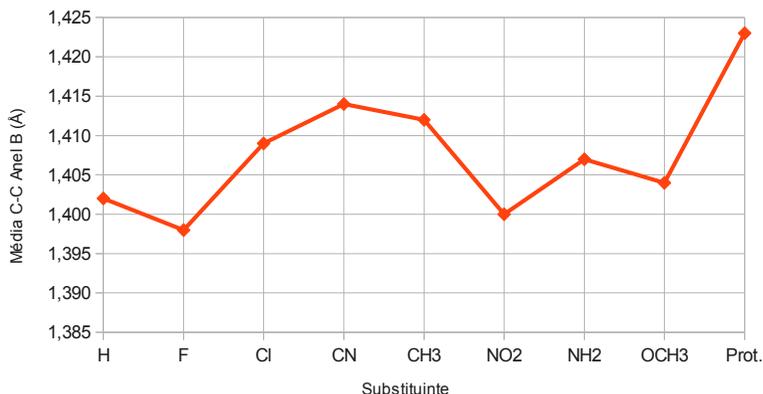


Figura 2.6: Média dos comprimentos de ligação C-C para o anel B em função do substituinte.

Encontra-se representada na figura 2.6 a média dos comprimentos das ligações C-C somente para o anel B, e embora a maior mudança deste descritor geométrico possa ser atribuída ao caso do composto protonado, a diferença é muito pequena em relação ao composto não substituído (**1**). Mesmo assim, esta ligeira mudança pode ser atribuída novamente à mudança de hibridização do carbono *ipso*, ou seja, é natural que as ligações envolvendo este membro do anel sejam mais longas, pois as mesmas após a protonação passam de duplas (mais curtas) a simples (mais longas). Além disso, salienta-se que somente os substituintes F e NO₂ reduziram o comprimento médio das ligações C-C do anel B, ao passo que todos os demais o aumentaram.

A fim de se avaliar a aromaticidade dos compostos **1-9**, lançou-se em gráfico os valores de HOMA, EN e GEO, conforme indicado pela figura 2.7. Notam-se os valores de HOMA bem como seus termos EN e GEO para os anéis A e B. Os valores do termo GEO para o anel A não foram incluídos no gráfico, pois suas contribuições são pequenas, pouco significativas, demonstrando que os comprimentos de ligação C-C do anel A em todos os compostos são equalizados. Os valores de HOMA para este anel indicam que os substituintes CH₃ e OCH₃ preservam a aromaticidade do mesmo em relação ao composto não substituído **1**, ao

passo que os substituintes CN, NO₂, NH₂ e a protonação causam uma ligeira redução na aromaticidade deste anel. Os valores de HOMA para o anel B, portanto o substituído, seguem a mesma tendência que os do anel A. Destaca-se a queda bastante acentuada da aromaticidade em decorrência da protonação do carbono *ipso*, reflexo da alongação das ligações e alternância nos comprimentos (sendo a última dominante).

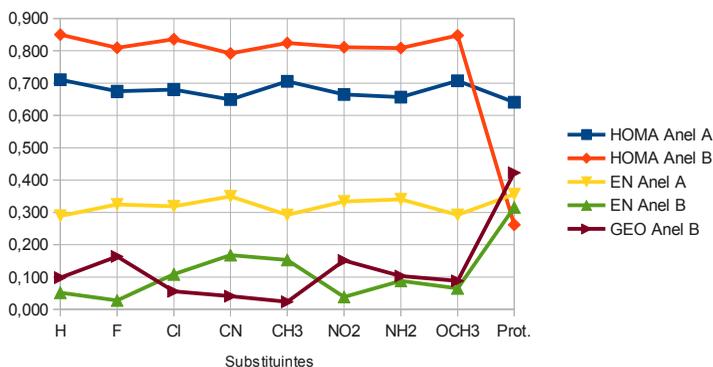


Figura 2.7: HOMA, EN e GEO para os anéis A e B dos compostos 1-9.

O gráfico da figura 2.7 permite ainda observar que a redução na aromaticidade do anel B em relação ao composto não substituído **1** (H) é dominada pelo termo GEO (ligações C-C menos equalizadas) no caso dos substituintes F, NO₂, NH₂ e OCH₃, enquanto que para os demais substituintes Cl, CN e CH₃ o termo EN (ligações C-C em média mais longas que o valor ótimo do modelo) é o termo sobressalente. Além disso nota-se que, para os compostos **1-8**, o anel A é menos aromático que o anel B, principalmente devido ao fato de o anel A apresentar um termo EN de maior magnitude. Tal fato pode ser atribuído à metalação.

Os ângulos diedros dos anéis informam o quanto os mesmos são distorcidos em relação à planaridade. De acordo com a figura 2.8, a distorção do anel A é semelhante para a maioria dos compostos, com exceção dos compostos **5** (CH₃), **7** (NH₂) e **9** (Prot.), onde se verifica uma distorção maior, sendo tal distorção bastante significativa no caso

de 7 (NH₂). Destaca-se também a distorção deste anel no composto 5 (CH₃), reflexo, em parte, da repulsão de Pauli entre os numerosos átomos de hidrogênio deste composto. É natural que o anel B apresente-se menos distorcido, haja visto que o mesmo não interage diretamente com o metal. Os casos envolvendo os compostos com os substituintes F, CN e CH₃ chamam a atenção pelo fato de os dois primeiros possuírem o anel B um pouco menos distorcido que o composto não substituído 1 e o último por apresentar maior distorção (reflexo da repulsão de Pauli). Quanto aos demais compostos, existe uma concordância entre os valores.

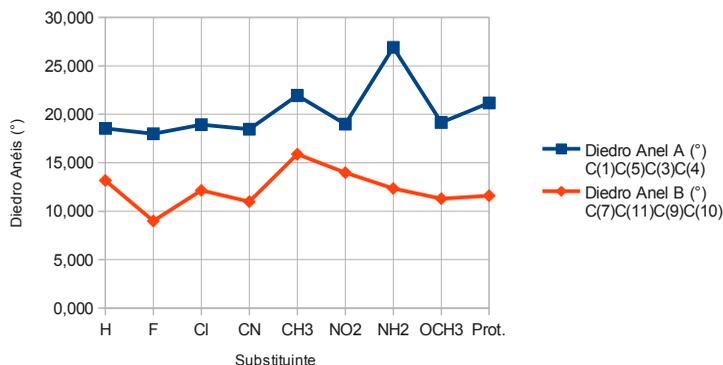


Figura 2.8: Ângulos diedros dos anéis A e B para os compostos 1-9. Optou-se por plotar o valor absoluto do diedro do anel B.

No que se refere à distância entre os centros dos anéis, pode-se afirmar que de acordo com a tabela 2.2 não há diferenças relevantes para este descritor geométrico. O mesmo pode ser dito a respeito da distância entre o rutênio e centro do anel A.

2.1.4 SUMÁRIO

O modelo empregado (BP86/def2-TZVP) para descrever a geometria dos rutenofanos se mostrou adequado, uma vez que foi capaz de

reproduzir de forma aceitável os parâmetros geométricos da estrutura de raios X do composto $[\text{Ru}(\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_{16}\text{H}_{16})_2]^{2+}$. Sendo assim, todas as otimizações de geometria passaram a ser conduzidas com o uso deste modelo.

Quando uma das faces aromáticas do [2.2]paraciclofano interage com o rutênio, o índice HOMA aponta para uma redução da aromaticidade deste anel por meio do aumento equalizado no comprimento de todas as ligações C-C. O anel não diretamente interagente com o metal (anel B) também experimenta uma redução na aromaticidade via aumento dos comprimentos das ligações C-C e alternância destes comprimentos.

Todos os substituintes e a protonação do carbono *ipso* tendem a aumentar a torção das pontes etilênicas.

O comprimento médio das ligações C-C do anel A não são influenciadas pelo substituinte. Já aquelas do anel B são em sua maioria alongadas (inclusive no composto protonado), exceto no caso dos substituintes F e NO_2 , onde se observa encurtamento. Mesmo assim o efeito é pequeno para todas as situações.

O índice HOMA indica que a aromaticidade do anel A é sempre menor que aquela do anel B, exceto para o composto protonado, onde o anel B, devido à quebra da deslocalização eletrônica, experimenta uma queda bastante considerável na aromaticidade. A substituição sempre acarreta redução na aromaticidade do anel B em relação ao composto não substituído.

O anel A apresenta distorções semelhantes para os compostos investigados, exceto para substituição com NH_2 e CH_3 , sendo que no caso do primeiro, a distorção é bastante significativa. O anel B apresenta-se sempre menos distorcido que o anel A, sendo que a substituição com F e CN reduz a distorção em relação ao composto não substituído, ao passo que CH_3 incrementa a distorção. Neste último caso, pode-se atribuir a distorção à repulsão de Pauli entre os hidrogênios. Chama a atenção o fato de a substituição com NH_2 afetar a geometria do anel superior (A) e pouco influenciar o anel B.

2.2 ANÁLISE DA DECOMPOSIÇÃO DE ENERGIA (SU-LI EDA)

2.2.1 PERFORMANCE DE FUNCIONAIS DE DENSIDADE NA DESCRIÇÃO DAS INTERAÇÕES CÁTION- π EM RUTENOFANOS

É conhecida a dificuldade dos funcionais de densidade mais populares (por exemplo B3LYP)⁽¹⁴⁶⁻¹⁴⁸⁾ em descrever interações fracas (por exemplo interações π - π).⁽¹⁸⁹⁾ Não existe um funcional universal, apto a atender todas as necessidades dos cálculos de estrutura eletrônica.⁽¹⁹⁰⁾ Sendo assim, deve-se ter cautela em selecionar adequadamente um modelo (funcional + função de base) para a situação em questão, levando-se em conta a acuracidade desejada e os recursos computacionais disponíveis. A larga disponibilidade de pacotes de estrutura eletrônica,^(175,177,178) bem como a facilidade de uso, têm contribuído para tornar a DFT uma “caixa preta”⁽¹⁹⁰⁾ e vários usuários em operadores de “*workstation*”. Sendo assim, inicialmente buscou-se testar a performance de diferentes funcionais de densidade (TPSS,⁽¹⁹¹⁾ B3LYP^(146,148) e M06⁽¹⁸⁹⁾) na descrição das interações cátion- π em rutenofanos, mediante variação sistemática da distância entre os dois fragmentos indicados na figura 2.9 e análise da decomposição da energia total de interação entre os dois fragmentos para cada distância. Tal performance é mensurada mediante comparação dos resultados obtidos com os funcionais DFT sob investigação com aqueles obtidos via método *ab initio* MP2.

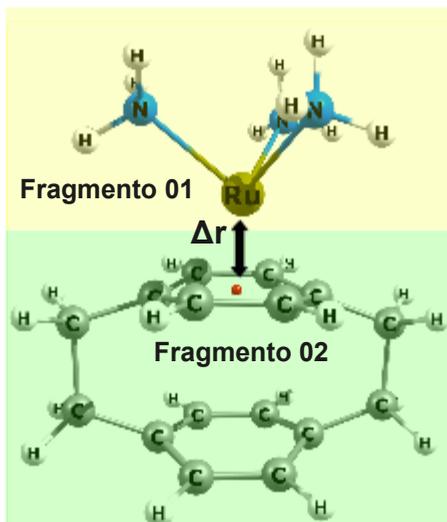


Figura 2.9: Fragmentação do composto **1** (geometria obtida via modelo BP86/def2-TZVP) para se avaliar a performance dos funcionais de densidade na descrição da interação cátion- π , mediante análise da decomposição da energia de Su-Li. O fragmento 01 é constituído pelo cátion $\text{Ru}[(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ enquanto que o fragmento 02 é constituído pelo [2.2]paraciclofano ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}$). Δr representa a distância entre os dois fragmentos (relativa à distância de equilíbrio).

Os dados da tabela 2.3 mostram os resultados obtidos, os quais estão graficamente representados na figura 2.10.

Tabela 2.3: Energia de interação total entre os fragmentos 01 e 02 (indicados na figura 2.9) em função da distância relativa à de equilíbrio, usando diferentes funcionais DFT. Os dados foram obtidos através da análise da decomposição da energia proposta por Su-Li e empregando-se a função de base def2-SVP sem o uso de BSSE.

$\Delta r(\text{\AA})$	Energia total de interação entre os fragmentos 01 e 02			
	M06	TPSS	B3LYP	MP2
-0,50	17,49	20,99	52,93	-16,34
-0,45	-17,35	-14,23	16,32	-50,42
-0,40	-46,56	-43,80	-14,55	-78,54
-0,35	-70,66	-68,22	-40,21	-101,24
-0,30	-90,18	-88,01	-61,19	-119,06
-0,25	-105,63	-103,69	-78,02	-132,56
-0,20	-117,50	-115,77	-91,22	-142,25
-0,10	-132,32	-131,01	-108,61	-152,29
0,00	-138,11	-137,14	-116,81	-153,06
0,10	-137,69	-136,96	-118,68	-148,09
0,20	-133,37	-132,73	-116,52	-140,27
0,30	-126,84	-126,20	-112,07	-131,54
0,40	-119,25	-118,62	-106,53	-122,91
0,50	-111,54	-110,81	-100,63	-114,73
1,00	-78,98	-78,07	-73,71	-79,86
1,50	-56,24	-57,00	-53,41	-53,35
2,00	-40,98	-44,67	-40,04	-35,25
2,50	-27,87	-38,44	-32,35	-23,76
3,00	-27,87	-35,64	-28,21	-16,49

Analisando-se a figura 2.10 nota-se que todos os funcionais exibem o comportamento qualitativo esperado, ou seja, a energia total de interação

entre os fragmentos aumenta rapidamente (torna-se menos negativa, interação menos favorecida) para distâncias menores que a de equilíbrio (principalmente devido ao aumento da repulsão entre elétrons de mesmo spin, repulsão de Pauli). Já para distâncias maiores que esta a energia de interação total aumenta regida por uma taxa menor e tende a um valor constante (se a distância entre os fragmentos tender ao infinito a energia de interação tenderá a zero). Além disso, adotando-se como referência o comportamento exibido pelo método MP2, obtém-se indícios de que o mais popular funcional de todos, B3LYP, se mostra quantitativamente inadequado para tratar sistemas como este, haja visto que o mesmo sempre reporta, para distâncias próximas à de equilíbrio, energias de interação consideravelmente maiores (menos negativas) que o MP2.

Quanto aos funcionais M06⁽¹⁸⁹⁾ e TPSS,⁽¹⁹¹⁾ nota-se que os mesmos reportam comportamentos semelhantes para a energia de interação entre os fragmentos. A diferença chega a aproximadamente 15 kcal mol⁻¹ para a distância de equilíbrio em relação ao MP2.

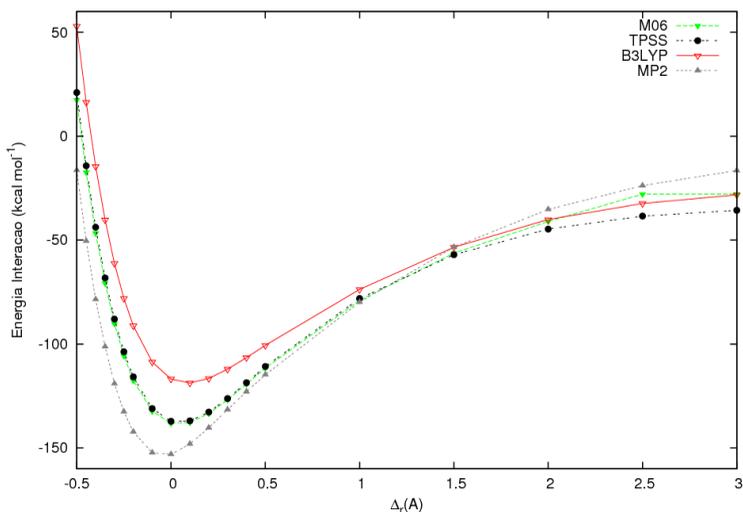


Figura 2.10: Gráfico da energia de interação total (empregando-se diferentes funcionais DFT) em função da distância relativa à de equilíbrio entre os fragmentos 01 e 02, os quais estão indicados na figura 2.9. A função de base utilizada é a def2-SVP.⁽¹⁶⁴⁾ Estes dados são aqueles constantes na tabela 2.3.

Uma vez que o método de Su-Li decompõe a energia de interação entre os fragmentos segundo as componentes da equação (29), optou-se por analisar tais componentes para cada funcional na distância de equilíbrio entre os fragmentos 01 e 02 (figura 2.9). A tabela 2.4 e o gráfico da figura 2.11 apresentam estes dados.

Tabela 2.4: Análise da decomposição da energia de interação entre os fragmentos 01 e 02 da figura 2.9, na distância de equilíbrio, para os diferentes funcionais testados (M06, TPSS e B3LYP) e método MP2.^a

Componente	M06	TPSS	B3LYP	MP2
ΔE^{ele}	-140,90	-140,62	-139,89	-137,33
ΔE^{ex}	-106,40	-89,10	-122,52	-258,10
ΔE^{rep}	431,26	381,62	413,67	534,20
ΔE^{pol}	-255,06	-241,27	-240,23	-213,65
ΔE^{disp}	-67,01	-47,78	-27,84	-78,19
ΔE^{int}	-138,11	-137,14	-116,81	-153,06

^a ΔE^{int} representa a energia de interação total entre os fragmentos 01 e 02.

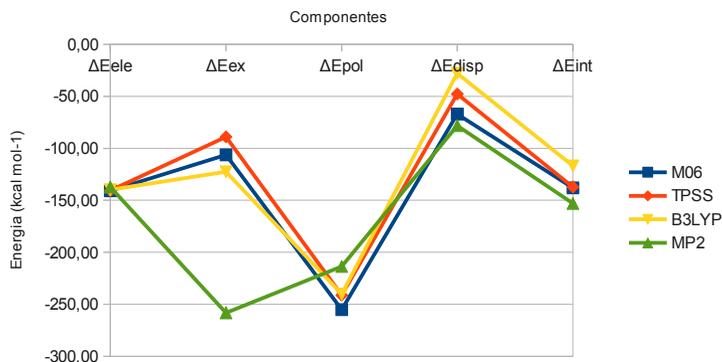


Figura 2.11: Gráfico representando as componentes da análise da decomposição da energia de interação entre os fragmentos 01 e 02 da figura 2.9, na distância de equilíbrio, para os diferentes funcionais testados (M06, TPSS e B3LYP) e método MP2. O termo de repulsão não foi incluso.

A análise da figura 2.11 permite observar que a componente eletrostática, a qual reflete todas as contribuições eletrostáticas clássicas (interações íon-dipolo, interações envolvendo momentos de quadrupolo da face aromática,⁽¹⁹²⁾ etc) de todos os funcionais DFT testados é muito próxima àquela do método MP2, demonstrando assim a descrição correta desta componente para a interação em questão.

A componente de troca (ΔE^{ex} , a qual resulta de fenômenos não clássicos envolvendo interações entre os elétrons de mesmo spin) dos funcionais destoam completamente do MP2, sendo que os mesmos subestimam esta componente em até 169 kcal mol⁻¹. A troca em conjunto com a correlação eletrônica é o calcanhar de Aquiles dos funcionais DFT, sendo ambas o foco do desenvolvimento dos funcionais e tratadas de forma aproximada.⁽¹⁹⁰⁾

A polarização reflete a deformação dos orbitais dos fragmentos como um resultado da formação da supermolécula X, fornecendo portanto uma indicação da contribuição covalente para a interação.⁽¹²⁰⁾ Nota-se que os funcionais DFT testados superestimam, portanto, a contribuição covalente para a interação.

A dispersão é um reflexo da correlação mútua entre elétrons de diferentes fragmentos, sendo portanto crucial para descrever interações intermoleculares.^(120,130,131) Nota-se que os funcionais testados tendem a subestimar esta componente, em especial o popular B3LYP, exibindo uma diferença de 51 kcal mol⁻¹.

O termo de repulsão (não incluso na figura 2.11), fortemente positivo, está ligado ao princípio de Pauli (repulsão entre elétrons de mesmo spin). Nota-se a partir da tabela 2.4 que os funcionais subestimam esta componente.

Estes resultados mostram que, quantitativamente, o funcional B3LYP é inadequado para tratar a interação cátion- π em rutenofanos. Já os funcionais M06 e TPSS produzem resultados mais adequados para a energia de interação total, ao passo que certa cautela deve ser devotada quanto à análise das componentes da interação. Em vista destes resultados, optou-se por utilizar o método MP2 nas demais análises de decomposição da energia.

2.2.2 DEPENDÊNCIA DA ANÁLISE SU-LI EDA COM AS FUNÇÕES DE BASE

No tópico referente ao estudo dos funcionais de densidade, empregou-se uma função de base do tipo *split-valence*, a def2-SVP. Desejou-se investigar qual, de uma série de funções de base (def2-SVP,⁽¹⁶⁴⁾ def2-SVPD,⁽¹⁹³⁾ def2-TZVP⁽¹⁶⁴⁾ e def2-TZVPD⁽¹⁹³⁾), é a mais adequada, ponderando-se o custo computacional com os recursos disponíveis, para ser empregada nas demais análises da decomposição de energia. Para isso procedeu-se à decomposição da energia de interação entre os fragmentos indicados pela figura 2.9, empregando-se o método MP2 em conjunção com as respectivas funções de base já citadas. A tabela 2.5 sumariza os resultados.

Tabela 2.5: Análise Su-Li EDA (kcal mol⁻¹), na distância de equilíbrio, empregando o método MP2, para os fragmentos indicados na figura 2.9 em função da função de base. Os dados foram obtidos sem o uso de BSSE.

	def2-SVP	def2-SVPD	def2-TZVP	def2-TZVPD
ΔE^{ele}	-137,33	-136,83	-138,45	-138,70
ΔE^{ex}	-258,10	-261,16	-260,39	-260,70
ΔE^{rep}	534,20	538,79	534,57	535,73
ΔE^{pol}	-213,65	-220,18	-214,76	-215,15
ΔE^{disp}	-78,19	-83,74	-84,04	-83,92
ΔE_{int}	-153,06	-163,12	-163,07	-162,76
Tempo (h)	3	6	11	40

Claramente a tabela 2.5 dá indícios de que o esquema de decomposição de Su-Li é aproximadamente insensível à função de base empregada, isto está em pleno acordo com o proposto pelos autores.⁽¹²⁰⁾ Além disso, nota-se a influência da função de base no tempo gasto para se realizar os cálculos, um fator muito importante e que deve ser levado em conta. Seguindo o indicado pelos autores das funções de base e o tempo requerido para a execução dos cálculos, optou-se pela escolha da def2-TZVP para as demais análises de decomposição de energia.

2.2.3 A INFLUÊNCIA DO BSSE NAS ANÁLISES SU-LI EDA

Com o intuito de se investigar a influência do BSSE nas análises Su-Li EDA, procedeu-se com a variação sistemática da distância (relativa à distância de equilíbrio) entre os fragmentos indicados pela figura 2.9, decompondo-se a energia de interação para cada distância, com e sem a inclusão de correção devido ao BSSE. Frente aos resultados obtidos anteriormente, o modelo empregado foi o MP2/def2-TZVP. As tabelas 2.6 e 2.7 exibem os resultados. Nota-se, a partir destas tabelas, que as componentes são muito semelhantes, independentemente do uso ou não de correção, exceto no caso da dispersão (ΔE^{disp}), onde as diferenças podem chegar a 15 kcal mol⁻¹ para distâncias inferiores à de equilíbrio. Estas diferenças adicionadas às das outras componentes, promovem as diferenças observadas para as curvas da energia de interação (ΔE_{int}) entre os fragmentos, como mostra a figura 2.12. Observa-se que quando não se usa a correção, a energia de interação é superestimada em até 18 kcal mol⁻¹ para as menores distâncias analisadas, ao passo que esta diferença tende a diminuir à medida que a distância entre os fragmentos aumenta. Na distância de equilíbrio, a diferença é de aproximadamente 11 kcal mol⁻¹. Estas observações são consistentes com o fato de a pequenas distâncias as bases dos monômeros experimentarem um maior recobrimento e ficarem mais “parecidas” com a base da supermolécula. Logo, quanto menor a distância maior será o erro em não considerar a base da supermolécula (não utilizar a correção devido ao BSSE). É oportuno lembrar que o uso da correção devido ao BSSE aumenta de forma significativa o tempo das análises e pode levar à não convergência do campo autoconsistente. Estes resultados mostraram que a não utilização da correção devido ao BSSE não acarretariam prejuízos para os propósitos deste trabalho. Sendo assim, as demais análises Su-Li EDA foram conduzidas sem o uso da correção devido ao BSSE.

Tabela 2.6: Análise Su-Li EDA (kcal mol⁻¹), em função da distância relativa (Å), para o composto **1** (figura 2.9). Dados obtidos via modelo MP2/def2-TZVP sem a inclusão de BSSE.

Δr (Å)	ΔE^{ele}	ΔE^{ex}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{disp}	ΔE_{int}
-0,50	-311,01	-757,11	1682,87	-498,31	-146,84	-30,40
-0,45	-287,06	-684,99	1509,40	-460,92	-140,42	-63,98
-0,40	-264,92	-618,68	1351,74	-425,63	-134,22	-91,71
-0,35	-244,45	-557,88	1208,80	-392,43	-128,14	-114,08
-0,30	-225,50	-502,29	1079,53	-361,25	-122,09	-131,61
-0,25	-207,98	-451,59	962,85	-332,08	-116,00	-144,79
-0,20	-191,77	-405,46	857,76	-304,88	-109,95	-154,29
-0,10	-162,96	-325,65	678,50	-256,16	-97,19	-163,45
0,00	-138,46	-260,39	534,57	-214,76	-84,04	-163,07
0,10	-117,74	-207,40	419,68	-180,19	-71,04	-156,68
0,20	-100,32	-164,62	328,43	-151,77	-58,97	-147,25
0,30	-85,77	-130,26	256,28	-128,68	-48,43	-136,86
0,40	-73,67	-102,78	199,44	-110,01	-39,64	-126,65

Tabela 2.6: Continuação

0,50	-63,65	-80,88	154,82	-94,88	-32,51	-117,09
1,00	-34,21	-23,46	42,02	-50,51	-13,03	-79,19
1,50	-22,04	-6,26	10,55	-29,84	-5,30	-52,90
2,00	-16,01	-1,50	2,40	-18,52	-1,46	-35,09
2,50	-12,34	-0,32	0,50	-11,94	0,18	-23,92
3,00	-9,79	-0,06	0,09	-8,01	0,77	-16,99

Tabela 2.7: Análise Su-Li EDA (kcal mol⁻¹), em função da distância relativa (Å), para o composto **1** (figura 2.9). Dados obtidos via modelo MP2/def2-TZVP com a inclusão de BSSE.

Δr (Å)	ΔE^{ele}	ΔE^{ex}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{disp}	ΔE_{int}
-0,50	-312,05	-755,98	1680,12	-493,71	-130,91	-12,52
-0,45	-287,69	-683,78	1506,70	-456,92	-125,22	-46,91
-0,40	-265,21	-617,42	1349,14	-422,20	-119,73	-75,42
-0,35	-244,44	-556,62	1206,34	-389,49	-114,32	-98,53
-0,30	-225,27	-501,06	1077,24	-358,76	-108,92	-116,77

Tabela 2.7: Continuação

-0,25	-207,57	-450,42	960,77	-329,96	-103,46	-130,64
-0,20	-191,24	-404,38	855,90	-303,08	-97,88	-140,68
-0,10	-162,31	-324,77	677,09	-254,86	-86,26	-151,11
0,00	-137,79	-259,72	533,55	-213,78	-74,18	-151,93
0,10	-117,11	-206,91	418,97	-179,42	-62,20	-146,66
0,20	-99,76	-164,26	327,93	-151,13	-51,07	-138,28
0,30	-85,28	-129,97	255,90	-128,12	-41,40	-128,87
0,40	-73,23	-102,53	199,12	-109,50	-33,42	-119,56
0,50	-63,25	-80,65	154,52	-94,42	-27,03	-110,83
1,00	-34,02	-23,24	41,81	-50,23	-10,03	-75,71
1,50	-22,14	-6,24	10,65	-29,56	-3,65	-50,95
2,00	-16,23	-1,58	2,57	-18,20	-0,80	-34,24
2,50	-12,56	-0,38	0,59	-11,63	0,43	-23,55
3,00	-9,98	-0,09	0,13	-7,74	0,87	-16,80

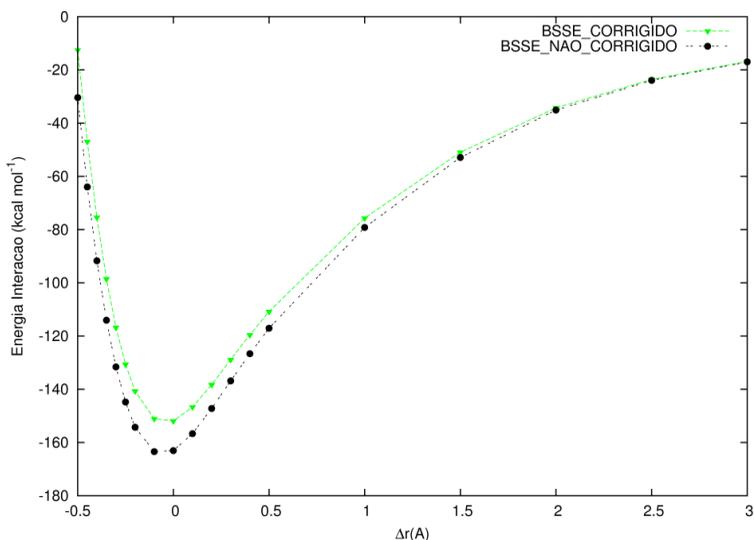


Figura 2.12: Energia de interação entre os fragmentos 01 e 02 (figura 2.9) em função da distância (relativa à de equilíbrio), com e sem correção devido ao BSSE.

2.2.4 A NATUREZA DA INTERAÇÃO CÁTION- π EM RUTENOFANOS NÃO SUBSTITUÍDOS

A fim de se obter *insights* sobre a origem física da interação cátion- π , aplicou-se a equação (65) para cada Δr constante na tabela 2.6.

$$\% \Delta E^y = \left[\frac{\Delta E^y}{(\Delta E^{ele} + \Delta E^{ex} + \Delta E^{pol} + \Delta E^{disp})} \right] \times 100 \quad (65)$$

A intenção é obter a contribuição percentual ($\% \Delta E^y$) de cada componente (ΔE^{ele} , ΔE^{ex} , ΔE^{disp} e ΔE^{pol}) para a atração dos fragmentos. De posse destes dados, lançou-se em gráfico, conforme figura 2.13.

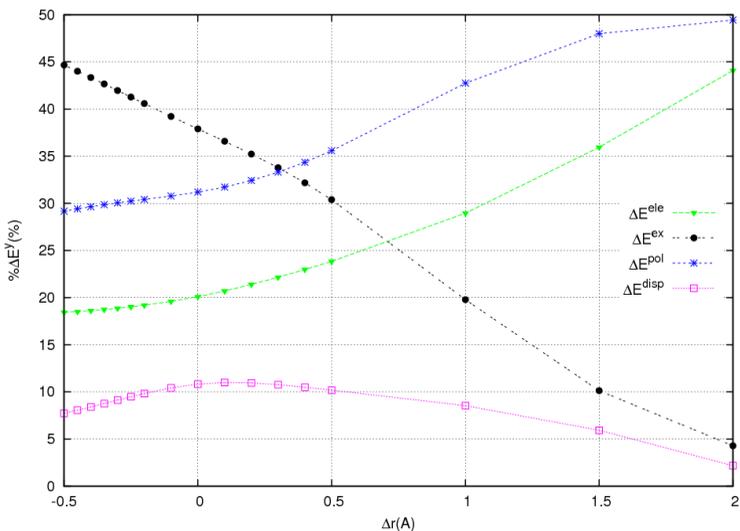


Figura 2.13: Contribuição percentual ($\% \Delta E^y$) de cada componente (ΔE^{ele} , ΔE^{ex} , ΔE^{disp} e ΔE^{pol}) para a atração dos fragmentos 01 e 02 do composto **1** como uma função da distância relativa à de equilíbrio (zero) (figura 2.9). Dados obtidos aplicando-se a expressão (65) aos dados da tabela 2.6.

Observa-se que para valores de Δr inferiores a 0,3 a interação cátion- π é dominada pelo termo de troca (o qual reflete, neste caso, as interações estabilizadoras entre elétrons de mesmo spin e pertencentes a diferentes monômeros), seguido do termo de polarização (reflexo da deformação dos orbitais dos monômeros quando forma-se a supermolécula). Em seguida, o termo eletrostático contribui com cerca de 20% para a interação cátion- π . Ainda nesta faixa de Δr , a dispersão (decorrente da correlação mútua entre elétrons de diferentes fragmentos) é responsável por cerca de 10% da interação. Tal fato reforça a afirmação de que o funcional B3LYP é inadequado para descrever sistemas como este, uma vez que não inclui um tratamento adequado para a dispersão. Para valores de Δr superiores a 0,4 o termo de troca diminui consideravelmente, sendo que a interação é dominada pela polarização dos orbitais dos fragmentos e pela componente eletrostática.

Estes resultados indicam que a interação cátion- π em rutenofanos não substituídos é majoritariamente covalente em sua natureza, porém existe

uma significativa contribuição eletrostática.

2.2.5 INFLUÊNCIA DO SUBSTITUINTE E PROTONAÇÃO DO CARBONO *IPSO* NA INTERAÇÃO CÁTION- π DOS RUTENOFANOS

Neste tópico, verificou-se a influência do substituinte na interação cáton- π dos rutenofanos. Para isto, partiu-se das geometrias otimizadas dos compostos **1-9** (figura 1.4) e realizou-se a análise Su-Li EDA empregando-se o mesmo esquema de fragmentação indicado pela figura 2.9. A tabela 2.8 sumariza os resultados.

Tabela 2.8: Análise Su-Li EDA para os compostos **1-9**. Dados obtidos empregando-se o modelo MP2/def2-TZVP sem a inclusão de correção devido ao BSSE. Dados em kcal mol⁻¹.

Composto	ΔE^{ele}	ΔE^{ex}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{disp}	ΔE_{int}
1 (H)	-138,45	-260,39	534,57	-214,76	-84,04	-163,07
2 (F)	-127,00	-258,60	531,32	-212,08	-85,02	-151,38
3 (Cl)	-129,63	-258,92	532,00	-214,66	-84,84	-156,05
4 (CN)	-114,57	-257,03	529,25	-213,30	-85,57	-141,21
5 (CH ₃)	-139,82	-258,81	531,31	-215,92	-82,76	-166,00
6 (NO ₂)	-124,74	-258,58	531,98	-213,85	-85,68	-150,87
7 (NH ₂)	-148,20	-259,17	532,40	-215,78	-82,09	-172,84
8 (OCH ₃)	-143,09	-259,55	532,63	-215,36	-83,30	-168,68
9 (Prot.)	-3,24	-242,93	501,95	-203,72	-82,74	-30,67

O gráfico da figura 2.14 mostra a energia de interação total entre os fragmentos 01 e 02 para os compostos **1-9**.

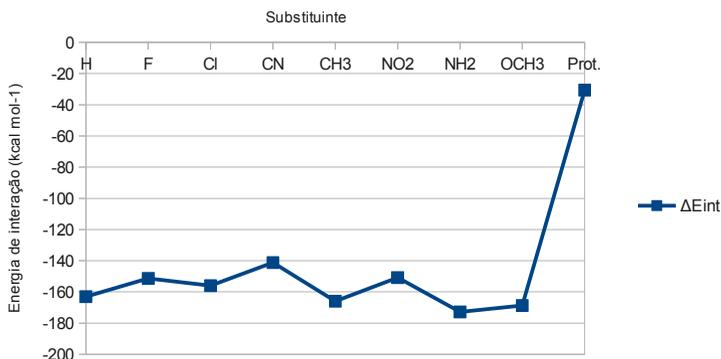


Figura 2.14: Energia total de interação entre os fragmentos 01 e 02 (ΔE_{int}) para os compostos 1-9. Dados retirados da tabela 2.8.

Nota-se que, em relação ao composto **1** (não substituído), os substituintes sacadores de elétrons (F, Cl, CN e NO₂) tendem a enfraquecer, tornando menos negativa, a interação cátion- π . O oposto é verdadeiro para os substituintes doadores de elétrons (CH₃, NH₂ e OCH₃). Além disso, a protonação do carbono *ipso* leva a um enfraquecimento bastante significativo da interação cátion- π . Inspeccionando-se a tabela 2.2 (página 35, distância Ru-Anel A) e a figura 2.14 observa-se que não existe uma correlação entre a distância interfragmentos e energia de interação. Por exemplo, cita-se o caso do composto **7** (NH₂), apesar da energia de interação ser a maior entre os compostos, o mesmo exibe a maior distância entre os fragmentos (1,707 Å).

A fim de se verificar qual componente é a responsável pelas diferenças observadas para a energia total de interação, bem como se o substituinte pode influenciar na origem física da interação cátion- π , aplicou-se a equação (65, página 55) para cada uma das componentes que contribuem para a atração dos fragmentos (eletrostática, troca, polarização e dispersão), isso utilizando os dados da tabela 2.8. Sendo assim, foi possível lançar os dados em gráfico, apresentado na figura 2.15.

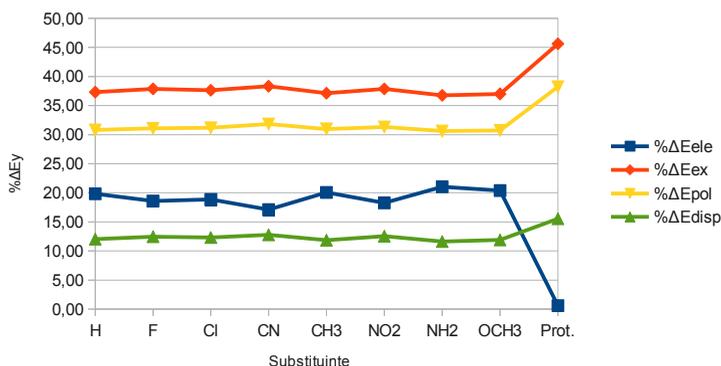


Figura 2.15: Contribuição percentual ($\% \Delta E^y$) de cada componente (ΔE^{ele} , ΔE^{ex} , ΔE^{disp} e ΔE^{pol}) para a atração dos fragmentos 01 e 02 dos compostos 1-9. Dados obtidos aplicando-se a expressão (65) aos dados da tabela 2.8.

A inspeção da figura 2.15 evidencia que a principal contribuição para a interação cátion- π dos rutenofanos substituídos advém do termo de troca seguido pela polarização dos orbitais, portanto dando indícios de uma apreciável deformação orbital dos fragmentos para a formação da interação cátion- π . Além disso é possível notar que as diferenças observadas para a magnitude da energia total de interação (figura 2.14) são em grande parte reflexo de mudanças na componente eletrostática, sendo que as demais componentes variam pouco com a substituição. Nota-se também a contribuição relevante da dispersão para a interação cátion- π . Quanto ao composto **9** (prot.), observa-se que a protonação do carbono *ipso* resulta em uma redução bastante acentuada da componente eletrostática, sendo que a mesma alcança um valor de aproximadamente 3 kcal mol⁻¹ (conforme tabela 2.8).

Sumarizando, estes resultados indicam que a substituição em dos anéis aromáticos do paraciclofano não altera a origem física da interação cátion- π nos rutenofanos, além de ser possível inferir que esta interação é majoritariamente covalente em sua natureza, porém com significativa contribuição eletrostática.

2.2.6 SUMÁRIO

A investigação das performances de diferentes funcionais de densidade na descrição da interação cátion- π em rutenofanos permitiu concluir que mesmo de uso muito difundido, o funcional B3LYP se mostra inadequado para tratar este tipo de interação. Os funcionais TPSS e M06 forneceram resultados mais adequados para a energia de interação total, ao passo que cautela deve ser tomada caso seja desejado explorar quantitativamente a origem física da interação cátion- π mediante o uso desses funcionais. É importante notar que estas divergências dos funcionais DFT podem ser reflexo do fato de suas formas funcionais conterem parâmetros empíricos, ou calibrações realizadas objetivando sistemas alvo que podem ser diferentes daqueles sob investigação.⁽¹⁹¹⁾

Constatou-se que os resultados das análises Su-Li EDA são aproximadamente insensíveis à função de base utilizada, além de ser possível inferir que a opção de não utilizar a correção devido ao BSSE não acarretou em prejuízos para os propósitos deste trabalho.

Observou-se que a interação cátion- π nos rutenofanos é enfraquecida e fortalecida por grupos retiradores e doadores de elétrons, respectivamente. Além disso, tal interação apresenta um grande caráter covalente em sua natureza, ao passo que a contribuição eletrostática é bastante significativa.

2.3 ANÁLISES NBO

2.3.1 CARGAS ATÔMICAS

Neste trabalho empregou-se a análise NPA (*Natural Population Analysis*) para se obter as cargas naturais de cada centro atômico. Tais cargas podem ser obtidas a partir da equação (59), página 27. A tabela 2.9 sumariza os resultados e a figura 2.16 fornece a numeração empregada para as discussões sobre cargas atômicas.

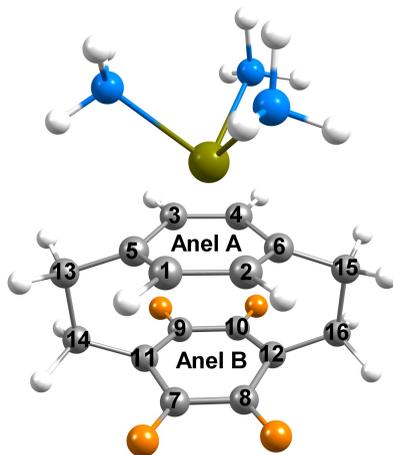


Figura 2.16: Numeração empregada nas discussões sobre cargas atômicas. Os substituintes estão representados na cor alaranjada. Por questões estéticas, optou-se por não exibir a numeração dos hidrogênios.

Tabela 2.9: Cargas NPA (em unidades de elétron) para os átomos selecionados dos compostos **1-9**. A numeração dos átomos é aquela indicada na figura 2.16. A numeração utilizada aqui para os hidrogênios não são exibidas na figura 2.16. Dados obtidos a partir das estruturas otimizadas e empregando-se o modelo BP86/def2-TZVP. O [2.2]paraciclofano foi incluído a título de comparação e na mesma geometria do complexo **1**.

		[2.2] ^a	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ru		-	0,365	0,375	0,372	0,387	0,359	0,378	0,355	0,362	0,404
Carbonos anel A	1	-0,216	-0,271	-0,279	-0,278	-0,284	-0,280	-0,281	-0,280	-0,267	-0,291
	2	-0,203	-0,161	-0,173	-0,173	-0,181	-0,174	-0,171	-0,179	-0,166	-0,181
	3	-0,215	-0,270	-0,277	-0,278	-0,282	-0,278	-0,280	-0,288	-0,276	-0,283
	4	-0,203	-0,162	-0,175	-0,173	-0,182	-0,154	-0,178	-0,165	-0,168	-0,188
média		-0,209	-0,216	-0,226	-0,226	-0,232	-0,222	-0,228	-0,228	-0,219	-0,236
Carbonos cabeça ponte anel A	5	-0,024	0,160	0,152	0,156	0,143	0,185	0,149	0,183	0,167	0,139
	6	-0,038	0,011	0,009	0,006	-0,002	0,006	0,006	-0,006	0,014	-0,004
Hidrogênios anel A	17	0,217	0,275	0,283	0,283	0,292	0,273	0,289	0,276	0,285	0,287
	18	0,214	0,265	0,274	0,273	0,283	0,262	0,271	0,258	0,265	0,277
	19	0,217	0,275	0,283	0,282	0,292	0,273	0,276	0,269	0,271	0,286
	20	0,214	0,265	0,274	0,274	0,284	0,265	0,284	0,271	0,266	0,277

Tabela 2.9: Continuação

Carbonos anel B	7	-0,204	-0,200	0,321	-0,073	-0,104	-0,005	0,072	0,134	0,254	-0,247
	8	-0,205	-0,207	0,317	-0,076	-0,110	-0,009	-0,176	-0,226	-0,225	0,016
	9	-0,204	-0,200	0,321	-0,073	-0,104	-0,010	-0,183	-0,237	-0,276	-0,252
	10	-0,206	-0,207	0,317	-0,076	-0,110	-0,010	0,080	0,133	0,280	0,018
média		-0,205	-0,204	0,319	-0,075	-0,107	-0,009	-0,052	-0,049	0,008	-0,116
Carbonos cabeça ponte anel B	11	-0,037	-0,051	-0,141	-0,069	0,070	-0,028	-0,014	-0,057	-0,073	0,195
	12	-0,033	-0,034	-0,128	-0,055	0,089	-0,018	-0,013	-0,045	-0,063	-0,419
média		-0,035	-0,043	-0,135	-0,062	0,080	-0,023	-0,014	-0,051	-0,068	-0,112
Hidrogênios anel B	21	0,216	0,236	-	-	-	-	-	-	-	-
	22	0,217	0,236	-	-	-	-	-	-	-	-
	23	0,216	0,236	-	-	-	-	-	-	-	-
	24	0,217	0,236	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 2.9: Continuação

Carbonos pontes	13	-0,432	-0,470	-0,470	-0,471	-0,464	-0,478	-0,470	-0,479	-0,472	-0,443
	14	-0,427	-0,403	-0,408	-0,413	-0,428	-0,42	-0,419	-0,415	-0,404	-0,457
	15	-0,432	-0,442	-0,443	-0,443	-0,441	-0,443	-0,439	-0,440	-0,443	-0,459
	16	-0,429	-0,421	-0,423	-0,429	-0,444	-0,428	-0,424	-0,422	-0,418	-0,359
média		-0,430	-0,434	-0,436	-0,439	-0,444	-0,442	-0,438	-0,439	-0,434	-0,430
Hidrogênios pontes	25	0,223	0,249	0,254	0,254	0,262	0,251	0,259	0,251	0,248	0,264
	26	0,223	0,247	0,252	0,251	0,259	0,246	0,254	0,250	0,249	0,277
	27	0,224	0,244	0,249	0,248	0,258	0,238	0,260	0,240	0,244	0,270
	28	0,223	0,243	0,248	0,248	0,255	0,244	0,245	0,243	0,244	0,254
	29	0,222	0,253	0,271	0,267	0,277	0,242	0,247	0,242	0,241	0,298
	30	0,222	0,252	0,270	0,272	0,279	0,258	0,289	0,246	0,258	0,266
	31	0,222	0,250	0,268	0,264	0,274	0,246	0,249	0,243	0,241	0,273
	32	0,222	0,250	0,268	0,269	0,277	0,250	0,274	0,241	0,266	0,255
média		0,223	0,249	0,260	0,259	0,268	0,247	0,260	0,245	0,249	0,270

Tabela 2.9: Continuação

Ru(NH ₃) ₃	-	1,317	1,359	1,347	1,394	1,301	1,363	1,275	1,308	1,475
Carga transferida ^b paraciclofano → [Ru(NH ₃) ₃] ²⁺		0,683	0,641	0,653	0,606	0,699	0,637	0,725	0,692	0,525

^a [2.2]paraciclofano

^b Carga obtida através da subtração da carga do fragmento [Ru(NH₃)₃]²⁺ livre (2,000) pela carga do mesmo fragmento no complexo.

Inicialmente observa-se que a carga (positiva) do rutênio é muito próxima em todos os compostos, exibindo em todos os casos uma magnitude dentro da faixa de 0,3 elétron (exceto para o composto protonado, onde a mesma é aproximadamente 0,4).

A última linha da tabela 2.9 revela a carga transferida do paraciclofano para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ em todos os compostos, sendo que tal carga apresenta valores que ficam aproximadamente entre 0,6 e 0,7 elétron para os compostos **1-8** e em torno de 0,5 elétron para o composto **9** (prot.).

O [2.2]paraciclofano foi incluído com o objetivo de se ter uma melhor visão de como a metalação afeta a distribuição de carga nos paraciclofanos. Nota-se inicialmente que a conformação não plana dos anéis do [2.2]paraciclofano provoca uma distribuição de carga assimétrica entre os carbonos dos anéis, sendo que os carbonos cabeça de ponte (5, 6, 11 e 12) apresentam cargas negativas equivalentes à 0,03 elétron aproximadamente, enquanto que os demais (1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 e 10) são bem mais negativos (em torno de 0,2 elétron). O fato destes carbonos serem negativos é um reflexo do acúmulo de densidade eletrônica devido ao sistema π dos anéis. Já os carbonos das pontes são consideravelmente mais negativos, exibindo uma carga aproximada de 0,4 elétron, sendo isto uma consequência de os mesmos estarem ligados a dois átomos de hidrogênio cada (o hidrogênio sendo menos eletronegativo “permite” que o carbono atraia mais os elétrons da ligação, aumentando assim a população de seus orbitais naturais).

Comparando-se o [2.2]paraciclofano com o composto **1(H)**, nota-se inicialmente que a metalação promove um pequeno incremento na população eletrônica dos carbonos 1 e 3, ao passo que os demais carbonos e hidrogênios do anel A têm suas densidades eletrônicas diminuídas. No total os carbonos do anel A têm suas populações eletrônicas reduzidas em 0,206 elétron. Já os hidrogênios experimentam uma redução igual a 0,218 elétron. Quanto ao anel B, no total, os carbonos são bem menos afetados pela metalação, sendo que os mesmos experimentam um aumento em suas populações eletrônicas (quase desprezível) de apenas 0,010 elétron (no total). Já os hidrogênios deste mesmo anel reduzem sua densidade eletrônica por um total de 0,078 elétron (no total). Quanto às pontes, observa-se que os carbonos mais próximos do metal (13 e 15) incrementam suas densidades

eletrônicas em um total de 0,048 elétron, ao passo que os carbonos mais afastados do metal (14 e 16) diminuem suas densidades eletrônicas em um total de 0,032 elétron. Já os hidrogênios das pontes têm suas populações eletrônicas decrementadas em 0,207 elétron (no total).

Comparando-se os compostos **2-9** com o **1**, é possível notar que os carbonos 1, 2, 3 e 4, portanto pertencentes ao anel A, possuem o mesmo padrão de distribuição de cargas, sendo estas na maioria das vezes mais negativas que no composto **1**. Isso permite concluir que estes carbonos, independentemente da natureza do substituinte, aumentam suas populações eletrônicas com a substituição. Quanto aos carbonos 5 e 6, o padrão de distribuição também é semelhante entre os compostos, com o carbono 5 exibindo uma ligeira carga positiva e o 6 sendo aproximadamente neutro. Nota-se que os substituintes doadores (CH_3 , NH_2 e OCH_3) fazem com que a população eletrônica do carbono 5 seja ligeiramente reduzida quando comparado ao composto **1**, enquanto que o oposto é verdadeiro para os demais substituintes e protonação do carbono *ipso*. Quanto aos hidrogênios do anel A (17, 18, 19 e 20), observa-se que os substituintes retiradores de elétrons (F, Cl, CN e NO_2) e a protonação tendem a deixá-los mais positivos quando comparados ao composto **1**. Já os grupos doadores de elétrons quase não alteram estas cargas.

Como esperado, as cargas dos carbonos do anel B são muito dependentes do substituinte. No caso do composto **2(F)**, o forte efeito indutivo do flúor faz com que as cargas dos carbonos diretamente ligados a ele (7, 8, 9 e 10) sejam apreciavelmente positivas (em média 0,319). Quanto ao substituinte cloro (composto **3**), as cargas para estes mesmos carbonos, são curiosamente e ligeiramente negativas (-0,075 em média). O substituinte CN (composto **4**) confere a estes mesmos átomos de carbono uma carga média de -0,107, ao passo que os substituintes CH_3 promovem uma carga praticamente nula (-0,009 em média). Apesar do forte efeito retirador de elétrons dos grupos nitro (NO_2), estes conferem uma carga ligeiramente positiva para os carbonos ligados a eles (0,08), enquanto que os carbonos 8 e 9 são negativos (-0,18 aproximadamente). O grupo NH_2 através de seu efeito indutivo retirador de elétrons confere carga de aproximadamente 0,134 para os carbonos 7 e 10, ao passo que por efeito mesomérico doa elétrons para os carbonos 8 e 9 (-0,23 aproximadamente). Pelos mesmos motivos, os

grupos metóxi (OCH₃), composto **8**, conferem aos carbonos 7 e 10 cargas iguais a 0,254 e 0,280, respectivamente, enquanto que os carbonos 8 e 9 adquirem cargas iguais a -0,225 e -0,276, respectivamente. A protonação do carbono *ipso* faz com que as cargas dos carbonos 7 e 9 sejam de -0,250 elétron, ao passo que os carbonos 8 e 10 apresentam cargas ligeiramente positivas (0,016 e 0,018, respectivamente).

Quanto aos carbonos cabeças de ponte do anel B (11 e 12) os substituintes os deixam ligeiramente negativos (com exceção do substituinte CN, onde a carga é ligeiramente positiva), sendo que chama atenção o fato do flúor conferir uma apreciável carga negativa para estes carbonos (em média -0,135 elétron). O carbono protonado do composto **9** (carbono 12), apresenta uma carga bastante negativa (-0,419 elétron), enquanto que o carbono 11 0,195 elétron. Este fato é reflexo da quebra da deslocalização eletrônica devido à protonação, o que acarreta em uma distribuição bastante assimétrica de carga.

Todos os carbonos das pontes, independentemente do substituinte, apresentam carga negativa aproximada de 0,4 elétron.

Quanto aos hidrogênios das pontes, nota-se que os substituintes sacadores de elétrons (F, Cl, CN, NO₂) e a protonação deixam estes hidrogênios em média mais positivos em relação ao composto não substituído **1**, ao passo que os substituintes doadores de elétrons (CH₃, NH₂ e OCH₃) deixam os mesmos menos positivos ou com a mesma carga média.

2.3.2 ÍNDICES DE WIBERG

Nas palavras de Mayer,⁽¹⁶⁶⁾ “os índices de ligação representam um importante link conceitual entre a descrição física de moléculas, com os sistemas de elétrons e núcleos, e uma visão química de moléculas consistindo de átomos mantidos unidos por ligações”. Sendo assim empregou-se os índices de Wiberg,⁽¹⁶⁵⁾ os quais fornecem uma espécie de “tradução” dos resultados dos cálculos mecânico-quânticos para uma linguagem acessível e compatível com intuição química (ordens de ligação), objetivando obter mais informações sobre a estrutura eletrônica dos rutenofanos. A tabela 2.10 apresenta os índices de Wiberg

para os compostos **1-9**. Optou-se por utilizar o esquema de numeração indicado pela figura 2.17.

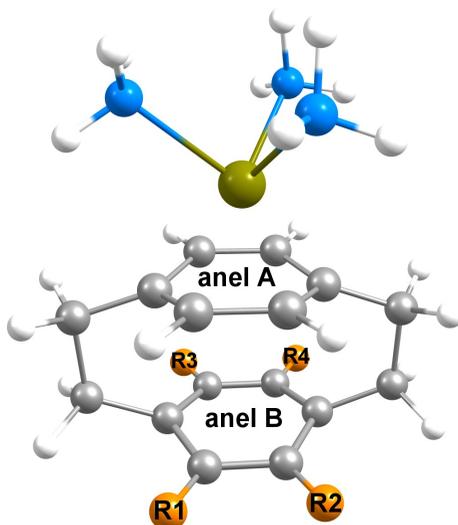


Figura 2.17: Numeração empregada nas discussões sobre os índices de Wiberg. R representa o substituinte em questão.

Tabela 2.10: Índices de Wiberg para os compostos **1-9** e para o [2.2]paraciclofano. Dados obtidos empregando-se o modelo BP86/def2-TZVP como nível de teoria. A numeração empregada está indicada na figura 2.17.

	[2.2] ^a	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\Sigma(\text{C-Ru})^b$	-	2,132	2,120	2,113	2,112	2,105	2,116	2,099	2,121	2,070
$\Sigma(\text{N-Ru})^c$	-	1,211	1,247	1,242	1,274	1,203	1,250	1,178	1,207	1,343
Total Ru ^d	-	3,343	3,367	3,355	3,386	3,308	3,366	3,277	3,328	3,413
Média (C-C) anel A	1,396	1,236	1,238	1,236	1,237	1,231	1,236	1,233	1,235	1,243
Média (C-H) anel A	0,917	0,885	0,881	0,879	0,875	0,883	0,878	0,883	0,885	0,880
Média (C-C) anel B	1,394	1,393	1,350	1,341	1,337	1,359	1,396	1,337	1,368	1,313

^a [2.2]Paraciclofano

^b Somatório dos índices de Wiberg dos carbonos do anel A e rutênio.

^c Somatório dos índices de Wiberg dos nitrogênios dos grupos NH₃ e rutênio.

^d Obtido somando-se os itens c e b.

Pode-se interpretar os índices de Wiberg como o “número de ligações” entre as espécies consideradas. Analisando-se inicialmente o [2.2]paraciclofano observa-se que os carbonos dos anéis são mantidos unidos, em média, por cerca de 1,4 ligações. Isto é consistente com o conhecimento sobre a deslocalização eletrônica neste tipo de sistema, ou seja, as ligações entre os carbonos são intermediárias entre simples (índice de wiberg igual a 1) e dupla (índice de Wiberg igual a 2). Quanto ao número de ligações entre os carbonos e hidrogênios do anel A, observa-se que em média este valor é muito próximo de 1.

Em seguida é possível notar, mediante comparação entre os compostos **1(H)** e [2.2]paraciclofano, que a metalação, como esperado, reduz ligeiramente o número médio de ligações entre os carbonos do anel A, além de reduzir também o número médio de ligações entre estes mesmos carbonos e os hidrogênios deste mesmo anel. Já as ordens de ligação entre os carbonos do anel B não são afetadas pela metalação.

Observa-se que o número total de ligações que o rutênio faz com os carbonos do anel A é próximo de 2 para os compostos **1-9**. Nota-se porém que a substituição ou protonação sempre reduz (mesmo que ligeiramente) o número de ligações que o rutênio faz com os carbonos do anel A. Não existe uma correlação entre a natureza (doadora ou receptora) do substituinte e o número de ligações que o rutênio faz com os carbonos do anel A. Destaca-se ainda que os compostos **7** e **9** apresentam, respectivamente, a maior e menor energia de interação entre o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ e o respectivo paraciclofano (tabela 2.8, página 57). Mesmo assim estes compostos apresentam as menores ordens de ligação entre o rutênio e os carbonos do anel A, ou seja, nem sempre existe uma correlação entre energia de interação e ordem de ligação.

Quanto às ordens de ligação entre os nitrogênios dos grupos NH_3 e o Ru, é possível notar que os substituintes retiradores de elétrons tendem a incrementar tais ordens de ligação, ao passo que os doadores de elétrons tendem a reduzir tais ordens de ligação.

No total o rutênio faz um pouco mais do que 3 ligações nos compostos **1-9**, sendo que este total é um pouco maior quando um substituinte retirador de elétrons está presente, ao passo que o contrário é verdadeiro quando um substituinte doador de elétrons está presente.

A natureza do substituinte não afeta o número médio de ligações entre

os carbonos do anel A, sendo o mesmo verdadeiro também para o número médio de ligações entre estes mesmos carbonos e os hidrogênios do anel A.

Quanto ao número médio de ligações entre os carbonos do anel B, verifica-se que a substituição ou protonação sempre reduz este parâmetro (exceto no caso do substituinte NO₂ (composto **6**) onde verifica-se que este parâmetro não varia quando comparado ao composto **1**).

2.3.3 INTERAÇÕES ATRATIVAS ENTRE NBOs

Como revelado pela análise da decomposição de energia de Su-Li (figura 2.15, página 59), as interações cátion- π nos sistemas deste trabalho apresentam um considerável caráter covalente. Procurou-se obter uma descrição detalhada desse caráter via interações entre os orbitais naturais (doadores (i) e aceitadores (j*)) pertinentes e suas energias de estabilização de segunda ordem ($\Delta E^{(2)}$, equação (55), página 26). A magnitude de tal energia é controlada por dois parâmetros: o elemento da matriz de Fock, F , o qual é proporcional à integral de recobrimento $S(i,j)$ de acordo com as teorias qualitativas dos orbitais moleculares⁽¹⁹⁴⁾ e o outro parâmetro é a diferença de energia ($\epsilon_j^* - \epsilon_i$) entre os NBOs doador e aceitador, respectivamente. Salienta-se que o $\Delta E^{(2)}$ será tão maior quanto maior for o F e menor for a diferença de energia entre os NBOs interagentes.

A tabela 2.11 reporta as energias de estabilização de segunda ordem para as interações orbitais selecionadas (compostos **1-9**) e a figura 2.18 fornece a numeração utilizada nas discussões. Nota-se, por razões didáticas, que tais energias estão separadas de acordo com o tipo da interação, ou seja, retrodoações (doações de elétrons do metal para o ligante) e doações (doações de elétrons do ligante para o metal). Observa-se, exceto para o composto **7** (discussão realizada a parte), que o padrão de interações responsáveis pela interação cátion- π é semelhante entre os compostos estudados. Além disso, constata-se que o rutênio utiliza seus orbitais 4s e 4d para promover as retrodoações para os orbitais 2p_z dos carbonos dos anéis dos ciclofanos. Em comparação com os orbitais 4d do rutênio é evidente que a retrodoação a partir dos

orbitais 4s contribuem pouco para a interação cátion- π dos rutenofanos (tabela 2.11). Analisando-se a soma das energias de estabilização de segunda ordem para as retrodoações ($7 < 1 < 9 < 5 < 8 < 3 < 6 < 2 < 4$), as quais ficam entre 53,75 e 462,01 kcal mol⁻¹, verifica-se que os substituintes retiradores de elétrons tendem a tornar as retrodoações mais favoráveis energeticamente. Além disso, mesmo a protonação torna a retrodoação mais favorável que no caso do composto **1**. Como já dito anteriormente, o composto **7** será analisado separadamente. Qualitativamente, a representação gráfica das interações entre os NBOs é bastante semelhante para os compostos investigados. Logo optou-se por mostrar somente as interações relevantes do composto **1** (a figura 2.19 mostra os NBOs envolvidos nas retrodoações). Observa-se de tais representações que estes NBOs lembram os orbitais comumente empregados na química, sendo como esperado os orbitais 5s e 2p_z centrados respectivamente no rutênio (figura 2.19 a) e carbono (figura 2.19 b) e com simetrias adequadas para recobrirem-se construtivamente. O mesmo pode ser dito quanto aos orbitais 4d_{yz} do rutênio (figura 2.19 c) sendo que sua interação com o já citado 2p_z dos carbonos resulta também em uma interferência construtiva (figura 2.19 f). Ainda sobre as retrodoações, verifica-se que as diferenças nas energia de estabilização de segunda ordem entre os compostos é uma função dos respectivos elementos da matriz de Fock, *F*, como pode ser verificado na tabela 2.12 (para uma dada interação, o *F* varia entre os compostos, porém a diferença de energia entre os orbitais é praticamente constante), ou seja, reflexo do recobrimento entre os orbitais. Quanto às ocupações eletrônicas (tabela 2.12), existem dois tipos de retrodoações: aquelas onde os NBOs aceitadores e doadores estão populados, respectivamente, por um (2p_z dos carbonos) e dois elétrons (como é o caso dos orbitais 4s e a maioria dos orbitais 4d do rutênio nos compostos analisados) e um grupo menor onde verifica-se que ambos doadores e aceitadores possuem ocupação de 1 elétron cada (por exemplo a interação Ru(7) 4d_{yz} → C(5) 2p_z). Estas últimas possuem um caráter de compartilhamento, ou seja, uma ligação de dois centros e dois elétrons sendo um proveniente de cada centro interagente. Já as primeiras seriam algo como uma ligação de dois centros e três elétrons.

Quanto às doações, analisando-se o seu total em termos das energias de estabilização de segunda ordem, as quais variam entre 0 e 122,67

kcal mol⁻¹ (7 < 9 < 6 < 8 < 1 < 2 < 4 < 3 < 5), de acordo com a tabela 2.11, nota-se que as mesmas contribuem menos para a interação cátion- π , indicando assim que as interações entre NBOs referentes às retrodoações são mais importantes energeticamente. Além disso, este ordenamento energético parece não estar relacionado com a natureza do substituinte. São três os tipos de interações entre NBOs responsáveis pelas doações: constituindo a maioria, observa-se as interações entre os NBOs sigma dos carbonos do anel e orbitais 4d do rutênio, entre estes mesmos sigmas e os orbitais 5s do rutênio e por último entre orbitais 2p_z dos carbonos e 5s do rutênio. A figura 2.20 exhibe as representações gráficas de algumas destas interações (para o composto **1**, já que para os demais as mesmas são semelhantes). As novidades nestas representações, em relação à figura 2.19, ficam por conta do NBO de simetria sigma formado entre os carbonos dos anéis (figura 2.20 b) e pelo NBO 5s do rutênio (figura 2.20 d). Quanto ao NBO sigma, observa-se o esperado, sendo o mesmo resultado do recobrimento entre dois orbitais híbridos sp² (um proveniente de cada carbono). Já o NBO rotulado como 5s do rutênio não lembra os orbitais s de uso comum. Nota-se sua composição: {s 99,64%, p 0,09%, d 0,26%, e f 0,01%}. Uma vez que sua composição é principalmente s, optou-se por rotulá-lo como tal. A sua forma é reflexo da composição bem como do que foi mencionado na seção 1.3.6, página 23, ou seja, um NBO leva em conta as imposições do ambiente molecular, portanto sua representação gráfica é o resultado das várias interações a que o mesmo está submetido. Para uma mesma interação, verifica-se que a variação da energia de estabilização de segunda ordem entre os compostos é um reflexo das diferenças entre os elementos da matriz de Fock, **F**, como indica a tabela 2.12 (diferenças nos recobrimentos entre os NBOs interagentes). A exceção fica por conta das doações C(1)2p_z → Ru(7)5s e C(5)2p_z → Ru(7)5s, onde verifica-se que ambos, **F** e diferença de energia entre NBOs ($\epsilon_j^* - \epsilon_i$), variam de forma significativa de um composto para outro. Quanto às ocupações eletrônicas dos NBOs envolvidos nas doações (tabela 2.12) verifica-se que em interações do tipo $\sigma \rightarrow 4d$ os orbitais doadores são populados por aproximadamente dois elétrons, ao passo que os aceitadores por cerca de um elétron. Já em interações do tipo 2p_z → 5s e $\sigma \rightarrow 5s$ nota-se que os aceitadores apresentam baixa ocupação (cerca de 0,28 elétron) e os doadores,

respectivamente, 1 e dois elétrons, aproximadamente. Conclui-se assim que esta última interação ($\sigma \rightarrow 5s$) é a que mais se aproxima de uma ligação coordenada.

Em um estudo envolvendo ciclofanos substituídos e não substituídos, Caramori e co-autores^(64, 67, 188) relataram interações do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ entre carbonos vicinais pertencentes a um mesmo anel. Salienta-se que tais interações forneciam as maiores energias de estabilização e contribuíam para a deslocalização dos sistemas π dos anéis. Como exemplo, no composto **1** foi possível identificar este tipo de interação (figura 2.21), porém somente no anel que não interage diretamente com o rutênio, ou seja, a interação com o rutênio é favorecida em detrimento a estas interações relatadas pelos autores e como consequência têm-se a quebra da deslocalização eletrônica. Esta observação é consistente com a redução da aromaticidade (página 38) mediante metalação dos ciclofanos e como verificada através do índice HOMA.

Quanto ao composto **7**, o fato de o mesmo apresentar menos interações do tipo doador-receptor entre o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ e o ciclofano é uma consequência de existir um NBO entre o carbono 4 (de acordo com a numeração da figura 2.18) e o rutênio. A figura 2.22a mostra este NBO. Nota-se que o mesmo é composto pelos orbitais 4d do rutênio e $2p_z$ do carbono 4. Entre os compostos analisados, este foi o único a apresentar um NBO entre um carbono do anel do ciclofano e o rutênio. Isto é consistente com o que foi reportado na seção 2.2.5 (página 57), ou seja, a interação cátion- π no composto **7** é a mais forte entre as que foram estudadas. Além disso cabe ressaltar que este resultado indica que, diferente das interações do tipo doador-aceitador (onde se observa predominância de caráter de ligação coordenada), existe entre o carbono 4 e o rutênio uma ligação acentuadamente covalente (compartilhamento). É evidente que este NBO participa de interações do tipo doador-receptor (como as que governam as interações cátion- π nos outros compostos). As mais relevantes são aquelas resultantes de interações do mesmo com orbitais $2p_z$ dos carbonos 2 (32,07 kcal mol⁻¹, representação na figura 2.22b e 2.22c), 3 (27,26 kcal mol⁻¹) e 5 (8,20 kcal mol⁻¹). Em todas estas interações os aceitadores ($2p_z$) possuem ocupação aproximada de um elétron, ao passo que o doador é populado por aproximadamente dois elétrons.

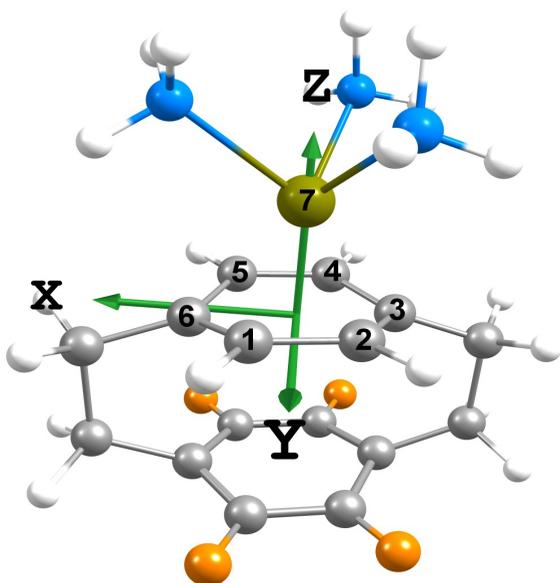


Figura 2.18: Numeração utilizada nas discussões sobre interações atrativas entre NBOs. Os substituintes estão representados na cor alaranjada. Observa-se também a orientação dos eixos coordenados.

Tabela 2.11: Energias de estabilização de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, em kcal mol⁻¹, para as interações selecionadas entre NBOs. Dados obtidos empregando-se o modelo BP86/def2-TZVP como nível de teoria.

Interações	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Retrodoações									
Ru(7) _{4s} → C(4) _{2pz}	5,27	5,30	5,53	5,60	5,69	5,83	-	5,24	5,53
Ru(7) _{4s} → C(2) _{2pz}	5,36	5,38	5,74	5,84	5,74	5,50	6,02	5,63	5,60
Ru(7) _{4dx2-y2} → C(3) _{2pz}	6,63	6,63	6,57	6,78	6,32	6,75	5,82	6,63	6,09
Ru(7) _{4dx2-y2} → C(4) _{2pz}	23,94	24,24	25,42	26,25	26,94	26,22	-	27,45	28,12
Ru(7) _{4dx2-y2} → C(2) _{2pz}	21,77	22,23	20,46	21,15	21,03	20,99	27,46	18,17	29,67
Ru(7) _{4dx2-y2} → C(6) _{2pz}	24,05	25,17	23,48	24,57	20,14	22,96	14,45	22,82	20,85
Ru(7) _{4dxy} → C(1) _{2pz}	15,84	15,67	15,89	17,12	13,58	15,41	-	15,30	17,08
Ru(7) _{4dxy} → C(5) _{2pz}	13,03	12,71	12,13	11,77	15,25	13,07	-	13,25	11,69
Ru(7) _{4dxy} → C(4) _{2pz}	57,38	59,34	54,68	57,52	51,54	57,76	-	50,79	75,22
Ru(7) _{4dxy} → C(2) _{2pz}	62,01	62,96	65,25	68,63	71,78	66,16	-	67,67	72,25
Ru(7) _{4dyz} → C(1) _{2pz}	70,36	68,84	69,21	73,39	99,71	78,16	-	64,66	72,94

Tabela 2.11: Continuação

Ru(7) _{4dyz} → C(5) _{2pz}	59,63	58,10	54,63	51,65	5,87	47,26	-	59,05	52,94
Ru(7) _{4dyz} → C(4) _{2pz}	42,91	43,86	42,72	45,28	50,69	50,30	-	41,97	52,41
Ru(7) _{4dyz} → C(2) _{2pz}	43,87	44,60	45,25	46,46	7,64	38,51	-	46,87	50,94
Ru(7) _{4dyz} → C(3) _{2pz}	-	-	-	-	25,07	-	-	-	-
Total retrodoações	307,65	455,03	446,96	462,01	426,99	454,88	53,75	445,5	355,82
Doações									
C(3)-C(4) _σ → Ru(7) _{4dxz}	8,47	8,57	8,49	8,42	-	7,77	-	8,54	8,22
C(2)-C(3) _σ → Ru(7) _{4dxz}	8,65	8,74	8,81	8,99	-	9,68	-	8,67	8,53
C(1)-C(6) _σ → Ru(7) _{4dxz}	5,51	5,51	5,25	5,07	-	-	-	5,39	-
C(5)-C(6) _σ → Ru(7) _{4dxz}	6,13	6,17	6,16	6,43	-	6,61	-	5,97	5,57
C(4)-C(5) _σ → Ru(7) _{4dyz}	13,39	13,61	13,45	13,32	5,51	12,96	-	13,28	13,26
C(1)-C(2) _σ → Ru(7) _{4dyz}	14,39	14,63	15,04	15,45	10,88	15,29	-	14,71	14,95
C(3)-C(4) _σ → Ru(7) _{5s}	5,32	5,35	5,46	5,46	5,91	5,27	-	5,14	5,51
C(2)-C(3) _σ → Ru(7) _{5s}	5,52	5,56	5,76	5,87	5,55	5,81	-	5,75	5,94

Tabela 2.11: Continuação

$C(4)-C(5)_\sigma \rightarrow Ru(7)_{5s}$	9,47	9,23	9,15	9,18	9,34	9,36	-	9,31	9,98
$C(1)-C(2)_\sigma \rightarrow Ru(7)_{5s}$	9,26	8,99	8,87	8,78	9,13	9,32	-	9,16	9,61
$C(1)_{2pz} \rightarrow Ru(7)_{5s}$	16,97	17,03	17,30	17,17	16,52	17,61	-	16,64	16,63
$C(5)_{2pz} \rightarrow Ru(7)_{5s}$	16,40	16,45	16,43	16,01	15,77	15,37	-	16,30	15,40
$C(4)-C(5)_\sigma \rightarrow Ru(7)_{4dxy}$	-	-	-	-	8,69	-	-	-	-
$C(3)-C(4)_\sigma \rightarrow Ru(7)_{4dyz}$	-	-	-	-	8,83	-	-	-	-
$C(2)-C(3)_\sigma \rightarrow Ru(7)_{4dxy}$	-	-	-	-	10,41	-	-	-	-
$C(1)-C(6)_\sigma \rightarrow Ru(7)_{4dyz}$	-	-	-	-	7,79	-	-	-	-
$C(5)-C(6)_\sigma \rightarrow Ru(7)_{4dxy}$	-	-	-	-	8,34	-	-	-	-
Total doações	119,48	119,84	120,17	120,15	122,67	115,05	0	118,86	60,01
Total ^a	734,78	1029,90	1014,09	1044,17	976,65	1024,81	107,50	1009,86	771,65

^a Obtido mediante soma dos totais de retrodoações com os totais de doações

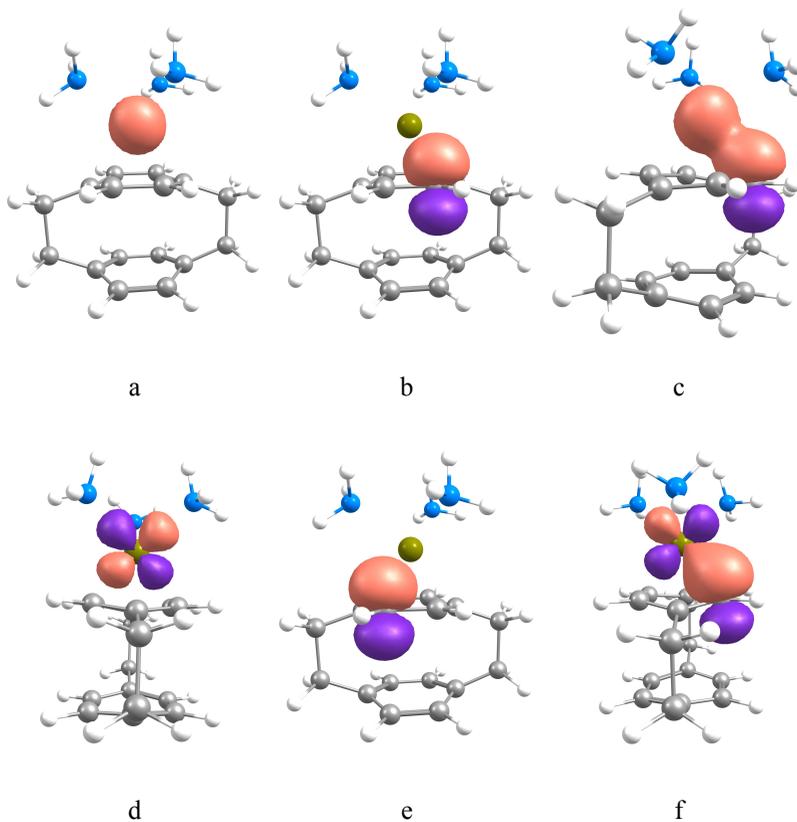


Figura 2.19: Representação gráfica dos NBOs envolvidos nas retrodoações presentes no composto **1**: 4s do rutênio (a), 2p_z do carbono 2 (b) e interação entre a e b (c). 4d_{z₂} do rutênio (d), 2p_z do carbono 1 (e) e interação entre d e (f).

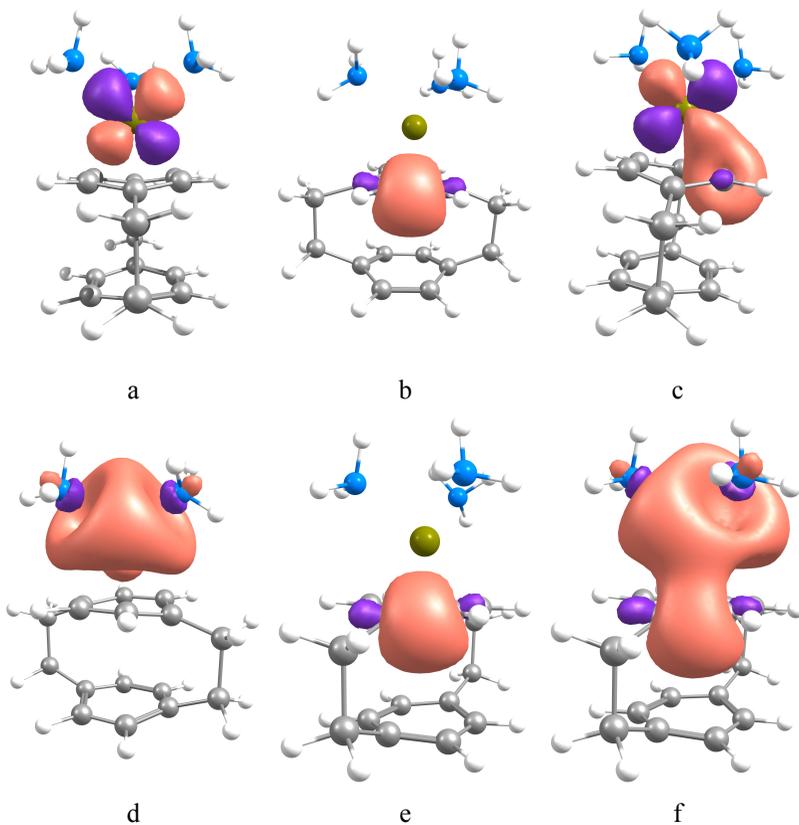


Figura 2.20: Representação gráfica dos NBOs envolvidos nas doações presentes no composto **1**: $4d_{yz}$ do rutênio (a), $C(1)-C(2)_{\sigma}$ (b) e interação entre a e b (c), $5s$ do rutênio (d), $C(3)-C(4)_{\sigma}$ (e) e interação entre d e e (f).

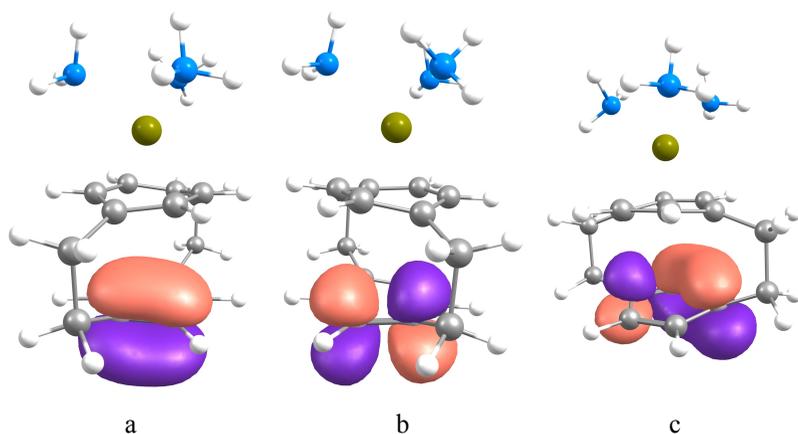


Figura 2.21: Representação gráfica dos NBOs envolvidos em doações do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ presentes no composto **1**: π entre carbonos vizinhos do anel (a), π^* entre carbonos vizinhos (b) e interação entre a e b (nota-se os três carbonos envolvidos) (c).

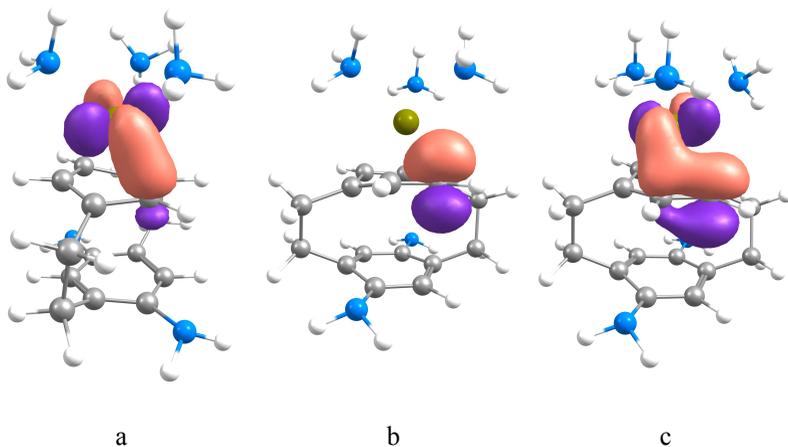


Figura 2.22: Representação gráfica dos NBOs do composto 7: pertencente ao carbono 4 e rutênio (a), $2p_z$ do carbono 2 (b) e interação entre a e b (c).

Tabela 2.12: Elemento da matriz de Fock, F , diferença de energia entre NBO doador e receptor $\epsilon_j^* - \epsilon_i$ (hartree) e ocupações eletrônicas do NBO doador ($q_i^{(A)}$) e receptor ($q_j^{*(A)}$). Estes parâmetros são referentes às interações selecionadas entre NBOs. Dados obtidos empregando-se o modelo BP86/def2-TZVP como nível de teoria.

Interações	Parâmetros	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Retrodoações										
Ru(7) _{4s} → C(4) _{2pz}	F	0,142	0,142	0,145	0,147	0,147	0,149		0,142	0,146
	$\epsilon_j^* - \epsilon_i$	2,66	2,65	2,65	2,65	2,65	2,65		2,66	2,65
	$q_i^{(A)}$	1,99	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	-	2,00	2,00
	$q_j^{*(A)}$	0,89	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90		0,90	0,91
Ru(7) _{4s} → C(2) _{2pz}	F	0,143	0,143	0,148	0,149	0,149	0,145	0,153	0,147	0,147
	$\epsilon_j^* - \epsilon_i$	2,65	2,65	2,65	2,65	2,65	2,65	2,65	2,65	2,65
	$q_i^{(A)}$	1,99	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
	$q_j^{*(A)}$	0,89	0,90	0,90	0,90	0,91	0,90	0,91	0,90	0,91
Ru(7) _{4dx2-y2} → C(3) _{2pz}	F	0,024	0,024	0,024	0,024	0,023	0,024	0,022	0,024	0,022
	$\epsilon_j^* - \epsilon_i$	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,06	0,07	0,06
	$q_i^{(A)}$	1,80	1,80	1,81	1,80	1,82	1,81	1,82	1,81	1,81
	$q_j^{*(A)}$	0,93	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,95	0,93	0,95

Tabela 2.12: Continuação

Ru(7) _{4dx2-y2} → C(4) _{2pz}	F	0,039	0,040	0,041	0,041	0,042	0,041		0,043	0,039
	$\varepsilon_{j^*} - \varepsilon_i$	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05		0,05	0,04
	$q_i^{(A)}$	1,80	1,80	1,81	1,80	1,82	1,81	-	1,81	1,81
	$q_{j^*}^{(A)}$	0,89	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90		0,90	0,91
Ru(7) _{4dx2-y2} → C(2) _{2pz}	F	0,037	0,038	0,037	0,037	0,036	0,037	0,039	0,034	0,041
	$\varepsilon_{j^*} - \varepsilon_i$	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,05	0,04
	$q_i^{(A)}$	1,80	1,80	1,81	1,80	1,82	1,81	1,82	1,81	1,81
	$q_{j^*}^{(A)}$	0,89	0,90	0,90	0,90	0,91	0,90	0,91	0,90	0,91
Ru(7) _{4dx2-y2} → C(6) _{2pz}	F	0,043	0,044	0,043	0,043	0,040	0,042	0,034	0,043	0,038
	$\varepsilon_{j^*} - \varepsilon_i$	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,06	0,07	0,07	0,06
	$q_i^{(A)}$	1,80	1,80	1,81	1,80	1,82	1,81	1,82	1,81	1,81
	$q_{j^*}^{(A)}$	0,81	0,82	0,82	0,83	0,81	0,82	0,82	0,82	0,83
Ru(7) _{4dxy} → C(1) _{2pz}	F	0,034	0,034	0,034	0,035	0,031	0,033		0,034	0,034
	$\varepsilon_{j^*} - \varepsilon_i$	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06		0,06	0,06
	$q_i^{(A)}$	1,66	1,67	1,67	1,66	1,66	1,66	-	1,67	1,64
	$q_{j^*}^{(A)}$	0,97	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98		0,97	1,00

Tabela 2.12: Continuação

Ru(7) _{4dxy} → C(5) _{2pz}	F	0,031	0,030	0,030	0,029	0,033	0,030		0,031	0,028
	$\varepsilon_{j^*} - \varepsilon_i$	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	-	0,06	0,06
	$q_i^{(A)}$	1,66	1,67	1,67	1,66	1,66	1,66	-	1,67	1,64
	$q_{j^*}^{(A)}$	0,97	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	-	0,98	0,99
Ru(7) _{4dxy} → C(4) _{2pz}	F	0,059	0,060	0,059	0,059	0,057	0,060		0,056	0,063
	$\varepsilon_{j^*} - \varepsilon_i$	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	-	0,06	0,05
	$q_i^{(A)}$	1,66	1,67	1,67	1,66	1,66	1,66	-	1,67	1,64
	$q_{j^*}^{(A)}$	0,89	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90	-	0,90	0,91
Ru(7) _{4dxy} → C(2) _{2pz}	F	0,061	0,062	0,064	0,064	0,065	0,064		0,064	0,062
	$\varepsilon_{j^*} - \varepsilon_i$	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,06	-	0,06	0,05
	$q_i^{(A)}$	1,66	1,67	1,67	1,66	1,66	1,66	-	1,67	1,64
	$q_{j^*}^{(A)}$	0,89	0,90	0,90	0,90	0,91	0,90	-	0,90	0,91
Ru(7) _{4dyz} → C(1) _{2pz}	F	0,074	0,073	0,074	0,076	0,086	0,078		0,072	0,073
	$\varepsilon_{j^*} - \varepsilon_i$	0,09	0,10	0,10	0,10	0,09	0,10	-	0,10	0,09
	$q_i^{(A)}$	0,97	0,96	0,96	0,96	0,97	0,96	-	0,97	0,96
	$q_{j^*}^{(A)}$	0,97	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	-	0,97	1,00

Tabela 2.12: Continuação

Ru(7) _{4dyz} → C(5) _{2pz}	F	0,068	0,068	0,066	0,064	0,021	0,060		0,067	0,063
	$\varepsilon_{j^*} - \varepsilon_i$	0,09	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09	-	0,090	0,09
	$q_i^{(A)}$	0,97	0,96	0,96	0,96	0,97	0,96	-	0,97	0,96
	$q_{j^*}^{(A)}$	0,97	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	-	0,98	0,99
Ru(7) _{4dyz} → C(4) _{2pz}	F	0,057	0,058	0,058	0,059	0,062	0,062		0,057	0,060
	$\varepsilon_{j^*} - \varepsilon_i$	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	-	0,09	0,08
	$q_i^{(A)}$	0,97	0,96	0,96	0,96	0,97	0,96	-	0,97	0,96
	$q_{j^*}^{(A)}$	0,89	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90	-	0,90	0,91
Ru(7) _{4dyz} → C(2) _{2pz}	F	0,057	0,058	0,059	0,059	0,023	0,054		0,059	0,059
	$\varepsilon_{j^*} - \varepsilon_i$	0,09	0,09	0,09	0,09	0,08	0,09	-	0,09	0,08
	$q_i^{(A)}$	0,97	0,96	0,96	0,96	0,97	0,96	-	0,97	0,96
	$q_{j^*}^{(A)}$	0,89	0,90	0,90	0,90	0,91	0,90	-	0,90	0,91
Ru(7) _{4dyz} → C(3) _{2pz}	F					0,046				
	$\varepsilon_{j^*} - \varepsilon_i$	-	-	-	-	0,10				
	$q_i^{(A)}$					0,97	-	-	-	-
	$q_{j^*}^{(A)}$					0,94				

Tabela 2.12: Continuação

		Doações								
C(3)-C(4) _σ → Ru(7) _{4dxz}	F	0,070	0,070	0,069	0,069		0,066		0,070	0,068
	$\epsilon_{j^*} - \epsilon_i$	0,39	0,39	0,39	0,38	-	0,38	-	0,39	0,39
	$q_i^{(A)}$	1,96	1,96	1,96	1,96		1,96		1,96	1,96
	$q_{i^*}^{(A)}$	0,95	0,95	0,95	0,95		0,95		0,95	0,94
C(2)-C(3) _σ → Ru(7) _{4dxz}	F	0,070	0,070	0,071	0,071		0,074		0,070	0,070
	$\epsilon_{j^*} - \epsilon_i$	0,39	0,39	0,38	0,38	-	0,38	-	0,39	0,39
	$q_i^{(A)}$	1,96	1,97	1,96	1,97		1,97		1,96	1,97
	$q_{i^*}^{(A)}$	0,95	0,95	0,95	0,95		0,95		0,95	0,94
C(1)-C(6) _σ → Ru(7) _{4dxz}	F	0,057	0,057	0,055	0,054				0,056	
	$\epsilon_{j^*} - \epsilon_i$	0,40	0,40	0,40	0,40	-	-	-	0,40	-
	$q_i^{(A)}$	1,96	1,97	1,97	1,97				1,97	
	$q_{i^*}^{(A)}$	0,95	0,95	0,95	0,95				0,95	
C(5)-C(6) _σ → Ru(7) _{4dxz}	F	0,060	0,060	0,060	0,061		0,062		0,060	0,058
	$\epsilon_{j^*} - \epsilon_i$	0,40	0,40	0,40	0,40	-	0,40	-	0,40	0,41
	$q_i^{(A)}$	1,96	1,97	1,97	1,97		1,97		1,97	1,97
	$q_{i^*}^{(A)}$	0,95	0,95	0,95	0,95		0,95		0,95	0,94

Tabela 2.12: Continuação

C(4)-C(5) _σ → Ru(7) _{4dyz}	F	0,088	0,087	0,087	0,086	0,056	0,085		0,087	0,087
	$\epsilon_{j^*} - \epsilon_i$	0,39	0,38	0,38	0,38	0,39	0,38	-	0,39	0,39
	$q_i^{(A)}$	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	-	1,95	1,95
	$q_{j^*}^{(A)}$	0,97	0,96	0,96	0,96	0,97	0,96	-	0,97	0,96
C(1)-C(2) _σ → Ru(7) _{4dyz}	F	0,091	0,091	0,092	0,093	0,079	0,092		0,091	0,092
	$\epsilon_{j^*} - \epsilon_i$	0,39	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	-	0,38	0,39
	$q_i^{(A)}$	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	-	1,95	1,95
	$q_{j^*}^{(A)}$	0,97	0,96	0,96	0,96	0,97	0,96	-	0,97	0,96
C(3)-C(4) _σ → Ru(7) _{5s}	F	0,082	0,083	0,084	0,084	0,087	0,082		0,081	0,084
	$\epsilon_{j^*} - \epsilon_i$	1,39	1,41	1,42	1,43	1,41	1,41	-	1,40	1,41
	$q_i^{(A)}$	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	-	1,96	1,96
	$q_{j^*}^{(A)}$	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	-	0,28	0,29
C(2)-C(3) _σ → Ru(7) _{5s}	F	0,083	0,084	0,086	0,087	0,084	0,086		0,086	0,087
	$\epsilon_{j^*} - \epsilon_i$	1,39	1,41	1,42	1,43	1,41	1,41	-	1,40	1,40
	$q_i^{(A)}$	1,96	1,97	1,96	1,97	1,96	1,97	-	1,96	1,97
	$q_{j^*}^{(A)}$	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	-	0,28	0,29

Tabela 2.12: Continuação

C(4)-C(5) _σ → Ru(7) _{5s}	F	0,109	0,108	0,108	0,109	0,109	0,109		0,109	0,113
	$\epsilon_{j^*} - \epsilon_i$	1,39	1,41	1,42	1,44	1,42	1,42	-	1,41	1,41
	$q_i^{(A)}$	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	-	1,95	1,95
	$q_{j^*}^{(A)}$	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	-	0,28	0,29
C(1)-C(2) _σ → Ru(7) _{5s}	F	0,108	0,107	0,106	0,106	0,108	0,109		0,108	0,110
	$\epsilon_{j^*} - \epsilon_i$	1,39	1,41	1,42	1,43	1,41	1,41	-	1,40	1,41
	$q_i^{(A)}$	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	-	1,95	1,95
	$q_{j^*}^{(A)}$	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	-	0,28	0,29
C(1) _{2pz} → Ru(7) _{5s}	F	0,140	0,141	0,144	0,144	0,140	0,145		0,140	0,139
	$\epsilon_{j^*} - \epsilon_i$	0,91	0,93	0,94	0,96	0,93	0,94	-	0,92	0,93
	$q_i^{(A)}$	0,97	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	-	0,97	1,00
	$q_{j^*}^{(A)}$	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	-	0,28	0,29
C(5) _{2pz} → Ru(7) _{5s}	F	0,137	0,139	0,140	0,139	0,137	0,135		0,138	0,133
	$\epsilon_{j^*} - \epsilon_i$	0,91	0,93	0,94	0,96	0,93	0,94	-	0,93	0,93
	$q_i^{(A)}$	0,97	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	-	0,98	0,99
	$q_{j^*}^{(A)}$	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	-	0,28	0,29

Tabela 2.12: Continuação

C(4)-C(5) _σ → Ru(7) _{4dxy}	F					0,070				
	ε _{j*} - ε _i	-	-	-	-	0,39	-	-	-	-
	q _i ^(A)					1,95				
	q _{j*} ^(A)					0,95				
C(3)-C(4) _σ → Ru(7) _{4dyz}	F					0,071				
	ε _{j*} - ε _i	-	-	-	-	0,39	-	-	-	-
	q _i ^(A)					1,96				
	q _{j*} ^(A)					0,97				
C(2)-C(3) _σ → Ru(7) _{4dxy}	F					0,077				
	ε _{j*} - ε _i	-		-	-	0,39	-	-	-	-
	q _i ^(A)					1,96				
	q _{j*} ^(A)					0,95				
C(1)-C(6) _σ → Ru(7) _{4dyz}	F					0,069				
	ε _{j*} - ε _i	-	-	-	-	0,40	-	-	-	-
	q _i ^(A)					1,97				
	q _{j*} ^(A)					0,97				

Tabela 2.12: Continuação

	<i>F</i>					0,070				
C(5)-C(6) _σ → Ru(7) _{4dxy}	$\epsilon_j^* - \epsilon_i$	-	-	-	-	0,40	-	-	-	-
	$q_i^{(A)}$					1,97				
	$q_j^{*(A)}$					0,95				

2.3.4 SUMÁRIO

A análise das cargas NPA permitiu concluir que a metalação dos paraciclofanos afeta em maior magnitude o anel diretamente interagente com o metal e que as maiores variações de carga são provenientes dos carbonos e hidrogênios do anel A e hidrogênios das pontes. Isto indica que estes centros atômicos são os maiores responsáveis pela transferência de carga para o metal. Além disso tal análise mostrou que os grupos doadores de elétrons promovem uma maior transferência de carga para o metal, enquanto que o oposto é verdadeiro para os grupos retiradores de elétrons.

Os índices de Wiberg indicam que a substituição dos paraciclofanos leva a uma ligeira redução no total das ordens de ligação C-Ru, independentemente da natureza do substituinte. Porém, observa-se que os substituintes retiradores e doadores de elétrons tendem, respectivamente, à incrementar e decrementar as ordens de ligação entre os nitrogênios dos grupos NH_3 e o Ru. A consequência disso é que o rutênio faz um número maior de ligações quando um substituinte retirador de elétrons está presente. Nota-se também que as ordens de ligação do anel A (C-C e C-H) não são afetadas pela substituição.

Investigou-se quais interações entre NBOs são responsáveis pela interação cátion- π nos rutenofanos, e como resultado observou-se que as retrodoações são mais significativas sob o ponto de vista energético do que as doações. Dentro das retrodoações notou-se que os substituintes retiradores de elétrons tornam as mesmas mais favoráveis energeticamente, destacando-se principalmente interações do tipo $4d \rightarrow 2p_z$. Foi possível notar que a interação com o rutênio promove a quebra da deslocalização eletrônica no anel diretamente interagente com este metal. Este fato foi comprovado mediante ausências de NBOs de simetria π e interações do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ no anel que complexa o rutênio, o que está em pleno acordo com a queda na aromaticidade mediante metalação deste mesmo anel e indicado pelo índice HOMA. A interação cátion- π no composto **7** foi a única a apresentar um NBO entre o rutênio e um dos carbonos do anel do ciclofano, como consequência observou-se um número reduzido de interações do tipo doador-receptor em relação aos outros compostos. Porém este NBO indica uma consistência

com os resultados anteriores, os quais mostraram que a interação cátion- π neste composto é a mais forte entre as outras investigadas.

2.4 PROPRIEDADES TOPOLÓGICAS DA DENSIDADE ELETRÔNICA – QTAIM

A teoria QTAIM⁽¹²²⁾ foi aplicada com o intuito de se verificar qual a natureza da interação cátion- π nos compostos investigados. Para isso, inicialmente obteve-se a densidade eletrônica empregando-se como nível de teoria o modelo BP86/def2-TZVP. Em seguida gerou-se os gráficos moleculares, os quais contêm os elementos da topologia da densidade eletrônica, tais como pontos críticos de ligação (BCPs), de anéis (RCPs), de gaiolas (CCPs), nucleares (NCPs) e caminhos de ligação (BP). BCPs surgem entre átomos ligados quimicamente, já RCPs estão presentes entre anéis de átomos ligados, enquanto que CCPs são característicos em regiões entre superfícies de anéis. Um NCP coincide com uma posição nuclear.⁽¹⁵²⁾ Salienta-se que em todos os pontos críticos as componentes do gradiente da densidade eletrônica são iguais a zero. Um caminho de ligação é uma linha única e de máxima densidade eletrônica, que une os núcleos dos átomos ligados. A figura 2.23 exibe, apenas como exemplo, o gráfico molecular do [2.2]paraciclofano.⁽¹⁸⁸⁾ É oportuno dizer que não foram incluídos aqui gráficos moleculares referentes aos rutenofanos estudados, isso devido ao fato de o software utilizado não gerar imagens de qualidade satisfatória. Após a obtenção dos gráficos moleculares verificou-se os pontos críticos existentes entre os carbonos do anel A e o rutênio (figura 2.24) para posteriormente investigar nestes mesmos pontos os valores dos seguintes parâmetros: densidade eletrônica (ρ), laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho$), densidade de energia potencial, V, densidade de energia cinética, G e densidade total de energia (H). Estes parâmetros estão reportados na tabela 2.14. Todas as topologias obtidas estão de acordo com a regra de Poincaré-Hopf.⁽¹⁹⁵⁾

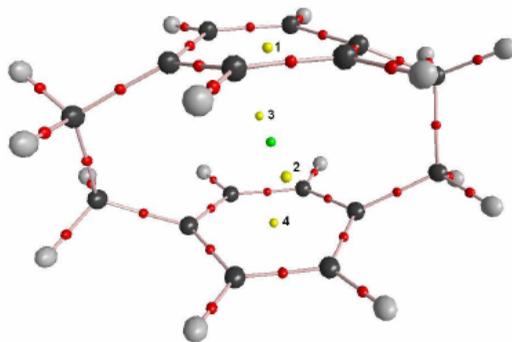


Figura 2.23: Exemplo de um gráfico molecular, neste caso do [2.2]paraciclofano.⁽¹⁸⁸⁾ Os átomos são representados por esferas grandes, já os pontos críticos por esferas pequenas, sendo as vermelhas os BCPs, amarelas RCPs e verde CCP. As linhas conectando os átomos representam os caminhos de ligação.

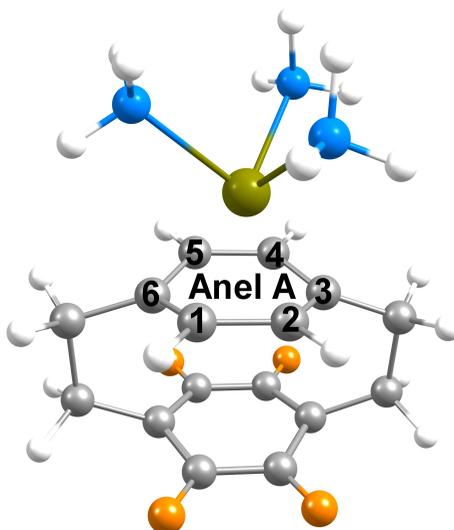


Figura 2.24: Numeração utilizada nas discussões sobre QTAIM. Os substituintes estão representados na cor alaranjada.

Uma vez que a presença de um ponto crítico de ligação (BCP) entre

duas espécies indica que as mesmas interagem quimicamente (formam ligações químicas entre si), a análise da tabela 2.14 mostra que a análise QTAIM indica que somente dois carbonos do anel A interagem quimicamente com o rutênio, isso para todos os compostos analisados. Nota-se também que são sempre os mesmos carbonos que participam destas interações (carbonos 2 e 4). As densidades eletrônicas nos BCPs são muito semelhantes, isto indica que os substituintes pouco afetam este parâmetro. O laplaciano da densidade eletrônica indica se no ponto de interesse a mesma está localmente concentrada ($\nabla^2\rho < 0$) ou diminuída ($\nabla^2\rho > 0$). Sendo assim nota-se que em todos os BCPs analisados existe depleção de densidade eletrônica. Segundo Bianchi e co-autores,⁽¹⁹⁶⁾ BCPs referentes a interações compartilhadas são caracterizados por elevada densidade eletrônica e laplaciano negativo, sendo que neste caso observa-se uma redução na densidade de energia potencial (V) devido ao acúmulo de densidade eletrônica ao longo do caminho de ligação. Já BCPs relacionados à interações de camadas fechadas são acompanhados de baixa densidade eletrônica e laplaciano positivo, além de a região interatômica ser dominada pela densidade de energia cinética (G). Todos os parâmetros contidos na tabela 2.14 são bastante próximos entre os compostos, indicando que a natureza do substituinte não os afeta de forma significativa. Existe ainda a possibilidade de se classificar estes dois tipos de interações (compartilhada e camada fechada) conforme tabela a 2.13.⁽¹⁹⁶⁾

Tabela 2.13: Critérios classificatórios para as interações utilizando parâmetros obtidos na QTAIM. Aplica-se estes critérios aos BCPs de interesse.

	Compartilhada		Camada fechada			
Aumenta G, V e H 						
	Covalente	Covalente Polar	Dativa	Metálica	Iônica	van der Waals
ρ	Elevada	Elevada	Baixa	Baixa	Baixa	Baixa
$\nabla^2\rho$	< 0	< 0	> 0	> 0	> 0	> 0
V	$\ll 0$	$\ll 0$	< 0	< 0	< 0	< 0
G	$\ll V $	$\ll V $	$\equiv V $	$\equiv V $	$\equiv V $	$\equiv V $
H	$\ll 0$	$\ll 0$	< 0	< 0	> 0	> 0
H	-	-	-	$\equiv 0$	$\equiv 0$	$\equiv 0$

Tabela 2.14: Parâmetros referentes aos BCPs, Pontos Críticos de Ligações, entre os carbonos do anel A e o rutênio (figura 2.24). Densidade eletrônica, ρ , laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho$, densidade de energia cinética, G, densidade de energia potencial e densidade total de energia, H. Dados em unidades atômicas (u.a.).

Composto	Interação	ρ	$\nabla^2\rho$	H	G	V
1	C2-Ru	0,101	0,211	-0,034	0,087	-0,122
	C4-Ru	0,100	0,211	-0,034	0,087	-0,120
2	C2-Ru	0,102	0,211	-0,035	0,088	-0,123
	C4-Ru	0,101	0,210	-0,034	0,087	-0,121
3	C2-Ru	0,103	0,210	-0,036	0,088	-0,124
	C4-Ru	0,101	0,210	-0,034	0,087	-0,121
4	C2-Ru	0,104	0,211	-0,036	0,089	-0,126
	C4-Ru	0,102	0,210	-0,035	0,087	-0,122
5	C2-Ru	0,104	0,209	-0,037	0,089	-0,126
	C4-Ru	0,100	0,211	-0,033	0,086	-0,120
6	C2-Ru	0,103	0,211	-0,036	0,089	-0,125
	C4-Ru	0,103	0,207	-0,036	0,088	-0,124
7	C2-Ru	0,108	0,210	-0,040	0,092	-0,132
	C4-Ru	0,101	0,213	-0,035	0,088	-0,123
8	C2-Ru	0,103	0,208	-0,036	0,088	-0,124
	C4-Ru	0,100	0,211	-0,034	0,086	-0,120
9	C2-Ru	0,102	0,216	-0,035	0,090	-0,125
	C4-Ru	0,102	0,212	-0,036	0,089	-0,124

Logo, nota-se que todas as interações relatadas na tabela 2.14 são do tipo camada fechada e possuem características que apontam para as conhecidas ligações coordenadas ou dativas. Estes resultados estão de acordo com o que foi sugerido pelas análises Su-Li EDA (tabela 2.8,

página 57) e interações atrativas entre NBOs (tabela 2.12, página 84), sendo que a primeira mostrou que a interação $\text{cátion-}\pi$ nos rutenofanos estudados é dominada por interações orbitais ao invés de ser principalmente iônica em sua natureza. Já a segunda revelou que a maior parte das doações e retrodoações são caracterizadas por interações entre NBOs com diferenças bastante significativas em suas ocupações, ou seja, compatíveis com ligações coordenadas, situação onde os orbitais dos centros participantes contribuem com diferentes números de elétrons.

3 CONCLUSÕES

Foi possível atestar que o modelo BP86/def2-TZVP é adequado para a descrição geométrica de rutenofanos. Logo, trabalhos posteriores envolvendo este tipo de sistema podem poupar tempo, uma vez que não é necessária uma nova validação do conjunto método/função de base.

Embora a deslocalização eletrônica presente em paraciclofanos promova uma estabilização considerável, tal deslocalização cede lugar para a metalação de uma das faces dos anéis. Isto pôde ser verificado consistentemente pela queda na aromaticidade do anel interagente com o rutênio, como atestado pelo índice HOMA e pela ausência de interações do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ entre NBOs deste mesmo anel.

Quanto ao estudo sobre as performances de funcionais de densidade na descrição das interações cátion- π em rutenofanos, pensa-se que este trabalho venha a reforçar os alertas sobre os “riscos” inerentes à crença de que funcionais muito populares como o B3LYP são universais solucionadores de problemas de cálculos de estrutura eletrônica. Uma vez que os funcionais de densidade podem ser parametrizados para um sistema alvo diferente daquele sob investigação, recomenda-se comparação com um método *ab initio* capaz de resgatar a correlação eletrônica (por exemplo MP2).

A análise de decomposição de Su-Li revelou que as interações cátion- π nos rutenofanos possuem, independentemente da natureza do substituinte, caráter predominantemente covalente, porém a contribuição eletrostática é significativa. Além disso, os substituintes sacadores de elétrons enfraquecem a interação, ao passo que os elétron-doadores a fortalecem.

Uma vez determinada a natureza da interação, as análises NBOs proporcionaram um aprofundamento sobre os orbitais envolvidos. Constatou-se desse modo que as retrodoações são mais importantes energeticamente, em destaque aquelas envolvendo orbitais 4d do metal e orbitais p dos carbonos do anel ($4d \rightarrow 2p_z$). Notou-se ainda que os substituintes doadores de elétrons intensificam estas retrodoações sob uma perspectiva energética.

Adicionalmente, o estudo topológico aplicado às interações cátion- π , sob a ótica da teoria QTAIM, revelou que as mesmas são todas interações do tipo camada fechada com características que apontam para

ligações coordenadas. Isso também foi suportado pela análise das ocupações dos NBOs citados no parágrafo anterior.

4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PELLEGRIN, M. Contribution à l'étude de la réaction de Fittig. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique**, v. 18, n. 12, p. 457–465, 1 jan 1899.
2. BOEKELHEIDE, V. [2n]Cyclophanes: paracyclophane to superphane. **Acc. Chem. Res.**, v. 13, n. 3, p. 65–70, 1980.
3. STEED, J. **Supramolecular chemistry**. 2nd ed. ed. Chichester UK: Wiley, 2009.
4. CRAM, D. J.; STEINBERG, H. Macro Rings. I. Preparation and Spectra of the Paracyclophanes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 73, n. 12, p. 5691–5704, 1951.
5. VÖGTLE, F.; NEUMANN, P. Zur nomenklatur der phane—II. **Tetrahedron**, v. 26, n. 24, p. 5847–5873, 1970.
6. CRAM, D. J.; WILKINSON, D. I. Macro Rings. XXIII. Carbonylchromium Complexes of Paracyclophanes and Model Compounds I. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 82, n. 21, p. 5721–5723, 1960.
7. WILSON, D. J.; BOEKELHEIDE, V.; GRIFFIN, R. W. Proton Magnetic Resonance Studies. I. Cyclophanes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 82, n. 24, p. 6302–6304, 1960.
8. LONGONE, D. T.; SIMANYI, L. H. Paracyclophanes. III. Octamethyl[2.2]paracyclophane. A Highly Strained Cyclophane I. **J. Org. Chem.**, v. 29, n. 11, p. 3245–3249, 1964.
9. AKABORI, S.; SATO, T.; HATA, K. Medium-sized cyclophanes. VII. 4,14-disubstituted [2.2]metacyclophanes. **J. Org. Chem.**, v. 33, n. 8, p. 3277–3283, 1968.
10. HYLTON, T.; BOEKELHEIDE, V. Synthesis of cyclophanes. [2.2]Metaparacyclophane-1,9-diene. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 90, n. 24,

p. 6887–6888, 1968.

11. BOEKELHEIDE, V.; HOLLINS, R. A. Syntheses of novel tris-bridged cyclophanes. [2.2.2](1,3,5)cyclophane-1,9,17-triene. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 92, n. 11, p. 3512–3513, 1970.
12. CRAM, D. J.; CRAM, J. M. Cyclophane chemistry: bent and battered benzene rings. **Acc. Chem. Res.**, v. 4, n. 6, p. 204–213, 1971.
13. CRAM, D. J.; DELTON, M. H.; GILMAN, R. E. Stereochemistry of [2.2]cyclophane rearrangements. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 93, n. 9, p. 2329–2330, 1971.
14. WUDL, F.; ALLENDOERFER, R. D.; DEMIRGIAN, J.; ROBBINS, J. M. Dodecamethyldioxa[1.1]di-p-disilincyclophane. Novel organosilicon cyclophane. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 93, n. 13, p. 3160–3162, 1971.
15. GILMAN, R. E.; DELTON, M. H.; CRAM, D. J. Macro rings. XLV. Stereochemistry of cyclophane rearrangements. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 94, n. 7, p. 2478–2482, 1972.
16. SATO, T.; NISHIYAMA, K. Medium-sized cyclophanes. XIII. Highly selective cycloisomerization reaction of [2.2]metacyclophanes to 1,2,3,3a,4,5-hexahydropyrenes induced by iodine. **J. Org. Chem.**, v. 37, n. 21, p. 3254–3260, 1972.
17. BOEKELHEIDE, V.; HOLLINS, R. A. [2.2.2](1,3,5)Cyclophane and its derivatives. Extreme example of face-to-face crowding of aromatic rings. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 95, n. 10, p. 3201–3208, 1973.
18. O'CONNOR, J. G.; KEEHN, P. M. Cyclophanes. 8. [2.2] (1,4)Tropylioparacyclophane tetrafluoroborate. Synthesis and charge-transfer interaction. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 98, n. 26, p. 8446–8450, 1976.
19. HALEY, J. F.; ROSENFELD, S. M.; KEEHN, P. M. Cyclophanes. 10. Synthesis and conformational behavior of [2.2](2,5)pyrrolophanes. **J.**

- Org. Chem.**, v. 42, n. 8, p. 1379–1386, 1977.
20. LUHOWY, R.; KEEHN, P. M. Cyclophanes. 9. anti-[2.2] (2,6)Azulenophane. Synthesis and charge-transfer interaction. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 99, n. 11, p. 3797–3805, 1977.
21. MASUHARA, H.; MATAGA, N.; YOSHIDA, M. *et al.* The fluorescent state of cyano-substituted layered cyclophanes. **J. Phys. Chem.**, v. 81, n. 9, p. 879–883, 1977.
22. OHNO, H.; HORITA, H.; OTSUBO, T.; SAKATA, Y.; MISUMI, S. Layered compounds. XLI. Tricarbonylchromium complexes of multilayered [2.2]paracyclophanes. **Tetrahedron Letters**, v. 18, n. 3, p. 265–268, 1977.
23. MISUMI, S.; OTSUBO, T. Chemistry of multilayered cyclophanes. **Acc. Chem. Res.**, v. 11, n. 6, p. 251–256, 1978.
24. NAKAZAKI, M.; YAMAMOTO, K.; MIURA, Y. Unsymmetrically tris-bridged [2.2.2]cyclophane. Syntheses of [2.2.2](1,2,4)(1,3,5)- and [2.2.2](1,2,4)(1,2,5)cyclophanes. **J. Org. Chem.**, v. 43, n. 6, p. 1041–1044, 1978.
25. GIVENS, R. S.; OLSEN, R. J.; WYLIE, P. L. Mechanistic studies in photochemistry. 21. Photoextrusion of sulfur dioxide: general route to [2.2]cyclophanes. **J. Org. Chem.**, v. 44, n. 10, p. 1608–1613, 1979.
26. GRAY, R.; BOEKELHEIDE, V. A study of the synthesis and properties of [2.2.2.2](1,2,4,5)cyclophane. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 101, n. 8, p. 2128–2136, 1979.
27. KEMP, D. S.; GARST, M. E.; HARPER, R. W. *et al.* Synthesis of cyclophanes derived from 1-amino-3,7-dialkyl-4-methylnaphthalenes. **J. Org. Chem.**, v. 44, n. 25, p. 4469–4473, 1979.
28. SCHIRCH, P. F. T.; BOEKELHEIDE, V. [2.2.2.2.2] (1,2,3,4,5)Cyclophane. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 101, n. 11, p. 3125–3126, 1979.

29. SEKINE, Y.; BROWN, M.; BOEKELHEIDE, V. [2.2.2.2.2.2] (1,2,3,4,5,6)Cyclophane: superphane. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 101, n. 11, p. 3126–3127, 1979.
30. KOVAC, B.; MOHRAZ, M.; HEILBRONNER, E.; BOEKELHEIDE, V.; HOPF, H. Photoelectron spectra of the cyclophanes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 102, n. 13, p. 4314–4324, 1980.
31. LAGANIS, E. D.; FINKE, R. G.; BOEKELHEIDE, V. Multilayered transition metal complexes of cyclophanes. **Tetrahedron Letters**, v. 21, n. 46, p. 4405–4408, 1980.
32. NAKAZAKI, M.; YAMAMOTO, K.; TOYA, T. Synthesis of a C₃-symmetric tris-bridged [2.2.2]cyclophane with a triphenylmethyl component. **J. Org. Chem.**, v. 45, n. 12, p. 2553–2554, 1980.
33. SCHIRCH, P. F. T.; BOEKELHEIDE, V. Study of the synthesis and properties of [25](1,2,3,4,5)cyclophane. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 103, n. 23, p. 6873–6878, 1981.
34. SEKINE, Y.; BOEKELHEIDE, V. A study of the synthesis and properties of [26](1,2,3,4,5,6)cyclophane (superphane). **J. Am. Chem. Soc.**, v. 103, n. 7, p. 1777–1785, 1981.
35. ELZINGA, J.; ROSENBLUM, M. Novel iron complexes of [2.2]paracyclophane. **Tetrahedron Letters**, v. 23, n. 15, p. 1535–1536, 1982.
36. LAGANIS, E. D.; VOEGELI, R. H.; SWANN, R. T. *et al.* A study of the synthesis and properties of ruthenium complexes of [2n]cyclophanes. **Organometallics**, v. 1, n. 11, p. 1415–1420, 1982.
37. FINKE, R. G.; VOEGELI, R. H.; LAGANIS, E. D.; BOEKELHEIDE, V. Multielectron-transfer electrochemistry. Two-electron reduction of bis(η^6 -hexamethylbenzene)ruthenium(2+) and (η^6 -hexamethylbenzene)(η^6 -cyclophane)ruthenium(2+) complexes. **Organometallics**, v. 2, n. 2, p. 347–350, 1983.

38. GARBE, J. E.; BOEKELHEIDE, V. A study of the syntheses and properties of [22](1,6)cyclooctatetraenyl(1,4)cyclophane and [24](1,2,5,6)cyclooctatetraenyl(1,2,4,5)cyclophane. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 105, n. 25, p. 7384–7388, 1983.
39. NEWKOME, G. R.; KIEFER, G. E.; PUCKETT, W. E.; VREELAND, T. Chemistry of heterocyclic compounds. Part 83. α -Methyl functionalization of electron-poor heterocycles: 2,9-bis(chloromethyl)-1,10-phenanthroline. Synthesis of a [3.3]cyclophane containing the 1,10-phenanthroline moiety. **J. Org. Chem.**, v. 48, n. 25, p. 5112–5114, 1983.
40. ROHRBACH, W. D.; BOEKELHEIDE, V. Syntheses of [2.2](1,4)cyclophane-ruthenium(II) complexes via the mono-Birch reduction product of 4,5,7,8-tetramethyl[22](1,4)cyclophane. **J. Org. Chem.**, v. 48, n. 21, p. 3673–3678, 1983.
41. KANG, H. C.; BOEKELHEIDE, V. Study of the syntheses and properties of 5,12-diaza[24](1,2,4,5)cyclophane and 5,15-diaza[24](1,2,4,5)cyclophane. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 106, n. 9, p. 2672–2680, 1984.
42. MILLER, S. P.; WHITLOCK, H. W. Novel cyclophane-based hosts with functionally neutral cavities. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 106, n. 5, p. 1492–1494, 1984.
43. MUELLEN, K.; UNTERBERG, H.; HUBER, W. *et al.* Diatropic cyclophane dianions. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 106, n. 24, p. 7514–7522, 1984.
44. SWANN, R. T.; BOEKELHEIDE, V. A general synthesis of bis(n_6 -[2n]cyclophane)ruthenium(II) compounds. **Tetrahedron Letters**, v. 25, n. 9, p. 899–900, 1984.
45. HOPF, H.; MLYNEK, C.; EL-TAMANY, S.; ERNST, L. Cyclophane series. Part 24. [2.2](1,4)Phenanthrenoparacyclophane: synthesis and two-dimensional proton and carbon-13 NMR study. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 107, n. 23, p. 6620–6627, 1985.

46. KANG, H. C.; HANSON, A. W.; EATON, B.; BOEKELHEIDE, V. [2.6](1,2,4,5)Cyclophane (deltaphane) and related compounds. Simultaneous π -electron interaction among three benzene rings. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 107, n. 7, p. 1979–1985, 1985.
47. BOEKELHEIDE, V. Metal complexes of [2_n]cyclophanes and their mixed valence ions. **Pure and Applied Chemistry**, v. 58, p. 1–6, 1986.
48. SAIGO, K.; LIN, R. J.; KUBO, M.; YOUNG, A.; HASEGAWA, M. A novel cyclophane. Host-guest complexation and selective inclusion of aromatic guests from nonaqueous solution. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 108, n. 8, p. 1996–2000, 1986.
49. SWANN, R. T.; HANSON, A. W.; BOEKELHEIDE, V. Ruthenium complexes of [2_n]cyclophanes. A general synthesis of bis(η^6 -[2_n]cyclophane)ruthenium(II) compounds and related chemistry. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 108, n. 12, p. 3324–3334, 1986.
50. VOEGELI, R. H.; KANG, H. C.; FINKE, R. G.; BOEKELHEIDE, V. Bis(η^6 -Hexamethylbenzene)[η^4, η^6 -[24](1,2,4,5)cyclophane]diruthenium(0,II) bis(tetrafluoroborate). A novel mixed-valence ion (class II) exhibiting a net two-electron intervalence transfer. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 108, n. 22, p. 7010–7016, 1986.
51. PLITZKO, K. D.; RAPKO, B.; GOLLAS, B. *et al.* Bis(η^6 -hexamethylbenzene)(η^6, η^6 -[2_n]cyclophane)diruthenium(II,II) complexes and their two-electron reduction to [2_n]cyclophane derivatives having two cyclohexadienyl anion decks joined by an extremely long carbon-carbon bond. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 112, n. 18, p. 6545–6556, 1990.
52. PLITZKO, K. D.; WEHRLE, G.; GOLLAS, B. *et al.* Bis(η^6 -hexamethylbenzene)(η^6, η^6 -polycyclic aromatic)diruthenium(II,II) complexes and their two-electron reduction to cyclohexadienyl anion complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 112, n. 18, p. 6556–6564, 1990.

53. LAI, Y. H.; TAN, C. W. Synthesis and conformational study of 9,18-(ethylenedioxy)-2,11-dithia[3.3]metacyclophane: the propelling behavior of the three bridges in a [3.4.3](1,2,3)cyclophane. **J. Org. Chem.**, v. 56, n. 1, p. 264–267, 1991.
54. LI, S.; WHITE, H. S.; WARD, M. D. Scanning tunneling microscopy of the organic conductor $[(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}(\eta^6, \eta^6\text{-[2.2]}(1,4)\text{-cyclophane})][\text{TCNQ}]_4$. **Chem. Mater.**, v. 4, n. 5, p. 1082–1091, 1992.
55. GOLLAS, B.; SPEISER, B.; SIEGLEN, J.; STRÄHLE, J. Electrochemistry of Ruthenium Metallocenes. 1. Synthesis, NMR, and Anodic Electrochemical Behavior of Vinyl-Substituted Ruthenium Cyclophane Complexes. **Organometallics**, v. 15, n. 1, p. 260–271, 1996.
56. SAKAMOTO, Y.; MIYOSHI, N.; HIRAKIDA, M. *et al.* Syntheses, Structures, and Transannular π - π Interactions of Multibridged [3n]Cyclophanes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 118, n. 49, p. 12267–12275, 1996.
57. BENNISTON, A. C.; MACKIE, P. R.; FARRUGIA, L. J. *et al.* Metallo-Based Cyclophanes and [2] Catenanes Towards Molecular-Scale Functional Assemblies. **Platinum Metals Review**, v. 42, p. 100–105, 1998.
58. DYSON, P. J.; JOHNSON, B. F. G.; MARTIN, C. M. Ruthenium cluster-[2.2]paracyclophane complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 175, n. 1, p. 59–89, 1 ago 1998.
59. SATOU, T.; TAKEHARA, K.; HIRAKIDA, M. *et al.* The first osmium(II), ruthenium(II) and iron(II) complexes of [3n]cyclophanes (n=2–4): synthesis and electrochemical study. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 577, n. 1, p. 58–68, 27 mar 1999.
60. SALCEDO, R.; SANSORES, L. E.; MARTÍNEZ, A.; ALEXANDROVA, L.; GARCÍA, M. Manganese (I) complexes of p-xylene and [2n] cyclophanes from a theoretical sight. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 603, n. 2, p. 225–234, 29 maio 2000.

61. LAHANN, J.; HÖCKER, H.; LANGER, R. Synthesis of Amino[2.2]paracyclophanes—Beneficial Monomers for Bioactive Coating of Medical Implant Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 4, p. 726–728, 16 fev 2001.
62. KAREN OCHOA LARA; CAROLINA GODOY-ALCÁNTAR; ISMAEL LEÓN RIVERA; ALEXEY V ELISEEV; ANATOLY K YATSIMIRSKY. Complexation of dicarboxylates and phosphates by a semisynthetic alkaloid-based cyclophane in water. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 14, n. 7, p. 453–462, 1 jul 2001.
63. FEDYANIN, I. V.; LYSSSENKO, K. A.; VORONTSOVA, N. V.; ROZENBERG, V. I.; ANTIPIN, M. Y. Transannular interaction in 4,7-[2.2]paracyclophane quinone. **Mendeleev Communications**, v. 13, n. 1, p. 15–16, 2003.
64. CARAMORI, G. F.; GALEMBECK, S. E.; LAALI, K. K. A Computational Study of [2.2]Cyclophanes. **J. Org. Chem.**, v. 70, n. 8, p. 3242–3250, 2005.
65. DYSON, P. J.; HUMPHREY, D. G.; MCGRADY, J. E.; MINGOS, D. M. P.; WILSON, D. J. Comparison of the reactivity of [2.2]paracyclophane and p-xylene. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 24, p. 4039–4043, 1 jan 1995.
66. PAPOYAN, G.; BUTIN, K.; HOFFMANN, R.; ROZENBERG, V. Theoretical investigation of [2.2]paracyclophane as a donor toward a $\text{Cr}(\text{CO})_3$. **Russian Chemical Bulletin**, v. 47, n. 1, p. 153–159, 1998.
67. CARAMORI, G. F.; GALEMBECK, S. E. Computational Study about Through-Bond and Through-Space Interactions in [2.2]Cyclophanes. **J. Phys. Chem. A**, v. 111, n. 9, p. 1705–1712, 2007.
68. CARAMORI, G. F.; GALEMBECK, S. E. A Computational Study of Tetrafluoro-[2.2]Cyclophanes. **J. Phys. Chem. A**, v. 112, n. 46, p. 11784–11800, 2008.
69. WÖRSDÖRFER, U.; VÖGTLE, F.; NIEGER, M. *et al.* A New Planar

- Chiral Bipyridine Ligand. **Synthesis**, v. 1999, p. 597–602, abr 1999.
70. YAMAMURA, K.; TABUSHI, I. Cyclophanes I. **Topics in Current Chemistry**. Guildford ; Mitcham, VIC, Australia: Springer London; Central Book Services New Zealand, 1983. v. 113.
71. J. JONES, C. Transition metals as structural components in the construction of molecular containers. **Chemical Society Reviews**, v. 27, p. 289, 1998.
72. BARTHOLOMEW, G. P.; BAZAN, G. C. Bichromophoric Paracyclophanes: Models for Interchromophore Delocalization. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 1, p. 30–39, 2001.
73. SALCEDO, R.; SANSORES, L. E.; MARTÍNEZ, A.; ALEXANDROVA, L.; GARCÍA, M. Manganese (I) complexes of p-xylene and [2n] cyclophanes from a theoretical sight. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 603, n. 2, p. 225–234, 29 maio 2000.
74. ZYSS, J.; LEDOUX, I.; VOLKOV, S. *et al.* Through-Space Charge Transfer and Nonlinear Optical Properties of Substituted Paracyclophane. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 48, p. 11956–11962, 2000.
75. SHEPODD, T. J.; PETTI, M. A.; DOUGHERTY, D. A. Tight, oriented binding of an aliphatic guest by a new class of water-soluble molecules with hydrophobic binding sites. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 108, n. 19, p. 6085–6087, 1986.
76. HEILBRONNER, E.; YANG, Z. The electronic structure of cyclophanes as suggested by their photoelectron spectra. In: VÖGTLE, F. (Ed.). **Cyclophanes II**. Topics in Current Chemistry. [S.l.]: Springer Berlin / Heidelberg, 1983. v. 115p. 1–55.
77. GERSON, F. Radical ions of phanes, as studied by ESR and ENDOR spectroscopy. In: VÖGTLE, F. (Ed.). **Cyclophanes II**. Topics in Current Chemistry. [S.l.]: Springer Berlin / Heidelberg, 1983. v. 115p. 57–105.

78. SINGER, L. A.; CRAM, D. J. Macro Rings. XXVII. Transannular Substituent Effects in π - π -Complexes of Paracyclophanes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 8, p. 1080–1084, 1963.
79. MISUMI, S. Multilayered Cyclophanes. In: KEEHN, P. M.; ROSENFELD, S. M. (Eds.). **Cyclophanes**. New York: Academic Press, 1983. p. 573–628.
80. SHIBAHARA, M.; WATANABE, M.; YUAN, C.; GOTO, K.; SHINMYOZU, T. Structural properties of charge-transfer complexes of multilayered [3.3]paracyclophanes. **Tetrahedron Letters**, v. 52, n. 26, p. 3371–3375, 29 jun 2011.
81. SHIBAHARA, M.; WATANABE, M.; YUAN, C.; SHINMYOZU, T. Structural properties of charge-transfer complexes of four- and five-layered [3.3]metacyclophanes. **Tetrahedron Letters**, v. 52, n. 39, p. 5012–5015, 28 set 2011.
82. CREUTZ, C.; TAUBE, H. Direct approach to measuring the Franck-Condon barrier to electron transfer between metal ions. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 91, n. 14, p. 3988–3989, 1969.
83. PLITZKO, K. D.; RAPKO, B.; GOLLAS, B. *et al.* Bis(η^6 -hexamethylbenzene)(η^6, η^6 -[2n]cyclophane)diruthenium(II,II) complexes and their two-electron reduction to [2n]cyclophane derivatives having two cyclohexadienyl anion decks joined by an extremely long carbon-carbon bond. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 112, n. 18, p. 6545–6556, 1990.
84. SWANN, R. T.; HANSON, A. W.; BOEKELHEIDE, V. Conversion of η^4, η^6 -bis(arene)ruthenium(0) complexes to cyclohexadienyl analogs of ruthenocene. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 106, n. 3, p. 818–819, 1984.
85. PLITZKO, K. D.; WEHRLE, G.; GOLLAS, B. *et al.* Bis(η^6 -hexamethylbenzene)(η^6, η^6 -polycyclic aromatic)diruthenium(II,II) complexes and their two-electron reduction to cyclohexadienyl anion complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 112, n. 18, p. 6556–6564, 1990.

86. SATOU, T.; TAKEHARA, K.; HIRAKIDA, M. *et al.* The first osmium(II), ruthenium(II) and iron(II) complexes of [3n]cyclophanes (n=2–4): synthesis and electrochemical study. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 577, n. 1, p. 58–68, 27 mar 1999.
87. SCHULZ, J.; VÖGTLE, F. Transition metal complexes of (strained) cyclophanes. In: WEBER, E. (Ed.). **Cyclophanes**. Topics in Current Chemistry. [S.l.]: Springer Berlin / Heidelberg, 1994. v. 172p. 41–86.
88. CLOKE, F. G. N.; GREEN, M. L. H. Synthesis of zerovalent bis (η^6 -arene) compounds of zirconium, hafnium, niobium, tantalum, and tungsten using the metal vapours. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, n. 9, p. 1938–1943, 1981.
89. BRENNAN, J. G.; CLOKE, F. G. N.; SAMEH, A. A.; ZALKIN, A. Synthesis of bis (η -1, 3, 5-tri-*t*-butylbenzene) sandwich complexes of yttrium (0) and gadolinium (0); the X-ray crystal structure of the first authentic lanthanide (0) complex, [Gd (η -But₃C₆H₃)₂]. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, n. 21, p. 1668–1669, 1987.
90. ANDERSON, D. M.; CLOKE, F. G. N.; COX, P. A. *et al.* On the stability and bonding in bis (η -arene) lanthanide complexes. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, n. 1, p. 53–55, 1989.
91. CLOKE, F. G. N.; KHAN, K.; PERUTZ, R. N. η -Arene complexes of scandium(0) and scandium(II). **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 19, p. 1372–1373, 1 jan 1991.
92. SHINMYOZU, T.; INAZU, T.; YOSHINO, T. Synthesis of [3.3]paracyclophane-5,8-Quinone. **Chemistry Letters**, v. 6, n. 11, p. 1347–1350, 1977.
93. CRAM, D. J.; BAUER, R. H. Macro Rings. XX. Transannular Effects in π - π -Complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 81, n. 22, p. 5971–5977, 1959.
94. DYSON, P. J.; HUMPHREY, D. G.; MCGRADY, J. E.; MINGOS, D. M. P.; WILSON, D. J. Comparison of the reactivity of

- [2.2]paracyclophane and p-xylene. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 24, p. 4039–4043, 1 jan 1995.
95. QUIÑONERO, D.; FRONTERA, A.; GARAU, C. *et al.* Counterintuitive affinity of [2.2]paracyclophane to cations. **Chemical Physics Letters**, v. 408, n. 1–3, p. 59–64, 7 jun 2005.
96. FRONTERA, A.; QUIÑONERO, D.; GARAU, C. *et al.* Ab Initio Study of [n.n]Paracyclophane (n = 2, 3) Complexes with Cations: Unprecedented Through-Space Substituent Effects. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 15, p. 5144–5148, 2006.
97. SUNNER, J.; NISHIZAWA, K.; KEBARLE, P. Ion-solvent molecule interactions in the gas phase. The potassium ion and benzene. **J. Phys. Chem.**, v. 85, n. 13, p. 1814–1820, 1981.
98. DOUGHERTY, D. A. Cation- π Interactions in Chemistry and Biology: A New View of Benzene, Phe, Tyr, and Trp. **Science**, v. 271, n. 5246, p. 163–168, 12 jan 1996.
99. MA, J. C.; DOUGHERTY, D. A. The Cation- π Interaction. **Chem. Rev.**, v. 97, n. 5, p. 1303–1324, 1997.
100. SCRULTON, N.; RAINE, A. Cation- π bonding and amino-aromatic interactions in the biomolecular recognition of substituted ammonium ligands. **Biochemical Journal**, v. 319, p.1-8, 1996.
101. STAUFFER, D. A.; BARRANS JR., R. E.; DOUGHERTY, D. A. Biomimetic Catalysis of an SN₂ Reaction Resulting from a Novel Form of Transition-State Stabilization. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 29, n. 8, p. 915–918, 1 ago 1990.
102. MCCURDY, A.; JIMENEZ, L.; STAUFFER, D. A.; DOUGHERTY, D. A. Biomimetic catalysis of SN₂ reactions through cation- π interactions. The role of polarizability in catalysis. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 114, n. 26, p. 10314–10321, 1992.

103. KUMPF, R.; DOUGHERTY, D. A mechanism for ion selectivity in potassium channels: computational studies of cation- π interactions. **Science**, v. 261, n. 5129, p. 1708–1710, 1993.
104. BURLEY, S. K.; PETSKO, G. A. Amino-aromatic interactions in proteins. **FEBS Letters**, v. 203, n. 2, p. 139–143, 28 jul 1986.
105. MECOZZI, S.; WEST, A. P.; DOUGHERTY, D. A. Cation- π Interactions in Simple Aromatics: Electrostatics Provide a Predictive Tool. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 118, n. 9, p. 2307–2308, 1996.
106. MA, J. C.; DOUGHERTY, D. A. The Cation- π Interaction. **Chem. Rev.**, v. 97, n. 5, p. 1303–1324, 1997.
107. TSUZUKI, S.; YOSHIDA, M.; UCHIMARU, T.; MIKAMI, M. The Origin of the Cation- π Interaction: The Significant Importance of the Induction in Li^+ and Na^+ Complexes. **J. Phys. Chem. A**, v. 105, n. 4, p. 769–773, 2001.
108. ENGERER, L. K.; HANUSA, T. P. Geometric Effects in Olefinic Cation- π Interactions with Alkali Metals: A Computational Study. **J. Org. Chem.**, v. 76, n. 1, p. 42–49, 2010.
109. NEVES, A. R.; FERNANDES, P. A.; RAMOS, M. J. The Accuracy of Density Functional Theory in the Description of Cation- π and π -Hydrogen Bond Interactions. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 7, n. 7, p. 2059–2067, 2011.
110. SAYYED, F. B.; SURESH, C. H. Substituent Effects in Cation- π Interactions: A Unified View from Inductive, Resonance, and Through-Space Effects. **J. Phys. Chem. A**, v. 115, n. 22, p. 5660–5664, 2011.
111. TSUZUKI, S.; UCHIMARU, T.; MIKAMI, M. Is the Cation/ π Interaction in Alkaline-Earth-Metal Dication/Benzene Complexes a Covalent Interaction? **J. Phys. Chem. A**, v. 107, n. 48, p. 10414–10418, 2003.

112. ZHU, W.; TAN, X.; SHEN, J. *et al.* Differentiation of Cation- π Bonding from Cation- π Intermolecular Interactions: A Quantum Chemistry Study Using Density-Functional Theory and Morokuma Decomposition Methods. **J. Phys. Chem. A**, v. 107, n. 13, p. 2296–2303, 2003.
113. ASCHI, M.; MAZZA, F.; NOLA, A. DI. Cation- π interactions between ammonium ion and aromatic rings: an energy decomposition study. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 587, n. 1–3, p. 177–188, 5 jul 2002.
114. KIM, D.; LEE, E. C.; KIM, K. S.; TARAKESHWAR, P. Cation- π -Anion Interaction: A Theoretical Investigation of the Role of Induction Energies. **J. Phys. Chem. A**, v. 111, n. 32, p. 7980–7986, 2007.
115. SAYYED, F. B.; SURESH, C. H. Quantitative Assessment of Substituent Effects on Cation- π Interactions Using Molecular Electrostatic Potential Topography. **J. Phys. Chem. A**, v. 115, n. 33, p. 9300–9307, 2011.
116. BARTOLI, S.; ROELENIS, S. Binding of Acetylcholine and Tetramethylammonium to a Cyclophane Receptor: Anion's Contribution to the Cation- π Interaction. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 124, n. 28, p. 8307–8315, 2002.
117. LIU, T.; ZHU, W.; GU, J. *et al.* Additivity of Cation- π Interactions: An ab Initio Computational Study on π -Cation- π Sandwich Complexes. **J. Phys. Chem. A**, v. 108, n. 43, p. 9400–9405, 2004.
118. MO, Y.; SUBRAMANIAN, G.; GAO, J.; FERGUSON, D. M. Cation- π Interactions: An Energy Decomposition Analysis and Its Implication in δ -Opioid Receptor-Ligand Binding. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 124, n. 17, p. 4832–4837, 2002.
119. PRATUANGDEJKUL, J.; JAUDON, P.; DUCROCQ, C. *et al.* Cation- π Interactions in Serotonin: Conformational, Electronic Distribution, and Energy Decomposition Analysis. **J. Chem. Theory Comput.**, v.

2, n. 3, p. 746–760, 2006.

120. SU, P.; LI, H. Energy decomposition analysis of covalent bonds and intermolecular interactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 131, p. 014102, 2009.
121. GLENDENING, E. D.; LANDIS, C. R.; WEINHOLD, F. Natural bond orbital methods. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 2, n. 1, p. 1–42, 2012.
122. BADER, R. **Atoms in molecules : a quantum theory**. Oxford [England] ; New York: Clarendon Press ; Oxford University Press, 1994.
123. KRUSZEWSKI, J.; KRYGOWSKI, T. M. Definition of aromaticity basing on the harmonic oscillator model. **Tetrahedron Letters**, v. 13, n. 36, p. 3839–3842, 1972.
124. MORGON, N. H.; COUTINHO, K. R. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.
125. MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical chemistry A molecular approach**. New Delhi: Viva books, 2010.
126. SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory**. Mineola, N.Y.: Dover Publications, 1996.
127. SLATER, J. C. The Theory of Complex Spectra. **Physical Review**, v. 34, n. 10, p. 1293–1322, 15 nov 1929.
128. ROOTHAAN, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. **Reviews of Modern Physics**, v. 23, n. 2, p. 69–89, 1 abr 1951.
129. GRIMME, S. On the Importance of Electron Correlation Effects for the π - π Interactions in Cyclophanes. **Chemistry - A European Journal**, v. 10, n. 14, p. 3423–3429, 19 jul 2004.

130. CHALASINSKI, G.; GUTOWSKI, M. Weak interactions between small systems. Models for studying the nature of intermolecular forces and challenging problems for ab initio calculations. **Chem. Rev.**, v. 88, n. 6, p. 943–962, 1988.
131. CHALASINSKI, G.; SZCZESNIAK, M. M. Origins of Structure and Energetics of van der Waals Clusters from ab Initio Calculations. **Chem. Rev.**, v. 94, n. 7, p. 1723–1765, 1994.
132. MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. **Physical Review**, v. 46, n. 7, p. 618–622, 1 out 1934.
133. COESTER, F. Bound states of a many-particle system. **Nuclear Physics**, v. 7, n. 0, p. 421–424, jun 1958.
134. KÜMMEL, H.; LÜHRMANN, K. H.; ZABOLITZKY, J. G. Many-fermion theory in expS- (or coupled cluster) form. **Physics Reports**, v. 36, n. 1, p. 1–63, fev 1978.
135. ČÍŽEK, J. On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods. **The Journal of Chemical Physics**, v. 45, n. 11, p. 4256–4266, 1 dez 1966.
136. ROOS, B. O. The Complete Active Space Self-Consistent Field Method and its Applications in Electronic Structure Calculations. In: LAWLEY, K. P. (Ed.). **Advances in Chemical Physics**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2007. p. 399–445.
137. FINLEY, J.; MALMQVIST, P.-Å.; ROOS, B. O.; SERRANO-ANDRÉS, L. The multi-state CASPT2 method. **Chemical Physics Letters**, v. 288, n. 2–4, p. 299–306, 22 maio 1998.
138. WILEY INTERSCIENCE (ONLINE SERVICE); KOCH, W. **A chemist's guide to density functional theory**. Weinheim ; New York : Wiley-VCH, 2001.

139. BURKE, K. Perspective on density functional theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 15, p. 150901–150901–9, 17 abr 2012.
140. CRAMER, C. **Essentials of computational chemistry : theories and models**. 2. ed. Chichester: Wiley, 2004.
141. HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 9 nov 1964.
142. ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry. **Acc. Chem. Res.**, v. 41, n. 2, p. 157–167, 2008.
143. KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 15 nov 1965.
144. COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Challenges for Density Functional Theory. **Chem. Rev.**, v. 112, n. 1, p. 289–320, 2011.
145. BURKE, K. Perspective on density functional theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 15, p. 150901, 2012.
146. BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988.
147. BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648, 1993.
148. LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789, 15 jan 1988.
149. NOURY, S.; COLONNA, F.; SAVIN, A.; SILVI, B. Analysis of the delocalization in the topological theory of chemical bond. **Journal of**

- Molecular Structure**, v. 450, n. 1–3, p. 59–68, 1 set 1998.
150. SAVIN, A.; SILVI, B.; COIONNA, F. Topological analysis of the electron localization function applied to delocalized bonds. **Canadian journal of chemistry**, v. 74, n. 6, p. 1088–1096, 1996.
151. BADER, R. F. W. Principle of stationary action and the definition of a proper open system. **Physical Review B**, v. 49, n. 19, p. 13348–13356, 15 maio 1994.
152. MATTA, C. F.; BOYD, R. J. **The quantum theory of atoms in molecules : from solid state to DNA and drug design**. Wiley-VCH, 2007.
153. RODRÍGUEZ, J. I. An efficient method for computing the QTAIM topology of a scalar field: The electron density case. **Journal of Computational Chemistry**, 2012.
154. MOROKUMA, K. Molecular Orbital Studies of Hydrogen Bonds III. **The Journal of Chemical Physics**, v. 55, p. 1236, 1971.
155. KITAURA, K.; MOROKUMA, K. A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 325–340, 1 mar 1976.
156. GLENDENING, E. D.; STREITWIESER, A. Natural energy decomposition analysis: An energy partitioning procedure for molecular interactions with application to weak hydrogen bonding, strong ionic, and moderate donor–acceptor interactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 100, n. 4, p. 2900–2909, 15 fev 1994.
157. BAGUS, P. S.; HERMANN, K.; BAUSCHLICHER, C. W. A new analysis of charge transfer and polarization for ligand–metal bonding: Model studies of Al_4CO and Al_4NH_3 . **The Journal of Chemical Physics**, v. 80, n. 9, p. 4378–4386, 1 maio 1984.
158. CHEN, W.; GORDON, M. S. Energy Decomposition Analyses for

- Many-Body Interaction and Applications to Water Complexes. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 34, p. 14316–14328, 1 jan 1996.
159. MO, Y.; GAO, J.; PEYERIMHOFF, S. D. Energy decomposition analysis of intermolecular interactions using a block-localized wave function approach. **The Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 13, p. 5530–5538, 1 abr 2000.
160. KHALIULLIN, R. Z.; COBAR, E. A.; LOCHAN, R. C.; BELL, A. T.; HEAD-GORDON, M. Unravelling the Origin of Intermolecular Interactions Using Absolutely Localized Molecular Orbitals. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 36, p. 8753–8765, 1 set 2007.
161. BOYS, S. F.; BERNARDI, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. **Molecular Physics**, v. 19, p. 553–566, out 1970.
162. WEINHOLD, F.; LANDIS, C. R. **Valency and bonding : a natural bond orbital donor-acceptor perspective**. Cambridge, UK; New York: Cambridge University Press, 2005.
163. **web_nbo_15.bmp**. Disponível em:
<http://www.chem.wisc.edu/~nbo5/web_nbo.htm>. Acesso em: 18 nov. 2012.
164. WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 7, n. 18, p. 3297–3305, 4 ago 2005.
165. WIBERG, K. B. Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbinyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane. **Tetrahedron**, v. 24, n. 3, p. 1083–1096, 1968.
166. MAYER, I. Bond order and valence indices: A personal account.

- Journal of computational chemistry**, v. 28, n. 1, p. 204–221, 2006.
167. CARAMORI, G. F.; OLIVEIRA, K. T. DE. Aromaticity: historical evolution of the concept and quantitative criteria. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1871–1884, jan 2009.
168. KING, R. B. Aromaticity in Transition Metal Oxide Structures. **Journal of Chemical Information and Computer Sciences**, v. 41, n. 3, p. 517–526, 1 maio 2001.
169. CORMINBOEUF, C.; SCHLEYER, P. VON R.; KING, R. B. Aromaticity of Tri- and Tetranuclear Metal–Carbonyl Clusters Based on Magnetic Criteria. **Chemistry – A European Journal**, v. 13, n. 3, p. 978–984, 2007.
170. GOLDFUSS, B.; SCHLEYER, P. VON R. Aromaticity in Group 14 Metalloloes: Structural, Energetic, and Magnetic Criteria. **Organometallics**, v. 16, n. 8, p. 1543–1552, 1 abr 1997.
171. KVESETH, K.; SEIP, R.; KOHL, D. A. *et al.* Conformational Analysis. The Structure and Torsional Potential of 1,3-Butadiene as Studied by Gas Electron Diffraction. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 34a, p. 31–42, 1980.
172. PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 33, n. 12, p. 8822–8824, 15 jun 1986.
173. ANDRAE, D.; HAUBERMANN, U.; DOLG, M.; STOLL, H.; PREUB, H. Energy-adjusted *ab initio* pseudopotentials for the second and third row transition elements. **Theoretica Chimica Acta**, v. 77, n. 2, p. 123–141, 1990.
174. PANTAZIS, D. A.; CHEN, X.-Y.; LANDIS, C. R.; NEESE, F. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third-Row Transition Metal Atoms. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 4, n. 6, p. 908–919, 1 jun 2008.

175. NEESE, F. **ORCA – an ab initio, Density Functional and Semiempirical program package**. University of Bonn, 2008.
176. SCHAEFER, H. F. **Methods of electronic structure theory**. New York: Plenum Press, 1977.
177. M. J. FRISCH; G. W. TRUCKS; H. B. SCHLEGEL; *et al.* **Gaussian 03, Revision D.01**. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2004.
178. GORDON, M. S.; SCHMIDT, M. W. Chapter 41 - Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later. **Theory and Applications of Computational Chemistry**. Amsterdam: Elsevier, 2005. p. 1167–1189.
179. LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. **Journal of Computational Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 580–592, 2012.
180. **Chemcraft - Graphical program for visualization of quantum chemistry computations**. Disponível em: <<http://www.chemcraftprog.com/>>. Acesso em: 4 fev. 2013.
181. **MOLDEN a visualization program of molecular and electronic structure**. Disponível em: <<http://www.cmbi.ru.nl/molden/>>. Acesso em: 4 fev. 2013.
182. **Debian -- The Universal Operating System**. Disponível em: <<http://www.debian.org/>>. Acesso em: 4 fev. 2013.
183. **gnuplot homepage**. Disponível em: <<http://www.gnuplot.info/>>. Acesso em: 4 fev. 2013.
184. **Home » LibreOffice**. Disponível em: <<http://www.libreoffice.org/>>. Acesso em: 4 fev. 2013.
185. WARD, M. D. Comunicação Privada. 2003.
186. HENSELER, D.; HOHLNEICHER, G. Theoretical Study on the Molecular Distortions in [2.2]Paracyclophane and Cyclobutane. **The**

- Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 52, p. 10828–10833, 1 dez 1998.
187. TRINAJSTIĆ, N. New developments in Hückel theory. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 12, n. S11, p. 469–477, 1977.
188. GIOVANNI FINOTO CARAMORI. **Estudo Computacional de [2.2]ciclofanos**. Ribeirão Preto: USP, 2006.
189. ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry. **Acc. Chem. Res.**, v. 41, n. 2, p. 157–167, 2008.
190. BURKE, K.; WAGNER, L. O. DFT in a nutshell. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 113, n. 2, p. 96–101, 2013.
191. TAO, J.; PERDEW, J. P.; STAROVEROV, V. N.; SCUSERIA, G. E. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta–Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. **Physical Review Letters**, v. 91, n. 14, p. 146401, 2003.
192. WILLIAMS, J. H. The molecular electric quadrupole moment and solid-state architecture. **Acc. Chem. Res.**, v. 26, n. 11, p. 593–598, 1993.
193. RAPPOPORT, D.; FURCHE, F. Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 133, p. 134105, 2010.
194. RAUK, A. **Orbital interaction theory of organic chemistry**. 2nd ed. New York: Wiley-Interscience, 2001.
195. POPELIER, P. L. A. **Atoms in molecules : an introduction**. Harlow: Prentice Hall, 2000.
196. BIANCHI, R.; GERVASIO, G.; MARABELLO, D. Experimental Electron Density Analysis of $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$: Metal–Metal and Metal–Ligand Bond Characterization. **Inorganic Chemistry**, v. 39,

n. 11, p. 2360–2366, 1 maio 2000.