

Glaucio Régis Nagurniak

**A Natureza Física das Interações
Hóspede-Hospedeiro entre Hidrocarbonetos
Policíclicos Aromáticos e Ciclofanos derivados
do ExBox⁴⁺**

Brasil

18 de agosto de 2017

Glaucio Régis Nagurniak

**A Natureza Física das Interações Hóspede-Hospedeiro
entre Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e
Ciclofanos derivados do ExBox⁴⁺**

Tese apresentada à banca examinadora como requisito para a aquisição do título de Doutor em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina.

Universidade Federal de Santa Catarina

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação

Orientador: Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori

Brasil

18 de agosto de 2017

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

Nagurniak, Glaucio Régis

A Natureza Física das Interações Hóspede-Hospedeiro
entre Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e
Ciclofanos derivados do ExBox / Glaucio Régis
Nagurniak ; orientador, Giovanni Finoto Caramori,
2017.

168 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis,
2017.

Inclui referências.

1. Química. 2. Interações hóspede-hospedeiro. 3.
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. 4. Química
supramolecular. 5. Química teórica. I. Caramori,
Giovanni Finoto. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III.
Título.

Glaucio Régis Nagurniak

**A Natureza Física das Interações Hóspede-Hospedeiro
entre Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e
Ciclofanos derivados do ExBox¹⁺**

Tese apresentada à banca examinadora como
requisito para a aquisição do título de Doutor
em Química pela Universidade Federal de
Santa Catarina.

Trabalho aprovado. Brasil, 18 de agosto de 2017:




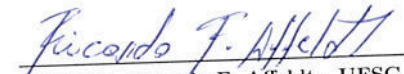
Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Coordenador do Programa de
Pós-Graduação em Química

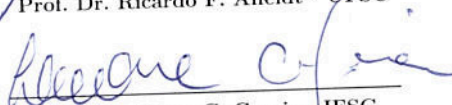


Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori
Orientador


Prof. Dr. Renato L. T. Ferreira -
UNIFRAN
Relator


Prof. Dr. Ricardo V. Lourenço -
FFCLRP-USP


Prof. Dr. Ricardo F. Affeldt - UFSC


Prof. Dr. Leone C. Garcia - IFSC
Suplente

Brasil
18 de agosto de 2017

Todo o esforço deste trabalho é dedicado à memória de Antonio Rogério Nagurniak meu honrado pai que não está aqui para ver este trabalho concluído e a Robson Gaebler meu estimado amigo que deixou esse mundo de forma muito precoce.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à minha mãe, Elisabeth Seger Nagurniak, pela sua coragem, amor, carinho e exemplo de vida assim como os meus irmãos, Robson Josiel Nagurniak e Rogéria Jaile Nagurniak pela paciência, companheirismo e apoio. Aos meus sobrinhos, Gabriel Pietrowski Nagurniak e Gustavo Felipe Nagurniak, pelo simples fato de existirem, e desta forma, alegrarem a minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori, pela colaboração, paciência, orientação e pelo exemplo de conduta como cidadão e profissional; também gostaria de estender esse agradecimento a todos os meus professores, desde o meu ensino primário até o meu ensino médio, que assim como meu orientador, me possibilitaram o exemplo de retidão, profissionalismo e amor ao trabalho.

Aos meus alunos, que me propiciaram muitas sensações, entre elas: revolta, desânimo, frustração ... mas que também propiciaram momentos de alegria, entusiasmo, satisfação, esperança e a sensação de dever cumprido.

Aos Professores: Dr. Renato Luiz Tame Parreira; Dr. Álvaro Muñoz Castro, Dr. Gernot Frenking e ao Dr. Tapas Kar, pela cooperação científica;

Aos colegas de laboratório;

Ao CNPq pelo apoio financeiro;

Ao CESUP-RS e ao CENAPAD-SP pelo apoio computacional;

A todos que possibilitaram a realização deste trabalho.

Resumo

Os laureados do prêmio Nobel em química do ano de 2016, apresentaram um novo tipo de ligação química, a ligação mecânica. Tal ligação se dá pela interação hóspede-hospedeiro (HH), a qual ainda carece de caracterização quanto a sua natureza e magnitude. Um tipo de interação HH ocorre entre os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) contidos em ciclofanos que formam 'caixas' moleculares, denominadas ExBox⁴⁺, o qual é o sistema de estudo desta tese. Foi utilizado os métodos de EDA-NOCV e NCI para caracterizar a natureza e a magnitude dessa interação. As análises de EDA-NOCV mostram que a interação HH ocorre majoritariamente ($\approx 60\%$) devido à interação de dispersão, $\approx 25\%$ devido à atração eletrostática e $\approx 15\%$ devido a troca de carga. As análises de NCI corroboram com a análise de EDA-NOCV. Para uma estrutura derivada do ExBox⁴⁺, o Ex²Box⁴⁺ a interação com HPAs maiores, e derivados que possuem regiões pobres em elétrons π demonstrou ter a mesma característica do sistema HPAs contidos no ExBox⁴⁺, contrariando o que experimentalmente se atesta. Os HPAs contidos em estruturas que formam gaiolas moleculares, ExCage⁶⁺ e BlueCage⁶⁺ apresentam aproximadamente o mesmo modo de interação segundo a análise de EDA-NOCV. A estrutura do BlueCage⁶⁺ foi analisada como um possível dispositivo reconhecedor de ânions, onde a análise de EDA-NOCV mostrou que diversos ânions (Br^- , Cl^- , BF_4^- , PF_6^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) interagem de forma não covalente com o BlueCage⁶⁺. Por fim, foram desenhadas algumas estruturas inspiradas na estrutura do BlueCage⁶⁺ e testadas em relação aos ânions estudados, e segundo a EDA-NOCV a estrutura **34** mostrou-se seletiva para o ânion (SO_4^{2-}).

Palavras-chaves: Interações hóspede-hospedeiro, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, ExBox⁴⁺, Ex²Box⁴⁺, ExCage⁶⁺, BlueCage⁶⁺, EDA-NOCV, NCI.

Abstract

The Chemistry Nobel prize winners 2016 introduced a new type of chemical bond: the mechanical bond, which occurs by host-guest (HG) interactions; however remain uncharacterized as to their nature and magnitude. The type of HG interaction occurring between polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and the box-like structure known as ExBox⁴⁺ is the object of study of this doctoral thesis. In order to characterize the nature and magnitude of that interaction, the EDA-NOCV and NCI methods were used. The analyses showed that such an interaction occurs mostly by dispersion forces ($\approx 60\%$), then by electrostatic forces ($\approx 25\%$) and orbital forces ($\approx 15\%$). Ex²Box⁴⁺, an extended version of ExBox⁴⁺, shows the same pattern for the HG interaction with π -electron-rich and π -electron-poor moieties; contrary to what is attested by experimental chemists. PAHs included in molecular cages, such as ExCage⁶⁺ and BlueCage⁶⁺, showed the same pattern of interaction as PAHs included in box-like structures. The BlueCage⁶⁺ structure was considered as an anion receptor in the synthesis, so in order to explore such an ability, several anions (Br⁻, Cl⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻) were tested, showing that BlueCage⁶⁺ can strongly interact with them. Finally, based on insights from the anion BlueCage⁶⁺, a molecular structure (**34**) was designed, which does not interact so strongly with the anions studied, with exception of the SO₄²⁻ anion.

Key-words: Host-Guest interactions , polycyclic aromatic hydrocarbons, ExBox⁴⁺, Ex²Box⁴⁺, ExCage⁶⁺, BlueCage⁶⁺, EDA-NOCV, NCI.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Exemplos de éteres coroa	27
Figura 2 – Estruturas moleculares do (5) $\text{Ex}^0\text{Box}^{4+}$, (6) ExBox^{4+} e (7) $\text{Ex}^2\text{Box}^{4+}$	29
Figura 3 – 'Linha do tempo' das estruturas supramoleculares derivadas de 5	30
Figura 4 – Representação tridimensional do antraceno incluído na estrutura 6	31
Figura 5 – Representação dos HPAs	32
Figura 6 – Representação de estruturas derivadas de alguns HPAs	33
Figura 7 – Separação de HPAs de uma amostra de petróleo bruto usando 6	34
Figura 8 – Representação das possibilidades de modificação advindas de 5 , como o aumento da extensão, profundidade e tamanho da estrutura	36
Figura 9 – Estruturas moleculares dos compostos que conseguem acomodar moléculas volumosas.	37
Figura 10 – Representação do empilhamento da molécula $\text{C}_{60}\subset\mathbf{27}$	38
Figura 11 – Estruturas moleculares do ExCage , BlueCage , $\text{PF}_6^- \subset \mathbf{29}$ (visão frontal) e $\text{PF}_6^- \subset \mathbf{29}$ (visão superior).	39
Figura 12 – Estruturas moleculares de 30 e 31	40
Figura 13 – Fluxo de densidade eletrônica no etano	55
Figura 14 – Representação do gradiente de densidade reduzido para os dímeros de benzeno/metano e ácido fórmico/água	56
Figura 15 – NCI das interações entre os dímeros do benzeno e do ácido metanóico	58
Figura 16 – Geometrias otimizadas dos compostos ($\mathbf{8}\subset\mathbf{6}$ - $\mathbf{18}\subset\mathbf{6}$)	65
Figura 17 – Representação das estruturas $\mathbf{8}\subset\mathbf{6}$ a $\mathbf{17}\subset\mathbf{6}$	66

Figura 18	– Geometria otimizada de 6 e os parâmetros geométricos selecionados	68
Figura 19	– Comparação das estruturas geométricas entre 9C6 ·4PF ₆ (a); e 9C6 (b).	70
Figura 20	– Efeito da quantidade de elétrons π na energia de interação, ΔE^{int} , e na componente dispersiva, ΔE^{disp}	73
Figura 21	– Contornos de deformações de densidade, $\Delta\rho_i(r)$, descrevendo a interação entre hóspede-hospedeiro	74
Figura 22	– Análise de interação não covalente (NCI) dos hóspedes contidos em 6	76
Figura 23	– Geometrias otimizadas dos compostos 9-25C7	80
Figura 24	– Parâmetros geométricos dos compostos de inclusão 9-25C7 em relação à estrutura 7	81
Figura 25	– Mapa de potencial eletrostático dos HPAs e derivados	83
Figura 26	– Mapa de potencial eletrostático de 7	84
Figura 27	– Mapa de potencial eletrostático da estrutura 7 produzido neste trabalho	86
Figura 28	– Estruturas moleculares dos dímeros contidos em 7 ; (a) Dímero do 24 ; (b) Dímero do benzeno.	88
Figura 29	– Representação da interação HH de 21C7 e 22C7	88
Figura 30	– Scan da variação de energia de 21C7	89
Figura 31	– EDA-NOCV das estruturas 21C7a-k	94
Figura 32	– Análise de interação não covalente (NCI) dos hóspedes contidos em 7	96
Figura 33	– Geometrias otimizadas dos hospedeiros 28 e 29	101
Figura 34	– Esquema para aferir os parâmetros geométricos	102
Figura 35	– Gráficos das distâncias e ângulos internos da estrutura 28 e 29	104
Figura 36	– MPE de 28 e 29	107
Figura 37	– Representações da estrutura PF ₆ ⁻ C 29 obtidas a partir de dados cristalográficos	111

Figura 38	– Geometrias otimizadas dos compostos $\text{PF}_6^- \subset \mathbf{29}$ (a) e $\text{PF}_6^- \subset \mathbf{29} \cdot 6\text{PF}_6^-$ (b)	112
Figura 39	– Geometrias otimizadas dos ânions $\subset \mathbf{29} \cdot 6\text{PF}_6^-$	114
Figura 40	– Gráficos das distâncias e ângulos internos das estruturas ânions $\subset \mathbf{29} \cdot 6\text{PF}_6^-$	115
Figura 41	– Estruturas moleculares preditas 32 , 33 e 34	119
Figura 42	– Geometrias otimizadas dos ânions $\subset \mathbf{34}$	121
Figura 43	– Parâmetros geométricos da estrutura do antraceno contido no ExBox com 4 contra íons.	142
Figura 44	– Comparação entre estruturas otimizadas e dados cristalográficos	143
Figura 45	– Contornos de deformação de densidades nos compostos 8C6 a 12C6	145
Figura 46	– Contornos de deformação de densidades nos compostos 13C6 a 18C6	146
Figura 47	– Contornos de deformação de densidades nos compostos 9C7 a 19C7	150
Figura 48	– Contornos de deformação de densidades nos compostos 20C7 a 25C7	151
Figura 49	– Contornos de deformação de densidades nos compostos $\text{Br}^- \subset \mathbf{29}$ a $\text{SO}_4^{2-} \subset \mathbf{34}$	156

Lista de tabelas

Tabela 1 – EDA-NOCV dos compostos de inclusão 8C6 - 18C6 (kcal·mol ⁻¹).	71
Tabela 2 – EDA-NOCV dos compostos de inclusão 9–19C7	91
Tabela 3 – EDA-NOCV dos compostos de inclusão 20–25C7	92
Tabela 4 – EDA-NOCV do compostos HPAsC 28 e HPAsC 29	109
Tabela 5 – EDA-NOCV dos ânionsC 29	118
Tabela 6 – EDA-NOCV dos ânionsC 34	123
Tabela 7 – Parâmetros geométricos dos HPAsC 6 ; Os parâmetros (a) e (b) estão em Å; (c) estão em (°).	144
Tabela 8 – Parâmetros geométricos dos compostos 9-25C7 ; Os parâmetros (a-e) estão em Å; e os parâmetros (f-i) estão em (°).	148
Tabela 9 – EDA-NOCV dos compostos 21C7a-k	149
Tabela 10 – Parâmetros geométricos dos HPAs contidos em 28 e 29 . Os parâmetros (A-D) estão em Å; e os parâmetros (E-P) estão em (°).	154
Tabela 11 – Parâmetros geométricos dos ânionsC 29	155

Lista de abreviaturas e siglas

1,4-AQ	1,4-antraquinone (1,4-antraquinona)
9,10-AQ	9,10-antraquinone (9,10-antraquinona)
ACS	American Chemical Society
ADF	Amsterdam Density Functional
BP86	Becke exchange functional with Perdew electronic correlation
BMPT	1,4-Bis(3-methoxyphenyl)1H-1,2,3-triazole (1,4-Bis-(3-metóxfenil)1H-1,2,3-triazol)
CENAPAD	Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho
CESUP	Centro Nacional de Super Computação
D3BJ	Grimme dispersion correction with Beck-Johnson damping
Def2-TZVP	Triple- ζ basis function from Ahlrichs and Pantazis
DFT	Density Functional Theory
DN38C10	1,5-Dinaphto[38]crown-10 (1,5-Dinafto[38] coroa-10)
DNT	2,6-Dinitrotoluene (2,6-Dinitrotolueno)
EDA	Energy decomposition analysis
ETS	Extended Transition State
GEEM	Grupo de Estrutura e eletrônica molecular
GGA	Generalized gradient approximation

GTO	Gaussian type orbitals
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
HH	Hóspede-Hospedeiro
LDA	Local Density Approximation
MPE	Mapa de Potencial Eletrostático
NCI	Non Covalent Interaction
NOCV	Natural Orbitals for Chemical Valence
STO	Slater type orbital
TCB	1,2,4-Trichlorobenzene (1,2,4-Triclorobenzeno)
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UNIFRAN	Universidade de Franca

Lista de símbolos

Å	Ångström
\subset	Contido
$\rho(\mathbf{r})$	Distribuição da densidade eletrônica
ρ	Densidade eletrônica
E_T	Energia cinética dos elétrons
E_V	Energia potencial núcleo-elétron
E_J	Energia de Coulomb
E_{XC}	Energia de troca e correlação entre os elétrons
ζ	Expoente orbital ajustado
R_{ij}	Distância entre os elétrons i e j
C_6^{ij}	Coefficiente de ajuste à longa distância
n	Número quântico principal
l	Número quântico de momento angular orbital
m_l	Componente z do momento angular orbital
S	Gradiente da densidade reduzida
$\nabla^2 \rho$	Gradiente do fluxo de densidade
K	Temperatura absoluta, Kelvin
ΔE^{int}	Energia de interação
ΔE^{prep}	Energia de preparação

ΔE^{str}	Energia de tensão molecular
ΔE^{elstat}	Energia eletrostática
ΔE^{disp}	Energia de dispersão
ΔE^{Pauli}	Energia de repulsão de Pauli
ΔE^{orb}	Energia orbital
$\Delta \rho_{orb}$	Variação da densidade orbital
q_n	Carga de Hirshfeld dos fragmentos

Sumário

I	Caracterização do Problema	25
1	Introdução	27
1.1	A Química Supramolecular	27
1.2	<i>Caixas</i> moleculares	28
1.3	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - HPAs	31
1.4	Estruturas derivadas do ExBox ⁴⁺	34
2	Objetivos	43
2.1	Objetivo Geral	43
2.2	Objetivos Específicos	43
II	Metodologia	45
3	Metodologia	47
3.1	Teoria do Funcional da Densidade - DFT	47
3.2	Funções de base	50
3.3	Análise de decomposição da energia - EDA-NOCV	52
3.4	Orbitais naturais para a valência química - NOCV	55
3.5	Análise de interação não-covalente - NCI	56
4	Procedimentos e Estrutura Computacional	59
III	Resultados	61
5	HPAs\subsetExBox⁴⁺	63
5.1	Geometrias	65
5.2	EDA-NOCV	70
5.3	NCI	75

6	HPAs\subsetEx²Box⁴⁺	79
6.1	Geometrias	80
6.2	EDA-NOCV	90
6.3	NCI	95
7	HPAs\subsetExCage⁶⁺	99
7.1	HPAs \subset ExCage ⁶⁺ : Geometrias	101
7.1.1	HPAs \subset ExCage ⁶⁺ : MPE	106
7.1.2	HPAs \subset ExCage ⁶⁺ : EDA-NOCV	108
7.2	Ânion \subset BlueCage	111
7.2.1	Ânion \subset BlueCage: Geometrias	112
7.2.2	Ânion \subset BlueCage: EDA-NOCV	116
7.3	Predição de gaiolas moleculares para ânions	119
8	Considerações Finais	125
	Referências	127
	Apêndices	139
	APÊNDICE A Dados adicionais do Capítulo 5	142
	APÊNDICE B Dados adicionais do Capítulo 6	147
	APÊNDICE C Dados adicionais do Capítulo 7	153
	Anexos	157
	ANEXO A Direitos Autorais	159
	ANEXO B Publicações Decorrentes Desta Tese	167

Parte I

Caracterização do Problema

1 Introdução

1.1 A Química Supramolecular

A publicação da síntese de éteres coroa feita por Pedersen nas décadas de 60 e 70, mostrou moléculas com grande estabilidade para complexar cátions de metais alcalinos, alcalinos terrosos e alguns metais de transição [1, 2]. Tais moléculas tem características planares, simétricas, tendo regiões eletronegativas e com cavidades que pudessem alocar os íons de diferentes tamanhos de forma seletiva [3]. Alguns exemplos de éteres coroa são apresentadas na Figura 1.

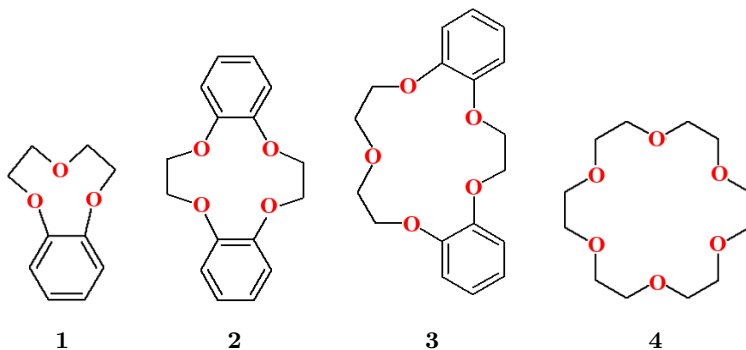


Figura 1: Exemplos de éteres coroa, nos quais a quantidade de átomos de oxigênio é variada; (1) benzo-9-coroa-3, (2) dibenzo-12-coroa-4, (3) dibenzo-15-coroa-5, (4) 18-coroa-6.

O estudo da complexação de cátions metálicos foi o estopim para o desenvolvimento da química supramolecular [4]. Juntamente com Lehn e Pedersen, Cram ajudou a desenvolver mecanismos de reconhecimento molecular do tipo ligante-receptor [5–9] (similar ao efeito chave-fechadura

proposto por Emil Fischer) [10], portanto, a contribuição de Cram somada com a química supramolecular de Lehn e Pedersen foi um grande passo para a química dos receptores macrociclos.

Os macrociclos abrangem uma grande quantidade de compostos como ciclodextrinas [11–13], cucurbiturilas [14–16], calixarenos [17–19], pilararenos [20, 21], porfirinas [22, 23] e ciclofanos [24, 25]. Cada molécula "hospedeira" pertencente a uma dessas classes, apresenta diferentes modos de ligação não covalente pelo seu substrato, criando uma ampla gama de tipos de interação ligante-receptor tal como íon-dipolo, dipolo-dipolo, ligação de hidrogênio e efeitos quelantes. Esses hospedeiros moleculares só conseguem interagir com aqueles ligantes que tem o formato, volume e forças eletrônicas apropriados para que haja a interação ligante-receptor.

Cram juntamente com Steinberg estudaram compostos supramoleculares os quais nomearam como "ciclofanos", que são compostos identificados por conter 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 [26–28]. Esses compostos são interessantes devido a diversas características apresentadas, como por exemplo, grandes tensões estruturais e fortes interações π entre seus anéis.

A investigação dessas características geraram diferentes utilizações desses compostos para a ciência, como na obtenção de complexos de transferência de carga intramolecular [29, 30], reações transanulares para a obtenção de compostos policíclicos aromáticos, como o pireno [31], testes de teorias sobre corrente de anéis [32], obtenção de substratos catalíticos [33, 34], investigação da relação entre tensão e aromaticidade [35] e efeitos dos substituintes em interações transanulares do tipo π - π [36].

1.2 Caixas moleculares

Em 1988 James F. Stoddart e colaboradores [37] sintetizaram o ciclobis-(paraquat-*p*-fenileno), $\text{Ex}^0\text{Box}^{4+}$ (**5**) (Figura 2), um ciclofano no

qual duas unidades de 4,4'-bipiridina foram ligadas por dois grupos *p*-xililênicos, formando uma molécula retangular (com formato de uma 'caixa' molecular), com regiões eletropositivas situadas na bipiridina e com regiões mais eletronegativas nas unidades xililênicas.

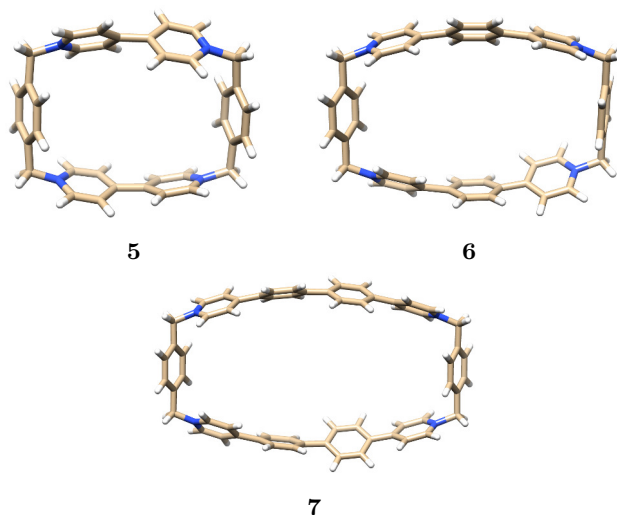


Figura 2: Estruturas moleculares do (5) $\text{Ex}^0\text{Box}^{4+}$, (6) ExBox^{4+} e (7) $\text{Ex}^2\text{Box}^{4+}$.

Tais características fizeram com que **5** demonstrasse alta capacidade de servir como hospedeiro para o dimetóxi-benzeno (Figura 3b), portanto, uma boa candidata à formar complexos de inclusão com moléculas ricas em elétrons- π .

A estrutura de **5** mimetiza uma cavidade enzimática, por conter regiões ricas e deficientes em elétrons- π , exibindo interação pelo substrato de diferentes formas, como interações do tipo π -doador e π -aceptor, interação eletrostática, van der Waals e interações do tipo $\text{CH} \cdots \pi$.

Compostos derivados de **5** tem utilidade na catálise [38], eletrônica molecular [39] e na química supramolecular. Neste último, a estrutura de **5**

inspirou a síntese de uma série de compostos como é possível ver na linha do tempo da Figura 3.

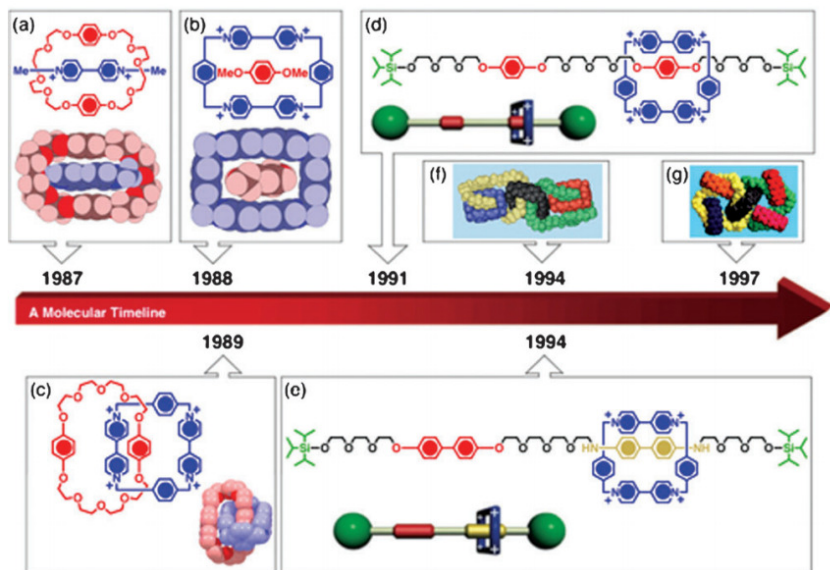


Figura 3: 'Linha do tempo' das estruturas supramoleculares derivadas de **5**. Reproduzido com permissão a partir de STODDART, J. F. *Chem. Soc. Rev.*, v. 38, n. 6, p. 1802, 2009. Copyright(2009) - Anexo A

São exemplos as 'mechanically interlocked molecules' (Figura 3c) (moléculas mecanicamente unidas), como é o caso dos 'nós' moleculares [40,41], olimpiadenos (Figura 3f) [42], 'motores' moleculares (Figura 3d) [43–45], compostos macrocíclicos [46–49], rotaxanos (Figura 3e) [50–52] e catenanos (Figura 3g) [53,54].

Inserindo um ou dois espaçadores fenílicos entre os anéis bipyridínicos de **5**, foram obtidas as estruturas ExBox⁴⁺ (**6**) [55] e Ex²Box⁴⁺ (**7**) [56] respectivamente. Ambas estruturas são semi-rígidas e hábeis em formar complexos de inclusão com diversos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (Figura 4) e devido às suas extremidades tetracatiônicas,

apresentam solubilidade em meio polar.

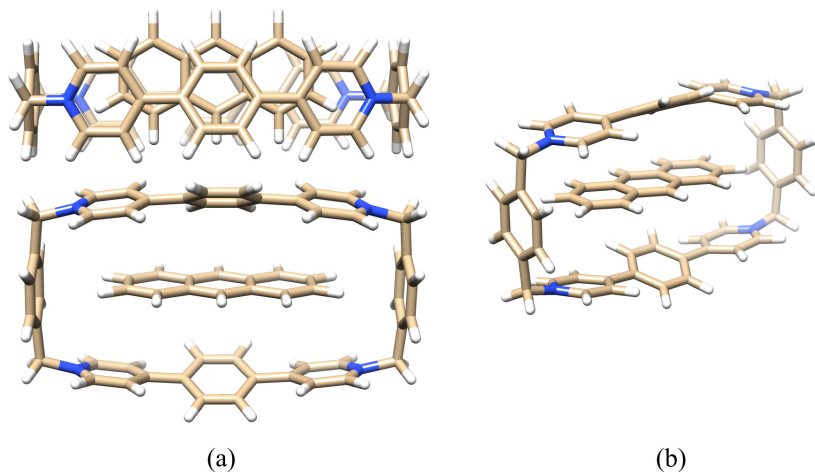


Figura 4: Representação tridimensional do antraceno incluído na estrutura **6**; (a) Visão superior e frontal; (b) Visão lateral em perspectiva.

Tais características fazem a molécula **6** ser versátil na separação de HPAs de amostras de petróleo por extração entre solventes, bem como, demonstra ser eficiente na extração de HPAs contaminantes do meio aquoso. [55]

1.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - HPAs

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (Figura 5 e 6) são obtidos naturalmente do óleo bruto do petróleo ou do alcatrão da hulha.

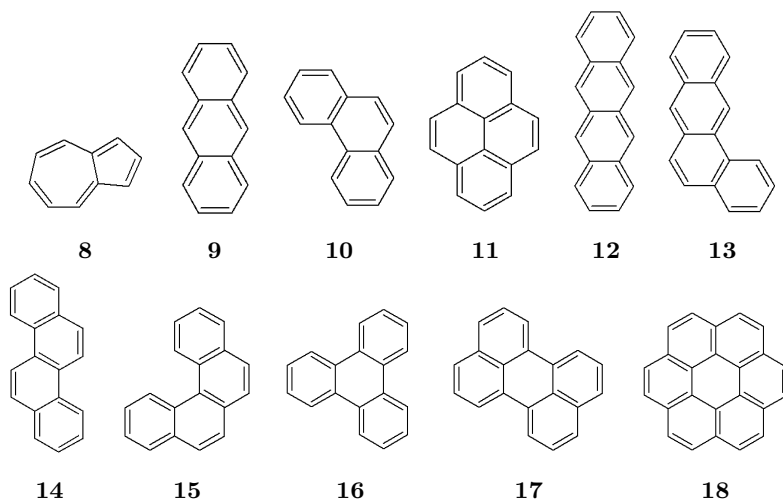


Figura 5: Representação dos HPAs: azuleno (8), antraceno (9), fenantreno (10), pireno (11), tetraceno (12), tetrafeno (13), criseno (14), [4]-heliceno (15), trifenileno (16), perileno (17) e coroneno (18).

São lipofílicos e quando dispersos no meio ambiente se depositam no solo, sedimentos e substâncias oleosas [57]. Como poluentes, eles causam preocupação devido ao fato que os que tem menor tamanho são parcialmente solúveis em água, poluindo recursos hídricos. Apresentam-se como substâncias mutagênicas, teratogênicas e são largamente associadas com casos de câncer em humanos [58].

Pesquisas recentes que visam sequestrar HPAs com diferentes classes de compostos supramoleculares foram conduzidas, utilizando como exemplo, calixarenos [59–61], ácido cólico [62] e metalociclos contendo diazopireno [63,64]. Porém esses trabalhos não relatam com clareza qual é o valor da constante de afinidade ligante-receptor (muitas caracterizações qualitativas), algumas vezes trabalham com poucas espécies de HPAs, apresentam dificuldades de síntese e/ou síntese com elementos químicos que não viabilizam sua utilização em larga escala e também, em alguns

casos, carecem de mais pesquisas para a aferição de sua eficácia.

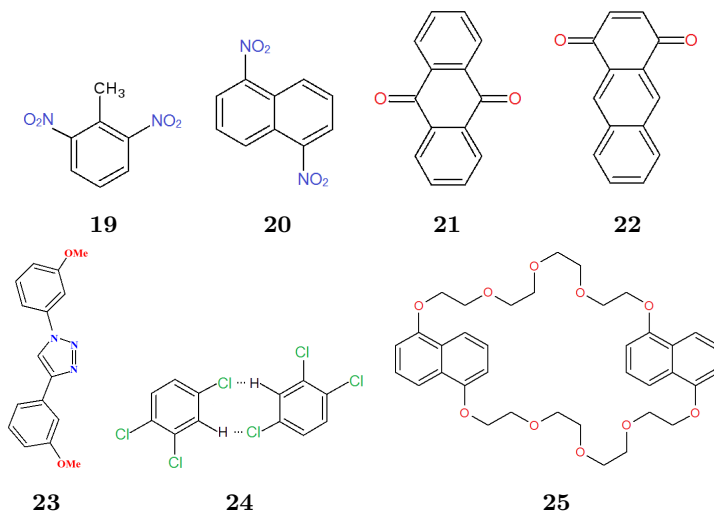


Figura 6: Representação de estruturas derivadas de alguns HPAs: 2,6-dinitrotolueno (**19**), 1,5-dinitronaftaleno (**20**), 9,10-antraquinona (**21**), 1,4-antraquinona (**22**), BMPT (**23**), 1,2,4-triclorobenzeno (**24**)(dímero) e Dinafto-38-coroa-10 (**25**).

Algumas características determinadas por Stoddart e colaboradores relativas à qualidade de um receptor de HPAs são: (a) Ser robusto, podendo ser utilizado em várias extrações de HPAs; (b) Ligar-se com uma ampla variedade de HPAs; e (c) Ser solúvel em meio polar e apolar, para assim poder ser regenerado facilmente por extração com solvente.

Na Figura 7, é demonstrada a eficácia do composto **6** em extrair HPAs de uma amostra crua de petróleo.

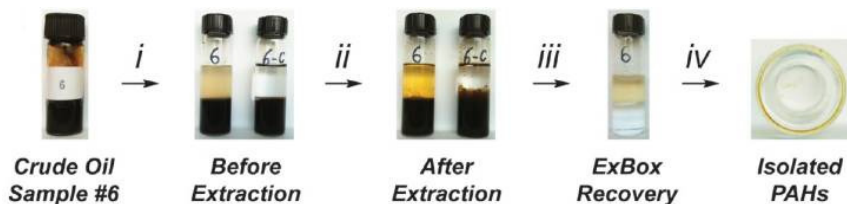


Figura 7: Separação de HPAs de uma amostra de petróleo bruto usando **6**. Reproduzido com permissão a partir de BARNES, J. C.; et al. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 135, p. 183–192, 2013. Copyright(2013) - Anexo A

Em (i) é feita a diluição da amostra de petróleo (tubo de ensaio 6) com dicloro metano, em (ii) é adicionada a molécula **6** e agitado por 2 minutos, a coloração alaranjada de uma das fases indica a intercalação dos HPAs na estrutura de **6**, em (iii) é feita a separação da amostra por sifonamento e em (iv) é feita a extração dos HPAs da estrutura de **6**, por diferença de polaridade de solventes. O tubo 6-c é um 'branco' para fazer a comparação, onde na fase (i) é adicionado água e na (ii) é possível ver a não formação do composto de inclusão [55].

1.4 Estruturas derivadas do ExBox⁴⁺

Estudos computacionais e espectroscópicos [39] sobre a estrutura e a energia de diferentes estados de oxidação de **6** (como por exemplo ExBox³⁺ e ExBox²⁺) mostram variações nos ângulos de diedro entre os espaçadores fenílicos e as porções biperidínicas, tornando a molécula mais planar, sugerindo a capacidade desta molécula em reorganizar a sua estrutura para acomodar múltiplos elétrons.

Como as estruturas dos HPAs absorvem luz na região do espectro visível, a combinação destes com **6**, podem ter aplicações tecnológicas como em sistemas fotossintéticos. Como exemplo, o composto perileno-ExBox⁴⁺ (**17C6**) após ser foto excitado tem sua estrutura eletrônica reorgani-

zada ao ponto de separar as cargas entre HPA e **6**, gerando a espécie perileno⁺ \subset ExBox³⁺ [65].

Teoricamente já foi investigada a natureza da interação entre diversos HPAs contidos em **6** (HPAs \subset **6**). Ranjita Das [66] e colaboradores caracterizaram os compostos HPAs \subset **6** utilizando a técnica NCI [67], percebendo que a interação HPAs \subset **6** é majoritariamente do tipo empilhamento π - π . Das e colaboradores [68] também estudaram a hipótese da estrutura de **6** ser um dispositivo de armazenamento de gases, como H₂ e CO₂.

Bachrach [69, 70] reportou também que essa interação é do tipo empilhamento π - π , e por medidas indiretas inferiu que a contribuição da dispersão (o que caracteriza o empilhamento π - π) corresponde de 80% até 90% da interação, enquanto que o restante (entre 10% e 20%) é devido à interação eletrostática.

Modificações estruturais de **5** incluem o aumento da extensão, com pontes fenílicas entre os anéis biperidínicos (como mostrado nas estruturas **6** e **7**) favorecendo a interação deste com acenos mais extensos. Há também a possibilidade do aumento da profundidade e do tamanho de **6**, Figura 8.

O aumento da extensão de **6**, com um espaçador fenílico, gera uma estrutura com uma cavidade maior que sua precursora, a qual é hábil em acomodar acenos longos, como o tetrafeno (**13**), ou também razões estequiométricas maiores, 2:1, como é o caso do dímero do triclorobenzene (**24**).

Tal cavidade consegue aceitar a interação com éteres coroa, como o Dinafto-38-Coroa-10 (**25**). Outro aspecto da estrutura **7**, é que foi testada a capacidade de interação com moléculas deficientes em elétrons π , como as que estão apresentadas na Figura 6.

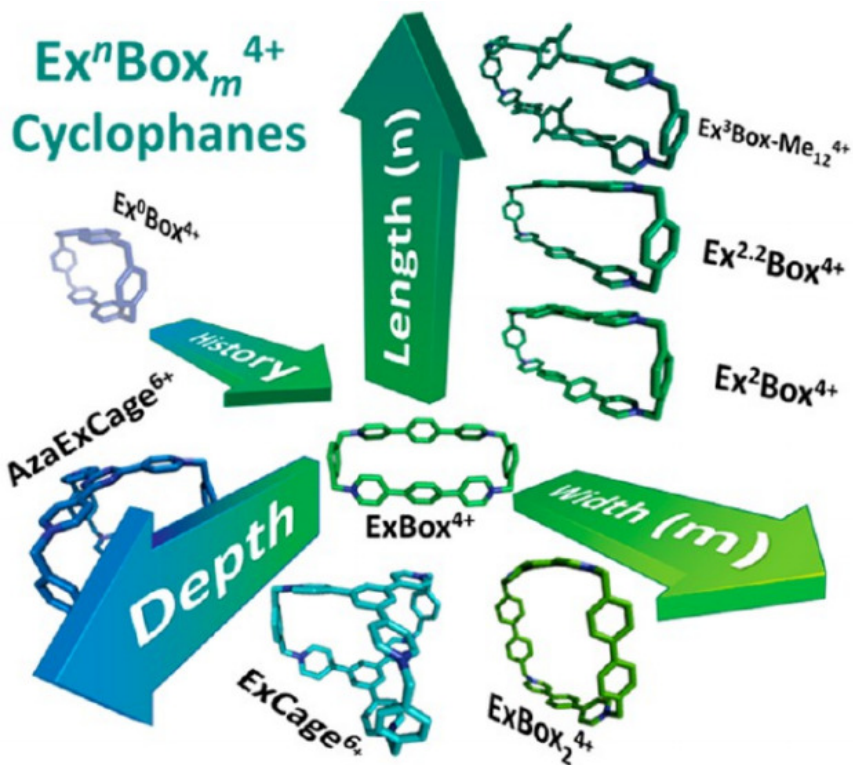


Figura 8: Representação das possibilidades de modificação advindas de **5**, como o aumento da extensão, profundidade e tamanho da estrutura. Reproduzido com permissão a partir de DALE, E. J.; et al *Acc. Chem. Res.*, v. 49, p. 262-273, 2016. Copyright(2016) - Anexo A

Os autores da síntese do composto **7** [56], atestam que: (i) Os hóspedes com estruturas ricas em elétrons π , interagem com **7** predominantemente por interação de transferência de carga; (ii) Os hóspedes com estruturas pobres em elétrons π , interagem com **7** predominantemente por interação de van der Waals. Essas duas situações ocorrem devido a heterogeneidade da cavidade de **7**, que segundo os autores, tem regiões ricas em elétrons π nas unidades *p*-xililênicas e nos espaçadores fenilênicos,

e regiões pobres em elétrons π nas porções bipyridínicas.

Aumentando-se o tamanho de **6**, (**26**) [71] cria-se uma cavidade com volume suficiente para acomodar moléculas volumosas, como o ferroceno ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) e o fulereno (C_{60}), Figuras 9 e 10.

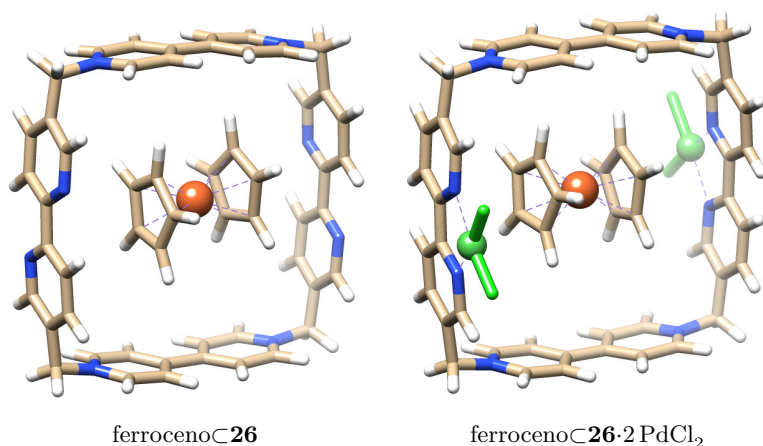


Figura 9: Estruturas moleculares dos compostos que conseguem acomodar moléculas volumosas.

Ressalta-se no sistema ferroceno \subset **26**, o efeito da modulação da interação hópede-hospedeiro gerado pelo PdCl₂ (subunidades na cor verde presentes na Figura 9), os valores de constante de associação dobram na presença do PdCl₂, gerando um efeito de cooperatividade, indicando como modificações estruturais do hospedeiro modulam a interação com o hópede molecular [71].

A presença da estrutura **27** auxilia o empilhamento das moléculas de fulereno em uma estrutura cristalina longitudinal (Figura 10) [72].

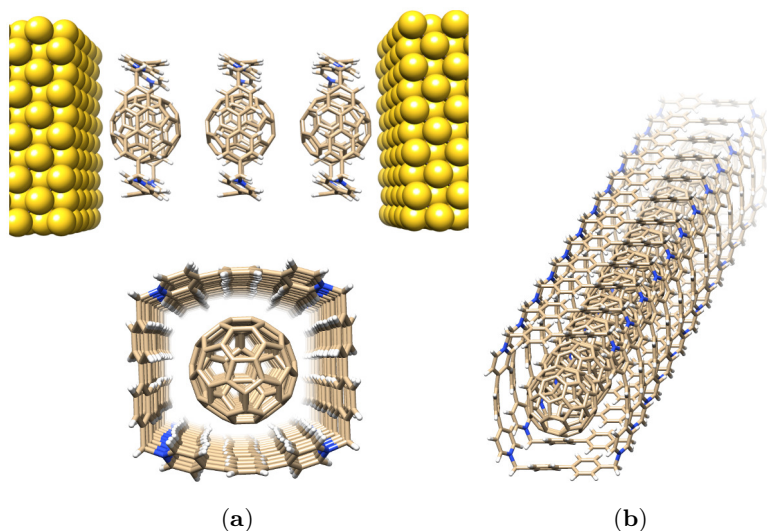


Figura 10: Representação do empilhamento da molécula $C_{60}C_{27}$; (a) superior: representação de $C_{60}C_{27}$ como uma junção molecular em um eletrodo de ouro; (a) inferior: visão frontal de $C_{60}C_{27}$; (b) visão em perspectiva da estrutura cristalina de $C_{60}C_{27}$.

Tal estrutura, mantém uma distância de 3,10 Å entre os fullerenos devido a interação π - π , fazendo com que essa estrutura apresente características condutoras de corrente elétrica. É reportado o aumento da capacidade condutora da estrutura **27** em 2,5 vezes quando há a intercalação com uma molécula do fulereno, porém não é reportado a razão para esse aumento [72].

Além destas, há uma ampla variedade de compostos derivados, como é o caso das moléculas $Ex_{0,8}Box^{4+}$ [73], Ex^nBox^{4+} [74, 75], $Ex^0Box_2^{4+}$ [71] bem como previsões teóricas de estruturas como 'Flatter'- $ExBox^{4+}$ [76], demonstrando a viabilidade da síntese de modificações estruturais de **6**, com diversas finalidades, seja otimizar a interação com determinado hospede, desenvolver sítios catalíticos ou modular propriedades físicas/químicas.

Há também a possibilidade de aumentar a profundidade da estru-

tura **6**, gerando uma 'gaiola' molecular denominada ExCage⁶⁺ (**28**) [77]. Suas propriedades quanto à interação com HPAs são maximizadas, devido à presença de mais porções aromáticas na estrutura do hospedeiro, apresentando maiores valores de constante de associação.

Modificações estruturais em **28**, substituindo alguns átomos de carbono do espaçador fenilênico do centro da estrutura por átomos de nitrogênio gera uma estrutura mais plana, denominada 'AzaExcage' ou BlueCage⁶⁺ (**29**), Figura 11.

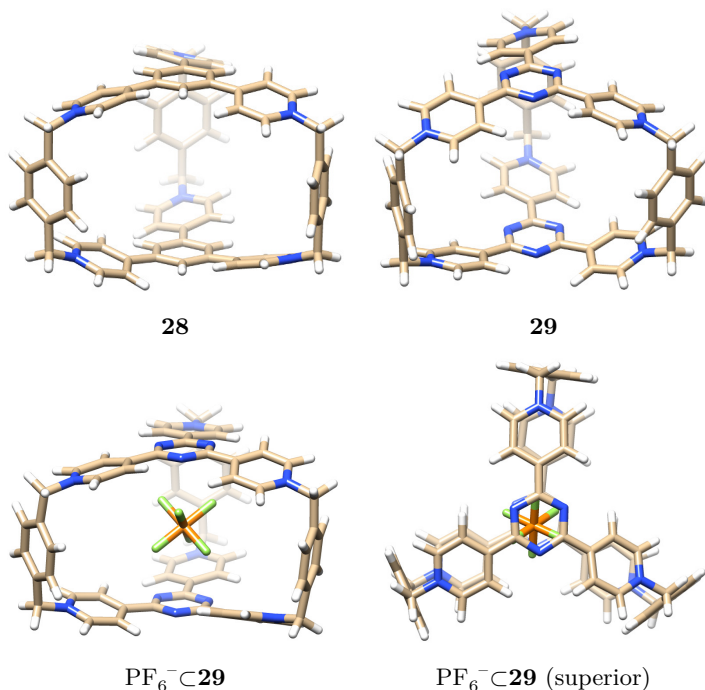


Figura 11: Estruturas moleculares do ExCage, BlueCage, PF₆⁻⊂**29** (visão frontal) e PF₆⁻⊂**29** (visão superior).

Um aspecto dessa estrutura, é que a interação entre HPAs⊂**29** é menor do que HPAs⊂**28**, quando o contra íon é o PF₆⁻, porém quando o

contra íon é modificado para o tetrakis(3,5-bis(trifluorometilfenil))borato (um contra íon muito mais volumoso do que PF_6^-) é amplificada em uma ordem de magnitude a interação $\text{HPAs} \subset \mathbf{29}$. Portanto, acreditou-se em uma competitividade entre o PF_6^- e o HPA pelo **29**, tal hipótese foi confirmada quando inspecionou-se a estrutura cristalográfica, observando a presença do PF_6^- no interior da cavidade de **29**, formando uma interação do tipo anion- π .

O protocolo sintético desenvolvido para a síntese das gaiolas moleculares tem sido usado na síntese de outras moléculas com arranjos cofaciais (similar à estrutura de **28**). Tais modificações possibilitaram a síntese de moléculas contendo duas unidades de 2,4,6-trifenil-1,3,5-triazol, unidas por três unidades de 1,2,3-triazol como na estrutura (**30**) [78] ou por unidades 1,8-naphthiridina como na estrutura (**31**) [79] Figura 12. Ambas não apresentam carga 6+ como é o caso de **28** e **29**, e mesmo assim mantém a propriedade de serem hospedeiros para os HPAs devido a interação π - π e pelo fato de apresentarem geometrias com menor altura no interior cavidade (em relação à **28**) apresentaram maiores valores de afinidade pelos HPAs do que **28**.

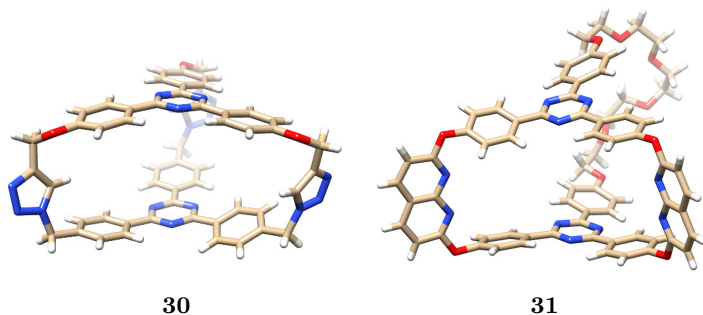


Figura 12: Estruturas moleculares de **30** e **31**.

A versatilidade quanto a síntese de novos compostos, partindo-se da estrutura **6** foi demonstrada nessa sessão. Os compostos apresentam

uma vacância heterogênea, apresentando regiões ricas/pobres em elétrons- π , regiões com acúmulo/decrécimo de carga, bem como uma cavidade maleável, podendo contrair ou expandir para acomodar um hóspede.

Estas cavidades constituem um interessante nicho de investigação, pelo fato de interagir com HPAs de forma não covalente sequestrando-os do meio aquoso, bem como por atuarem como dispositivos fotossintéticos e catalisadores [39, 65]. Além disso, a investigação da magnitude da interação de empilhamento do tipo π - π entre HH carece de elucidação.

A investigação da magnitude da interação hóspede-hospedeiro (HH), também pode ser a chave para o entendimento do modo de interação, podendo assim ajustar a afinidade bem como a seletividade das estruturas pelos HPAs.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal desta tese é caracterizar através de cálculos de estrutura eletrônica molecular a natureza da interação física dos seguintes sistemas: HPAs \subset **6**, HPAs(e modificações) \subset **7**, HPAs \subset **28** e HPAs \subset **29**. De forma adicional também será investigada a natureza da interação ânion- π , no sistema ânion \subset **29**.

2.2 Objetivos Específicos

- Investigar qual é a natureza física da interação HPAs \subset **6**, HPAs \subset **7**, HPAs \subset **28** e HPAs \subset **29**;
- Investigar a natureza da interação dos HPAs modificados em **7**;
- Inspeccionar e constatar se a natureza da interação dos sistemas dos itens anteriores correspondem com o reportado na literatura;
- Investigar qual é a natureza física da interação ânion \subset **29**

Parte II

Metodologia

3 Método Computacional

3.1 Teoria do Funcional da Densidade - DFT

As estruturas das moléculas que compõe este estudo terão as suas geometrias otimizadas até que o mínimo energético seja alcançado, tal ponto é evidenciado ao fazer o cálculo de frequências vibracionais, onde o mesmo não apresenta valores negativos (frequências imaginárias).

De forma a dinamizar os cálculos, bem como alcançar acurácia necessária foi empregado a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) utilizando o funcional de troca e correlação puro desenvolvido por Becke e Perdew (BP86) [80,81] juntamente com o método de correção de dispersão de Grimme (D3BJ) [82–84].

A Teoria do Funcional de Densidade teve seu inicio com o modelo de Thomas [85] e Fermi [86] que usa a distribuição da densidade eletrônica, $\rho(r)$, para determinar a energia de um dado sistema. Matematicamente $\rho(r)$ é definido como:

$$\rho(r) = N \int \dots \int \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (3.1)$$

Onde N é a constante de normalização, Ψ é a função de onda e x é a distância longitudinal ao longo do eixo x. O método de Thomas-Fermi calcula a energia cinética dos elétrons, a energia potencial devido a atração núcleo-elétron e a energia potencial devido a repulsão elétron-elétron. Porém este modelo gera, quantitativamente, resultados pobres na predição para sistemas reais como átomos e moléculas, por causa de sua capacidade de ser exato somente no limite de uma carga nuclear infinita, portanto, falha na descrição da camada de valência de sistemas moleculares e também por

predizer que todas as moléculas apresentam energia maior do que a soma dos seus átomos constituintes [87].

Hohenberg e Kohn [88] mostraram que é possível usar uma única variável (que neste caso é a densidade eletrônica ρ) para descrever a energia eletrônica dos elétrons ao invés da dependência com o número de elétrons e o potencial externo como o modelo anteriormente citado. Eles conseguiram provar de forma simples dois teoremas:

Primeiro teorema: Toda observável de um sistema mecânico-quântico (incluindo a energia) pode ser calculada de forma exata exclusivamente da densidade eletrônica do estado fundamental, ou seja, toda observável pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental;

Segundo teorema: A densidade eletrônica que minimiza a energia total corresponde a densidade eletrônica exata do sistema, ou seja, se a forma exata do funcional fosse conhecida, seria possível variar a densidade até encontrar a energia mínima do sistema, que corresponderia a densidade eletrônica real do sistema.

Sendo assim, o modelo proposto estabelece que todos os termos na expressão da energia total podem ser avaliados como uma soma de funcionais da densidade eletrônica:

$$E_\rho = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (3.2)$$

Onde E_T é a soma da energia cinética dos elétrons, E_V é a energia potencial núcleo-elétron, E_J é a soma da energia de coulomb entre os elétrons, e por fim, E_{XC} é a energia de troca e correlação entre os elétrons.

Esses teoremas, bem como a nova expressão que correlaciona a energia do sistema unicamente com o funcional da densidade promoveram um passo a frente no desenvolvimento desse método, porém ainda havia algumas questões para serem solucionadas, como a energia cinética E_T ,

permanecia mal descrita bem como os termos de troca e correlação E_{XC} .

O desenvolvimento feito por Kohn-Sham [89] foi aprimorar o termo referente à energia cinética, E_T , e também pelo desenvolvimento da porção da equação referente à troca e correlação, $E_{XC}[\rho]$, sendo esse último o grande desafio para o aprimoramento do método DFT. Como foi publicado por John Perdew, os funcionais de troca e correlação no DFT assemelham-se a escada de Jacob (O autor faz uma analogia com a citação bíblica do livro do Genesis, onde Jacob sonha com uma escada que vai até o céu...), ou seja, os funcionais foram ao longo do tempo sendo desenvolvidos sempre mantendo-se os funcionais anteriores, porém adicionando-se mais variáveis ao algoritmo de troca e correlação [90].

O primeiro deles, datado de 1930, conhecido como aproximação de densidade local (LDA - local density approximation) [91], é definida pela equação (3.3). Esse funcional foi derivado usando simulação de Monte Carlo de um gás de elétrons de densidade uniforme, e parametrizando formas entre os limites de alta e baixa densidade [92].

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} dr \quad (3.3)$$

Onde ρ é a densidade de elétrons em função da distância x . Após isso foi proposto o método GGA (Aproximação do gradiente generalizado) onde criou-se a ideia de aprimorar o funcional de troca que levasse em consideração a variação da densidade levando em conta o afastamento do elétron da eletrosfera, $x = |\nabla\rho|/\rho^{4/3}$, equação (3.4):

$$E_X^{GGA}[\rho, x] = \int \rho^{4/3} F(x) dr \quad (3.4)$$

Onde $F(x)$:

$$F(x) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} + \frac{7}{432\pi(3\pi^2)^{1/3}} x^2 + \dots \quad (3.5)$$

Assim foi possível desenvolver um funcional de troca que levasse em consideração a variação de densidade com caráter assintótico. Porém para sistemas atômicos e moleculares a densidade eletrônica varia de forma diferente da proposta pela equação acima, pois em tais sistemas, a variação do gradiente de densidade precisa levar em conta os efeitos gerados pela vizinhança do átomo, o que faz com que o caráter assintótico seja inadequado para esta descrição. Um funcional que foi parametrizado para sistemas moleculares é o proposto por Axel Becke em 1988, conhecido como B88, equação (3.6):

$$E_x^{B88} = - \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \rho_{\sigma}^{4/3} \left[\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} + \frac{\beta x_{\sigma}^2}{1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} \right] dr \quad (3.6)$$

Esse funcional de troca é muito versátil, porém como visto anteriormente, é falho em descrever interações de longa distância. Para corrigir esse problema foi proposto a correção de dispersão equação (3.7):

$$E_{xc}^{disp}(R) = \sum_{ij} \left[\frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} \right] f^{damp}(R_{ij}) \quad (3.7)$$

Onde o coeficiente C_6^{ij} , é o ajuste da interação a longas distâncias para sistemas moleculares. Esse parâmetro pode ser derivado a partir de informações experimentais, como também calculados por métodos que tragam a informação sobre troca e correlação eletrônica (pós-Hartree-Fock) [93, 94].

3.2 Funções de base

As funções de base de Slater (STO), definidos em coordenadas esféricas polares pela equação (3.8), descrevem o panorama da distribuição

dos elétrons em função da distância do núcleo.

$$\chi_{n,l,m} = Nr^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\Theta, \phi) \quad (3.8)$$

Onde l e m são os números quânticos referentes ao momento angular, N é uma constante de normalização, e ζ é o expoente orbital ajustado [95]. Esses orbitais são bem comportados tanto em distâncias curtas quanto longas, portanto para fazer a correção a médias distâncias é necessário lançar mão de uma combinação linear destas funções. O problema com esse tipo de função de base reside no fato que muitas integrais geradas são de resoluções analíticas onerosas computacionalmente, quando não de resolução impossível. Para contornar esse problema, a utilização de um novo tipo de conjunto de funções de base foi desenvolvido, as funções de base Gaussianas, equação (3.9):

$$\chi_{k,m,n} = Nx^k y^m z^n \exp(-\zeta r^2) \quad (3.9)$$

As funções de base do tipo Gaussianas são computacionalmente mais fáceis quanto a resolução, além de que, a combinação de poucas funções deste tipo são necessárias para a construção de um orbital molecular de Slater. Por exemplo, a combinação linear de 3 funções gaussianas equivale a uma STO (tomando como exemplo o orbital 1s do átomo de hidrogênio), sendo essa STO muito próxima a resolução de Slater, tendo como panorama a energia em relação a distribuição da função pelo termo radial, esse exemplo é denotado como uma função de base do tipo STO-3G. Na química teórica, quando temos uma função de base para descrever um orbital atômico, nomeia-se tal função como função de base mínima. Os termos dobre ζ , triple ζ , quadruple ζ ,...são usados para denotar a utilização de duas, três, quatro funções de base por cada orbital atômico, respectivamente.

Para o cálculo das estruturas deste projeto de pesquisa foi empregado o conjunto de funções de base Def2-TZVP [96, 97]. Que é uma função de base robusta (triple ζ mais polarizações) as quais conferem alta acurácia

para os cálculos, sendo que conforme as conclusões do artigo referente a publicação deste conjunto é estabelecido que para o conjunto Def2-TZVP os resultados não são tão distantes do limite da acurácia a ser alcançado para o método DFT, sendo que, não apresenta grande distância do que foi alcançado pela conjunto Def2-QZVP. Tais funções de base foram testadas com diversos métodos, mostrando excelente acurácia quando combinados com o funcional de troca e correlação BP86 do DFT (o mesmo funcional utilizado para este estudo). Para o método de decomposição de energia (EDA-NOCV) a função de base utilizada é uma STO TZ2P (acrônimo para triple ζ juntamente com polarizações em todos os átomos).

3.3 Análise de decomposição da energia - EDA-NOCV

A EDA-NOCV é um método de decomposição da energia de interação entre dois fragmentos moleculares arbitrários, possibilitando a caracterização das componentes físicas que existem entre esses dois fragmentos, considerando a formação da molécula AB a partir de dois fragmentos A^0 e B^0 [98].

Sendo assim a energia de interação entre os fragmentos $\Delta E^{int} = E_{AB} - E_A - E_B$, sendo que E_{AB} , A^0 e B^0 são as energias de AB, A^0 e B^0 , respectivamente. Esse método é capaz de decompor ΔE^{int} em um número de componentes que tem representatividade física, ou seja, apresentando o comportamento das componentes durante o processo de interação na formação de AB a partir de A^0 e B^0 , como demonstrado na equação (3.10):

$$E_{AB} - E_A^0 - E_B^0 = \Delta E^{int} = \Delta E^{prep} + \Delta E^{elstat} + \Delta E^{Pauli} + \Delta E^{orb} \quad (3.10)$$

Em um primeiro momento, há a distorção eletrônica dos dois fragmentos A^0 e B^0 das suas geometrias de equilíbrio para as geometrias que irão apresentar quando combinados no complexo AB. A energia correspondente necessária para essa distorção é dada pelo termo ΔE_{prep} . A distorção também está relacionada com a promoção dos fragmentos para um outro

estado eletrônico. Em um segundo passo, os fragmentos são distorcidos de uma separação infinita para a posição final quando combinados no composto sem que haja troca em suas densidades, ρ_A e ρ_B . A energia associada a esta etapa é dado pela equação (3.11):

$$\Delta E^0 = \Delta E^{elstat} + \Delta E_{XC}^0 \quad (3.11)$$

Sendo ΔE^{elstat} a mudança na interação eletrostática da energia de interação quando dois fragmentos distorcidos são combinados para gerar a molécula final enquanto as densidades são mantidas 'congeladas'. Sendo que ΔE_{XC}^0 representa a mudança na energia de correlação de Kohn-Sham, equação (3.12):

$$\Delta E_{XC}^0 = \sum_{\gamma}^{\alpha\beta} \sum_{\tau}^{\alpha\beta} E_{XC}^{\gamma,\tau}[(\rho_A^{\gamma} + \rho_B^{\gamma}); (\rho_A^{\tau} + \rho_B^{\tau})] - E_{XC}^{\gamma,\tau}[(\rho_A^{\gamma}); \rho_A^{\tau}] - E_{XC}^{\gamma,\tau}[(\rho_B^{\gamma}); \rho_B^{\tau}] \quad (3.12)$$

Os componentes ρ_A^{τ} , ρ_B^{τ} com $\tau = \alpha, \beta$ são as densidades de spin de A e B respectivamente. No terceiro passo, normaliza-se a função $\psi^A \psi^B$ a função de onda normalizada e antissimétrica, equação 3.13:

$$\Psi^0 = N \tilde{A}[\Psi^A \Psi^B] \quad (3.13)$$

Essa função, na teoria Kohn-Sham pode ser representada por um determinante de Slater, equação 3.14:

$$\Psi^0 = |\lambda_1 \lambda_2, \dots, \lambda_i \lambda_j, \dots, \lambda_n| \quad (3.14)$$

A onde, o conjunto $\lambda_i; i = 1, n$ é obtido a partir de $\chi_i; i = 1, n$

pela ortogonalização de Lowdin equação 3.15:

$$\lambda_i = \sum_j S_{ij}^{-1/2} x_j \quad (3.15)$$

Sendo S a matriz de recobrimento do conjunto $[\chi_i = 1, n]$. Portanto a densidade correspondente a ψ^0 pode ser escrita como segue a equação 3.16:

$$\rho^0 = \sum_i^n \lambda_i^* \lambda_i = \sum_i^n \sum_j^n S_{ij} \chi_i \chi_j = \sum_i^n \sum_j^n \Delta P_{ij}^{Pauli} \chi_i \chi_j + \rho^A + \rho^B \quad (3.16)$$

Na qual, ΔP^{Pauli} é a matriz de densidade na base $[\chi_i = 1, n]$ representando a densidade de deformação de Pauli $\Delta \rho^{Pauli} = \rho^0 - \rho^A - \rho^B$. É possível extrair da equação (3.16) que o $\Delta P_{ij}^{Pauli} = (S_{ij} - \delta_{ij})$ sendo a diferença de energia associado ao termo de Pauli, $\Delta \tilde{E}_{Pauli} = E^0 - \tilde{E}^0$ entre ψ^0 e $\psi^A \psi^B$ pode ser expresso pela equação (3.17):

$$\Delta \tilde{E}^{Pauli} = E^0[\rho^0] - E^A[\rho^A] - E^B[\rho^B] = \sum_i^{occ} \sum_j^{occ} \Delta P_{ij}^{Pauli} F_{ij}[\rho_T^{Pauli}] \quad (3.17)$$

Em que $\rho = \rho_T$, $V_C[\rho]$ é o potencial de Coulomb em ρ e $V_{xc}[\rho]$ é o potencial de troca e correlação correspondente. O termo $V_{N_e}(1)$ é referente ao potencial de atração elétron-núcleo. Para a existência do termo de Pauli, é costumeiro acoplar as equações (3.17) e (3.12), resultando a equação (3.18):

$$\Delta E^{Pauli} = \Delta \tilde{E}^{Pauli} + \Delta E_{XC}^0 \quad (3.18)$$

3.4 Orbitais naturais para a valência química - NOCV

O método dos orbitais naturais para a valência química (NOCV) acoplado ao método ETS, promove a inserção do último termo da equação (3.10) que é o que caracteriza a energia e o fluxo de densidade de carga, $\Delta\rho_{orb}$, entre os orbitais moleculares (tanto para os estados ocupados, quanto para os virtuais) dos fragmentos A e B, sendo descrito na equação (3.19):

$$\Delta\rho_{orb} = \rho - \rho^0 = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N \Delta P_{\mu\nu}^{orb} \lambda_{\mu} \lambda_{\nu} \quad (3.19)$$

Sendo assim, a resultante do somatório do produto dos spin-orbitais ortogonalizados pelo componente de variação de fluxo de carga ($\Delta P_{\mu\nu}^{orb}$), podendo desta forma expressar o $\Delta\rho_{orb}$ em termos de pares de orbitais moleculares complementares (ψ_{-k}, ψ_k) correspondendo a autovalores, os quais estão relacionados tanto ao fluxo de carga entre os orbitais, bem como a energia associada a esse fluxo, [99] equação (3.20):

$$\Delta\rho_{orb}(r) = \sum_{k=1}^{N/2} v_k [-\Psi_{-k}^2(r) + \Psi_k^2(r)] = \sum_{k=1}^{N/2} \Delta\rho_k(r) \quad (3.20)$$

A Figura 13 ilustra o a variação do fluxo de densidade eletrônica entre a ligação das unidades $-\text{CH}_3$ na molécula do etano, indicando o decréscimo de densidade de elétrons (regiões na cor verde) e a concentração de densidade de elétrons (regiões na cor alaranjada).

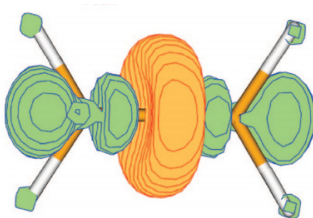


Figura 13: Fluxo de densidade eletrônica no etano. Reproduzido com permissão a partir de MITORAJ, M. P.; et al. *Int. J. Quantum Chem.* v. 109, p. 3379-3386, 2009. Copyright(2009) - Anexo A

3.5 Análise de interação não-covalente - NCI

Com o objetivo de avaliar o caráter não covalente da interação entre dois átomos ou fragmentos, será utilizado o índice de interação não-covalente (NCI) empregando a densidade eletrônica obtida da geometria otimizada [67, 100–103]. A análise deste índice é útil para interações não covalentes, pois é hábil em caracterizar a natureza e a distribuição espacial das mesmas a partir do gradiente de densidade reduzida, S , Equação 3.21:

$$S = \frac{|\nabla|\rho|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho^{4/3}} \quad (3.21)$$

Quando há uma interação fraca, inter- ou intra-molecular, há uma mudança representativa no gradiente da densidade reduzida, criando canais de $S(\rho)$, Figura 14:

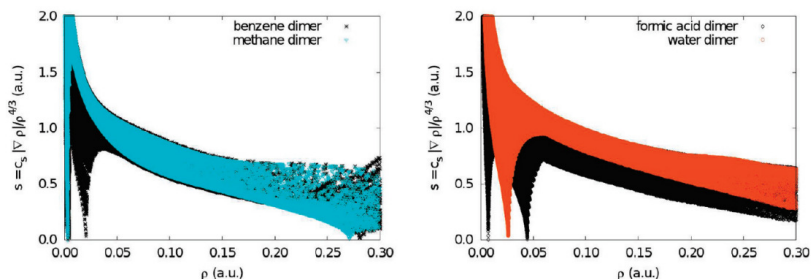


Figura 14: Representação do gradiente de densidade reduzido para os dímeros de benzeno/metano e ácido fórmico/água. Reproduzido com permissão a partir de CONTRERAS-GARCÍA, J.; et al. *Chem. Theory Comp.*, v. 7, p. 625-632, 2011. Copyright(2011) - Anexo A

Desde que o comportamento de S em baixas densidades é dominado por ρ , S tende a divergir exceto nas regiões ao redor do ponto crítico de densidade, onde $\nabla\rho$ dominam e S se aproxima de zero. A análise destes canais de densidade eletrônica gera informações a respeito de suas origens (por exemplo: interações estéricas, ligações de hidrogênio, interações π - π).

Estes valores de densidades com os canais são indicadores da força desta interação. Porém, tanto as interações atrativas como as interações repulsivas aparecem na mesma região de densidade. Para distingui-las entre interações atrativas ou repulsivas, é examinado as segundas derivadas das densidades ao longo do próprio eixo de variação.

Levando em consideração o teorema da divergência, [104] onde $(\nabla^2\rho)$ da densidade indica qual é a região do gradiente do fluxo de densidade está fluindo para dentro ($\nabla^2\rho < 0$) ou fluindo para fora ($\nabla^2\rho > 0$). Portanto, o sinal de $\nabla^2\rho$ determina se a densidade esta concentrada ou difusa em determinado ponto, levando em consideração as vizinhanças relativas.

Para distinguir os diferentes tipos de interações fracas, é necessário lançar mão não somente do sinal do laplaciano, mas sim das contribuições do laplaciano ao longo do eixo, e analisar o seu valor máximo. Essas contribuições são autovalores do λ_i da Hessiana da densidade de elétrons, tal como $\nabla^2\rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$, ($\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$)

No núcleo, todos os autovalores são negativos, enquanto longe dele $\lambda_3 > 0$. Nas moléculas, os valores de λ_3 variam pela direção internuclear, enquanto λ_1 e λ_2 reportam a variação de densidade no plano normal do autovalor λ_3 . O segundo autovalor (λ_2) pode ser tanto positivo quanto negativo, dependendo to tipo de interação.

Paralelamente, as interações que resultam em ligação química, como ligações de hidrogênio, são caracterizadas pelo acúmulo de densidade de elétrons perpendicular ao plano da ligação química, e assim $\lambda_2 < 0$. Interações que não formam uma ligação química, como a repulsão estérica produz a difusão da densidade, de tal forma que ($\lambda_2 > 0$).

Por fim, as interações de van der Waals são caracterizadas por um recobrimento de densidade negligenciado resultando em ($\lambda_2 \leq 0$). Portanto, a análise de sinal de (λ_2) nos possibilita distinguir diferentes tipo de interações fracas, enquanto a densidade por si mesma nos possibilita acessar a força da interação.

Como exemplo, está ilustrado na Figura 15 as interações que ocorrem entre dois diferentes dímeros, benzeno e ácido metanoico, mostrando assim as interações de van de Waals e ligação de hidrogênio, respectivamente.

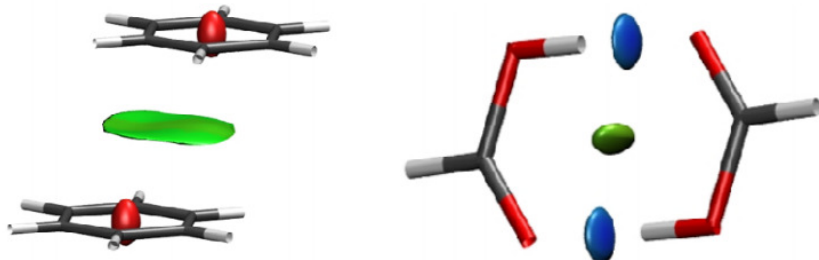


Figura 15: NCI das interações entre os dímeros do benzeno e do ácido metanoico. Reproduzido com permissão a partir de CONTRERAS-GARCÍA, J.; et al. *Chem. Theory Comp.*, v. 7, p. 625-632, 2011. Copyright(2011) - Anexo A

4 Procedimentos e Estrutura Computacional

Os cálculos foram realizados no laboratório do Grupo de Estrutura Eletrônica Molecular da Universidade Federal de Santa Catarina (GEEM/UFSC) que conta com um cluster Beowulf de computadores (Júpiter). A infraestrutura dos centros de processamento de alto desempenho do nosso país também foram utilizadas, como por exemplo os clusters de computadores (Altix e Ice) do CENAPAD (Campinas-SP) e o Centro Nacional de Supercomputação (Gauss) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CESUP-RS).

O cluster (Tarsus) da Universidade de Franca (UNIFRAN) do grupo de eletrônica molecular do Prof^o Dr. Renato Luis Tâme Parreira também foi utilizado para os cálculos que foram feitos usando o programa ADF 2013, 2014 e 2016 [105, 106] e Gaussian 2009 [107]. Também foi utilizado a infraestrutura do Laboratório de Química Inorgânica e Materiais Moleculares da Universidade Autônoma do Chile que tem como líder de grupo o Prof^o Dr. Álvaro Muñoz-Castro, o qual auxiliou nos cálculos de NCI.

As estruturas de todos os compostos tiveram suas energias minimizadas pelo cálculo de otimização geométrica no vácuo à 298,15 K utilizando o funcional de densidade BP86 [80, 81], com a inclusão da correção de dispersão de Grimme D3BJ [82, 83].

Cálculos de frequência vibracional foram realizados para validar as geometrias. Ambos os cálculos de otimização geométrica e frequência foram realizados utilizando o conjunto de funções de base desenvolvido por Ahlrich com qualidade triple- ζ , Def2-TZVP [96, 97], exceto para as estruturas **28** e **29**, onde foi utilizado o conjunto de funções desenvolvidos

por Pople, 6-311G(d,p) e para os ânions 6-311++G(d,p) [108–110]. Todos os cálculos foram realizados no programa ORCA 3.0.2 [111].

As análises de EDA-NOCV foram realizados no programa ADF e as análises de NCI foram feitas no NCIPLOT [102].

As imagens foram renderizadas nos programas Chemcraft, [112] Chimera, [113] VMD [114] e Avogadro [115].

Parte III

Resultados

5 A natureza da interação entre os HPAs e o ExBox⁴⁺

Os resultados presentes nesse capítulo foram previamente publicados com o título: "Shedding Light on the Nature of Host-Guest Interactions in PAHs-ExBox⁴⁺ Complexes" sob a autoria de: Glaucio R. Nagurniak, Giovanni F. Caramori, Renato L. T. Parreira, Pedro A. S. Bergamo, Gernot Frenking, e Alvaro Muñoz Castro publicado no *Journal of Physical Chemistry C*, volume 120, páginas 15480-15487 no ano de **2016**.

Introdução

Neste capítulo será apresentado os resultados sobre a interação entre os HPAs apresentados na Figura 5 (moléculas **8** até **18**) e a estrutura **6** (ExBox⁴⁺). A notação utilizada sempre irá indicar os HPAs contidos em **6**, sendo assim, HPAs \subset **6**.

O trabalho teórico de Steven Bachrach [69] a respeito das conformações geométricas de HPAs \subset **6** ajudou no entendimento de alguns aspectos desse sistema, como por exemplo a utilização de funcionais que leve em consideração a correção de dispersão para tal sistema. Foi avaliado essa dependência comparando os funcionais ω B97X-D com o funcional B3LYP, onde este último não provou eficácia na otimização da geometria molecular de tais sistemas, superestimando a energia da molécula, e reproduzindo uma conformação geométrica divergente dos dados cristalográficos.

O efeito da solvatação de forma implícita (CPCM) foi analisado, sendo que tanto na forma de gás quanto em solução a geometria mostrou-se similar conservando sua simetria. A estrutura do **6** também apresentou um formato ligeiramente mais curvado quando em gás do que na fase líquida, mostrando a habilidade da estrutura em se distorcer.

É evidenciado também, tanto de forma teórica [69] quanto experimental [55] que a força motriz na interação $HPAs \subset 6$ é a transferência de carga entre hóspede e hospedeiro (HH), resultando assim na maximização da interação eletrostática. Portanto, o hóspede tende a se acomodar nas laterais *p*-xililênicas do receptor, onde há uma região eletropositiva referente aos nitrogênios das piridinas.

Aumentando o tamanho do HPA, é perceptível que o mesmo continua a seguir a tendência de se acomodar nas laterais *p*-xililênicas. Para a série de HPAs estudados por Bachrach o ligante antraceno é o que reúne características que maximizam a interação, haja vista que esse ligante possui tamanho adequado para o melhor encaixe na cavidade do receptor.

Partindo das estruturas cristalográficas das estruturas obtidas da referência, [55] otimizou-se as estruturas e foram realizados os cálculos de EDA-NOCV e NCI. [116]

O comparativo entre as estruturas cristalográficas e as estruturas otimizadas esta disponível no apêndice A. O RMSd é igual a 6,44 entre as estruturas cristalográfica e otimizada do $ExBox^{4+}$ e 7,17 entre as estruturas cristalográfica e otimizada do $antraceno \subset ExBox^{4+}$. Esses valores são decorrentes do relaxamento das estruturas em relação ao cristal devido a otimização no vácuo.

5.1 Geometrias

Os HPAs (8-18) adotam uma conformação paralela ou quase paralela dentro da estrutura de **6** quando os complexos de inclusão são formados. As geometrias otimizadas estão apresentadas na Figura 16.

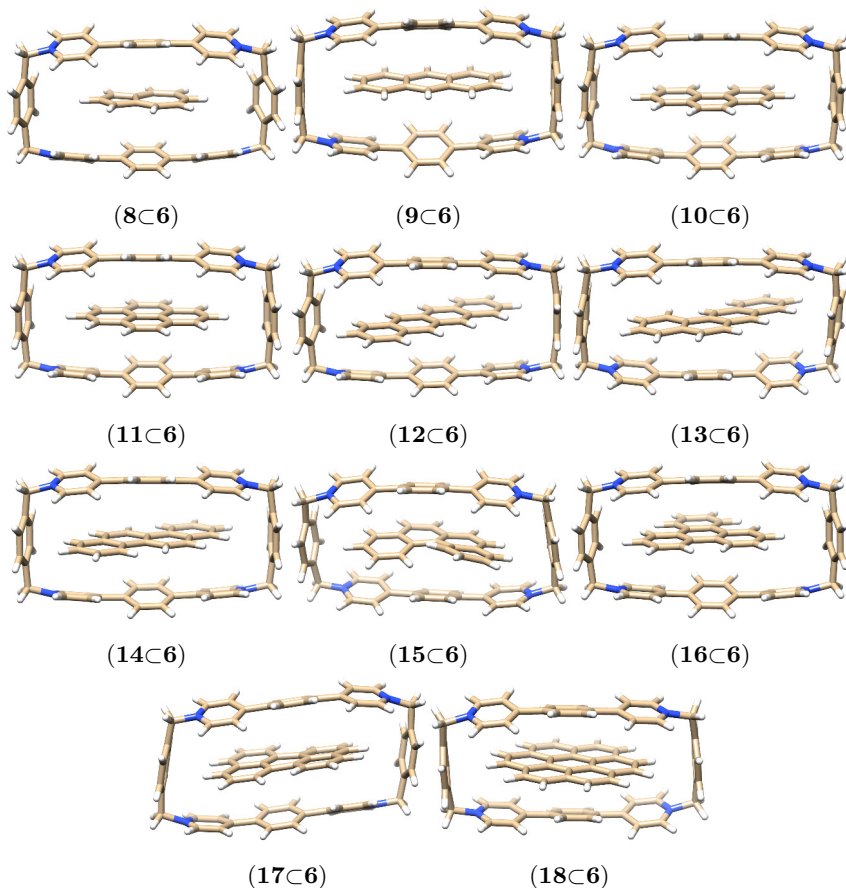


Figura 16: Geometrias otimizadas dos compostos (8C6 - 18C6) formados pelo hospedeiro ExBox⁴⁺ (**6**) e pelos hóspedes; azuleno (**8**), antraceno (**9**), fenantreno (**10**), pireno (**11**), tetraceno (**12**), tetrafeno (**13**), criseno (**14**), heliceno (**15**), trifenileno (**16**), perileno (**17**) e coroneno (**18**).

A orientação dos HPAs é paralela em relação aos anéis biperidínicos de **6** e perpendicular aos grupamentos *p*-xililênicos de **6** (*conformação em T*) (Figura 16), o que corresponde com outros resultados teóricos sobre esse sistema, como os resultados reportados por Chattaraj e Das [66] sobre a orientação entre HH entre diferentes azinas e **6**.

No geral, as estruturas otimizadas dos compostos desse capítulo (**8C6**–**18C6**) correspondem ao mínimo energético da superfície de energia potencial exceto para os compostos (**10C6**) e (**13C6**), os quais apresentam valores imaginários (muito pequenos) dos auto-valores da matriz Hessiana, correspondendo à valores de $-7,06$ e $-22,3 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

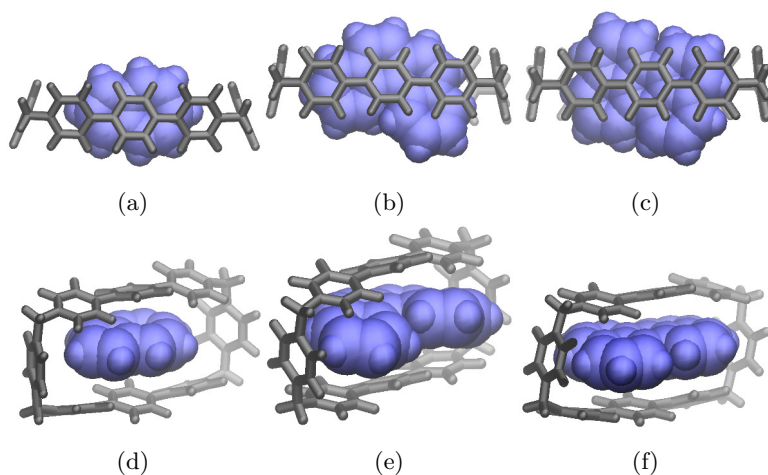


Figura 17: Representação (visão frontal e lateral) das estruturas: **8C6** (a) e (d); **15C6** (b) e (e); **17C6** (c) e (f).

Tais otimizações geométricas foram refeitas usando valores de tolerância para convergências do campo auto consistente e gradientes de densidade eletrônica muito pequenos, na tentativa de obter uma geometria sem nenhuma frequência negativa, porém mesmo assim não foi alcançado êxito. A inspeção dos modos vibracionais dos compostos citados correspon-

dem ao modo translacional de movimento do hóspede dentro da cavidade do hospedeiro.

A representação molecular da Figura 17 demonstra como hóspedes de diferentes tamanhos se acomodam na cavidade de **6**, interagindo ao longo das porções bupiridínicas e se dispondo no centro da cavidade. Esse comportamento ocorre mesmo quando HPAs grandes se acomodam na cavidade (por exemplo **17**), indicando a possibilidade de interações de empilhamento das nuvens π entre HH.

O esquema usado para aferir as dimensões das estruturas esta apresentado na Figura 18a, foi tomado o centroide de cada anel da estrutura como parâmetro, onde a distância entre o grupamentos p -xililênos é representado pelo parâmetro 'a', a distância entre os anéis bupiridínicos superior e inferior são representadas pelos parâmetros 'b1-b3' e os ângulos entre os p -xililênos e as bupiridinas são representados pelos parâmetros 'c1-c4'. Os gráficos das Figuras 18b-18d mostram a variação desses parâmetros em relação à presença de cada hóspede.

As distâncias calculadas entre os centroides dos p -xililênos (**a**) (Å) mostram que **6** é um hospedeiro molecular flexível, e hábil em acomodar hospedeiros moleculares de diferentes tamanhos, como por exemplo os HPAs (**8-18**).

O aumento considerável nos valores do parâmetro (**a**) é observado após a inclusão dos HPAs na cavidade de **6**, aumentando assim a largura da cavidade o que é seguido, obviamente, por uma diminuição no valores das distâncias entre os centroides das porções bupiridínicas (**b₁-b₃**) como pode ser observado no gráfico da Figura 18c.

Esses parâmetros juntamente com o fato dos hóspedes moleculares estarem alinhados longitudinalmente pelas bupiridinas sugerem a interação atrativa entre as nuvens π dos hóspedes com o hospedeiro (na sessão sobre EDA-NOCV essa afirmativa será constatada pela observação da alta contribuição da componente respectiva a energia de dispersão, ΔE^{disp} , entre

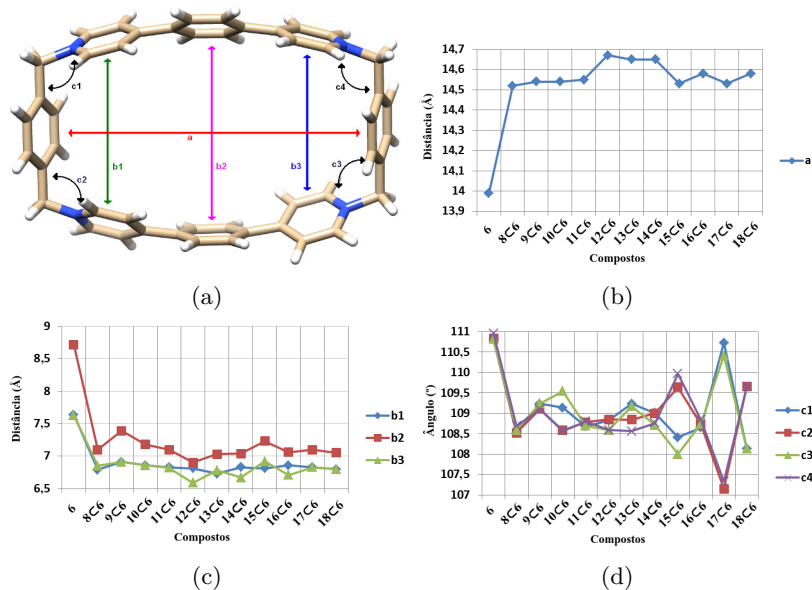


Figura 18: Geometria otimizada de **6** (visão frontal) e os parâmetros geométricos selecionados, incluindo a distância entre os centroides dos *p*-xililênos (**a**) (Å), as distâncias entre os centroides dos anéis bipiridínicos (**b1-b3**) (Å) e os ângulos internos das pontes entre *p*-xililênos e as bipiridinas (**c1-c4**) (°) (a). Distância entre os centroides dos *p*-xililênos (b). Distâncias entre os centroides dos anéis bipiridínicos (c). Ângulos internos das pontes entre *p*-xililênos e as bipiridinas (d).

os fragmentos moleculares (HH). Sendo observado também que o valor de ΔE^{disp} é o termo que mais contribui para a interação atrativa total, ΔE^{int}).

Quanto aos ângulos internos entre as unidades bipiridínicas e as laterais xililênicas, há um decréscimo dos valores dos parâmetros (**c1-c4**) correlato com o aumento do valor do parâmetro **a**. Como pode ser observado na Figura 18d, considerando a estrutura vazia (sem nenhum hospede), **6**, há a diminuição dos valores em relação aos compostos (**8C6** - **14C6** e **16C6**). Para os compostos **15C6** e **17C6** a divergência entre os parâmetros **c2** e **c4** em relação aos parâmetros **c1** e **c3** indica estruturas moleculares

que ficam pendidas, indicando a possibilidade de mudança geométrica do hospedeiro em acomodar hóspedes maiores, no intuito de maximizar a interação HH devido à forte interação de empilhamento do tipo π - π , tal observação corresponde com o aumento do termo ΔE^{disp} que será discutido na próxima sessão.

As mudanças geométricas mais significativas na estrutura de **6** estão diretamente relacionadas com a energia de tensão da estrutura de **6**, $\Delta E_{\text{h}}^{\text{str}}$, durante a formação do complexo entre os HPAs e **6**, como é possível ver na Tabela 1. Os valores de $\Delta E_{1}^{\text{str}}$ são calculados pela diferença entre a estrutura eletrônica entre a geometria otimizada de **6** e a geometria que essa estrutura adquire no composto formado com cada um dos hóspedes. Analogamente pode ser calculado a energia de tensão de cada um dos HPAs (hóspedes), $\Delta E_{2}^{\text{str}}$, porém, para estes diferentemente daqueles, não há mudanças drásticas na estrutura, correspondendo a um baixo valor de $\Delta E_{\text{g}}^{\text{str}}$.

Buscou-se entender qual é a influência dos contra-íons (PF_6) na estrutura do HPAs \subset **6**, haja vista que a estrutura do **6** é tetracatiônica, quando estes estão em solução há também a presença de PF_6 na razão estequiométrica de 4:1. Foi feita a otimização da geometria e cálculo de frequência vibracional para a estrutura de **9** \subset **6**·4 PF_6 , afim de encontrar indícios que demonstrem mudanças significativas expressivas na conformação geométrica do composto, Figura 19.

As diferenças estruturais entre **9** \subset **6**·4 PF_6 e **9** \subset **6** (valores disponíveis no apêndice A) não são expressivas. Na estrutura que contempla os quatro contra-íons há um aumento do parâmetro **a** de 0,1 Å, e uma diminuição de 0,2 Å nos parâmetros **a** e **c** e 0,14 Å no parâmetro **b**. Obviamente os ângulos internos acompanham essas modificações, diminuindo 1° os valores dos parâmetros **c1-c4**.

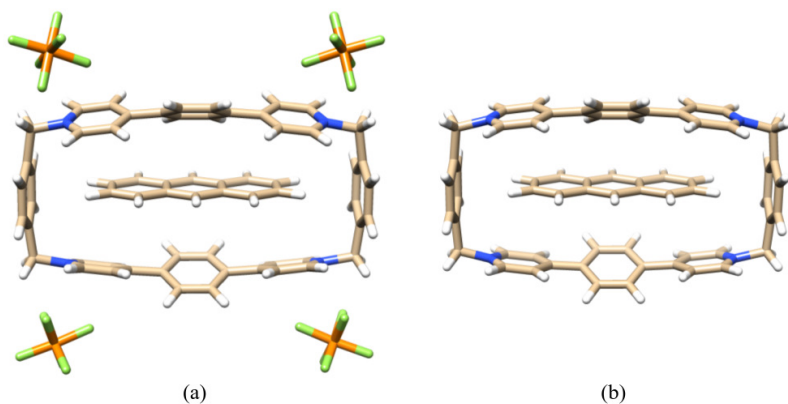


Figura 19: Comparação das estruturas geométricas entre $\mathbf{9} \subset \mathbf{6} \cdot 4PF_6$ (a); e $\mathbf{9} \subset \mathbf{6}$ (b).

5.2 EDA-NOCV

A análise de decomposição da energia de interação entre os fragmentos foi feito tomando como um dos fragmentos a estrutura $\mathbf{6}$ e o outro fragmento como cada um dos HPAs ($\mathbf{8-18}$), ambos no estado singlete. Na Tabela 1 está disposto o resultado da interação entre HPAs e $\mathbf{6}$, disposto pelo valor de ΔE^{int} , o qual pode ser decomposto nas contribuições atrativas, ou seja, nas componentes eletrostática, orbital e dispersiva (ΔE^{elst} , $\Delta E_{\text{tot}}^{\text{orb}}$ e ΔE^{disp} respectivamente) e na contribuição repulsiva, atribuída à componente que representa a repulsão de Pauli entre os elétrons (ΔE^{Pauli}).

A contribuição atrativa referente a contribuição orbital pode ser decomposta em sub contribuições indicando diferentes canais de fluxo de densidade eletrônica em relação ao par HH, denotado por ΔE_1^{orb} , ΔE_2^{orb} , etc.

A análise das cargas de Hirshfeld (q_1 e q_2), representam a carga do hospedeiro $\mathbf{6}$ e a carga dos hóspedes $\mathbf{8-18}$, respectivamente.

Tabela 1: EDA-NOCV dos compostos de inclusão **8C6** - **18C6** ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

	8C6	9C6	10C6	11C6	12C6	13C6	14C6	15C6	16C6	17C6	18C6
ΔE^{int}	-32,8	-43,3	-44,1	-48,4	-54,6	-55,5	-52,9	-55,1	-52,1	-62,1	-62,8
ΔE^{Pauli}	26,6	33,8	37,6	40,8	52,8	54,7	42,7	51,3	46,4	56,0	46,7
ΔE^{elst}	-14,8	-19,6	-21,1	-23,0	-28,4	-29,9	-24,5	-28,4	-25,8	-31,5	-27,1
	(24,9%)	(25,4%)	(25,8%)	(25,8%)	(26,5%)	(27,1%)	(25,0%)	(26,7%)	(26,2%)	(26,7%)	(24,7%)
$\Delta E^{\text{orb}}_{\text{tot}}$	-7,2	-9,0	-9,0	-10,3	-17,8	-16,2	-12,8	-14,5	-14,0	-16,0	-15,0
	(12,1%)	(11,7%)	(11,0%)	(11,5%)	(16,6%)	(14,7%)	(13,4%)	(13,6%)	(14,2%)	(13,6%)	(13,7%)
ΔE^{orb}_1	-1,9	-0,7	-1,3	-1,1	-5,6	-3,1	-1,6	-1,6	-1,7	-1,6	-1,2
ΔE^{orb}_2	-1,0	-0,9	-0,9	-1,2	-0,7	-0,9	-1,0	-0,9	-1,2	-1,4	-0,8
ΔE^{orb}_3	-0,6	-0,4	-0,4	-0,6	-0,9	-0,8	-0,5	-0,9	-0,8	-0,9	-0,7
ΔE^{orb}_4	-0,4	-0,5	-0,4	-0,5	-0,8	-0,7	-0,5	-0,5	-0,6	-0,9	-0,5
$\Delta E^{\text{orb}}_{\text{res}}$	-3,0	-5,8	-5,3	-6,3	-9,0	-9,7	-8,3	-9,2	-8,6	10,0	-10,8
ΔE^{disp}	-37,4	-48,5	-51,7	-55,9	-61,1	-64,1	-58,3	-63,4	-58,8	-70,5	-67,4
	(63,0%)	(62,9%)	(63,2%)	(62,7%)	(56,9%)	(58,2%)	(61,0%)	(59,6%)	(59,6%)	(59,7%)	(61,6%)
${}^a \Delta E^{\text{str}}_1$	3,54	2,14	2,23	2,87	3,85	3,73	2,86	4,12	2,61	3,26	3,43
ΔE^{str}_2	0,02	0,03	0,03	0,05	0,08	0,07	0,05	0,40	0,11	0,11	0,13
ΔE^{prep}	3,56	2,17	2,26	2,92	3,94	3,80	2,91	4,52	2,71	3,37	3,56
${}^b q_1$	3,94	3,96	3,96	3,95	3,82	3,90	3,93	3,94	3,93	3,92	3,94
q_2	0,06	0,04	0,04	0,05	0,18	0,10	0,07	0,06	0,07	0,08	0,06

${}^a \Delta E^{\text{str}}_1$ e ΔE^{str}_2 denota a energia de tensão entre **(6)** e **(8-18)**, respectivamente.

${}^b q_1$ and q_2 denotam as cargas de Hirshfeld de **(6)** e **(8-18)**, respectivamente.

Os termos ΔE_1^{str} e ΔE_2^{str} representam a diferença da energia dos respectivos fragmentos separados em relação a energia que apresentam na estrutura do complexo de inclusão; a soma de ambos fornece a energia de preparação dos fragmentos moleculares, ΔE^{prep} , o qual quando somado com o valor de ΔE^{int} é igual ao valor negativo da energia de dissociação do composto. Sendo assim, com essa análise é possível verificar teoricamente qual é a natureza física da interação entre HH, bem como caracterizar a magnitude dessa interação e suas respectivas componentes.

Os valores de ΔE^{int} tornam-se mais estabilizantes (portanto, valores mais negativos) indo de **8** até **18**. O menor valor de ΔE^{int} ($-32,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) é observado para o composto **8** \subset **6**, onde o azuleno, **8** é usado como hóspede. No outro extremo, o valor mais significativo de ΔE^{int} apresentando valores de $-62,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $-62,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ foi observado para os compostos **17** \subset **6** e **18** \subset **6**, respectivamente; os quais tem presentes os hóspedes, perileno **17** e coroneno **18**, ambos com alta quantidade de elétrons π em suas estruturas.

Um padrão geral que esses compostos apresentam é a baixa transferência de carga entre **6** e os HPAs, apresentando segundo as cargas de Hirshfeld (q_1 e q_2), uma insignificante mudança nos valores em relação aos valores iniciais, haja vista que a carga inicial de **6** é $4,0e$ e dos HPAs é $0,0e$ após a interação entre ambos, há a transferência de aproximadamente $0,18e$ entre os fragmentos (no caso onde há maior transferência).

Outro padrão geral observado é a baixa modificação da conformação geométrica/eletrônica dos HPAs no complexo de inclusão em relação aos mesmos no estado de mínimo energético, o que pode ser evidenciado pelos pequenos valores de ΔE_2^{str} . Tal fenômeno é coerente com a estrutura de deslocalização eletrônica que acontece entre os anéis fundidos que constituem um HPA, sendo que essa deslocalização por toda a molécula requer que a estrutura geométrica da mesma seja planar para que haja a efetiva sobreposição entre os orbitais do tipo 'p' dos carbonos adjacentes.

Os valores de ΔE_1^{str} são um pouco maiores devido a mudança na

conformação geométrica da estrutura de **6** após a interação com algum HPA, devido ao ajuste da estrutura em relação ao hóspede, o qual é observado pela alteração nos parâmetros geométricos anteriormente discutidos.

Sobre os contribuintes atrativos do valor de ΔE^{int} , é observado que a dispersão, ΔE^{disp} , é o que contribui mais significativamente para a interação nos compostos **8**⊂**6** - **18**⊂**6**, sendo responsável por 58,2% até 63,0% da interação atrativa. A contribuição por interação eletrostática, ΔE^{elst} , e orbital, $\Delta E_{\text{tot}}^{\text{orb}}$, correspondem com 24,7% até 27,1% e com 11,0% até 14,7% da energia de interação total, respectivamente.

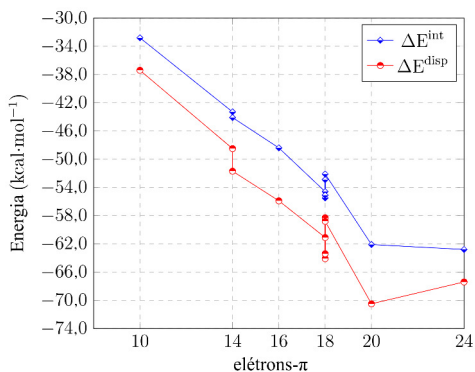


Figura 20: Efeito da quantidade de elétrons π na energia de interação, ΔE^{int} , e na componente dispersiva, ΔE^{disp} .

Sobre a contribuição da dispersão, ΔE^{disp} na composição da energia de interação total, ΔE^{int} é observado que há a dependência da quantidade de elétrons π do hóspede em relação ao valor de ΔE^{int} , como é mostrado na Figura 20.

O menor valor de ΔE^{disp} ($-37,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$) foi obtido para o composto de inclusão contendo o azuleno **8**, o qual contém 10 elétrons π , enquanto o mais estabilizante valor de ΔE^{disp} , foram observados para os compostos contendo perileno **17** e coroneno **18**, que contém 20 e 24

elétrons π , respectivamente. Porém, não somente o número de elétrons π mas também é crucial a geometria do hóspede e consequentemente o alinhamento 'face a face' entre as porções aromáticas entre HH para a maximização da componente dispersiva.

Considerando os compostos de inclusão contendo hóspedes com 18 elétrons π partindo do tetraceno (linear) **12** até o trifenileno (estrelado) **16**, os valores de ΔE^{disp} mudam na seguinte forma (**12** -61,1; **13** -64,1; **14** -58,3; **15** -63,4; e **16** -58,8 kcal·mol $^{-1}$). De acordo com a análise de EDA-NOCV, a contribuição orbital $\Delta E_{\text{tot}}^{\text{orb}}$ é a menos significativa para a interação HH. Os canais de deformação de densidade foram avaliados para os compostos **12** \subset **6** e **13** \subset **6**, os quais apresentam os maiores valores de $\Delta E_{\text{tot}}^{\text{orb}}$ dentre os hóspedes desse capítulo, Figura 21.

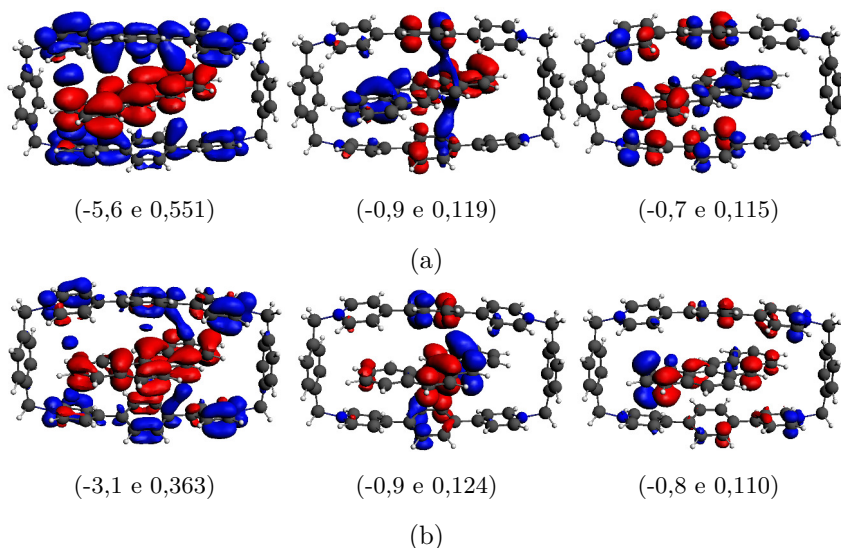


Figura 21: Contornos de deformações de densidade, $\Delta\rho_i(r)$, descrevendo a interação entre hóspede-hospedeiro nos compostos **12** \subset **6** (a) e **13** \subset **6** (b). Os valores correspondentes de ΔE_i^{orb} (kcal·mol $^{-1}$) e de transferência de carga Δq_i (in au) estão entre parênteses. As superfícies indicam o fluxo de elétrons do vermelho para o azul (valor de corte igual 0,003).

Mesmo para estes compostos, as deformações mais representativas, $\Delta\rho_i(r)$, demonstram pequenas transferências de carga no sentido do hóspede para o hospedeiro. As 3 contribuintes mais representativas são demonstradas na Figura 21, no apêndice A há os gráficos para todos os hóspedes.

A quantidade de carga transferida é pequena $\Delta q_1 = 0,551e$ e $\Delta q_1 = 0,363e$, respectivamente. Tais transferências de carga correspondem com os valores de estabilização energética relativo a $\Delta E_1^{\text{orb}} = -5,6$ e $\Delta E_1^{\text{orb}} = -3,1$ kcal·mol⁻¹, respectivamente. As outras deformações de densidades correspondem a valores que variam entre $-0,7$ até $-0,9$ kcal·mol⁻¹ caracterizando efeitos de polarização entre HH. Portanto, nos casos onde há a maior transferência de carga, o sentido que ocorre é do hóspede (HPAs) em direção ao hospedeiro (6).

5.3 NCI

O impacto das interações não covalentes pode ser obtido através da análise de NCI, que revela a natureza e a distribuição espacial das interações intermoleculares no par HH. Os gráficos de NCI permitem identificar as regiões de interação, assim como acessar o tipo de interação, baseado na análise topológica da densidade de elétrons pelo gradiente reduzido de densidade ($s(\rho)$) em regiões de baixa densidade ($\rho(r) < 0,06$). $s(\rho)$ exhibe valores pequenos em regiões onde há uma ligação covalente e uma ligação não covalente.

Para distinguir a natureza da interação, cada ponto dessa região de interação é correlacionada com o segundo autovalor da Hessiana da matriz de densidade (λ_2) que determina a acumulação de densidade (atractiva) ou depleção da densidade (repulsiva) no plano perpendicular à interação. O produto entre $\rho(r)$ e o sinal de λ_2 foi proposto como um descritor topológico útil para revelar as interações atrativas ($\lambda_2 < 0$), interação do tipo de van der Waals ($\lambda_2 \approx 0$) ou interações repulsivas ($\lambda_2 > 0$); portanto, o produto $\rho^*\text{sign}(\lambda_2)$ varia de valores negativos para valores positivos, de acordo com o tipo de interação não covalente.

Na Figura 22 a análise de NCI para alguns compostos é apresentada, demonstrando grandes regiões de interação de van der Waals entre **6** e os HPAs, com interações estabilizantes do tipo π - π em regiões onde os anéis aromáticos de **6** e dos HPAs estão paralelos.

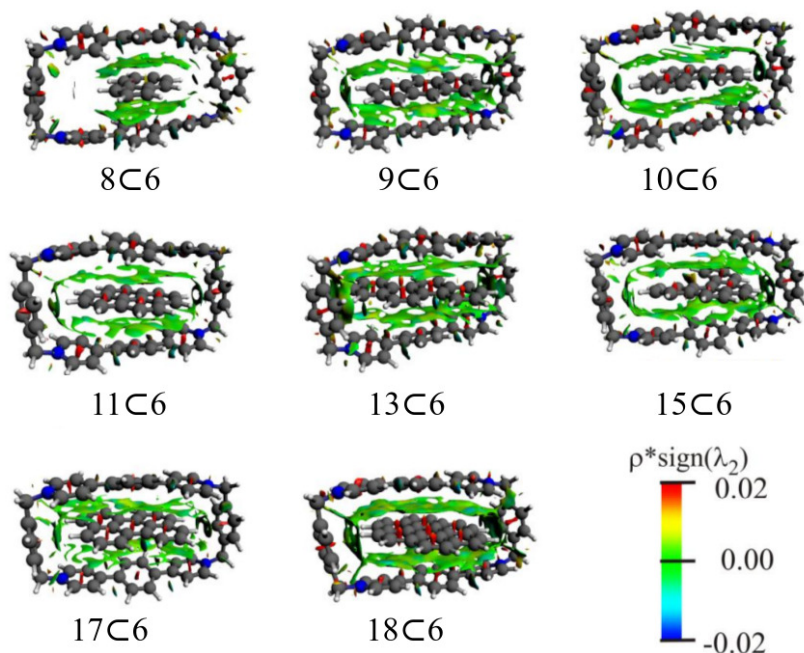


Figura 22: Análise de interação não covalente (NCI) dos hóspedes contidos em **6**. Reproduzido com permissão a partir de NAGURNIAK, G. R.; et al. *J. Phys. Chem. C.*, v. 120, p. 15480-15487, 2016. Copyright(2016) - Anexo A

Em contraste, quando a distância carbono-carbono é grande, não é observado interações do tipo van der Waals. Em cada anel aromático, a característica de repulsão entre as partes internas dos mesmos pode ser observada na cor vermelha ($\lambda_2 < 0,02$), que não é envolvida na interação

supramolecular.

Como pode ser também observado no sistema **9C6**, as interações C-H...anel aromático contribuem para a formação de interações de hidrogênios exocíclicas partindo do HPA com as laterais *p*-xililênicas da estrutura **6**. O mesmo ocorre para os HPAs maiores, portanto, o composto **8C6** é uma exceção, não apresentando tal interação.

Conclusões

A natureza física da interação HH entre HPAs (**8-18**) e a estrutura **6** foi investigada usando o análise de decomposição de energia (EDA-NOCV) e NCI. Os resultados da inspeção das geometrias revelam que o alinhamento entre os HPAs e a estrutura **6** é paralela à porção biperidínica e perpendicular aos grupamentos *p*-xilílenos. As distâncias entre os anéis da estrutura de **6** mostram que o mesmo é propenso a mudar sua conformação geométrica em função do tamanho do HPA incluído, no intuito de maximizar a interação de empilhamento π - π .

Os resultados de EDA-NOCV confirmam a existência de interação π - π entre HH, caracterizando aproximadamente 60% da contribuição atrativa. Eles também revelam que a energia de interação é dependente tanto do tamanho quanto da quantidade de elétrons π das moléculas dos HPAs. A análise de NCI confirma a presença dominante da interação π - π , denotando grandes regiões de interação de van der Waals entre **6** e os HPAs.

6 A natureza da interação entre HPAs e o $\text{Ex}^2\text{Box}^{4+}$

Introdução

Os resultados presentes nesse capítulo foram aceitos pelo corpo editorial para publicação, com o título: "The Ability of $\text{Ex}^2\text{Box}^{4+}$ to Interact with Guests Containing π -Electron-Rich and π -Electron-Poor Moieties" sob a autoria de: Glaucio R. Nagurniak, Giovanni F. Caramori, Alvaro Muñoz Castro, Renato L. T. Parreira e Éder H. da Silva, a ser publicado no *Journal of Physical Chemistry C*, no ano de 2017.

Neste capítulo será apresentado os resultados sobre a interação entre os HPAs apresentados na Figura 5 (moléculas **9**, **11**, **12**, **13** e **14**) os HPAs modificados apresentados na Figura 6 (moléculas **19** até **25**) e a estrutura **7** ($\text{Ex}^2\text{Box}^{4+}$). A notação utilizada sempre irá indicar os HPAs e modificações contidos em **7**, sendo assim, **9–25** \subset **7**.

O mesmo artigo que reporta a síntese e caracterização do sistema que é o escopo deste capítulo, também traz um aporte especulativo, à luz da química teórica e de experimentos sobre a natureza da interação hóspede-hospedeiro [56]. Como foi apresentado na introdução, os autores defendem a ideia que os HPAs interagem de uma forma diferente do modo de interação das estruturas da Figura 6.

É sustentado que o modo de interação é devido a transferência de carga no par Hóspede-Hospedeiro. Porém no capítulo anterior, foi demonstrado que um sistema parecido a este (HPAs \subset **6**) interage predominantemente através do empilhamento π - π , portanto parece improvável que nos sistemas (HPAs \subset **7**) essa interação (π - π) não seja a majoritária.

6.1 Geometrias

Todas as geometrias dos compostos **9–25** \subset **7** foram otimizadas sem nenhuma restrição de simetria, usando a relação estequiométrica 1:1 entre hóspede e hospedeiro. As estruturas obtidas estão apresentadas na Figura 23 onde a confirmação da geometria de mínimo energético da estrutura foi feita pela não observância de frequências negativas da matriz Hessiana.

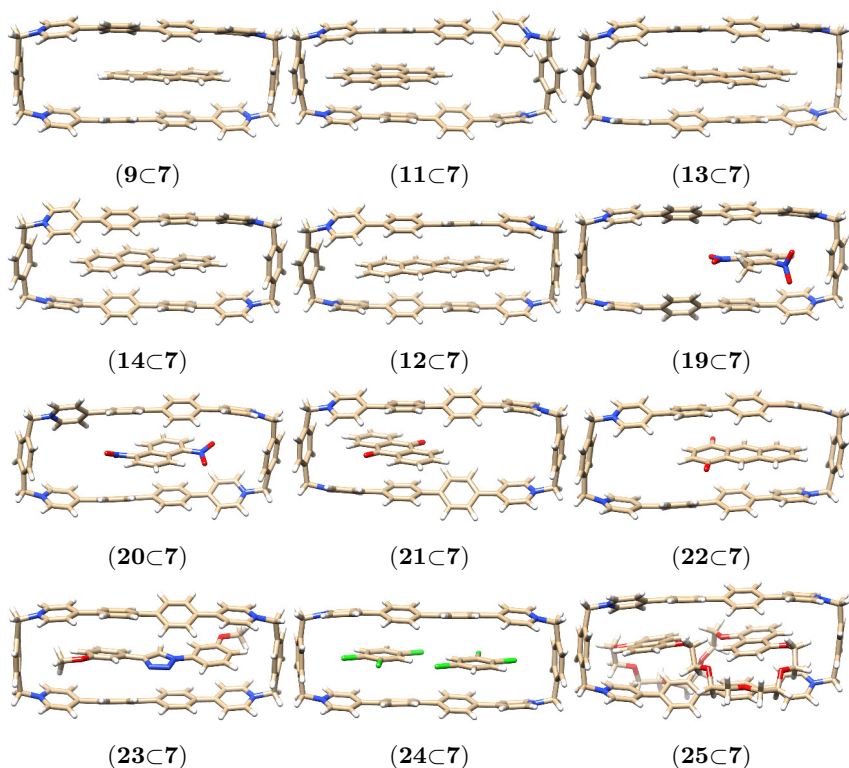


Figura 23: Geometrias otimizadas dos compostos **9–25** \subset **7** formados pelo hospedeiro Ex²Box⁴⁺ **7** e pelos hóspedes: antraceno **9**, pireno **11**, tetrafeno **13**, criseno **14**, tetraceno **12**, DNT **19**, DNN **20**, 9,10AQ **21**, 1,4AQ **22**, BMPT **23**, TCB **24** e DN38C10 **25**.

Na Figura 24a está demonstrado o esquema utilizado para medir as distâncias da estrutura **7** que é semelhante ao que foi feito no capítulo anterior para a estrutura **6**. Portanto foi tomado o valor da distância entre os anéis das laterais *p*-xililênicas (parâmetro **a**), os valores respectivos as distâncias entre os centroides dos anéis da biperidina (parâmetros **b-e**) e os ângulos internos entre as biperidinas e as laterais *p*-xililênicas (parâmetros **f-i**).

Os valores estão colecionados no apêndice B, e os respectivos gráficos estão apresentados na Figura 24.

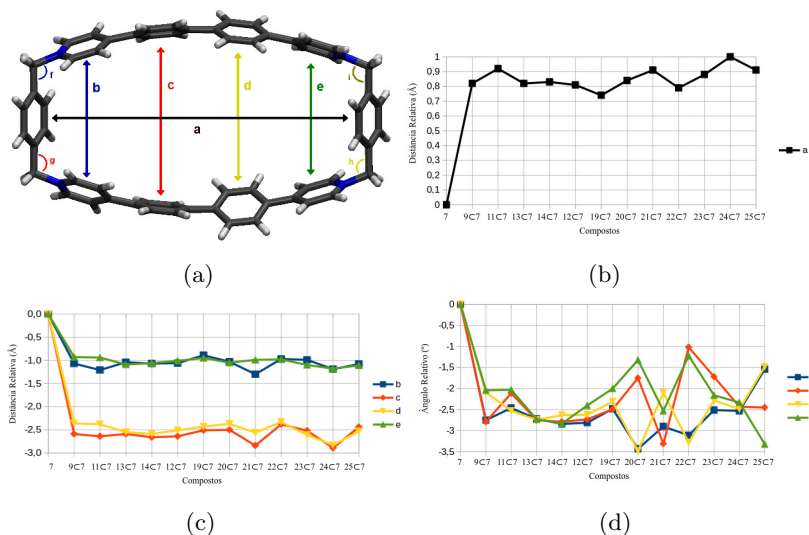


Figura 24: Parâmetros geométricos dos compostos de inclusão **9-25C7** em relação à estrutura **7**. (a) Representação esquemática dos parâmetros geométricos; (b) Distâncias entre os centroides *p*-xililênicos (**a**) (Å); (c) Distâncias entre os centróides dos anéis das porções biperidínicas (**b-e**) (Å); (d) ângulos internos (**f-i**) ($^{\circ}$).

As geometrias calculadas mostram um aumento de aproximadamente 0,8 Å de (**a**) quando algum hóspede esta dentro da cavidade de **7**.

A interação HH faz com que a estrutura de **7** fique mais plana, diminuindo os valores dos parâmetros (**c**) e (**d**) em 2,50 Å e diminuindo os valores (**b**) e (**e**) em aproximadamente 1,00 Å implicando em uma aproximação das porções bipiridínicas pelo hóspede, tornando a estrutura mais compacta.

Estes parâmetros geométricos sugerem que há uma interação entre as nuvens π do HH, caracterizando o empilhamento π - π como interação predominante na interação HH. Os ângulos (**f-i**) também são reduzidos (aproximadamente 2°) devido à diminuição dos valores dos parâmetros (**b-e**) fazendo a estrutura de **7** compacta.

Os valores (**f-i**), quando divergem entre si, como nos casos dos compostos **20-23** \subset **7** and **25** \subset **7**, indicam estruturas 'pendidas' assim como foi observado para algumas estruturas do capítulo anterior, reforçando a ideia que este hospedeiro (**7**) também apresenta a capacidade de mudar sua conformação para melhor acomodar os hóspedes moleculares.

Nesse capítulo, os hóspedes serão agrupados em três diferentes grupos, baseado na mapa de potencial eletrostático (MPE), Figura 25, sendo eles: (*i*) hóspedes contendo somente porções ricas em elétrons π como as moléculas (**9**, **11**, **13**, **14**, **12** e **25**); (*ii*) hóspedes contendo porções deficientes em elétrons π (**19**, **20** e **24**); e por fim, (*iii*) hóspedes contendo ambas porções (rica e pobre em elétrons π) (**21**, **22** e **23**).

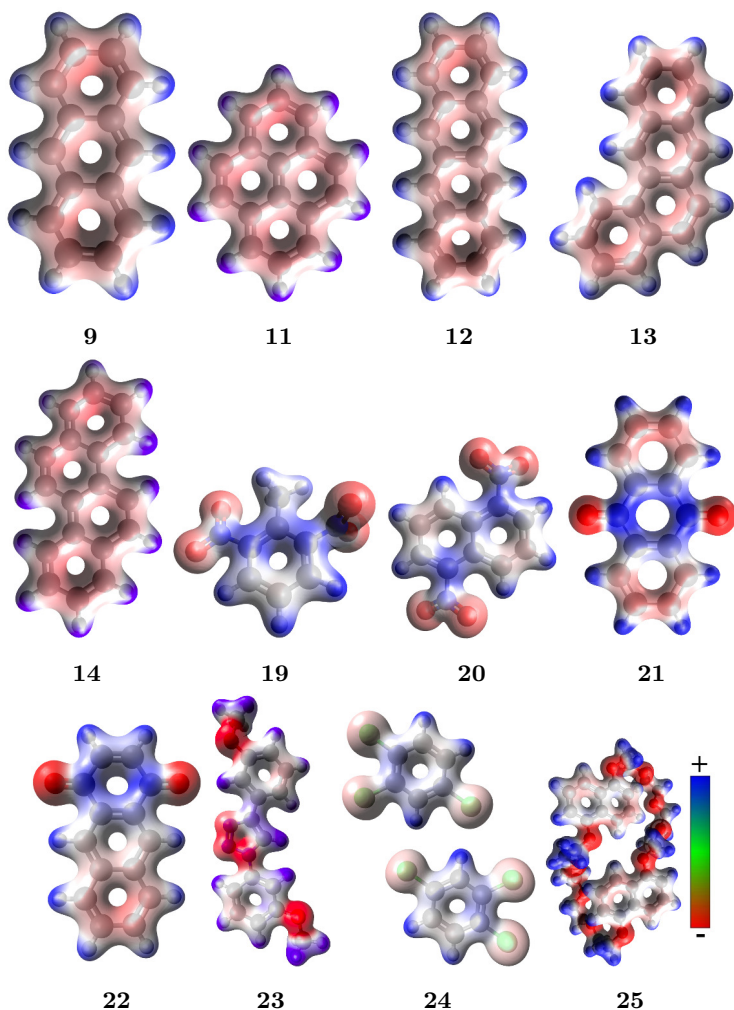


Figura 25: Mapa de potencial eletrostático dos HPAs e derivados; antraceno **9**, pireno **11**, tetrafeno **13**, criseno **14**, tetraceno **12**, DNT **19**, DNN **20**, 9,10AQ **21**, 1,4AQ **22**, BMPT **23**, TCB **24** e DN38C10 **25**.

No trabalho da síntese de **7** publicado por Stoddart e colaboradores, é apresentado um MPE da estrutura **7**, Figura 26, onde é sustentada a

ideia de que a unidade espaçadora bifenilênica da bipyridina é a região mais eletronegativa da molécula.

Inspecionando a Figura 26a é possível notar algumas incoerências no MPE, como a presença de potenciais positivos no centro das porções aromáticas, assim como potencial negativo nos átomos de hidrogênio, além do fato de um mesmo anel fenílico apresentar hidrogênios com diferentes potenciais eletrostáticos.

O método para gerar tal MPE não é apresentado com clareza, não sendo informado se foi obtido a partir da densidade dos orbitais moleculares ou se foi derivado de momentos de multipolo ou ainda baseado em cargas atômicas parciais da molécula.

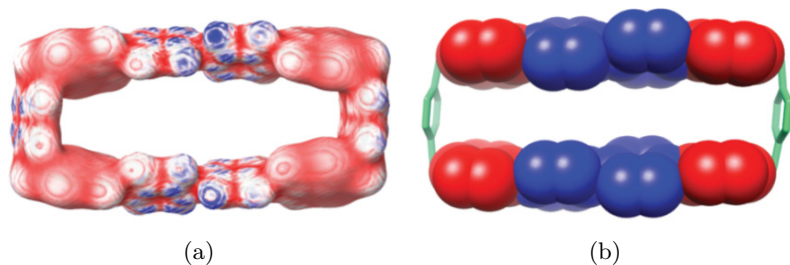


Figura 26: Mapa de potencial eletrostático de **7**; (a) MPE de **7** (Atentar-se para as regiões azuis sobre os átomos de hidrogênio); (b) Representação das regiões mais eletronegativas (azul) e das regiões menos eletronegativas (vermelho). Reproduzido com permissão a partir de JURÍCEK, M.; et al. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 135, p. 12736-12746, 2013. Copyright(2013) - Anexo A

Tais incoerências nos levaram a renderizar um novo MPE da estrutura **7**, usando o mesmo método que foi utilizado para renderizar as imagens da Figura 25, o qual é baseado na densidade dos orbitais moleculares.

Para a estrutura **7** os MPEs obtidos são apresentados na Figura 27, os quais são diferentes do que foi proposto na Figura 26, indicando que **não** há diferença quanto ao mapa de potencial eletrostático nos espaçadores

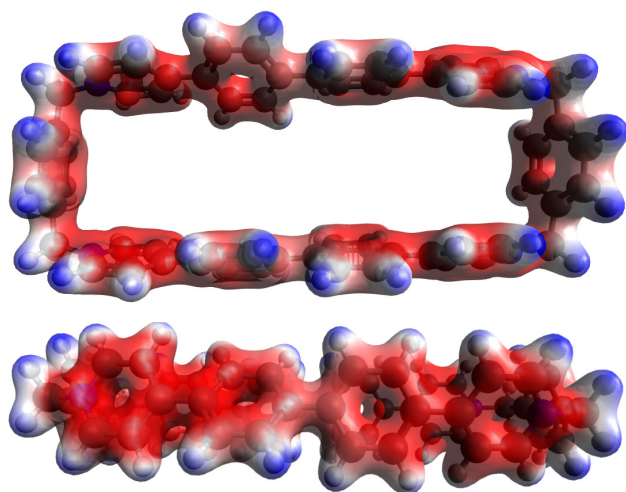
fenílicos em relação às unidade biperidínicas, haja vista que todo o sistema é conjugado, a porção biperidina estendida apresenta uma região homogênea de potencial eletrostático com os espaçadores fenílicos.

É possível observar também que, contrariamente do que Sttodart apresenta, a região que contém uma densidade eletrônica relativamente baixa são as laterais de **7**, referentes às porções *p*-xililênicas e não centradas nos nitrogênios da biperidina!

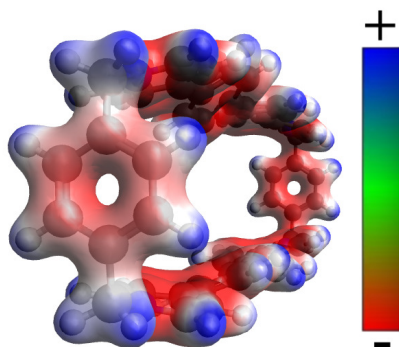
Todos os hóspedes do conjunto (*i*) (exceto **25**) estão alinhados pela porção biperidínica no intuito de maximizar a interação π - π . Para os menores hóspedes **9** e **11**, a quantidade de elétrons π demonstra um importante papel na interação HH.

A molécula **9** tem 7 pares de elétrons π dispersos em três anéis aromáticos, portanto com esse tamanho diminuto, a molécula **9** poderia ter diferentes formas de se acomodar dentro da cavidade de **7**, porém a conformação de menor energia é aquela onde **9** fica alinhado na região central de **7**, interagindo mais efetivamente com os espaçadores fenílicos.

Para a estrutura **11**, tal molécula tem um par de elétrons π a mais do que a molécula **9**, tal condição leva a uma maior interação com as laterais *p*-xililênicas (região menos eletronegativa de **7**). Na próxima sessão, será demonstrada que a interação HH, entre **11** \subset **7** é maior do que **9** \subset **7**, sendo que isso está intrinsecamente relacionado com a componente eletrostática para a energia de interação.



(a)



(b)

Figura 27: Mapa de potencial eletrostático da estrutura **7**; (a) Vista frontal e superior; (b) Vista lateral em perspectiva.(detalhe para a porção *p*-xililênica)

Os hóspedes **13** e **12** se encaixam muito bem à cavidade de **7**, maximizando a interação HH pela interação simultânea com os espaçadores fenilênicos (através do empilhamento π - π) como é possível perceber pelo

decréscimo dos valores do parâmetro (**b**) e (**e**) por $\approx 1,00 \text{ \AA}$ e (**c**) e (**d**) valores por $\approx 2,50 \text{ \AA}$, respectivamente. O éter coroa, **25**, interage com **7** de uma forma diferente que os outros hóspedes.

A estrutura de **25** tem todos os oxigênios referentes à estrutura do éter projetados para fora da estrutura de **7**, mantendo a mesma condição de interação que os outros hóspedes, ou seja, preferencialmente pela interação π - π do par HH.

O grupo que contém moléculas que são pobres em elétrons π (**19**, **20**, **24**), são aqueles que também contém a menor quantidade de anéis aromáticos. A interação HH **19** \subset **7** leva a menor distorção dos valores de (**a**), $0,70 \text{ \AA}$, os parâmetros (**b-e**) e (**f-i**) seguem a mesma tendência. A interação eletrostática dos grupamentos nitro, apontando em direção ao grupamento *p*-xililênicos gera uma perturbação na estrutura de **7**, o que pode ser evidenciado pelos valores divergentes de (**f-i**), especialmente para **20** \subset **7**.

O dímero presente na estrutura **24** \subset **7** é mantido pela interação Cl \cdots H-C e pela interação com os espaçadores fenilênicos no meio da estrutura de **7** devido ao empilhamento π - π , essa afirmativa será confirmada nas próximas sessões, quando for discutido os resultados de EDA-NOCV e NCI.

No intuito de mostrar essa interação, Cl \cdots H-C, foi mudada a estrutura do hóspede **24**, substituindo os átomos de cloro por hidrogênio, e submetido novamente à otimização geométrica, Figura 28.

A comparação entre as geometrias otimizadas de ambos os dímeros na estrutura de **7**, mostra a relevância da interação Cl \cdots H-C. O dímero do benzeno se separa, aproximando-se das laterais *p*-xililênicas, fazendo com que a geometria de **7** perca a planaridade anteriormente adquirida pela interação de empilhamento π - π dos espaçadores fenílicos com o dímero de **24**.

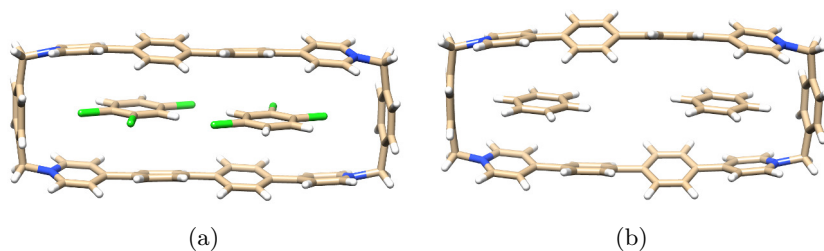


Figura 28: Estruturas moleculares dos dímeros contidos em **7**; (a) Dímero do **24**; (b) Dímero do benzeno.

Os isômeros **21** e **22** adquirem um alinhamento na cavidade de **7** de formas distintas, Figura 29.

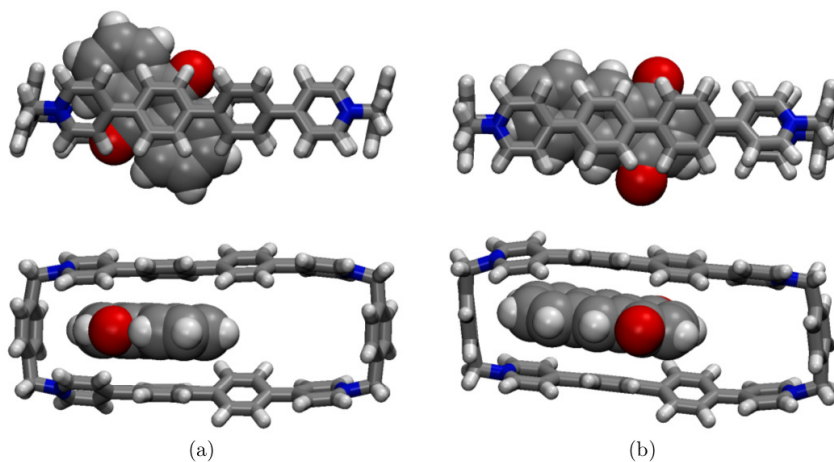


Figura 29: Representação da interação HH; (a) Visão superior e lateral do composto **21** \subset **7**; (b) Visão superior e lateral do composto **22** \subset **7**.

O hóspede presente **21** \subset **7** desvia do centro de **7**, não ficando alinhado paralelamente à estrutura biperidínica, Figura 29a, mas mesmo

não contando com uma alta interação π - π devido a falta de alinhamento, a estrutura de **21C7** é mais estável do que a estrutura de **22C7**, na sessão sobre o EDA-NOCV será apresentado o motivo desta conformação ser mais estável.

Para verificar a estabilidade de tal interação, foi feito um 'scan' da energia da estrutura em função do posicionamento de **21** na cavidade de **7**. Foi feito 10 passos, modificando em cada passo o ângulo entre a estrutura de **21** em relação à estrutura **7** (modificando aproximadamente 5° por passo); e puxando a estrutura de **21** em direção ao centro da estrutura **7** (modificando $0,30 \text{ \AA}$ em cada passo), sendo assim, no último passo a estrutura de **21** apresenta-se completamente alinhada, paralelamente às unidades bipyridínicas, e centralizada na cavidade de **7**.

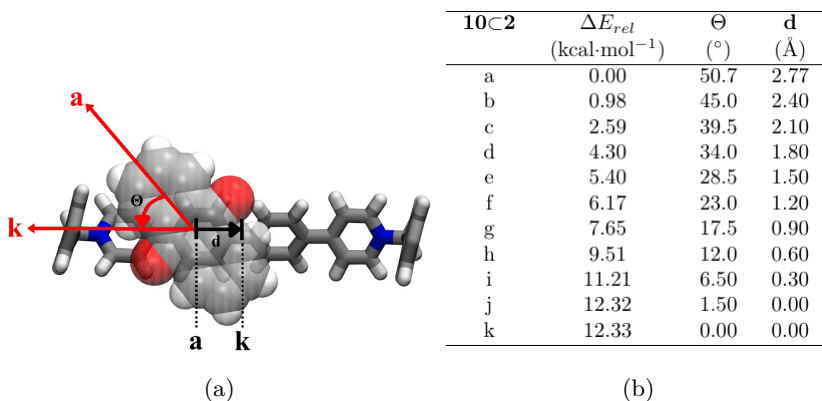


Figura 30: Scan da variação de energia de **21C7**; (a) Posição inicial e final do composto **21C7**; (b) Variação da energia em cada passo do scan usando BP86-D3BJ/Def2-SVP

A mudança na energia de cada conformação (**a-k**) de **21C7** está apresentada na Figura 30b, revelando que a primeira conformação (ou a conformação de partida), posição **a** é a mais estável, e cada passo gera uma desestabilização em uma relação quase linear com a quantidade de passos,

chegando na conformação final (**k**) onde a estrutura é 12,00 kcal.mol⁻¹ menos estável do que **a**, o que pode ser atribuído a interação eletrostática entre os átomos de oxigênio de **21** e as unidades **p**-xililênicas de **7**. Na sessão sobre EDA-NOCV esse mesmo perfil de interação em relação à posição será demonstrado, apresentando-se a decomposição da interação de cada conformação, (**a-k**).

Por fim, o hóspede **23** da estrutura **23** \subset **7** foi desenhado pelos autores da síntese, como sendo um hóspede que apresente regiões que maximizem a interação com os espaçadores fenílicos e com as laterais *p*-xililênicas de **7**, sendo confirmada pela alta interação eletrostática (EDA-NOCV). É observado também que **23** tem um volume suficiente para se justapor à cavidade de **7**, apresentando o maior valor do parâmetro geométrico de (**a**) (18,94 Å) e também uma significativa contração dos valores das distâncias (**b-e**).

6.2 EDA-NOCV

A natureza física da interação HH foi avaliada pela análise de EDA-NOCV, tomando a estrutura de **7** como o primeiro fragmento e as estruturas **9-25** como segundo fragmento (Tabela 2 e Tabela 3). A análise da população de cargas de Hirshfeld dos fragmentos interagentes (q_1 and q_2) indicam que não há transferência de carga significativa pelo par HH, na realidade os valores são de $\approx 0,05e$ para os compostos deste capítulo, exceto para o composto **25** \subset **7**, onde há a transferência de 0,21e, que é transferido do hóspede para o hospedeiro.

A energia de preparação, ΔE^{prep} , que está relacionada com a mudança geométrica e eletrônica dos fragmentos isolados em sua geometria de mínimo energético em relação à conformação que eles adquirem na estrutura do composto formado. Esses resultados mostram que a estrutura de **7** tem uma mudança em sua conformação mais significativa no ΔE_1^{str} , enquanto que os hóspedes não mudam sua conformação de forma expressiva, apresentando baixos valores de ΔE_2^{str} (exceto para o éter coroa da estrutura

25). Portanto, os valores de ΔE^{prep} são próximos entre si ($\approx 6,00$ até $7,00$ kcal·mol⁻¹) em quase todos os casos, com exceção para **25C7** onde o $\Delta E^{prep} = 14,57$ kcal·mol⁻¹). Em todos os casos o valor de ΔE^{int} compensa a desestabilização gerada pelo ΔE^{prep} , levando à uma condição favorável de interação.

Tabela 2: EDA-NOCV dos compostos de inclusão **9–19C7**.

	9C7	11C7	13C7	14C7	12C7	19C7
ΔE^{int}	-39,3	-44,6	-50,2	-52,0	-53,5	-29,8
ΔE^{Pauli}	41,8	48,3	48,1	50,2	54,1	31,1
ΔE^{elst}	-19,4	-24,1	-23,4	-24,3	-26,4	-14,1
	(23,8%)	(25,9%)	(23,8%)	(23,8%)	(24,5%)	(23,2%)
ΔE_{tot}^{orb}	-10,1	-11,5	-11,4	-12,3	-13,7	-8,8
	(12,4%)	(12,4%)	(11,6%)	(12,1%)	(12,7%)	(14,4%)
ΔE_1^{orb}	-1,9	-1,2	-1,8	-2,1	-2,2	-0,8
ΔE_2^{orb}	-1,3	-1,1	-1,2	-1,4	-1,5	-0,8
ΔE_3^{orb}	-1,0	-1,1	-1,0	-1,1	-1,4	-0,6
ΔE_{res}^{orb}	-4,3	-6,4	-5,8	-8,8	-6,4	-5,6
ΔE^{disp}	-51,9	-57,3	-63,5	-65,6	-67,5	-38,0
	(63,8%)	(61,7%)	(64,6%)	(64,1%)	(62,7%)	(62,4%)
${}^a \Delta E_1^{str}$	5,79	6,06	5,57	6,53	6,18	5,10
${}^a \Delta E_2^{str}$	0,28	0,08	0,03	0,42	0,30	1,10
ΔE^{prep}	6,07	6,14	5,60	6,95	6,48	6,20
${}^b q_1$	3,95	3,95	3,93	3,92	3,93	3,99
${}^b q_2$	0,05	0,05	0,07	0,08	0,07	0,01

Valores em kcal·mol⁻¹.

${}^a \Delta E_1^{str}$ e ΔE_2^{str} denota a energia de tensão entre (**7**) e (**9-19**), respectivamente.

${}^b q_1$ and q_2 denotam as cargas de Hirshfeld de (**7**) e (**9-19**), respectivamente.

Tabela 3: EDA-NOCV dos compostos de inclusão **20–25** \subset **7**.

	20 \subset 7	21 \subset 7	22 \subset 7	23 \subset 7	24 \subset 7	25 \subset 7
ΔE^{int}	-39,0	-42,4	-38,9	-58,8	-63,0	-109,6
ΔE^{Pauli}	34,5	41,0	44,9	70,1	72,9	102,6
ΔE^{elst}	-20,1	-21,8	-17,1	-31,2	-35,2	-65,3
	(27,4%)	(26,2%)	(20,5%)	(24,2%)	(25,9%)	(30,8%)
ΔE_{tot}^{orb}	-8,6	-12,0	-11,7	-19,0	-17,6	-39,0
	(11,7%)	(14,4%)	(14,0%)	(14,7%)	(13,0%)	(18,4%)
ΔE_1^{orb}	-0,7	-1,6	-1,0	-1,8	-1,3	-2,4
ΔE_2^{orb}	-0,7	-0,8	-0,8	-1,2	-1,0	-2,1
ΔE_3^{orb}	-0,5	-0,7	-0,8	-1,0	-0,9	-1,9
ΔE_{res}^{orb}	-5,6	-7,2	-7,5	-13,1	-11,8	-29,0
ΔE^{disp}	-44,7	-49,5	-54,9	-78,7	-83,1	-107,9
	(60,9%)	(59,4%)	(65,6%)	(61,1%)	(61,1%)	(50,9%)
${}^a \Delta E_1^{str}$	5,97	6,02	6,72	6,74	7,53	7,54
${}^a \Delta E_2^{str}$	0,71	0,11	0,20	0,65	0,38	7,03
ΔE^{prep}	6,68	6,13	6,92	7,39	7,92	14,57
${}^b q_1$	3,99	3,99	4,00	3,93	3,96	3,79
${}^b q_2$	0,01	0,01	0,00	0,07	0,04	0,21

Valores em kcal·mol⁻¹.

${}^a \Delta E_1^{str}$ e ΔE_2^{str} denota a energia de tensão entre **(7)** e **(20-25)**, respectivamente.

${}^b q_1$ and q_2 denotam as cargas de Hirshfeld de **(7)** e **(20-25)**, respectivamente.

Os resultados de EDA-NOCV também revelam que para o conjunto **(i) 9–12** \subset **7**, a energia de interação total entre HH, ΔE^{int} , torna-se mais estabilizante quando a quantidade de elétrons π aumenta em cada hóspede. Por exemplo, analisando os compostos **9** \subset **7** até **13** \subset **7** o valor de ΔE^{int} varia de -39,3 até -50,2 kcal·mol⁻¹. Para esses compostos, o ΔE^{int} é formado majoritariamente pela contribuição da dispersão (61,7% - 63,8%),

seguido pela contribuição eletrostática (23,8% - 25,9%) e minoritariamente, pela contribuição orbital (11,6% -12,7%). O composto **25C7** novamente se apresenta como exceção, tendo as componentes eletrostática e orbital um pouco mais representativas (30,8% e 18,4% respectivamente) na composição do ΔE^{int} , e conseqüentemente menor contribuição quanto à dispersão (50,9%), o que está de acordo com as cargas de Hirshfeld, apresentando 0,21e de transferência de carga entre HH.

Os hóspedes do conjunto (ii), **19C7**, **20C7** e **24C7**, contém 5, 7, e 6 pares de elétrons π , respectivamente. Os compostos **19C7** e **20C7** demonstram um menor valor de ΔE^{int} (-29,8 e -39,0 kcal·mol⁻¹), não apresentando uma tendência similar quanto a interação orbital (-8,8 e -8,6 kcal·mol⁻¹), mas não apresentaram diferenças significantes na componente eletrostática (-14,1 e -20,1 kcal·mol⁻¹) e de dispersão (-38,0 e -44,7 kcal·mol⁻¹), o que está relacionado com o momento de dipolo e a quantidade de elétrons π .

O composto **24C7** mostra o valor de ΔE^{int} mais estabilizante (-63,0 kcal·mol⁻¹), a geometria do composto, que foi discutida na sessão anterior, já demonstrava alta interação entre HH, devido à forte interação π - π apresentando os menores valores dos parâmetros **b-e**.

A análise de EDA-NOCV confirma essa forte interação, demonstrando que os átomos de cloro presentes no dímero **24**, desempenham função essencial para a forte interação, sendo suas componentes eletrostática, orbital e de dispersão respectivo aos valores de -35,2, -17,6 e -83,1 kcal·mol⁻¹ quando comparado com o dímero de benzeno, que apresenta valor de ΔE^{int} igual a -41,7 kcal·mol⁻¹, tendo as contribuições eletrostática, orbital e de dispersão respectivos aos valores -22,9, -11,3 e -53,3 kcal·mol⁻¹.

Para revelar qual é a força motriz sobre a interação de **21** na cavidade de **7**, foi feito a análise de EDA-NOCV em cada passo do 'scan' da geometria **21C7a-k**. No gráfico da Figura 31 é possível ver que na conformação **a** até a conformação **k** há uma desestabilização de aproximadamente 11,00 kcal·mol⁻¹ que é resultado do decréscimo da interação eletrostática.

A contribuição orbital também tem papel relevante na desestabilização, assim como a redução da repulsão de Pauli. Em contra partida, a contribuição da dispersão não varia significativamente, indicando que a conformação **a** adotada pelo hóspede **21** está claramente relacionada com o fato que essa conformação favorece a interação entre os oxigênios com a lateral *p*-xililênica.

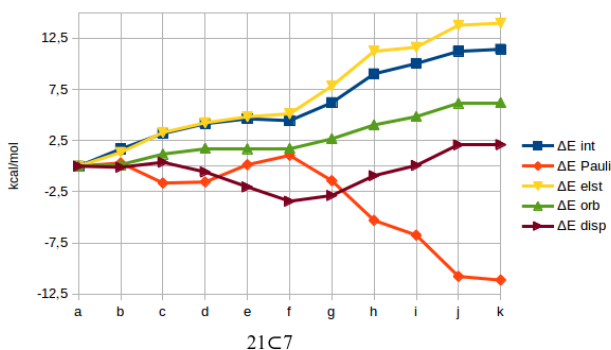


Figura 31: EDA-NOCV das estruturas **21C7a-k**

Diferentemente da estrutura **21C7**, que contém oxigênios nas posições 9,10, o hóspede **22** da estrutura **22C7** apresenta oxigênios na posição 1,4. Tanto as estruturas de raio-x quanto as estruturas calculadas teoricamente do composto **22C7** mostram os átomos de oxigênio localizados perto do centro da cavidade de **7**, conseqüentemente, distante das laterais *p*-xililênicas (Figura 29), levando a um decréscimo da contribuição eletrostática e a um aumento na contribuição dispersiva.

Comparando **21C7** e **22C7**, o composto **23C7** mostra um valor de ΔE^{int} mais estabilizante ($-58,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) devido à alta contribuição dos termos eletrostático e orbital ($-31,2$ e $-19,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), que está relacionado com a proximidade do grupamento metoxi com as laterais *p*-xililênicas. O alto termo referente à dispersão ($-78,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) surge em decorrência do empilhamento π - π do grupamento 1,2,3-triazol e das fenilas pelas porções

bipiridínicas de **7**.

O composto **25C7** exibe o valor de ΔE^{int} mais estabilizante de toda a série ($-109,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) e consequentemente os maiores valores das componentes eletrostática, orbital e dispersiva ($-65,3$, $-39,0$ and $107,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente).

O MPE de **25** mostra que a densidade eletrônica acima e abaixo das porções aromáticas não é significativa como nos hóspedes **14** e **12**, devido a polarização gerada pelas cadeias etilênicas. Tal afirmativa também é comprovada pela análise de NCI, que mostra que os compostos de inclusão das estruturas dos hóspedes maiores leva à regiões propícias a realizar interações não covalentes ao redor da cavidade de **7**.

A decomposição adicional do termo orbital, ΔE_{tot}^{orb} , em suas componentes (ΔE_1^{orb} , ΔE_2^{orb} and ΔE_3^{orb}) mostra que para todos os hóspedes, essa contribuição é pequena, revelando portanto que as contribuições orbitais não são mandatórias para a interação HH. Tal perfil de deformação de densidade está associada somente à efeitos de polarização entre o par HH.

6.3 NCI

A partir da Figura 32, pode ser observado que a região de interação não covalente se estende pela região de interstício das superfícies entre os hóspedes e **7**, o que gera uma interação do tipo π - π estabilizadora.

Tais regiões podem ser observadas à distâncias entre os anéis à $\approx 3,6 \text{ \AA}$, a qual não pode ser obtida quando o distância anel-anel é maior. A característica de repulsão entre o interior do anel é denotado na região vermelha no centro de cada anel, ($\lambda_2 > 0$), a qual não contribui para a interação intermolecular fraca. Para a estrutura **7**, não foi possível observar a interação π - π , devido à vacância do interior da estrutura.

Para os compostos **9** e **12** contidos em **7**, há extensão das regiões que realizam interação do tipo π - π , assim acenos lineares que se justapõe à

cavidade, contemplando uma maior região, maximizando a interação π - π , o mesmo ocorre para **13** e **14**.

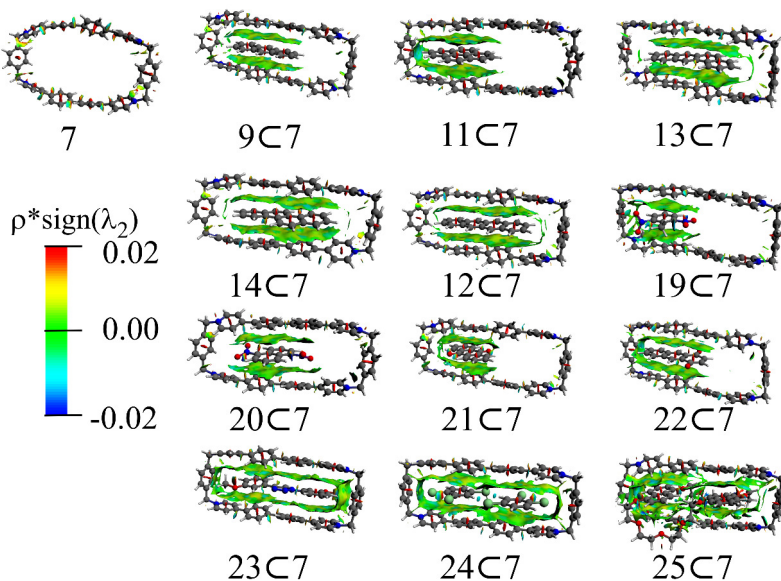


Figura 32: Análise de interação não covalente (NCI) dos hóspedes contidos em **7**.

Para os isômeros da antraquinona (**21** e **22**) e os nitro-HPAs (**19** e **20**) apresentam como maior contribuição a interação de van der Waals mediada pela interação π - π entre os anéis fundidos e os espaçadores fenílicos de **7**, além de apresentarem uma interação C-H \cdots π com as laterais *p*-xililênicas de **7**.

No caso da estrutura com o hóspede **24**, além da interação do tipo π - π , é observada uma forte interação do tipo π -haleta, sendo que a estrutura de **7**, induz uma coplanaridade do dímero, e a localização do mesmo na região central da molécula, portanto mais afastada das unidades *p*-xililênicas.

Conclusões

Preliminarmente após a inspeção do mapa de potencial eletrostático, foi percebido que o conjunto de moléculas hóspede desse capítulo se divide em três grupos: (i) hóspedes contendo somente porções ricas em elétrons π como as moléculas (**9**, **11**, **13**, **14**, **12** e **25**); (ii) hóspedes contendo porções deficientes em elétrons π (**19**, **20** e **24**); e por fim, (iii) hóspedes contendo ambas porções (rica e pobre em elétrons π) (**21**, **22** e **23**).

No intuito de caracterizar a natureza e a magnitude da interação HH, foi utilizado os métodos de EDA-NOCV e NCI nos compostos **9–25****C7**, revelando que há uma relação direta entre a quantidade de elétrons π dos hóspedes e os valores de ΔE^{int} . O fluxo de densidade de carga revela que só há efeitos de polarização entre HH.

Assim como o conjunto de moléculas do capítulo anterior, os resultados das análises (EDA-NOCV e NCI) mostram que a interação HH é majoritariamente mediada através da dispersão (advinda do empilhamento do tipo π - π , sendo calculada pela contribuição ΔE^{disp} , que corresponde por ≈ 60 % da energia de interação total.

Diferentemente do que Stoddart e colaboradores [56] atestam, os hóspedes dos grupos (i), (ii) e (iii) não interagem de forma distinta com **7**, não apresentando transferência de carga representativa como contribuinte da interação e mantendo a interação mediada majoritariamente devido à dispersão, portanto o empilhamento π - π é a força motriz da interação HH.

Foi demonstrado que a forma como se imagina a distribuição de carga pela estrutura de **7** está errada! Há uma maior eletronegatividade por toda a porção bipiridínica de **7** do que nas laterais *p*-xililênicas, contrariando o que foi publicado pelos autores.

Adicionalmente, o composto **21****C7** mostra diferenças geométricas quanto ao alinhamento e localização do hóspede em relação ao composto **22****C7**, mostrando também diferentes componentes para ΔE^{int} . De co-

nhecimento disto, podem ser feitas modificações estruturais em **7** com a finalidade de modular a seletividade da estrutura para esses isômeros.

Por fim, a análise de NCI corrobora que a interação HH é mediada majoritariamente pela interação de empilhamento do tipo π - π .

7 HPAs \subset ExCage $^{6+}$

Introdução

Neste último capítulo será demonstrado o modo de interação das estruturas derivadas de **6**, da qual foi aumentada a 'profundidade' da estrutura. Tanto **28** (ExCage $^{6+}$) quanto **29** (BlueCage $^{6+}$) tem carga $6+$, e formam uma estrutura trigonal, que encapsula os hóspedes como uma 'gaiola molecular'. Para esses hospedeiros, foi analisado a natureza e magnitude da interação em relação à variação da quantidade de elétrons π dos hóspedes, portanto, os hóspedes **9**, **11** e **16**, os quais tem 7, 8 e 9 pares de elétrons π , respectivamente.

As geometrias foram otimizadas com um conjunto de funções de base diferente do método utilizado para os sistemas tratados nos capítulos anteriores. Devido a quantidade de átomos presentes na estrutura de **28** e derivados, os cálculos tornaram-se muito custosos computacionalmente! Sendo assim, com o conjunto de funções de base proposto por Pople foi possível fazer a minimização da geometria das moléculas, com acurácia e em um tempo computacional hábil.

Para os detalhes computacionais, conferir a sessão 'Procedimentos e Estrutura Computacional'. Essa metodologia computacional é usada amplamente em cálculos de otimização geométrica de sistemas parecidos, como os cálculos feitos por Bachrach [69, 70, 76] e Ranjita Das [66, 68].

A estrutura de **29** também foi analisada no intuito de caracterizar um dispositivo que tenha a habilidade de interagir com ânions, haja vista que sinteticamente foi observada a inclusão do íon PF_6^- na estrutura de **29**, competindo com os HPAs. A possibilidade de interação com outros íons foi caracterizado pelo método EDA-NOCV, variando-se a eletronegatividade e geometria do ânion, sendo assim os ânions Br^- , Cl^- , BF_4^- , PF_6^- , NO_3^- e

SO_4^{2-} foram analisados.

Por fim, com o conhecimento do sistema ânion \subset **29** foi possível entender o modo de interação, bem como desenhar novas estruturas que tenham a habilidade de formar compostos de inclusão com ânions.

7.1 HPAsCExCage⁶⁺: Geometrias

Os sistemas HPAsC**28** apresentam uma angulação entre os anéis piridínicos em relação ao anel central, devido à repulsão entre as ligações C-H...H-C. O mesmo é observado para a molécula **28** (sem nenhum hóspede incluído).

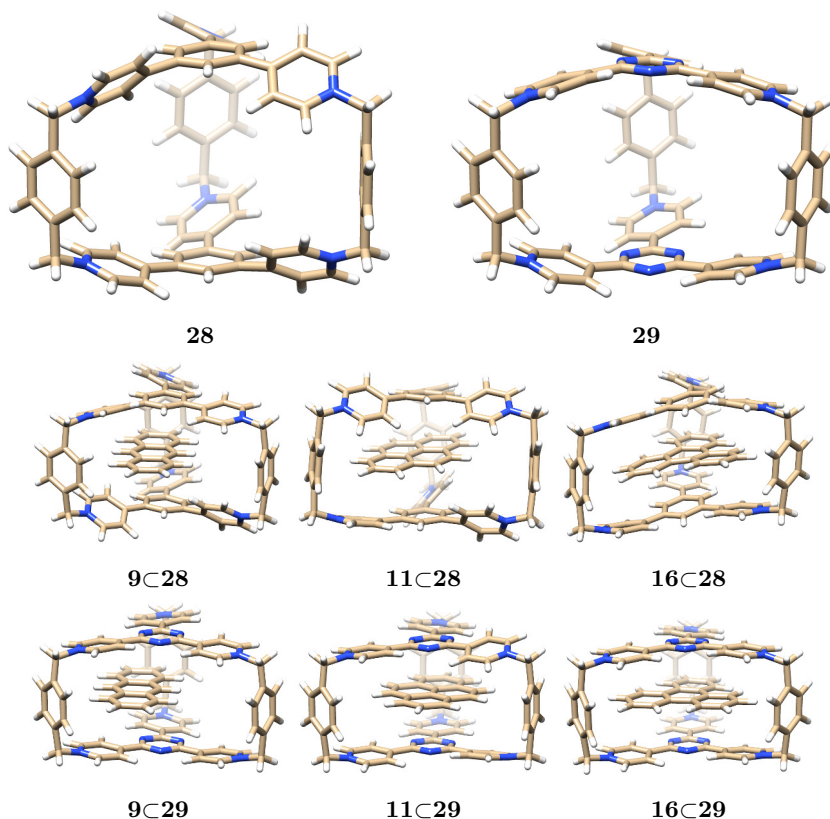


Figura 33: Geometrias otimizadas dos hospedeiros **28** e **29**; e dos compostos formados pela inclusão dos HPAs antraceno **9**, pireno **11** e trifenileno **16**.

Diferentemente, para a molécula **29**, a presença dos nitrogênios no

anel central diminui a repulsão C-H...H-C existente em **28**, gerando uma diminuição dos ângulos de diedro entre os mesmos. A presença de algum HPA, faz a estrutura de **29** ficar mais compacta, diminuindo a distância entre a porção superior e inferior.

Para realizar uma análise sistemática da mudança da geometria das gaiolas moleculares, **28** e **29**, na presença dos HPAs, foi usado um esquema similar ao que foi feito nos capítulos anteriores, portanto, tomando como referência os centroides dos anéis que constituem as estruturas das gaiolas moleculares assim como os ângulos e os diedros dos mesmos. Na Figura 34, está demonstrado alguns parâmetros, todos os valores estão organizados em uma tabela no Apêndice C.

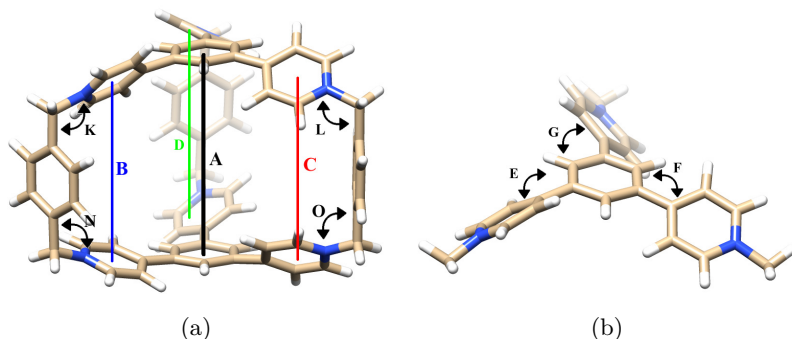
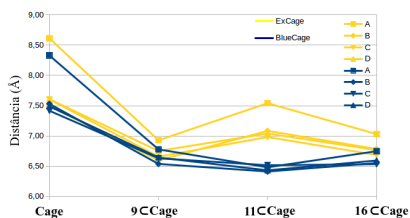


Figura 34: Esquema para aferir os parâmetros geométricos; (a) Distâncias entre centroides e ângulos internos; (b) Ângulos de diedro entre os anéis.

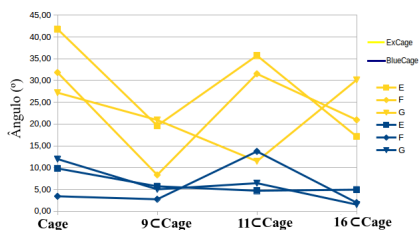
O parâmetro **A**, é a distância entre os centroides dos anéis do meio da estrutura da gaiola. Os parâmetros **B,C,D** são referentes aos centroides dos anéis piridínicos da esquerda, direita e do fundo, respectivamente. Na Figura 34b é demonstrado no recorte superior da estrutura **28**, os parâmetros **E,F,G** representam os ângulos de diedro entre o anel central e o anel piridínico da esquerda, direita e do fundo, respectivamente. Os parâmetros **H,I,J** são medidas similares aos parâmetros **E,F,G**, porém

são referentes à parte inferior da estrutura. Os parâmetros **K,L,M** são os ângulos dos espaçadores metálicos que são pontes entre as piridinas e as laterais (*p*-xililênicas), da esquerda, direita e fundos, respectivamente. Os parâmetros **N,O,P** são medidas similares aos parâmetros **K,L,M**, porém são referentes à parte inferior da estrutura.

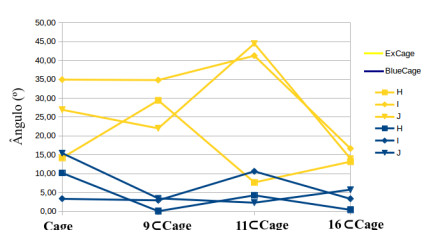
Na Figura 35 está graficado todos os parâmetros em relação às estruturas, a fim de facilitar a visualização da variação dos parâmetros geométricos.



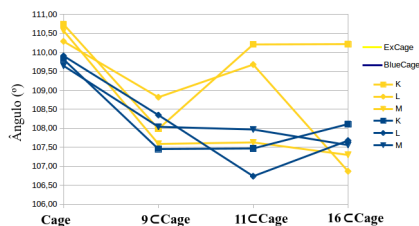
(a)



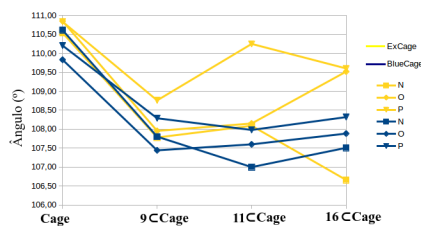
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 35: Gráficos das distâncias e ângulos internos da estrutura **28** ($ExCage^{6+}$) e **29** ($BlueCage^{6+}$); Linhas amarelas indicam **28** e linhas azuis indicam **29**; (a) Distância entre os centros dos anéis centrais (**A**) e dos anéis piridínicos (**B,C,D**); (b) Ângulos de diedro formados pelo anel central e pelas bipiridinas (superiores) (**E,F,G**); (c) Ângulos de diedro formados pelo anel central e pelas bipiridinas (inferiores) (**H,I,J**); (d) Ângulos internos formados pelo anel da bipiridina e pela lateral *p*-xililênica (superiores) (**K,L,M**); (e) Ângulos internos formados pelo anel da bipiridina e pela lateral *p*-xililênica (inferiores) (**N,O,P**).

Em amarelo, são os pontos referentes aos parâmetros geométricos observados para as estruturas de **28** e em azul os pontos referentes aos parâmetros geométricos observados para as estruturas de **29**, a palavra "Cage" se refere à estrutura da gaiola sem nenhum hóspede. Todas as distâncias estão em Angström (Å) e os ângulos em graus (°). Na Figura 35a, é possível observar que a estrutura **28** é 0,28 Å maior do que **29**, em relação ao parâmetro **A**, porém, os parâmetros **B,C,D** não diferem entre si de forma expressiva, tendo distâncias próximas à 7,50 Å. A inclusão dos HPAs gera um efeito de contração dos parâmetros **A-D** em relação às estruturas vazias, o que é válido tanto para **28** e **29**.

Quando os hóspedes **9** e **16** estão inclusos nos hospedeiros, os valores desses quatro parâmetros são de 6,50 Å até 7,00 Å, porém para o hóspede **11** os valores são maiores quando incluídos na estrutura **28** do que na estrutura **29**; o parâmetro **A** é de 7,50 Å e os parâmetros **B,C,D** são de 7,00 Å. Para a estrutura **11**⊂**29**, todos os valores dos parâmetros **A-D** ficam muito próximos entre si, assumindo o valor de 6,50 Å.

Os gráficos das Figuras 35b e 35c são correlatos entre si, principalmente para os parâmetros referentes aos compostos incluídos em **29**, demonstrando valores próximos a 5° nos ângulos de diedro das porções analisadas. Para os compostos incluídos em **28**, os parâmetros **E,F,G** são maiores do que nos compostos incluídos em **29**, formando diedros de mais de 20°.

Os ângulos internos das gaiolas moleculares vazias, medidos pelos parâmetros **K,L,M,N,O,P** são de aproximadamente 110,5°, e quando estão com algum composto incluído tem uma diminuição de aproximadamente 2°. Estes parâmetros estão correlatos aos parâmetros da figura 35a, devido ao fato que no momento em que os parâmetros **A,B,C,D** são contraídos devido à interação com algum HPA, os ângulos internos da estrutura acompanham, diminuindo. Devido ao fato que nem todos os HPAs são simétricos quanto à cavidade de **28** e **29** alguns parâmetros divergem dos outros em relação à presença do HPA.

7.1.1 $HPAs \subset ExCage^{6+}$: MPE

Os mapas de potencial eletrostático das estruturas **28** e **29** demonstra ram-se distintos entre sí, Figura 36. A estrutura de **28** tem regiões mais eletropositivas nas pontes metilênicas que unem as porções biperidínicas às laterais *p*-xililênicas. As regiões *p*-xililênicas mostraram-se regiões muito pobres em elétrons- π , como é possível observar na Figura 36e. Também é perceptível a heterogeneidade de potencial eletrostático na porção piridínica, onde a região situada no átomo de nitrogênio é mais eletropositivo do que na região oposta do mesmo anel, bem como no espaçador fenílico do centro da estrutura.

Para a molécula **29**, a substituição dos três átomos de carbono por nitrogênios nos anéis dos espaçadores fenílicos do centro da estrutura gera uma mudança estrutural e energética. Na sessão sobre as geometrias foi possível ver que a estrutura torna-se mais 'plana', devido a minimização dos ângulos de diedro, denotados pelos parâmetros geométricos **E,F,G,H,I,J**.

Na Figura 36b nota-se que a distribuição de carga se faz homogênea por toda a porção da biperidina em conjunto com o espaçador fenílico, o que inclui o átomo de nitrogênio da biperidina elo com grupamento *p*-xililênico, diferentemente do que **28** apresenta.

Os grupamentos *p*-xililênicos também demonstram-se diferentes em relação aos grupamentos presentes em **28**. Na Figura 36f nota-se um grupamento *p*-xililêno, menos eletronegativo do que o espaçador fenílico assemelhando-se em muito com o MPE da estrutura **7** (Ex^2Box^{4+}). Talvez a fenila trissubstituída de **28** não dispõe de uma quantidade de carga suficiente para dispersar pela biperidina do que a fenila disubstituída em **7** tenha. Sendo assim, a estrutura central, 1,3,5-triazina presente em **29**, garante uma maior quantidade de carga para conjugar-se com as substituições piridínicas, conferindo uma estrutura com potencial eletrostático mais homogêneo, além de aumentar a carga na porção *p*-xililênica.

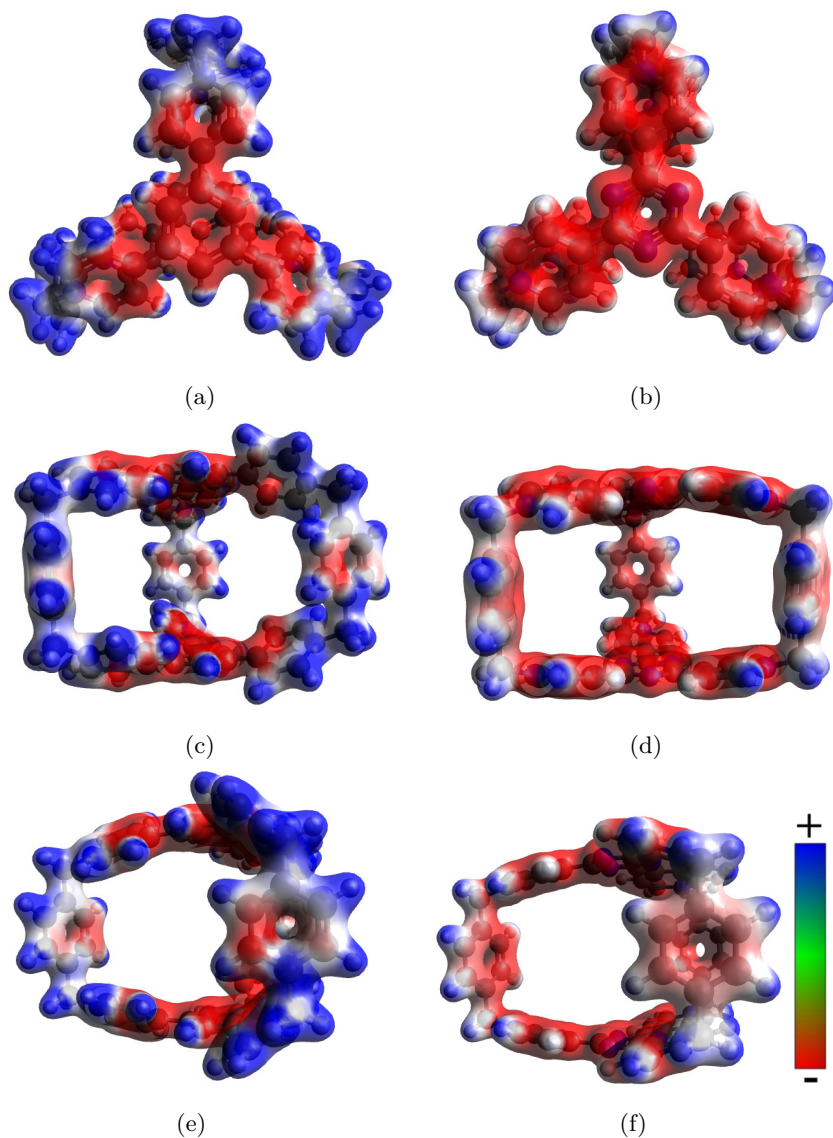


Figura 36: MPE de **28**; (a) visão superior; (c) visão frontal; (e) visão em perspectiva; e MPE de **29**; (b) visão superior; (d) visão frontal; (f) visão em perspectiva.

7.1.2 HPAs \subset ExCage⁶⁺: EDA-NOCV

A análise da decomposição da energia de interação do compostos HPAs \subset **28** e HPAs \subset **29** demonstram o mesmo perfil que os sistemas estudados nos capítulos anteriores.

O método de delimitação dos fragmentos também é semelhante ao que foi feito anteriormente, portanto, um dos fragmentos moleculares são os HPAs e o outro fragmento molecular é a estrutura da gaiola molecular (**28** e **29**).

É observado uma pequena troca de carga entre os fragmentos de aproximadamente 0,05e, similar ao que foi observado para os HPAs \subset **6** e HPAs \subset **7**. A energia de interação total entre os fragmentos, ΔE^{int} , aumenta com a quantidade de elétrons π do HPA presente na cavidade. O ΔE^{int} é maior nos compostos incluídos em **29** do que nos compostos incluídos em **28**.

A média das porcentagens das contribuições atrativas para o ΔE^{int} dos HPAs \subset **28** correspondem à 26,20% da contribuição eletrostática, 13,80% da contribuição orbital e 60% da contribuição da dispersão. Para os HPAs \subset **29**, a média das contribuições é de 27,39% da contribuição eletrostática, 14,59% da contribuição orbital e 58,02 % da contribuição dispersão.

Destaca-se a componente repulsiva ΔE^{Pauli} , portanto, desestabilizadora para o ΔE^{int} de ambos os sistemas. Há uma relação direta entre a quantidade de elétrons π no HPA incluído na estrutura do hospedeiro e o aumento da repulsão de Pauli, sendo esse efeito mais pronunciado nos HPAs \subset **29** devido à menor distância entre as porções piridínicas e os HPAs (parâmetros **A,B,C,D**). Porém a desestabilização amplificada na estrutura **29** é suprimida por um aumento das contribuições atrativas (eletrostática, orbital e de dispersão) fazendo com que os valores de ΔE^{int} permaneçam maiores do que em **28**.

Tabela 4: EDA-NOCV do compostos HPA_sC₂₈ e HPA_sC₂₉.

	9C ₂₈	11C ₂₈	16C ₂₈	9C ₂₉	11C ₂₉	16C ₂₉
ΔE^{int}	-49,4	-54,2	-70,2	-53,1	-61,3	-72,4
ΔE^{Pauli}	46,9	50,5	69,4	49,8	64,0	72,3
ΔE^{elst}	-24,4	-27,1	-38,2	-27,9	-33,8	-40,6
	(25,35%)	(25,89%)	(27,34%)	(27,13%)	(26,97%)	(28,06%)
$\Delta E^{\text{orb}}_{\text{tot}}$	-13,2	-14,7	-19,0	-14,3	-19,3	-20,8
	(13,75%)	(14,03%)	(13,62%)	(13,95%)	(15,44%)	(14,37%)
ΔE^{orb}_1	-1,6	-1,7	-2,1	-1,8	-2,8	-2,5
ΔE^{disp}	-58,6	-62,9	-82,5	-60,6	-72,2	-83,3
	(60,90%)	(60,07%)	(59,04%)	(58,92%)	(57,59%)	(57,56%)
${}^a \Delta E^{\text{str}}_1$	10,88	7,68	14,16	7,54	9,79	7,92
${}^a \Delta E^{\text{str}}_2$	0,30	0,98	0,33	0,15	0,13	0,13
ΔE^{prep}	11,19	8,66	14,49	7,69	9,92	8,05
${}^b q_1$	5,96	5,96	5,95	5,96	5,92	5,93
${}^b q_2$	0,04	0,04	0,05	0,04	0,08	0,07

Valores em kcal·mol⁻¹ ${}^a \Delta E^{\text{str}}_1$ e ΔE^{str}_2 denota a energia de tensão entre (28/29) e (9-16), respectivamente. ${}^b q_1$ and q_2 denotam as cargas de Hirshfeld de (28/29) e (9-16), respectivamente.

Há um incremento de aproximadamente $-5,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ no valor de ΔE^{int} do composto **11C28** em relação ao composto **9C28**, de maneira análoga à relação entre o ΔE^{int} com a quantidade de elétrons π dos sistemas *HPAs*⊂**7**. Tal incremento se dá pelo aumento de todas as componentes atrativas de **11C28** em relação à **9C28**. O ΔE^{elst} aumenta $-2,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, o ΔE^{orb} e o ΔE^{disp} aumentam $-1,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $-4,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente, em relação às componentes de **9C28**. O aumento da dispersão é o mais representativo, demonstrando-se o mais sensível para interação, caracterizando uma interação do tipo empilhamento π - π entre o HPA e a gaiola molecular.

Comparativamente, o composto **16C28** apresenta um incremento no valor de ΔE^{int} ($-16,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) em relação à **11C28** superior ao incremento da energia de interação observado na comparação de **11C28** com **9C28**. A estrutura **16C28** além de ter 1 par de elétrons π a mais do que **11C28**, tem uma estrutura triangular, que maximiza a interação com as laterais deficientes em elétrons π das unidades *p*-xililênicas, fazendo com que haja uma maximização do valor de ΔE^{int} ponderado principalmente pelo aumento da contribuição eletrostática. Comparativamente o valor de ΔE^{elst} de **16C28** aumenta $-11,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, o ΔE^{orb} e o ΔE^{disp} aumentam $-4,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $-20,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente, em relação às componentes de **11C28**.

Fazendo o comparativo aos pares, entre os compostos **9C29** e **11C29**, há um acréscimo de $-8,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ no valor ΔE^{int} , o que é maior do que foi observado no mesmo par quando incluídos em **28**. Esse acréscimo é devido à uma pequena parte pela componente eletrostática (ΔE^{elst}), que aumenta $-5,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, enquanto que as componentes ΔE^{orb} e ΔE^{disp} aumentam $-5,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $-11,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente.

O aumento do valor de ΔE^{int} entre o par **11C29** e **16C29** é menor ($-11,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) do que é observado entre **11C28** e **16C28**. Sendo essa diferença composta pela componente eletrostática (ΔE^{elst}) em $-6,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e em $-1,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $-11,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ pelas componentes

orbital e de dispersão, respectivamente.

7.2 Ânion \subset BlueCage

É reportado por Stoddart [117] a competição entre o pireno (**11**) e o contra íon PF_6^- , o qual é presente em solução em uma relação estequiométrica de 6:1 quanto à estrutura **29**. A estrutura cristalográfica, Figura 41, demonstra que o ânion PF_6^- interage com as unidades 1,3,5 triazínicas de **29**, e em pequena parte com a unidade bipyridínica.

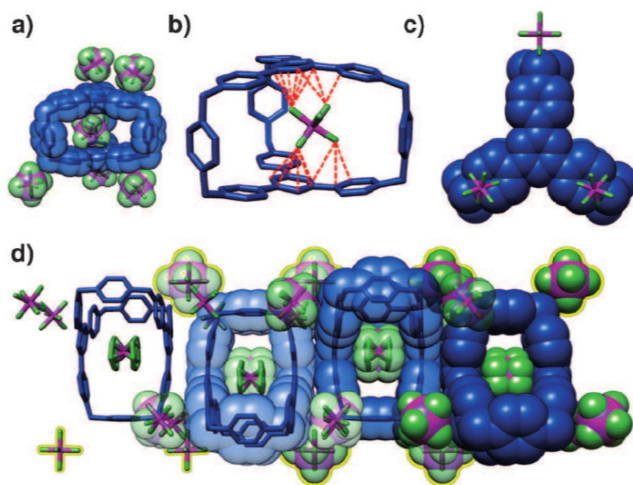


Figura 37: Representações da estrutura $\text{PF}_6^- \subset \mathbf{29}$ obtidas a partir de dados cristalográficos; (a) Representação demonstrando a superfície de van der Waals; (b) Representação em tubo com o detalhe do modo de interação do PF_6^- dentro da estrutura **29**; (c) Representação demonstrando sítios de interação dos contra-íons da região exterior à estrutura **29**; (d) Representação da estrutura de empacotamento do cristal de $\text{PF}_6^- \subset \mathbf{29} \cdot 6\text{PF}_6^-$. Reproduzido com permissão a partir de HAFEZI, N.; et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* v. 54, p. 456-461, 2015. Copyright(2015) - Anexo A

Como é possível observar, a estrutura de **29** tem a habilidade de interagir de forma não covalente com o ânion PF_6^- , portanto, um possível hospedeiro para ânions. Para verificar a interação do PF_6^- com a estrutura de **29** foi feita a otimização geométrica com o **29**, bem como com a estrutura neutra de **29**, portanto, incluindo na estrutura 6 PF_6^- , Figura 38.

Os parâmetros geométricos usados anteriormente (**A-P**) também foram usados para analisar as mudanças na conformação geométrica de **29**. Comparando as estruturas, a estrutura sem contra íons tem o parâmetro **A** 0,15 Å maior do que a estrutura de $\text{PF}_6^- \subset \mathbf{29} \cdot 6\text{PF}_6^-$, paralelamente, a estrutura $\text{PF}_6^- \subset \mathbf{29}$ também apresenta os parâmetros **B,C,D** maiores, sendo 0,13; 0,32; 0,17; respectivamente. A estrutura de $\text{PF}_6^- \subset \mathbf{29}$ é mais plana, por apresentar menores ângulos de diedro do que $\text{PF}_6^- \subset \mathbf{29} \cdot 6\text{PF}_6^-$.

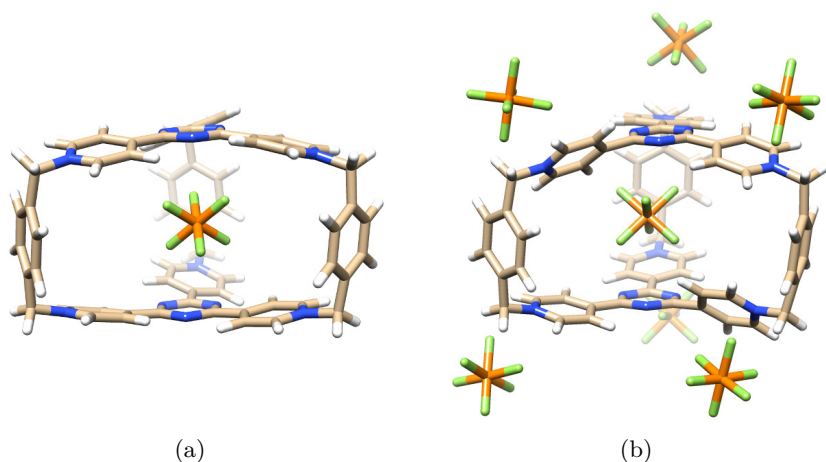


Figura 38: Geometrias otimizadas dos compostos $\text{PF}_6^- \subset \mathbf{29}$ (a) e $\text{PF}_6^- \subset \mathbf{29} \cdot 6\text{PF}_6^-$ (b)

7.2.1 Ânion \subset BlueCage: Geometrias

Para testar a habilidade da estrutura **29** em interagir com ânions, foi analisada a estrutura de **29** em relação à presença de moléculas que diferem do PF_6^- em relação à topologia, como o ânion BF_4^- que tem uma

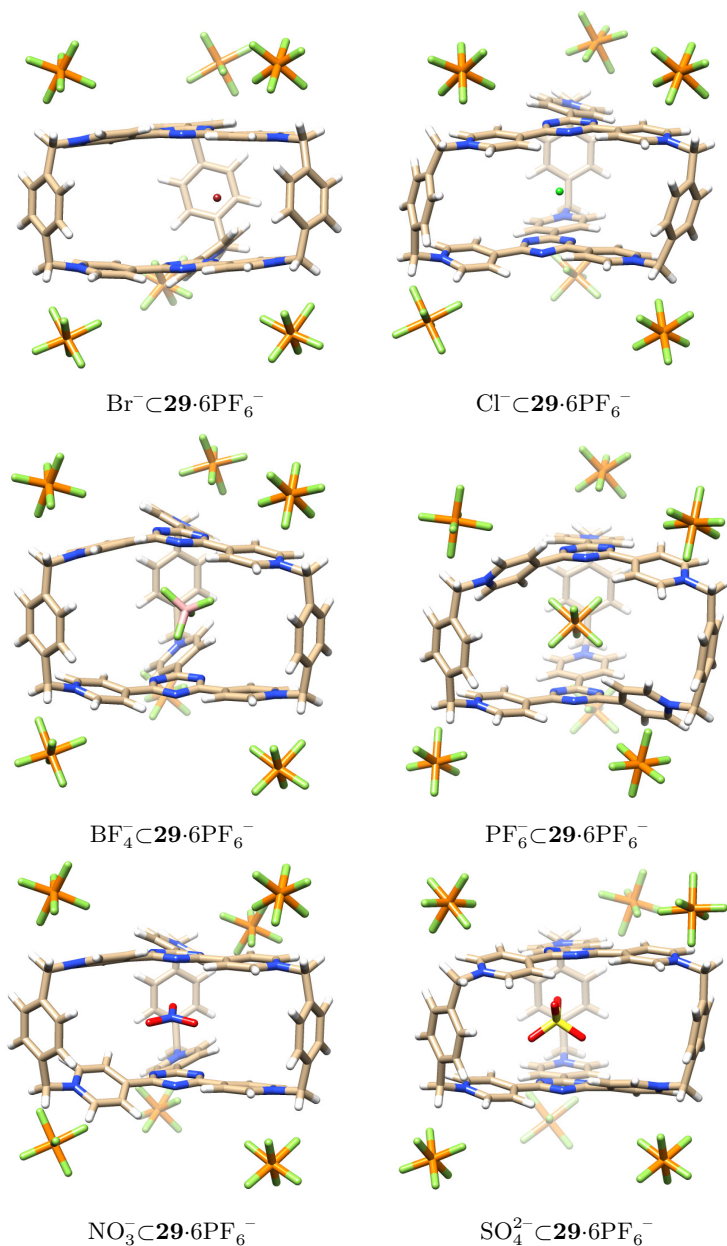
estrutura tetraédrica, o ânion NO_3^- que tem uma conformação trigonal planar, assim como os halogênios Cl^- e Br^- que diferem entre si pelo volume atômico e eletronegatividade.

Os ânions com carga maior do que -1 também foram testados, como o ânion SO_4^{2-} e o ânion PO_4^{3-} , este último, devido a alta diferença de carga com hospedeiro (-3) ligou-se de forma covalente com o nitrogênio triazínico de **29**, e por isso foi suprimido das futuras discussões. Todas as geometrias destes compostos estão demonstradas na Figura 39 e a análise dos parâmetros geométricos (**A-P**) está apresentada na Figura 40.

Os ânions Br^- e Cl^- são os que apresentam menores valores dos parâmetros **A,B,C,D**, juntamente com o ânion NO_3^- . A maior eletronegatividade de Cl^- possivelmente é responsável pela valor de 6,35 Å do parâmetro **A** em relação ao Br^- que tem 6,55 Å de distância no mesmo parâmetro. Os parâmetros **B,C,D** seguem a mesma tendência, demonstrando-se $\approx 0,20$ Å menores quando o Cl^- está inserido na cavidade em relação Br^- .

Os parâmetros **E,F,G,H,I,J**, que representam os ângulos de diedro de diversas porções moleculares, apresentam-se no geral menores do que 15° nas estruturas contendo Br^- e Cl^- , demonstrando uma conformação mais achatada da estrutura **29**.

Os valores dos parâmetros **K,L,M,N,O,P** para a estrutura com Br^- variam de $106,5^\circ$ até $108,5^\circ$, enquanto que para o Cl^- variam de 105° até $109,5^\circ$, gerando uma estrutura torta.

Figura 39: Geometrias otimizadas dos ânions $\subset 29 \cdot 6\text{PF}_6^-$.

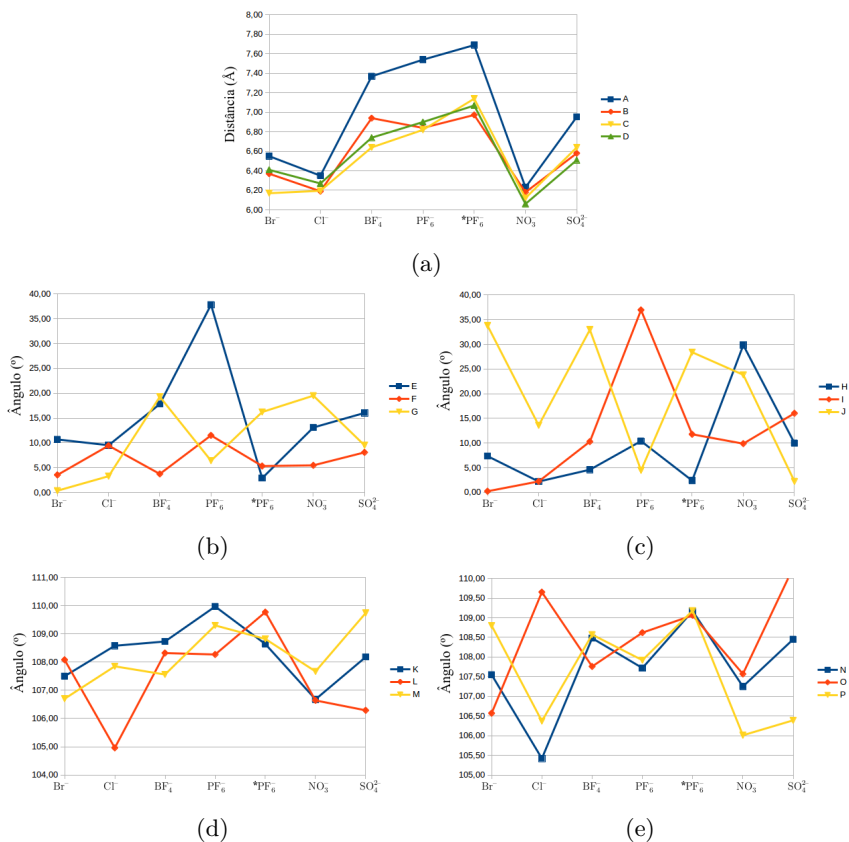


Figura 40: Gráficos das distâncias e ângulos internos das estruturas ânions $\subset 29\cdot 6PF_6^-$; (a) Distância entre os centroides dos anéis centrais (A) e dos anéis piridínicos (B,C,D); (b) Ângulos de diedro formados pelo anel central e pelas bipiridinas (superiores) (E,F,G); (c) Ângulos de diedro formados pelo anel central e pelas bipiridinas (inferiores) (H,I,J); (d) Ângulos internos formados pelo anel da bipiridina e pela lateral *p*-xililênica (superiores) (K,L,M); (e) Ângulos internos formados pelo anel da bipiridina e pela lateral *p*-xililênica (inferiores) (N,O,P).

O ânion PF_6^- ocupa um volume um pouco maior do que o ânion

BF_4^- , por isso, o parâmetro **A** é 0,17 Å maior em relação à presença do PF_6^- do que do BF_4^- , bem como os valores **C,D** são $\approx 0,20$ Å maiores no PF_6^- do que do BF_4^- . A topologia do PF_6^- faz com que sua interação resulte em uma maior distorção de **29**, o que é evidenciado pelo ângulos de diedro referentes aos parâmetros **E,F,G,H,I,J**, porém essa distorção não se reflete na angulação medida pelos parâmetros **K,L,M,N,O,P** variando $\approx 1^\circ$ em relação ao BF_4^- .

O grupamento NO_3^- apresenta valores dos parâmetros **A,B,C,D** muito próximos entre si, e também levemente inferiores aos do grupamento Cl^- , tendo valores próximos à 6,20 Å. Alguns dos anéis piridínicos apresentam-se distorcidos, mas na média, quando o NO_3^- está na cavidade de **29**, os valores dos parâmetros **E,F,G,H,I,J** ficam inferiores à 25° , assim como os valores de **K,L,M,N,O,P** $\approx 1^\circ$.

O grupamento SO_4^{2-} por apresentar uma conformação geométrica similar ao BF_4^- , apresenta o mesmo perfil quanto aos parâmetros **A,B,C,D**, porém, por ser um ânion com maior carga, demonstra uma maior interação por **29**, apresentando 7,00 Å para o parâmetro **A**, e 6,60 Å para os parâmetros para **B,C,D**. Os ângulos de diedro permanecem inferiores à 15° para os parâmetros **E,F,G,H,I,J**, mantendo a estrutura compacta.

7.2.2 Ânion \subset BlueCage: EDA-NOCV

A análise da interação entre HPAs e **29-6PF $_6^-$** , Tabela 5, mostra que a interação dos ânions é mediada entre 60% a 70% pela interação eletrostática, entre 20% a 30% pela interação orbital e aproximadamente 10% pela interação de dispersão. Há uma pequena transferência de carga entre ânion e **29** que pode -0,07e a até -0,61e.

A diferença entre à interação Br^- e Cl^- por **29** não é expressiva, demonstrando $-1,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ de diferença entre o ΔE^{int} de ambos. A interação total é composta majoritariamente pela contribuição eletrostática ($\approx 65\%$), e minoritariamente pelas contribuições orbital ($\approx 25\%$) e de dispersão ($\approx 10\%$). O ânion BF_4^- tem o ΔE^{int} composto também de forma

majoritariamente pela contribuição eletrostática ($\approx 71\%$), e uma menor interação orbital e de dispersão, $\approx 18\%$ e $\approx 10\%$.

O ânion PF_6^- tem o ΔE^{int} composto em uma maior quantidade pela dispersão do que os ânions Br^- e Cl^- , respectivo à 16,70%, em detrimento da componente orbital (16,83%) enquanto que à contribuição eletrostática permanece similar aos ânions anteriores (66,50%). O mesmo padrão de contribuição para a composição do ΔE^{int} é observado para o ânion NO_3^- exceto pela contribuição dispersiva, 12,24%, devido à geometria trigonal planar do ânion NO_3^- em relação ao PF_6^- .

O ânion SO_4^{2-} é o que demonstrou o maior ΔE^{int} , $-238,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Devido a carga 2-, esse ânion apresentou a maior transferência de carga, $-0,61e$, o que se relaciona também com um expressivo valor de $\Delta E_{\text{tot}}^{\text{orb}}$, correspondendo à 33,62% da contribuição para o ΔE^{int} . Em detrimento disso, as contribuições eletrostática e de dispersão apresentam-se um pouco menores, 60% e 6,41%, respectivamente.

Tabela 5: EDA-NOCV dos ânions **29**.

	Br ⁻ C 29	Cl ⁻ C 29	BF ₄ ⁻ C 29	PF ₆ ⁻ C 29	NO ₃ ⁻ C 29	SO ₄ ²⁻ C 29
ΔE^{int}	-94,4	-95,4	-84,4	-82,6	-89,2	-238,1
ΔE^{Pauli}	32,4	29,3	20,8	30,8	22,1	85,6
ΔE^{elst}	-85,4	-81,6	-75,2	-75,4	-73,9	-194,1
$\Delta E_{\text{tot}}^{\text{orb}}$	(67,34%)	(65,42%)	(71,45%)	(66,48%)	(66,37%)	(59,97%)
	-29,6	-33,8	-19,2	-19,1	-23,8	-108,8
	(23,35%)	(27,08%)	(18,25%)	(16,83%)	(21,39%)	(33,62%)
ΔE_1^{orb}	-10,2	-11,2	-1,4	-1,2	-3,0	-24,8
ΔE_2^{orb}	-3,8	-4,2	-1,1	-1,3	-3,2	-19,7
$\Delta E_{\text{res}}^{\text{orb}}$	-12,8	-13,9	-14,9	-14,6	-15,6	-52,2
ΔE^{disp}	-11,8	-9,3	-10,8	-18,9	-13,6	-20,7
	(9,30%)	(7,50%)	(10,30%)	(16,70%)	(12,24%)	(6,41%)
^b q ₁	-0,20	-0,23	-0,07	-0,08	-0,15	-0,61
^b q ₂	-0,80	-0,77	-0,93	-0,92	-0,85	-1,38

Valores em kcal·mol⁻¹

^bq₁ and q₂ denotam as cargas de Hirshfeld de (**29**) e (ânions), respectivamente.

* Os ânions 6PF₆⁻ foram abstraídos da notação.

7.3 Predição de gaiolas moleculares para ânions

Devido à interação observada na estrutura $\text{PF}_6^- \subset \mathbf{29}$, onde o ânion interage com as unidades triazínicas de **29**, foram desenhadas estruturas inspiradas em **29** e em algumas estruturas mostradas na introdução desta tese, levando em consideração a presença das unidade triazínicas, como as três estruturas, **32**, **33** e **34**, demonstradas na Figura 41. Devido a ausência das subunidades piridínicas que conferiam a carga de **29**, as estruturas desenhadas não apresentam carga.

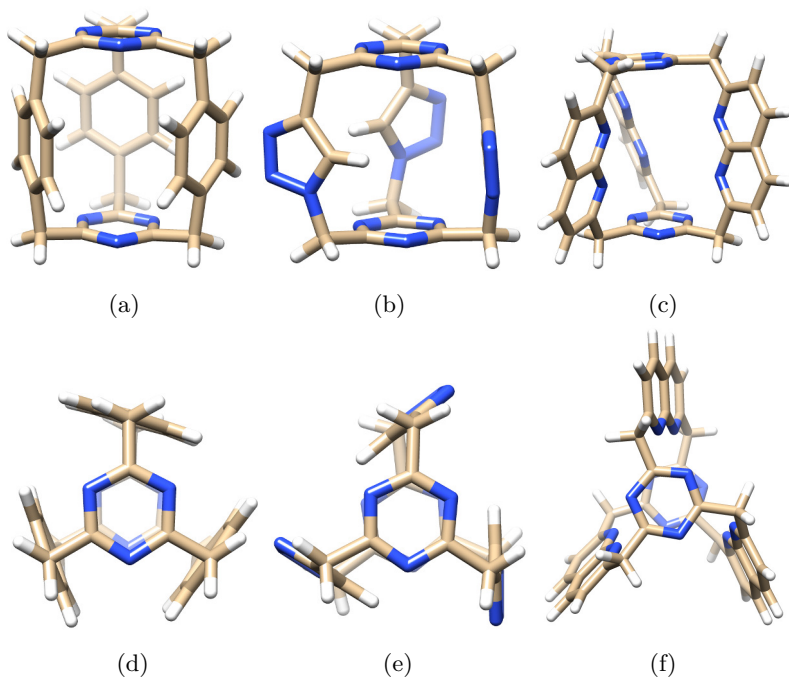


Figura 41: Estruturas moleculares preditas; visão frontal de (a) **32**; (b) **33**; (c) **34**; visão superior de (d) **32**; (e) **33**; (f) **34**.

As geometrias foram otimizadas no vácuo, seguindo o mesmo método empregado para os ânions $\subset \mathbf{29}$. As estruturas otimizadas demonstram-

se rígidas, tendo uma distância de 6,31 Å entre os anéis triazínicos e angulação entre as triazinas e as laterais igual 105,7° para a estrutura **32**.

A estrutura **33** tem 5,37 Å de distância entre os anéis triazínicos e angulação entre as triazinas e as laterais igual 107,2°. Enquanto que a estrutura **34** tem 7,37 Å de distância entre os anéis triazínicos e angulação entre as triazinas e as laterais igual 110,8°.

A espontaneidade destas estruturas em incluir um ânion PF_6^- foi avaliada pelo ΔG° de inclusão entre as estruturas e o PF_6^- . Infelizmente, a inclusão do PF_6^- nas estruturas **32**, **33** e **34** não se demonstrou termodinamicamente espontânea. Os valores de ΔG° da interação de $\text{PF}_6^- \subset \mathbf{32}$, $\text{PF}_6^- \subset \mathbf{33}$ e $\text{PF}_6^- \subset \mathbf{34}$ são 130,5 kcal·mol $^{-1}$, 198,9 kcal·mol $^{-1}$ e 32,1 kcal·mol $^{-1}$, respectivamente. Possivelmente esses valores estão associados ao impedimento estérico das gaiolas, que não possibilita o acesso dos ânions no interior da gaiola molecular.

Sendo assim, foi verificada a interação dos outros ânions, Figura 42, na estrutura de **34**, por esta se demonstrar o mais próxima de possuir valores negativos de ΔG° de inclusão. Termodinamicamente observou-se que os ânions Br^- , Cl^- e SO_4^{2-} possuem valores de ΔG° de interação igual a -19,3 kcal·mol $^{-1}$, -18,0 kcal·mol $^{-1}$ e -27,0 kcal·mol $^{-1}$, respectivamente, corroborando em parte com a hipótese de que os ânions com menor volume conseguem acessar o interior da cavidade de **34**. Os ânions BF_4^- e NO_3^- apresentaram valores positivos de ΔG° de interação, igual a 13,8 kcal·mol $^{-1}$ e 8,6 kcal·mol $^{-1}$, respectivamente.

A geometria da estrutura **34** modifica-se pouco na presença dos ânions, na média os valores da distância entre as unidades triazínicas é de valores entre 7,30 Å e 7,40 Å, exceto para o ânion sulfato (SO_4^{2-}), onde esse valor é de 7,20 Å.

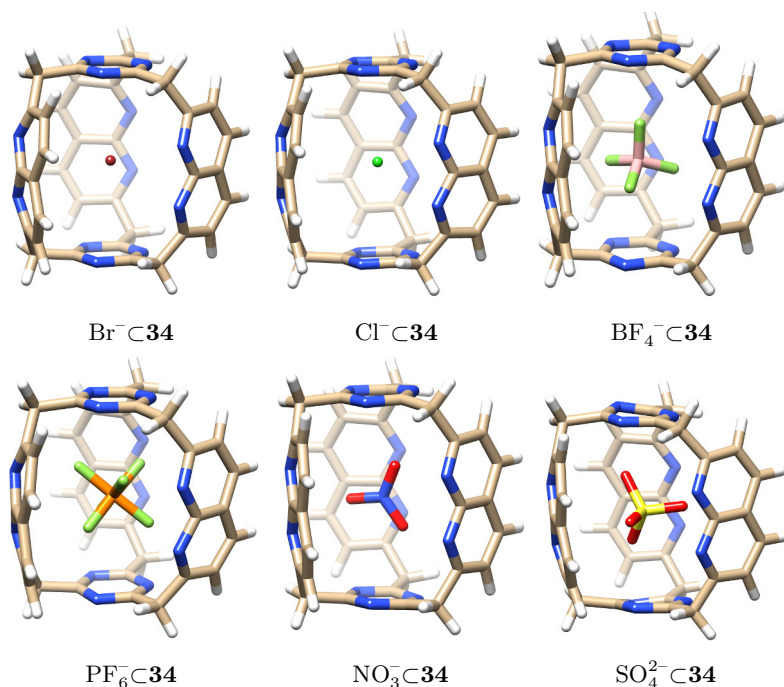


Figura 42: Geometrias otimizadas dos ânions $\subset \mathbf{34}$.

A EDA-NOCV dos ânions $\subset \mathbf{34}$, Tabela 6, mostra que os ânions interagem de uma forma muito fraca no interior da cavidade de $\mathbf{34}$, exceto o ânion SO_4^{2-} ! É possível perceber que o $\text{SO}_4^{2-} \subset \mathbf{34}$ tem um expressivo valor de ΔE^{int} , $-56,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ em relação aos outros ânions, que não apresentam valores de ΔE^{int} superiores à $-9,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Possivelmente a estrutura de $\mathbf{34}$ é seletiva ao ânion SO_4^{2-} . O valor de ΔG° de interação para a estrutura $\text{SO}_4^{2-} \subset \mathbf{34}$ também já havia indicado que essa seria a interação com maior magnitude de todos os ânions analisados.

Observa-se uma forte contribuição da dispersão no valor de ΔE^{int} para as interações dos ânions com $\mathbf{34}$, sendo porcentualmente superiores à 35%, exceto para o ânion SO_4^{2-} , o qual tem 23,16% de contribuição da energia de dispersão para o ΔE^{int} devido ao aumento das contribuições

eletrostática e orbital.

O Cl⁻ apresenta valor positivo para o ΔE^{elst} , 4,7 kcal·mol⁻¹, indicando um caráter repulsivo entre este ânion e o interior da cavidade. A interação nesse sistema da-se majoritariamente pelo $\Delta E_{\text{tot}}^{\text{orb}}$, que está associado à polarização entre ânion e gaiola, haja vista, que a decomposição deste termo mostra valores pequenos de contribuições de fluxo de carga entre ambos.

O anion PF₆⁻ tem apresenta o valor de ΔE^{int} positivo, 4,9 kcal·mol⁻¹, demonstrando a interação repulsiva entre este e a estrutura de **34**. Os ânions BF₄⁻ e NO₃⁻ demonstram uma interação fraca por **34**, sendo que o NO₃⁻ possui mais do que o dobro do valor do ΔE^{int} do que o BF₄⁻, -9,9 kcal·mol⁻¹ e -4,1 kcal·mol⁻¹, respectivamente.

Majoritariamente a contribuição para o ΔE^{int} nesses dois ânions, se divide entre as componentes de dispersão e orbital, sendo o orbital relacionado à efeitos de polarização. A contribuição eletrostática corresponde à somente 10%-16% da composição do valor de ΔE^{int} .

Tabela 6: EDA-NOCV dos ânions **34**.

	Br ⁻ 34	Cl ⁻ 34	BF ₄ ⁻ 34	PF ₆ ⁻ 34	NO ₃ ⁻ 34	SO ₄ ²⁻ 34
ΔE^{int}	-9,4	-9,1	-4,1	4,9	-9,9	-56,3
ΔE^{Pauli}	33,7	24,1	43,3	99,3	44,8	90,2
ΔE^{elst}	-3,0	4,7	-4,8	-33,7	-8,9	-26,1
	(7,07%)	(-14,28%)	(10,04%)	(35,74%)	(16,20%)	(17,82%)
$\Delta E^{\text{orb}}_{\text{tot}}$	-22,4	-24,9	-22,4	-26,4	-26,7	-86,4
	(52,02%)	(74,91%)	(47,30%)	(27,98%)	(48,83%)	(59,01%)
ΔE^{orb}_1	-3,4	-3,7	-1,3	-1,6	-3,0	-11,7
ΔE^{orb}_2	-2,5	-2,9	-1,1	-1,5	-2,3	-10,2
ΔE^{orb}_3	-2,1	-2,8	-1,1	-1,1	-1,3	-5,3
$\Delta E^{\text{orb}}_{\text{res}}$	-14,2	-14,6	-17,7	-20,9	-19,2	-55,7
ΔE^{disp}	-17,6	-13,1	-20,2	-34,2	-19,1	-33,9
	(40,91%)	(39,37%)	(42,66%)	(36,28%)	(34,97%)	(23,16%)
${}^b q_1$	-0,08	-0,12	-0,09	-0,13	-0,14	-0,40
${}^b q_2$	-0,92	-0,88	-0,91	-0,87	-0,86	-1,60

Valores em kcal·mol⁻¹ ${}^b q_1$ and q_2 denotam as cargas de Hirshfeld de (**34**) e (ânions), respectivamente.

Conclusões

Conclui-se que os sistemas estudados nesse capítulo, HPAs \subset **28** e HPAs \subset **29** interagem de forma majoritariamente pelo empilhamento π - π , sendo que essa interação corresponde por aproximadamente 60% do valor de ΔE^{int} , sendo que o restante correspondente a aproximadamente 25% e 15% é referente às contribuições eletrostática e de interação orbital.

Ambas estruturas, **28** e **29** são flexíveis, acomodando o hóspede molecular devido à interação atrativa entre as nuvens π . A estrutura **29** é um pouco mais rígida devido à interação $\text{CH}\cdots\text{N}$ das unidades piridínicas com a unidade 1,3,5 triazínicas.

A estrutura **29** demonstra-se efetiva para a interação com os seis ânions estudados aqui (Br^- , Cl^- , BF_4^- , PF_6^- , NO_3^- e SO_4^{2-}), sendo que a contribuição eletrostática corresponde a mais de 60% do valor de ΔE^{int} , e as contribuições orbital e dispersiva correspondente à 25% até 30% e 15% até 10%.

Por fim, foram propostas algumas estruturas hábeis em interagir com ânions, a estrutura **34** foi a única que demonstrou-se termodinamicamente viável em interagir com os ânions analisados. A análise de EDA-NOCV mostrou que essa estrutura interage mais fortemente com o ânion SO_4^{2-} , e de forma muito fraca com os demais, e no caso do PF_6^- a interação é repulsiva. Sendo assim, a estrutura de **34** demonstra-se ser um dispositivo hábil em interagir de forma seletiva com o SO_4^{2-} .

8 Considerações Finais

As interações hóspede-hospedeiro analisadas nesta tese foram caracterizadas à luz da química teórica. Foi comprovado que essa interação é do tipo física, ocorrendo majoritariamente pelo empilhamento das nuvens π dos fragmentos moleculares, destoando do que era reportado na literatura. Tal assertiva é válida tanto para hóspedes ricos em elétrons π quanto para hóspedes pobres em elétrons π .

Foi possível também caracterizar a interação do tipo ânion- π entre o ânion PF_6^- e o BlueCage $^{6+}$, a qual serviu de inspiração para o desenvolvimento de uma gaiola molecular que apresenta uma interação fraca por diversos ânions, porém demonstrou forte interação pelo ânion sulfato (SO_4^{2-}), indicando possivelmente uma alta seletividade para este ânion.

Para definir se a alta interação corresponde com alta seletividade na gaiola molecular proposta com o ânion SO_4^{2-} , é necessário ainda alguns cálculos que resolvam a dinâmica molecular deste sistema, considerando a solvatação do meio, bem como a evolução temporal. E também, como perspectiva futura, a síntese desta estrutura e a avaliação da afinidade dos ânions pela mesma.

Referências

- 1 PEDERSEN, C. J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 89, n. 10, p. 2495–2496, 1967.
- 2 PEDERSEN, C. J. Crystalline Salt Complexes of Macrocyclic Polyethers. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 92, n. 2, p. 386–391, 1970.
- 3 PEDERSEN, C. J. New Macrocyclic Polyethers. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 92, n. 2, p. 391–394, 1970.
- 4 CRAM, D. J. *Nobel Lecture: The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes*. 1987. Nobel Media AB 2014. Web.
- 5 CRAM, D. J.; CRAM, J. M. Host-Guest Chemistry: Complexes between organic compounds simulate the substrate selectivity of enzymes. *Science*, v. 183, n. 4127, p. 803–809, 1974.
- 6 CRAM, D. J. Cavitands: Organic Hosts with Enforced Cavities. *Science*, v. 219, n. 4589, p. 1177–1183, 1983.
- 7 LEHN, J.-M. Design of organic complexing agents Strategies towards properties. In: *Alkali Met. Complexes with Org. Ligands*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 1973, (Structure and Bonding, v. 16). p. 1–69. ISBN 978-3-540-06423-7.
- 8 LEHN, J. M. Cryptates: the chemistry of macropolycyclic inclusion complexes. *Acc. Chem. Res.*, v. 11, n. 2, p. 49–57, 1978.
- 9 LEHN, J.-M. Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). *Angew. Chemie Int. Ed. Eng.*, Hüthig and Wepf Verlag, v. 27, n. 1, p. 89–112, 1988.
- 10 FISCHER, E. Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, WILEY-VCH Verlag, v. 27, n. 3, p. 2985–2993, 1894.
- 11 ALSTON, D. R. et al. Second Sphere Coordination Adducts of Phosphane-Transition Metal Complexes with β -Cyclodextrin and its

Methylated Derivative. *Angew. Chemie Int. Ed. Eng.*, Hüthig and Wepf Verlag, v. 27, n. 9, p. 1184–1185, 1988.

12 ALSTON, D. R. et al. Second-sphere co-ordination of carboplatin and rhodium complexes by cyclodextrins (cyclomalto-oligosaccharides). *Carbohydr. Res.*, v. 192, n. 0, p. 259–281, 1989.

13 HARADA, A.; LI, J.; KAMACHI, M. SThe molecular necklace: a rotaxane containing many threaded [α]-cyclodextrins. *Nature*, v. 356, n. 6357, p. 325–327, 1992.

14 FREEMAN, W. A.; MOCK, W. L.; SHIH, N. Y. Cucurbituril. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 103, n. 24, p. 7367–7368, 1981.

15 MOCK, W. L.; SHIH, N. Y. Dynamics of molecular recognition involving cucurbituril. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 111, n. 7, p. 2697–2699, 1989.

16 KIM, J. et al. New Cucurbituril Homologues: Syntheses, Isolation, Characterization, and X-ray Crystal Structures of Cucurbit[n]uril (n = 5, 7, and 8). *J. Am. Chem. Soc.*, v. 122, n. 3, p. 540–541, 2000.

17 GUTSCHE, C. D. et al. Calixarenes. 4. The synthesis, characterization, and properties of the calixarenes from p-tert-butylphenol. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 103, n. 13, p. 3782–3792, 1981.

18 GUTSCHE, C. D. Calixarenes. *Acc. Chem. Res.*, v. 16, n. 5, p. 161–170, 1983.

19 SHINKAI, S. Calixarenes - the third generation of supramolecules. *Tetrahedron*, v. 49, n. 40, p. 8933–8968, 1993.

20 OGOSHI, T. et al. para-Bridged Symmetrical Pillar[5]arenes: Their Lewis Acid Catalyzed Synthesis and Host–Guest Property. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 130, n. 15, p. 5022–5023, 2008.

21 CAO, D. et al. A Facile and Efficient Preparation of Pillararenes and a Pillarquinone. *Angew. Chemie Int. Ed.*, WILEY-VCH Verlag, v. 48, n. 51, p. 9721–9723, 2009.

22 SESSLER, J. L.; SEIDEL, D. Synthetic Expanded Porphyrin Chemistry. *Angew. Chemie Int. Ed.*, WILEY-VCH Verlag, v. 42, n. 42, p. 5134–5175, 2003.

- 23 SAITO, S.; OSUKA, A. Expanded Porphyrins: Intriguing Structures, Electronic Properties, and Reactivities. *Angew. Chemie Int. Ed.*, WILEY-VCH Verlag, v. 50, n. 19, p. 4342–4373, 2011.
- 24 DIEDERICH, F.; DICK, K. Inclusion Complexes between a Macrocyclic Host Molecule and Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Solution. *Angew. Chemie Int. Ed. English*, Hüthig and Wepf Verlag, v. 22, n. 9, p. 715–716, 1983.
- 25 POH, B.-L.; KOAY, L.-S. Complexation of aromatic hydrocarbons with cyclotetrachromotropyrene in aqueous solution. *Tetrahedron Lett.*, v. 31, n. 13, p. 1911–1914, 1990.
- 26 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.
- 27 VöGTLE, F.; NEUMANN, P. Zur nomenklatur der phane—II. *Tetrahedron*, v. 26, n. 24, p. 5847–5873, 1970.
- 28 STEED, J. W.; GALE, P. A. Design of organic complexing agents Strategies towards properties. In: *Supramol. Chem. From Mol. to Nanomater.* [S.l.]: Wiley, 2012. v. 8, p. 4014. ISBN 978-0-470-74640-0.
- 29 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.
- 30 MASUHARA, H. et al. The fluorescent state of cyano-substituted layered cyclophanes. *J. Phys. Chem.*, v. 81, n. 9, p. 879–883, 1977.
- 31 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.
- 32 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.
- 33 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.

- 34 KEMP, D. S. 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.
- 35 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.
- 36 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.
- 37 ODELL, B. et al. Cyclobis(paraquat-p-phenylene). a tetracationic multipurpose receptor. *Angew. Chem. Int. Ed.*, Hüthig and Wepf Verlag, v. 27, n. 11, p. 1547–1550, 1988.
- 38 JURÍČEK, M. et al. Induced-fit catalysis of corannulene bowl-to-bowl inversion. *Nat. Chem*, WILEY-VCH Verlag, v. 6, n. 3, p. 222–228, 2014.
- 39 YOUNG, R. M. et al. Ultrafast conformational dynamics of electron transfer in ExBox⁴⁺⊂perylene. *J. Phys. Chem. A*, v. 117, n. 47, p. 12438–12448, 2013.
- 40 FORGAN, R. S.; SAUVAGE, J.-P.; STODDART, J. F. Chemical topology: Complex molecular knots, links, and entanglements. *Chem. Rev.*, American Chemical Society (ACS), v. 111, n. 9, p. 5434–5464, 2011.
- 41 MEYER, C. D. et al. The dynamic chemistry of molecular borromean rings and solomon knots. *Chem. Eur. J*, Wiley-Blackwell, v. 16, n. 42, p. 12570–12581, 2010.
- 42 AMABILINO, D. B. et al. Olympiadane. *Angew. Chem. Int. Ed.*, Wiley-Blackwell, v. 33, n. 12, p. 1286–1290, 1994.
- 43 BROUGH, B. et al. Evaluation of synthetic linear motor-molecule actuation energetics. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 103, n. 23, p. 8583–8588, 2006.
- 44 BARNES, J. C. et al. Mechanically induced intramolecular electron transfer in a mixed-valence molecular shuttle. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 109, n. 29, p. 11546–11551, 2012.

- 45 ANELLI, P. L.; SPENCER, N.; STODDART, J. F. A molecular shuttle. *J. Am. Chem. Soc.*, American Chemical Society (ACS), v. 113, n. 13, p. 5131–5133, 1991.
- 46 BERSCHIED, R.; NIEGER, M.; VÖGTLE, F. Orientational selectivity for the inclusion of acetonitrile in tailor-made macrobicyclic host molecules. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, Royal Society of Chemistry (RSC), n. 19, p. 1364–1366, 1991.
- 47 BALLARDINI, R. et al. The synthesis and spectroscopic properties of macrocyclic polyethers containing two different aromatic moieties and their [2]catenanes incorporating cyclobis(paraquat-p-phenylene). *Chem. Eur. J.*, WILEY-VCH Verlag, v. 4, n. 3, p. 449–459, 1998.
- 48 ASHTON, P. R. et al. A self-complexing macrocycle acting as a chromophoric receptor. *Tetrahedron Lett.*, Elsevier BV, v. 38, n. 20, p. 3635–3638, 1997.
- 49 SAMANTA, A. et al. Supramolecular double-helix formation by diastereoisomeric conformations of configurationally enantiomeric macrocycles. *J. Am. Chem. Soc.*, American Chemical Society (ACS), v. 138, n. 43, p. 14469–14480, 2016.
- 50 WANG, Y. et al. Oligorotaxane radicals under orders. *ACS Central Science*, American Chemical Society (ACS), v. 2, n. 2, p. 89–98, 2016.
- 51 ASHTON, P. R. et al. The self assembly of [2]- and [3]-rotaxanes by slippage. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 0, n. 16, p. 1274–1277, 1993.
- 52 ANELLI, P. L. et al. Self-assembling[2]pseudorotaxanes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, Wiley-Blackwell, v. 30, n. 8, p. 1036–1039, 1991.
- 53 ASHTON, P. R. et al. Ein [2]-catenan auf bestellung. *Angew. Chem.*, Wiley-Blackwell, v. 101, n. 10, p. 1404–1408, 1989.
- 54 FERNANDO, I. R. et al. Sliding-ring catenanes. *J. Am. Chem. Soc.*, American Chemical Society (ACS), v. 138, n. 32, p. 10214–10225, 2016.
- 55 BARNES, J. C. et al. Exbox: A polycyclic aromatic hydrocarbon scavenger. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 135, n. 1, p. 183–192, 2013.
- 56 JURÍČEK, M. et al. Ex2box: Interdependent modes of binding in a two-nanometer-long synthetic receptor. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 135, n. 34, p. 12736–12746, 2013.

- 57 HAWTHORNE, S. et al. Static subcritical water extraction with simultaneous solid-phase extraction for determining polycyclic aromatic hydrocarbons on environmental solids. *J. Chromatogr. A*, Elsevier BV, v. 886, n. 1-2, p. 237–244, 2000.
- 58 LUCH, A. *The Carcinogenic Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. [S.l.]: Imperial College Press, 2005. ISBN 1860944175.
- 59 LI, H.; QU, F. Selective inclusion of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on calixarene coated silica nanospheres englobed with CdTe nanocrystals. *J. Mater. Chem.*, The Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 33, p. 3536–3544, 2007.
- 60 YIN, J. et al. p-tert-Butylcalix[8]arene-bonded silica monoliths for liquid chromatography. *J. Chromatogr. A*, v. 1188, n. 2, p. 199–207, 2008.
- 61 BANDELA, A. et al. Recognition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives by the 1,3-Dinaphthalimide Conjugate of Calix[4]arene: Emission, Absorption, Crystal Structures, and Computational Studies. *J. Org. Chem.*, v. 76, n. 6, p. 1742–1750, 2011.
- 62 CHEN, Y.; LUO, J.; ZHU, X. X. Fluorescence Study of Inclusion Complexes between Star-Shaped Cholic Acid Derivatives and Polycyclic Aromatic Fluorescent Probes and the Size Effects of Host and Guest Molecules. *J. Phys. Chem. B*, v. 112, n. 11, p. 3402–3409, 2008.
- 63 DAVIS, W. W.; KRAHL, M. E.; CLOWES, G. H. A. Solubility of Carcinogenic and Related Hydrocarbons in Water. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 64, n. 1, p. 108–110, 1942.
- 64 BLANCO, V. et al. Complexation and Extraction of PAHs to the Aqueous Phase with a Dinuclear PtII Diazapyrenium-Based Metallacycle. *Chem. – A Eur. J.*, WILEY-VCH Verlag, v. 16, n. 41, p. 12373–12380, 2010.
- 65 DYAR, S. M. et al. Electron transfer and multi-electron accumulation in exbox4+. *Angew. Chem. Int. Ed.*, WILEY-VCH Verlag, v. 126, n. 21, p. 5475–5479, 2014.
- 66 DAS, R.; CHATTARAJ, P. K. Host–guest interactions in exbox4+. *ChemPhysChem*, WILEY-VCH Verlag, v. 15, n. 18, p. 4108–4116, 2014.
- 67 CONTRERAS-GARCÍA, J. et al. NCIPLOT: A program for plotting noncovalent interaction regions. *J. Chem. Theory Comput.*, American Chemical Society (ACS), v. 7, n. 3, p. 625–632, 2011.

- 68 DAS, R.; CHATTARAJ, P. K. Gas storage potential of ExBox⁴⁺ and its li-decorated derivative. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 16, p. 21964–21979, 2014.
- 69 BACHRACH, S. M. Dft study of the exbox · aromatic hydrocarbon host-guest complex. *J. Phys. Chem. A*, v. 117, n. 35, p. 8484–8491, 2013.
- 70 BACHRACH, S. M.; ANDREWS, A. E. All-carbon, neutral analogue of exbox⁴⁺: A dft study of polycyclic aromatic hydrocarbon binding. *J. Phys. Chem. A*, v. 118, n. 31, p. 6104–6111, 2014.
- 71 HENKELIS, J. J. et al. Allosteric modulation of substrate binding within a tetracationic molecular receptor. *J. Am. Chem. Soc.*, American Chemical Society (ACS), v. 137, n. 41, p. 13252–13255, 2015.
- 72 BARNES, J. C. et al. Semiconducting single crystals comprising segregated arrays of complexes of c60. *J. Am. Chem. Soc.*, American Chemical Society (ACS), v. 137, n. 6, p. 2392–2399, 2015.
- 73 DALE, E. J. et al. Cooperative reactivity in an extended-viologen-based cyclophane. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 138, n. 11, p. 3667–3670, 2016.
- 74 BARNES, J. C. et al. Synthesis of exnbox cyclophanes. *J. Org. Chem.*, v. 78, n. 23, p. 11962–11969, 2013.
- 75 DALE, E. J. et al. Supramolecular explorations: Exhibiting the extent of extended cationic cyclophanes. *Acc. Chem. Res.*, v. 49, n. 2, p. 262–273, 2016.
- 76 BACHRACH, S. M.; NICKLE, Z. O. M. Designing a “flatter” ExBox⁴⁺ analogue. *J. Phys. Chem. A*, v. 119, n. 42, p. 10613–10619, 2015.
- 77 DALE, E. J. et al. ExCage. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 136, n. 30, p. 10669–10682, 2014.
- 78 SAMANTA, J.; NATARAJAN, R. Cofacial organic click cage to intercalate polycyclic aromatic hydrocarbons. *Org. Lett.*, American Chemical Society (ACS), v. 18, n. 14, p. 3394–3397, 2016.
- 79 ZHANG, R.-F. et al. A shape-persistent cryptand for capturing polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Org. Chem.*, American Chemical Society (ACS), v. 81, n. 13, p. 5649–5654, 2016.

- 80 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 38, p. 3098–3100, 1988.
- 81 PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 33, p. 8822–8824, 1986.
- 82 GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab-initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu. *J. Chem. Phys.*, v. 132, n. 15, p. 154104/01–18, 2010.
- 83 GRIMME, S. Density functional theory with London dispersion corrections. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, John Wiley and Sons, Inc., v. 1, n. 2, p. 211–228, 2011.
- 84 GRIMME, S.; EHRlich, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.*, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 32, n. 7, p. 1456–1465, 2011.
- 85 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, v. 23, n. 05, p. 542–548, 1927.
- 86 FERMI, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Phys.*, Springer-Verlag, v. 48, n. 1-2, p. 73–79, 1928.
- 87 BASEDEN, K. A.; TYE, J. W. Introduction to Density Functional Theory: Calculations by Hand on the Helium Atom. *J. Chem. Educ.*, v. 91, n. 12, p. 2116–2123, 2014.
- 88 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, n. 3B, p. B864—B871, 1964.
- 89 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, n. 4A, p. A1133—A1138, 1965.
- 90 PERDEW, J. P.; SCHMIDT, K. Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *AIP Conf. Proc.*, v. 577, n. 1, 2001.

- 91 DIRAC, P. A. M. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, v. 26, n. 03, p. 376–385, 1930.
- 92 COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Challenges for Density Functional Theory. *Chem. Rev.*, v. 112, n. 1, p. 289–320, 2012.
- 93 Sinanoğlu, O. Many-Electron Theory of Atoms and Molecules. I. Shells, Electron Pairs vs Many-Electron Correlations. *J.C.P.*, v. 36, p. 706–717, 1962.
- 94 MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Phys. Rev.*, v. 46, p. 618–622, 1934.
- 95 DAVIDSON, E. R.; FELLER, D. Basis set selection for molecular calculations. *Chem. Rev.*, v. 86, n. 4, p. 681–696, 1986.
- 96 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.*, The Royal Society of Chemistry, v. 7, p. 3297–3305, 2005.
- 97 SCHÄFER, A.; HORN, H.; AHLRICHS, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.*, v. 97, n. 4, 1992.
- 98 MITORAJ, M. P.; MICHALAK, A.; ZIEGLER, T. A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 5, n. 4, p. 962–975, 2009.
- 99 NALEWAJSKI, R. Internal and external eigenvalue problems of Hermitian operators and their use in electronic structure theory. *J. Math. Chem.*, Springer Netherlands, v. 44, n. 3, p. 802–815, 2008.
- 100 JOHNSON, E. R. et al. Revealing Noncovalent Interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 132, n. 18, p. 6498–6506, 2010.
- 101 CONTRERAS-GARCÍA, J. et al. NCIPLLOT: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 7, n. 3, p. 625–632, 2011.
- 102 SALEH, G.; GATTI, C.; PRESTI, L. L. Non-covalent interaction via the reduced density gradient: Independent atom model vs experimental multipolar electron densities. *Comp. Theor. Chem.*, v. 998, p. 148 – 163, 2012.

- 103 JOHNSON, E. R. et al. Revealing noncovalent interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 132, n. 18, p. 6498–6506, 2010.
- 104 Front Matter. In: HARRIS, G. B. A. J. W. E. (Ed.). *Math. Methods Phys. (Seventh Ed. Seventh edition. Boston: Academic Press, 2013. p. i – ii. ISBN 978-0-12-384654-9.*
- 105 VELDE, G. T. et al. Chemistry with adf. *J. Chem. Theory Comput.*, John Wiley and Sons, Inc., v. 22, n. 9, p. 931–967, 2001.
- 106 GUERRA, C. F. et al. Towards an order-n dft method. *Theor. Chem. Acc.*, Springer-Verlag, v. 99, n. 6, p. 391–403, 1998.
- 107 FRISCH, M. J. et al. *Gaussian~09 Revision C.01.* 2009. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- 108 KRISHNAN, R. et al. Self-consistent molecular orbital methods.a basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.*, AIP Publishing, v. 72, n. 1, p. 650–654, 1980.
- 109 FRISCH, M. J.; POPLER, J. A.; BINKLEY, J. S. Self-consistent molecular orbital methods 25. supplementary functions for gaussian basis sets. *J. Chem. Phys.*, AIP Publishing, v. 80, n. 7, p. 3265–3269, 1984.
- 110 CLARK, T. et al. Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. the 321g basis set for first-row elements, lif. *J. Comput. Chem.*, Wiley-Blackwell, v. 4, n. 3, p. 294–301, 1983.
- 111 NEESE, F. The ORCA program system. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, v. 2, n. 1, p. 73–78, 2012.
- 112 CHEMCRAFT. <http://www.chemcraftprog.com/>.
- 113 PETTERSEN, E. F. et al. UCSF chimera? a visualization system for exploratory research and analysis. *J. Comput. Chem.*, Wiley-Blackwell, v. 25, n. 13, p. 1605–1612, 2004.
- 114 HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD – Visual Molecular Dynamics. *J. Mol. Graph. Model.*, v. 14, p. 33–38, 1996.
- 115 HANWELL, M. D. et al. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *J. Cheminform*, Springer Nature, v. 4, n. 1, p. 17, 2012.

- 116 NAGURNIAK, G. R. et al. Shedding light on the nature of host-guest interactions in pahn-ExBox⁴⁺ complexes. *J. Phys. Chem. C.*, v. 120, n. 28, p. 15480–15487, 2016.
- 117 HAFEZI, N. et al. Modulating the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons inside a hexacationic cage by anion- π interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, WILEY-VCH Verlag, v. 54, n. 2, p. 456–461, 2015.

Apêndices

APÊNDICE A – Dados adicionais do Capítulo 5

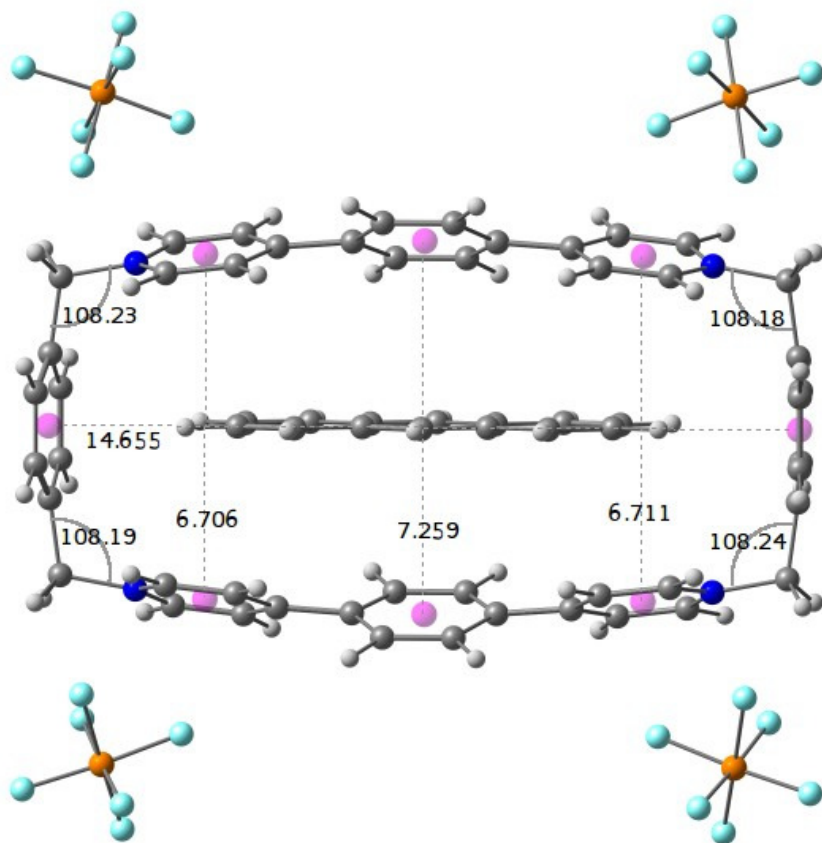


Figura 43: Parâmetros geométricos da estrutura do antraceno contido no ExBox com 4 contra íons.

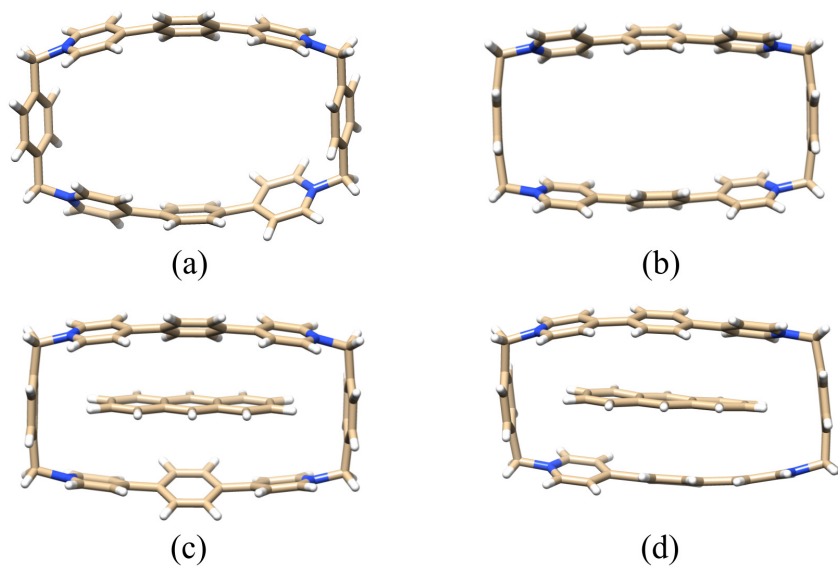


Figura 44: Comparação entre estruturas otimizadas e dados cristalográficos; ExBox⁴⁺ otimizado (a); estrutura cristalográfica do ExBox⁴⁺ (b); AntracenoCExBox⁴⁺ otimizado (c); estrutura cristalográfica do AntracenoCExBox⁴⁺ (d).

Tabela 7: Parâmetros geométricos dos HPAsC6; Os parâmetros (a) e (b) estão em Å; (c) estão em (°).

	6	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
a	13,99	14,52	14,54	14,54	14,55	14,67	14,65	14,65	14,65	14,53	14,58	14,53	14,58	14,58
b1	7,64	6,79	6,91	6,86	6,83	6,81	6,73	6,83	6,81	6,86	6,83	6,83	6,80	6,80
b2	8,72	7,10	7,39	7,18	7,10	6,90	7,03	7,04	7,23	7,06	7,10	7,10	7,05	7,05
b3	7,63	6,85	6,91	6,86	6,82	6,59	6,78	6,67	6,92	6,71	6,83	6,83	6,80	6,80
c1	110,81	108,51	109,23	109,14	108,68	108,82	109,23	109,01	108,41	108,65	110,73	108,13	108,13	108,13
c2	110,83	108,52	109,10	108,58	108,78	108,85	108,84	109,00	109,64	108,73	107,15	109,66	109,66	109,66
c3	110,82	108,59	109,24	109,54	108,69	108,59	109,17	108,71	108,00	108,74	110,41	108,13	108,13	108,13
c4	110,96	108,69	109,10	108,57	108,80	108,59	108,56	108,76	109,97	108,84	107,33	109,65	109,65	109,65

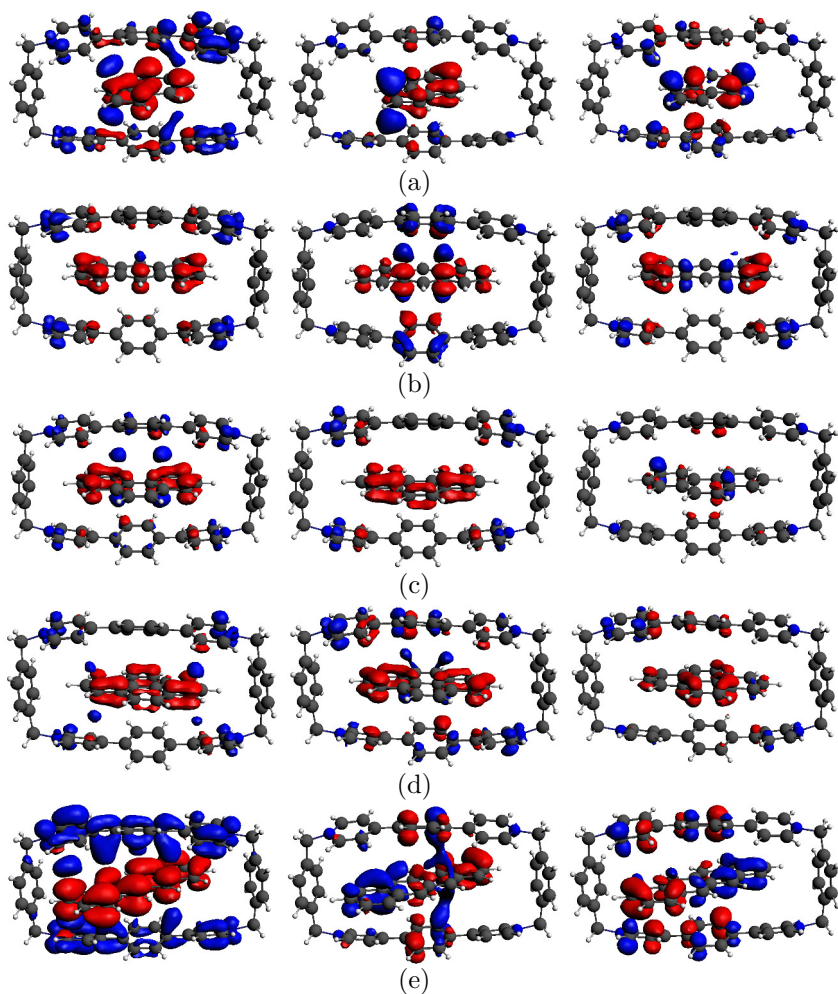


Figura 45: Contornos de deformação de densidades, $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$ e $\Delta\rho_3$, descrevendo a interação hóspede-hospedeiro nos compostos **8C6** (a), **9C6** (b), **10C6** (c), **11C6** (d) e **12C6** (e).

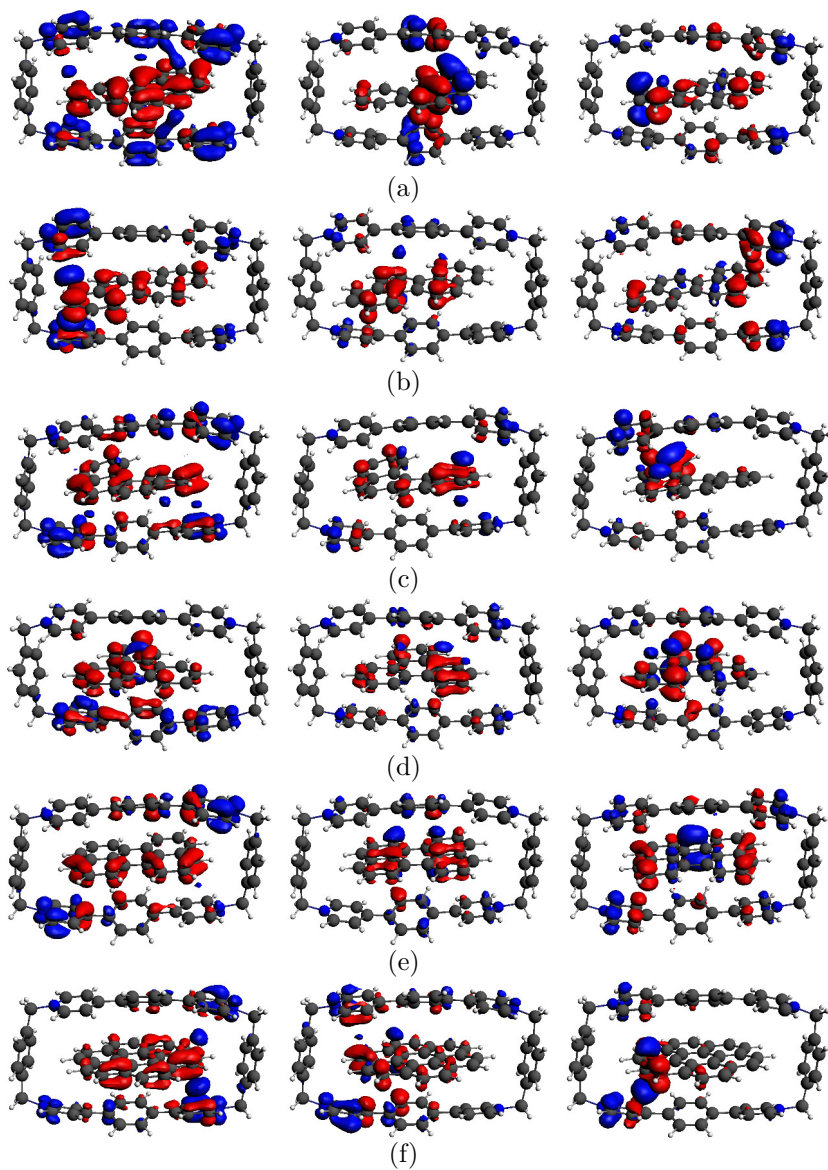


Figura 46: Contornos de deformação de densidades, $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$ e $\Delta\rho_3$, descrevendo a interação hóspede-hospedeiro nos compostos $13\text{C}6$ (a), $14\text{C}6$ (b), $15\text{C}6$ (c), $16\text{C}6$ (d), $17\text{C}6$ (e) e $18\text{C}6$ (f).

APÊNDICE B – Dados adicionais do Capítulo 6

Tabela 8: Parâmetros geométricos dos compostos **9-25C7**; Os parâmetros (**a-e**) estão em Å; e os parâmetros (**f-i**) estão em ($^{\circ}$).

	7	9C7	11C7	13C7	14C7	12C7	19C7	20C7	21C7	22C7	23C7	24C7	25C7
a	18,06	18,88	18,98	18,88	18,89	18,87	18,80	18,90	18,97	18,85	18,94	19,06	18,97
b	7,83	6,76	6,62	6,79	6,76	6,77	6,94	6,80	6,53	6,86	6,84	6,64	6,75
c	9,57	6,98	6,93	6,98	6,91	6,93	7,06	7,07	6,73	7,19	7,05	6,68	7,13
d	9,51	7,15	7,13	6,96	6,92	7,00	7,08	7,14	6,95	7,18	6,90	6,68	6,98
e	7,82	6,89	6,88	6,73	6,76	6,81	6,87	6,77	6,83	6,84	6,72	6,64	6,71
f	111,43	108,68	108,97	108,71	108,59	108,62	108,95	108,00	108,53	108,32	108,92	108,90	109,89
g	111,45	108,66	109,34	108,70	108,66	108,72	108,96	109,70	108,14	110,43	109,73	109,02	109,00
h	111,38	109,29	108,85	108,64	108,75	108,76	109,07	107,90	109,28	108,10	109,10	108,89	109,90
i	111,35	109,31	109,32	108,62	108,52	108,95	109,35	110,03	108,82	110,13	109,19	109,02	108,03

Tabela 9: EDA-NOCV dos compostos **21C7a-k**.

	21C7a	21C7b	21C7c	21C7d	21C7e	21C7f	21C7g	21C7h	21C7i	21C7j	21C7k
ΔE^{int}	-43,5	-41,8	-40,3	-39,3	-38,8	-39,0	-37,3	-34,5	-33,4	-32,3	-32,1
ΔE^{Pauli}	48,8	49,1	47,1	47,2	48,9	49,8	47,4	43,5	42,0	38,0	37,6
ΔE^{elst}	-26,5	-25,1	-23,2	-22,2	-21,6	-21,3	-18,6	-15,2	-14,8	-12,7	-12,5
	(28,69%)	(27,64%)	(26,52%)	(25,59%)	(24,66%)	(24,03%)	(22,02%)	(19,55%)	(19,61%)	(18,07%)	(17,85%)
ΔE^{orb}_{tot}	-13,9	-13,7	-12,7	-12,1	-12,1	-12,1	-11,2	-9,8	-9,0	-7,7	-7,7
	(15,03%)	(15,10%)	(14,52%)	(13,97%)	(13,87%)	(13,67%)	(13,23%)	(12,63%)	(11,92%)	(10,99%)	(10,96%)
ΔE^{orb}_1	-2,0	-2,2	-1,9	-1,6	-1,5	-1,4	-1,3	-1,0	-0,8	-0,5	-0,5
ΔE^{orb}_2	-1,1	-1,0	-0,9	-0,9	-1,0	-1,2	-1,1	-0,9	-0,7	-0,6	-0,6
ΔE^{orb}_3	-0,9	-0,8	-0,7	-0,7	-0,9	-1,0	-0,8	-0,7	-0,6	-0,5	-0,5
ΔE^{orb}_{res}	-9,8	-9,8	-9,2	-8,9	-8,8	-8,6	-8,0	-7,3	-6,9	-6,1	-6,0
ΔE^{dtsp}	-51,9	-52,0	-51,5	-52,5	-54,0	-55,4	-54,8	-52,9	-51,9	-49,8	-49,8
	(56,28%)	(57,26%)	(58,97%)	(60,44%)	(61,48%)	(62,30%)	(64,74%)	(67,82%)	(68,47%)	(70,94%)	(71,20%)

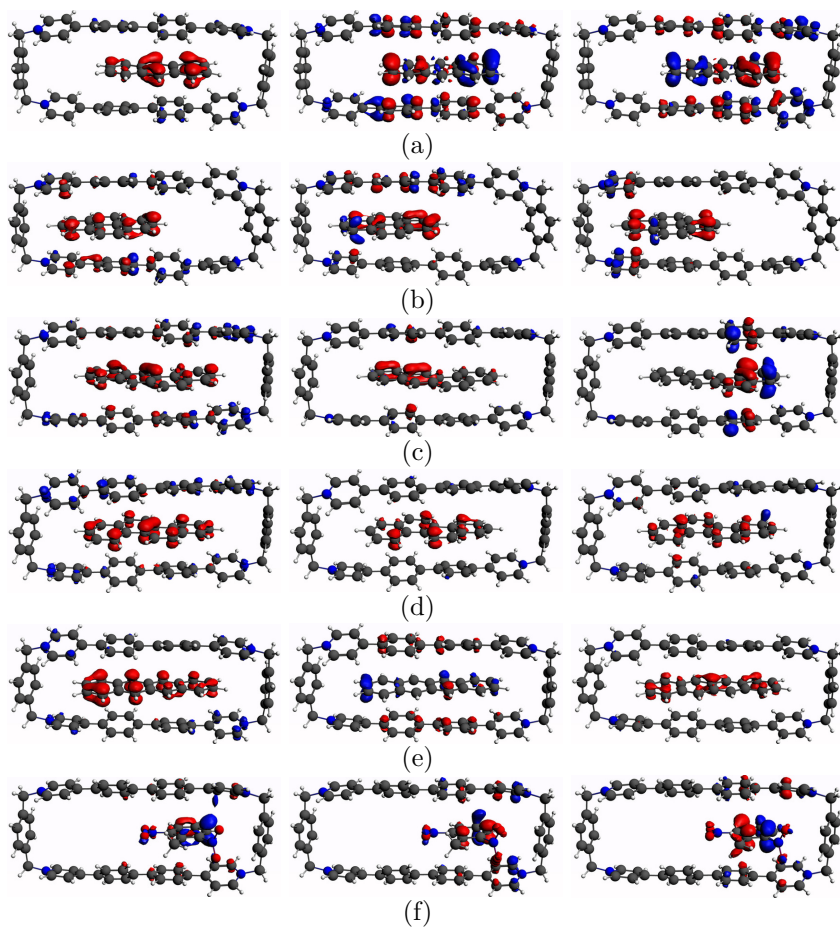


Figura 47: Contornos de deformação de densidades, $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$ e $\Delta\rho_3$, descrevendo a interação hóspede-hospedeiro nos compostos **9C7** (a), **11C7** (b), **13C7** (c), **14C7** (d), **12C7** (e) and **19C7** (f).

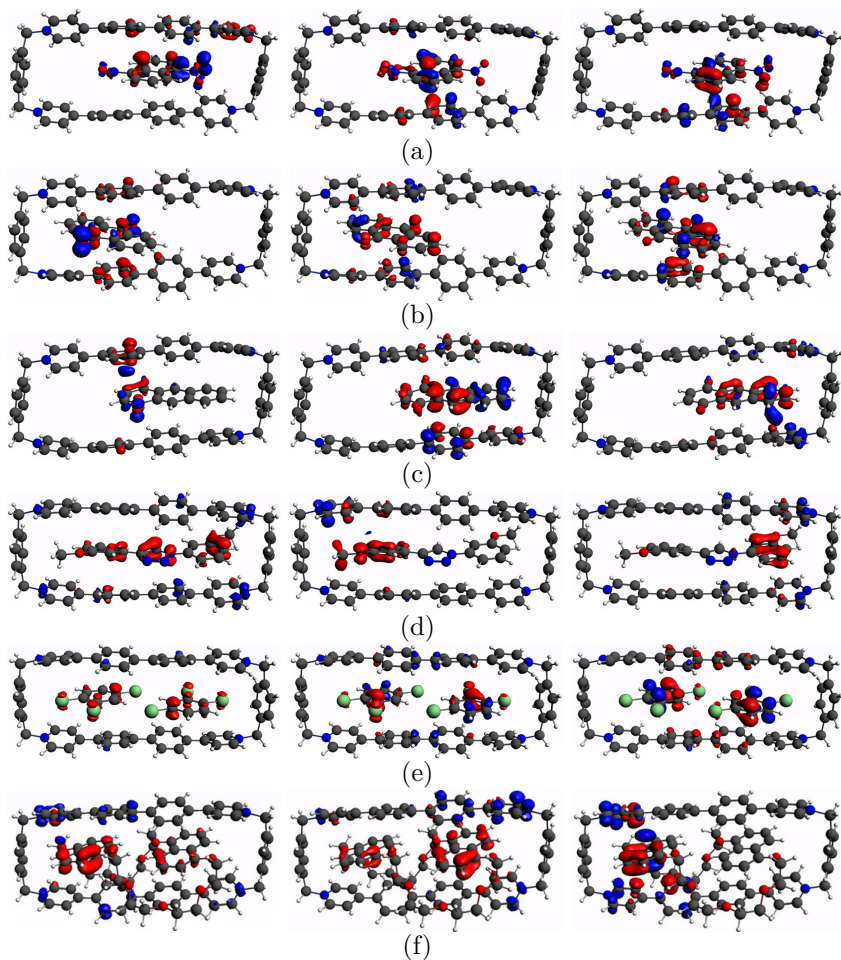


Figura 48: Contornos de deformação de densidades, $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$ e $\Delta\rho_3$, descrevendo a interação hóspede-hospedeiro nos compostos **20C7** (a), **21C7** (b), **22C7** (c), **23C7** (d), **24C7** (e) and **25C7** (f).

APÊNDICE C – Dados adicionais do Capítulo 7

Tabela 10: Parâmetros geométricos dos HPAs contidos em **28** e **29**. Os parâmetros (**A-D**) estão em Å; e os parâmetros (**E-P**) estão em ($^{\circ}$).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
28	8,61	7,49	7,60	7,61	41,80	31,84	27,20	14,21	34,93	26,94	110,74	110,29	110,57	110,54	110,85	110,84
9C28	6,93	6,60	6,66	6,75	19,64	8,34	20,92	29,44	34,81	22,01	107,99	108,82	107,59	107,78	107,96	108,76
11C28	7,54	7,08	6,98	7,04	35,73	31,55	11,47	7,70	41,26	44,48	110,21	109,68	107,63	108,09	108,15	110,25
16C28	7,03	6,78	6,69	6,77	17,15	20,96	30,15	13,19	16,67	14,00	110,22	106,87	107,30	106,66	109,52	109,60
29	8,33	7,53	7,42	7,49	9,81	3,43	11,97	10,19	3,39	15,45	109,82	109,91	109,65	110,61	109,83	110,21
9C29	6,78	6,54	6,63	6,64	5,72	2,74	5,02	0,08	2,95	3,47	107,46	108,35	108,04	107,80	107,44	108,29
11C29	6,48	6,41	6,52	6,43	4,70	13,73	6,43	4,28	10,63	2,32	107,47	106,74	107,97	107,00	107,60	107,98
16C29	6,75	6,55	6,53	6,59	4,95	1,96	1,52	0,44	3,37	5,77	108,11	107,68	107,56	107,51	107,88	108,32

Tabela 11: Parâmetros geométricos dos ânions **C29**.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
$\text{Br}^- \text{C}29$	6,55	6,37	6,17	6,41	10,68	3,52	0,34	7,35	0,24	33,78	107,50	108,08	106,70	107,55	106,57	108,80
$\text{Cl}^- \text{C}29$	6,35	6,19	6,20	6,27	9,51	9,43	3,27	2,21	2,23	13,58	108,58	104,96	107,85	105,42	109,65	106,37
$\text{BF}_4^- \text{C}29$	7,37	6,94	6,64	6,74	17,82	3,73	19,29	4,60	10,29	32,96	108,73	108,32	107,56	108,48	107,76	108,57
$\text{PF}_6^- \text{C}29$	7,54	6,84	6,82	6,90	37,84	11,50	6,39	10,40	36,96	4,47	109,97	108,27	109,30	107,72	108,62	107,92
$\text{PF}_6^- \text{C}29$	7,54	6,84	6,82	6,90	37,84	11,50	6,39	10,40	36,96	4,47	109,97	108,27	109,30	107,72	108,62	107,92
* $\text{PF}_6^- \text{C}29$	7,69	6,97	7,14	7,07	2,88	5,31	16,21	2,40	11,78	28,40	108,64	109,77	108,82	109,17	109,06	109,18
$\text{NO}_3^- \text{C}29$	6,23	6,18	6,12	6,06	13,09	5,46	19,51	29,85	9,88	23,83	106,68	106,64	107,67	107,25	107,57	106,01
$\text{SO}_4^{2-} \text{C}29$	6,95	6,58	6,64	6,51	16,03	8,07	9,48	9,99	16,03	2,24	108,18	106,29	109,74	108,45	110,27	106,39

* Estrutura sem contra íons (6PF_6^-)

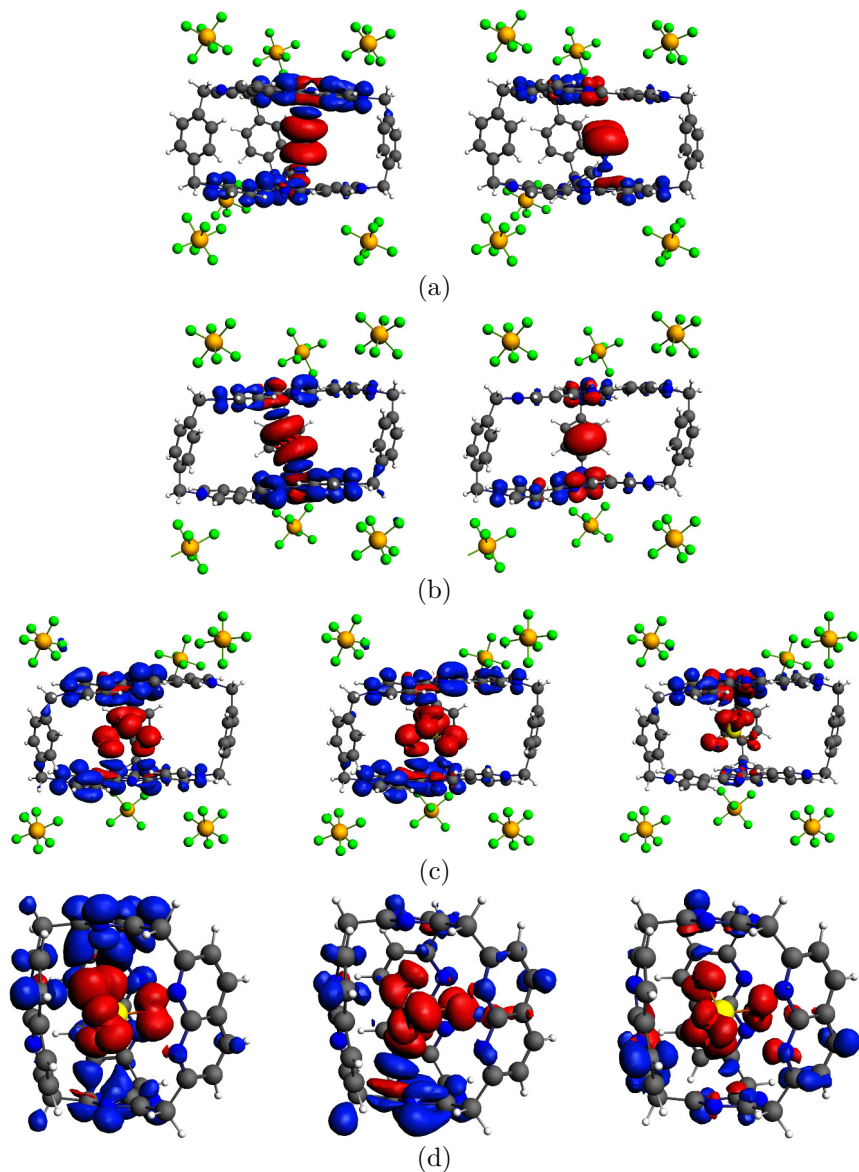


Figura 49: Contornos de deformação de densidades, $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$ descrevendo a interação hôte-hospedeiro nos compostos $\text{Br}^- \subset \mathbf{29}$ (a), $\text{Cl}^- \subset \mathbf{29}$ (b). Contornos de deformação de densidades, $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$ e $\Delta\rho_3$ descrevendo a interação hôte-hospedeiro nos compostos $\text{SO}_4^{2-} \subset \mathbf{29}$ (c) e $\text{SO}_4^{2-} \subset \mathbf{34}$ (d).

Anexos

ANEXO A – Direitos Autorais









Title: Shedding Light on the Nature of
Host–Guest Interactions in
PAHs–ExBox4+ Complexes

Author: Glaucio R. Nagurniak, Giovanni
F. Caramori, Renato L. T.
Parreira, et al

Publication: The Journal of Physical
Chemistry C

Publisher: American Chemical Society

Date: Jul 1, 2016

Copyright © 2016, American Chemical Society

LOGIN

If you're a **copyright.com**
user, you can login to
RightsLink using your
copyright.com credentials.
Already a **RightsLink user** or
want to [learn more?](#)

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

BACK

CLOSE WINDOW

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY LICENSE
TERMS AND CONDITIONS

Jun 01, 2017

This Agreement between Mr. Glaucio Nagurniak ("You") and Royal Society of Chemistry ("Royal Society of Chemistry") consists of your license details and the terms and conditions provided by Royal Society of Chemistry and Copyright Clearance Center.

License Number	4120231398485
License date	Jun 01, 2017
Licensed Content Publisher	Royal Society of Chemistry
Licensed Content Publication	Chemical Society Reviews
Licensed Content Title	The chemistry of the mechanical bond
Licensed Content Author	J. Fraser Stoddart
Licensed Content Date	May 1, 2009
Licensed Content Volume	38
Licensed Content Issue	6
Type of Use	Thesis/Dissertation
Requestor type	academic/educational
Portion	figures/tables/images
Number of figures/tables/images	1
Format	print and electronic
Distribution quantity	1
Will you be translating?	no
Order reference number	
Title of the thesis/dissertation	Caracterização da interação 'hóspede-hospedeiro' de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos contidos em estruturas supramoleculares derivados do ExBox
Expected completion date	Aug 2017
Estimated size	100
Requestor Location	Mr. Glaucio Nagurniak Carvalho Flori, sc 8808979 Brazil Attn: Mr. Glaucio Nagurniak
Billing Type	Invoice
Billing Address	Mr. Glaucio Nagurniak Carvalho Flori, Brazil 8808979 Attn: Mr. Glaucio Nagurniak
Total	0.00 USD

Terms and Conditions

This License Agreement is between {Requestor Name} ("You") and The Royal Society of Chemistry ("RSC") provided by the Copyright Clearance Center ("CCC"). The license consists of

**JOHN WILEY AND SONS LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Jun 15, 2017

This Agreement between Mr. Glaucio Nagurniak ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	4130400552300
License date	Jun 15, 2017
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Angewandte Chemie International Edition
Licensed Content Title	Modulating the Binding of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Inside a Hexacationic Cage by Anion- π Interactions
Licensed Content Author	Nema Hafezi, James M. Holcroft, Karel J. Hartlieb, Edward J. Dale, Nicolaas A. Vermeulen, Charlotte L. Stern, Amy A. Sarjeant, J. Fraser Stoddart
Licensed Content Date	Nov 19, 2014
Licensed Content Pages	6
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Print and electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	1
Original Wiley figure/table number(s)	Figure 2
Will you be translating?	No
Title of your thesis / dissertation	Caracterização da interação 'hóspede-hospedeiro' de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos contidos em estruturas supramoleculares derivados do ExBox
Expected completion date	Sep 2017
Expected size (number of pages)	100
Requestor Location	Mr. Glaucio Nagurniak Carvalho Flori, sc 8808979 Brazil Attn: Mr. Glaucio Nagurniak
Publisher Tax ID	EU826007151
Billing Type	Invoice
Billing Address	Mr. Glaucio Nagurniak Carvalho Flori, Brazil 8808979 Attn: Mr. Glaucio Nagurniak
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	

TERMS AND CONDITIONS

ANEXO B – Publicações Decorrentes Desta Tese

Shedding Light on the Nature of Host–Guest Interactions in PAHs–ExBox⁴⁺ Complexes

Glaucio R. Nagurniak,[†] Giovanni F. Caramori,^{*,†} Renato L. T. Parreira,[‡] Pedro A. S. Bergamo,[‡] Gernot Frenking,[§] and Alvaro Muñoz-Castro^{||}

[†]Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Universitário Trindade, 88040-900 Florianópolis, SC Brazil

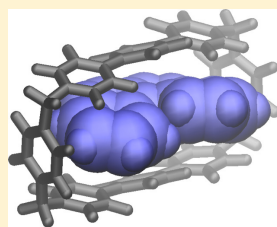
[‡]Núcleo de Pesquisas em Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade de Franca, Franca, SP Brazil

[§]Fachbereich Chemie Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D-35032, Marburg, Germany

^{||}Lab. de Química Inorgánica y Materiales Moleculares, Universidad Autónoma de Chile, Llano Subercaceaux 2801, San Miguel, Santiago Chile

S Supporting Information

ABSTRACT: Host–guest (HG) systems formed by polycyclic aromatic hydrocarbons and ExBox⁴⁺ are suitable models to gain a deeper understanding of π – π interactions, which are fundamental in supramolecular chemistry. The physical nature of HG interactions between ExBox⁴⁺ (**1**) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (**2–12**) is investigated at the light of the energy decomposition (EDA-NOCV), non-covalent interactions (NCI), and magnetic response analyses. The EDA-NOCV results show that the dispersion forces play a crucial role in the HG interactions in PAHsCExBox⁴⁺ complexes. The HG interaction energies are dependent on both the size of the PAH employed and the number of π -electrons in the guest molecules. The parallel face-to-face arrangement between HG aromatic moieties is also fundamental to maximize the dispersion interaction and consequently for the attractive energy which leads to the inclusion complex formation.



INTRODUCTION

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are constituted by fused aromatic rings without heteroatoms or substituents in the chain.^{1–3} The risks offered to the environmental and human health has placed PAHs in the limelight,^{4–7} since carcinogenic, teratogenic, and mutagenic effects are related to them.⁸ For that reason, different sort of compounds, able to recognize PAHs such as cyclodextrins,^{9–14} calix[n]arenes,^{15–17} colic acid,¹⁸ and diazapyrenium-based metallocycles,^{19,20} have been extensively synthesized. Recently, Stoddart and co-workers^{21–29} reported the preparation, solid-state characterization, and HG binding affinities of a semirigid family of tetracationic cyclophanes, named ExBox⁴⁺ (**1**), which are constituted by two π -electron-poor 4,4'-bipyridinium units tethered by two *p*-xylylene linkers (Figure 1a). Stoddart and co-workers²¹ have described the ability of **1** to scavenge 11 different electron-rich PAHs (azulene (**2**), anthracene (**3**), phenanthrene (**4**), pyrene (**5**), tetracene (**6**), tetraphene (**7**), chrysene (**8**), helicene (**9**), triphenylene (**10**), perylene (**11**), and coronene (**12**); Figure 1b) in different environments, observing that all PAHs (**2–12**) form inclusion complexes (PAHsCExBox⁴⁺) (2C1–12C1) with ExBox⁴⁺ (Figure S1).

Stoddart and co-workers have employed different techniques such as nuclear magnetic resonance spectroscopy, UV/vis spectroscopy, and isothermal titration calorimetric analyses to characterize HG interactions between the ExBox⁴⁺ (**1**) and the 11 PAHs (**2–12**). They also explored the constitutional modifications of

ExBox⁴⁺ via efficient synthetic protocols, by increasing the size of the cavities, making them able to interact with large PAHs. An example is Ex²Box⁴⁺, which contains two bipyridinium moieties extended by two *p*-phenylene rings and tethered by two *p*-xylylene linkers, which is able to host two guest molecules simultaneously.²² Spectroscopic and computational studies²³ concerning structure and energetics of different oxidation states of ExBox⁴⁺, such as ExBox³⁺ and ExBox²⁺, has shown that, after the photoreduction, the *p*-phenylene spacers become more coplanar in regard to the pyridinium units, suggesting that **1** is an adjustable system, that is able to reorganize its structure to stabilize multiple charges. Particularly, the presence of through-bond electron transfer from *p*-xylylene toward bipyridinium units and the ability of **1** to accept and stabilize two electrons was also reported by Stoddart and Wasielewski.²⁴

ExBox⁴⁺, **1**, has also been employed to prepare molecular switches like [2]catenane,²⁵ which comprises the cyclophane **1** interlocked by a porphyrin-containing polyether. The versatile structure of **1** was also identified as a potential biomimetic catalyst, in which the bowl-to-bowl inversion of corannulene and ethylcorannulene is achieved.²⁶ In this particular case, **1** stabilizes the planar transition state of the guest (corannulene and ethylcorannulene) through the

Received: May 12, 2016

Revised: June 23, 2016

Published: June 24, 2016