



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Matheus Cachoeira Colaço

# **Explorando as Potencialidades da Estrutura do Januseno como Precursora de Novos Sistemas - Uma Abordagem Computacional**

Florianópolis

2021



Matheus Cachoeira Colaço

**Explorando as Potencialidades da Estrutura do Januseno  
como Precursora de Novos Sistemas - Uma Abordagem  
Computacional**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Título de Mestre em Físico-Química.  
Orientador: Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori

Florianópolis

2021

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

Colaço, Matheus Cachoeira

Explorando as Potencialidades da Estrutura do Januseno  
como Precursora de Novos Sistemas : Uma Abordagem  
Computacional / Matheus Cachoeira Colaço ; orientador,  
Giovanni Finoto Caramori, 2022.  
165 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,  
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Química. 2. Januseno. 3. Januseno-Ag. 4. Química Host  
Guest. 5. Química Computacional. I. Caramori, Giovanni  
Finoto . II. Universidade Federal de Santa Catarina.  
Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.



Matheus Cachoeira Colaço

**Explorando as Potencialidades da Estrutura do Januseno como Precursora de Novos Sistemas - Uma Abordagem Computacional**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

**Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado**  
Universidade Federal de Santa Catarina

**Prof. Dr. Maximiliano Segala**  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**Prof. Dr. Thiago Ferreira da Conceição**  
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Físico-Química.

---

Coordenador do Programa de  
Pós-Graduação em Química

---

Orientador

Florianópolis  
2021

# Agradecimentos

Aos meus pais pelo suporte, amor e carinho incondicionais;

à minha namorada, Nicolle, pela companhia e parceria, por me aguentar nos momentos difíceis e por me levantar quando tendo a cair;

à todos os meus amigos, especialmente ao Vinícius, Samuel, Thiago e Rômulo;

aos companheiros de laboratório, Felipe, Letícia e Denner pelas conversas, momentos de aprendizado, parceria e companheirismo;

ao meu orientador, Professor Giovanni, pelas conversas, ensinamentos, e pela paixão que exala por essa área tão incrível que é a química computacional;

ao Professor Renato Parreira, à UNIFRAN, à FAPESP e ao SeTIC-UFSC pelos recursos computacionais disponibilizados, bem como ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida;

à UFSC e ao departamento de química pela estrutura e pela formação de excelência desde a graduação;

aos membros da banca examinadora pela disponibilidade de avaliar o presente trabalho;

E a todos aqueles que resistem aos tempos obscuros de negacionismo e desinformação lutando por um futuro diferente do presente,

Agradeço.





*"I would love to believe that when I die I will live again, that some thinking, feeling, remembering part of me will continue. But as much as I want to believe that, and despite the ancient and worldwide cultural traditions that assert an afterlife, I know of nothing to suggest that it is more than wishful thinking."*

- Carl Sagan

*"Para iludir minha desgraça, estudo.  
Intimamente sei que não me iludo. "*

- Augusto dos Anjos

*"Quero ser apenas um entre os milhões de brasileiros que resistem."*

- Carlos Marighella



# Resumo

Empregando DFT relativístico aliado à análises de decomposição de energia e QTAIM, por meio de métodos computacionais, o presente trabalho avaliou a natureza das interações intermoleculares presentes em dois tipos de sistemas supramoleculares formados a partir da estrutura do januseno: (i) sistemas do tipo [januseno $\cdots$ Ag $_n$ ] $^{n+}$ , com  $1 \leq n \leq 5$ , e (ii) sistemas do tipo januseno[15]coroa-5 coordenando um átomo de prata com estado de oxidação 0 ou +1. Dados calculados evidenciam que a molécula de januseno pode coordenar simultaneamente até cinco cátions Ag $^+$ , formando diversos isômeros quando um, dois, três ou quatro cátion Ag $^+$  coordenam simultaneamente. Análises de decomposição de energia e a análise topológica QTAIM mostram que a interação entre os cátions e a estrutura do januseno é parcialmente covalente, sendo estabilizada majoritariamente por interações eletrostáticas e orbitais. Quando dois cátions Ag $^+$  coordenam simultaneamente na cavidade facial do januseno, esse estabiliza uma interação do tipo [Ag $_A \cdots$ Ag $_B$ ] $^{2+}$  em  $\approx -130 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , apresentando um efeito cooperativo que aumenta a estabilização dessa interação, pelo aumento das interações orbitais advindas dos anéis laterais, quando outro cátion coordena nas posições C e/ou D. A introdução de um éter-coroa do tipo [15]coroa-5, nos anéis faciais do januseno, produz dois isômeros: Z-januseno[15]coroa-5 (**6**) e E-januseno[15]coroa-5 (**7**). Dados calculados evidenciam que a estrutura **6** coordena um cátion Ag $^+$  entre os carbonos  $\beta$  dos anéis faciais e a porção do éter-coroa, dessa forma a interação do cátion com a porção aromática tem caráter parcialmente covalente, enquanto que a interação com o éter-coroa é de natureza não covalente. A coordenação do cátion no sistema **7**, por outro lado, acontece exatamente no centro da cavidade do éter-coroa, não apresentando interação direta do cátion com os anéis faciais do januseno. Dessa forma, a interação do cátion com o sistema **7** tem natureza não-covalente. Análises de decomposição de energia evidenciam que a interação do cátion Ag $^+$  com as estruturas **6** e **7** é majoritariamente estabilizada por interações eletrostáticas e orbitais, sendo as interações orbitais mais pronunciadas no sistema **6** $\cdots$ Ag $^+$ . A redução do cátion nos sistemas **6** $\cdots$ Ag $^+$  e **7** $\cdots$ Ag $^+$  altera as interações entre os sistemas **6** e **7** e o átomo de prata, diminuindo significativamente as interações eletrostáticas e orbitais. As modificações eletrônicas entre os sistemas neutros e carregados sugere que esses sistemas podem ser utilizados como *switches* moleculares, no entanto, essa hipótese ainda está sob análise, pois cálculos de transporte eletrônico precisam ser realizados a fim de avaliar o comportamento desses sistemas entre eletrodos metálicos.

**Palavras-chaves:** Januseno. Januseno-Ag. Januseno-Coróa. Química Host-Guest. Química Computacional.



# Abstract

By using relativistic DFT along with energy decomposition analysis and QTAIM topology, the present study evaluated the physical nature of intermolecular interactions on two types of supramolecular systems containing the janusene molecule as binding-block: (i) [janusene $\cdots$ Ag $_n$ ] $^{n+}$  type of systems, with  $1 \leq n \leq 5$ , and (ii) janusene[15]crown-5 type of systems coordinating a silver atom with oxidation number equal 0 or +1. Calculated data evidence that the janusene molecule can coordinate up to five Ag $^+$  simultaneously, and form a variety of isomers when one, two, three or four silver cations are simultaneously coordinated. Energy decomposition analysis and QTAIM topology show that the interaction between silver cations and the janusene framework is partially covalent in nature, mainly stabilized by electrostatic and orbital interactions. When two silver cations are simultaneously coordinated at the cleft between facial rings, janusene stabilizes a [Ag $_A \cdots$ Ag $_B$ ] $^{2+}$  interaction in  $\approx -130 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Furthermore, a cooperation effect aids the stabilization of the [Ag $_A \cdots$ Ag $_B$ ] $^{2+}$  interaction, by increasing orbital interaction coming from the lateral rings, when other Ag $^+$  cation is coordinated at positions C and/or D. Bonding a [15]crown-5-ether to janusene's facial rings, produces two isomers: *Z*-janusene[15]-crown-5 (**6**) and *E*-janusene[15]crown-5 (**7**). Calculated data evidence that structure **6** coordinates the cation between facial  $\beta$  carbon atoms and the crown-ether portion, thus the interaction of the cation with the aromatic portion of **6** is partially covalent in nature, while the interaction with the crown-ether is non-covalent. Coordination of the silver cation on system **7**, on the other hand, takes place on the center of the crown-ether cavity, presenting no direct interaction with the aromatic portion of **7**. Thus, the interaction of the cation with **7** is non-covalent in nature. Energy decomposition analysis evidence that the cation interaction with both **6** and **7** is mainly stabilized by electrostatic and orbital interactions, being the orbital interactions stronger on system **6** $\cdots$ Ag $^+$ . Reduction of the silver cation on systems **6** $\cdots$ Ag $^+$  and **7** $\cdots$ Ag $^+$  changes the interactions between the silver and structures **6** and **7**, abruptly decreasing electrostatic interactions and severely limiting the orbital interactions. The electronic modifications caused by reduction/oxidation of the silver atom suggests that these systems might be used as molecular switches, however, this hypothesis is still under analysis and electron transport calculations need to be done in order to evaluate the behavior of these systems when placed between electrodes.

**Key-words:** Janusene. Janusene-Ag. Janusene-crown. Host-Guest Chemistry. Computational Chemistry.



# Lista de ilustrações

Figura 1 – Estruturas genéricas de (a) sistemas do tipo [januseno-Ag <sub>n</sub> ] <sup>n+</sup> e (b) sistemas januseno[15]coroa5. . . . .	31
Figura 2 – Comparação pictórica entre química molecular e química supramolecular. Baseado em (LEHN, 1985) . . . . .	33
Figura 3 – Representação pictórica de sistemas <i>host-guest</i> e auto-montados. Adaptado de (STEED; TURNER; WALLACE, 2007) com permissão da editora. Licença de reprodução apresentada no Apêndice B (88). . . . .	34
Figura 4 – Estruturas de [2.2]-ciclofanos: <b>1</b> <i>para</i> -ciclofano; <b>2</b> <i>meta</i> -ciclofano; e <b>3</b> <i>metapara</i> -ciclofano. Reproduzido com a permissão de (CARAMORI; GALEMBECK; LAALI, 2005). Copyright 2021 American Chemical Society. Licença de reprodução no Apêndice B (89). . . . .	35
Figura 5 – Estruturas genéricas de metalociclofanos. Adaptado com a permissão de (GLEITER; HOPF, 2004). Licença de reprodução apresentada no Apêndice B (90) . . . . .	37
Figura 6 – Esquema reacional de formação do dibenzobarreleno ( <b>DBB</b> ), a partir do tetrafluoro-benzobarreleno ( <b>F<sub>4</sub>-BB</b> ) e antraceno ( <b>AN</b> ), e a formação do januseno a partir do <b>DBB</b> e <b>AN</b> . . . . .	38
Figura 7 – Estrutura cristalográfica do 5a,11a-dibromojanuseno. Reproduzido com a permissão de (MACINTYRE; TENCH, 1973). Copyright 2021 American Chemical Society. Licença de reprodução apresentada no Apêndice B (91). . . . .	38
Figura 8 – Derivados faciais do januseno: Trop-JAN (esquerda) e F <sub>4</sub> -JAN (direita). . . . .	39
Figura 9 – Representação esquemática dos sítios de coordenação hipotéticos (esferas azuis) e os sítios de coordenação otimizados (esferas vermelhas). Reproduzido de (MUCELINI et al., 2019). Licença de reprodução apresentada no Apêndice B (92) . . . . .	40
Figura 10 – Escada de Jacó de Perdew. Adaptado com permissão de (PERDEW; SCHMIDT, 2001). Licença de reprodução apresentada no Apêndice B (93) . . . . .	47
Figura 11 – Gráfico da combinação de uma (esquerda), duas (centro), e três (direita) funções do tipo GTO a fim de obter uma curva próxima à obtida com uma função STO. . . . .	48
Figura 12 – Análise de decomposição de energia representada esquematicamente . . . . .	55

Figura 13 – (a) Representação da densidade eletrônica (esquerda) e do gradiente da densidade(direita). (b) Representação tridimensional das bacias de cada átomo que forma a molécula $\text{BF}_3$ . Reproduzido com a permissão de (MATTA; BOYD, 2007). Licença de reprodução apresentada no Apêndice B (94). . . . .	57
Figura 14 – A estrutura do januseno com átomos de carbono <i>ipso</i> , $\alpha$ e $\beta$ dos anéis faciais e laterais ( <b>F</b> , <b>F'</b> , <b>L</b> and <b>L'</b> ), <b>C*</b> , <b>C*' </b> e os possíveis sitios de coordenação <b>A</b> , <b>B</b> , <b>C</b> , <b>D</b> , <b>E</b> e <b>F</b> . . . . .	61
Figura 15 – Visão frontal de todos os isômeros de sistemas de tipo $[\text{januseno}\cdots\text{Ag}_n]^{n+}$	62
Figura 16 – Energia relativa dos isômeros ( $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) contendo <b>(i)</b> um cátion $\text{Ag}^+$ $[\text{januseno}\cdots\text{Ag}]^+$ ; <b>(ii)</b> dois cátions $\text{Ag}^+$ $[\text{januseno}\cdots\text{Ag}_2]^{2+}$ ; <b>(iii)</b> três cátions $\text{Ag}^+$ $[\text{januseno}\cdots\text{Ag}_3]^{3+}$ ; e <b>(iv)</b> quatro cátions $\text{Ag}^+$ $[\text{januseno}\cdots\text{Ag}_4]^{4+}$ . . . . .	64
Figura 17 – Visão frontal dos sistemas: (a) <b>2b/2d</b> e (b) <b>3d/3h</b> . . . . .	65
Figura 18 – Isosuperfícies de Potencial Eletrostático Molecular (MEP) evidenciam a seqüência de coordenação dos cátions $\text{Ag}^+$ , de acordo com as energias relativas dos isômeros (Figura 16). MEPs mapeados como uma superfície de densidade de elétrons de 0,030. Escala de cores: [0,130 (vermelho) - 0,750 (azul)]. Em todos os casos, unidades arbitrárias (a.u.) são usadas.	68
Figura 19 – Índices de parâmetros geométricos usados para descrever as interações dos cátions $\text{Ag}^+$ com o januseno ( $d_{X-J}$ ), sendo X as posições de coordenação e J o átomo de carbono mais próximo do cátion em questão, a distância entre anéis faciais ( $d_{F-F'}$ ) e distância de interação entre $\text{Ag}^+$ na cavidade facial ( $d_{A-B}$ ). . . . .	69
Figura 20 – Visão frontal dos sistemas contendo dois cátions $\text{Ag}^+$ simultaneamente na cavidade facial ( <b>2a</b> , <b>3a-3b</b> e <b>4a-4d</b> ) e o sistema com o maior número de cátions $\text{Ag}^+$ coordenados simultaneamente ao januseno ( <b>5</b> ). . . . .	70
Figura 21 – (a) parâmetros geométricos $d_{A-B}$ (triângulo azul), $d_{A-C^*}$ (quadrado verde) e $d_{B-C^*}$ (circulo laranja); (b) cargas NPA do januseno (circulo vermelho), $\text{Ag}^+$ na posição A (triângulo azul), $\text{Ag}^+$ na posição B (quadrado verde) e os demais cátions coordenados nas posições C, D, E e F (hexágono laranja). . . . .	70
Figura 22 – Energia de interação $\Delta E_{int}$ (círculo roxo) para a interação do januseno com os cátions $\text{Ag}^+$ , na fragmentação <b>(i)</b> para os sistemas destacados na Tabela 1, e suas contribuições estabilizantes: $\Delta E_{ele}$ (quadrado azul), $\Delta E_{orb}$ (losango verde) e $\Delta E_{disp}$ (triângulo vermelho). . . . .	73



Figura 23 – (a): Gráfico de $\Delta E_{int}$ vs. sistema para a interação $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$ isolada (triângulo vermelho) e para a interação $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$ estabilizada pelo januseno (circulo roxo). (b): Gráfico de $\Delta\Delta E_{int}$ (circulo roxo) e suas componentes $\Delta\Delta E_{ele}$ (pentágono verde), $\Delta\Delta E_{orb}$ (quadrado azul), $\Delta\Delta E_{disp}$ (estrela laranja) e $\Delta\Delta E_{Pauli}$ (triângulo amarelo) vs. sistema para a interação $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$ estabilizada pelo januseno. . . . .	74
Figura 24 – Canais de fluxo de densidade mais relevantes ( $\Delta\rho_1$ ) para a interação do fragmento $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$ com o restante do sistema, com suas respectivas energias, $\Delta E_{orb,k}$ , e estimativas das transferências de carga, $\Delta q_{orb,k}$ . Regiões vermelhas e azuis representam, respectivamente, regiões onde houve diminuição e aumento da densidade eletrônica (i.e. elétrons vão da região vermelha para a azul). O corte utilizado para representar as superfícies foi de $3 \times 10^{-4}$ a.u. . . . .	75
Figura 25 – Mapas topológicos contendo os pontos críticos da análise de QTAIM para os sistemas contendo dois $Ag^+$ na cavidade facial. BCPs (esferas vermelhas), RCPs (esferas verdes), CCPs (esferas azuis) e NCPs (esferas brancas) . . . . .	77
Figura 26 – Topologia NCI e o gráfico de $s$ vs. $\text{sing}(\lambda_2)\rho$ para os sistemas contendo dois cátions na cavidade facial. Regiões azuis, vermelhas e verdes representam respectivamente interações atrativas, repulsivas e de Van der Waals. . . . .	79
Figura 27 – Ilustração do sistema $\mathbf{5}^0$ tendo destacados os átomos de prata A, B, C, D, E e F e átomos de cloro 1, 2, 3, 4 e 5 . . . . .	81
Figura 28 – Mapas topológicos contendo os pontos críticos da análise de QTAIM para os sistemas $\mathbf{5}$ e $\mathbf{5}^0$ . BCPs (esferas vermelhas), RCPs (esferas verdes), CCPs (esferas azuis) e NCPs (esferas brancas) . . . . .	82
Figura 29 – Canais de fluxo de densidade que contribuem mais de $10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para os sistemas $\mathbf{5}$ e $\mathbf{5}^0$ , com suas respectivas energias, $\Delta E_{orb,k}$ , e estimativas das transferências de carga, $\Delta q_{orb,k}$ . Regiões vermelhas e azuis representam, respectivamente, regiões onde houve diminuição e aumento da densidade eletrônica (i.e. elétrons vão da região vermelha para a azul). O corte utilizado para representar as superfícies foi de $3 \times 10^{-4}$ a.u. . . . .	84
Figura 30 – Estrutura dos isômeros do januseno-[15]coroa-5: ( <b>6</b> ) <i>Z</i> -januseno[15]coroa-5 e ( <b>7</b> ) <i>E</i> -januseno[15]coroa-5. . . . .	88
Figura 31 – Visão de perfil (esquerda) e visão lateral (direita) dos isômeros <b>6</b> (em cima) e <b>7</b> (embaixo), com os rótulos dos átomos $\beta$ faciais e da porção do éter-coroa. . . . .	89

Figura 32 – Visão frontal (esquerda) e visão lateral (direita) dos sistemas $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^+$ (em cima) e $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^+$ (embaixo). O rótulo dos átomos em cada sistema é apresentado na visão frontal. . . . .	90
Figura 33 – Cargas QTAIM (a) das principais regiões dos sistemas $\mathbf{6}$ (triângulo azul), $\mathbf{7}$ (quadrado azul), $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^+$ (triângulo vermelho) e $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^+$ (quadrado vermelho), e o gráfico em barras para as regiões (b) éter-coroa, (c) dos anéis faciais e (d) dos anéis laterais. . . . .	92
Figura 34 – Canais de fluxo de densidade que contribuem com mais de $5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para a interação do cátion $\text{Ag}^+$ com as estruturas $\mathbf{6}$ e $\mathbf{7}$ nos sistemas $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^+$ e $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^+$ , com suas respectivas energias, $\Delta E_{orb,k}$ , e estimativas das transferências de carga, $\Delta q_{orb,k}$ . Regiões vermelhas e azuis representam regiões onde houve diminuição e aumento da densidade eletrônica, respectivamente. O corte utilizado para representar as superfícies foi de $3 \times 10^{-4}$ a.u. . . . .	94
Figura 35 – Topologias QTAIM dos sistemas $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^+$ e $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^+$ contendo BCPs (esferas vermelhas), RCPs (esferas verdes), CCPs (esferas azuis) e NCPs (esferas brancas). . . . .	95
Figura 36 – Superfícies de interação não-covalente e o gráfico de $s \text{ vs. } \text{sign}(\lambda_2)\rho$ obtidas por meio da análise NCI para os sistemas $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^+$ e $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^+$ . Superfícies azuis, verdes e vermelhas representam interações atrativas, dispersivas e repulsivas, respectivamente. . . . .	97
Figura 37 – Visão frontal (esquerda) e visão lateral (direita) dos sistemas $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^0$ (em cima) e $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^0$ (embaixo). O rótulo dos átomos em cada sistema é apresentado na visão frontal. . . . .	98
Figura 38 – Cargas QTAIM (a) das principais regiões dos sistemas $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^+$ (triângulo vermelho), $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^+$ (quadrado vermelho), $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^0$ (triângulo roxo) e $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^0$ (quadrado roxo) e o gráfico em barra das regiões (b) éter-coroa, (c) dos anéis faciais e (d) dos anéis laterais. . . . .	100
Figura 39 – Principais canais de fluxo de densidade para a interação do átomo de prata com as estruturas $\mathbf{6}$ e $\mathbf{7}$ nos sistemas $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^0$ e $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^0$ . Regiões vermelhas e azuis representam regiões onde houve diminuição e aumento da densidade eletrônica, respectivamente. O corte utilizado para representar as superfícies foi de $3 \times 10^{-4}$ a.u. . . . .	101
Figura 40 – Topologias QTAIM dos sistemas $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^0$ e $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^0$ contendo BCPs (esferas vermelhas), RCPs (esferas verdes), CCPs (esferas azuis) e NCPs (esferas brancas). . . . .	102

Figura 41 – Superfícies de interação não-covalente e o gráfico de $s$ vs. $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ obtidas por meio da análise NCI para os sistemas $6 \cdots \text{Ag}^0$ e $7 \cdots \text{Ag}^0$ . Superfícies azuis, verdes e vermelhas representam interações atrativas, dispersivas e repulsivas, respectivamente. . . . .	104
Figura 42 – Diferentes perspectivas do sistema <b>1a</b> . . . . .	123
Figura 43 – Diferentes perspectivas do sistema <b>1b</b> . . . . .	124
Figura 44 – Diferentes perspectivas do sistema <b>1c</b> . . . . .	124
Figura 45 – Diferentes perspectivas do sistema <b>1d</b> . . . . .	125
Figura 46 – Diferentes perspectivas do sistema <b>2a</b> . . . . .	125
Figura 47 – Diferentes perspectivas do sistema <b>2b</b> . . . . .	126
Figura 48 – Diferentes perspectivas do sistema <b>2c</b> . . . . .	126
Figura 49 – Diferentes perspectivas do sistema <b>2d</b> . . . . .	127
Figura 50 – Diferentes perspectivas do sistema <b>2e</b> . . . . .	127
Figura 51 – Diferentes perspectivas do sistema <b>2f</b> . . . . .	128
Figura 52 – Diferentes perspectivas do sistema <b>2g</b> . . . . .	128
Figura 53 – Diferentes perspectivas do sistema <b>2h</b> . . . . .	129
Figura 54 – Diferentes perspectivas do sistema <b>2i</b> . . . . .	129
Figura 55 – Diferentes perspectivas do sistema <b>3a</b> . . . . .	130
Figura 56 – Diferentes perspectivas do sistema <b>3b</b> . . . . .	130
Figura 57 – Diferentes perspectivas do sistema <b>3c</b> . . . . .	131
Figura 58 – Diferentes perspectivas do sistema <b>3d</b> . . . . .	131
Figura 59 – Diferentes perspectivas do sistema <b>3e</b> . . . . .	132
Figura 60 – Diferentes perspectivas do sistema <b>3f</b> . . . . .	132
Figura 61 – Diferentes perspectivas do sistema <b>3g</b> . . . . .	133
Figura 62 – Diferentes perspectivas do sistema <b>3h</b> . . . . .	133
Figura 63 – Diferentes perspectivas do sistema <b>3i</b> . . . . .	134
Figura 64 – Diferentes perspectivas do sistema <b>3j</b> . . . . .	134
Figura 65 – Diferentes perspectivas do sistema <b>3k</b> . . . . .	135
Figura 66 – Diferentes perspectivas do sistema <b>3l</b> . . . . .	135
Figura 67 – Diferentes perspectivas do sistema <b>4a</b> . . . . .	136
Figura 68 – Diferentes perspectivas do sistema <b>4b</b> . . . . .	136
Figura 69 – Diferentes perspectivas do sistema <b>4c</b> . . . . .	137
Figura 70 – Diferentes perspectivas do sistema <b>4d</b> . . . . .	137
Figura 71 – Diferentes perspectivas do sistema <b>4e</b> . . . . .	138
Figura 72 – Diferentes perspectivas do sistema <b>4f</b> . . . . .	138
Figura 73 – Diferentes perspectivas do sistema <b>4g</b> . . . . .	139
Figura 74 – Diferentes perspectivas do sistema <b>4h</b> . . . . .	139
Figura 75 – Diferentes perspectivas do sistema <b>4i</b> . . . . .	140
Figura 76 – Diferentes perspectivas do sistema <b>5</b> . . . . .	140

Figura 77 – Estrutura genérica dos sistemas $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_n]^{n+}$ com o rótulo dos átomos dos anéis aromáticos e das posições de coordenação dos cátions $\text{Ag}^+$ . . . . .	141
Figura 78 – Isosuperfícies MEP para os sistemas $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}]^+$ com corte de 0.03. Escala de cores: 0.140 (vermelho) - 0.360 (azul). Em todos os casos unidades arbitrárias (u.a.) são utilizadas. . . . .	146
Figura 79 – Isosuperfícies MEP para os sistemas $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_2]^{2+}$ com corte de 0.03. Escala de cores: 0.240 (vermelho) - 0.490 (azul). Em todos os casos unidades arbitrárias (u.a.) são utilizadas. . . . .	147
Figura 80 – Isosuperfícies MEP para os sistemas $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_3]^{3+}$ com corte de 0.03. Escala de cores: 0.330 (vermelho) - 0.610 (azul). Em todos os casos unidades arbitrárias (u.a.) são utilizadas. . . . .	148
Figura 81 – Isosuperfícies MEP para os sistemas $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_4]^{4+}$ com corte de 0.03. Escala de cores: 0.390 (vermelho) - 0.710 (azul). Em todos os casos unidades arbitrárias (u.a.) são utilizadas. . . . .	149
Figura 82 – Isosuperfícies MEP para o sistema $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_5]^{5+}$ com corte de 0.03. Escala de cores: 0.510 (vermelho) - 0.750 (azul). Em todos os casos unidades arbitrárias (u.a.) são utilizadas. . . . .	150
Figura 83 – Topologia QTAIM para os sistemas $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}]^+$ contendo BCPs (esferas vermelhas), RCPs (esferas verdes), CCPs (esferas azuis) e NCPs (esferas brancas). . . . .	150
Figura 84 – Topologia QTAIM para os sistemas $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_2]^{2+}$ contendo BCPs (esferas vermelhas), RCPs (esferas verdes), CCPs (esferas azuis) e NCPs (esferas brancas). . . . .	151
Figura 85 – Topologia QTAIM para os sistemas $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_3]^{3+}$ contendo BCPs (esferas vermelhas), RCPs (esferas verdes), CCPs (esferas azuis) e NCPs (esferas brancas). . . . .	153
Figura 86 – Topologia QTAIM para os sistemas $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_4]^{4+}$ contendo BCPs (esferas vermelhas), RCPs (esferas verdes), CCPs (esferas azuis) e NCPs (esferas brancas). . . . .	155
Figura 87 – Topologia QTAIM para os sistemas $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_5]^{5+}$ e $[\text{januseno} \cdots \text{AgCl}_5]$ contendo BCPs (esferas vermelhas), RCPs (esferas verdes), CCPs (esferas azuis) e NCPs (esferas brancas). . . . .	156
Figura 88 – Licença de reprodução da Figura 3 . . . . .	159
Figura 89 – Licença de reprodução da Figura 4 . . . . .	160
Figura 90 – Licença de reprodução da Figura 5 . . . . .	161
Figura 91 – Licença de reprodução da Figura 7 . . . . .	162
Figura 92 – Licença de reprodução da Figura 9 . . . . .	163
Figura 93 – Licença de reprodução da Figura 10 . . . . .	164

Figura 94 – Licença de reprodução da Figura 13 . . . . . 165



# Lista de tabelas

Tabela 1 – Análise de decomposição de energia (EDA) ( $kcal \cdot mol^{-1}$ ) para os sistemas destacados <b>2a</b> , <b>3a-3b</b> , <b>4a-4d</b> e <b>5</b> em diferentes esquemas de fragmentação. Valores em parenteses e colchetes representam a porcentagem de contribuição de cada termo para a estabilização e desestabilização da interação, respectivamente. . . . .	72
Tabela 2 – Densidade eletrônica ( $\rho_b$ ), Laplaciano da $\rho_b$ ( $\nabla^2\rho_b$ ) e o parâmetro $-G_b/V_b$ no ponto crítico de ligação (BCP) para os sistemas contendo uma interação do tipo $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$ . . . . .	78
Tabela 3 – Análise de decomposição de energia (EDA) para o sistema <b>5<sup>0</sup></b> . Valores em $kcal \cdot mol^{-1}$ . Valores em parenteses e colchetes representam respectivamente a porcentagem de estabilização e desestabilização para cada termo da decomposição. . . . .	81
Tabela 4 – Densidade eletrônica ( $\rho_b$ ), Laplaciano da $\rho_b$ ( $\nabla^2\rho_b$ ) e o parâmetro $-G_b/V_b$ no ponto crítico de ligação (BCP) para os sistemas <b>5</b> and <b>5<sup>0</sup></b> . . . . .	83
Tabela 5 – Distâncias de interação do cátion $Ag^+$ com as estruturas <b>6</b> e <b>7</b> nos sistemas <b>6</b> $\cdots Ag^+$ e <b>7</b> $\cdots Ag^+$ . * $d_{Ag \cdots CC}$ indica a distância do cátion $Ag^+$ ao centro da cavidade formada pelo éter-coroa. Distâncias apresentadas em Å. Índice dos átomos de acordo com a Figura 32 . . . . .	91
Tabela 6 – Análise de decomposição da energia de interação entre o cátion $Ag^+$ e as estruturas <b>6</b> e <b>7</b> nos sistemas <b>6</b> $\cdots Ag^+$ e <b>7</b> $\cdots Ag^+$ . Valores de energia em $kcal \cdot mol^{-1}$ . . . . .	93
Tabela 7 – Densidade eletrônica ( $\rho_b$ ), Laplaciano da $\rho_b$ ( $\nabla^2\rho_b$ ) e o parâmetro $-G_b/V_b$ nos principais BCPs obtidos para os sistemas <b>6</b> $\cdots Ag^+$ e <b>7</b> $\cdots Ag^+$ . Rótulo dos átomos de acordo com a Figura 32 . . . . .	96
Tabela 8 – Distâncias de interação do átomo de prata com as estruturas <b>6</b> e <b>7</b> nos sistemas <b>6</b> $\cdots Ag^0$ e <b>7</b> $\cdots Ag^0$ . * $d_{Ag \cdots CC}$ indica a distância do cátion $Ag^+$ ao centro da cavidade formada pelo éter-coroa. Distâncias apresentadas em Å. Índice dos átomos de acordo com a Figura 37 . . . . .	99
Tabela 9 – Análise de decomposição da energia de interação entre o átomo de prata e as estruturas <b>6</b> e <b>7</b> nos sistemas <b>6</b> $\cdots Ag^0$ e <b>7</b> $\cdots Ag^0$ . Valores de energia em $kcal \cdot mol^{-1}$ . . . . .	100
Tabela 10 – Densidade eletrônica ( $\rho_b$ ), Laplaciano da $\rho_b$ ( $\nabla^2\rho_b$ ) e o parâmetro $-G_b/V_b$ nos principais BCPs obtidos para os sistemas <b>6</b> $\cdots Ag^0$ e <b>7</b> $\cdots Ag^0$ . Rótulos dos átomos de acordo com a Figura 37 . . . . .	103
Tabela 11 – Parâmetros geométricos para os sistemas $[januseno \cdots Ag]^+$ . Valores em Å.	141

Tabela 12 – Parâmetros geométricos para os sistemas $[\text{januseno}\cdots\text{Ag}_2]^{2+}$ . Valores em Å. . . . .	142
Tabela 13 – Parâmetros geométricos para os sistemas $[\text{januseno}\cdots\text{Ag}_3]^{3+}$ . Valores em Å. . . . .	143
Tabela 14 – Parâmetros geométricos para os sistemas $[\text{januseno}\cdots\text{Ag}_4]^{4+}$ e para o sistema $[\text{januseno}\cdots\text{Ag}_5]^{5+}$ . Valores em Å. . . . .	144
Tabela 15 – Cargas atômicas obtidas pela Análise de População Natural (NPA) para os sistemas $[\text{januseno}\cdots\text{Ag}]^+$ . Valores in a.u. . . . .	145
Tabela 16 – Cargas atômicas obtidas pela Análise de População Natural (NPA) para os sistemas $[\text{januseno}\cdots\text{Ag}_2]^{2+}$ . Valores in a.u. . . . .	145
Tabela 17 – Cargas atômicas obtidas pela Análise de População Natural (NPA) para os sistemas $[\text{januseno}\cdots\text{Ag}_3]^{3+}$ . Valores in a.u. . . . .	145
Tabela 18 – Cargas atômicas obtidas pela Análise de População Natural (NPA) para os sistemas $[\text{januseno}\cdots\text{Ag}_4]^{4+}$ e para o sistema $[\text{januseno}\cdots\text{Ag}_5]^{5+}$ . Valores in a.u. . . . .	146
Tabela 19 – Densidade eletrônica ( $\rho_b$ ), Laplaciano da $\rho_b$ ( $\nabla^2\rho_b$ ) e o parâmetro $-G_b/V_b$ nos BCPs para os sistemas $[\text{janusene}\cdots\text{Ag}]^+$ . . . . .	151
Tabela 20 – Densidade eletrônica ( $\rho_b$ ), Laplaciano da $\rho_b$ ( $\nabla^2\rho_b$ ) e o parâmetro $-G_b/V_b$ nos BCPs para os sistemas $[\text{janusene}\cdots\text{Ag}_2]^{2+}$ . . . . .	152
Tabela 21 – Densidade eletrônica ( $\rho_b$ ), Laplaciano da $\rho_b$ ( $\nabla^2\rho_b$ ) e o parâmetro $-G_b/V_b$ nos BCPs para os sistemas $[\text{janusene}\cdots\text{Ag}_3]^{3+}$ . . . . .	154
Tabela 22 – Densidade eletrônica ( $\rho_b$ ), Laplaciano da $\rho_b$ ( $\nabla^2\rho_b$ ) e o parâmetro $-G_b/V_b$ nos BCPs para os sistemas $[\text{janusene}\cdots\text{Ag}_4]^{4+}$ . . . . .	156
Tabela 23 – Densidade eletrônica ( $\rho_b$ ), Laplaciano da $\rho_b$ ( $\nabla^2\rho_b$ ) e o parâmetro $-G_b/V_b$ nos BCPs para os sistemas $[\text{janusene}\cdots\text{Ag}_5]^{5+}$ e $[\text{januseno}\cdots\text{AgCl}_5]$ . . . . .	157



# Lista de abreviaturas e siglas

AN	Antraceno
BCP	<i>Bond critical point</i> - Ponto crítico de ligação
BDE	<i>Bond dissociation energy</i> - Energia de dissociação de ligação
CT	<i>Charge transfer</i> - Transferência de carga
DBB	Dibenzobarreleno
DFT	<i>Density functional theory</i> - Teoria do funcional da densidade
DZ	<i>Double zeta</i> - Duplo zeta (função de base)
DZV	<i>Double zeta valence</i> - Valência duplo zeta (função de base)
DZVP	<i>Double zeta valence plus polarization</i> - Valência duplo zeta com polarização (função de base)
ECP	<i>Electron core potencial</i> - Potencial eletrônico de caroço
EDA	<i>Energy decomposition analysis</i> - Análise de decomposição de energia
EDG	<i>Electron donating group</i> - Grupo doador de elétrons
ETS	<i>Extended transition state</i> - Estado de transição estendido
EWG	<i>Electron withdrawing group</i> - Grupo retirador de elétrons
F <sub>4</sub> -BB	tetrafluoro-benzobarreleno
F <sub>4</sub> -JAN	tetrafluoro-januseno
GGA	<i>Generalized gradient approximation</i> - Aproximação generalizada do gradiente
GS	<i>Ground state</i> - Estado fundamental
GTO	<i>Gaussian type orbital</i> - Orbital do tipo gaussiana
KS-DFT	<i>Kohn-Sham density functional theory</i> - Teoria do funcional da densidade de Kohn-Sham
LDA	<i>Local density approximation</i> - Aproximação da densidade local
MD	<i>Molecular dynamics</i> - Dinâmica molecular

MEP	<i>Molecular electrostatic potencial isosurface</i> - Isosuperfície de potencial eletrostático molecular
NCI	<i>Non-covalent interaction index</i> - Índice de interações não-covalentes
NMR	<i>Nuclear magnetic resonance</i> - Ressonância magnética nuclear
NOCV	<i>Natural orbitals for chemical valence</i> - Orbitais naturais de valência química
NPA	<i>Natural population analysis</i> - Análise de população natural (cargas atômicas)
QTAIM	<i>Quantum theory of atoms in molecules</i> - Teoria quântica de átomos em moléculas
QZ	<i>Quadruple zeta</i> - quádruplo zeta (função de base)
QZV	<i>Quadruple zeta valence</i> - Valência quádruplo zeta (função de base)
QZVP	<i>Quadruple zeta valence plus polarization</i> - Valência quádruplo zeta com polarização (função de base)
S <sub>E</sub> Ar	Substituição eletrofílica aromática
S <sub>N</sub> Ar	Substituição nucleofílica aromática
STO	<i>Slater type orbital</i> - Orbital do tipo Slater
Trop-JAN	Tropílium-januseno
TS	<i>Transition state</i> - Estado de transição
TZ	<i>Triple zeta</i> - Triplo zeta (função de base)
TZV	<i>Triple zeta valence</i> - Valência triplo zeta (função de base)
TZVP	<i>Triple zeta valence plus polarization</i> - Valência triplo zeta com polarização (função de base)
ZORA	<i>Zero-order regular approximation</i> - Aproximação regular de ordem zero

# Lista de símbolos

$\text{\AA}$	Ângstrom ( $10^{-10}$ m)
$\rho(r)$	Densidade eletrônica
$\nu(r)$	Potencial externo
$\hat{H}$	Operador Hamiltoniano
$\psi$	Função de onda
$E(\rho(r))$	Energia como funcional da densidade eletrônica
$F(\rho(r))$	Funcional universal
$T(\rho(r))$	Funcional de energia cinética
$V_{ee}(\rho(r))$	Funcional de repulsão elétron-elétron
$E_{XC}(\rho(r))$	Funcional de troca e correlação
$V_{ne}(\rho(r))$	Funcional de atração núcleo-elétron
$Z_A$	Carga nuclear do átomo A
$\chi$	orbitais de um determinante de Slater
$\hat{T}^{ZORA}$	Funcional de energia cinética corrigido com a aproximação ZORA
$\sigma$	Matrix de spin de Pauli
$c$	Velocidade da luz no vácuo
$\Delta E_{prep}$	Energia de preparação
$\Delta E_{int}$	Energia de interação
$\psi_A$	Função de onda do fragmento A distorcido geométricamente
$\psi_B$	Função de onda do fragmento B distorcido geométricamente
$\Delta E_{Pauli}$	Energia de repulsão de Pauli
$\Delta E_{ele}$	Energia de interação eletrostática
$\Delta E_{orb}$	Energia de interação orbital

$\Delta E_{disp}$	Energia de dispersão
$\nabla^2 \rho(r)$	Laplaciano da densidade eletrônica
$H_b$	Densidade de energia total no ponto crítico de ligação
$G_b$	Densidade de energia cinética no ponto crítico de ligação
$V_r$	Densidade de energia potencial no ponto crítico de ligação
$Ag^+$	Cátion prata

# Sumário

<b>I</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>29</b>
1	APRESENTAÇÃO DA DISSERTAÇÃO E PUBLICAÇÕES REALIZADAS DURANTE O PERÍODO DE MESTRADO . . . . .	31
1.1	Proposta . . . . .	31
1.2	Apresentação . . . . .	31
1.3	Publicações . . . . .	32
1.3.1	Contribuições para os artigos produzidos . . . . .	32
2	ESTADO DA ARTE . . . . .	33
2.1	Química Supramolecular . . . . .	33
2.2	Ciclofanos . . . . .	35
2.3	Januseno . . . . .	37
<b>II</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>43</b>
3	MÉTODOS COMPUTACIONAIS . . . . .	45
3.1	Teoria do Funcional da Densidade (DFT) . . . . .	45
3.2	Funções de Base . . . . .	48
3.3	Princípio Variacional . . . . .	49
3.4	Correção da Dispersão . . . . .	50
3.5	Correções Relativísticas . . . . .	51
4	FUNDAMENTO DOS PRINCIPAIS MÉTODOS DE ANÁLISE UTILIZADOS . . . . .	53
4.1	Análise de Decomposição de Energia (EDA/ETS-NOCV) . . . . .	53
4.2	Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) . . . . .	56
<b>III</b>	<b>TRABALHO DESENVOLVIDO</b>	<b>59</b>
5	COMPLEXOS DE JANUSENO E PRATA . . . . .	61
5.1	Introdução . . . . .	61
5.2	Objetivos . . . . .	63
5.2.1	Objetivos Gerais . . . . .	63
5.2.2	Objetivos Específicos . . . . .	63
5.3	Metodologia . . . . .	63

<b>5.4</b>	<b>Resultados e Discussão</b> . . . . .	<b>64</b>
5.4.1	Isômeros e suas Propriedades Eletrônicas . . . . .	64
5.4.2	Análises de Ligação . . . . .	71
5.4.3	Sistema [januseno···Ag <sub>5</sub> ] <sup>5+</sup> . . . . .	80
<b>5.5</b>	<b>Conclusões</b> . . . . .	<b>84</b>
<b>6</b>	<b>SISTEMAS JANUSENO[15]COROA-5</b> . . . . .	<b>87</b>
<b>6.1</b>	<b>Introdução</b> . . . . .	<b>87</b>
<b>6.2</b>	<b>Objetivos</b> . . . . .	<b>88</b>
6.2.1	Objetivos Gerais . . . . .	88
6.2.2	Objetivos Específicos . . . . .	88
<b>6.3</b>	<b>Metodologia</b> . . . . .	<b>88</b>
<b>6.4</b>	<b>Resultados e Discussão</b> . . . . .	<b>89</b>
6.4.1	Sistemas januseno[15]coroa-5 e seus Complexos com Cátion <i>Ag</i> <sup>+</sup> . . . . .	89
6.4.2	Redução dos Sistemas Catiônicos e suas Modificações Eletrônicas . . . . .	98
<b>6.5</b>	<b>Conclusões</b> . . . . .	<b>104</b>
<b>IV</b>	<b>CONCLUSÕES FINAIS</b>	<b>107</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>111</b>
	<b>APÊNDICES</b>	<b>121</b>
	<b>APÊNDICE A – SISTEMAS [JANUSENO-AG<sub>n</sub>]<sup>n+</sup></b> . . . . .	<b>123</b>
<b>A.1</b>	<b>Ilustrações dos sistemas</b> . . . . .	<b>123</b>
A.1.1	Sistemas [januseno···Ag] <sup>+</sup> . . . . .	123
A.1.2	Sistemas [januseno···Ag <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> . . . . .	123
A.1.3	Sistemas [januseno···Ag <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup> . . . . .	130
A.1.4	Sistemas [januseno···Ag <sub>4</sub> ] <sup>4+</sup> . . . . .	136
A.1.5	[januseno···Ag <sub>5</sub> ] <sup>5+</sup> . . . . .	140
<b>A.2</b>	<b>Parâmetros geométricos selecionados</b> . . . . .	<b>141</b>
<b>A.3</b>	<b>Cargas NPA</b> . . . . .	<b>145</b>
<b>A.4</b>	<b>Análise de Potencial Eletrostático Molecular (MEP)</b> . . . . .	<b>146</b>
<b>A.5</b>	<b>QTAIM</b> . . . . .	<b>150</b>
	<b>APÊNDICE B – LICENÇAS DE REPRODUÇÃO DE IMAGEM</b> . . . . .	<b>159</b>

Parte I

Introdução





# 1 Apresentação da Dissertação e Publicações Realizadas Durante o Período de Mestrado

## 1.1 Proposta

A presente dissertação propõem o estudo de dois tipos de sistemas supramoleculares formados a partir da estrutura do januseno, avaliando as geometrias e interações não-covalentes existentes em: (a) sistemas formados pela coordenação simultânea de cátions  $Ag^+$  com a molécula de januseno e (b) sistemas formados pela introdução de um éter-coroa nos anéis faciais do januseno, podendo coordenar átomos de prata com estado de oxidação 0 ou +1 (Figura 1).

## 1.2 Apresentação

A dissertação é dividida em quatro partes, e os resultados para os dois tipos de sistemas propostos são apresentados e discutidos independentemente. Na Parte I é feita a introdução da dissertação e do estado da arte na área de química supramolecular, química de ciclofanos e a química da molécula de januseno. A Parte II aborda os principais conceitos de química computacional e os fundamentos dos principais métodos de análise utilizados nesse trabalho. A Parte III apresenta o trabalho realizado para os dois tipos de sistemas estudados, sistemas  $[januseno \cdots Ag_n]^{n+}$  e sistemas  $januseno[15]coroa-5$ , respectivamente apresentados e discutidos nos capítulos 5 e 6. Por fim, na quarta parte do trabalho são feitas as conclusões finais e perspectivas futuras são comentadas.

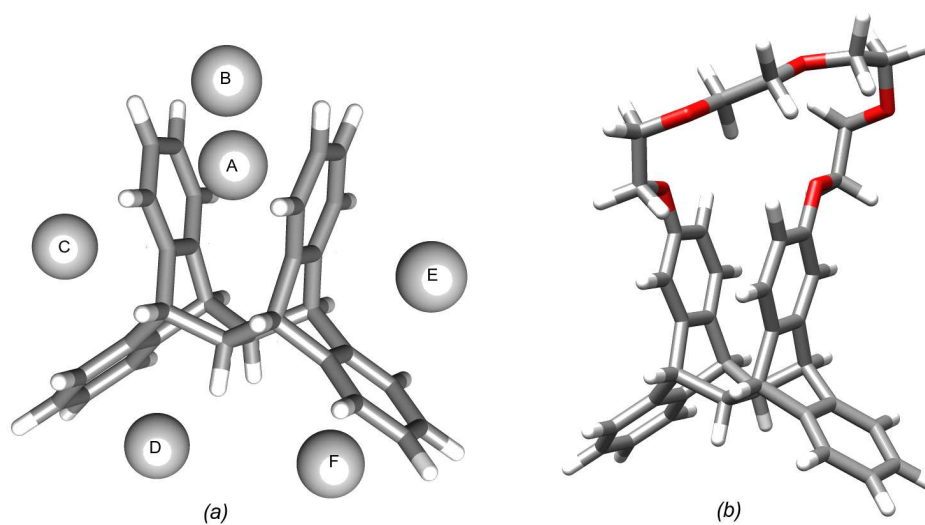


Figura 1 – Estruturas genéricas de (a) sistemas do tipo  $[januseno-Ag_n]^{n+}$  e (b) sistemas  $januseno[15]coroa-5$ .

## 1.3 Publicações

Durante o período de mestrado, artigos científicos foram produzidos e publicados em revistas internacional de alto impacto. Os trabalhos publicados são apresentados a seguir, juntamente com a contribuição feita em cada um deles:

- I** Orenha, R.P., Nagurniak, G.R., Colaço, M.C., Caramori, G.F., Piotrowski, M.J., de Araújo Batista, K.E., Muñoz-Castro, A., de Almeida Silva, B., Esteves, B.J. and Parreira, R.L.T., 2020. The simultaneous recognition mechanism of cations and anions using macrocyclic-iodine structures: insights from dispersion-corrected DFT calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(41), pp.23795-23803.
- II** da Silva, É.H., Orenha, R.P., Muñoz-Castro, A., Caramori, G.F., Colaço, M.C., Silva, G.C.G. and Parreira, R.L.T., 2021. Theoretical study of chloride complexes with hybrid macrocycles. *New Journal of Chemistry*, 45(1), pp.463-470.
- III** Orenha, R.P., Cintra, C.H., Natal, M.L.L., Colaço, M.C., Caramori, G.F., Piotrowski, M.J. and Parreira, R.L.T., 2021. Design of supramolecular systems capable of recognizing anions uniquely by aliphatic C–H···anion hydrogen bonds: theoretical insights. *New Journal of Chemistry*, 45(41), pp.19584-19592.
- IV** Colaço, M.C., Caramori, G.F., Parreira, R.L.T. and Laali, K.K., 2022. Janusene as a Silver Ion Scavenger: Insights from Computation. *New Journal of Chemistry* , DOI: 10.1039/D1NJ03833H

### 1.3.1 Contribuições para os artigos produzidos

**Artigo I:** análises de interações não-covalentes (NCI), escrita e análise dos resultados do manuscrito.

**Artigo II:** escrita, análise dos resultados e disposição do manuscrito.

**Artigo III:** escrita, análise dos resultados e disposição do manuscrito.

**Artigo IV:** Esse artigo é produto do capítulo 5 dessa dissertação. Nesse artigo, realizei todas as análises de estrutura eletrônica, escrevi o primeiro draft do documento e auxiliei no processo contínuo de escrita até a publicação.

## 2 Estado da Arte

A química é a ciência que estuda as propriedades e o comportamento da matéria. No escopo das ciências naturais, a química ocupa um espaço entre a física e a biologia (REINHARDT, 2001), sendo muitas vezes chamada de ciência central. O termo ciência central (BROWN; LEMAY; BURSTEN, 2000) se deve ao fato de a química servir como base para o entendimento de processos relacionados à outras disciplinas, como a formação de rochas (geologia), processos de degradação de poluentes (ecologia), o funcionamento de medicamentos (farmacologia), entre outros.

O entendimento da natureza ao nível molecular, analisando sistemas biológicos por exemplo, evidencia que a interação entre componentes moleculares nesses sistemas se dá por meio de interações não-covalentes (ČERNÝ; HOBZA, 2007; HOBZA; ZAHRADNÍK; MÜLLER-DETHLEFS, 2006), formando agregados moleculares que apresentam estrutura e funções definidas. Esse conceito surge com o modelo chave-fechadura de Fischer, proposto em 1894 para explicar reações enzimáticas (FISCHER, 1894), formando assim o embrião para os conceitos de reconhecimento e função molecular, fundamentais para o campo de pesquisa científica conhecido como química supramolecular (LEHN, 1993; LEHN, 1985).

### 2.1 Química Supramolecular

A química supramolecular, definida como a "química além da molécula" (LEHN, 1993), é o campo da química que tem como objetivo o estudo de sistemas supramoleculares, os quais são formados por agregados moleculares unidos por interações intermoleculares ((IUPAC), ). Nesse sentido, se pode dizer que moléculas e interações intermoleculares estão para supermoléculas assim como átomos e ligações covalentes estão para moléculas (Figura 2).

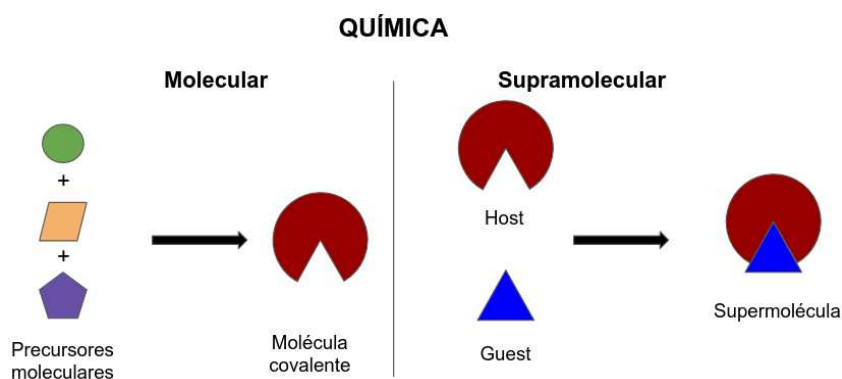


Figura 2 – Comparação pictórica entre química molecular e química supramolecular. Baseado em (LEHN, 1985)

A química supramolecular é uma área interdisciplinar, englobando as químicas orgânica e inorgânica, necessárias à síntese dos precursores de um sistema supramolecular; físico-química, para melhor entender as propriedades desses sistemas e também a química computacional, para a compreensão de comportamentos complexos em sistemas supramoleculares (STEED; TURNER; WALLACE, 2007). O campo da química supramolecular tem seu início com os trabalhos pioneiros de Charles Pedersen (PEDERSEN, 1967), Jean-Marie Lehn (DIETRICH; LEHN; SAUVAGE, 1969) e Donald Cram (CRAM; CRAM, 1974), os quais foram laureados com o prêmio Nobel de química no ano de 1987 pelo desenvolvimento e uso de moléculas com interações de estrutura específica de alta seletividade (NOBEL; PRIZE; CHEMISTRY, 1987). A partir dos trabalhos de Pedersen, Lehn e Cram, a química supramolecular cresceu exponencialmente, tendo um segundo prêmio Nobel para a área, concedido em 2016 à Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart e Bernard L. Feringa, pela síntese de máquinas moleculares (NOBEL; PRIZE; CHEMISTRY, 2016).

De modo geral, a química supramolecular pode ser dividida em duas grandes categorias: a química *host-guest* (receptor-substrato) e a química de auto-montagem. A diferença entre essas é uma questão de forma e tamanho (STEED; TURNER; WALLACE, 2007). Quando uma molécula é muito maior que outra, essa é chamada *host* (receptor) e a menor é chamada *guest* (substrato), a qual é envolta pelo *host*. No entanto, a auto-montagem é um equilíbrio químico, geralmente entre moléculas de tamanho aproximado, que produz um agregado molecular cuja estrutura depende apenas da informação contida nos fragmentos que compõem a supermolécula (Figura 3) (STEED; TURNER; WALLACE, 2007).

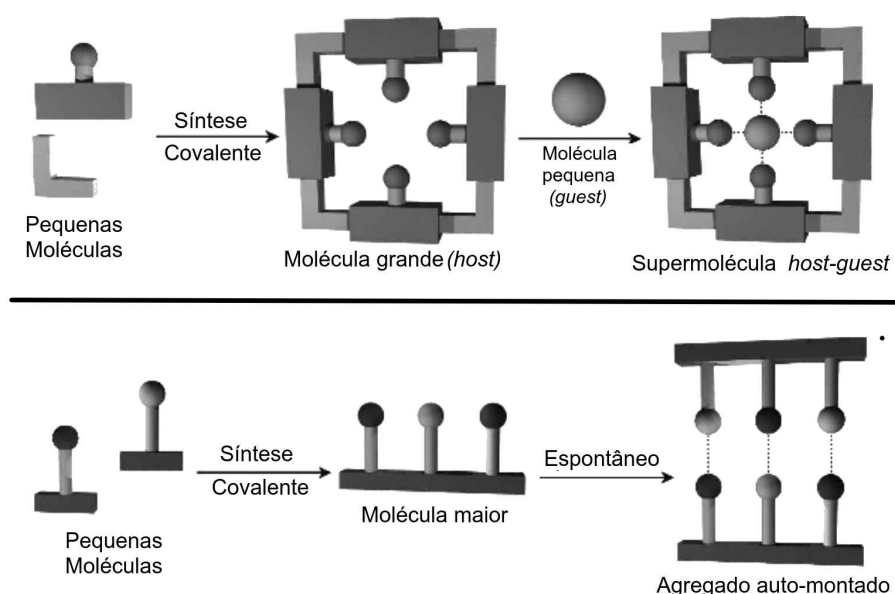


Figura 3 – Representação pictórica de sistemas *host-guest* e auto-montados. Adaptado de (STEED; TURNER; WALLACE, 2007) com permissão da editora. Licença de reprodução apresentada no Apêndice B (88).

De acordo com Jean-Marie Lehn, a correta manipulação das propriedades energéticas e estereoquímicas das interações não-covalentes em uma arquitetura molecular definida deve permitir o design de receptores moleculares artificiais capazes de ligar substratos de forma efetiva e seletiva, formando assim uma supermolécula, com função e estrutura definidas (LEHN, 1985). Dessa forma, o design de sistemas supramoleculares, sejam eles do tipo *host-guest* ou auto-montados, deve levar em conta alguns conceitos básicos dessa área, como a complementaridade, seletividade, cooperatividade e pré-organização a fim de reproduzir a função para a qual foram desenhados.

Os avanços na área de química supramolecular são evidentes pela gama de aplicações possíveis, como máquinas moleculares (SCHLIWA; WOEHLKE, 2003), sensores (YOU; ZHA; ANSLYN, 2015), catalisadores (PEMBERTON et al., 2012), componentes nanotecnológicos como *switches* moleculares, portas lógicas, etc (STEED; TURNER; WALLACE, 2007). Nesse sentido, a compreensão das interações intermoleculares, como interações eletrostáticas, interações  $\pi - \pi$ , ligações de hidrogênio, entre outras, é essencial para a descrição e design de novos materiais supramoleculares funcionais.

## 2.2 Ciclofanos

Ciclofanos são compostos orgânicos contendo ao menos um anel aromático ligado por pontes (STEED; TURNER; WALLACE, 2007), incluindo grupos de compostos como calixarenos, criptofanos e carcerandos. Dado seu caráter alifático e aromático ao mesmo tempo, inúmeros sistemas supramoleculares contém ciclofanos (GLEITER; HOPF, 2004), evidenciando a importância desse grupo de moléculas para a química supramolecular. Apesar de o primeiro ciclofano ter sido sintetizado originalmente em 1899 por Pellegrin (PELLEGRIN, 1899), o conceito moderno de ciclofanos foi difundido pela sequência de trabalhos de Cram, que re-sintetizou e caracterizou séries de [n.n']ciclofanos (CRAM; STEINBERG, 1951) (série de artigos "Macro Rings", publicado pelo Journal of the American Chemical Society).

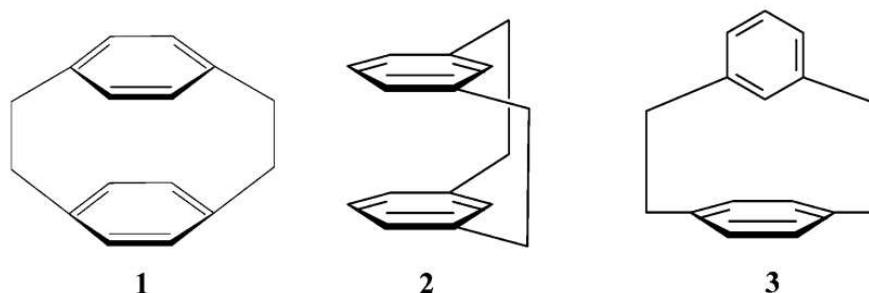


Figura 4 – Estruturas de [2.2]-ciclofanos: **1** *para*-ciclofano; **2** *meta*-ciclofano; e **3** *metapara*-ciclofano. Reproduzido com a permissão de (CARAMORI; GALEMBECK; LAALI, 2005). Copyright 2021 American Chemical Society. Licença de reprodução no Apêndice B (89).

A interação  $\pi - \pi$  entre unidades aromáticas tem um papel fundamental nas propriedades eletrônicas dos ciclofanos, influenciando sua reatividade e propriedades espectroscópicas, dependendo da distância entre as porções aromáticas e conseqüentemente da magnitude da interação transanular (CRAM; ALLINGER; STEINBERG, 1954; CRAM; KIERSTEAD, 1955). Como exemplo desses fenômenos se pode citar a estabilização de intermediários catiônicos nas reações de formilação e acilação de ciclofanos (YAMATO et al., 2003a; YAMATO et al., 2003b) e o aumento da constante de velocidade reacional para a complexação do [2.2]*para*-ciclofano com crômo-hexacarbonil, que é cerca de 25% maior que a complexação com o *p*-xileno (DYSON et al., 1995; CARAMORI, 2006).

A magnitude da interação transanular nos ciclofanos depende do tamanho, do número e da natureza das pontes que ligam as porções aromáticas. De acordo com Cram e Bauer [3.3]*para*-ciclofanos apresentam a maior transferência de carga (CT) dentre os [m.n]*para*-ciclofanos, onde m e n variam entre 2 e 6, por apresentarem menor tensão e maior flexibilidade que o [2.2]*para*-ciclofano e uma distância entre as porções aromáticas mais favorável à interação que o sistema [4.4]*para*-ciclofano (CRAM; BAUER, 1959). Além da distância de interação entre os anéis, de acordo com Shibahara, a introdução de heteroátomos como átomo central nas pontes de [3.3]-*para*-ciclofanos, altera a CT em relação à observada em ciclofanos com pontes alifáticas, evidenciando a importância das interações *through-bond* na interação transanular de ciclofanos (SHIBAHARA et al., 2008). Corroborando a importância das interações *through-bond*, como evidenciado por (GALEMBECK et al., 2017), o aumento sistemático do número de pontes em [2n]ciclofanos aumenta as interações *through-bond*, comprovando a inexistência do efeito do tubo de pasta de dentes, proposto por (HEILBRONNER; YANG, 1983), o qual afirma que o aumento do número de pontes diminui o potencial de redução desses sistemas pela indução de densidade eletrônica das pontes para os anéis.

Dada estrutura eletrônica dos ciclofanos, apresentando nuvens  $\pi$  pronunciadas, a complexação de cátions metálicos pode ocorrer em diferentes modos, conforme apresentado na Figura 5 (SCHULZ; VÖGTLE, 1994; GRÜTZMACHER; ZORIĆ; WELLBROCK, 2001). Interações cátion- $\pi$  são bastante importantes em sistemas biológicos e para a ciência de materiais, dessa forma, o entendimento da natureza e do papel desse tipo de interação é de extrema importância para o desenvolvimento de novos materiais (MAHADEVI; SASTRY, 2013).

Inicialmente foi proposto que interações do tipo cátion- $\pi$  são basicamente interações eletrostáticas, já que um cátion, carregado positivamente, interage com um sistema  $\pi$ , com acúmulo de carga negativa (GOKEL; WALL; MEADOWS, 2000; GOKEL et al., 2001; REDDY; SASTRY, 2005). No entanto, se observa que fenômenos como indução e dispersão também são importantes nesse tipo de interação, sendo os fenômenos indutivos tão importantes quanto o termo eletrostático (CALDWELL; KOLLMAN, 1995; SOTERAS;

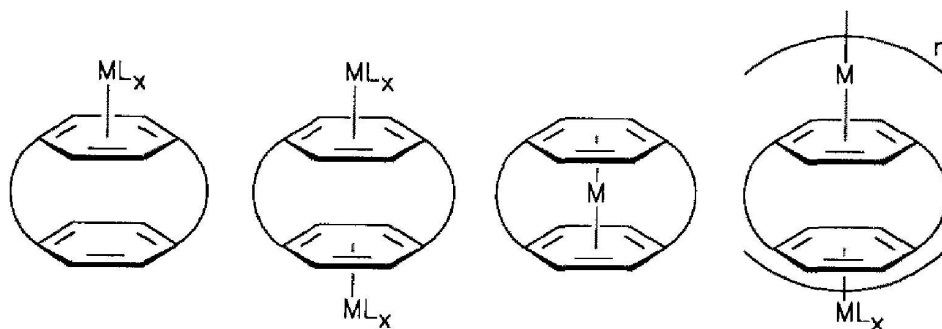


Figura 5 – Estruturas genéricas de metalociclofanos. Adaptado com a permissão de (GLEITER; HOPF, 2004). Licença de reprodução apresentada no Apêndice B (90)

OROZCO; LUQUE, 2008; MARSHALL et al., 2009). Além disso, quando o cátion em questão é um metal de transição, a interação cátion- $\pi$  apresenta também um caráter covalente, dadas as doações do sistema  $\pi$  para os orbitais desocupados dos cátions de metais de transição (YI; LEE; KIM, 2009).

Por apresentar porções aromáticas e pontes alifáticas, além da interação  $\pi - \pi$  entre os porções aromáticas, a aplicação de ciclofanos é bastante ampla. Ciclofanos podem ser utilizados, por exemplo, na preparação de polímeros condutores (MORISAKI; CHUJO, 2008), como auxiliares em sínteses assimétricas (BOLM; FOCKEN; RAABE, 2003), como catalisadores (TABUSHI; YAMAMURA, 1983), entre outras aplicações, sendo também encontrados em inúmeros sistemas supramoleculares, como máquinas moleculares de Stoddart (BALZANI et al., 2000).

## 2.3 Januseno

A molécula de januseno (5,5a,6,11,11a,12-Hexahydroa-5,12:6,11-di-*o*-benzonaphthaceno), nomeado em alusão ao deus romano Janus, foi originalmente sintetizado por Cristol e Lewis em 1967 por meio de uma reação de cicloadição  $[4\pi + 2\pi]$  entre dibenzobarreleno (DBB) e antraceno (AN) (CRISTOL; LEWIS, 1967). A reação de formação do januseno foi posteriormente otimizada por Cantrell e Filler em 1984 (CANTRELL; FILLER, 1984), os quais encontraram uma rota sintética capaz de produzir tanto o DBB quanto o januseno em bons rendimentos, como apresentado na Figura 6.

Devido à sua rígida estrutura (OKAZAKI; LAALI, 2006), o januseno apresenta dois anéis aromáticos interagindo face-a-face, sendo considerado um  $[3.3]$ orto-ciclofano contendo quatro anéis aromáticos, dois anéis faciais (**F** e **F'**) e dois laterais (**L** e **L'**), os quais podem ser facilmente funcionalizados a fim de modular a distância de interação dos anéis faciais e suas propriedades eletrônicas (CRISTOL; LEWIS, 1967). Infelizmente a estrutura cristalográfica do januseno não está disponível na literatura. No entanto, os parâmetros geométricos do januseno podem ser avaliados pela estrutura cristalográfica do

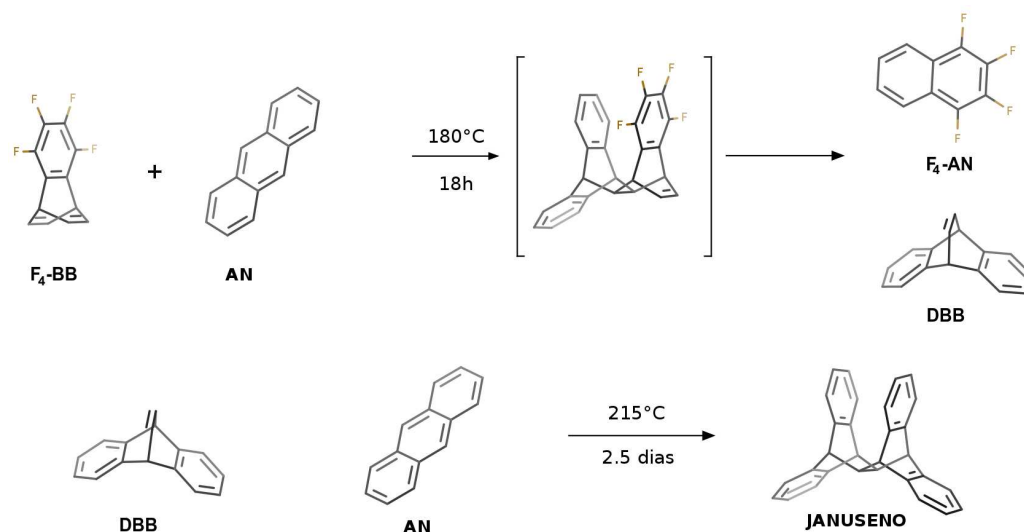


Figura 6 – Esquema reacional de formação do dibenzobarreleno (**DBB**), a partir do tetrafluoro-benzobarreleno ( $F_4$ -BB) e antraceno (AN), e a formação do januseno a partir do **DBB** e AN.

5a,11a-dibromojanuseno (MACINTYRE; TENCH, 1973). Essa estrutura (Figura 7) revela que os anéis aromáticos do januseno não sofrem desvio significativo da planaridade, além disso, os anéis faciais não interagem exatamente face-a-face, apresentando ângulo de diedro entre os anéis de 26,6°. Dessa forma, a distância entre os átomos de carbono dos anéis faciais variam de 2,988 Å, entre os carbonos *ipso* (11b e 12b), até 4,094 Å entre carbonos  $\beta$  (19 e 14) (Figura 7). Devido a proximidade dos anéis faciais, o januseno apresenta propriedades eletrônicas peculiares, as quais são observadas tanto computacional quanto experimentalmente (CRISTOL; LEWIS, 1967; MACINTYRE; TENCH, 1973; LAALI; GELERINTER; FILLER, 1991; KOMATSU; TAKAHASHI; OKAMOTO, 1979; FILLER; CANTRELL, 1987; MUCELINI et al., 2019).

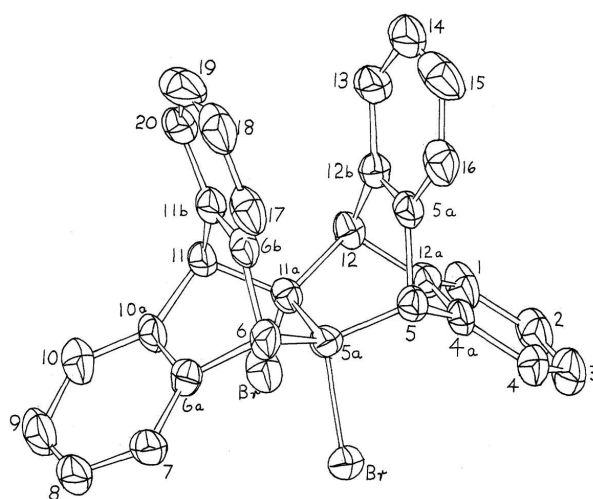


Figura 7 – Estrutura cristalográfica do 5a,11a-dibromojanuseno. Reproduzido com a permissão de (MACINTYRE; TENCH, 1973). Copyright 2021 American Chemical Society. Licença de reprodução apresentada no Apêndice B (91).



Como esperado de um ciclofano, a interação transanular entre os anéis faciais tem importantes impactos na estrutura eletrônica do januseno, influenciando sua reatividade. Dessa forma, modificações na estrutura do januseno podem ajudar a ilustrar as propriedades eletrônicas desse sistema. O trabalho pioneiro de Cristol e Lewis mostra que, frente a reações de substituição eletrofílica aromática ( $S_EAr$ ), o januseno apresenta preferência pela substituição na posição  $\beta$  dos anéis faciais, indicando uma desestabilização do estado fundamental (GS) do januseno por meio de repulsões  $\pi$  e estabilização do estado de transição (TS) por deslocalização da nuvem  $\pi$  (CRISTOL; LEWIS, 1967). Também é observada a desativação do anel facial  $F'$  frente a reações de  $S_EAr$  quando  $F$  é nitrado, evidenciando a existência de interações transanulares entre os anéis faciais do januseno (CRISTOL; LEWIS, 1967). A preferência pela substituição facial também é observada na formação do análogo tropílium do januseno, o tropílium-januseno (Trop-JAN), sintetizado originalmente por Komatsu et. al. (KOMATSU; TAKAHASHI; OKAMOTO, 1979), e também no tetrafluoro-januseno ( $F_4$ -JAN), onde a proximidade dos anéis  $C_6H_4$  e  $C_6F_4$  gera interações  $\pi - \pi$  transanulares atrativas que formam o produto substituído facialmente de maneira regioespecífica (Figura 8) (FILLER; CANTRELL, 1987). Os espectros de  $^1H$  NMR e UV-Vis também são úteis para o entendimento das propriedades eletrônicas do januseno e seus derivados.

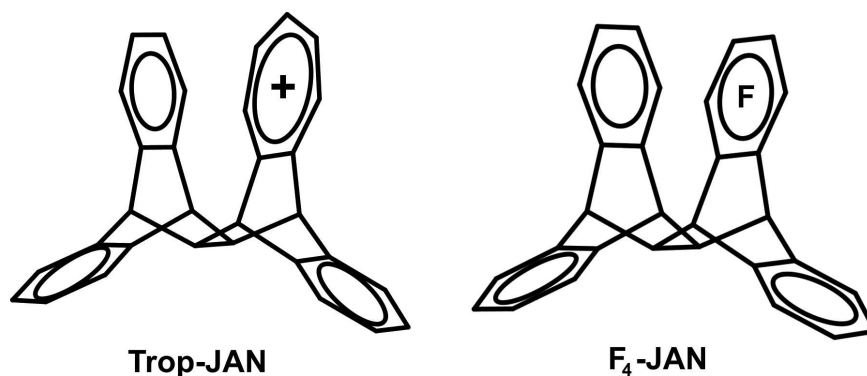


Figura 8 – Derivados faciais do januseno: Trop-JAN (esquerda) e  $F_4$ -JAN (direita).

O espectro  $^1H$  NMR do Trop-JAN apresenta um deslocamento para um campo mais alto do espectro que é mais pronunciado para a substituição nos anéis faciais do que nos laterais, quando comparado ao espectro  $^1H$  NMR do januseno. Isso indica que os anéis faciais interagem com seus anéis vizinhos, enquanto que os anéis laterais não interagem de forma significativa com seus vizinhos devido ao ângulo de diedro de  $120^\circ$  com o anel mais próximo (KOMATSU; TAKAHASHI; OKAMOTO, 1979). A blindagem dos anéis faciais também é observada no  $F_4$ -JAN, corroborando as interações transanulares entre anéis faciais (FILLER; CANTRELL, 1987). Além disso, os espectros  $^1H$  NMR dos derivados do januseno apresentam também uma desblindagem dos anéis laterais, provavelmente por efeitos indutivos, os quais auxiliam na blindagem do anel facial  $C_6H_4$  que doa densidade eletrônica para o anel facial deficiente em elétrons (FILLER; CANTRELL, 1987). Nos

derivados do januseno, F<sub>4</sub>-JAN e Trop-JAN, a criação de duas porções aromáticas distintas, uma rica e outra pobre em elétrons, gera uma banda de absorção no espectro UV-Vis em 283nm e 334nm para o F<sub>4</sub>-JAN e Trop-JAN, respectivamente. Essa banda de absorção, ausente no espectro do januseno, é atribuída a uma transferência de carga (CT) entre as porções aromáticas rica e pobre em elétrons (KOMATSU; TAKAHASHI; OKAMOTO, 1979; FILLER; CANTRELL, 1987).

Considerando a existência de interações transanulares na molécula de januseno, um artigo recente publicado pelo grupo avaliou o efeito recíproco entre interações  $\pi - \pi$  e cátion- $\pi$  por meio da coordenação de um cátion  $Ag^+$  à estrutura do januseno (MUCELINI et al., 2019). Dentre as oito posições de coordenação possíveis para o januseno, seis convergiram para um mínimo de energia, de acordo com a Figura 9, sendo "b" o sítio de coordenação mais estável para a interação do cátion com os anéis aromáticos do januseno.

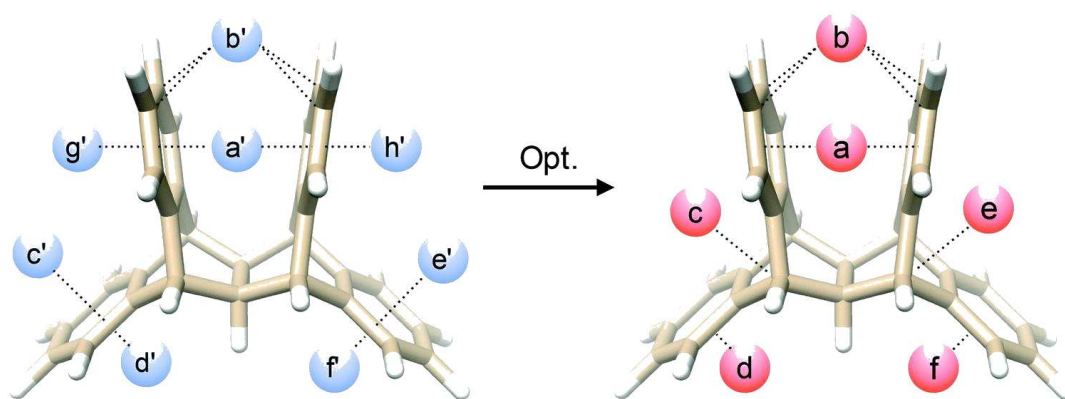


Figura 9 – Representação esquemática dos sítios de coordenação hipotéticos (esferas azuis) e os sítios de coordenação otimizados (esferas vermelhas). Reproduzido de (MUCELINI et al., 2019). Licença de reprodução apresentada no Apêndice B (92)

Análises de decomposição de energia indicam que a interação do cátion prata com as porções aromáticas do januseno é estabilizada majoritariamente pelos termos eletrostático e orbital. As estabilizações orbitais são geradas principalmente por interações entre orbitais  $\pi$  ocupados do januseno e orbitais desocupados do cátion metálico (MUCELINI et al., 2019), de acordo com o esperado para a interação cátion- $\pi$  com metal de transição como abordado na sessão anterior (YI; LEE; KIM, 2009). De acordo com análises de decomposição de energia, a introdução de grupos doadores (*EDG*) e retiradores de elétrons (*EWG*) nos anéis aromáticos do januseno influenciam na energia de interação cátion- $\pi$ . Quando *EDG* são introduzidos em um anel facial, ou em anéis facial e lateral adjacentes, ocorre um aumento na energia de interação cátion- $\pi$ , enquanto que o oposto ocorre para a introdução de *EWG*. Esse resultado corrobora as interações entre orbitais  $\pi$  ocupados do januseno e orbitais desocupados do cátion metálico. Além disso, esse efeito na energia de interação é mais pronunciado, apresentando um efeito cooperativo, para o modo de substituição facial e lateral adjacentes (MUCELINI et al., 2019), corroborando a existência de efeitos indutivos

entre anel lateral e facial, mesmo efeito que provoca a blindagem dos anéis faciais dos derivados Trop-JAN e F<sub>4</sub>-JAN (KOMATSU; TAKAHASHI; OKAMOTO, 1979; FILLER; CANTRELL, 1987).

Como observado, a química do januseno é bastante rica dadas suas interações transanulares entre os anéis faciais, além da fácil funcionalização de seus anéis aromáticos. No entanto, a utilização desse [3.3]*orto*-ciclofano em sistemas supramolecular é pouco explorada na literatura. Dessa forma, o presente trabalho tem o intuito de dar visibilidade à esse sistema, utilizando-o como bloco de construção de novos sistemas supramoleculares, os quais podem ser estudados por meio da química computacional.



## Parte II

### Fundamentação Teórica



## 3 Métodos Computacionais

Pelo aumento do poder computacional nas últimas décadas, com o desenvolvimento de hardwares mais potentes (JONG et al., 2010), os métodos de química computacional são cada vez mais utilizados na descrição do comportamento e propriedades de sistemas moleculares (CRAMER, 2004; JENSEN, 2007); seja essa descrição feita por métodos de dinâmica molecular (MD), métodos *ab initio*, semi-empíricos ou, principalmente, por meio da teoria do funcional da densidade (DFT), utilizada nesse trabalho e abordada na sessão a seguir.

### 3.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A DFT (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965) é uma teoria da matéria que expressa a energia eletrônica de um sistema de partículas (átomo ou molécula) como um funcional da densidade eletrônica. Esse método se tornou bastante popular por recuperar a correlação eletrônica sem aumentar drasticamente o custo computacional e é amplamente empregado na descrição da estrutura eletrônica e geométrica de sistemas moleculares a fim de descrever mecanismos de reação (ZEINALIPOUR-YAZDI et al., 2021), complexos de coordenação (CHERMETTE, 1998), e uma infinidade de sistemas físicos e químicos (HASNIP et al., 2014).

Em 1964, Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964), por meio de dois teoremas deram início à construção de uma DFT aplicável à sistemas molecular. O teorema da existência, primeiro teorema proposto por Hohenberg e Kohn, prova a existência de um funcional da densidade eletrônica pelo qual se pode obter a energia de um sistema de partículas. A prova desse teorema consiste em mostrar que uma densidade eletrônica gera um potencial externo de forma unívoca, ou seja, uma determinada densidade eletrônica ( $\rho(r)$ ) está associada a um único potencial externo ( $\nu_{ext}(r)$ ), o qual está associado à um hamiltoniano ( $\hat{H}$ ) do qual se obtém as autofunções ( $\Psi_i$ ) e autovalores ( $\epsilon_i$ ) por meio da resolução da equação de Schrödinger.

$$\rho(r) \Rightarrow \nu(r) \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi \quad (3.1)$$

Dessa forma, o teorema da existência prova que existe um funcional da densidade eletrônica  $E[\rho(r)]$ , o qual fornece a energia de um sistema de partículas e pode ser expresso em função do potencial externo ( $\nu_{ext}(r)$ ) como na Eq. 3.2

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r)\nu_{ext}(r)dr \quad (3.2)$$

onde  $F[\rho(r)]$  é chamado de funcional universal, sendo exato porém desconhecido. O segundo teorema de Hohenberg-Kohn é chamado teorema da variação, o qual garante que a obtenção da densidade eletrônica que minimiza a energia total do sistema pode ser obtida por meio do princípio variacional, ou seja, a energia do funcional da densidade aproximado  $E[\rho'(r)]$  é sempre maior que a obtida com o funcional exato  $E[\rho(r)]$ , de acordo com a Eq. 3.3

$$E[\rho'(r)] \geq E[\rho(r)] \quad (3.3)$$

onde  $E[\rho'(r)] = E[\rho(r)]$  se, e somente se,  $\rho'(r) = \rho(r)$ . O princípio variacional será abordado de forma mais aprofundada em uma sessão a seguir.

Apesar de os teoremas de Hohenberg-Kohn serem poderosos no sentido de provarem a existência de um funcional de densidade para a energia de sistemas de partículas, a teoria até então formulada não pode ser aplicada à sistemas moleculares pelo desconhecimento da forma do funcional. No entanto, apenas um ano depois da publicação do trabalho de Hohenberg-Kohn, Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965), em 1965, definiram um hamiltoniano baseado em um sistema de elétrons não-interagentes, onde a densidade no estado fundamental para um sistema de elétrons não-interagentes ( $\rho_{GS}^0(r)$ ) é a mesma de um sistema onde os elétrons interagem ( $\rho_{GS}(r)$ ), sendo que a integração de ambas as densidades por todo o espaço deve resultar no número total de elétrons no sistema,

$$N = \int \rho(r) dr \quad (3.4)$$

Na abordagem DFT de Kohn-Sham, o funcional universal (Eq. 3.2) é dividido em três termos,

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (3.5)$$

onde  $T[\rho(r)]$  representa o funcional de energia cinética,  $V_{ee}[\rho(r)]$  representa o funcional de repulsão elétron-elétron e  $E_{XC}[\rho(r)]$  representa o funcional de troca e correlação, que engloba (i) termos de troca e correlação, sendo esses efeitos de natureza quântica, (ii) termo de correção da energia cinética, pois os elétrons interagem na realidade, afetando sua energia cinética e (iii) um termo para evitar a autorrepulsão eletrônica. Com isso, a energia como funcional da densidade ( $E[\rho(r)]$ ) pode ser expressa como,

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)]* \quad (3.6)$$

Pela aproximação de elétrons não interagentes, os funcionais  $T[\rho(r)]$  e  $V_{ee}[\rho(r)]$  podem ser exatamente determinados, e como os núcleos são tratados como cargas pontuais, o funcional de interação núcleo-elétron,  $V_{ne}[\rho(r)]$ , tem caráter clássico,

$$V_{ne}[\rho(r)] = - \sum_i^{all} \sum_A^{all} \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (3.7)$$

onde os índices "i" e "A" representam o i-ésimo elétron e o A-ésimo núcleo do sistema. Dessa forma, pode-se obter a energia de um sistema, utilizando a aproximação de elétrons



não-interagentes, resolvendo a equação de autovalor,

$$\left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu_{ext}^{ks}(r) \right| \chi_i(r) = \epsilon_i \chi_i(r) \quad (3.8)$$

sendo  $\nu_{ext}^{ks}(r)$ ,

$$\nu_{ext}^{ks}(r) = \nu_{ne}(r) + \nu_{ee}(r) + \nu_{XC}(r) = \sum_A \frac{Z_A}{r_A} + \int \frac{\rho(r')}{||r - r'||} dr' + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (3.9)$$

e a densidade eletrônica  $\rho(r)$  dada por,

$$\rho(r) = \sum_i \langle \chi_i | \chi_i \rangle \quad (3.10)$$

onde os orbitais  $\chi_i$ , provenientes de um determinante de Slater, podem ser aproximados por funções de base para o cálculo da energia.

A Eq. 3.6 é exata em teoria, ou seja, caso se conheça a forma exata dos funcionais no lado direito da equação, a energia exata para o sistema pode ser obtida. No entanto, a forma do funcional  $E_{XC}[\rho(r)]$  não é conhecida e aproximações precisam ser feitas para esse funcional. Dessa forma, diversos funcionais de troca e correlação foram desenvolvidos durante as últimas décadas, sendo classificados de acordo com o método de aproximação utilizado. De forma geral, os funcionais de densidade para troca e correlação podem ser do tipo LDA, GGA, meta-GGA ou híbrido-GGA e podem ser classificados pela escada de Jacó, criada por Perdew em 2001 (PERDEW; SCHMIDT, 2001; PERDEW et al., 2005). A ideia dessa escada (Figura 10) é que cada degrau representa um nível de aproximação diferente, crescendo em acurácia e em dependência de  $\rho$ .

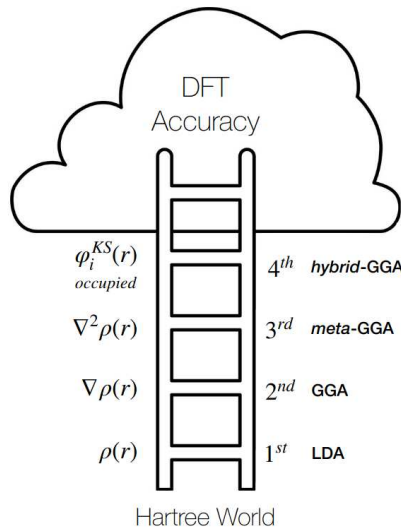


Figura 10 – Escada de Jacó de Perdew. Adaptado com permissão de (PERDEW; SCHMIDT, 2001). Licença de reprodução apresentada no Apêndice B (93)

## 3.2 Funções de Base

As funções de base são utilizadas para descrever os orbitais de um átomo, de forma aproximada (JENSEN, 2007), fornecendo assim um chute inicial para a resolução da Eq. 3.8. Existem dois tipos de funções de base comumente utilizadas em métodos de estrutura eletrônica: orbitais do tipo Slater (STO) e orbitais do tipo gaussianiana (GTO). Apesar dessas funções serem chamadas de orbitais, é importante ressaltar que as mesmas não são soluções da equação de Schrödinger.

As formas genéricas das funções STO e GTO são apresentadas nas Eqs. 3.11 e 3.12, respectivamente,

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (3.11)$$

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (3.12)$$

onde N é uma constante de normalização e  $Y_{l,m}$  são as funções de esférico harmônico. A dependência exponencial com a distância entre núcleo e elétrons, nas funções STO, é exatamente igual à observada para o átomo de hidrogênio. No entanto, funções STO não apresentam nós radiais, os quais podem ser introduzidos pela combinação linear de STOs.

A dependência em  $r^2$  na exponencial, faz das GTOs funções menos acuradas que as STOs por dois motivos: (i) no núcleo uma função GTO tem sua derivada igual a zero, enquanto que uma STO apresenta apresenta um "cúspide"(derivada descontínua); e (ii) funções GTO apresentam um decaimento mais pronunciado com o aumento de r, em comparação com STOs, e dessa forma a cauda do orbital é mal representada. Como mostra a Figura 11, são necessárias ao menos três funções GTO linearmente combinadas para reproduzir o comportamento de uma única função STO. O aumento do número de funções GTO para a descrição acurada de um sistema, no entanto, é compensado pela facilidade de resolução de intergrais utilizando funções gaussianas. Esse é o motivo de funções GTO serem as mais empregas para o cálculo de estruturas eletrônicas (JENSEN, 2007).

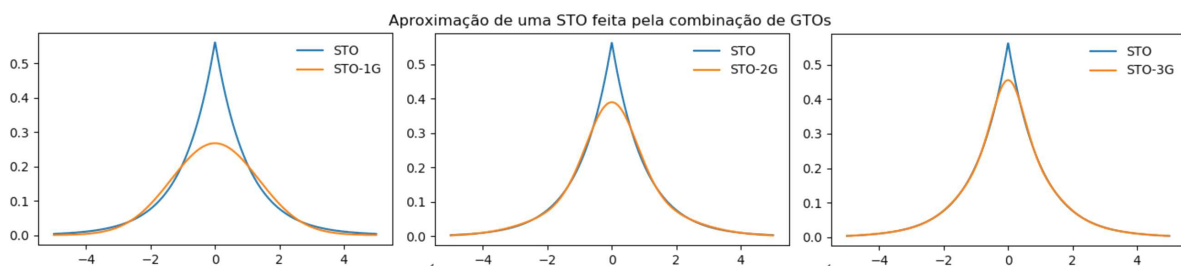


Figura 11 – Gráfico da combinação de uma (esquerda), duas (centro), e três (direita) funções do tipo GTO a fim de obter uma curva próxima à obtida com uma função STO.

O conjunto de base mínimo é aquele que contém apenas as funções necessárias para a descrição dos elétrons em um átomo neutro. Para os átomos de hidrogênio e hélio isso significa que apenas uma função do tipo 1s será necessária para a descrição do sistema.

O conjunto de base pode ser melhorado pela introdução de mais funções para a descrição dos elétrons no sistema. Conjuntos de base do tipo duplo- $\zeta$  (DZ), por exemplo, utilizam duas funções para a descrição de cada orbital. No caso do hidrogênio, são utilizadas duas funções do tipo s (1s e 1s'). Da mesma forma se pode construir conjuntos de base triplo- $\zeta$  (TZ), quadruplo- $\zeta$  (QZ) e etc. Importante ressaltar que usualmente apenas a valência é dividida, utilizando duas (DZV), três (TZV) ou quatro (QZV) funções para a descrição dos orbitais de valência. Funções de polarização também são incluídas no conjunto de base a fim de aprimorar a descrição dos efeitos de correlação. Dessa forma, funções do tipo s são polarizadas por funções do tipo p, funções p são polarizadas por funções d, funções d são polarizadas por funções f, e assim por diante (JENSEN, 2007). As funções de polarização podem ser adicionadas aos conjuntos de base citados anteriormente, gerando os conjuntos DZVP, TZVP e QZVP. Por fim, os conjuntos de base podem ser aprimorados pela introdução de funções difusas, necessárias para a descrição apropriada da cauda do orbital, e fundamentais para sistemas tendo elétrons fracamente ligados, como ânions e estados excitados, e também para a descrição de propriedades que dependem da cauda do orbital, como interações não-covalentes (JENSEN, 2007).

### 3.3 Princípio Variacional

O princípio variacional afirma que a energia obtida por meio de uma função de onda chute (ou densidade chute no caso da DFT) é sempre maior ou igual à energia obtida por meio da função de onda exata do sistema (MCQUARRIE, 2008).

A energia obtida a partir da função de onda exata do sistema pode ser expressa por,

$$E_0 = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (3.13)$$

A obtenção de uma energia por meio de uma função aproximada como,

$$\Phi = \sum_i a_i \Psi_i \quad (3.14)$$

pode ser expressa da seguinte forma:

$$E' = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (3.15)$$

a qual, substituindo a Eq. 3.14 na Eq. 3.15, pode ser escrita como

$$E' = \frac{\sum_i \sum_j a_i a_j \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle}{\sum_i \sum_j a_i a_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle} \quad (3.16)$$

Utilizando as regras de ortonormalidade,

$$\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle \neq 0 \quad (3.17)$$

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = 0 \quad (3.18)$$

a Eq. 3.16 pode ser simplificada:

$$E' = \frac{\sum_i a_i^2 E_i}{\sum_i a_i^2} \quad (3.19)$$

De acordo com o princípio variacional,  $E' \geq E_0$  ou  $E' - E_0 \geq 0$ , dessa forma:

$$E' - E_0 = \frac{\sum_i a_i^2 E_i}{\sum_i a_i^2} - E_0 = \frac{\sum_i a_i^2 (E_i - E_0)}{\sum_i a_i^2} \geq 0 \quad (3.20)$$

Analisando o termo do lado esquerdo da inequação, se observa que o denominador é sempre positivo, visto que é o quadrado de um número real. Dessa forma, o numerador ( $E_i - E_0$ ) deve ser positivo para que a desigualdade seja respeitada. Isso implica que  $E_i \geq E_0$ , provando assim o princípio variacional.

A importância do princípio variacional é que ele garante que a energia calculada por uma função chute é sempre maior que a energia exata do sistema. Dessa forma, se garante que quanto menor a energia obtida por um método computacional que segue esse princípio, mais próxima ela estará da energia exata do sistema.

### 3.4 Correção da Dispersão

Os funcionais DFT, pela forma que são construídos, são problemáticos na descrição de correlações eletrônicas de longas distâncias, responsáveis pelas interações de dispersão (GRIMME, 2006). Dessa forma, correções para a energia de dispersão são necessárias para a correta descrição do sistema de interesse. Para isso, vários métodos foram desenvolvidos. No entanto, o mais bem sucedido e amplamente aplicado é a correção semi-empírica de dispersão de pares de átomos desenvolvida por Grimme et. al. (GRIMME, 2006; GRIMME et al., 2010; GRIMME; EHRLICH; GOERIGK, 2011), a qual foi utilizada nesse trabalho.

No esquema de Grimme, a energia de dispersão é subtraída da energia obtida pelo formalismo KS-DFT, abordado anteriormente,

$$E_{DFT-D3} = E_{KS-DFT} - E_{disp}^{D3} \quad (3.21)$$

$$E_{disp}^{D3} = \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} s_6 \frac{C_6^{AB}}{R_{AB}^6 + [f(R_{AB}^0)]^6} + s_8 \frac{C_8^{AB}}{R_{AB}^8 + [f(R_{AB}^0)]^8} \quad (3.22)$$

onde  $C_n^{AB}$  e  $s_n$  são coeficientes parametrizados em comparação com resultados experimentais. A função  $f(R_{AB}^0)$  é a função de batimento que determina a amplitude da correção. Nesse trabalho foi utilizada a função de Becke-Johnson (GRIMME; EHRLICH; GOERIGK, 2011) determinada por:

$$f(R_{AB}^0) = a_1 R_{AB}^0 + a_2 \quad (3.23)$$

onde  $a_1$  e  $a_2$  são coeficientes parametrizados e  $R_{AB}^0$  é dado por,

$$R_{AB}^0 = \sqrt{\frac{C_8^{AB}}{C_6^{AB}}} \quad (3.24)$$

## 3.5 Correções Relativísticas

Sistemas químicos contendo apenas átomos leves (aproximadamente de H à Kr) não apresentam efeitos relativísticos significativos. No entanto, quando se trata de átomos a partir da segunda série de metais de transição (PYYKKO, 1988), efeitos relativísticos se tornam imprescindíveis para a correta descrição das propriedades da molécula em questão (YOUNG et al., 2001).

A melhor solução para a correção da energia relativística seria a resolução da equação de Dirac (DIRAC, 1928), no entanto, dado o custo computacional para a resolução dessa equação para sistemas multieletrônicos, aproximações são feitas a fim de incluir as modificações provocados por efeitos relativísticos.

Diversos métodos foram desenvolvidos para a aproximação de efeitos relativísticos, como os potenciais efetivos de caroço (ECP) (YOUNG et al., 2001), que são parametrizados para elétrons de camadas mais internas, e as aproximações que incluem explicitamente efeitos relativísticos no cálculo mecânico-quântico como a aproximação Douglas-Kroll (DOUGLAS; KROLL, 1974; HESS, 1985; HESS, 1986), a modificação da equação de Dirac por Dyall (DYALL, 1994) e a aproximação regular de ordem zero (ZORA) (LENTHE; BAERENDS; SNIJDERS, 1993a; LENTHE; BAERENDS; SNIJDERS, 1994; LENTHE et al., 1996). Tratando relativisticamente todos os elétrons do sistema e apresentando bons resultados (LENTHE; EHLERS; BAERENDS, 1999; NICHOLS et al., 2009), a aproximação ZORA foi utilizada na descrição dos sistemas estudados nessa dissertação.

A utilização da ZORA na teoria do funcional da densidade é feita pela modificação da equação KS-DFT (Eq. 3.8), introduzindo o termo de correção relativística no operador de energia cinética. Dessa forma, a energia do sistema pode ser obtido pela Eq. 3.25

$$\left| T^{ZORA} + \nu^{ks}(r) \right| \chi_i(r) = \epsilon_i \chi_i(r) \quad (3.25)$$

onde

$$T^{ZORA} = \sigma \cdot \rho \frac{c^2}{(2mc^2 - \nu^{ks})} \sigma \cdot \rho \quad (3.26)$$



## 4 Fundamento dos Principais Métodos de Análise Utilizados

Como abordado no capítulo anterior, teorias como a DFT são capazes de prever a estrutura eletrônica de sistemas moleculares e a forma como os átomos estão conectados. No entanto, informações sobre as interações entre os átomos e suas características não podem ser obtidas diretamente por meio desses métodos de estrutura eletrônica (FRENKING; BICKELHAUPT, 2014). Para tal, é necessário analisar a função de onda, obtida por meios de cálculos DFT, por exemplo, ou então analisar a densidade eletrônica do sistema por meio de diferentes métodos computacionais. Dois métodos computacionais úteis na descrição da natureza da interação entre espécies moleculares são a análise de decomposição de energia ETS-NOCV (MITORAJ; MICHALAK; ZIEGLER, 2009) e a teoria quântica de átomos em moléculas (BADER, 1994) (QTAIM), abordadas a seguir.

### 4.1 Análise de Decomposição de Energia (EDA/ETS-NOCV)

A análise EDA/ETS-NOCV (MITORAJ; MICHALAK; ZIEGLER, 2009), a qual une as análises ETS (ZIEGLER; RAUK, 1977; ZIEGLER; RAUK, 1979) e NOCV (MITORAJ; MICHALAK, 2007; MICHALAK; MITORAJ; ZIEGLER, 2008), conecta conceitos clássicos de ligação química com uma abordagem mecânico quântica rigorosa. Nessa análise, a energia de interação, responsável pela formação de ligações químicas, pode ser dividida em três componentes, as quais podem ser fisicamente interpretadas. Apesar dessa divisão ser arbitrária, como são todos os esquemas de partição, ela é matematicamente definida de forma inequívoca, e os termos podem ser relacionados tanto a conceitos clássicos de ligação química quanto a termos da mecânica quântica. É importante ressaltar que a decomposição da energia de interação em três componentes não apresenta um significado físico no sentido de que esses termos se referem à observáveis experimentais. A análise EDA propõem expressões quantitativas para os termos associados à ligação química; dessa forma, a EDA traz um método para o entendimento das interações químicas, aliando a visão heurística das ligações químicas com a rigorosidade matemática da mecânica quântica (FRENKING; BICKELHAUPT, 2014).

A análise ETS-NOCV (MITORAJ; MICHALAK; ZIEGLER, 2009; FRENKING; BICKELHAUPT, 2014) considera a formação de uma ligação  $A \cdots B$ , em uma molécula AB, como o resultado das interações entre os fragmentos A e B. Primeiramente é realizada a distorção dos fragmentos  $A^0$  e  $B^0$ , descritos pelas funções de onda  $\Psi_A^0$  e  $\Psi_B^0$ , isolados infinitamente em seu estado fundamental, até a geometria que ambos apresentam quando

interagem na molécula AB, formando os fragmentos preparados A e B, descritos pelas funções de onda  $\Psi_A$  e  $\Psi_B$ . Essa etapa é chamada de etapa de preparação e fornece a energia de preparação,  $\Delta E_{prep}$ , a qual é obtida por meio da Eq. 4.1,

$$\Delta E_{prep} = (E_A + E_B) - (E_A^0 + E_B^0) \quad (4.1)$$

onde  $E_A$  e  $E_B$  representam a energia dos fragmentos A e B distorcidos geometricamente (fragmentos preparados) enquanto que  $E_A^0$  e  $E_B^0$  representam as energias, no estado fundamental, dos fragmentos  $A^0$  e  $B^0$ . A energia de interação,  $\Delta E_{int}$ , é definida como a diferença de energia entre a molécula AB ( $E_{AB}$ ) e os fragmentos preparados ( $E_A$  e  $E_B$ ), como mostra a Eq. 4.2

$$\Delta E_{int} = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (4.2)$$

Por meio da soma das energia de preparação e interação, como se observa na Eq. 4.3, se obtém o negativo da energia de dissociação da ligação (-BDE). Essa conexão com uma observável experimental (o valor da energia de dissociação da ligação) faz dessa análise de decomposição uma ferramenta poderosa e atrativa para a interpretação e explicação de fenômenos químicos diversos (FRENKING; BICKELHAUPT, 2014).

$$-BDE = \Delta E_{int} + \Delta E_{prep} \quad (4.3)$$

A primeira etapa de formação da interação, consiste na aproximação dos fragmentos preparados, mantendo suas densidades eletrônicas congeladas, até a distância ótima de interação da molécula AB. Essa aproximação, com as densidades de carga congeladas, gera a promolécula descrita pela função de onda  $\Psi_A\Psi_B$ , formada pelo produto das funções  $\Psi_A$  e  $\Psi_B$ , tendo energia  $E_{AB}^0$ . A interação entre os fragmentos nessa etapa resulta no termo  $\Delta E_{ele}$ , obtido de forma quasi-clássica pela Eq. 4.4.

$$\Delta E_{ele} = \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} + \int dr V_B(r) \rho_A(r) + \int dr V_A(r) \rho_B(r) + \iint dr_1 dr_2 \frac{\rho_A(r_1) \rho_B(r_2)}{r_{12}} \quad (4.4)$$

A primeira etapa da EDA produz a promolécula descrita por  $\Psi_A\Psi_B$  a qual é normalizada mas não segue o princípio da antissimetria (princípio da exclusão). Dessa forma, a segunda etapa da EDA consiste em antissimetrizar e renormalizar a função de onda  $\Psi_A\Psi_B$ , de acordo com a Eq. 4.5, gerando o estado intermediário descrito pela função de onda  $\Psi^0$ , com energia  $E^0$ .

$$\Psi^0 = N \hat{A} \Psi_A \Psi_B \quad (4.5)$$



Por meio da diferença de energia entre  $E_{AB}^0$  e  $E^0$  se obtém o segundo termo da decomposição,  $\Delta E_{Pauli}$  (Eq. 4.6), o qual leva em conta as interações entre elétrons de mesmo spin nos fragmentos A e B.

$$\Delta E_{Pauli} = E_{AB}^0 - E^0 \quad (4.6)$$

Na terceira etapa da EDA, o estado intermediário, descrito por  $\Psi^0$ , é relaxado ao estado fundamental, produzindo a função de onda  $\Psi_{AB}$ , referente à molécula AB formada, com energia  $E_{AB}$ . A diminuição da energia nessa etapa é associada às interações entre orbitais virtuais e ocupados dos fragmentos e pode ser identificada como contribuição covalente à formação da ligação. Por meio da diferença de energia entre  $E_{AB}^0$  e  $E_{AB}$  (Eq. 4.7) se obtém o termo  $\Delta E_{orb}$ .

$$\Delta E_{orb} = E_{AB} - E_{AB}^0 \quad (4.7)$$

A soma dos termos energéticos obtidos em cada etapa da EDA resultam na energia de interação entre os fragmentos A e B que formam a molécula AB, como apresentado na Eq. 4.8.

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{ele} + \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{orb} \quad (4.8)$$

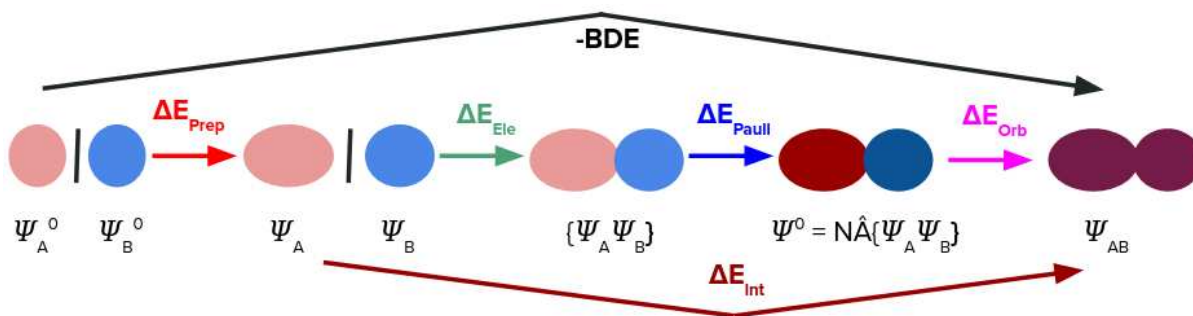


Figura 12 – Análise de decomposição de energia representada esquematicamente

A Figura 12 mostra os passos da EDA de forma pictórica, a fim de facilitar o entendimento. É importante ressaltar que, quando correções para a energia de dispersão são utilizadas, um quarto termo é adicionado à EDA,  $\Delta E_{disp}$ , considerando a estabilização de interações dispersivas. Dessa forma, a Eq. 4.8 ganha mais um termo referente às interações dispersivas, como na Eq. 4.9.

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{ele} + \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{orb} + \Delta E_{disp} \quad (4.9)$$

A união das metodologias ETS(ZIEGLER; RAUK, 1977; ZIEGLER; RAUK, 1979) e NOCV(MITORAJ; MICHALAK, 2007; MICHALAK; MITORAJ; ZIEGLER, 2008)

permite a decomposição do termo orbital,  $\Delta E_{orb}$ , em contribuições de pares de orbitais dos fragmentos interagentes. Por meio da deformação da densidade,  $\Delta\rho(r)$ , que é a diferença entre as densidades dos fragmentos antes e depois da interação, se pode visualizar as principais contribuições orbitais para a formação da ligação já que  $\Delta\rho(r)$  pode ser expressada por pares de autofunções complementares ( $\Psi_k, \Psi_{-k}$ ) com seus respectivos autovalores ( $\nu_k, \nu_{-k}$ ) que possuem o mesmo valor, porém com sinais opostos (Eq. 4.10).

$$\Delta\rho(r) = \sum_k \nu_k [-\Psi_{-k}^2(r) + \Psi_k^2(r)] = \sum_k \Delta\rho_k(r) \quad (4.10)$$

A partir da Eq. 4.10 é possível expressar a deformação de carga total  $\Delta\rho(r)$ , que acompanha a formação da ligação, em contribuições de carga de cada par de orbitais NOCV ( $\Delta\rho_k(r)$ ). A interação orbital total pode, da mesma forma, ser decomposta nas contribuições energéticas relacionadas à cada  $\Delta\rho_k(r)$  (Eq. 4.11),

$$\Delta E_{orb} = \sum_k \Delta E_{orb,k} = \sum_k \nu_k [-F_{-k,-k}^{TS} + F_{k,k}^{TS}] \quad (4.11)$$

onde  $-F_{-k,-k}^{TS}$  e  $F_{k,k}^{TS}$  são elementos diagonais da matriz de Kohn-Sham, para um estado de transição entre a molécula AB final e os fragmentos sobrepostos A e B, correspondentes à NOCVs com autovalores  $-\nu_k$  e  $\nu_k$ . Dessa forma, se pode visualizar as principais contribuições orbitais  $\Delta\rho_k(r)$ , sua carga estimada  $\Delta q_{orb,k}$  e energia  $\Delta E_{orb,k}$ , para a estabilização da ligação.

## 4.2 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM)

A QTAIM é uma rigorosa análise topológica da densidade eletrônica, desenvolvida por Richar Bader nos anos 1960, definindo ligações químicas e estruturas moleculares através da densidade eletrônica  $\rho(r)$  e descrevendo propriedades moleculares por meio dos elementos topológicos da densidade eletrônica como caminhos de ligação, superfícies interatômicas e pontos críticos (BADER, 1994; MATTA; ARABI, 2011).

Na QTAIM, um átomo ( $\Omega$ ) é definido como a região no espaço contendo um atrator nuclear e sua bacia eletrônica, definida pela superfície de fluxo zero do gradiente da densidade eletrônica. A superfície de fluxo zero do gradiente da densidade é aquela que satisfaz a Eq. 4.12

$$\nabla\rho(r) \times n(r) = 0 \quad (4.12)$$

para todo  $\mathbf{r}$  pertencente à superfície  $S(\Omega)$  (Figura 13). A presença de uma superfície de fluxo zero entre os átomos vem acompanhada de uma característica topológica onde há, no espaço real, uma linha de densidade máxima local ligando os átomos nas moléculas, chamada caminho de ligação. O ponto de menor densidade sobre o caminho de ligação

indica um ponto crítico de ligação (BCP), o qual deve estar localizado sobre a superfície de fluxo zero, caracterizando uma ligação química (Figura 13).

Um ponto crítico na QTAIM é um ponto no espaço onde o gradiente da densidade eletrônica é igual a zero, como mostrado na Eq. 4.13

$$\nabla\rho(r) = \mathbf{i}\frac{d\rho}{dx} + \mathbf{j}\frac{d\rho}{dy} + \mathbf{k}\frac{d\rho}{dz} = \vec{0} \quad (4.13)$$

onde o vetor  $\vec{0}$  significa que cada derivada deve ser igual à zero, não simplesmente sua soma. Pontos críticos da topologia QTAIM podem ser pontos de mínimo, máximo ou pontos de sela, de acordo com a segunda derivada da densidade eletrônica ( $\rho(r)$ ). Esses pontos podem ser diferenciados pelos autovalores  $\lambda_1, \lambda_2$  e  $\lambda_3$ , que representam as curvaturas nas três dimensões espaciais e são obtidas pela diagonalização da matriz Hessiana no ponto crítico. Para um ponto crítico de ligação, existem duas curvaturas negativas e uma positiva. As curvaturas negativas são aquelas perpendiculares ao caminho de ligação, e indicam o quanto a densidade está concentrada no caminho de ligação, enquanto que a curvatura positiva, no eixo do caminho de ligação, indica o quanto a densidade eletrônica está diminuída na região da superfície interatômica e acumulada nas bacias atômicas individuais de cada átomo. Dessa forma  $\nabla^2\rho(r)$  é negativo para ligações covalentes, onde os autovalores das curvaturas negativas dominam, e é positivo para interações de camada fechada, como ligações iônicas, de hidrogênio e interações de van der Waals, onde o autovalor da curvatura positiva é dominante. A Figura 13 representa a densidade eletrônica e o gradiente da densidade para a molécula  $\text{BF}_3$ , indicando os pontos críticos de ligação e as superfícies de fluxo zero entre os átomos ligados (MATTA; ARABI, 2011).

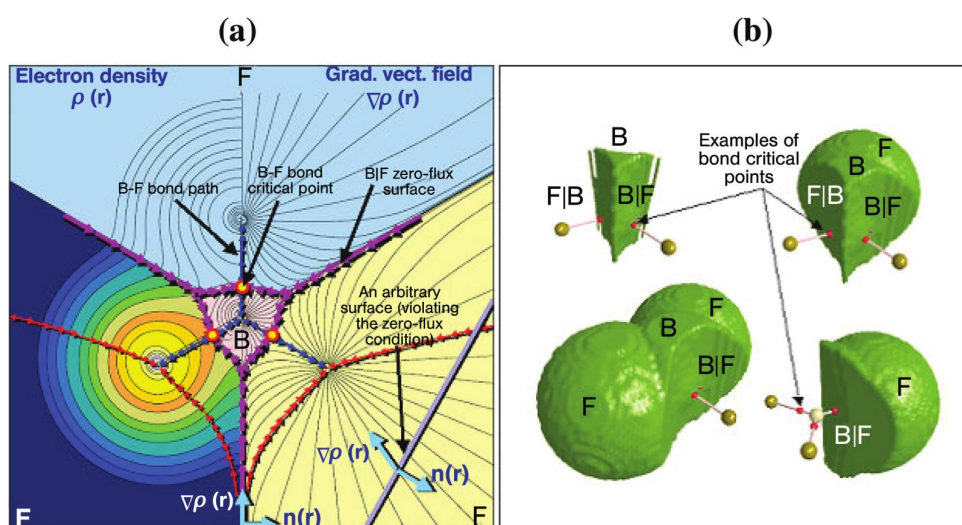


Figura 13 – (a) Representação da densidade eletrônica (esquerda) e do gradiente da densidade (direita). (b) Representação tridimensional das bacias de cada átomo que forma a molécula  $\text{BF}_3$ . Reproduzido com a permissão de (MATTA; BOYD, 2007). Licença de reprodução apresentada no Apêndice B (94).

As densidades de energia QTAIM, cinética ( $G(r)$ ), potencial ( $V(r)$ ) e total ( $H(r)$ ), também são utilizadas na caracterização de ligações. A densidade de energia potencial,  $V(r)$ , é a média de um campo de potencial efetivo sentido por um elétron em qualquer ponto  $r$ , em um sistema de várias partículas.  $V(r)$  é sempre negativo e sua integração por todo o espaço resulta na energia potencial total da molécula. A Eq. 4.14 expressa a relação entre  $G(r)$ ,  $V(r)$  e o laplaciano da densidade eletrônica,  $\nabla^2\rho(r)$ :

$$\frac{\hbar^2}{4m}\nabla^2\rho(r) = 2G(r) + V(r) \quad (4.14)$$

como  $G(r)$  é sempre positivo e  $V(r)$  é sempre negativo, a Eq. 4.14 quando aplicada em um BCP, implica que interações onde  $\nabla^2\rho(r) < 0$  são dominadas pelo termo  $V(r)$ , enquanto que interações onde  $\nabla^2\rho(r) > 0$  são dominadas por um excesso de energia cinética.

De acordo com a proposição de Cremer e Kraka (CREMER; KRAKA, 1984), a densidade de energia total  $H(r)$  é igual a soma das densidades de energia potencial e cinética, como mostrado na Eq. 4.15

$$H_b = G_b + V_b \quad (4.15)$$

onde o subscrito  $b$  indica que os valores estão sendo obtidos no ponto crítico de ligação. Da mesma forma que  $\nabla^2\rho(r)$ ,  $H_b$  é negativo em interações com elevado compartilhamento de elétrons, como ligações covalentes, e sua magnitude reflete o caráter covalente da interação.

Aliando o parâmetro  $-G_b/V_b$  às demais propriedades da topologia como  $\nabla^2\rho_b$ ,  $\rho_b$ , etc., se pode caracterizar a interação em questão (ESPINOSA et al., 2002) como covalente, não covalente ou parcialmente covalente. Quando  $-G_b/V_b > 1$ , indicando um excesso de densidade de energia cinética, a interação é caracterizada como não-covalente; no caso de  $-G_b/V_b < 0,5$ , indicando uma dominância do termo  $V(r)$ , como observado para o valor de  $H_b$ , caracteriza a interação como covalente. Um valor de  $-G_b/V_b$  intermediário, entre 0,5 e 1, caracteriza a interação como parcialmente covalente.

## Parte III

### Trabalho Desenvolvido



## 5 Complexos de Januseno e Prata

### 5.1 Introdução

A interação entre cátions  $Ag^+$  e a molécula de januseno apresenta diferentes modos de coordenação podendo o cátion interagir tanto com anéis laterais quanto com anéis faciais da estrutura do januseno (MUCELINI et al., 2019), como representado esquematicamente na Figura 14. A partir do trabalho de (MUCELINI et al., 2019), se observa que a posição **B** forma o isômero mais estável para a interação de um cátion  $Ag^+$ , sendo a interação entre o cátion e os anéis faciais do januseno majoritariamente estabilizada por interações eletrostáticas e interações orbitais entre orbitais desocupados 5s da  $Ag^+$  e o sistema  $\pi$  dos anéis faciais.

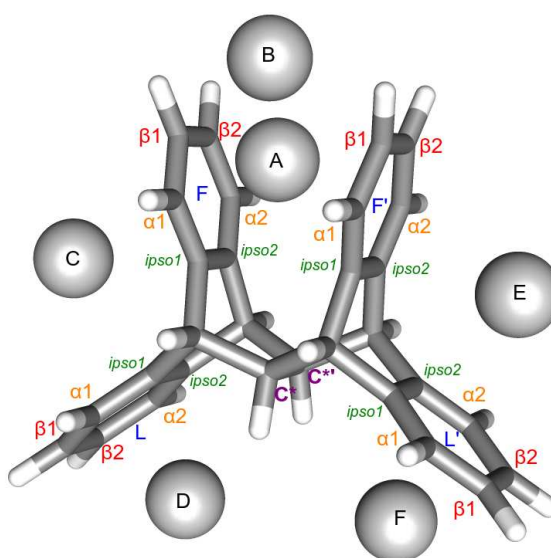


Figura 14 – A estrutura do januseno com átomos de carbono *ipso*,  $\alpha$  e  $\beta$  dos anéis faciais e laterais (**F**, **F'**, **L** and **L'**),  $C^*$ ,  $C'^*$  e os possíveis sítios de coordenação **A**, **B**, **C**, **D**, **E** e **F**

O fato de que a molécula de januseno apresenta ao menos quatro sítios de coordenação, um para cada anel aromático, levanta algumas dúvidas: (i) quantos cátions  $Ag^+$  podem interagir simultaneamente com o januseno? (ii) qual a natureza das interações formadas nos sistemas  $[\text{januseno} \cdots Ag_n]^{n+}$ ? (iii) podem existir interações argentofílicas ou efeitos de cooperatividade na interação de mais de um  $Ag^+$  com o januseno?

Com o intuito de elucidar as questões acima levantadas, 39 sistemas formados entre cations  $Ag^+$  e o januseno foram propostos, pela permutação dos sítios de coordenação de **A-F** (Figura 14), e organizados em seis grupos de acordo com o número de cátions  $Ag^+$ .

Dos 39 sistemas propostos, 35 convergiram para uma estrutura de mínimo de energia, apresentados na Figura 15

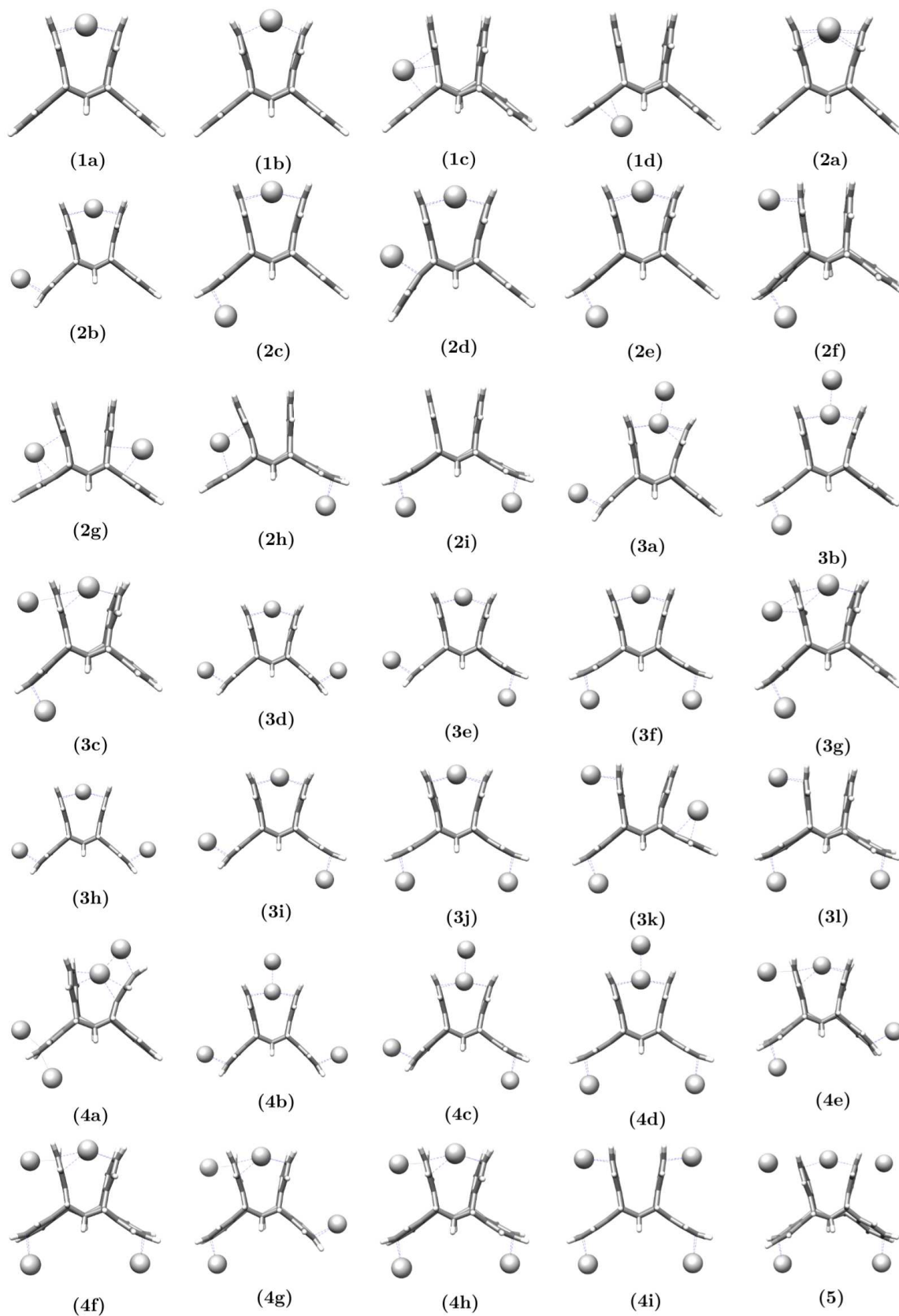


Figura 15 – Visão frontal de todos os isômeros de sistemas de tipo [januseno...Ag<sub>n</sub>]<sup>n+</sup>



## 5.2 Objetivos

### 5.2.1 Objetivos Gerais

O presente capítulo tem por objetivo elucidar a capacidade de coordenação do januseno frente à múltiplos cátions  $Ag^+$ , bem como a natureza física das interações existentes em sistemas do tipo  $[januseno \cdots Ag_n]^{n+}$ , sendo  $1 \leq n \leq 5$ .

### 5.2.2 Objetivos Específicos

- Comprovar se o januseno é capaz de coordenar mais de um cátion  $Ag^+$  simultaneamente;
- Determinar as posições de coordenação mais favoráveis à interação dos cátions;
- Avaliar se existem efeitos de cooperação entre as posições de coordenação do januseno;
- Determinar a natureza física das interações existentes nos sistemas  $[januseno \cdots Ag_n]^{n+}$ ;
- Avaliar a existência de interações argentofílicas nesses sistema.

## 5.3 Metodologia

Todas as geometrias propostas foram otimizadas, sem restrições de simetria, utilizando o software ADF2020 (VELDE et al., 2001) e empregando os funcionais de troca de Becke (BECKE, 1988) e correlação de Perdew (PERDEW, 1986), em conjunto com funções de base do tipo STO-TZ2P (LENTHE; BAERENDS, 2003). Correções para energia de dispersão foram utilizadas (GRIMME et al., 2010; GRIMME; EHRLICH; GOERIGK, 2011) juntamente com a Aproximação Regular de Ordem Zero (ZORA) (LENTHE; BAERENDS; SNIJDERS, 1993b), para os efeitos relativísticos da prata, resultando em um nível de teoria BP86-D3BJ/ZORA-TZ2P. As geometrias são consideradas estruturas de mínimo de energia quando não se observam autovalores imaginários na matriz hessiana (i.e. não se observam frequências de vibração negativas). Todas as análises de função de onda, como EDA, QTAIM e isosuperfícies de MEP, foram realizadas no software ADF2020 (VELDE et al., 2001) com exceção à análise de interações não covalentes (NCI), a qual foi realizada no software NCIPLOT4 (CONTRERAS-GARCÍA et al., 2011), com funções de onda geradas a partir de funções de base do tipo GTO old-ZORA-TZVP (WEIGEND; AHLRICH, 2005) com nível de teoria BP86-D3BJ/old-ZORA-TZVP, como implementado no software ORCA4.2 (NEESE, 2018).

## 5.4 Resultados e Discussão

### 5.4.1 Isômeros e suas Propriedades Eletrônicas

Dos 39 sistemas inicialmente propostos, 35 convergiram para um mínimo de energia, sendo quatro isômeros para sistemas do tipo  $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}]^+$ , nove isômeros para sistemas do tipo  $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_2]^{2+}$  e  $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_4]^{4+}$ , doze isômeros para sistemas do tipo  $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_3]^{3+}$  e apenas um sistema do tipo  $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_5]^{5+}$  com cinco cátions  $\text{Ag}^+$  coordenados simultaneamente (Figura 15).

A partir das geometrias otimizadas (Figura 15), pode-se observar que a molécula de januseno é capaz de coordenar mais de um cátion  $\text{Ag}^+$  simultaneamente, formando diversos isômeros para sistemas com uma, duas, três e até quatro  $\text{Ag}^+$  coordenadas. No entanto, apenas um sistema é observado para a coordenação simultânea de cinco  $\text{Ag}^+$  pelo januseno, tendo os cátions nas posições A, C, D, E e F (Figura 14).

O fato de a molécula de januseno apresentar seis sítios de coordenação distintos (MUCELINI et al., 2019) acarreta na formação de estruturas isoméricas nos sistemas do tipo  $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_n]^{n+}$ , com  $1 \leq n \leq 4$ . A Figura 16 apresenta gráficos das energias relativas para cada grupo de isômeros em  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

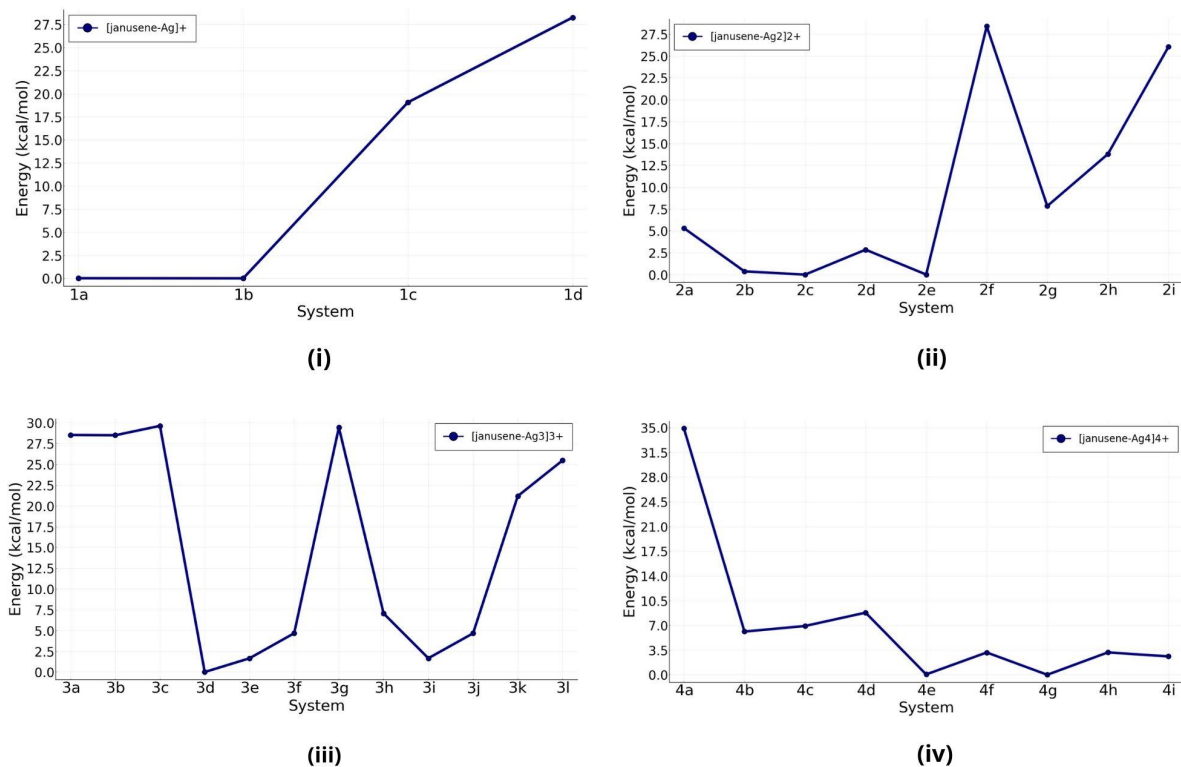


Figura 16 – Energia relativa dos isômeros ( $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) contendo (i) um cátion  $\text{Ag}^+$   $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}]^+$ ; (ii) dois cátions  $\text{Ag}^+$   $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_2]^{2+}$ ; (iii) três cátions  $\text{Ag}^+$   $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_3]^{3+}$ ; e (iv) quatro cátions  $\text{Ag}^+$   $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_4]^{4+}$ .

Analisando os quatro isômeros do tipo  $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}]^+$  (Figura 16(i)), contendo apenas um cátion  $\text{Ag}^+$  coordenado, pode-se observar que os sítios de coordenação A e B, formando respectivamente as estruturas **1a** e **1b**, produzem estruturas degeneradas em energia, sendo esses os isômeros mais estáveis devido à interação com ambos anéis faciais. Coordenação do cátion  $\text{Ag}^+$  na posição C, interagindo com um anel facial e um lateral, gera um isômero  $\approx 20 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  menos estável que os isômeros **1a** e **1b**. O isômero menos estável,  $\approx 27 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , acontece quando o cátion coordena na posição D, interagindo apenas com um anel lateral. A coordenação do cátion  $\text{Ag}^+$  nas posições E e F produz estruturas simetricamente equivalentes aos isômeros **1c** e **1d**, respectivamente.

Em relação à coordenação simultânea de dois cátions  $\text{Ag}^+$ ,  $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_2]^{2+}$ , pode-se observar a formação de nove estruturas isômeras. A partir do gráfico apresentado na Figura 16(ii) é possível observar que os isômeros contendo ao menos um cátion na cavidade facial do januseno (**2a-2e**)(Figura 15), sendo estabilizado por ambos os anéis faciais, formam os isômeros mais estáveis, diferindo não mais do que  $5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  entre si. Assim como nos isômeros com apenas um cátion  $\text{Ag}^+$  ( $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}]^+$ ), pode-se observar a formação de estruturas degeneradas para os sistemas  $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_2]^{2+}$ , como os sistemas **2b**, **2c** e **2e**, apresentando os cátions coordenados nas posições AC, AD e BD, respectivamente. Apesar dos sítios de coordenação A e B produzirem estruturas degeneradas, sistemas contendo um cátion na posição A ou B se comportam de forma diferente em relação à coordenação de outro cátion na posição C, como se pode observar analisando o par de isômeros **2b/2d** (Figura 17(a)), tendo os cátions respectivamente coordenados nas posições AC e BC. Nesse par de isômeros se observa que o cátion na posição C coordena no anel lateral (**L**) do januseno, no caso de **2b**, indo para a região central entre o anel facial (**F**) e lateral (**L**), com um aumento da energia total do sistema (Figura 16(ii)), no caso de **2d**. Em relação aos isômeros que não apresentam cátions  $\text{Ag}^+$  na cavidade facial (**2f-2i**), pode-se observar que o sistema **2g**, tendo os cátions nas posições CE, cada um interagindo com um anel facial e um lateral, é o sistema mais estável para isômeros do tipo  $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_2]^{2+}$  sem cátions na cavidade facial; seguido do sistema **2h** com cátions nas posições CF. Os sistemas **2f** e **2i** são os menos estáveis entre os isômeros do tipo  $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_2]^{2+}$ , **2i** por apresentar os cátions nas posições DF, interagindo apenas com anéis laterais; e **2f** por apresentar os cátions nas posições CD, aumentando a repulsão eletrostática pela proximidade dos cátions  $\text{Ag}^+$ .

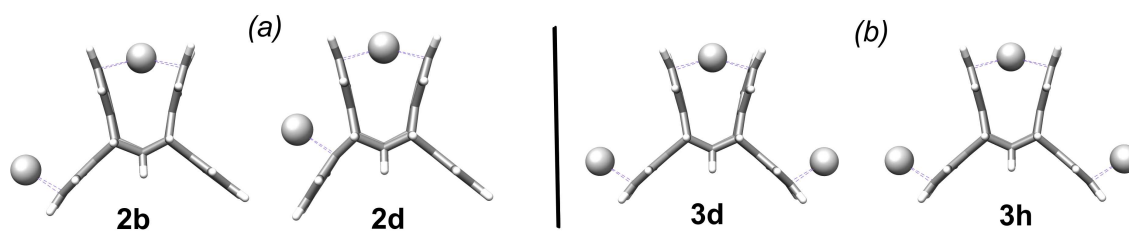


Figura 17 – Visão frontal dos sistemas: (a) **2b/2d** e (b) **3d/3h**

Para sistemas contendo três cátion simultaneamente coordenados ( $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_3]^{3+}$ ), 12 isômeros foram obtidos (Figura 15) e suas energias relativas são apresentadas na Figura 16(iii). Assim como para os isômeros do tipo  $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_2]^{2+}$ , nos isômeros  $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_3]^{3+}$  aqueles contendo um cátion  $\text{Ag}^+$  na cavidade facial e os outros dois  $\text{Ag}^+$  coordenados em ambos os lados do januseno (**3d-3f** e **3h-3j**) formam os isômeros de menor energia diferindo menos de  $10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  entre si, sendo o sistema **3d**, com os cátions nas posições ACE, o isômero mais estável. O fato de as posições A e B formarem estruturas degeneradas acarreta na formação de isômeros degenerados para a coordenação de três  $\text{Ag}^+$  simultaneamente, sendo os pares de isômeros degenerados os sistemas: **3a/3b** com cátions nas posições ABC e ABD, **3c/3g** com cátions nas posições ACD e BCD, **3e/3i** com cátions nas posições ACF e BCF, **3f/3j** com cátions nas posições ADF e BDF. Como abordado no parágrafo anterior, sistemas com cátion na posição A ou B se comportam de forma diferente em relação à coordenação de outro cátion na posição C, como se observa no par de isômeros **2b/2d**. Analisando o par de isômeros **3d/3h** (Figura 17(b)) pode-se perceber um outro fenômeno. Apesar de serem estruturas bastante similares, o isômero **3h** é  $\approx 7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  menos estável que **3d**, evidenciando as diferenças nas propriedades eletrônicas do januseno geradas pela coordenação de  $\text{Ag}^+$  na posição A e B. Os isômeros do tipo  $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_3]^{3+}$  de mais alta energia podem ser divididos em três grupos: (i) aqueles contendo dois cátions simultaneamente na cavidade facial (**3a** e **3b**), com maior energia devido à proximidade dos cátions nas posições A e B; (ii) isômeros com  $\text{Ag}^+$  coordenado em apenas um lado do januseno (**3c** e **3g**), assim como **2f** a proximidade dos cátions nas posições C e D aumenta a repulsão eletrostática no sistema; e (iii) isômeros sem cátions na cavidade facial **3k** e **3l**, com cátions respectivamente nas posições CDE e CDF, sendo menos estabilizadas pela molécula de januseno.

Como se observa na Figura 16(iv), a coordenação simultânea de quatro cátions  $\text{Ag}^+$  gera nove estruturas isômeras, tendo como isômeros mais estáveis o par degenerado **4e/4g**, com cátions nas posições ACDE e BCDE. Assim como nos sistemas contendo dois e três  $\text{Ag}^+$ , isômeros do tipo  $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_4]^{4+}$  contendo um cátion na cavidade facial e outros três distribuídos pela estrutura do januseno formam os isômeros mais estáveis. Para os isômeros apresentando dois cátions simultaneamente coordenados na cavidade facial se observa que, quando os outros dois  $\text{Ag}^+$  estão coordenados em ambos anéis laterais (**L** e **L'**), como em **4b-4d**, esses isômeros diferem menos de  $10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  do isômero mais estável. No entanto, o sistema **4a**, tendo os cátions coordenados em um só lado do januseno, nas posições ABCD, é  $\approx 35 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  menos estável que o isômero mais estável devido ao aumento das repulsões eletrostáticas entre os cátions, assim como nos sistemas **3c** e **3g**. Por fim, o sistema **4i**, com nenhum cátion na cavidade facial, ao contrário do observado para sistemas com duas e três  $\text{Ag}^+$  coordenadas, é apenas  $3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  menos estável que **4e/4g**, pois apresenta cada cátion interagindo com um único anel aromático do januseno, minimizando a repulsão eletrostática.

A análise qualitativa das isosuperfícies de Potencial Eletrostático Molecular (MEP) permite a visualização das modificações na densidade eletrônica do januseno, geradas pela coordenação dos diversos cátions  $Ag^+$ , a partir do índice de cores em escala arco-íris, sendo vermelho referente ao acúmulo de densidade eletrônica e azul referente a uma depleção da densidade eletrônica. As isosuperfícies de MEP para todos os sistemas em estudo são apresentadas no Apêndice A. Por meio dessas, fica evidente que a coordenação de  $Ag^+$  ao januseno modifica a estrutura eletrônica desse sistema, muito provavelmente gerando alterações na reatividade relativa dos anéis aromáticos, a depender do modo de coordenação e do número de  $Ag^+$  coordenados. A coordenação de cátions  $Ag^+$  apenas na cavidade facial, entre **F** e **F'**, como nos sistemas **1a**, **1b** e **2a**, diminui a densidade eletrônica desses anéis, ativando dessa forma os anéis laterais (**L** e **L'**) frente a reações  $S_EAr$  e ambos os anéis faciais (**F** e **F'**) frente a reações  $S_NAr$ . Os sistemas **2b-2e**, **3a-3c**, **3g** e **4a**, tendo um ou dois  $Ag^+$  na cavidade facial e os demais cátions coordenados nas posições C e/ou D, ativam o anel lateral **L'** frente à reações  $S_EAr$  enquanto ativam os anéis **F**, **F'** e **L** frente a reações  $S_NAr$ . Os demais sistemas, apresentando cátions  $Ag^+$  coordenados em ambos os lados do januseno, diminuem a densidade eletrônica dos anéis aromáticos do januseno, os ativando frente a reações  $S_NAr$ . No entanto, para esses sistemas, a coordenação dos  $Ag^+$  em ambos os lados do januseno pode acarretar em um severo impedimento estérico.

A partir das isosuperfícies de MEP se pode prever o mais provável sítio de coordenação a ser ocupado pelo próximo cátion  $Ag^+$  (Figura 18), de acordo com as energias relativas dos isômeros (Figura 16). Partindo de **1a**, pode-se observar que tanto as posições C e D podem coordenar o segundo cátion, já que os sistemas **2b** e **2c** são degenerados em energia. No entanto, como discutido anteriormente, o sítio de coordenação C estabiliza o cátion  $Ag^+$  de forma mais eficiente que o sítio D, como visto para os sistemas **1c** e **1d**. Dessa forma, se espera que o segundo cátion coordene na posição C, resultando no sistema **2b**. A partir do MEP de **2b**, pode-se observar que os sítios de coordenação E e F são os melhores candidatos à coordenação do terceiro cátion, no entanto, como observado para a coordenação do segundo cátion, sítios de coordenação entre um anel facial e um lateral estabilizam o  $Ag^+$  de forma mais eficiente que sítios de coordenação onde o cátion interage somente com um anel lateral, como D e F. Dessa forma, a coordenação do terceiro cátion deve ocorrer preferencialmente na posição E, levando ao sistema **3d**. A partir de **3d**, se observa que os sítios de coordenação D e F podem igualmente coordenar o quarto cátion, levando a estruturas simetricamente equivalentes, resultando na estrutura **4e**, em concordância com as energias relativas para os grupos de isômeros obtidos. Por fim, a coordenação do quinto e último cátion suportado pela molécula de januseno ocorre na porção inferior do anel lateral, resultando no sistema **5**, com cátions  $Ag^+$  nas posições A, C, D, E e F.

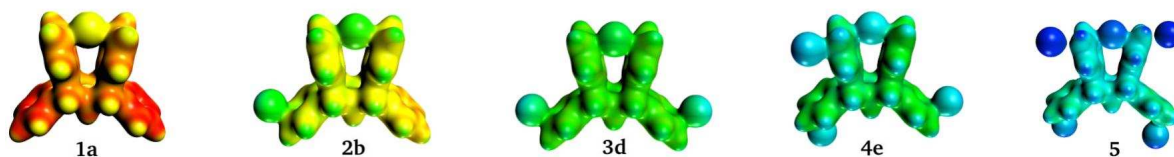


Figura 18 – Isosuperfícies de Potencial Eletrostático Molecular (MEP) evidenciam a sequência de coordenação dos cátions  $Ag^+$ , de acordo com as energias relativas dos isômeros (Figura 16). MEPs mapeados como uma superfície de densidade de elétrons de 0,030. Escala de cores: [0,130 (vermelho) - 0,750 (azul)]. Em todos os casos, unidades arbitrárias (a.u.) são usadas.

Como visto anteriormente, os sítios de coordenação A e B formam sistemas degenerados e são quase indistinguíveis quando ambos os cátions não estão presentes simultaneamente. No entanto, quando o  $Ag^+$  está coordenado na posição B, esse fica levemente deslocado do centro da cavidade facial, se aproximando de uma das bordas dos anéis faciais. Essa sutil, mas não negligenciável, diferença entre esses sítios de coordenação gera diferentes densidades eletrônicas, influenciando a coordenação de outros cátions  $Ag^+$  nas posições C e E. Esse fenômeno é bem representado pelos pares de isômeros **2b/2d** e **3d/3h** (Figura 17), descritos anteriormente. Os principais parâmetros geométricos são esquematicamente representados na Figura 19 e detalhes sobre os parâmetros geométricos de todos os sistemas em estudo nesse capítulo são apresentados no Apêndice A. A estrutura do januseno tende a abrir sua cavidade facial para acomodar os cátions que interagem simultaneamente com **F** e **F'**. Além disso, se observa um deslocamento dos átomos de hidrogênio desses anéis para fora do plano de seus respectivos anéis aromáticos. A distância entre os anéis faciais ( $d_{F-F'}$ ) varia, limitada pela rígida estrutura do januseno, de acordo com a posição dos cátions coordenados, variando de 3,271 Å em **2f** até 4,073 Å em **4a**. Essa variação da distância  $d_{F-F'}$  parece ter relação com a simetria da coordenação dos cátions  $Ag^+$ . No caso de **2f**, apresentando a menor distância  $d_{F-F'}$ , os cátions estão coordenados em um único lado do januseno, nas posições CD, puxando a densidade eletrônica do januseno em uma única direção, aproximando os anéis faciais. De outro lado, todos os sistemas com cátions fora da cavidade facial apresentam seus cátions coordenados em ambos os lados da estrutura do januseno, com uma densidade eletrônica mais uniformemente distribuída, mantendo a distância  $d_{F-F'}$  entre 3,4 e 3,5 Å para todos os sistemas do tipo  $[\text{januseno} \cdots Ag_n]^{n+}$ ,  $2 \leq n \leq 4$ , tendo seus cátions  $Ag^+$  coordenados fora da cavidade facial. Importante notar que essas distâncias são próximas à distância  $d_{F-F'}$  para o januseno livre ( $d_{F-F'} = 3,452 \text{ Å}$ ).

Analisando os sistemas que apresentam cátions na cavidade facial do januseno, pode-se perceber as maiores distorções geométricas no sistema **5**, onde se observa um *tilt* dos anéis benzênicos, a fim de manter sua planaridade, diminuindo a repulsão eletrostática em um sistema com carga +5 (Figura 20). Enquanto os sistemas sem cátions na cavidade facial apresentam valores de  $d_{F-F'}$  entre 3,3 e 3,5 Å, sistemas contendo cátions  $Ag^+$  na

cavidade facial apresentam distâncias  $d_{F-F'}$  maiores que 3,7 Å, chegando a 4,0 Å no sistema **4a**, evidenciando a acumulação eletrônica na região da cavidade facial devido à interação  $\pi - \pi$  que aumenta a repulsão eletrônica que separa esses anéis.

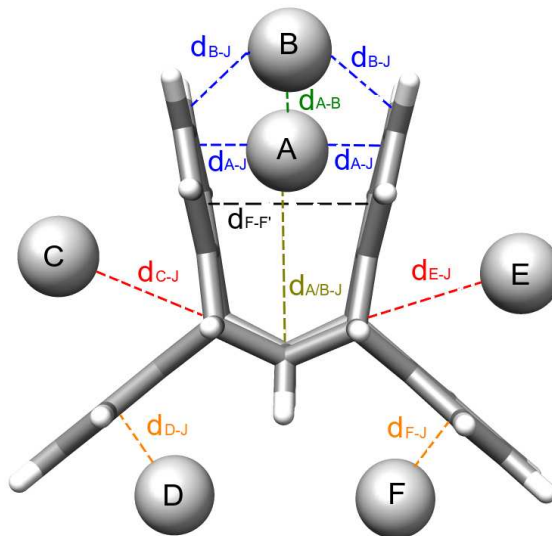


Figura 19 – Índices de parâmetros geométricos usados para descrever as interações dos cátions  $Ag^+$  com o januseno ( $d_{X-J}$ ), sendo X as posições de coordenação e J o átomo de carbono mais próximo do cátion em questão, a distância entre anéis faciais ( $d_{F-F'}$ ) e distância de interação entre  $Ag^+$  na cavidade facial ( $d_{A-B}$ ).

A distância de interação dos cátions  $Ag^+$  com o átomo de carbono mais próximo na estrutura do januseno varia entre 2,2 e 2,5 Å, comparável à outras interações  $Ag \cdots C$  reportadas na literatura (LINDEMAN; RATHORE; KOCHI, 2000; INO et al., 2000). Como se pode observar, nenhum cátion  $Ag^+$  coordena de forma simétrica aos anéis aromáticos do januseno, sendo que os cátions nas posições D e F ficam mais próximos de  $L_{\beta 1}$  ou  $L_{\beta 2}$  e  $L'_{\beta 1}$  ou  $L'_{\beta 2}$  (Figura 14), respectivamente. Já os cátions nas posições C e E variam sua posição dependendo da coordenação de outros cátions ao sistema, podendo estar coordenados aos anéis laterais, faciais ou na região entre esses, como bem representado no par de isômeros **2b/2d** (Figura 17(a)).

Doravante serão destacados os resultados dos sistemas apresentando dois cátions simultaneamente coordenados na cavidade facial (**2a**, **3a-3b** e **4a-4d**) e do sistema com o maior número de cátions  $Ag^+$  simultaneamente coordenados (**5**) (Figura 20). Ilustrações, parâmetros geométricos, cargas atômicas e demais informações sobre todos os sistemas em estudo nesse capítulo estão presentes no Apêndice A.

Como se pode observar na Figura 20, alguns isômeros de sistemas do tipo [januseno  $\cdots \cdots Ag_n$ ] $^{n+}$ , com  $2 \leq n \leq 4$ , apresentam dois cátions simultaneamente coordenados na cavidade facial. A molécula de januseno estabiliza esses dois cátions em uma distância que varia de 2,73 a 2,86 Å. Interessante notar que a variação da distância  $d_{A-B}$  está relacionada com a coordenação de outros cátions  $Ag^+$  nas posições C, D, E e F. Na Figura 21(a) se

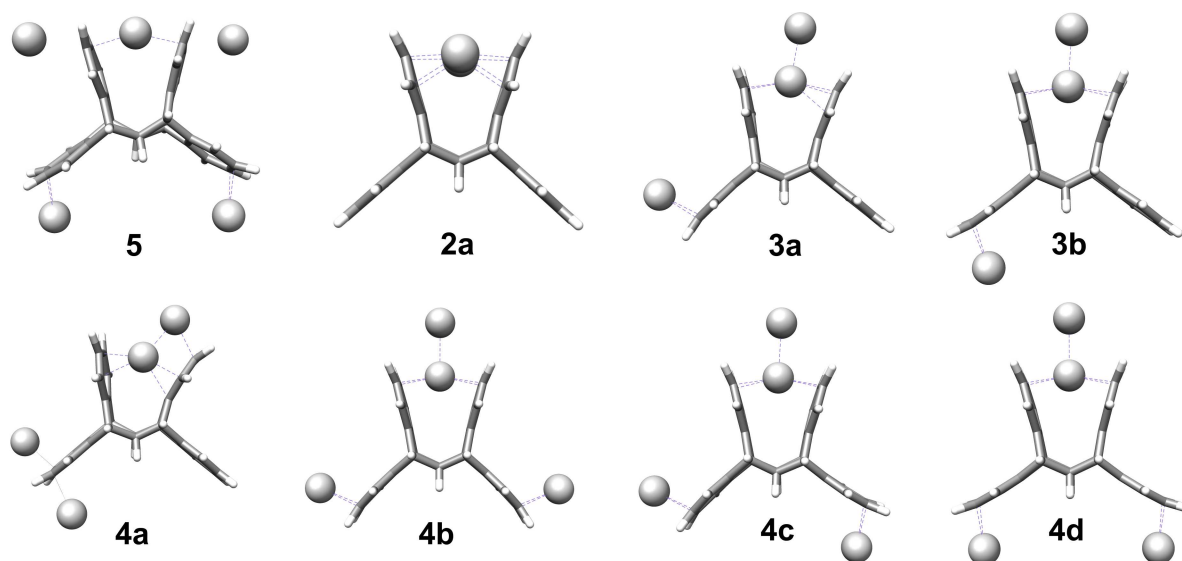


Figura 20 – Visão frontal dos sistemas contendo dois cátions  $Ag^+$  simultaneamente na cavidade facial (**2a**, **3a-3b** e **4a-4d**) e o sistema com o maior número de cátions  $Ag^+$  coordenados simultaneamente ao januseno (**5**).

pode observar que, a partir do sistema **2a**, a coordenação de cátions  $Ag^+$  nas posições C ou D, como em **3a** e **3b**, diminui a distância  $d_{A-B}$  em  $\approx 0,05$  Å; já a coordenação de um quarto cátion  $Ag^+$ , como em **4a-4d**, aumenta a distância  $d_{A-B}$  em  $\approx 0,1$  Å, em relação aos sistemas com três cátions. Essa variação na distância  $d_{A-B}$ , apesar de pequena, reflete as perturbações eletrônicas geradas pela coordenação de múltiplos  $Ag^+$  na estrutura do januseno, alterando as cargas atômicas e energias de interação dos cátions coordenados nas posições A e/ou B, como será discutido posteriormente.

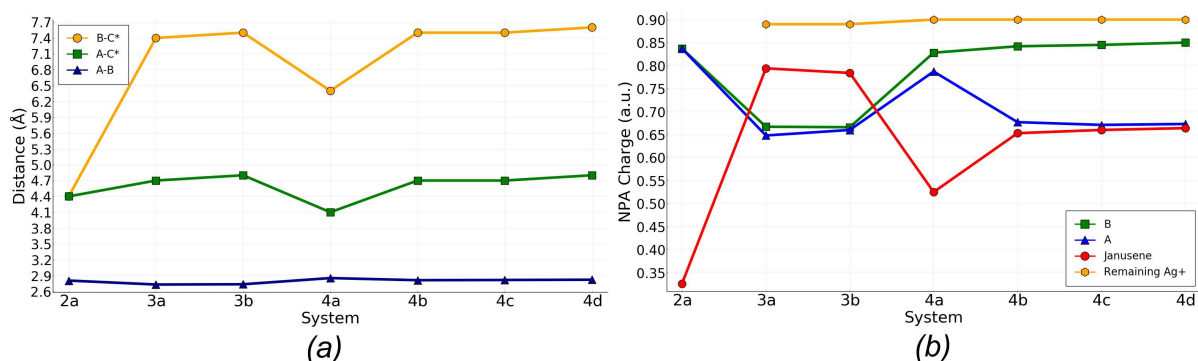


Figura 21 – (a) parâmetros geométricos  $d_{A-B}$  (triângulo azul),  $d_{A-C^*}$  (quadrado verde) e  $d_{B-C^*}$  (círculo laranja); (b) cargas NPA do januseno (círculo vermelho),  $Ag^+$  na posição A (triângulo azul),  $Ag^+$  na posição B (quadrado verde) e os demais cátions coordenados nas posições C, D, E e F (hexágono laranja).

Por meio do gráfico das cargas NPA para os sistemas destacados (Figura 21(b)) pode-se observar que a adição de um terceiro cátion na posição C ou D, formando os sistemas **3a/3b**, aumenta a estabilização de carga dos cátions coordenados na cavidade facial, entre **F** e **F'**, onde se pode observar que a carga do januseno se torna maior do



que a dos próprios cátions nas posições A e B, os quais tem sua carga estabilizada de forma similar pela estrutura do januseno; por outro lado, a adição de um quarto cátion, como nos sistemas **4a-4d**, diminui a estabilização de carga para o cátion na posição B, sendo a carga do januseno e a carga do cátion na posição A quase idênticas. O sistema **4a** pode ser considerado um *outlier* dada a distorção causada na estrutura do januseno pela proximidade dos cátions  $Ag^+$ ; no entanto, pode-se observar que a estabilização de carga dos cátions A e B, entre **F** e **F'**, é bastante similar, assim como nos sistemas **3a/3b**, mas a carga do januseno é muito menor do que nesses sistemas. A estabilização de carga dos cátions nas posições C, D, E e F para os sistemas destacados na Figura 21(b) são bastante similares, com carga de  $\approx 0,9$  a.u. Dado que os parâmetros geométricos, apresentados na Figura 21(a), são similares para todos os sistemas, tendo **2a** e **4a** um comportamento ímpar, pode-se assumir que as variações observadas na estabilização de carga e nas distâncias  $d_{A-B}$  para os cátions coordenados entre **F** e **F'** devem ser resultado de modificações eletrônicas causadas pela coordenação de  $Ag^+$  nas posições C e D.

### 5.4.2 Análises de Ligação

De acordo com os valores de EDA reportados na Tabela 1, o januseno é capaz de estabilizar simultaneamente até cinco cátions  $Ag^+$ , levando à formação de complexos estáveis (Figura 15), onde os valores da energia de interação dependem do esquema de fragmentação empregado. A energia de interação,  $\Delta E_{int}$ , para a coordenação simultânea dos n cátions com o januseno é atrativa e depende da quantidade de  $Ag^+$  e suas posições de coordenação relativas. Como exemplo, pode-se observar que o valor de  $\Delta E_{int}$  variam de  $-202,19$  até  $-241,39$   $kcal \cdot mol^{-1}$  para a fragmentação (i) nos sistemas apresentadas na Tabela 1. Quando um, dois, três, quatro e até cinco  $Ag^+$  interagem simultaneamente com o januseno, os valores de  $\Delta E_{int}$  são sempre estabilizantes, sendo essa estabilização majoritariamente proveniente de interações eletrostáticas,  $\Delta E_{ele}$ , e orbitais,  $\Delta E_{orb}$ , onde as interações dispersivas,  $\Delta E_{disp}$ , permanecem constantes,  $\approx -25$   $kcal \cdot mol^{-1}$  (Figura 22). Essa tendência observada para a energia de interação dos n  $Ag^+$  com o januseno, curva roxa na Figura 22, sugere um efeito de cooperatividade positiva para a interação simultânea de dois ou mais cátions  $Ag^+$ .

A análise de decomposição de energia (EDA) também revela informações importantes em relação à interação entre os cátions nas posições A e B,  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$ . Como apresentado na Tabela 1, tendo o sistema **2a** como exceção, as fragmentações do tipo (ii) representam a interação do fragmento  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$  com o restante do sistema,  $[januseno \cdots Ag]^+$  ou  $[januseno \cdots Ag_2]^{2+}$ , para os sistemas contendo três e quatro  $Ag^+$ , onde ambos os fragmentos apresentam carga positiva. O fato de ambos os fragmentos serem carregados positivamente diminui a estabilização eletrostática,  $\Delta E_{ele}$ , e consequentemente a energia de interação,  $\Delta E_{int}$ , em relação ao sistema **2a**.

Tabela 1 – Análise de decomposição de energia (EDA) ( $kcal \cdot mol^{-1}$ ) para os sistemas destacados **2a**, **3a-3b**, **4a-4d** e **5** em diferentes esquemas de fragmentação. Valores em parenteses e colchetes representam a porcentagem de contribuição de cada termo para a estabilização e desestabilização da interação, respectivamente.

	Frag.(1)	Frag.(2)	$\Delta E_{int}$	$\Delta E_{ele}$	$\Delta E_{orb}$	$\Delta E_{disp}$	$\Delta E_{Pauli}$
<b>2a</b>							
<b>2a(i)</b>	Janus	AB <sup>2+</sup>	-204,24	-182,31 (45)	-202,95 (50)	-21,08 (5)	202,10 [100]
<b>2a(ii)</b>	Janus...B <sup>1+</sup>	A <sup>1+</sup>	-8,71	-11,04 (9)	-96,17 (81)	-12,16 (10)	110,65 [100]
<b>2a(iii)</b>	Janus...A <sup>1+</sup>	B <sup>1+</sup>	-8,65	-10,86 (9)	-96,08 (81)	-12,17 (10)	110,47 [100]
<b>3a</b>							
<b>3a(i)</b>	Janus	ABC <sup>3+</sup>	-217,21	-154,51 (41)	-203,17 (54)	-21,12 (5)	161,60 [100]
<b>3a(ii)</b>	Janus...C <sup>1+</sup>	AB <sup>2+</sup>	-86,59	-5,75 (3)	-170,31 (89)	-15,75 (8)	105,22 [100]
<b>3a(iii)</b>	Janus...BC <sup>2+</sup>	A <sup>1+</sup>	14,47	13,29 [9]	-116,20 (90)	-12,57 (10)	129,95 [91]
<b>3a(iv)</b>	Janus...AC <sup>2+</sup>	B <sup>1+</sup>	60,64	101,43 [87]	-49,71 (89)	-6,20 (11)	15,11 [13]
<b>3a(v)</b>	Janus...AB <sup>2+</sup>	C <sup>1+</sup>	36,96	54,63 [53]	-60,41 (92)	-5,41 (8)	48,15 [47]
<b>3b</b>							
<b>3b(i)</b>	Janus	ABD <sup>3+</sup>	-209,87	-152,39 (41)	-196,53 (53)	-21,19 (6)	160,23 [100]
<b>3b(ii)</b>	Janus...D <sup>1+</sup>	AB <sup>2+</sup>	-86,81	-6,54 (3)	-167,88 (88)	-15,72 (9)	103,33 [100]
<b>3b(iii)</b>	Janus...BD <sup>2+</sup>	A <sup>1+</sup>	13,17	13,41 [9]	-116,03 (90)	-12,75 (10)	128,53 [91]
<b>3b(iv)</b>	Janus...AD <sup>2+</sup>	B <sup>1+</sup>	60,93	100,81 [87]	-48,36 (89)	-6,02 (11)	14,50 [13]
<b>3b(v)</b>	Janus...AB <sup>2+</sup>	D <sup>1+</sup>	37,05	54,68 [53]	-60,39 (92)	-5,49 (8)	48,25 [47]
<b>4a</b>							
<b>4a(i)</b>	Janus	ABCD <sup>4+</sup>	-241,39	-212,11 (46)	-223,27 (48)	-27,97 (6)	221,95 [100]
<b>4a(ii)</b>	Janus...CD <sup>2+</sup>	AB <sup>2+</sup>	6,72	79,23 [36]	-195,57 (92)	-17,56 (8)	140,62 [64]
<b>4a(iii)</b>	Janus...BCD <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	78,78	78,66 [40]	-104,38 (89)	-13,43 (11)	117,93 [60]
<b>4a(iv)</b>	Janus...ACD <sup>3+</sup>	B <sup>1+</sup>	94,01	120,30 [72]	-66,03 (89)	-7,91 (11)	47,65 [28]
<b>4a(v)</b>	Janus...ABD <sup>3+</sup>	C <sup>1+</sup>	108,35	128,70 [81]	-44,00 (88)	-5,77 (12)	29,42 [19]
<b>4a(vi)</b>	Janus...ABC <sup>3+</sup>	D <sup>1+</sup>	108,29	128,81 [81]	-44,03 (88)	-5,82 (12)	29,34 [19]
<b>4b</b>							
<b>4b(i)</b>	Janus	ABCE <sup>4+</sup>	-230,18	-201,91 (46)	-213,98 (48)	-26,01 (6)	211,72 [100]
<b>4b(ii)</b>	Janus...CE <sup>2+</sup>	AB <sup>2+</sup>	15,98	79,18 [42]	-156,24 (91)	-15,70 (9)	108,74 [58]
<b>4b(iii)</b>	Janus...BCE <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	66,55	63,24 [32]	-116,12 (90)	-12,83 (10)	132,26 [68]
<b>4b(iv)</b>	Janus...ACE <sup>3+</sup>	B <sup>1+</sup>	109,98	142,58 [93]	-37,30 (86)	-5,95 (14)	10,66 [7]
<b>4b(v)</b>	Janus...ABE <sup>3+</sup>	C <sup>1+</sup>	79,32	101,13 [71]	-58,25 (92)	-5,20 (8)	41,65 [29]
<b>4b(vi)</b>	Janus...ABC <sup>3+</sup>	E <sup>1+</sup>	79,39	101,34 [71]	-58,02 (92)	-5,19 (8)	41,26 [29]
<b>4c</b>							
<b>4c(i)</b>	Janus	ABCF <sup>4+</sup>	-226,47	-198,54 (46)	-209,67 (48)	-25,93 (6)	207,67 [100]
<b>4c(ii)</b>	Janus...CF <sup>2+</sup>	AB <sup>2+</sup>	14,82	80,58 [44]	-154,66 (91)	-15,59 (9)	104,48 [56]
<b>4c(iii)</b>	Janus...BCF <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	65,98	66,04 [34]	-114,72 (90)	-12,83 (10)	127,50 [66]
<b>4c(iv)</b>	Janus...ACF <sup>3+</sup>	B <sup>1+</sup>	109,47	142,04 [93]	-37,05 (86)	-5,88 (14)	10,36 [7]
<b>4c(v)</b>	Janus...ABF <sup>3+</sup>	C <sup>1+</sup>	80,18	102,08 [71]	-57,68 (92)	-5,25 (8)	41,03 [29]
<b>4c(vi)</b>	Janus...ABC <sup>3+</sup>	F <sup>1+</sup>	80,46	102,56 [71]	-58,94 (92)	-5,16 (8)	42,00 [29]
<b>4d</b>							
<b>4d(i)</b>	Janus	ABDF <sup>4+</sup>	-225,32	-201,27 (46)	-211,55 (48)	-25,55 (6)	213,06 [100]
<b>4d(ii)</b>	Janus...DF <sup>2+</sup>	AB <sup>2+</sup>	13,62	77,70 [42]	-156,23 (91)	-15,49 (9)	107,65 [58]
<b>4d(iii)</b>	Janus...BDF <sup>3+</sup>	A <sup>1+</sup>	65,07	62,65 [32]	-115,94 (90)	-12,78 (10)	131,14 [68]
<b>4d(iv)</b>	Janus...ADF <sup>3+</sup>	B <sup>1+</sup>	108,42	140,76 [93]	-36,66 (86)	-5,83 (14)	10,15 [7]
<b>4d(v)</b>	Janus...ABF <sup>3+</sup>	D <sup>1+</sup>	81,77	103,58 [71]	-58,79 (92)	-5,07 (8)	42,05 [29]
<b>4d(vi)</b>	Janus...ABD <sup>3+</sup>	F <sup>1+</sup>	81,72	102,98 [70]	-59,41 (92)	-5,09 (8)	43,24 [30]
<b>5</b>							
<b>5(i)</b>	Janus	ACDEF <sup>5+</sup>	-202,19	-194,35 (50)	-167,00 (42)	-30,97 (8)	190,14 [100]
<b>5(ii)</b>	Janus...CDEF <sup>4+</sup>	A <sup>1+</sup>	134,64	152,28 [66]	-82,59 (87)	-11,98 (13)	76,93 [34]
<b>5(iii)</b>	Janus...ADEF <sup>4+</sup>	C <sup>1+</sup>	144,40	166,88 [96]	-24,32 (82)	-5,46 (18)	7,31 [4]
<b>5(iv)</b>	Janus...ACEF <sup>4+</sup>	D <sup>1+</sup>	117,64	137,72 [79]	-52,03 (91)	-4,92 (9)	36,87 [21]
<b>5(v)</b>	Janus...ACDF <sup>4+</sup>	E <sup>1+</sup>	143,78	167,20 [95]	-27,02 (83)	-5,62 (17)	9,21 [5]
<b>5(vi)</b>	Janus...ACDE <sup>4+</sup>	F <sup>1+</sup>	117,88	139,54 [81]	-50,26 (91)	-5,03 (9)	33,61 [19]

Como esperado, a diminuição do valor de  $\Delta E_{int}$ , tendo ambos os fragmentos carregados positivamente, é muito mais intensa para os sistemas contendo quatro  $Ag^+$ , em comparação com aqueles contendo três  $Ag^+$  simultaneamente coordenados. Essa diferença

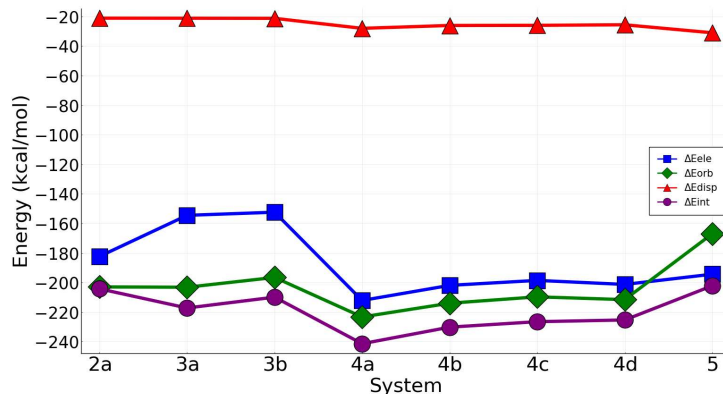


Figura 22 – Energia de interação  $\Delta E_{int}$  (círculo roxo) para a interação do januseno com os cations  $Ag^+$ , na fragmentação (i) para os sistemas destacados na Tabela 1, e suas contribuições estabilizantes:  $\Delta E_{ele}$  (quadrado azul),  $\Delta E_{orb}$  (losango verde) e  $\Delta E_{disp}$  (triângulo vermelho).

é claramente relacionada à contribuição eletrostática,  $\Delta E_{ele}$  (Tabela 1). Para ambos os sistemas, **3a** e **3b**, o termo  $\Delta E_{ele}$ , apesar de pequeno ( $\approx 6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), ainda contribui com 3% para a estabilização da interação, onde  $\Delta E_{int} = -86 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Por outro lado, nos sistemas contendo quatro cations  $Ag^+$  (**4a-4d**), o termo  $\Delta E_{ele}$  se torna altamente repulsivo, variando entre 77 e 80  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , gerando um valor de  $\Delta E_{int}$  de até 15  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . O sistema **4a** novamente é uma exceção; dada a posição de coordenação de seus  $Ag^+$ , a elevada interação orbital nesse sistema reduz o valor de  $\Delta E_{int}$  para 6,72  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

A Figura 23(a) apresenta o gráfico do perfil de EDA para os sistemas contendo uma interação do tipo  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$ . Como se pode observar, a interação  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$  isolada, nas mesmas distância  $d_{A-B}$  para os sistemas obtidos, apresenta sempre valores de interação repulsivos, com  $\Delta E_{int} \approx 102 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . No entanto, quando o mesmo fragmento  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$  é introduzido na cavidade formada pelos anéis faciais do januseno, se observa que os valores de  $\Delta \Delta E_{int}$ , para todos os sistemas, é atrativo, como revelado pela curva em roxo na Figura 23(a), variando entre  $-18 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , no caso de **2a**, até  $-48 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , no caso de **3b**. Dessa forma, os resultados revelam que a estrutura do januseno é capaz de estabilizar uma interação do tipo  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$  em cerca de  $-130 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , quando essa interação ocorre na cavidade entre os anéis **F** e **F'**.

A partir do gráfico apresentado na Figura 23(b), fica claro que os valores de  $\Delta \Delta E_{int}$  obtidos para a interação  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$  estabilizada pelo januseno é guiada pela componente  $\Delta \Delta E_{orb}$ , como se pode observar pela proximidade das curvas azul e roxa no gráfico. Interessante notar que o perfil dos termos  $\Delta \Delta E_{int}$  e  $\Delta \Delta E_{orb}$  é o mesmo observado para o gráfico das cargas NPA para o cation na posição A (Figura 21(b)), onde os sistemas **3a/3b** apresentam as maiores estabilizações dos termos  $\Delta \Delta E_{orb}$  e  $\Delta \Delta E_{int}$ . Por meio do gráfico na Figura 23(b) se pode observar os efeitos causados na estrutura eletrônica

do januseno pela coordenação de  $Ag^+$  nas posições C, D, E e F, afetando a interação do fragmento  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$ . Os valores relativos das componentes EDA evidenciam que os elétrons nessa interação são altamente correlacionados, dado que o termo  $\Delta\Delta E_{Pauli}$  é estabilizante. Os valores de  $\Delta\Delta E_{ele}$  de  $\approx 2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , evidenciam a estabilização de carga promovida pelo januseno, visto que interações eletrostáticas entre átomos positivamente carregados, em distâncias menores que  $3 \text{ \AA}$ , deveriam ser altamente repulsivas.

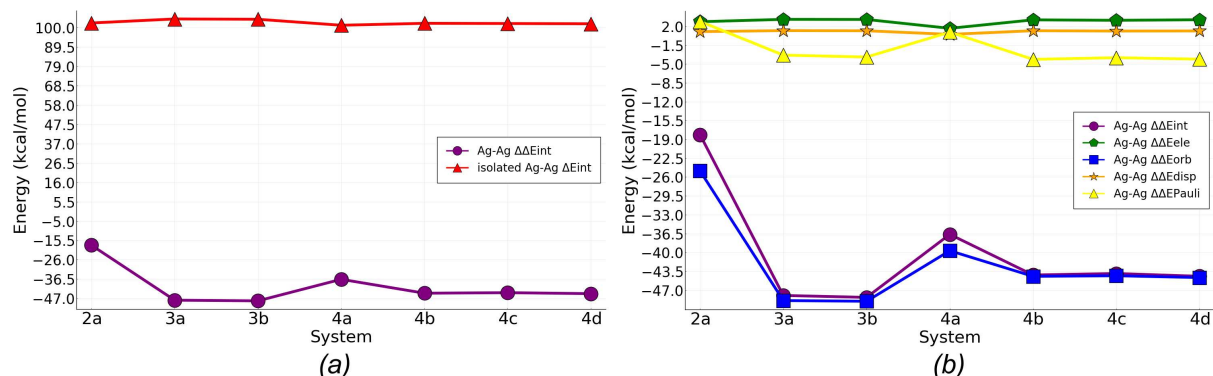


Figura 23 – (a): Gráfico de  $\Delta E_{int}$  vs. sistema para a interação  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$  isolada (triângulo vermelho) e para a interação  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$  estabilizada pelo januseno (círculo roxo). (b): Gráfico de  $\Delta\Delta E_{int}$  (círculo roxo) e suas componentes  $\Delta\Delta E_{ele}$  (pentágono verde),  $\Delta\Delta E_{orb}$  (quadrado azul),  $\Delta\Delta E_{disp}$  (estrela laranja) e  $\Delta\Delta E_{Pauli}$  (triângulo amarelo) vs. sistema para a interação  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$  estabilizada pelo januseno.

De acordo com as distâncias  $d_{A-B}$  (Figura 21(a)), cargas NPA (Figura 21(b)), isosuperfícies MEP (Figura 18) e os valores de  $\Delta\Delta E_{int}$  para a interação  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$  obtidos, pode-se observar que a coordenação de  $Ag^+$  modifica a estrutura eletrônica do januseno, afetando a densidade eletrônica de seus anéis aromáticos, auxiliando na estabilização da interação  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$ , principalmente quando cátions  $Ag^+$  coordenam nas posições C e D.

A análise ETS-NOCV permite a decomposição da componente  $\Delta E_{orb}$  em termos das contribuições das interações orbitais mais relevantes para a estabilização da interação,  $\Delta E_{orb,k}$ , e sua transferência de carga,  $\Delta q_{orb,k}$ , pode ser estimada. Analisando os NOCVs para a interação do fragmento  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$  com o restante do sistema  $[\text{januseno} \cdots Ag_{n-2}]^{(n-2)+}$  ( $2 \leq n \leq 4$ ), apresentado na Figura 24, pode-se obter informações relevantes para o perfil de  $\Delta\Delta E_{int}$  observado na Figura 23. De acordo com a Figura 24, sistemas contendo cátions  $Ag^+$  coordenados em apenas um lado da estrutura do januseno, em apenas um anel lateral, como em **3a**, **3b** e **4a**, apresentam maior caráter doador-aceitador de carga, tendo  $\Delta\rho_1 > 1,1 \text{ a.u.}$  Nesses sistemas o fragmento  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$  é estabilizado majoritariamente pelo sistema  $\pi$  de ambos os anéis faciais e laterais, apresentando também uma estabilização proveniente dos cátions  $Ag^+$  coordenados nas posições C e/ou D. Por outro lado, nos sistemas contendo cátions  $Ag^+$  coordenados a nenhum, ou à ambos anéis laterais, como nos casos de **2a** e **4b-4d**,  $\Delta\rho_1$  evidencia que o

fragmento  $[\text{Ag}_A \cdots \text{Ag}_B]^{2+}$  é estabilizado majoritariamente pelo sistema  $\pi$  dos anéis faciais, tendo uma menor estabilização advinda do sistema  $\pi$  dos anéis laterais. Diferente do caso de sistemas contendo cátions em apenas um lado do januseno, para esses sistemas (**4b-4d**), a contribuição dos cátions coordenados nas posições C, D, E ou F não é significativa para a estabilização da interação  $[\text{Ag}_A \cdots \text{Ag}_B]^{2+}$  na cavidade facial.

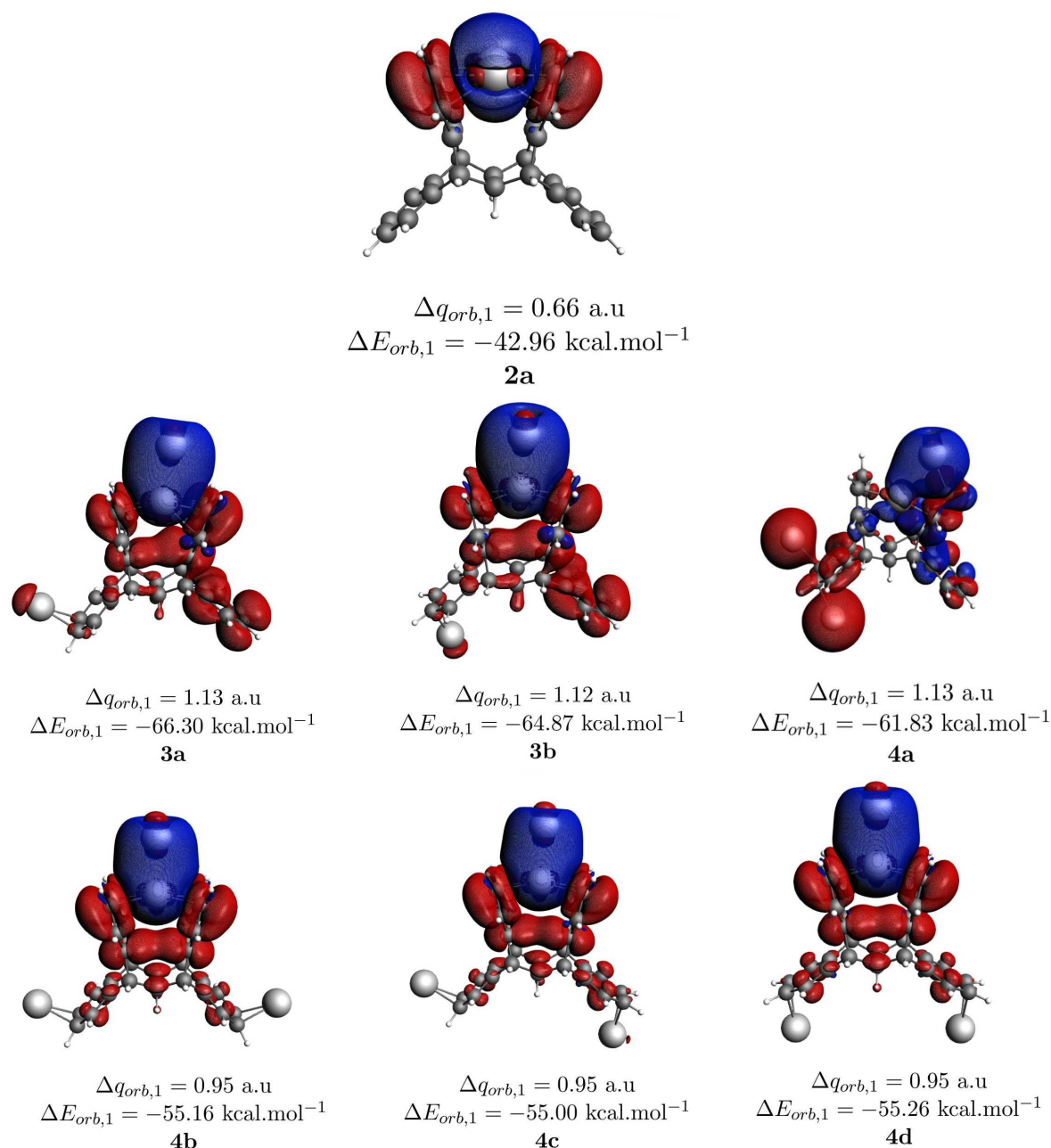


Figura 24 – Canais de fluxo de densidade mais relevantes ( $\Delta\rho_1$ ) para a interação do fragmento  $[\text{Ag}_A \cdots \text{Ag}_B]^{2+}$  com o restante do sistema, com suas respectivas energias,  $\Delta E_{orb,k}$ , e estimativas das transferências de carga,  $\Delta q_{orb,k}$ . Regiões vermelhas e azuis representam, respectivamente, regiões onde houve diminuição e aumento da densidade eletrônica (i.e. elétrons vão da região vermelha para a azul). O corte utilizado para representar as superfícies foi de  $3 \times 10^{-4} \text{ a.u.}$

Dos resultados obtidos na Figura 24, pode-se perceber que a coordenação de cátions  $Ag^+$  em um único lado do januseno aumenta a habilidade de contribuição orbital advinda dos anéis laterais para a estabilização do fragmento  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$ , aumentando os valores de  $\Delta E_{orb,1}$  e  $\Delta q_{orb,1}$  nos sistemas **3a**, **3b** e **4a**; a coordenação em um único lado do januseno permite também a contribuição orbital dos próprios cátions nas posições C e/ou D, principalmente com orbitais do tipo 5s, para a estabilização do fragmento  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$ . Esse efeito de contribuição orbital pela coordenação em um único lado do januseno é responsável pela maior interação  $\Delta E_{orb}$  na fragmentação (ii) do sistema **4a** (Tabela 1), diminuindo o valor de  $\Delta E_{int}$  desse sistema em comparação com os demais sistemas contendo quatro cátions e uma interação  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$  (**4b-4d**).

A partir dos resultados obtidos para os sistemas contendo dois cátions  $Ag^+$  simultaneamente coordenados na cavidade facial do januseno,  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$ , pode-se observar que a coordenação de cátions fora da cavidade facial modifica a estrutura eletrônica do sistema, aumentando as interações orbitais e promovendo uma estabilidade adicional à interação  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$ , principalmente quando os cátions estão coordenados nas posições C e/ou D. Esses resultados observados a partir das análises de EDA/ETS-NOCV corroboram os dados obtidos para as distâncias  $d_{A-B}$  e cargas NPA para esses sistemas (Figura 21), onde **3a**, **3b** e **4a** apresentam estabilizações adicionais nas cargas dos cátions nas posições A e B.

A partir dos parâmetros obtidos pela análise QTAIM (Figura 25 e Tabela 2) se pode caracterizar as interações presentes nos sistemas  $[januseno \cdots Ag_n]^{n+}$ . Analisando os dados da Tabela 2 se observa que as interações entre os cátions  $Ag^+$  e o átomo de carbono mais próximo na estrutura do januseno ( $Ag \cdots J$ ) são sempre de natureza parcialmente covalente, tendo valor de  $\nabla^2 \rho_b$  positivos e menores que 0,16 *a.u.*, com o parâmetro  $-G_b/V_b$  entre 0,5 e 1; para esse tipo de interação, os valores de  $\rho_b$  variam entre 0,05 e 0,07 *a.u.*, sendo os cátions na posição A, para todos os sistemas, e o cátion na posição B, para o sistema **2a**, aqueles que apresentam o maior valor de  $\rho_b$ , dado o fato que esses interagem entre os anéis faciais, em um ambiente rico em elétrons.

Com relação aos parâmetros no BCP da interação  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$ , para todos os sistemas apresentando tal interação, os valores de  $\nabla^2 \rho_b$  entre 0,07 e 0,09 *a.u.* e o parâmetro  $-G_b/V_b$  entre 0,5 e 1 caracterizam essa interação entre cátions  $Ag^+$  como parcialmente covalente, em concordância com a análise EDA, que aponta o termo  $\Delta E_{orb}$  como o principal estabilizador dessa interação. Analisando o valor de  $\rho_b$  para a interação  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$  se pode corroborar a hipótese levantada pela análise EDA/ETS-NOCV, onde a coordenação em um único lado do januseno, nas posições C e D aumenta a estabilização da interação  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$ . No sistema **2a**, o primeiro a apresentar tal interação, se observa que  $\rho_b = 0,033$  *a.u.*, e conforme se adiciona um cátion  $Ag^+$  na posição C ou D, formando os sistemas **3a/3b**, se observa um aumento no valor de  $\rho_b$  para 0,041 e 0,040 *a.u.*,

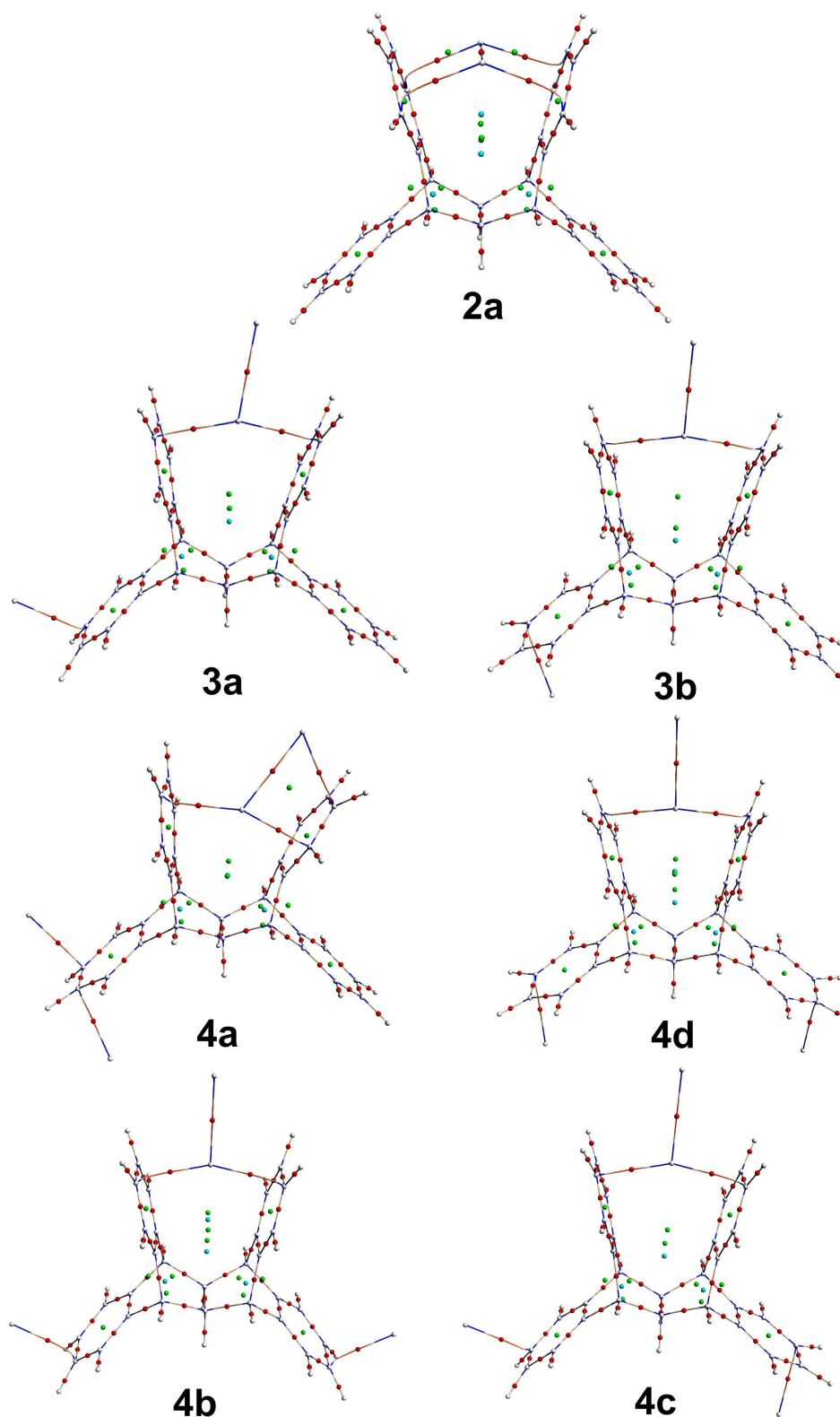


Figura 25 – Mapas topológicos contendo os pontos críticos da análise de QTAIM para os sistemas contendo dois  $Ag^+$  na cavidade facial. BCPs (esferas vermelhas), RCPs (esferas verdes), CCPs (esferas azuis) e NCPs (esferas brancas)

respectivamente. Por outro lado, com a adição de um quarto cátion ao sistema, formando os sistemas **4a-4d**, o valor de  $\rho_b$  cai novamente para aproximadamente  $0,03 \text{ a.u.}$  O

sistema **4a**, apesar de apresentar o efeito da coordenação em um único lado do januseno, aumentando suas interações orbitais, como evidenciado pela análise EDA/ETS-NOCV (Tabela 1 e Figura 24), não apresenta um aumento no valor de  $\rho_b$  devido à distorção causada na estrutura do januseno, fazendo com que o cátion na posição B interaja com um dos anéis faciais, diminuindo assim o valor de  $\rho_b$  na interação  $[\text{Ag}_A \cdots \text{Ag}_B]^{2+}$ .

Tabela 2 – Densidade eletrônica ( $\rho_b$ ), Laplaciano da  $\rho_b$  ( $\nabla^2\rho_b$ ) e o parâmetro  $-G_b/V_b$  no ponto crítico de ligação (BCP) para os sistemas contendo uma interação do tipo  $[\text{Ag}_A \cdots \text{Ag}_B]^{2+}$ .

<b>2a</b>							
		BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$		
		A···B	0,033	0,090	0,909		
		A···F $_{\alpha 1}$	0,056	0,153	0,819		
		A···F' $_{\alpha 1}$	0,056	0,152	0,820		
		B···F $_{\alpha 2}$	0,056	0,152	0,822		
		B···F' $_{\beta 2}$	0,056	0,153	0,818		
<b>3a</b>				<b>3b</b>			
BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$	BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$
A···B	0,041	0,094	0,830	A···B	0,040	0,093	0,830
A···F $_{\beta 1}$	0,060	0,140	0,772	A···F $_{\beta 2}$	0,063	0,133	0,744
A···F' $_{\beta 1}$	0,065	0,136	0,736	A···F' $_{\beta 2}$	0,061	0,140	0,762
C···L $_{\beta 2}$	0,057	0,155	0,815	D···L $_{\beta 2}$	0,057	0,156	0,816
<b>4a</b>				<b>4b</b>			
BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$	BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$
A···B	0,031	0,075	0,892	A···B	0,034	0,078	0,854
A···F $_{\beta 1}$	0,059	0,148	0,787	A···F $_{\beta 1}$	0,060	0,145	0,782
A···F' $_{\alpha 1}$	0,069	0,142	0,728	A···F' $_{\beta 1}$	0,061	0,144	0,772
B···F' $_{\beta 1}$	0,058	0,119	0,746	C···L $_{\beta 1}$	0,054	0,146	0,821
C···L $_{\beta 2}$	0,054	0,119	0,778	E···L' $_{\beta 1}$	0,055	0,142	0,810
D···L $_{\beta 1}$	0,054	0,120	0,775				
<b>4c</b>				<b>4d</b>			
BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$	BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$
A···B	0,034	0,077	0,856	A···B	0,034	0,076	0,857
A···F $_{\beta 1}$	0,064	0,134	0,743	A···F $_{\beta 2}$	0,060	0,142	0,771
A···F' $_{\beta 1}$	0,059	0,146	0,785	A···F' $_{\beta 2}$	0,060	0,144	0,774
C···L $_{\beta 2}$	0,056	0,139	0,800	D···L $_{\beta 2}$	0,055	0,148	0,818
F···L' $_{\beta 2}$	0,056	0,142	0,804	F···L' $_{\beta 2}$	0,055	0,143	0,810

A análise qualitativa de interações não-covalentes (NCI) (Figura 26) corrobora com os resultados obtidos anteriormente. Para todos os sistemas, se observa que a interação dos cátions  $\text{Ag}^+$  com o januseno é representada majoritariamente por superfícies azuis, representando interações atrativas entre os átomos, apesar de haver superfícies vermelhas indicando repulsões entre os mesmos. O gráfico de  $s$  vs.  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ , onde  $s$  representa o gradiente reduzido da densidade e  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  representa o sinal de um autovalor da matriz hessiana multiplicado pela densidade eletrônica, é utilizado para classificar a interação como atrativa (sinal negativo), repulsiva (sinal positivo) ou dispersiva (próximo a zero), além de descrever a intensidade das interações de acordo com o valor de  $\rho$ . Por meio do gráfico de  $s$



vs.  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ , pode-se observar que o pico entre  $-0,03$  e  $-0,04$ , representando a interação  $[\text{Ag}_A \cdots \text{Ag}_B]^{2+}$ , varia da mesma forma observada na análise QTAIM, corroborando a hipótese de que a coordenação em um único lado do januseno auxilia na estabilização da interação  $[\text{Ag}_A \cdots \text{Ag}_B]^{2+}$  entre **F** e **F'**.

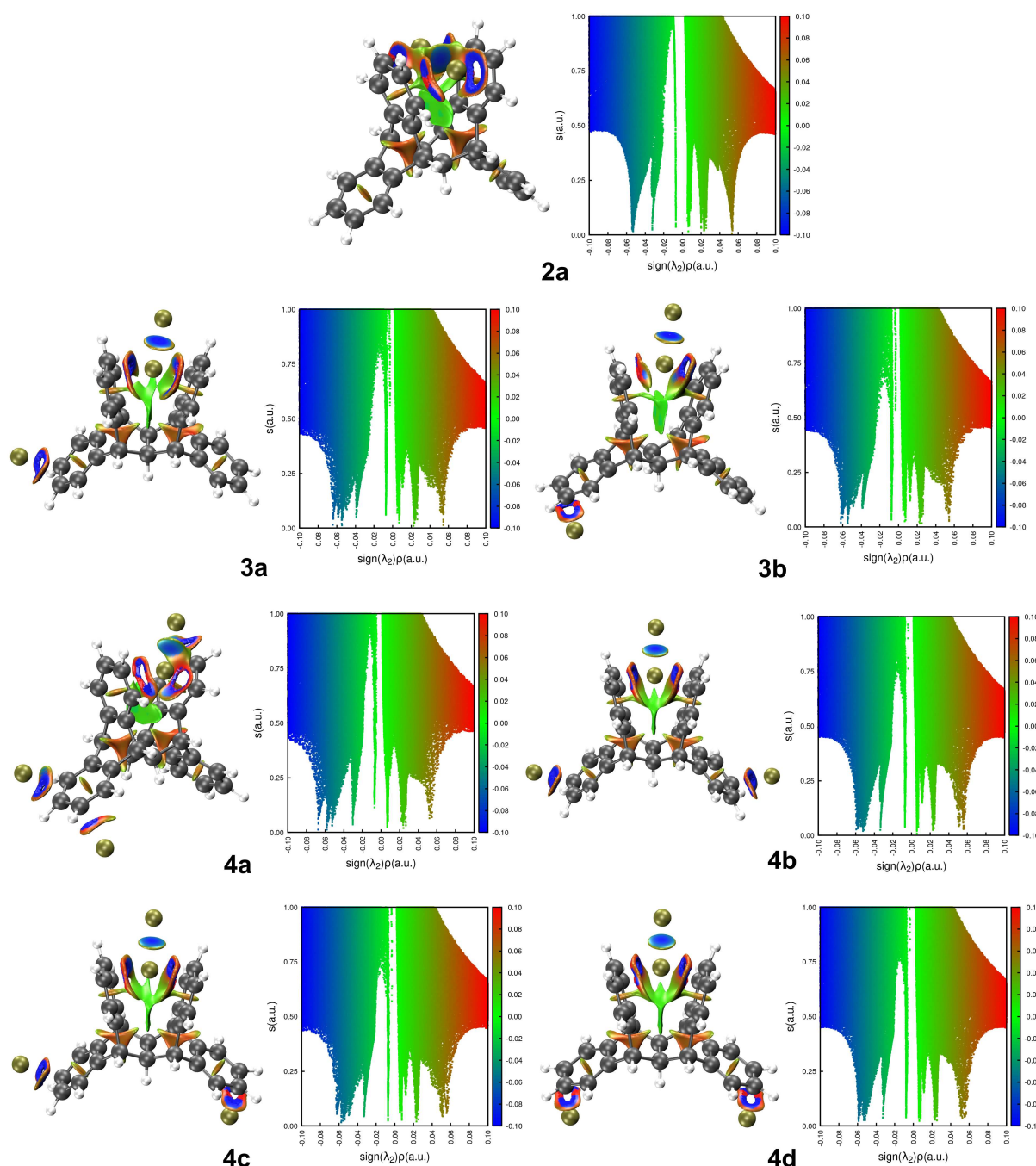


Figura 26 – Topologia NCI e o gráfico de  $s$  vs.  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  para os sistemas contendo dois cátions na cavidade facial. Regiões azuis, vermelhas e verdes representam respectivamente interações atrativas, repulsivas e de Van der Waals.

### 5.4.3 Sistema [januseno ··· Ag<sub>5</sub>]<sup>5+</sup>

Cálculos de estrutura eletrônica revelam que o número máximo de cátions  $Ag^+$  interagindo simultaneamente com a estrutura do januseno, formando um complexo que corresponde a um mínimo de energia, é igual a cinco, com os cátions nas posições de coordenação A, C, D, E e F (sistema **5** Figura 20). Mesmo para esse caso extremo, a interação de todos os cinco cátions com a estrutura do januseno apresenta valores de energia de interação estabilizante, com  $\Delta E_{int} = -202,19 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , tendo os termos  $\Delta E_{ele}$  e  $\Delta E_{orb}$  contribuindo respectivamente com 52% e 42% para a estabilização da interação (Tabela 1, fragmentação **5(i)**). No entanto, analisando a interação de cada cátion  $Ag^+$  separadamente se observa que a  $\Delta E_{int}$  aumenta abruptamente, sendo maior que  $100 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  para todas as posições de coordenação. Essa desestabilização da interação para os cátions separadamente se deve ao termo de interação eletrostática,  $\Delta E_{ele}$ , o qual se torna absurdamente repulsivo dada a quantidade de carga presente em ambos os fragmentos (Tabela 1, fragmentações **5(ii)**-**5(vi)**). Dessa forma, as contribuições orbitais,  $\Delta E_{orb}$ , acompanhadas de uma contribuição menos significativa de interações dispersivas,  $\Delta E_{disp}$ , seriam responsáveis pela estabilização dos cátions em seus respectivos sítios de coordenação. Importante notar que os valores apresentados para as fragmentações **5(ii)**-**5(vi)** (Tabela 1) refletem a desestabilização gerada pela inclusão de um quinto cátion  $Ag^+$  em um sistema que já contém quatro cátions interagindo com o januseno.

Por meio das fragmentações **5(ii)**-**5(vi)** (Tabela 1), pode-se observar que o cátion na posição A, por interagir com ambos anéis faciais, apresenta os maiores valores para os termos  $\Delta E_{orb}$ ,  $\Delta E_{disp}$  e  $\Delta E_{Pauli}$ . A proximidade do cátion à ambos anéis faciais aumenta as interações dispersivas, bem como a sobreposição orbital entre o cátion e o sistema  $\pi$  dos anéis **F** e **F'**, conseqüentemente aumentando a repulsão de Pauli. O cátion na posição A apresenta  $\Delta E_{ele}$  menos desestabilizante quando comparado às posições C e E, devido a estabilização de carga, a qual se distribui de forma mais eficiente quando o cátion interage com ambos anéis faciais, de acordo com a análise de cargas NPA apresentada anteriormente (Figura 21(b)). Os cátions coordenados nas posições C e E, cada um interagindo com um anel facial, apresentam os valores mais desestabilizantes da energia de interação, sendo  $\Delta E_{int} > 140 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Analisando as componentes da EDA, se observa que as posições C e E apresentam as maiores desestabilizações eletrostáticas e menores estabilizações orbitais, dentre os sítios de coordenação ocupados no sistema **5**. Dada a coordenação de um cátion na posição A, os anéis faciais do januseno diminuem sua densidade eletrônica, como evidenciado na análise de MEP, diminuindo a interação com os cátions coordenados nas posições C e E pela redução das interações orbitais e aumento da repulsão eletrostática, dada a diminuição da capacidade de estabilização de carga pelos anéis **F** e **F'** do januseno. Os cátions nas posições D e F, estando mais distantes da porção facial contendo três  $Ag^+$ , apresentam as menores repulsões eletrostáticas, com  $\Delta E_{ele} < 140 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . A interação

orbital para esses cátions coordenados aos anéis laterais é comparável com a coordenação de cátions nessas posições em sistemas contendo menos do que 5  $Ag^+$  simultaneamente coordenados, evidenciando uma certa independência dos laterais em relação aos anéis faciais para o sistema **5**.

O termo  $\Delta E_{ele}$  para as fragmentações **5(ii)**-**5(vi)** (Tabela 1), sendo extremamente repulsivo devido à quantidade de carga presente nos fragmentos interagentes, pode levar à interpretações enviesadas dos resultados obtidos. Introduzindo íons  $Cl^-$  como contra-íons se pode fragmentar o sistema de forma neutra, eliminando a repulsão causada por fragmentos carregados. Nesse sentido, o sistema **5<sup>0</sup>** foi otimizado contendo a estrutura do januseno e cinco  $AgCl$  coordenados nas posições A, C, D, E e F. A estrutura obtida corresponde a um mínimo de energia, não apresentando frequência de vibração imaginária. A estrutura obtida e a análise de EDA em fragmentações similares às realizadas para o sistema **5** são apresentados na Figura 27 e Tabela 3, respectivamente.

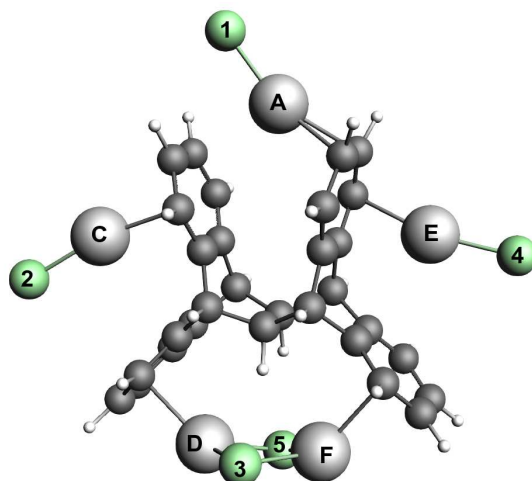


Figura 27 – Ilustração do sistema **5<sup>0</sup>** tendo destacados os átomos de prata A, B, C, D, E e F e átomos de cloro 1, 2, 3, 4 e 5

Tabela 3 – Análise de decomposição de energia (EDA) para o sistema **5<sup>0</sup>**. Valores em  $kcal \cdot mol^{-1}$ . Valores em parenteses e colchetes representam respectivamente a porcentagem de estabilização e desestabilização para cada termo da decomposição.

<b>5<sup>0</sup></b>	Frag.(1)	Frag.(2)	$\Delta E_{int}$	$\Delta E_{ele}$	$\Delta E_{orb}$	$\Delta E_{disp}$	$\Delta E_{Pauli}$
<b>5<sup>0</sup>(i)</b>	Janus	ACDEF...Cl <sub>5</sub>	-136,21	-249,29 (54)	-145,24 (32)	-60,00 (14)	318,32 [100]
<b>5<sup>0</sup>(ii)</b>	Janus-CDEF...Cl <sub>4</sub>	A...Cl	-30,20	-59,60 (53)	-40,20 (36)	-12,39 (11)	81,99 [100]
<b>5<sup>0</sup>(iii)</b>	Janus-ADEF...Cl <sub>4</sub>	C...Cl	-26,98	-46,77 (50)	-33,93 (36)	-12,58 (14)	66,30 [100]
<b>5<sup>0</sup>(iv)</b>	Janus-ACEF...Cl <sub>4</sub>	D...Cl	-66,94	-133,27 (59)	-74,81 (33)	-19,11 (8)	160,25 [100]
<b>5<sup>0</sup>(v)</b>	Janus-ACDF...Cl <sub>4</sub>	E...Cl	-28,53	-47,04 (52)	-32,20 (35)	-11,70 (13)	62,42 [100]
<b>5<sup>0</sup>(vi)</b>	Janus-ACDE...Cl <sub>4</sub>	F...Cl	-66,71	-137,40 (60)	-75,19 (32)	-17,96 (8)	163,84 [100]
<b>5<sup>0</sup>(vii)</b>	Janus-ACE...Cl <sub>3</sub>	DF...Cl <sub>2</sub>	-42,74	-73,45 (51)	-44,32 (31)	-25,88 (18)	100,91 [100]

Apesar de o sistema **5<sup>0</sup>** apresentar os  $AgCl$  coordenados em posições levemente diferentes dos cátions no sistema **5**, eles ainda interagem na mesma região da estrutura do

januseno e os resultados relativos obtidos podem ser comparados. Em relação à primeira fragmentação (i), o sistema  $5^0$ , apesar de apresentar componentes estabilizantes ( $\Delta E_{ele}$ ,  $\Delta E_{orb}$  e  $\Delta E_{disp}$ ) com maior magnitude, em comparação com a fragmentação (i) para o sistema **5**, também apresenta uma repulsão de Pauli muito mais elevada, devido a introdução de mais elétrons no sistema, diminuindo a energia de interação dos cinco ligantes AgCl em comparação com a interação de cinco  $Ag^+$  com o januseno. Comparando os esquemas de fragmentação (ii)-(vi) para os sistemas **5** e  $5^0$ , pode-se observar o mesmo padrão para as energia de interação, onde os sítios de coordenação D e F são os mais favoráveis à interação do ligante, sendo os sítios mais estáveis para o sistema  $5^0$  e os menos instáveis para o sistema **5**. Os sítios de coordenação C e E são os menos favorecidos para ambos os sistemas, sendo os menos estáveis para o sistema  $5^0$  e os mais instáveis para **5**. O sítio de coordenação A, entre os anéis faciais, apresenta valores de  $\Delta E_{int}$  que estão entre aqueles observados para sítios D/F e C/E. A partir dos resultados obtidos, pode-se observar que ambos os sistemas apresentam o mesmo padrão para a estabilidade dos sítios de coordenação. Dessa forma, apesar do termo  $\Delta E_{ele}$  extremamente repulsivo, para as fragmentações do sistema **5**, os resultados obtidos para esse sistema descrevem a estabilidade relativa dos sítios de coordenação como esse estivesse com as cargas balanceadas, e os resultados obtidos para esse sistema podem ser utilizados sem prejuízo de interpretações enviesadas.

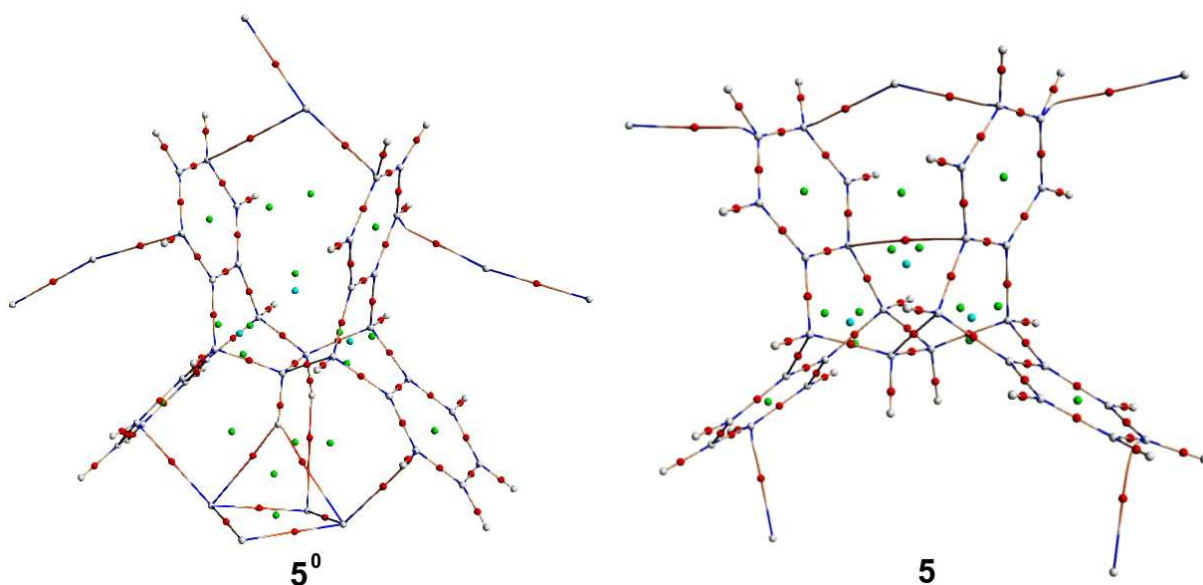


Figura 28 – Mapas topológicos contendo os pontos críticos da análise de QTAIM para os sistemas **5** e  $5^0$ . BCPs (esferas vermelhas), RCPs (esferas verdes), CCPs (esferas azuis) e NCPs (esferas brancas)

Analisando os parâmetros obtidos na análise QTAIM para os sistemas **5** e  $5^0$  (Tabela 4 e Figura 28), se observa que, para as interações  $Ag \cdots J$ , o parâmetro  $-G_b/V_b$  aparece entre 0,5 e 1, enquanto que os valores de  $\nabla^2\rho_b$  são positivos e menores que 0,2 *a.u.*, caracterizando essas interações como parcialmente covalentes. Para o sistema **5**, os valores

de  $\rho_b$  para as interações  $\text{Ag} \cdots \text{J}$  seguem o padrão de estabilidade dos sítios de coordenação, tendo os cátions nas posições A, D e F os maiores valores de  $\rho_b$ . No sistema  $\mathbf{5}^0$ , por outro lado, se observa um número maior de BCPs formados, devido à introdução dos átomos de Cl. Analisando os valores de  $\rho_b$  para as interações  $\text{Ag} \cdots \text{J}$  se observa que a inclusão dos cloros aumenta o valor de  $\rho_b$  para as posições A, C e E; para as posições D e F, se observa uma diminuição do valor de  $\rho_b$  para a interação  $\text{Ag} \cdots \text{J}$ , no entanto, as pratas nessas posições interagem com dois átomos de cloro, como em um dímero de  $\text{Ag}_2\text{Cl}_2$ , formando um quasi-plano. Essa interação com mais de um átomo de cloro é responsável por reduzir o valor de  $\rho_b$  para a interação da prata com o januseno nas posições D e F do sistema  $\mathbf{5}^0$ .

Tabela 4 – Densidade eletrônica ( $\rho_b$ ), Laplaciano da  $\rho_b$  ( $\nabla^2\rho_b$ ) e o parâmetro  $-G_b/V_b$  no ponto crítico de ligação (BCP) para os sistemas  $\mathbf{5}$  and  $\mathbf{5}^0$ .

$\mathbf{5}^0$				$\mathbf{5}$			
BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$	BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$
A $\cdots$ F $_{\beta 2}$	0,018	0,050	1,057	A $\cdots$ F $_{\beta 2}$	0,056	0,131	0,782
A $\cdots$ F $_{\beta 1}$	0,062	0,173	0,810	A $\cdots$ F $_{\beta 1}$	0,056	0,130	0,780
A $\cdots$ Cl $_1$	0,085	0,253	0,776	C $\cdots$ F $_{\beta 1}$	0,028	0,073	0,930
C $\cdots$ F $_{\alpha 1}$	0,059	0,153	0,796	D $\cdots$ L $_{\beta 2}$	0,055	0,127	0,782
C $\cdots$ Cl $_2$	0,089	0,263	0,766	E $\cdots$ F $_{\beta 2}$	0,025	0,067	0,971
D $\cdots$ L $_{\alpha 1}$	0,045	0,119	0,850	F $\cdots$ L $_{\beta 2}$	0,050	0,140	0,846
D $\cdots$ Cl $_3$	0,052	0,164	0,871	F $_{ipso 2} \cdots$ F $_{ipso 1}$	0,008	0,025	1,309
D $\cdots$ Cl $_5$	0,054	0,173	0,863				
D $\cdots$ H $_{C^*}$	0,014	0,041	1,116				
E $\cdots$ F $_{\alpha 2}$	0,059	0,166	0,817				
E $\cdots$ Cl $_4$	0,090	0,265	0,780				
F $\cdots$ L $_{\alpha 1}$	0,039	0,109	0,884				
F $\cdots$ Cl $_3$	0,056	0,176	0,858				
F $\cdots$ Cl $_5$	0,056	0,177	0,859				
F $\cdots$ H $_{C^*}$	0,015	0,041	1,107				
Cl $_5 \cdots$ H $_{C^*}$	0,012	0,034	1,171				

Analisando os NOCVs gerados pelas fragmentações  $\mathbf{5}(\mathbf{i})$  e  $\mathbf{5}^0(\mathbf{i})$  (Figura 29) se pode observar que as principais contribuições orbitais para a estabilização dos ligantes é um pouco diferente. Para o sistema  $\mathbf{5}$ , as principais contribuições orbitais seguem o perfil de estabilidade dos sítios de coordenação, com o cátion na posição A apresentando a maior contribuição orbital, seguido das posições D e F. Como observado nas fragmentações  $\mathbf{5}(\mathbf{ii-vi})$ , os cátions nas posições C e E apresentam menor contribuição orbital, refletindo na contribuição observada nos NOCVs. Já no sistema  $\mathbf{5}^0$ , os ligantes nas posições A, C e E são os principais responsáveis pela estabilização orbital dos ligantes no sistema, visto que aqueles nas posições D e F interagem como um dímero  $\text{Ag}_2\text{Cl}_2$ , diminuindo a interação orbital dos ligantes nessas posições com as porções aromáticas do januseno.

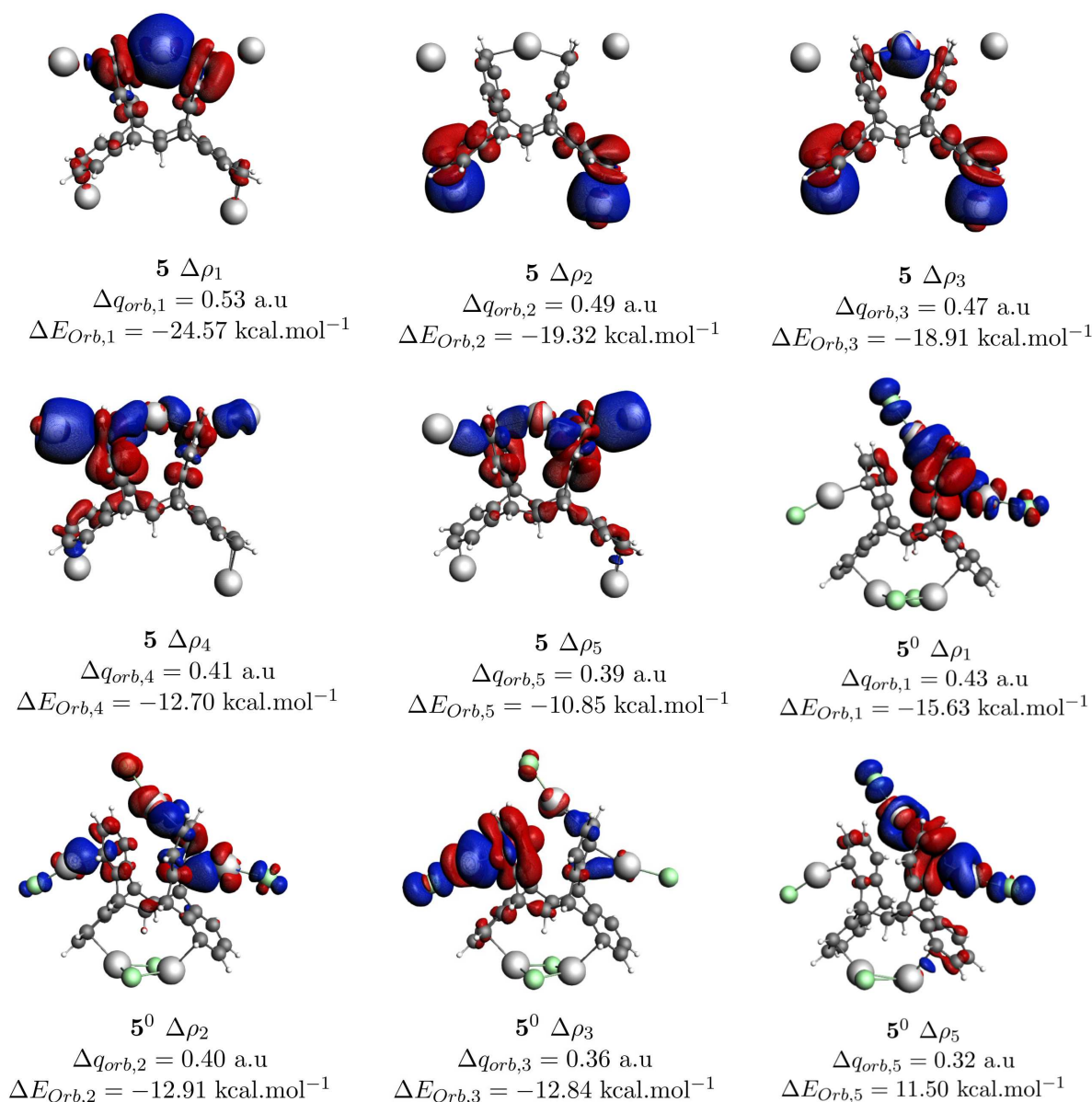


Figura 29 – Canais de fluxo de densidade que contribuem mais de  $10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  para os sistemas **5** e **5<sup>0</sup>**, com suas respectivas energias,  $\Delta E_{orb,k}$ , e estimativas das transferências de carga,  $\Delta q_{orb,k}$ . Regiões vermelhas e azuis representam, respectivamente, regiões onde houve diminuição e aumento da densidade eletrônica (i.e. elétrons vão da região vermelha para a azul). O corte utilizado para representar as superfícies foi de  $3 \times 10^{-4} \text{ a.u.}$

## 5.5 Conclusões

Os resultados obtidos revelam características não usuais e até então inexploradas da estrutura do januseno, como (i) sua habilidade em estabilizar interações do tipo  $[\text{Ag}_A \cdots \text{Ag}_B]^{2+}$ , (ii) o efeito de cooperatividade positiva entre os sítios de coordenação na interação de cátions  $\text{Ag}^+$  e (iii) sua habilidade de coordenar múltiplos cátions  $\text{Ag}^+$ , tendo até cinco cátions  $\text{Ag}^+$  simultaneamente coordenados ao januseno, nas posições A, C,

D, E e F. A análise de QTAIM revelou a existência de BCPs entre os cátions prata e o januseno, onde as interações dos  $Ag^+$  com as porções aromáticas do januseno apresenta caráter parcialmente covalente. A decomposição de energia de interação revela que para o sistema **5** as posições A, D e F estabilizam de forma mais efetiva os  $Ag^+$ . As posições C e E, apesar de coordenarem propriamente os  $Ag^+$ , devem ser mais lábeis do que as posições A, D e F por apresentarem menor estabilização orbital e eletrostática.

Dados os múltiplos sítios de coordenação presentes na estrutura do januseno, a coordenação de cátions  $Ag^+$  produz quatro isômeros geométricos para a coordenação de um único  $Ag^+$ , nove isômeros para a coordenação simultânea de dois e quatro  $Ag^+$ , e produz doze isômeros para a coordenação de três  $Ag^+$  simultaneamente. Como evidenciado pelas isosuperfícies MEP, a coordenação de cátions  $Ag^+$  modifica a densidade eletrônica dos anéis aromáticos, modulando a reatividade das porções aromáticas.

Os resultados obtidos revelam também a capacidade do januseno de estabilizar uma interação  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$ , com  $d_{A-B} < 3 \text{ \AA}$ , quando dois cátions coordenam simultaneamente nas posições A e B. Análise QTAIM comprova a existência de BCP entre os átomos de prata, apresentando uma interação de caráter parcialmente covalente, de acordo com a análise EDA que mostra a componente  $\Delta E_{orb}$  como a principal estabilizante dessa interação. De acordo com as cargas NPA, distâncias  $d_{A-B}$ , valores de  $\rho_b$  e  $\Delta\Delta E_{int}$ , a interação  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$  tem um acréscimo de estabilidade quando outros cátions  $Ag^+$  coordenam em um único lado do januseno, nas posições C e/ou D. Nesses sistemas contendo uma interação  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$  e mais um ou dois  $Ag^+$  nas posições C e/ou D (**3a**, **3b** e **4a**), se observa uma maior estabilização para a interação  $[Ag_A \cdots Ag_B]^{2+}$  advinda tanto do sistema  $\pi$  dos anéis laterais quanto dos orbitais dos próprios cátions  $Ag^+$  nas posições C e/ou D, como evidenciado pelas deformações da densidade  $\Delta\rho_{orb,k}$ .





## 6 Sistemas Januseno[15]Coroa-5

### 6.1 Introdução

O estudo de transporte eletrônico por meio de uma única molécula deu origem à área de eletrônica molecular (AVIRAM; RATNER, 1974; METZGER, 2008), que tem por objetivo diminuir o tamanho de circuitos eletrônicos utilizando junções moleculares, as quais podem atuar como transistores moleculares, diodos, capacitores, fios e isolantes (MATHEW; FANG, 2018). Junções moleculares são arquiteturas moleculares onde uma molécula é ligada à eletrodos metálicos ou semicondutores (MCCREERY, 2004), as quais são utilizadas na construção de dispositivos eletrônicos moleculares (KIM, 2020). Um dos exemplos mais atraentes de junções moleculares são os *switches* moleculares, onde a comunicação eletrônica pode ser controlada externamente (MOLEN; LILJEROTH, 2010).

Nas últimas décadas, diversos *switches* moleculares foram descritos na literatura (MOLEN; LILJEROTH, 2010) e um amplo espectro de estímulos podem ativar esse *switch*. Os mecanismos de *switch* podem ser divididos em dois grandes grupos: (i) *switches* conformacionais e (ii) *switches* redox (MOLEN; LILJEROTH, 2010). No primeiro caso, uma reação de isomerização acontece, alterando as propriedades da molécula que atua como *switch*. No caso dos *switches* redox, um elétron é adicionado, ou subtraído, do sistema, alterando suas propriedades eletrônicas.

O uso de estruturas supramolecular em dispositivos eletrônicos moleculares, como ciclofanos e estruturas mecanicamente interligadas, é recorrente. Apesar de o campo da eletrônica supramolecular ser um campo em ascensão, esse ainda não é considerado uma área dentro da eletrônica molecular (CHEN; STODDART, 2021). No entanto, se têm poucas dúvidas de que a eletrônica supramolecular deve ter impactos na eletrônica molecular uma vez que interações intermoleculares entre componentes em complexos supramoleculares afetam profundamente a condutividades eletrônica (CHEN; STODDART, 2021). Dessa forma, o entendimento das interações não-covalentes em junções moleculares é de fundamental importância para o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos moleculares.

Nesse sentido, a modificação na estrutura do januseno pela introdução de um éter-coroa nos anéis faciais, formando sistemas do tipo januseno[15]coroa-5 (Figura 30), foi proposta a fim de funcionalizar esse sistema para atuar como um transportador de elétrons, coordenando um átomo de prata que pode ter estado de oxidação 0 ou +1. Nesse trabalho, as geometrias e propriedades eletrônicas desses sistemas são avaliadas por meio de metodologias de estrutura eletrônica molecular.

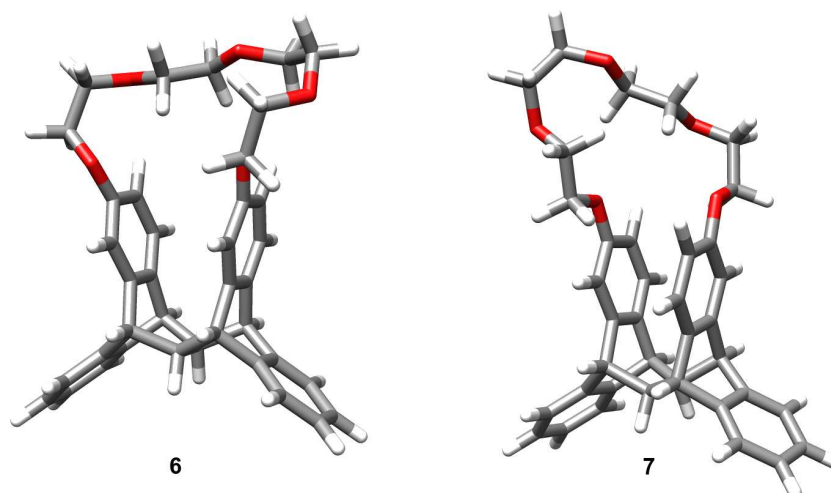


Figura 30 – Estrutura dos isômeros do januseno-[15]coroa-5: (6) *Z*-januseno[15]coroa-5 e (7) *E*-januseno[15]coroa-5.

## 6.2 Objetivos

### 6.2.1 Objetivos Gerais

O presente trabalho tem por objetivo analisar e descrever as interações presentes em sistemas do tipo januseno[15]coroa-5 quando esses interagem com um átomo de prata tendo estado de oxidação 0 ou +1; além de avaliar a possibilidade desses sistemas atuarem como *switches* moleculares.

### 6.2.2 Objetivos Específicos

- Descrever as geometrias dos sistemas januseno[15]coroa-5, januseno[15]coroa-5 $\cdots$ Ag<sup>+</sup> e januseno[15]coroa-5 $\cdots$ Ag<sup>0</sup>;
- Avaliar as propriedades eletrônicas, e suas diferenças entre os isômeros, nos sistemas do tipo januseno[15]coroa-5 $\cdots$ Ag<sup>+</sup> e januseno[15]coroa-5 $\cdots$ Ag<sup>0</sup>;
- Descrever a natureza física das interações existentes nesses sistemas.
- Avaliar se existem variações nos canais de fluxo de densidade eletrônica nos sistemas análogos de januseno[15]coroa-5 $\cdots$ Ag, carregados e neutros.

## 6.3 Metodologia

Todas as geometrias propostas nesse capítulo foram otimizadas, sem restrições de simetria, utilizando o software ADF2020 (VELDE *et al.*, 2001) e empregando os funcionais de troca de Becke (BECKE, 1988) e correlação de Perdew (PERDEW, 1986), juntamente com funções de base do tipo STO-TZ2P (LENTHE; BAERENDS, 2003).

Correções para energia de dispersão foram utilizadas (GRIMME et al., 2010; GRIMME; EHRLICH; GOERIGK, 2011) em conjunto com a Aproximação Regular de Ordem Zero (ZORA) (LENTHE; BAERENDS; SNIJDERS, 1993b), para os efeitos relativísticos da prata, resultando em um nível de teoria BP86-D3BJ/ZORA-TZ2P. As geometrias são consideradas estruturas de mínimo de energia se não houverem autovalores negativos na matriz hessiana (i.e. se não houverem frequências de vibração negativas). As análises de função de onda EDA e QTAIM foram realizadas no software ADF2020 (VELDE et al., 2001). Já a análise de interações não covalentes (NCI) foi realizada no software NCIPLOT4 (CONTRERAS-GARCÍA et al., 2011), com funções de onda geradas a partir de funções de base do tipo GTO old-ZORA-TZVP (WEIGEND; AHLRICH, 2005) com nível de teoria BP86-D3BJ/old-ZORA-TZVP, como implementado no software ORCA4.2 (NEESE, 2018).

## 6.4 Resultados e Discussão

### 6.4.1 Sistemas januseno[15]coroa-5 e seus Complexos com Cátion $Ag^+$

A introdução de um éter-coroa do tipo [15]coroa-5 ligado aos anéis faciais do januseno produz dois isômeros distintos, *Z*-januseno[15]coroa-5 (**6**) e *E*-januseno[15]coroa-5 (**7**), como apresentado na Figura 31

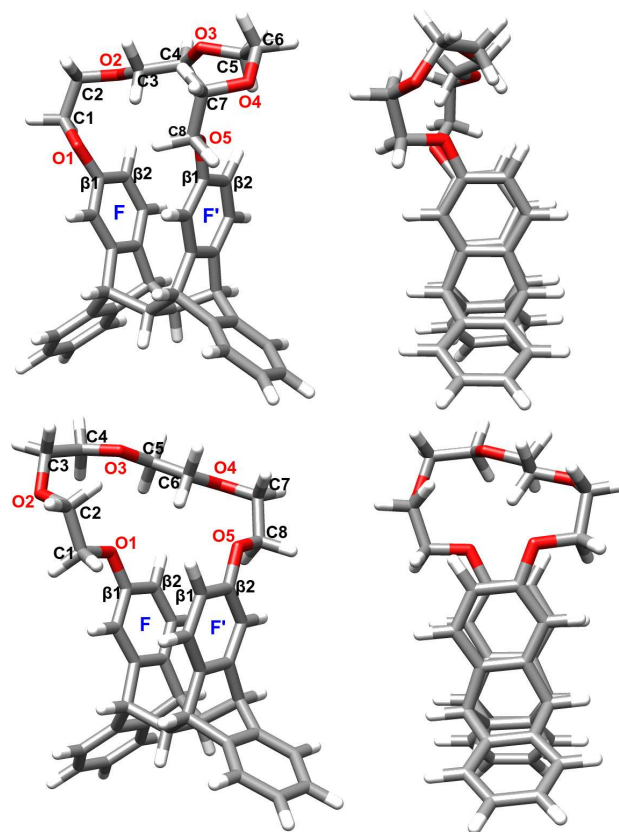


Figura 31 – Visão de perfil (esquerda) e visão lateral (direita) dos isômeros **6** (em cima) e **7** (embaixo), com os rótulos dos átomos  $\beta$  faciais e da porção do éter-coroa.

A introdução do grupo éter-coroa em **6** e **7** não provoca grandes distorções na molécula de januseno. No entanto, se observa um leve deslocamento lateral dos anéis faciais em ambos os sistemas, além de uma diminuição na distância entre os anéis faciais do sistema **7**, de 3,45 Å no januseno para 3,20 Å em **7**, evidenciando uma maior interação  $\pi - \pi$  atrativa entre os anéis faciais desse sistema. A distância entre os anéis faciais para o sistema **6**, 3,44 Å, é bastante similar à do januseno isolado. Em concordância com as observações de Cristol na substituição dos anéis faciais do januseno (CRISTOL; LEWIS, 1967), a substituição do segundo anel é feita preferencialmente no carbono  $F'_{\beta 2}$ , quando a primeira substituição ocorre em  $F_{\beta 1}$ . Conseqüentemente, deve se observar a formação preferencial do isômero **7**, o qual é 5,21 kcal · mol<sup>-1</sup> mais estável que **6**.

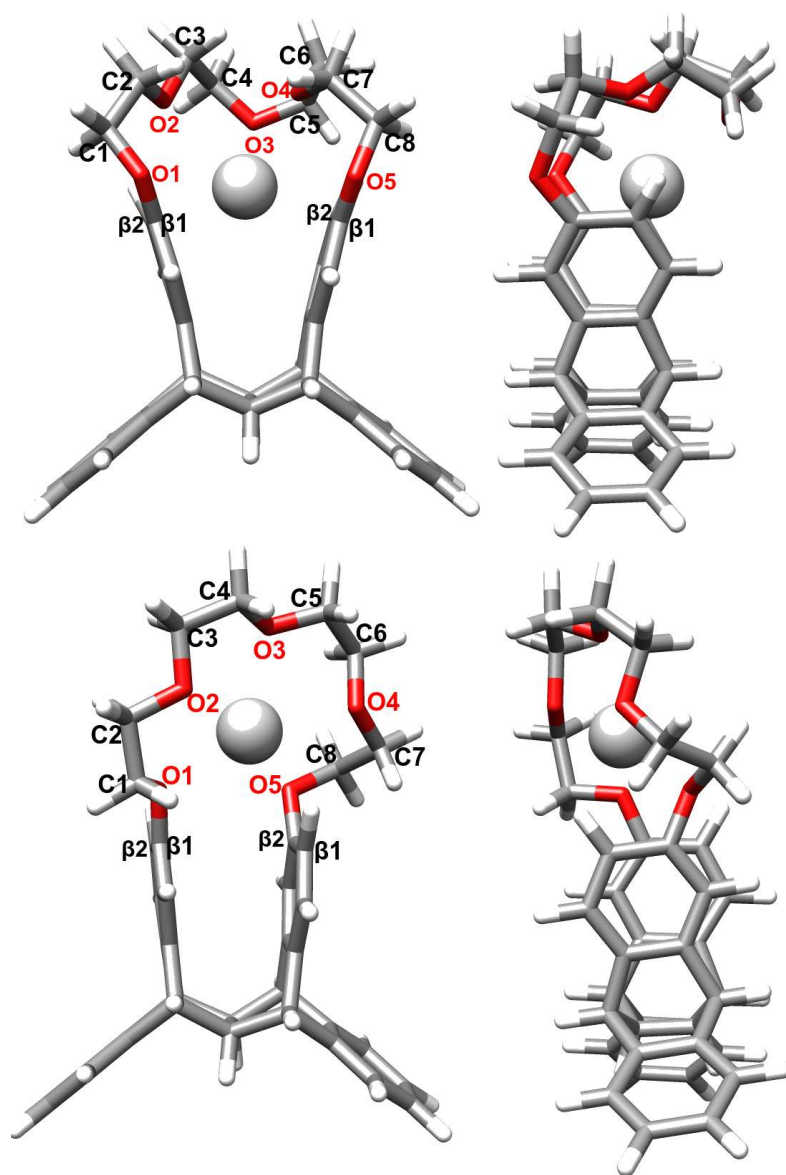


Figura 32 – Visão frontal (esquerda) e visão lateral (direita) dos sistemas **6** ··· Ag<sup>+</sup> (em cima) e **7** ··· Ag<sup>+</sup> (embaixo). O rótulo dos átomos em cada sistema é apresentado na visão frontal.

A coordenação de um cátion  $Ag^+$  em **6** e **7** produz os sistemas  $6 \cdots Ag^+$  e  $7 \cdots Ag^+$ , apresentados na Figura 32. Ao contrário do observado para a estabilidade relativa dos sistemas **6** e **7**, os diferentes modos de coordenação do cátion nessas estruturas faz com que o sistema  $6 \cdots Ag^+$  seja  $5,59 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  mais estável que o sistema  $7 \cdots Ag^+$ . A coordenação dos cátions  $Ag^+$  gera distorções na estrutura do januseno, como o deslocamento lateral dos anéis faciais, principalmente no sistema  $7 \cdots Ag^+$  dada a posição de ligação do éter-coroa, o qual aproxima os átomos  $F_{\beta 2}$  e  $F'_{\beta 1}$ . Como se observa na Figura 32, a disposição do éter-coroa é bastante distinta para os sistemas  $6 \cdots Ag^+$  e  $7 \cdots Ag^+$ . No sistema  $6 \cdots Ag^+$ , a coordenação do  $Ag^+$  acontece entre os carbonos  $\beta$  dos anéis faciais e a porção do éter-coroa, aumentando a distância entre os anéis **F** e **F'** devido à repulsão eletrostática; no entanto, no sistema  $7 \cdots Ag^+$ , o  $Ag^+$  coordena exatamente no centro da cavidade formada pelo éter-coroa, mantendo a distância entre os anéis faciais observada no sistema **7** isolado. As distâncias de interação do cátion  $Ag^+$  com os sistemas **6** e **7** são apresentados na Tabela 5.

Como se observa na Tabela 5 as distâncias de interação do cátion prata com os átomos O2, O3 e O4 é bastante similar. No entanto, o sistema  $7 \cdots Ag^+$  por coordenar o  $Ag^+$  no centro do éter-coroa, interage mais com os átomos O1 e O5, enquanto que o sistema  $6 \cdots Ag^+$  apresenta interações com os átomos  $F_{\beta 2}$  e  $F'_{\beta 2}$ . Essa diferença nos modos de coordenação geram diferentes estabilizações de carga, como evidenciado na Figura 33.

Tabela 5 – Distâncias de interação do cátion  $Ag^+$  com as estruturas **6** e **7** nos sistemas  $6 \cdots Ag^+$  e  $7 \cdots Ag^+$ . \*  $d_{Ag \cdots CC}$  indica a distância do cátion  $Ag^+$  ao centro da cavidade formada pelo éter-coroa. Distâncias apresentadas em Å. Índice dos átomos de acordo com a Figura 32

$6 \cdots Ag^+$		$7 \cdots Ag^+$	
$d_{F-F'}$	3,69	$d_{F-F'}$	3,24
* $d_{Ag \cdots CC}$	1,66	* $d_{Ag \cdots CC}$	0,28
$d_{Ag \cdots O1}$	3,38	$d_{Ag \cdots O1}$	2,56
$d_{Ag \cdots O2}$	2,84	$d_{Ag \cdots O2}$	2,42
$d_{Ag \cdots O3}$	2,50	$d_{Ag \cdots O3}$	2,48
$d_{Ag \cdots O4}$	2,62	$d_{Ag \cdots O4}$	2,61
$d_{Ag \cdots O5}$	3,67	$d_{Ag \cdots O5}$	2,36
$d_{Ag \cdots F_{\beta 2}}$	2,34	$d_{Ag \cdots F_{\beta 2}}$	3,99
$d_{Ag \cdots F'_{\beta 2}}$	2,38	$d_{Ag \cdots F'_{\beta 1}}$	3,10
		$d_{Ag \cdots F'_{H\beta 1}}$	2,56

Apesar de o perfil das cargas atômicas ser idêntico, como se observa na Figura 33(a), os gráficos em barra das cargas atômicas, observados na Figura 33(b-d), evidenciam as diferenças de estabilização de carga para a coordenação do cátion  $Ag^+$  nos sistemas  $6 \cdots Ag^+$  e  $7 \cdots Ag^+$ . Na Figura 33(b) se observa que para ambos os sistemas,  $6 \cdots Ag^+$  e  $7 \cdots Ag^+$ , a carga do éter-coroa aumenta em relação aos sistemas **6** e **7**, indicando uma estabilização de carga advinda do éter-coroa para o cátion  $Ag^+$ . No entanto, essa estabilização de carga

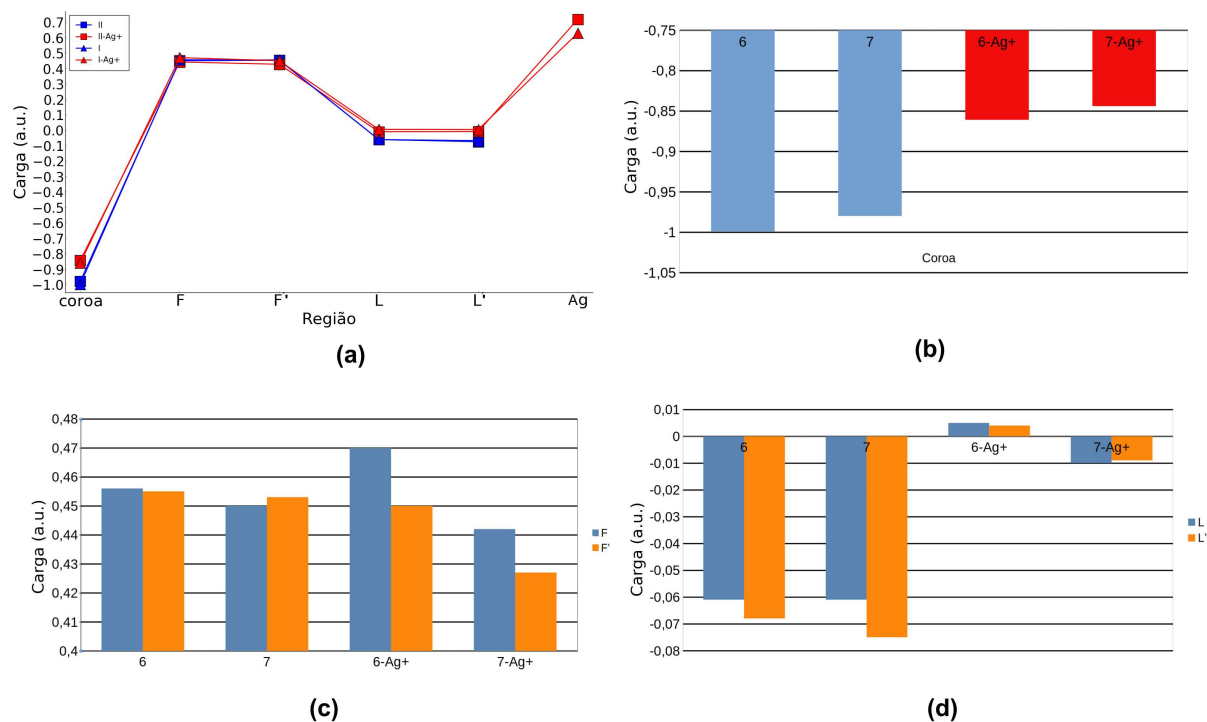


Figura 33 – Cargas QTAIM (a) das principais regiões dos sistemas **6** (triângulo azul), **7** (quadrado azul),  $6 \cdot \cdot Ag^+$  (triângulo vermelho) e  $7 \cdot \cdot Ag^+$  (quadrado vermelho), e o gráfico em barras para as regiões (b) éter-coroa, (c) dos anéis faciais e (d) dos anéis laterias.

proveniente do éter-coroa é levemente mais pronunciada no sistema  $7 \cdot \cdot Ag^+$ , em relação à  $6 \cdot \cdot Ag^+$ , pelo fato de o cátion estar coordenado exatamente no centro da cavidade do éter-coroa e interagir com os cinco oxigênios nele presente. A subfigura (c) da Figura 33 traz informações relevantes sobre a estabilização advinda dos anéis faciais, **F** e **F'**, para a estabilização do cátion. Para ambos os sistemas  $6 \cdot \cdot Ag^+$  e  $7 \cdot \cdot Ag^+$ , se observa que a carga do anel **F** é maior que a carga do anel **F'**, ao contrário dos sistemas **6** e **7** que apresentam cargas similares para ambos os anéis faciais. Essa diferença na carga dos anéis **F** e **F'** é evidência de que a coordenação do cátion não ocorre exatamente no centro da cavidade facial, fazendo com que esses sistemas apresentem uma diferença de potencial entre os anéis faciais. Quanto à magnitude da carga dos anéis faciais, se observa que o sistema  $6 \cdot \cdot Ag^+$  apresenta carga do anel **F** maior do que os sistemas **6** e **7**, indicando uma estabilização de carga advinda do anel **F** para o cátion  $Ag^+$ , enquanto que a carga do anel **F'** é levemente menor, dada a diferença de potencial provocada pela coordenação assimétrica do cátion  $Ag^+$ . O sistema  $7 \cdot \cdot Ag^+$ , por outro lado, apresenta carga de ambos os anéis faciais menores do que a carga observada nos sistemas **6** e **7**, indicando que nesse sistema os anéis faciais não contribuem diretamente para a estabilização de carga do cátion, mas deve receber carga indutivamente do éter-coroa, o qual efetivamente estabiliza o cátion  $Ag^+$ . Essa diferença nas estabilizações de carga para os sistemas  $6 \cdot \cdot Ag^+$  e  $7 \cdot \cdot Ag^+$  é resultado dos diferentes modos de coordenação do cátion  $Ag^+$ ; por interagir diretamente

com os anéis faciais, o sistema  $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^+$  consegue estabilizar de forma mais eficiente o cátion coordenado, refletindo na energia relativa dos isômeros. A Figura 33(c) evidencia que para ambos os sistemas catiônicos os anéis laterais contribuem indutivamente para a estabilização de carga do cátion  $\text{Ag}^+$ . No entanto, essa estabilização é levemente maior para o sistema  $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^+$ , por apresentar a interação do cátion diretamente com os anéis faciais.

A análise de decomposição da energia de interação do cátion  $\text{Ag}^+$  com as estruturas dos januseno[15]coroa-5, em  $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^+$  e  $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^+$ , corrobora os resultados das estabilizações de carga apresentados anteriormente. Como se observa na Tabela 6, o sistema  $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^+$ , com o cátion  $\text{Ag}^+$  interagindo diretamente com os anéis faciais, apresenta valores mais estabilizantes dos termos  $\Delta E_{ele}$ ,  $\Delta E_{orb}$  e  $\Delta E_{disp}$ , resultando em uma  $\Delta E_{int} = -124,57 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\approx 12 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  mais estabilizante que a interação do cátion no sistema  $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^+$ . Pelos valores apresentados na Tabela 6, a interação do cátion em ambos os sistemas é majoritariamente estabilizada pelo termo  $\Delta E_{ele}$ , com menor contribuição do termo  $\Delta E_{orb}$ . A diferença na energia de interação nos sistemas  $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^+$  e  $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^+$ , no entanto, pode ser atribuída majoritariamente ao termo  $\Delta E_{orb}$ , com uma menor contribuição dos termos  $\Delta E_{ele}$  e  $\Delta E_{disp}$ .

Tabela 6 – Análise de decomposição da energia de interação entre o cátion  $\text{Ag}^+$  e as estruturas **6** e **7** nos sistemas  $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^+$  e  $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^+$ . Valores de energia em  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Sistema	Frag. 1	Frag. 2	$\Delta E_{ele}$	$\Delta E_{orb}$	$\Delta E_{disp}$	$\Delta E_{Pauli}$	$\Delta E_{int}$
$\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^+$	<b>6</b>	$\text{Ag}^+$	-112,62	-89,04	-19,17	96,26	-124,57
$\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^+$	<b>7</b>	$\text{Ag}^+$	-105,95	-66,21	-16,97	74,26	-114,88

A decomposição do termo  $\Delta E_{orb}$ , por meio da análise ETS-NOCV(MITORAJ; MICHALAK; ZIEGLER, 2009), permite a visualização das principais interações orbitais e estimativas de transferência de carga, corroborando os resultados até aqui apresentados. Na Figura 34 se observa que o sistema  $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^+$  apresenta cinco deformações da densidade NOCV,  $\Delta\rho_{orb,k}$ , contribuindo com mais de  $5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  para a estabilização da interação, enquanto que o sistema  $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^+$  apresenta apenas três interações orbitais contribuindo com mais de  $5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . A principal interação orbital para o sistema  $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^+$ ,  $\Delta\rho_{orb,1}$ , contribuindo com  $-27,79 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  para a estabilização do cátion, é proveniente da interação entre o orbital 5s desocupado do cátion com os orbitais do tipo p dos átomos de oxigênio e do sistema  $\pi$  dos anéis faciais, tendo a densidade eletrônica fluindo de **6** para o cátion, com  $\Delta q_{orb,1} = 0,50 \text{ a.u.}$  As deformações da densidade  $\Delta\rho_{orb,3-5}$  para o sistema  $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^+$  são interações tendo a densidade eletrônica fluindo de **6** para os orbitais 4p desocupados do cátion  $\text{Ag}^+$ , com transferência de carga estimada entre 0,17 e 0,27 a.u. Já a deformação da densidade  $\Delta\rho_{orb,2}$ , como esperado de uma interação cátion- $\pi$  com metal de transição, representa a interação dos orbitais do tipo 2d ocupados do cátion

$Ag^+$  com os orbitais  $\pi$  desocupados da estrutura de **6**. O sistema  $7 \cdots Ag^+$ , por outro lado, contendo o cátion coordenado no centro da cavidade do éter-coroa, apresenta as principais interações orbitais com a região do éter-coroa, como evidenciado pela análise de cargas

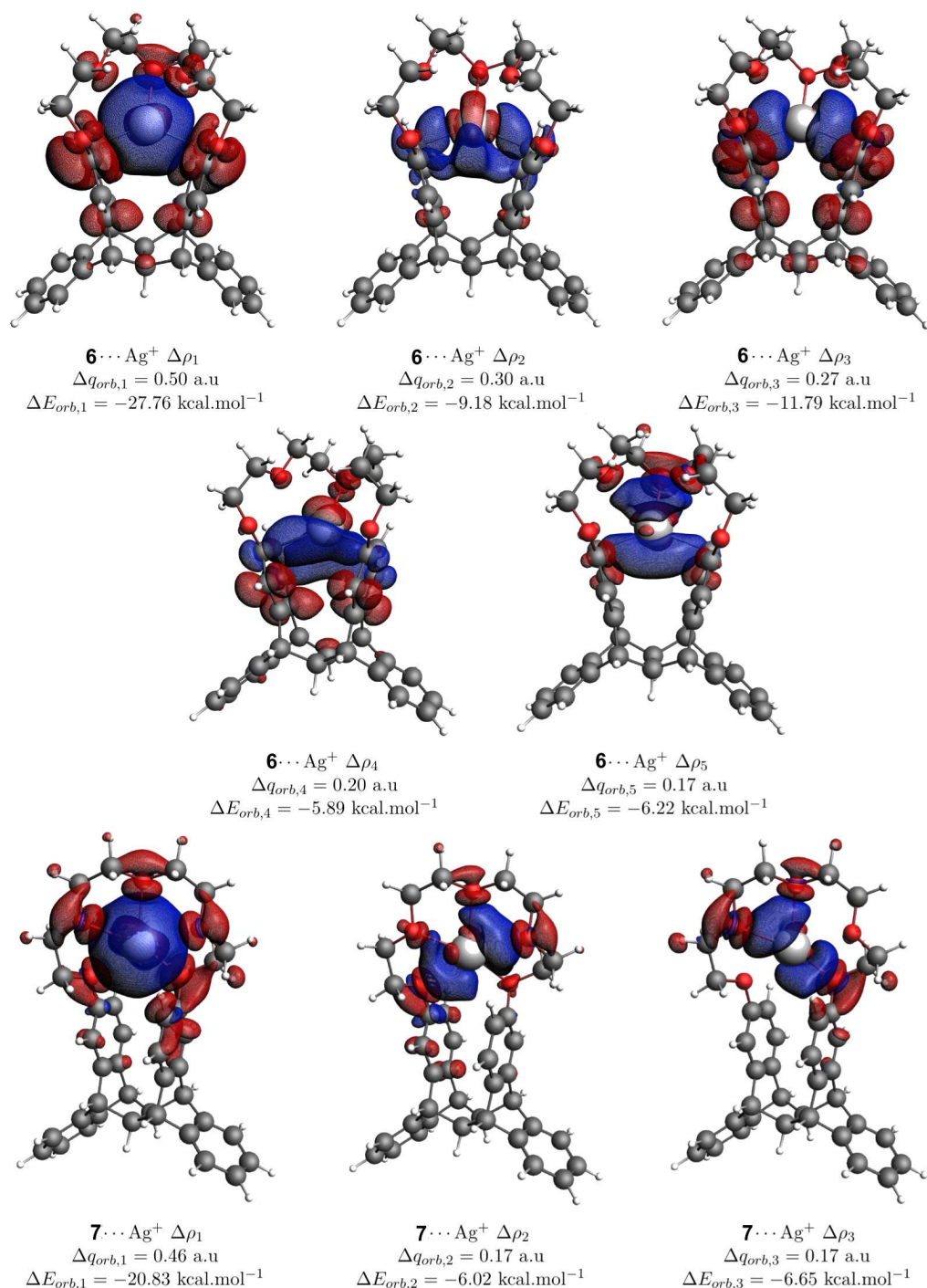


Figura 34 – Canais de fluxo de densidade que contribuem com mais de 5  $kcal \cdot mol^{-1}$  para a interação do cátion  $Ag^+$  com as estruturas **6** e **7** nos sistemas  $6 \cdots Ag^+$  e  $7 \cdots Ag^+$ , com suas respectivas energias,  $\Delta E_{orb,k}$ , e estimativas das transferências de carga,  $\Delta q_{orb,k}$ . Regiões vermelhas e azuis representam regiões onde houve diminuição e aumento da densidade eletrônica, respectivamente. O corte utilizado para representar as superfícies foi de  $3 \times 10^{-4}$  a.u.



atômicas (Figura 33). A principal contribuição orbital para o sistema  $7 \cdots Ag^+$ , assim como no sistema  $6 \cdots Ag^+$ , apresenta a densidade eletrônica fluindo de **7** para o orbital 5s desocupado do cátion ( $\Delta q_{orb,1} = 0,46$  a.u.), no entanto, a densidade eletrônica que estabiliza o cátion advém quase que exclusivamente da porção éter-coroa, majoritariamente de orbitais do tipo p dos oxigênios. As deformações da densidade  $\Delta \rho_{orb,2}$  e  $\Delta \rho_{orb,3}$ , para o sistema  $7 \cdots Ag^+$ , representam as interações entre os orbitais p dos oxigênios com os orbitais do tipo 4p desocupados do cátion, com a densidade eletrônica fluindo do éter-coroa para a prata. Ao contrário do sistema  $6 \cdots Ag^+$ , a interação orbital com a densidade fluindo do cátion para a estrutura januseno[15]coroa-5 é bastante baixa,  $< 3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , pelo fato do cátion não interagir diretamente com o sistema  $\pi$  da região do januseno, capaz de interagir de forma mais efetiva com os orbitais 2d do cátion.

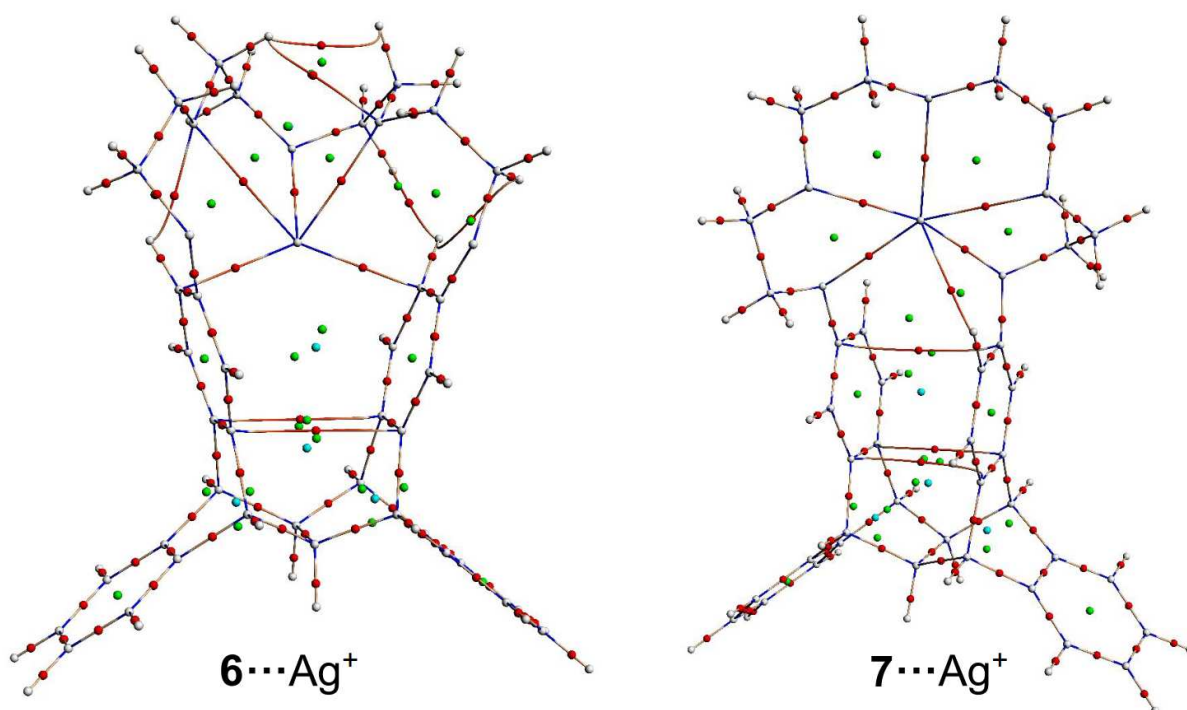


Figura 35 – Topologias QTAIM dos sistemas  $6 \cdots Ag^+$  e  $7 \cdots Ag^+$  contendo BCPs (esferas vermelhas), RCPs (esferas verdes), CCPs (esferas azuis) e NCPs (esferas brancas).

A análise dos parâmetros da topologia QTAIM para a interação do cátion  $Ag^+$  nos sistemas  $6 \cdots Ag^+$  e  $7 \cdots Ag^+$ , apresentada na Figura 35 e Tabela 7, comprova a existência de BCPs entre o cátion e as estruturas **6** e **7**. Para o sistema  $6 \cdots Ag^+$ , se observa que o cátion interage em  $\eta^5$ , estando conectado aos átomos  $F_{\beta 2}$ ,  $F'_{\beta 2}$ , O2, O3 e O4. Os valores de  $\rho_b$ ,  $\nabla^2 \rho_b$  e  $-G_b/V_b$  indicam que a interação do cátion com a porção aromática de **6** tem natureza parcialmente covalente, de acordo com a análise ETS-NOCV que indica uma forte interação orbital entre o cátion e os anéis faciais, **F** e **F'**, evidenciado pelas deformações da densidade NOCV (Figura 34). A interação do cátion  $Ag^+$  com os átomos de oxigênio, por outro lado, apresentam caráter não-covalente, dada a menor capacidade

de interação orbital do éter-coroa.

Por coordenar o cátion exatamente no centro da cavidade do éter-coroa, o sistema  $7 \cdots Ag^+$  não apresenta BCPs entre o cátion  $Ag^+$  e a porção aromática da estrutura **7**. Dessa forma, o cátion coordena na cavidade da estrutura **7** em  $\eta^6$ , apresentando BCPs com os átomos O1, O2, O3, O4, O5 e  $F'_{H\beta_1}$ . As interações do cátion  $Ag^+$  com a estrutura **7** são majoritariamente não-covalentes dados os parâmetros de BCP. A interação com os átomos O2 e O5, apresentando  $\rho_b > 0,04$  e parâmetro  $-G_b/V_b$  respectivamente iguais a 1,00 e 0,98, estão no limite entre serem classificadas como não-covalentes ou parcialmente covalentes. O fato de o cátion não interagir diretamente com as porções aromáticas do sistema **7** limita a distribuição de densidade eletrônica à capacidade de interação orbital do éter-coroa, diminuindo o caráter covalente da interação. No sistema  $7 \cdots Ag^+$ , a distorção provocada pela simetria de ligação do éter-coroa aos anéis faciais gera a interação dos átomos  $F_{\beta_1}$  e  $F'_{\beta_2}$  que, dados os parâmetros para esse BCP, tem caráter não-covalente, sendo uma interação do tipo dispersiva.

Tabela 7 – Desidade eletrônica ( $\rho_b$ ), Laplaciano da  $\rho_b$  ( $\nabla^2\rho_b$ ) e o parâmetro  $-G_b/V_b$  nos principais BCPs obtidos para os sistemas  $6 \cdots Ag^+$  e  $7 \cdots Ag^+$ . Rótulo dos átomos de acordo com a Figura 32

$6 \cdots Ag^+$				$7 \cdots Ag^+$			
BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$	BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$
$Ag \cdots F_{\beta_2}$	0,056	0,144	0,80	$F_{\beta_1} \cdots F'_{\beta_2}$	0,009	0,042	1,41
$Ag \cdots F'_{\beta_2}$	0,052	0,133	0,83	$Ag \cdots O1$	0,031	0,124	1,04
$Ag \cdots O2$	0,018	0,063	1,17	$Ag \cdots O2$	0,042	0,178	1,00
$Ag \cdots O3$	0,035	0,144	1,03	$Ag \cdots O3$	0,036	0,152	1,03
$Ag \cdots O4$	0,026	0,105	1,09	$Ag \cdots O4$	0,029	0,110	1,04
				$Ag \cdots O5$	0,048	0,206	0,98
				$Ag \cdots F'_{H\beta_1}$	0,015	0,049	1,16

A análise de interações não-covalentes (NCI), apresentada na Figura 36, corrobora os resultados obtidos na análise QTAIM, apresentando interações atrativas entre o cátion e as estruturas **6** e **7**, em  $6 \cdots Ag^+$  e  $7 \cdots Ag^+$ . Para o sistema  $6 \cdots Ag^+$  se observa uma maior interação do cátion com a porção aromática de **6** em azul forte, representada pelo pico próximo à  $-0,06$ , de acordo com os valores de  $\rho_b$  obtidos na QTAIM. Já as interações com os oxigênios aparecem em azul mais claro, representadas pelos picos entre  $-0,02$  e  $-0,04$  no gráfico de  $s \text{ vs. } \text{sign}(\lambda_2)\rho$ . O sistema  $7 \cdots Ag^+$ , em concordância com os resultados até aqui obtidos, não apresenta interação com as porções aromáticas de **7**; as interações com os oxigênios do éter-coroa são representados pelas superfícies azuis e correspondem aos picos na região entre  $-0,03$  e  $-0,05$ . Em ambos os sistemas é possível observar as interações dispersivas que definem a geometria do éter-coroa e as interações  $\pi - \pi$  entre os anéis faciais, representadas pelas superfícies verdes e pelos picos entre  $-0,02$  e  $0,00$ .

Pela simetria de ligação do éter-coroa ao januseno, se observam mais interações entre os átomos do éter-coroa no sistema  $6 \cdots \text{Ag}^+$  do que no sistema  $7 \cdots \text{Ag}^+$

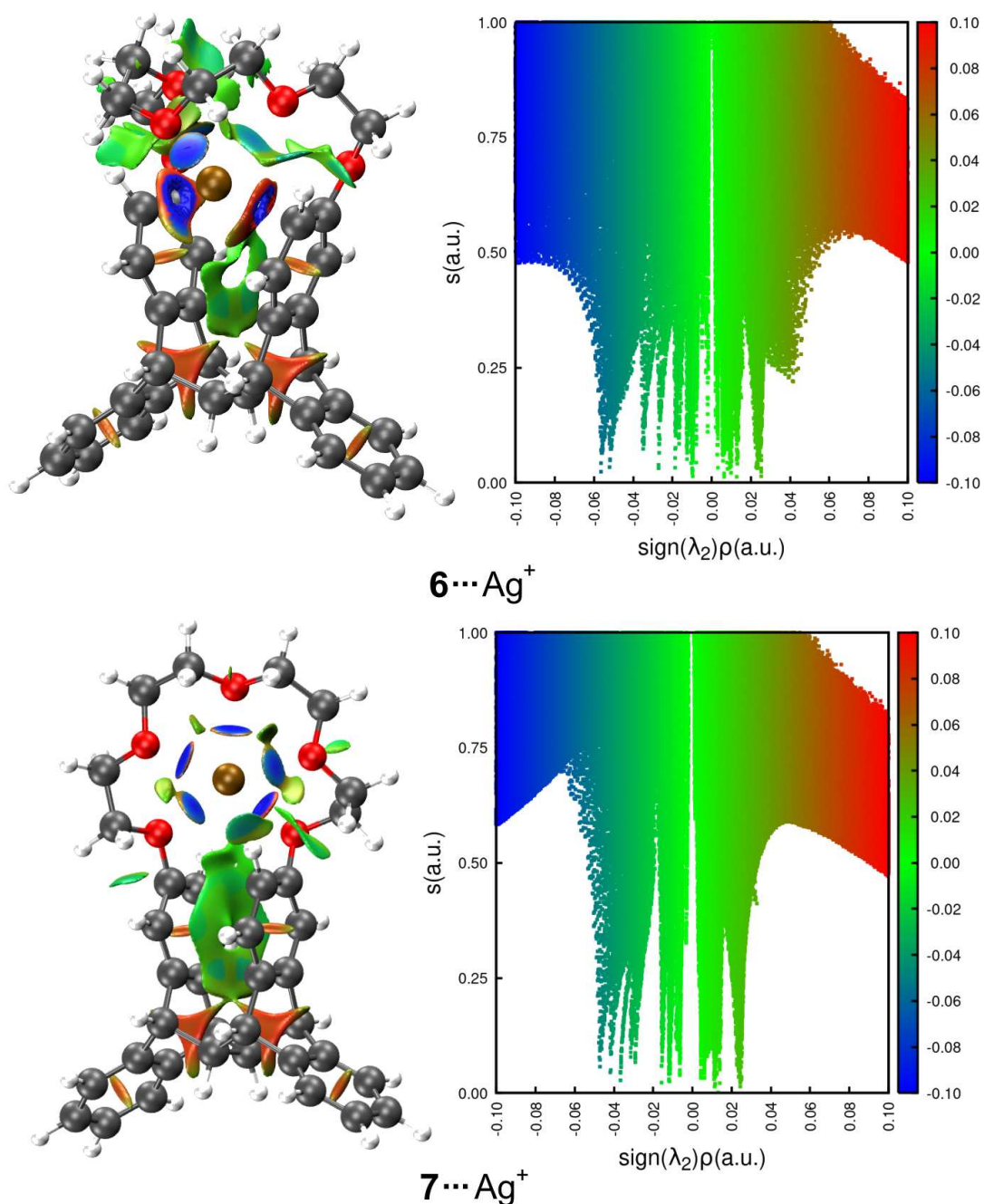


Figura 36 – Superfícies de interação não-covalente e o gráfico de  $s$  vs.  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  obtidas por meio da análise NCI para os sistemas  $6 \cdots \text{Ag}^+$  e  $7 \cdots \text{Ag}^+$ . Superfícies azuis, verdes e vermelhas representam interações atrativas, dispersivas e repulsivas, respectivamente.

### 6.4.2 Redução dos Sistemas Catiônicos e suas Modificações Eletrônicas

A fim de modificar as propriedades eletrônicas dos sistemas carregados, foi proposta a redução do cátion  $Ag^+$  para  $Ag^0$ , formando os sistemas  $6 \cdots Ag^0$  e  $7 \cdots Ag^0$ , apresentados na Figura 37. Como se pode observar, ambas as estruturas dos complexos neutros apresentam uma distorção lateral dos anéis faciais, a fim de estabilizar o átomo de prata, mais pronunciada do que as distorções observadas para os sistemas carregados e para os sistemas sem metal. Como os modos de coordenação em  $6 \cdots Ag^0$  e  $7 \cdots Ag^0$  são similares, estando o cátion próximo tanto das porções aromáticas faciais quanto da porção do éter-coroa (Tabela 8), a energia relativa desses isômeros volta ao padrão dos sistemas **6** e **7**, sendo o isômero  $7 \cdots Ag^0$   $2,72 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  mais estável que o isômero  $6 \cdots Ag^0$ .

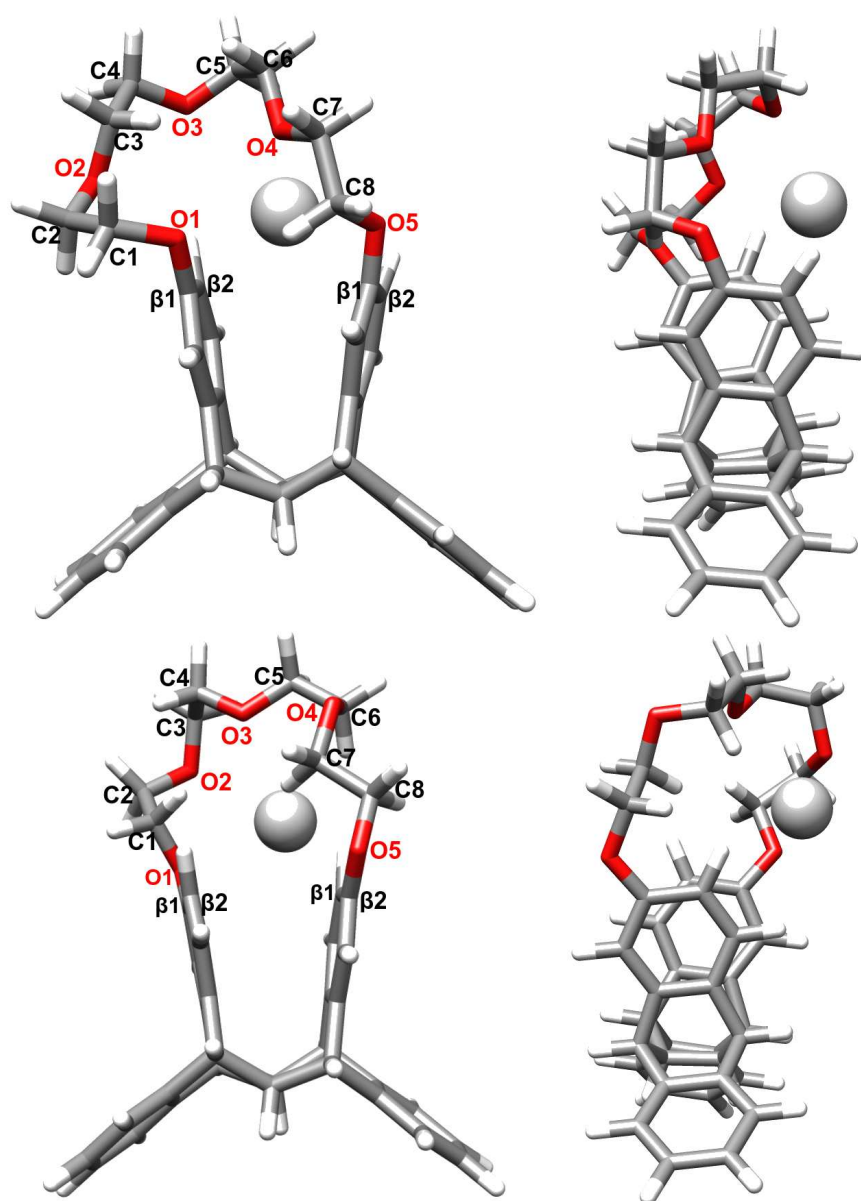


Figura 37 – Visão frontal (esquerda) e visão lateral (direita) dos sistemas  $6 \cdots Ag^0$  (em cima) e  $7 \cdots Ag^0$  (embaixo). O rótulo dos átomos em cada sistema é apresentado na visão frontal.

Tabela 8 – Distâncias de interação do átomo de prata com as estruturas **6** e **7** nos sistemas  $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^0$  e  $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^0$ . \*  $d_{\text{Ag}\cdots\text{CC}}$  indica a distância do cátion  $\text{Ag}^+$  ao centro da cavidade formada pelo éter-coroa. Distâncias apresentadas em Å. Índice dos átomos de acordo com a Figura 37

$\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^0$		$\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^0$	
$d_{F-F'}$	3,50	$d_{F-F'}$	3,40
$d_{\text{Ag}\cdots\text{CC}}^*$	3,08	$d_{\text{Ag}\cdots\text{CC}}^*$	2,26
$d_{\text{Ag}\cdots\text{O1}}$	4,51	$d_{\text{Ag}\cdots\text{O1}}$	2,93
$d_{\text{Ag}\cdots\text{O2}}$	4,62	$d_{\text{Ag}\cdots\text{O2}}$	2,86
$d_{\text{Ag}\cdots\text{O3}}$	3,29	$d_{\text{Ag}\cdots\text{O3}}$	3,16
$d_{\text{Ag}\cdots\text{O4}}$	2,98	$d_{\text{Ag}\cdots\text{O4}}$	4,47
$d_{\text{Ag}\cdots\text{O5}}$	3,42	$d_{\text{Ag}\cdots\text{O5}}$	5,19
$d_{\text{Ag}\cdots\text{F}\beta_2}$	3,10	$d_{\text{Ag}\cdots\text{F}\beta_2}$	4,22
$d_{\text{Ag}\cdots\text{F}'\beta_2}$	2,97	$d_{\text{Ag}\cdots\text{F}'\beta_1}$	3,50
$d_{\text{Ag}\cdots\text{HC5}}$	2,82	$d_{\text{Ag}\cdots\text{HC6}}$	2,75
$d_{\text{Ag}\cdots\text{FH}\beta_2}$	2,57	$d_{\text{Ag}\cdots\text{F}'\text{H}\beta_1}$	2,69

As cargas QTAIM para esses sistemas, apresentadas na Figura 38, evidenciam que o padrão das cargas de cada região dos sistemas neutros é o mesmo dos sistemas anteriores. No entanto, analisando as subfiguras (b-d) da Figura 38 se observa que as cargas das regiões das estruturas  $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^0$  e  $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^0$  são menores do que nos sistemas sem metal coordenado, indicando uma doação de carga do átomo de prata para as estruturas **6** e **7**, nesses sistemas. Na subfigura 38(c), pode-se observar um padrão interessante para as cargas dos anéis faciais entre os sistemas neutros e carregados. Para o sistema  $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^+$ , como abordado anteriormente, se observa uma estabilização de carga advinda do anel **F**, com uma diferença de carga entre os anéis faciais devido às interações  $\pi - \pi$ ; a redução do cátion  $\text{Ag}^+$  à  $\text{Ag}^0$  modifica o padrão de cargas dos anéis faciais, os quais passam a receber carga do átomo de prata, deixando de apresentar uma diferença de carga notável entre os anéis faciais. Para os isômeros do tipo **7** contendo uma prata coordenada, no entanto, o contrário é observado. No sistema  $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^+$ , se observa que os anéis faciais recebem carga indutivamente do éter-coroa, que efetivamente estabiliza o cátion em sua cavidade, apresentando uma leve diferença de carga entre os anéis **F** e **F'**; a redução do cátion, formando o sistema  $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^0$ , altera esse padrão, onde se observa que o anel **F** apresenta carga similar à observada para o sistema **7** sem metal coordenado, enquanto que o anel **F'** recebe uma quantidade de carga significativa, fazendo com que a diferença de carga entre os anéis seja a maior observada para os isômeros estudados. Dessa forma, se pode dizer que a estabilização relativa de cargas dos anéis faciais é similar para os isômeros  $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^+/\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^0$  e  $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^+/\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^0$ . Essa diferença no padrão de estabilização de carga nos isômeros neutros e carregados deve gerar diferentes padrões de transmissão eletrônica, quando esses sistemas são colocados entre eletrodos com uma tensão aplicada. No entanto, essa hipótese ainda está sob análise, aguardando os resultados de transporte eletrônico.

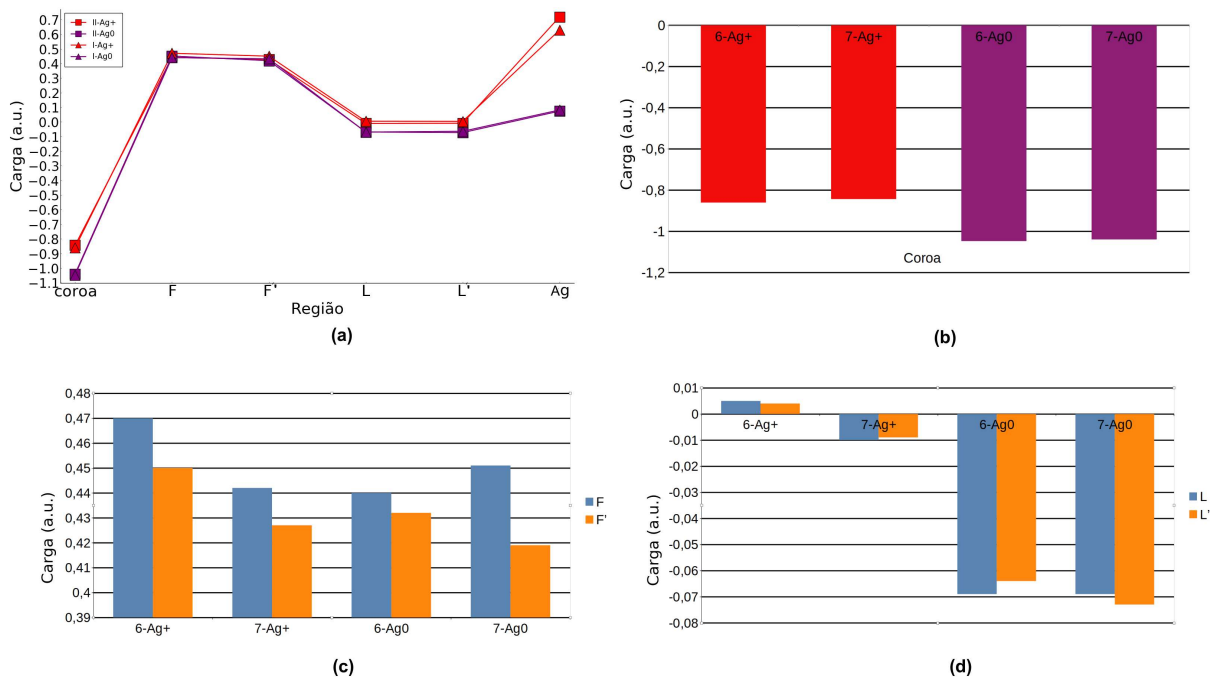


Figura 38 – Cargas QTAIM (a) das principais regiões dos sistemas  $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^+$  (triângulo vermelho),  $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^+$  (quadrado vermelho),  $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^0$  (triângulo roxo) e  $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^0$  (quadrado roxo) e o gráfico em barra das regiões (b) éter-coroa, (c) dos anéis faciais e (d) dos anéis laterais.

A análise de decomposição da energia de interação do átomo de prata com os sistemas **6** e **7**, apresentada na Tabela 9, mostra uma abrupta diminuição dos termos estabilizantes e, conseqüentemente, da própria energia de interação ( $\Delta E_{int}$ ), em comparação com os isômeros carregados. Esse resultado é esperado, já que a prata agora tem seu orbital  $5s$  parcialmente ocupado, diminuindo as interações eletrostáticas e limitando as interações orbitais. Assim como nos isômeros carregados, o sistema  $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^0$  apresenta valores mais estabilizantes dos termos  $\Delta E_{ele}$  e  $\Delta E_{orb}$ , no entanto a magnitude da diferença em relação ao isômero  $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^0$  é muito menor do que nos sistemas carregados. A diferença do termo  $\Delta E_{disp}$  é bastante pequena,  $\approx 0,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , sendo maior para o sistema  $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^0$ . Apesar de apresentar termos estabilizantes com maior magnitude, principalmente o termo  $\Delta E_{orb}$ , em relação ao isômero  $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^0$ , a energia de interação do átomo de prata com a estrutura **6** é  $\approx 2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  menos estável que a interação com o isômero  $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^0$ , em concordância com as energias relativas dos isômeros neutros. De acordo com a EDA, a diferença entre os valores de  $\Delta E_{int}$  para os isômeros neutros se deve ao termo  $\Delta E_{Pauli}$ ,

Tabela 9 – Análise de decomposição da energia de interação entre o átomo de prata e as estruturas **6** e **7** nos sistemas  $\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^0$  e  $\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^0$ . Valores de energia em  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Sistema	Frag. 1	Frag. 2	$\Delta E_{ele}$	$\Delta E_{orb}$	$\Delta E_{disp}$	$\Delta E_{Pauli}$	$\Delta E_{int}$
$\mathbf{6}\cdots\text{Ag}^0$	<b>6</b>	$\text{Ag}^0$	-25,85	-14,23	-14,74	41,13	-13,70
$\mathbf{7}\cdots\text{Ag}^0$	<b>7</b>	$\text{Ag}^0$	-24,87	-12,48	-15,37	37,02	-15,69

que conta pela repulsão entre elétrons de mesmo spin, a qual aumenta com o aumento do termo  $\Delta E_{orb}$ .

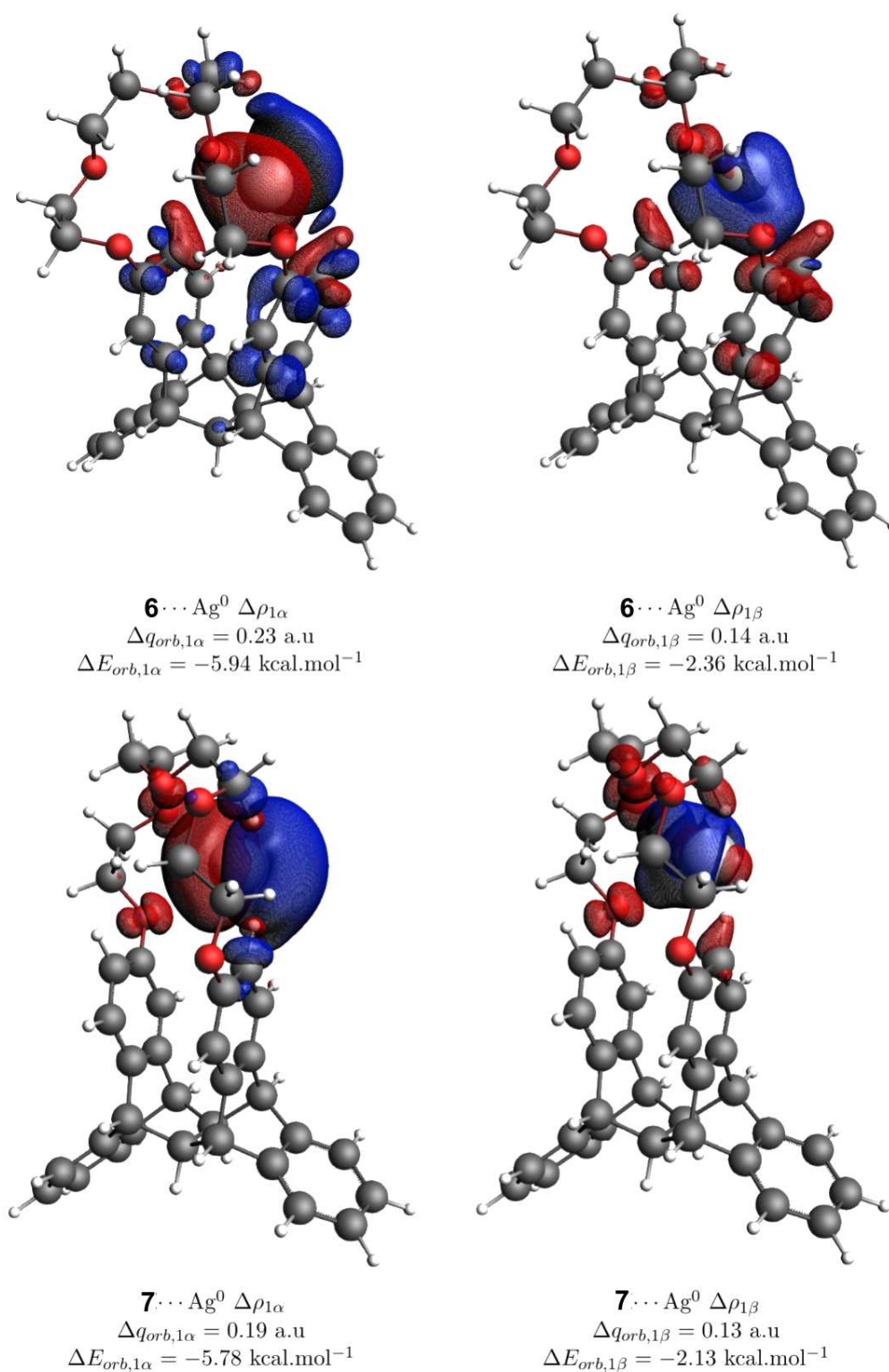


Figura 39 – Principais canais de fluxo de densidade para a interação do átomo de prata com as estruturas **6** e **7** nos sistemas **6...Ag<sup>0</sup>** e **7...Ag<sup>0</sup>**. Regiões vermelhas e azuis representam regiões onde houve diminuição e aumento da densidade eletrônica, respectivamente. O corte utilizado para representar as superfícies foi de  $3 \times 10^{-4}$  a.u.

A decomposição do termo  $\Delta E_{orb}$ , representada pelas deformações da densidade eletrônica  $\Delta\rho_{orb,k}$  na Figura 39, evidencia a menor interação orbital entre o átomo de prata e as estruturas **6** e **7**, em comparação com os sistemas catiônicos. Os sistemas neutros, por serem dubletos, apresentam um elétron desemparelhado e o cálculo de estrutura eletrônica é realizado para os dois tipos de elétrons (spin- $\alpha$  e spin- $\beta$ ). Dessa forma, as deformações da densidade  $\Delta\rho_{orb,k}$  são dadas separadamente para os elétrons de spin- $\alpha$  e spin- $\beta$ . Nesses sistemas, se observa que apenas duas contribuições, uma para spin- $\alpha$  e outra para spin- $\beta$ , englobam mais de 50% das estabilizações orbitais. Para ambos os sistemas **6** $\cdots$ Ag<sup>0</sup> e **7** $\cdots$ Ag<sup>0</sup>, a contribuição orbital dos elétrons com spin- $\alpha$  advém de interações de polarização no átomo de prata, com densidade saindo de 5s para os orbitais 4p, além de uma interação com a densidade saindo de 5s para os orbitais p dos carbonos faciais, em **6** $\cdots$ Ag<sup>0</sup>, e para os orbitais s dos hidrogênios e p dos oxigênios, no sistema **7** $\cdots$ Ag<sup>0</sup>. Já a contribuição de  $\Delta\rho_{orb,1\beta}$ , é majoritariamente uma interação com densidade fluindo dos orbitais p dos carbonos e oxigênios da estrutura januseno[15]coroa-5 para os orbitais 5s e 4p<sub>x</sub> do átomo de prata. Dessa forma, se pode observar que os elétrons com spin- $\alpha$  tendem a ser polarizados de 5s para 4p dentro do próprio átomo de prata, com uma menor distribuição desses elétrons para as estruturas **6** ou **7**; enquanto que os spin- $\beta$  são majoritariamente distribuídos dos orbitais p das estruturas **6** ou **7** para o orbital 5s do átomo de prata.

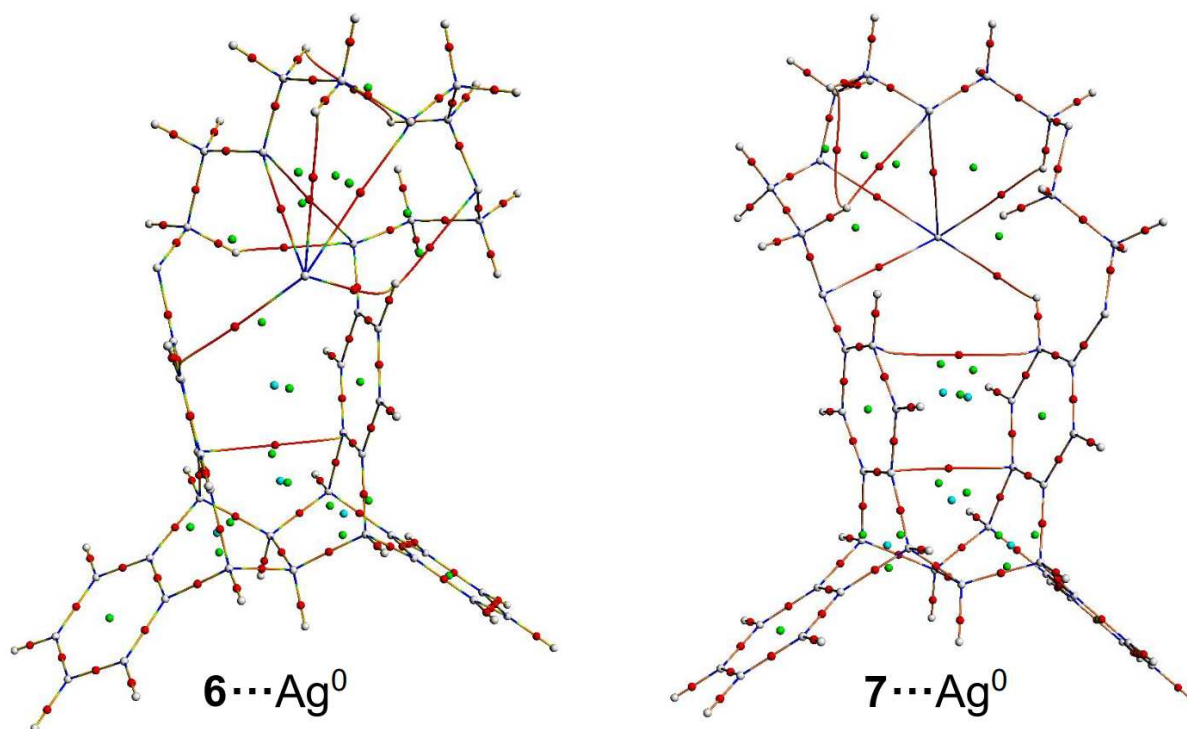


Figura 40 – Topologias QTAIM dos sistemas **6** $\cdots$ Ag<sup>0</sup> e **7** $\cdots$ Ag<sup>0</sup> contendo BCPs (esferas vermelhas), RCPs (esferas verdes), CCPs (esferas azuis) e NCPs (esferas brancas).



A análise QTAIM para esses sistemas, apresentada na Figura 40 e Tabela 10, mostra que existe a formação de BCPs entre o átomo de prata e as estruturas **6** e **7**. No sistema  $\mathbf{6} \cdots \text{Ag}^0$ , o átomo de prata está coordenado em  $\eta^5$ , conectado aos átomos  $\mathbf{F}_{H\beta 2}$ ,  $\mathbf{F}'_{\beta 2}$ , O3,  $\text{H}_{C5}$  e O4. O sistema  $\mathbf{7} \cdots \text{Ag}^0$  também coordena o átomo de prata em  $\eta^5$ , no entanto, nesse sistema a prata forma BCPs com os átomos  $\mathbf{F}'_{H\beta 1}$ , O1, O2, O3 e  $\text{H}_{C6}$ . O sistema  $\mathbf{7} \cdots \text{Ag}^0$ , assim como observado no seu análogo catiônico, apresenta um BCP entre anéis  $\beta$  dos carbonos faciais, no entanto essa interação é enfraquecida no sistema neutro, como se observa pelos valores de  $\rho_b$  e  $\nabla^2 \rho_b$ . De acordo com o observado na análise EST-NOCV, o elétron ocupando o orbital 5s da prata reduz significativamente as interações eletrostática e limita as interações orbitais da prata com a estrutura januseno[15]coroa-5. Dessa forma, todas as interações entre a prata e as estruturas januseno[15]coroa-5 nos sistemas neutros são de natureza dispersiva, tendo  $\rho_b < 0,02$ ,  $\nabla^2 \rho_b < 0,1$  e  $-G_b/V_b > 1,0$ .

Corroborando os resultados até aqui obtidos para os sistemas  $\mathbf{6} \cdots \text{Ag}^0$  e  $\mathbf{7} \cdots \text{Ag}^0$ , a análise NCI, apresentada na Figura 41, evidencia que as interações entre a prata e as estruturas **6** e **7** são de natureza dispersiva, representadas pela superfícies verdes e pelos picos entre 0,00 e  $-0,02$ , no gráfico de  $s$  vs.  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ .

Tabela 10 – Desidade eletrônica ( $\rho_b$ ), Laplaciano da  $\rho_b$  ( $\nabla^2 \rho_b$ ) e o parâmetro  $-G_b/V_b$  nos principais BCPs obtidos para os sistemas  $\mathbf{6} \cdots \text{Ag}^0$  e  $\mathbf{7} \cdots \text{Ag}^0$ . Rótulos dos átomos de acordo com a Figura 37

BCP	$\mathbf{6} \cdots \text{Ag}^0$			BCP	$\mathbf{7} \cdots \text{Ag}^0$		
	$\rho_b$	$\nabla^2 \rho_b$	$-G_b/V_b$		$\rho_b$	$\nabla^2 \rho_b$	$-G_b/V_b$
$\text{Ag} \cdots \text{F}_{H\beta 2}$	0,016	0,046	1,13	$\text{F}_{\beta 2} \cdots \text{F}'_{\beta 1}$	0,004	0,013	1,47
$\text{Ag} \cdots \text{F}'_{\beta 2}$	0,018	0,048	1,09	$\text{Ag} \cdots \text{F}'_{H\beta 1}$	0,012	0,028	1,08
$\text{Ag} \cdots \text{O3}$	0,007	0,024	1,33	$\text{Ag} \cdots \text{O1}$	0,015	0,050	1,20
$\text{Ag} \cdots \text{H}_{C5}$	0,009	0,025	1,20	$\text{Ag} \cdots \text{O2}$	0,017	0,059	1,18
$\text{Ag} \cdots \text{O4}$	0,013	0,044	1,22	$\text{Ag} \cdots \text{O3}$	0,010	0,030	1,21
				$\text{Ag} \cdots \text{H}_{C6}$	0,011	0,024	1,10

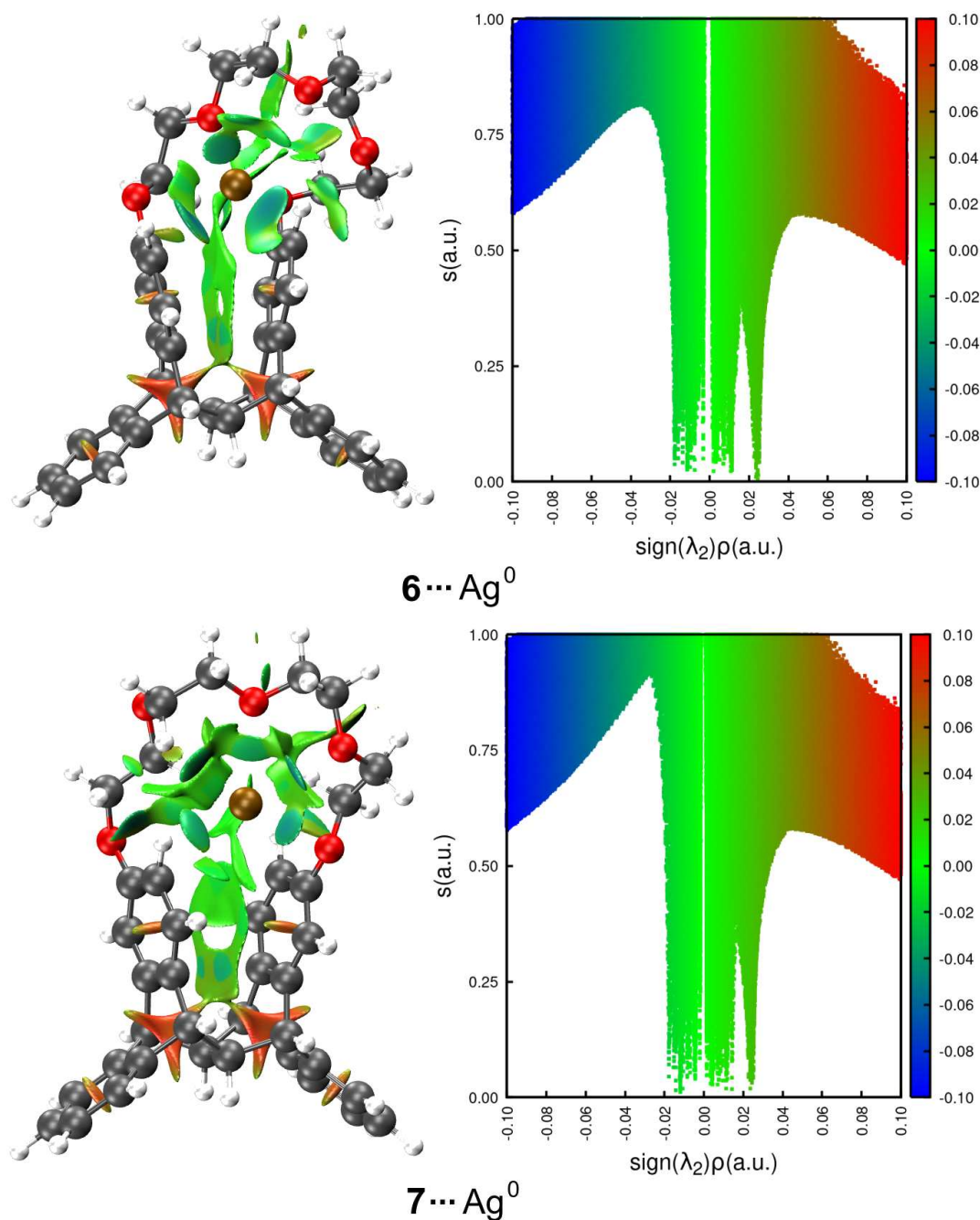


Figura 41 – Superfícies de interação não-covalente e o gráfico de  $s$  vs.  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  obtidas por meio da análise NCI para os sistemas  $6 \cdots \text{Ag}^0$  e  $7 \cdots \text{Ag}^0$ . Superfícies azuis, verdes e vermelhas representam interações atrativas, dispersivas e repulsivas, respectivamente.

## 6.5 Conclusões

Os resultados obtidos nesse capítulo evidenciam as diferenças entre a interação de um cátion de prata e um átomo de prata com estruturas do tipo januseno[15]coroa-5. A oxirredução do átomo de prata nesses sistemas altera a estabilidade relativa dos isômeros. Dessa forma, o isômero  $7 \cdots \text{Ag}^0$  é  $2,72 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  mais estável que  $6 \cdots \text{Ag}^0$ , enquanto

seu análogo catiônico é  $5,59 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  menos estável que  $\mathbf{6} \cdots \text{Ag}^+$ , pelo fato do cátion em  $\mathbf{7} \cdots \text{Ag}^+$  não interagir com a porção aromática do sistema  $\mathbf{7}$ , limitando suas interações orbitais e estabilização de carga. As cargas dos anéis faciais para os isômeros análogos, neutros e carregados, mostram que esses sistemas apresentam uma diferença de potencial entre esses anéis, as quais são intensificadas nos isômeros  $\mathbf{7} \cdots \text{Ag}^0$  e  $\mathbf{6} \cdots \text{Ag}^+$ , enquanto que nos sistemas  $\mathbf{6} \cdots \text{Ag}^0$  e  $\mathbf{7} \cdots \text{Ag}^+$  a carga entre os anéis  $\mathbf{F}$  e  $\mathbf{F}'$  é bastante similar.

Os resultados obtidos para a coordenação de átomos de prata com estado de oxidação 0 ou +1 evidenciam comportamentos diferentes em relação à natureza das interações entre a prata e as estruturas januseno[15]coroa-5. Nos isômeros catiônicos se observa uma maior interação orbital, aumentando o caráter covalente dessas interações, que são classificadas como parcialmente covalentes, quando envolvem a porção aromática dos anéis faciais. Os sistemas neutros, por outro lado, apresentem apenas interações dispersivas, com interação orbital bastante baixa. Nesses sistemas, os canais de densidade eletrônica mostram um comportamento diferente para os elétrons com spin- $\alpha$  e spin- $\beta$ , esses fluindo de orbitais P dos carbonos e oxigênios da estrutura  $\mathbf{6}$  ou  $\mathbf{7}$  para o orbital 5s da prata, enquanto que aqueles são polarizados do orbital 5s para os orbitais 4p do átomo de prata.

As variações dos canais de fluxo de densidade e das cargas dos anéis faciais, entre os análogos catiônicos e carregados, sustentam a hipótese de que esses sistemas podem ser utilizados em dispositivos eletrônicos, atuando como *switches* moleculares. No entanto, essa hipótese ainda está sob pesquisa e análises de transporte eletrônico serão realizadas a fim de avaliar a viabilidade dessa hipótese.



## Parte IV

### Conclusões Finais



No capítulo 5 dessa dissertação, evidenciam-se propriedades eletrônicas previamente inexploradas da molécula de januseno, como sua habilidade em coordenar múltiplos cátions de prata nas porções aromáticas, com até cinco cátions coordenados simultaneamente e diversos isômeros formados quando um, dois, três ou quatro cátions interagem simultaneamente. A molécula de januseno também estabiliza uma interação do tipo  $[\text{Ag}_A \cdots \text{Ag}_B]^{2+}$  em  $\approx -130 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , quando dois cátions coordenam simultaneamente na cavidade formada pelos anéis faciais; essa interação  $[\text{Ag}_A \cdots \text{Ag}_B]^{2+}$  é fortalecida pela coordenação de um terceiro cátion em um dos anéis laterais do januseno, aumentando as interações orbitais advindas dos anéis laterais, evidenciando um efeito de cooperatividade positiva entre a interação cátion- $\pi$  e a estabilização da interação  $[\text{Ag}_A \cdots \text{Ag}_B]^{2+}$  na molécula de januseno.

Os resultados obtidos no capítulo 6 dessa dissertação, evidenciam as diferenças na natureza da interação entre sistemas do tipo januseno[15]coroa-5 e átomos de prata com estado de oxidação 0 ou +1, como (i) a abrupta diminuição das interações eletrostáticas, evidenciada pela análise de decomposição da energia de interação; (ii) a variação das cargas atômicas entre os anéis faciais em sistemas análogos, carregados e neutros, e (iii) a variação nos canais de fluxo de densidade entre o sistema januseno[15]coroa-5 e o átomo de prata entre os análogos carregados e neutros. Esses dados sugerem que os sistemas januseno[15]coroa-5  $\cdots \text{Ag}^{0/+1}$  podem ser utilizados como *switches* em junções moleculares.

Por meio dos resultados apresentados nos capítulos 5 e 6 são evidenciadas as singulares propriedades eletrônicas da molécula de januseno, previamente inexploradas seja por experimentos computacionais ou de bancada. Apesar de os resultados obtidos trazerem informações importantes sobre a estrutura eletrônica do januseno, mais análises precisam ser realizadas para corroborar os resultados aqui apresentados, além de dados experimentais sobre esses sistemas, os quais são inexistentes na literatura. Nesse sentido, pretende-se analisar o transporte eletrônico dos sistemas januseno[15]coroa-5  $\cdots \text{Ag}^{0/+1}$ , a fim de avaliar a hipótese desses sistemas atuarem como junções moleculares; uma vez obtidos os dados necessários, os resultados para esses sistemas serão submetidos para publicação em periódicos internacionais a fim de dar visibilidade à esses sistemas, como feito com os sistemas  $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_n]^{n+}$ .

Com esse trabalho, se espera que mais atenção seja voltada para a molécula de januseno, seja na formação de novos dispositivos moleculares, na construção de sistemas supramoleculares ou na utilização dessa como modelo de estudo de propriedades  $\pi - \pi$  transanulares, dada a facilidade de modificação de seus anéis aromáticos.





## Referências

- AVIRAM, A.; RATNER, M. A. Molecular rectifiers. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 29, n. 2, p. 277–283, 1974. Citado na página 87.
- BADER, R. F. W. *Atoms in molecules: a quantum theory*. Oxford [England] : New York: Clarendon Press ; Oxford University Press, 1994. (The International series of monographs on chemistry, 22). ISBN 978-0-19-855865-1. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 56.
- BALZANI, V. et al. Constructing molecular machinery: a chemically-switchable [2] catenane. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 122, n. 14, p. 3542–3543, 2000. Citado na página 37.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, APS, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988. Citado 2 vezes nas páginas 63 e 88.
- BOLM, C.; FOCKEN, T.; RAABE, G. Synthesis of iridium complexes with novel planar chiral chelating imidazolylidene ligands. *Tetrahedron: Asymmetry*, Elsevier, v. 14, n. 12, p. 1733–1746, 2003. Citado na página 37.
- BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E. *Chemistry: the central science*. 8th ed. ed. Upper Saddle River, N.J: Prentice Hall, 2000. ISBN 978-0-13-010310-9. Citado na página 33.
- CALDWELL, J. W.; KOLLMAN, P. A. Cation- $\pi$  interactions: nonadditive effects are critical in their accurate representation. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 117, n. 14, p. 4177–4178, 1995. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 37.
- CANTRELL, G. L.; FILLER, R. An intramolecular acetylene transfer between anthracene and 5, 6, 7, 8-tetrafluorobenzobarrelene. a novel synthesis of janusene and dibenzobarrelene. *The Journal of Organic Chemistry*, ACS Publications, v. 49, n. 18, p. 3406–3407, 1984. Citado na página 37.
- CARAMORI, G. F. *Estudo computacional de [2.2] ciclofanos*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2006. Citado na página 36.
- CARAMORI, G. F.; GALEMBECK, S. E.; LAALI, K. K. A computational study of [2.2] cyclophanes. *The Journal of organic chemistry*, ACS Publications, v. 70, n. 8, p. 3242–3250, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 35.
- ČERNÝ, J.; HOBZA, P. Non-covalent interactions in biomacromolecules. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 39, p. 5291–5303, 2007. Citado na página 33.
- CHEN, H.; STODDART, J. F. From molecular to supramolecular electronics. *Nature Reviews Materials*, Nature Publishing Group, p. 1–25, 2021. Citado na página 87.
- CHERMETTE, H. Density functional theory: a powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry. *Coordination chemistry reviews*, Elsevier, v. 178, p. 699–721, 1998. Citado na página 45.

CONTRERAS-GARCÍA, J. et al. Nciplot: a program for plotting noncovalent interaction regions. *J. Chem. Theory Comput.*, ACS Publications, v. 7, n. 3, p. 625–632, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 63 e 89.

CRAM, D. J.; ALLINGER, N. L.; STEINBERG, H. Macro rings. vii. the spectral consequences of bringing two benzene rings face to face1. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 76, n. 23, p. 6132–6141, 1954. Citado na página 36.

CRAM, D. J.; BAUER, R. H. Macro rings. xx. transannular effects in  $\pi$ - $\pi$ -complexes1. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 81, n. 22, p. 5971–5977, 1959. Citado na página 36.

CRAM, D. J.; CRAM, J. M. Host-guest chemistry. *Science*, JSTOR, v. 183, n. 4127, p. 803–809, 1974. Citado na página 34.

CRAM, D. J.; KIERSTEAD, R. Macro rings. ix. transannular deactivating influence in the aromatic substitution of [4.4] paracyclophane1. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 77, n. 5, p. 1186–1190, 1955. Citado na página 36.

CRAM, D. J.; STEINBERG, H. Macro rings. i. preparation and spectra of the paracyclophanes. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 73, n. 12, p. 5691–5704, 1951. Citado na página 35.

CRAMER, C. J. *Essentials of computational chemistry: theories and models*. 2nd ed. ed. Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ: Wiley, 2004. ISBN 978-0-470-09182-1 978-0-470-09181-4. Citado na página 45.

CREMER, D.; KRAKA, E. Chemical Bonds without Bonding Electron Density — Does the Difference Electron-Density Analysis Suffice for a Description of the Chemical Bond? *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 23, n. 8, p. 627–628, 1984. ISSN 1521-3773. \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.198406271>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.198406271>. Citado na página 58.

CRISTOL, S. J.; LEWIS, D. C. Bridged polycyclic compounds. xlv. synthesis and some properties of 5, 5a, 6, 11, 11a, 12-hexahydro-5, 12: 6, 11-di-o-benzenonaphthacene (janusene). *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 89, n. 6, p. 1476–1483, 1967. Citado 4 vezes nas páginas 37, 38, 39 e 90.

DIETRICH, B.; LEHN, J.; SAUVAGE, J. Les cryptates. *Tetrahedron Letters*, v. 10, n. 34, p. 2889–2892, 1969. ISSN 0040-4039. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040403901883003>. Citado na página 34.

DIRAC, P. A. M. The quantum theory of the electron. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, The Royal Society London, v. 117, n. 778, p. 610–624, 1928. Citado na página 51.

DOUGLAS, M.; KROLL, N. M. Quantum electrodynamicical corrections to the fine structure of helium. *Annals of Physics*, Elsevier, v. 82, n. 1, p. 89–155, 1974. Citado na página 51.

DYALL, K. G. An exact separation of the spin-free and spin-dependent terms of the dirac-coulomb-breit hamiltonian. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 100, n. 3, p. 2118–2127, 1994. Citado na página 51.

DYSON, P. J. et al. Comparison of the reactivity of [2.2] paracyclophane and p-xylene. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, Royal Society of Chemistry, n. 24, p. 4039–4043, 1995. Citado na página 36.

ESPINOSA, E. et al. From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving x-h f-y systems. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 117, n. 12, p. 5529–5542, 2002. Citado na página 58.

FILLER, R.; CANTRELL, G. L. Non-bonded interactions between proximate phenyl and polyfluorophenyl rings? the regiospecific synthesis of the facial tetrafluorojanusene. *Journal of fluorine chemistry*, Elsevier, v. 36, n. 4, p. 407–419, 1987. Citado 4 vezes nas páginas 38, 39, 40 e 41.

FISCHER, E. Einfluss der configuration auf die wirkung der enzyme. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, Wiley Online Library, v. 27, n. 3, p. 2985–2993, 1894. Citado na página 33.

FRENKING, G.; BICKELHAUPT, F. M. The eda perspective of chemical bonding. *The chemical bond: fundamental aspects of chemical bonding*, Wiley Online Library, p. 121–157, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 54.

GALEMBECK, S. E. et al. Metal-ligand bonding situation in ruthenophanes containing multibridged cyclophanes. *Organometallics*, ACS Publications, v. 36, n. 18, p. 3465–3470, 2017. Citado na página 36.

GLEITER, R.; HOPF, H. (Ed.). *Modern cyclophane chemistry*. Weinheim : [Chichester: Wiley-VCH ; John Wiley], 2004. OCLC: ocm56760818. ISBN 978-3-527-30713-5. Citado 3 vezes nas páginas 13, 35 e 37.

GOKEL, G. W. et al. Macrocyclic polyethers as probes to assess and understand alkali metal cation- $\pi$  interactions. *Coordination Chemistry Reviews*, Elsevier, v. 222, n. 1, p. 127–154, 2001. Citado na página 36.

GOKEL, G. W.; WALL, S. L. D.; MEADOWS, E. S. Experimental evidence for alkali metal cation- $\pi$  interactions. *European journal of organic chemistry*, Wiley Online Library, v. 2000, n. 17, p. 2967–2978, 2000. Citado na página 36.

GRIMME, S. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006. Citado na página 50.

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.*, American Institute of Physics, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 50, 63 e 89.

GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.*, Wiley Online Library, v. 32, n. 7, p. 1456–1465, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 50, 63 e 89.

GRÜTZMACHER, H.-F.; ZORIĆ, S.; WELLBROCK, C. Complexation of transition metal ions  $m+$  ( $m = \text{Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag}$ ) by  $[2. n]$  paracyclophane-enes ( $n = 3, 4, 5, 6$ ) in the gas phase: effect of the molecular cavity on the complexation capability. *International Journal of Mass Spectrometry*, Elsevier, v. 210, p. 311–325, 2001. Citado na página 36.

HASNIP, P. J. et al. Density functional theory in the solid state. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society Publishing, v. 372, n. 2011, p. 20130270, 2014. Citado na página 45.

HEILBRONNER, E.; YANG, Z.-z. In *Cyclophanes II*; Vögtle, F., Ed. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1983. Citado na página 36.

HESS, B. A. Applicability of the no-pair equation with free-particle projection operators to atomic and molecular structure calculations. *Physical Review A*, APS, v. 32, n. 2, p. 756, 1985. Citado na página 51.

HESS, B. A. Relativistic electronic-structure calculations employing a two-component no-pair formalism with external-field projection operators. *Physical Review A*, APS, v. 33, n. 6, p. 3742, 1986. Citado na página 51.

HOBZA, P.; ZAHRADNÍK, R.; MÜLLER-DETHLEFS, K. The world of non-covalent interactions: 2006. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, Institute of Organic Chemistry and Biochemistry AS CR, vvi, v. 71, n. 4, p. 443–531, 2006. Citado na página 33.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Citado na página 45.

INO, I. et al. Bridged silver (i) complexes of the polycyclic aromatic compounds tetraphenylethylene and 1, 1, 4, 4-tetraphenyl-1, 3-butadiene. *Inorg. chem.*, ACS Publications, v. 39, n. 24, p. 5430–5436, 2000. Citado na página 69.

(IUPAC), T. I. U. o. P. a. A. C. *IUPAC - supramolecular chemistry (ST07111)*. Disponível em: <<https://goldbook.iupac.org/terms/view/ST07111>>. Citado na página 33.

JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*. Hoboken: Wiley, 2007. OCLC: 1162626945. ISBN 978-0-470-05804-6. Disponível em: <<http://Bangor.ebib.com/patron/FullRecord.aspx?p=284470>>. Citado 3 vezes nas páginas 45, 48 e 49.

JONG, W. A. D. et al. Utilizing high performance computing for chemistry: parallel computational chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 26, p. 6896–6920, 2010. Citado na página 45.

KIM, Y. Photoswitching molecular junctions: Platforms and electrical properties. *ChemPhysChem*, Wiley Online Library, v. 21, n. 21, p. 2368–2383, 2020. Citado na página 87.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 46.

KOMATSU, K.; TAKAHASHI, K.; OKAMOTO, K. Synthesis and intramolecular charge-transfer interaction of janusene containing the tropylium ring (5, 5a, 6, 11, 11a, 12-hexahydro-5, 12-(1, 2-benzo)-6, 11-(1, 2-tropylio) naphthacene cations). *Tetrahedron Letters*, Elsevier, v. 20, n. 49, p. 4747–4750, 1979. Citado 4 vezes nas páginas 38, 39, 40 e 41.

LAALI, K. K.; GELERINTER, E.; FILLER, R. Janusene and tetrafluorojanusene in superacid media; radical cation formation and chemistry. *Journal of fluorine chemistry*, Elsevier, v. 53, n. 1, p. 107–126, 1991. Citado na página 38.

LEHN, J.-M. Supramolecular chemistry: receptors, catalysts, and carriers. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 227, n. 4689, p. 849–856, 1985. Citado 3 vezes nas páginas 13, 33 e 35.

LEHN, J.-M. Supramolecular chemistry. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 260, n. 5115, p. 1762–1764, 1993. Citado na página 33.

LENTHE, E. V.; BAERENDS, E. J. Optimized slater-type basis sets for the elements 1–118. *J. Comput. Chem.*, Wiley Online Library, v. 24, n. 9, p. 1142–1156, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 63 e 88.

LENTHE, E. v.; BAERENDS, E. J.; SNIJDERS, J. G. Relativistic regular two-component hamiltonians. *The Journal of Chemical Physics*, v. 99, n. 6, p. 4597–4610, 1993. Citado na página 51.

LENTHE, E. v.; BAERENDS, E. J.; SNIJDERS, J. G. Relativistic regular two-component hamiltonians. *J. Chem. Phys.*, v. 99, n. 6, p. 4597–4610, 1993. Citado 2 vezes nas páginas 63 e 89.

LENTHE, E. V.; EHLERS, A.; BAERENDS, E.-J. Geometry optimizations in the zero order regular approximation for relativistic effects. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 110, n. 18, p. 8943–8953, 1999. Citado na página 51.

LENTHE, E. V. et al. Relativistic regular two-component hamiltonians. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 57, n. 3, p. 281–293, 1996. Citado na página 51.

LENTHE, E. van; BAERENDS, E.-J.; SNIJDERS, J. G. Relativistic total energy using regular approximations. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 101, n. 11, p. 9783–9792, 1994. Citado na página 51.

LINDEMAN, S. V.; RATHORE, R.; KOCHI, J. K. Silver (i) complexation of (poly) aromatic ligands. structural criteria for depth penetration into cis-stilbenoid cavities. *Inorg. chem.*, ACS Publications, v. 39, n. 25, p. 5707–5716, 2000. Citado na página 69.

MACINTYRE, W. M.; TENCH, A. H. Crystal and molecular structure of 5a, 11a-dibromojanusene. *The Journal of Organic Chemistry*, ACS Publications, v. 38, n. 1, p. 130–133, 1973. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 38.

MAHADEVI, A. S.; SASTRY, G. N. Cation-  $\pi$  interaction: Its role and relevance in chemistry, biology, and material science. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 113, n. 3, p. 2100–2138, 2013. Citado na página 36.

- MARSHALL, M. S. et al. Potential energy curves for cation- $\pi$  interactions: off-axis configurations are also attractive. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 113, n. 48, p. 13628–13632, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 37.
- MATHEW, P. T.; FANG, F. Advances in molecular electronics: a brief review. *Engineering*, Elsevier, v. 4, n. 6, p. 760–771, 2018. Citado na página 87.
- MATTA, C. F.; ARABI, A. A. Electron-density descriptors as predictors in quantitative structure–activity/property relationships and drug design. *Future medicinal chemistry*, Future Science, v. 3, n. 8, p. 969–994, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 56 e 57.
- MATTA, C. F.; BOYD, R. J. An introduction to the quantum theory of atoms in molecules. *The quantum theory of atoms in molecules: from solid state to DNA and drug design*, Wiley Online Library, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 57.
- MCCREERY, R. L. Molecular electronic junctions. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 16, n. 23, p. 4477–4496, 2004. Citado na página 87.
- MCQUARRIE, D. A. *Quantum chemistry*. 2nd ed. ed. Sausalito, Calif: University Science Books, 2008. OCLC: ocn141484672. ISBN 978-1-891389-50-4. Citado na página 49.
- METZGER, R. M. Unimolecular electronics. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 37, p. 4364–4396, 2008. Citado na página 87.
- MICHALAK, A.; MITORAJ, M.; ZIEGLER, T. Bond orbitals from chemical valence theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 112, n. 9, p. 1933–1939, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 55.
- MITORAJ, M.; MICHALAK, A. Natural orbitals for chemical valence as descriptors of chemical bonding in transition metal complexes. *Journal of molecular modeling*, Springer, v. 13, n. 2, p. 347–355, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 55.
- MITORAJ, M. P.; MICHALAK, A.; ZIEGLER, T. A combined charge and energy decomposition scheme for bond analysis. *Journal of chemical theory and computation*, ACS Publications, v. 5, n. 4, p. 962–975, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 93.
- MOLEN, S. J. van der; LILJEROTH, P. Charge transport through molecular switches. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 22, n. 13, p. 133001, 2010. Citado na página 87.
- MORISAKI, Y.; CHUJO, Y. Cyclophane-containing polymers. *Progress in polymer science*, Elsevier, v. 33, n. 3, p. 346–364, 2008. Citado na página 37.
- MUCELINI, J. et al. Understanding the interplay between  $\pi - \pi$  and cation- $\pi$  interactions in [janusene-Ag]<sup>+</sup> host-guest systems: a computational approach. *Dalton Trans.*, v. 48, n. 35, p. 13281–13292, 2019. Citado 5 vezes nas páginas 13, 38, 40, 61 e 64.
- NEESE, F. Software update: the orca program system, version 4.0. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, v. 8, n. 1, p. e1327, 2018. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wcms.1327>>. Citado 2 vezes nas páginas 63 e 89.
- NICHOLS, P. et al. Gaussian basis set and planewave relativistic spin-orbit methods in nwchem. *Journal of chemical theory and computation*, ACS Publications, v. 5, n. 3, p. 491–499, 2009. Citado na página 51.

NOBEL; PRIZE; CHEMISTRY. *Nobel Prize in Chemistry*. 1987. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1987/summary/>>. Citado na página 34.

NOBEL; PRIZE; CHEMISTRY. *The Nobel Prize in Chemistry*. 2016. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2016/press-release/>>. Citado na página 34.

OKAZAKI, T.; LAALI, K. K. Transannular  $\pi$ - $\pi$  interactions in janusenes and in related rigid systems with cofacial aromatic rings; gauging aromaticity in the hydrocarbons and in model carbocations; a dft study. *Organic & biomolecular chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 16, p. 3085–3095, 2006. Citado na página 37.

PEDERSEN, C. J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 89, n. 26, p. 7017–7036, 1967. Citado na página 34.

PELLEGRIN, M. Contribution à l'étude de la réaction de fittig. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique*, Wiley Online Library, v. 18, n. 12, p. 457–465, 1899. Citado na página 35.

PEMBERTON, B. C. et al. From containers to catalysts: supramolecular catalysis within cucurbiturils. *Chemistry—A European Journal*, Wiley Online Library, v. 18, n. 39, p. 12178–12190, 2012. Citado na página 35.

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, Jun 1986. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.33.8822>>. Citado 2 vezes nas páginas 63 e 88.

PERDEW, J. P. et al. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 123, n. 6, p. 062201, 2005. Citado na página 47.

PERDEW, J. P.; SCHMIDT, K. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. In: AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. *AIP Conference Proceedings*. [S.l.], 2001. v. 577, n. 1, p. 1–20. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 47.

PYYKKO, P. Relativistic effects in structural chemistry. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 88, n. 3, p. 563–594, 1988. Citado na página 51.

REDDY, A. S.; SASTRY, G. N. Cation [ $m = h^+, li^+, na^+, k^+, ca^{2+}, mg^{2+}, nh_4^+$ , and  $nme_4^+$ ] interactions with the aromatic motifs of naturally occurring amino acids: a theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 109, n. 39, p. 8893–8903, 2005. Citado na página 36.

REINHARDT, C. (Ed.). *Chemical sciences in the 20th century: bridging boundaries*. Weinheim ; New York: Wiley-VCH, 2001. OCLC: ocm45766950. ISBN 978-3-527-30271-0. Citado na página 33.

SCHLIWA, M.; WOHLKE, G. Molecular motors. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 422, n. 6933, p. 759–765, 2003. Citado na página 35.

- SCHULZ, J.; VÖGTLE, F. Transition metal complexes of (strained) cyclophanes. *Cyclophanes*, Springer, p. 41–86, 1994. Citado na página 36.
- SHIBAHARA, M. et al. Synthesis, structure, and transannular  $\pi$ - $\pi$  interaction of three- and four-layered [3.3] paracyclophanes. *The Journal of organic chemistry*, ACS Publications, v. 73, n. 12, p. 4433–4442, 2008. Citado na página 36.
- SOTERAS, I.; OROZCO, M.; LUQUE, F. J. Induction effects in metal cation–benzene complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 19, p. 2616–2624, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 37.
- STEED, J. W.; TURNER, D. R.; WALLACE, K. J. *Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry*. Chichester, England ; Hoboken, NJ: John Wiley, 2007. OCLC: ocm78790020. ISBN 978-0-470-85866-0 978-0-470-85867-7. Citado 3 vezes nas páginas 13, 34 e 35.
- TABUSHI, I.; YAMAMURA, K. Water soluble cyclophanes as hosts and catalysts. *Cyclophanes I*, Springer, p. 145–182, 1983. Citado na página 37.
- VELDE, G. et al. Chemistry with adf. *J. Comput. Chem.*, John Wiley & Sons, Inc., v. 22, n. 9, p. 931–967, 2001. ISSN 1096-987X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jcc.1056>>. Citado 3 vezes nas páginas 63, 88 e 89.
- WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 7, n. 18, p. 3297, 2005. ISSN 1463-9076, 1463-9084. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b508541a>>. Citado 2 vezes nas páginas 63 e 89.
- YAMATO, T. et al. Medium-sized cyclophanes. part 62: 1 formylation of anti-[n. 2] metacyclophanes through-space electronic interactions between two benzene rings. *Canadian journal of chemistry*, NRC Research Press Ottawa, Canada, v. 81, n. 3, p. 244–252, 2003. Citado na página 36.
- YAMATO, T. et al. Medium-sized cyclophanes. part 66.1 through-space electronic interactions on acylation of 8, 16-disubstituted [2.2] metacyclophanes. *Journal of Chemical Research*, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 2003, n. 10, p. 608–609, 2003. Citado na página 36.
- YI, H.-B.; LEE, H. M.; KIM, K. S. Interaction of benzene with transition metal cations: theoretical study of structures, energies, and ir spectra. *Journal of chemical theory and computation*, ACS Publications, v. 5, n. 6, p. 1709–1717, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 40.
- YOU, L.; ZHA, D.; ANSLYN, E. V. Recent advances in supramolecular analytical chemistry using optical sensing. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 115, n. 15, p. 7840–7892, 2015. Citado na página 35.
- YOUNG, D. C. et al. A practical guide for applying techniques to real-world problems. *Computational Chemistry, New York*, v. 9, p. 390, 2001. Citado na página 51.
- ZEINALIPOUR-YAZDI, C. D. et al. A comparative analysis of the mechanisms of ammonia synthesis on various catalysts using density functional theory. *Royal Society open science*, The Royal Society, v. 8, n. 11, p. 210952, 2021. Citado na página 45.



ZIEGLER, T.; RAUK, A. On the calculation of bonding energies by the hartree fock slater method. *Theoretica chimica acta*, Springer, v. 46, n. 1, p. 1–10, 1977. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 55.

ZIEGLER, T.; RAUK, A. Carbon monoxide, carbon monosulfide, molecular nitrogen, phosphorus trifluoride, and methyl isocyanide as. sigma. donors and. pi. acceptors. a theoretical study by the hartree-fock-slater transition-state method. *Inorganic Chemistry*, ACS Publications, v. 18, n. 7, p. 1755–1759, 1979. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 55.



# Apêndices



# APÊNDICE A – Sistemas [Januseno-Ag<sub>n</sub>]<sup>n+</sup>

O Apêndice A contém informações adicionais sobre o capítulo referente ao estudo dos sistemas do tipo [januseno...Ag<sub>n</sub>]<sup>n+</sup>, como ilustrações dos sistemas em diferentes perspectivas, parâmetros geométricos selecionados, cargas NPA, análises de MEP e topologias QTAIM.

## A.1 Ilustrações dos sistemas

Nessa sessão estão contidas as ilustrações, em diferentes pontos de vista, dos sistemas estudados (**1a-5**).

### A.1.1 Sistemas [januseno...Ag]<sup>+</sup>

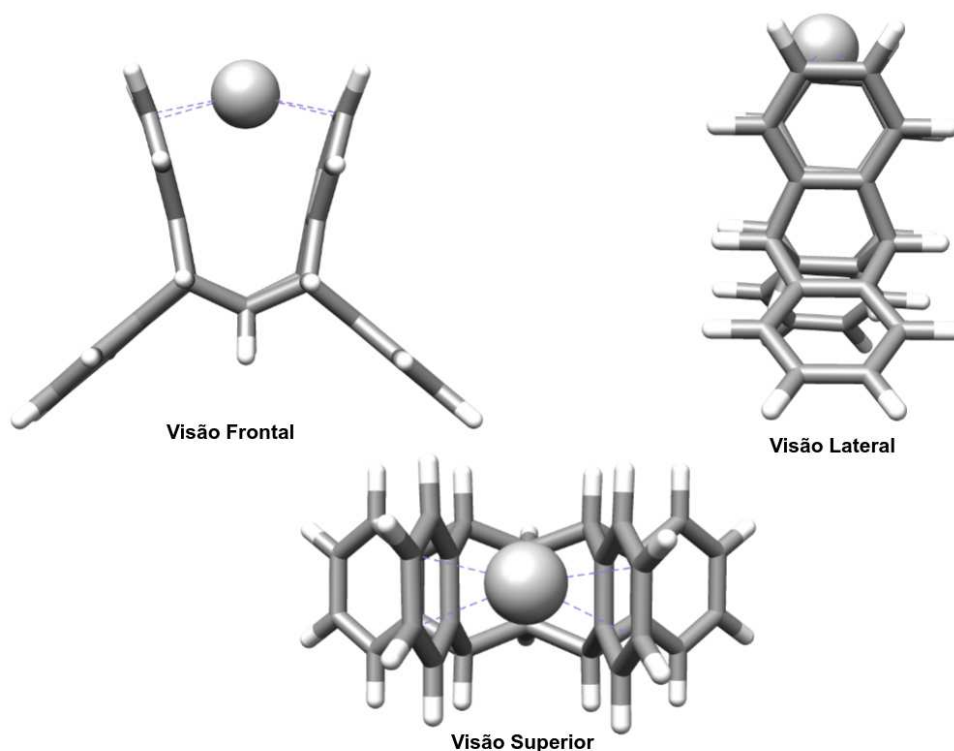


Figura 42 – Diferentes perspectivas do sistema **1a**

### A.1.2 Sistemas [januseno...Ag<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>

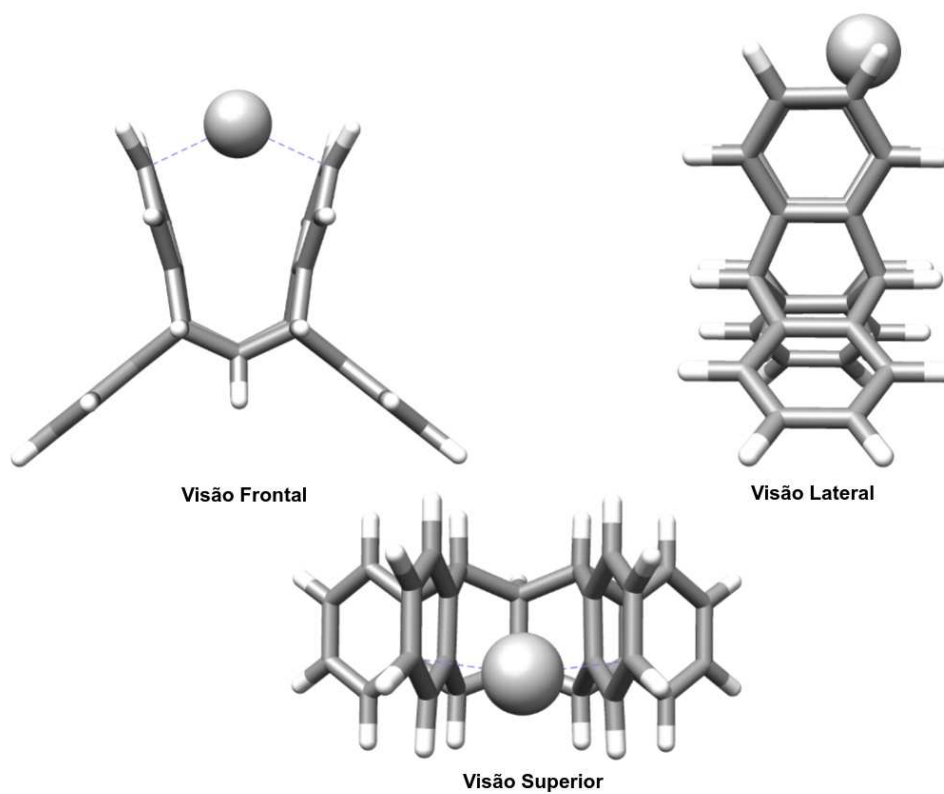


Figura 43 – Diferentes perspectivas do sistema 1b

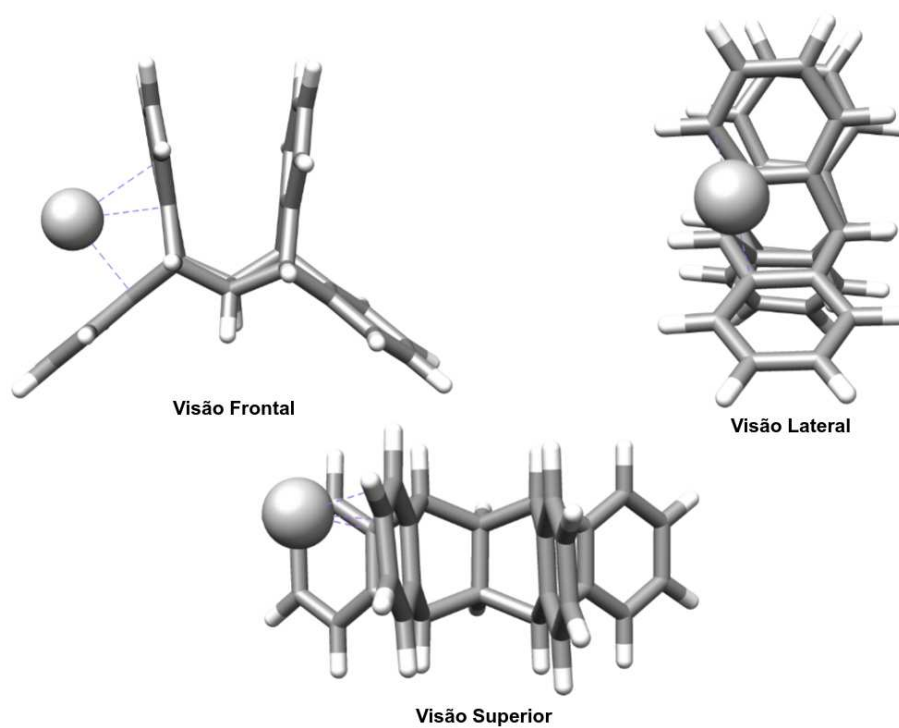


Figura 44 – Diferentes perspectivas do sistema 1c

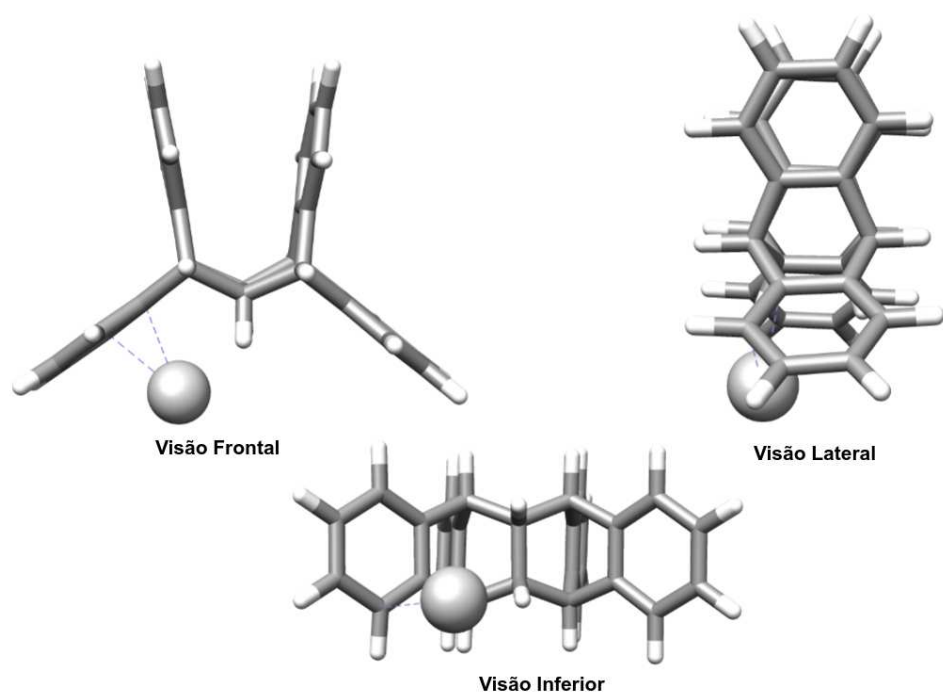


Figura 45 – Diferentes perspectivas do sistema 1d

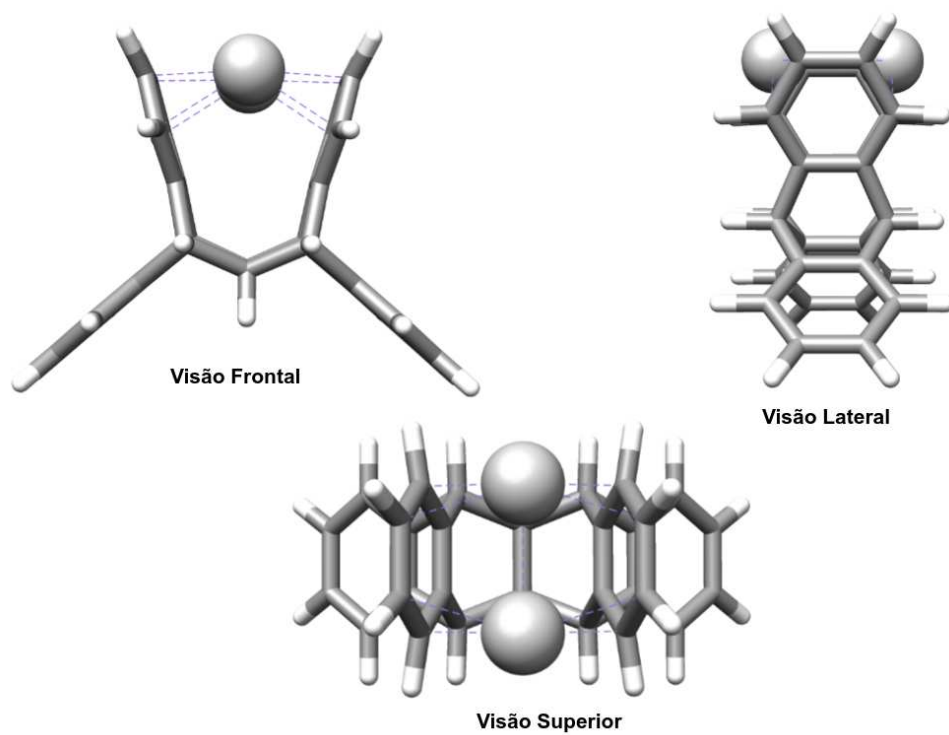
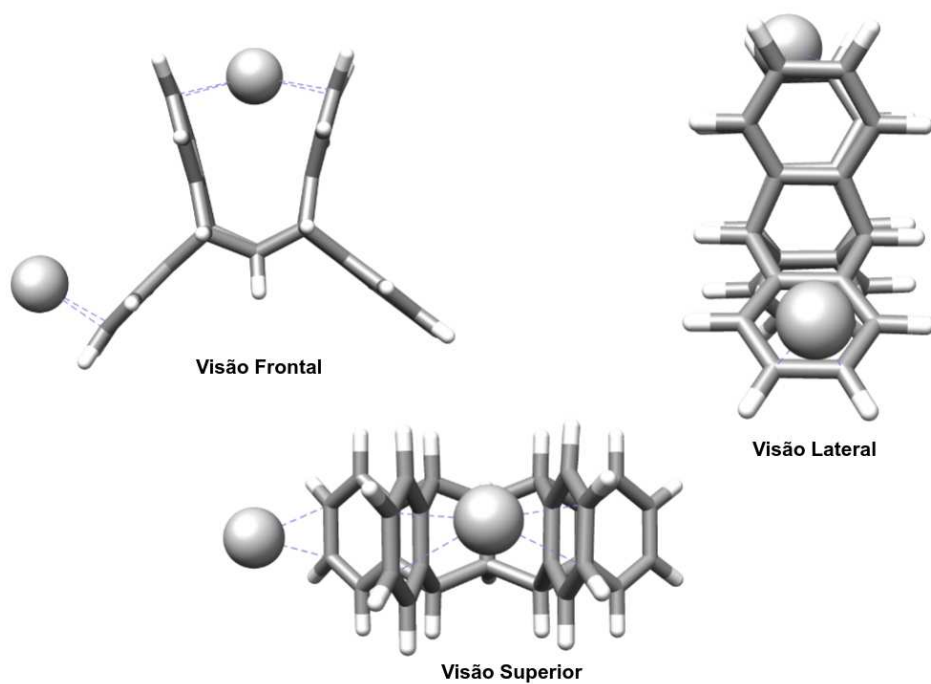
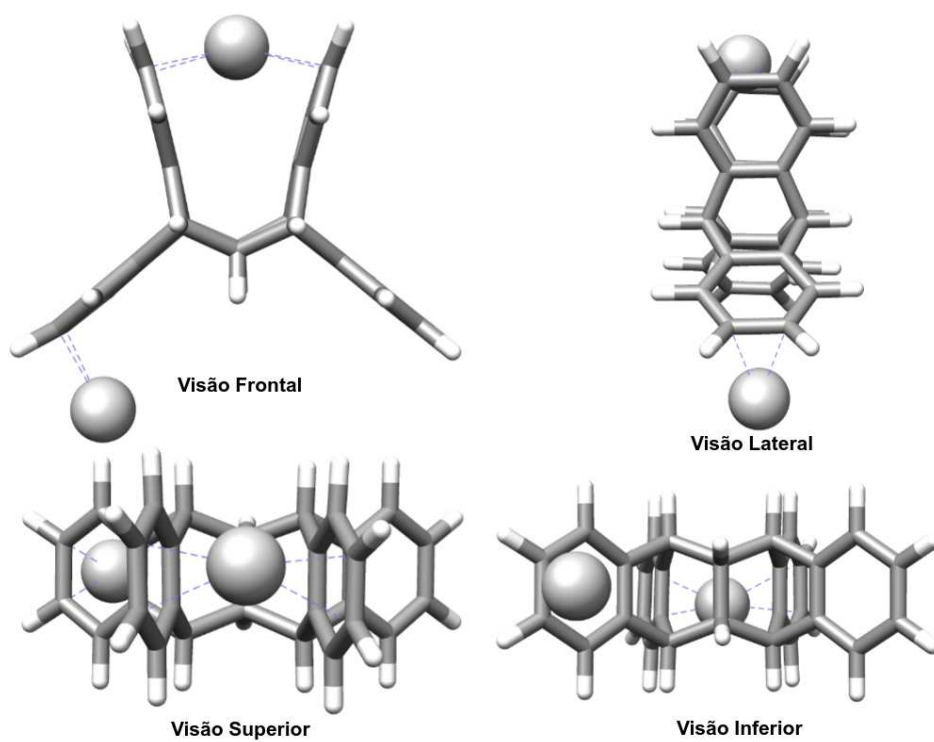


Figura 46 – Diferentes perspectivas do sistema 2a

Figura 47 – Diferentes perspectivas do sistema **2b**Figura 48 – Diferentes perspectivas do sistema **2c**



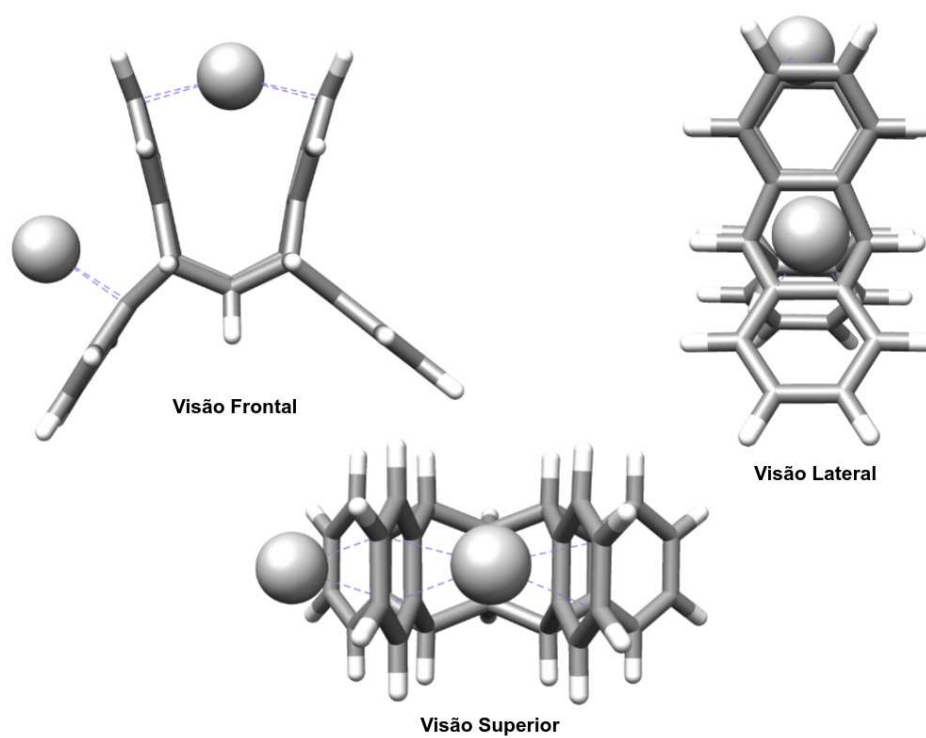


Figura 49 – Diferentes perspectivas do sistema 2d

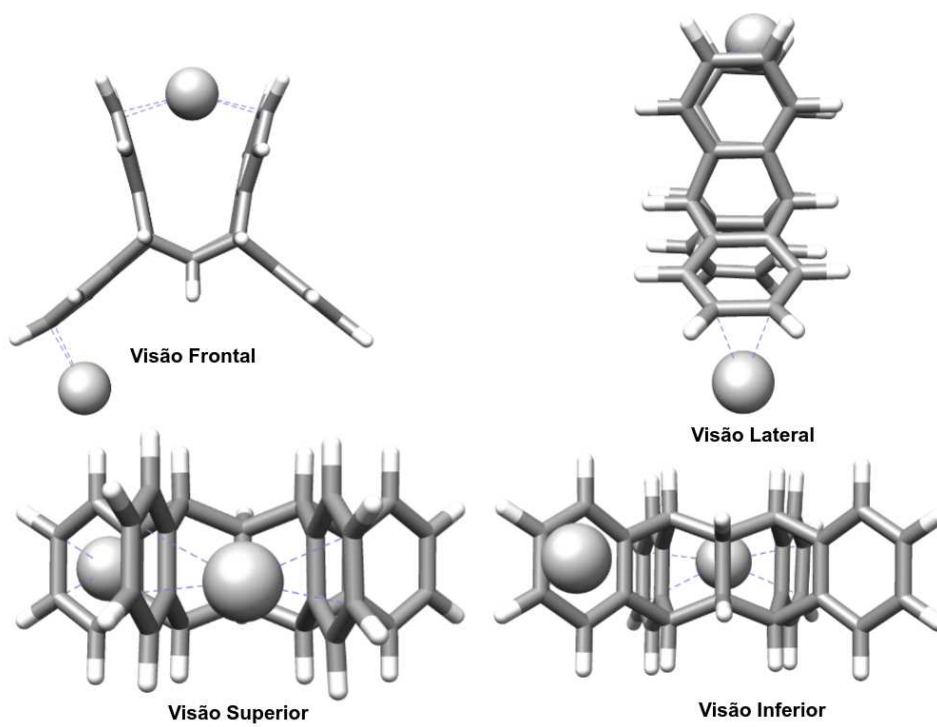
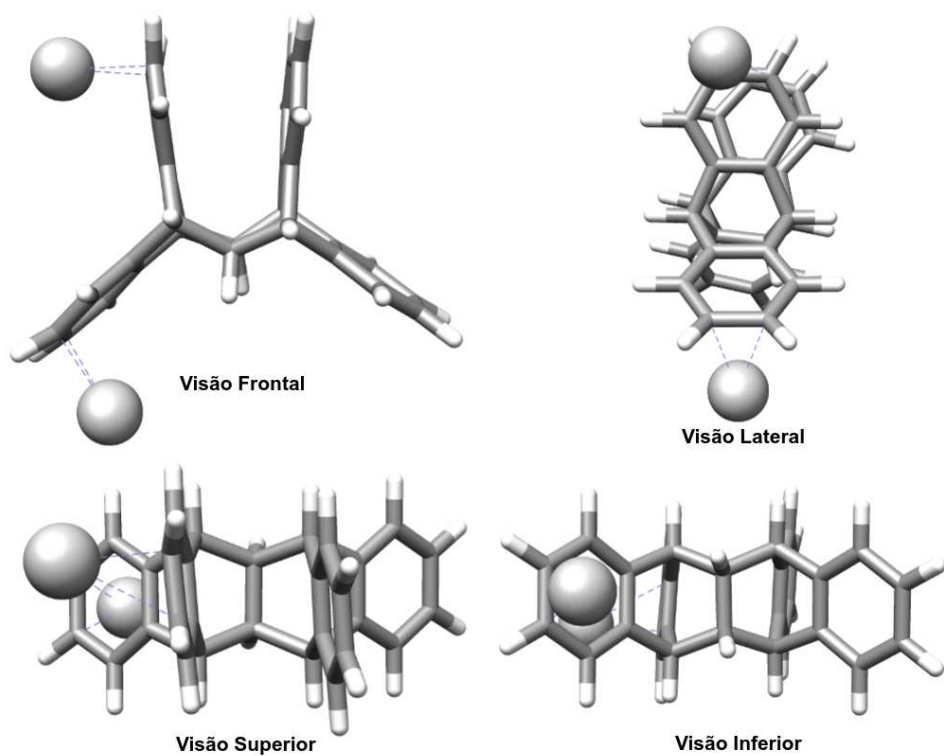
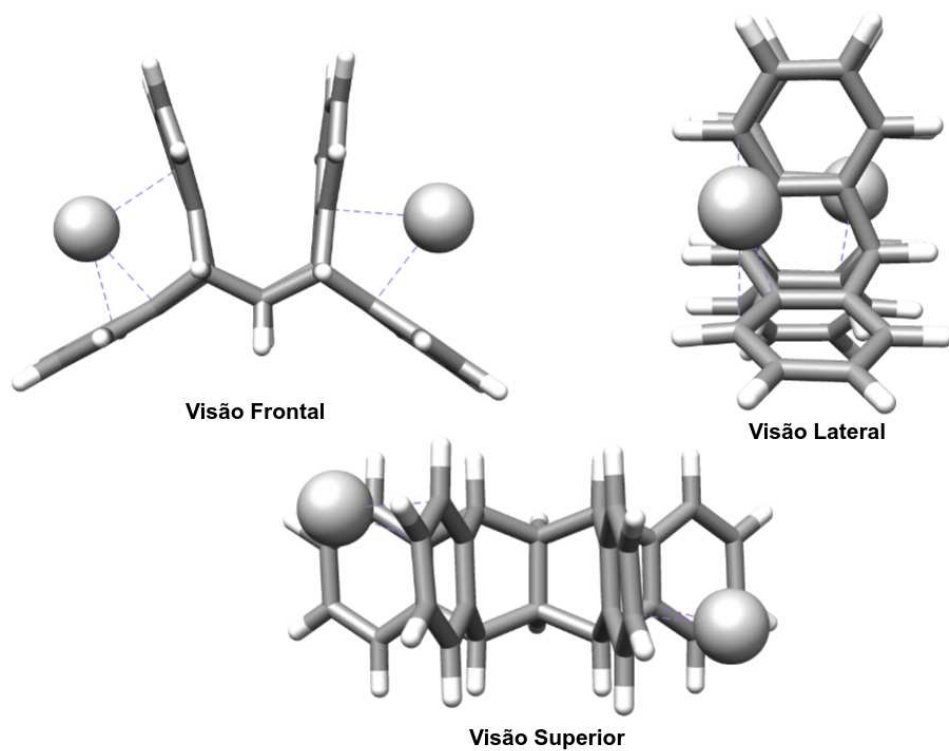


Figura 50 – Diferentes perspectivas do sistema 2e

Figura 51 – Diferentes perspectivas do sistema **2f**Figura 52 – Diferentes perspectivas do sistema **2g**

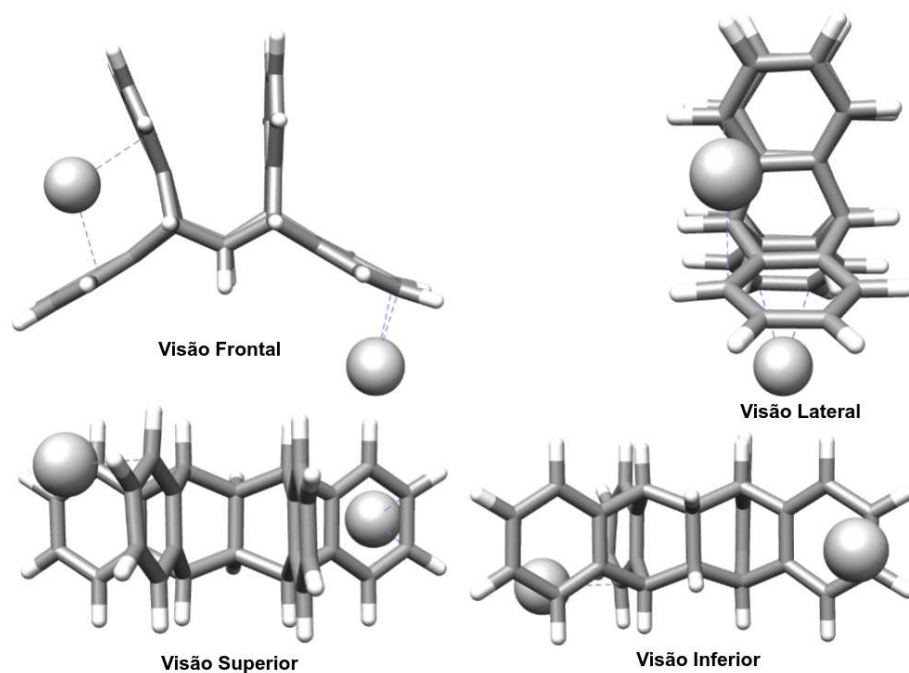


Figura 53 – Diferentes perspectivas do sistema 2h

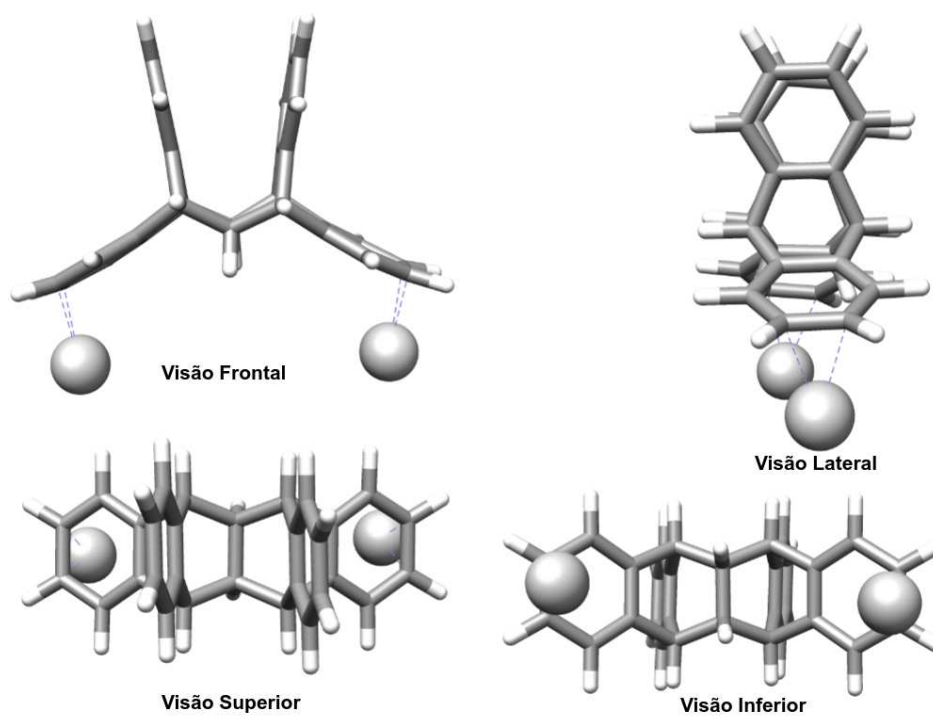
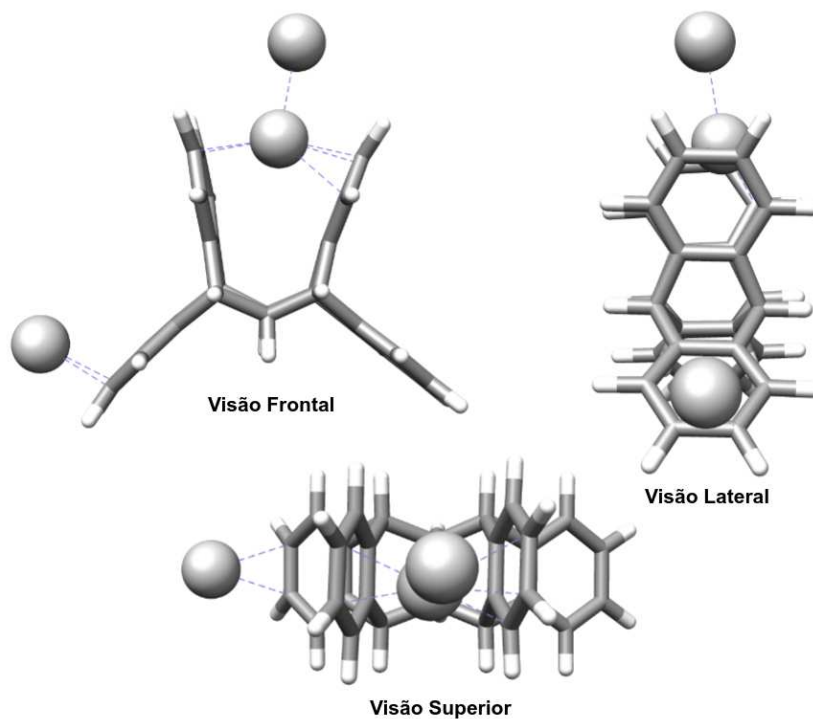
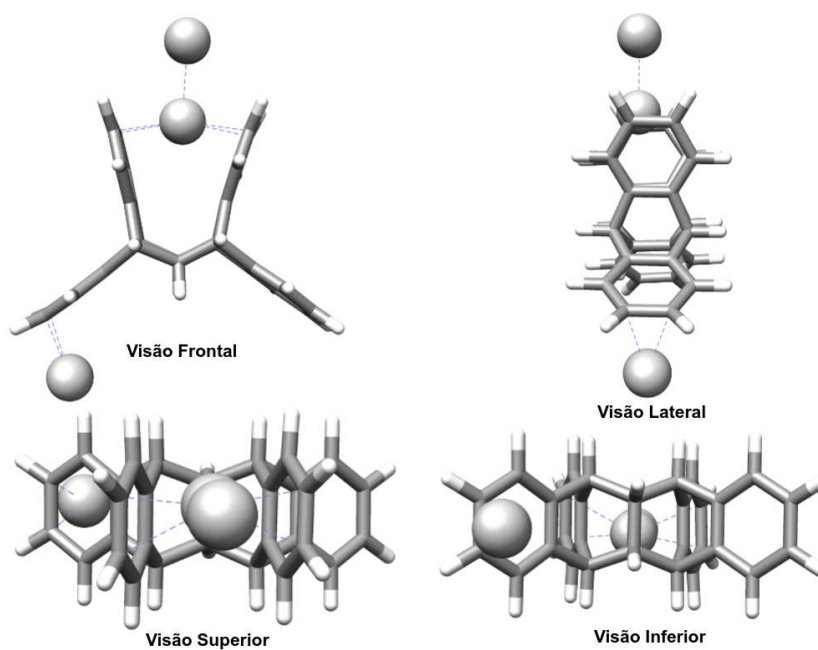
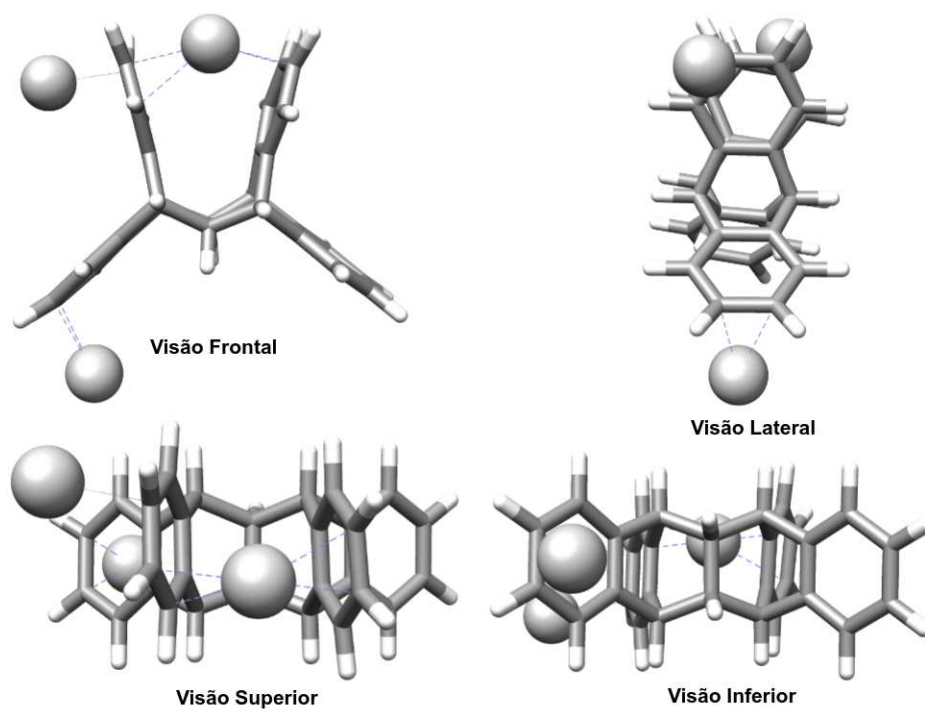
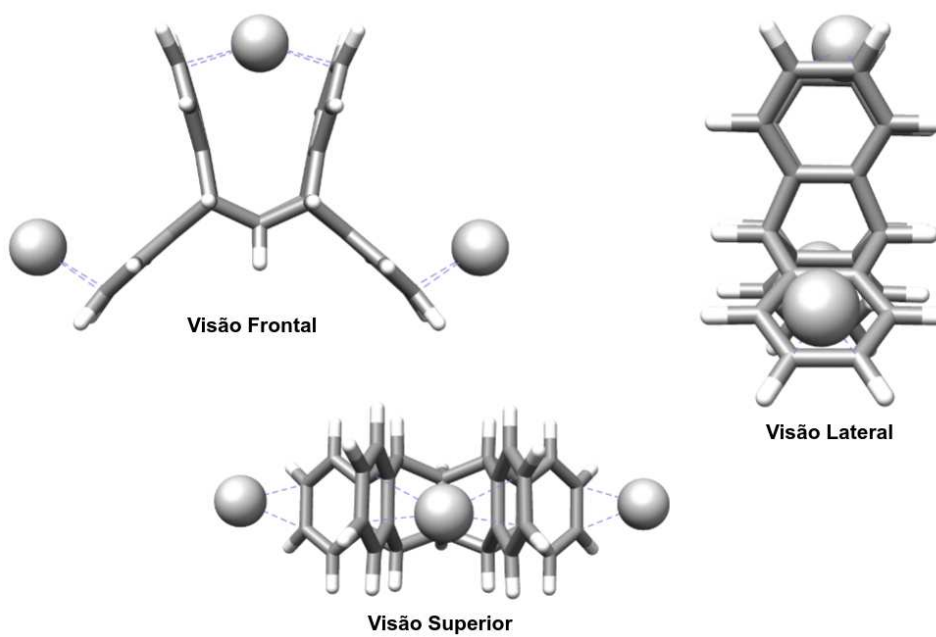
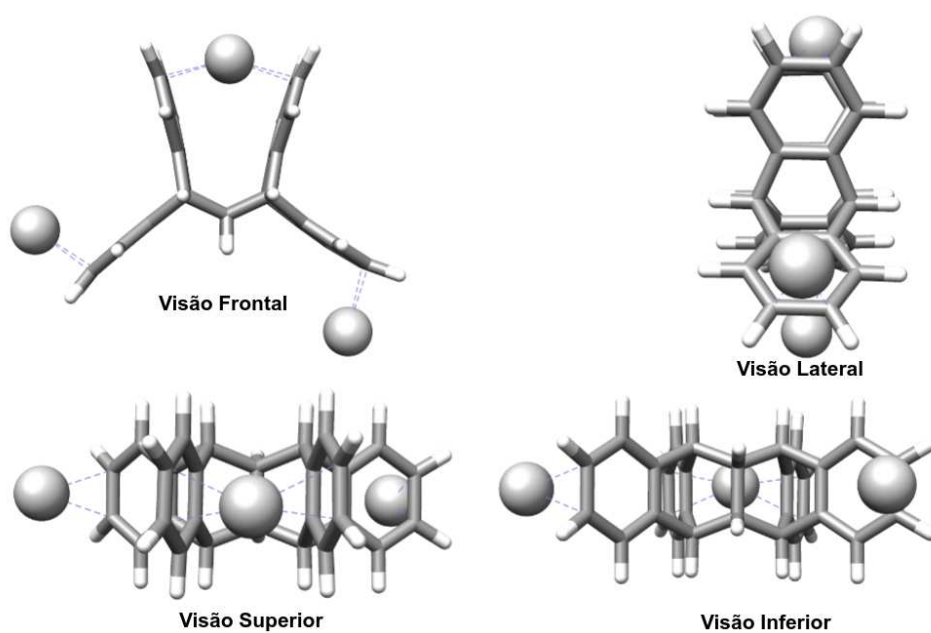
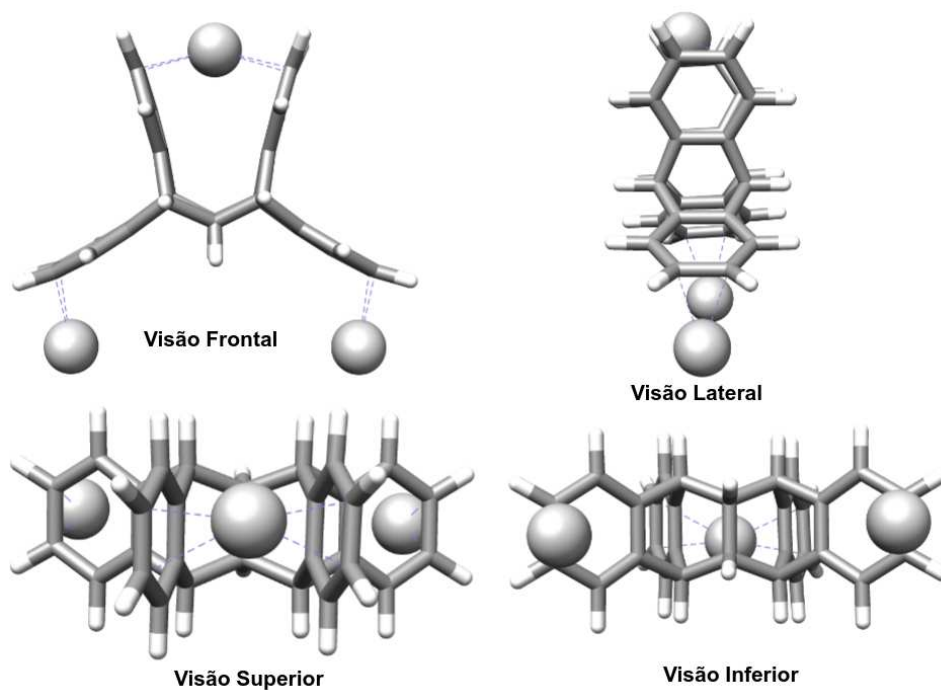
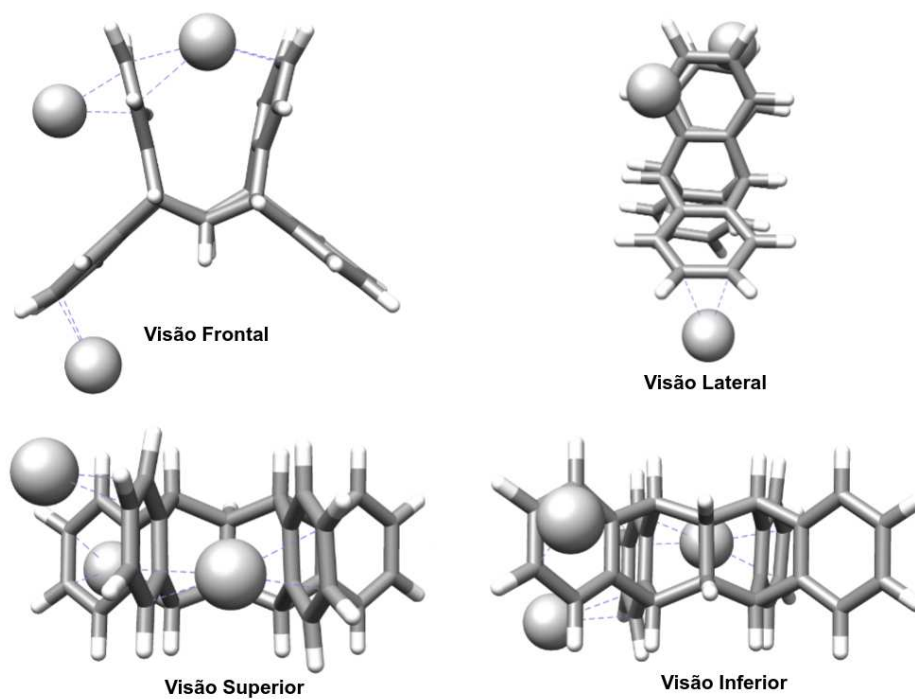
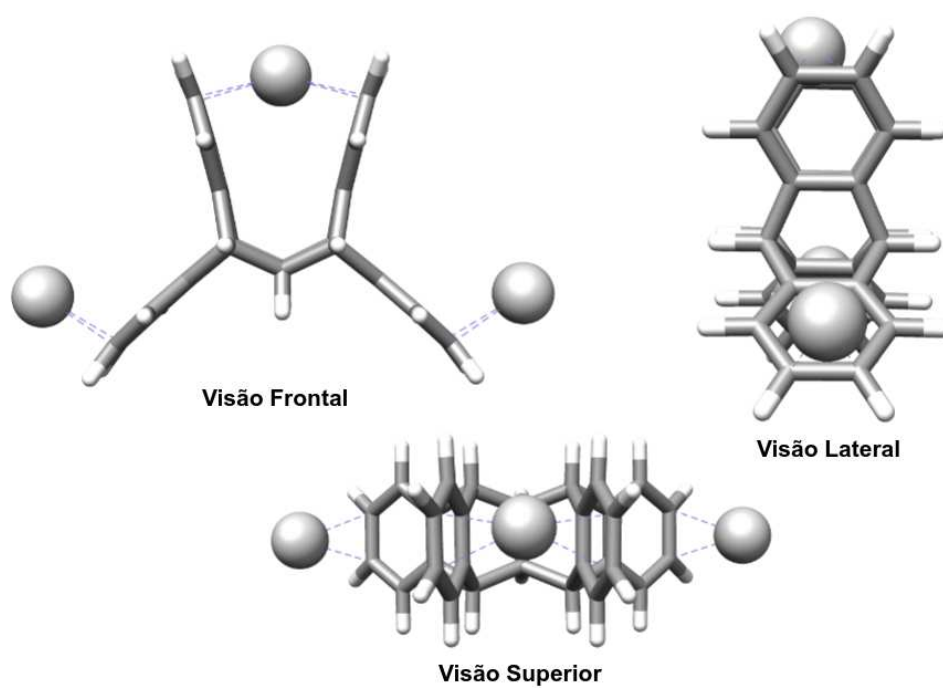


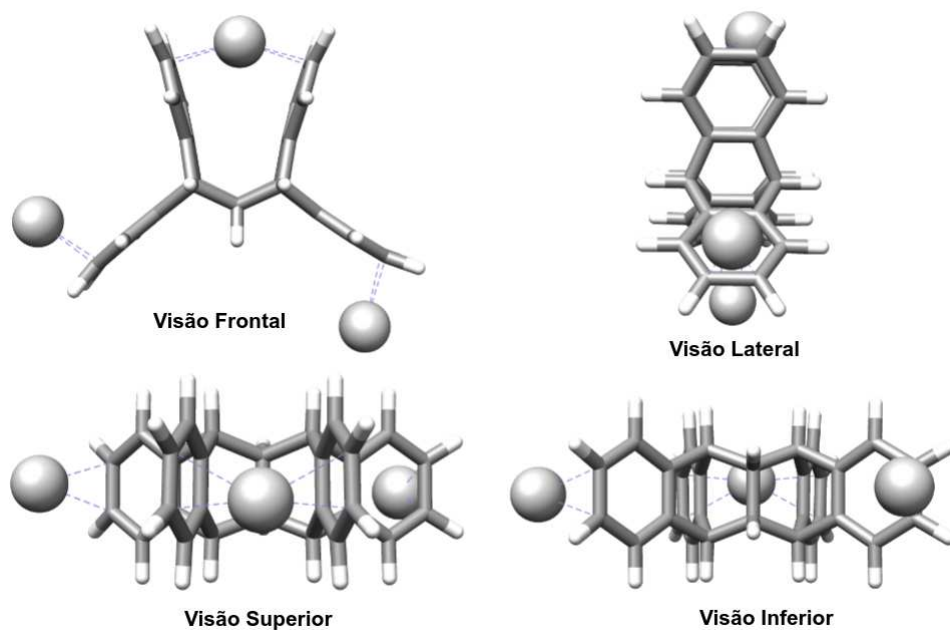
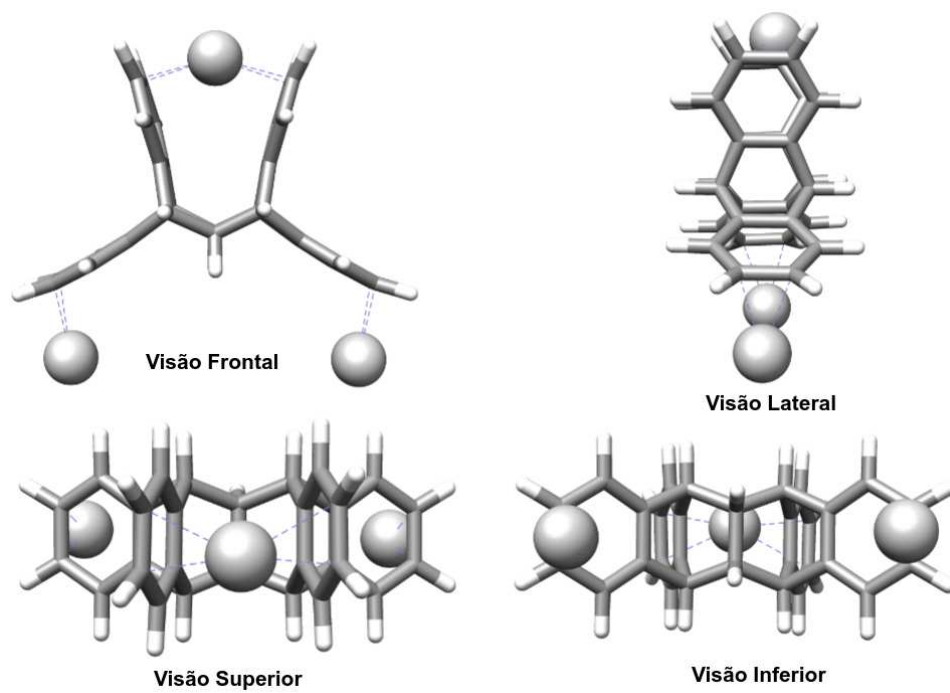
Figura 54 – Diferentes perspectivas do sistema 2i

A.1.3 Sistemas [januseno... $Ag_3$ ] $^{3+}$ Figura 55 – Diferentes perspectivas do sistema **3a**Figura 56 – Diferentes perspectivas do sistema **3b**

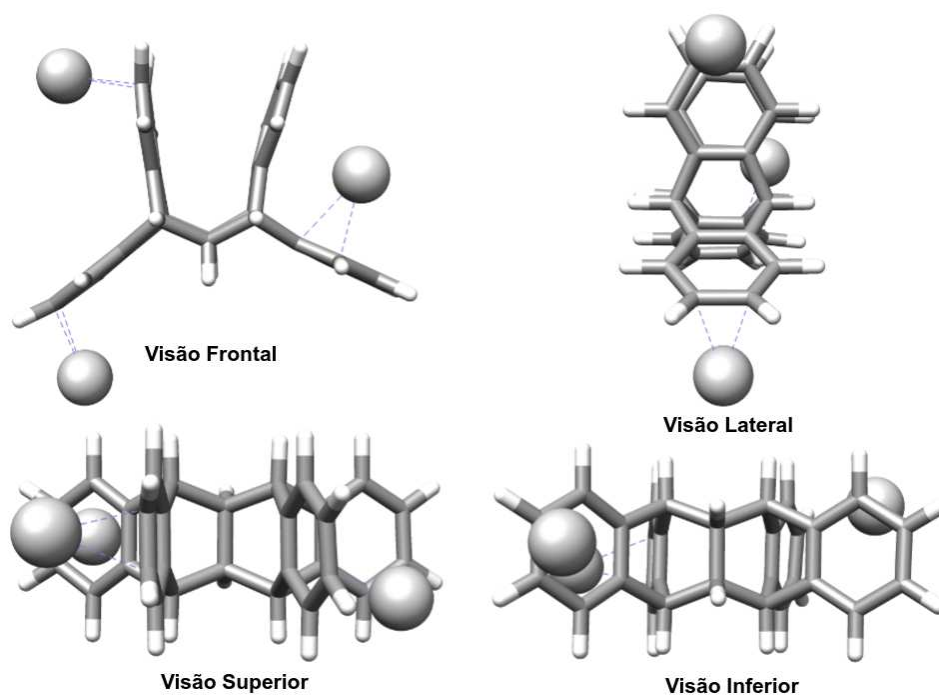
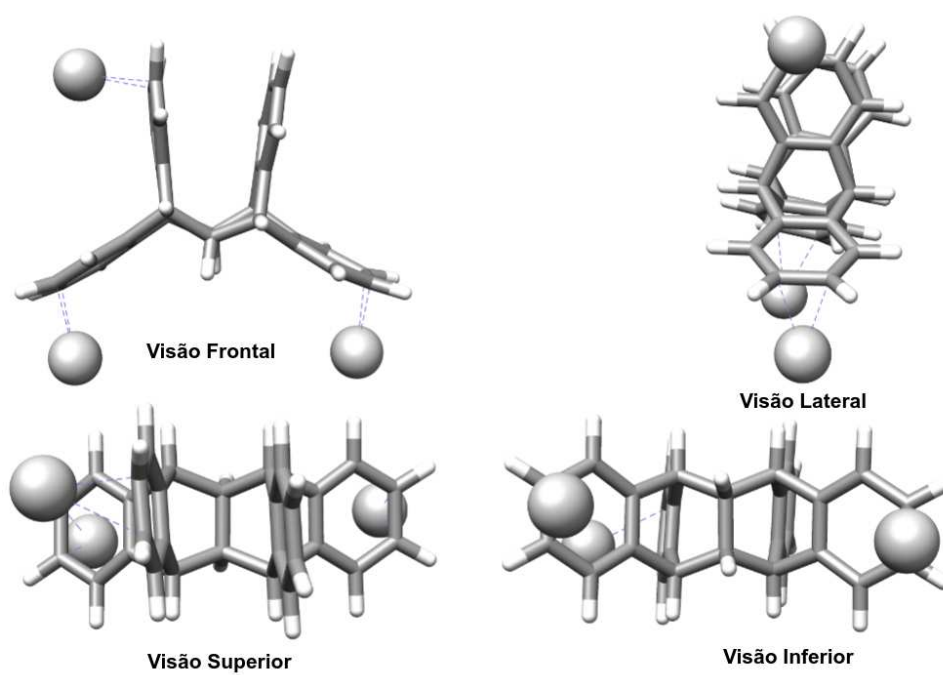
Figura 57 – Diferentes perspectivas do sistema **3c**Figura 58 – Diferentes perspectivas do sistema **3d**

Figura 59 – Diferentes perspectivas do sistema **3e**Figura 60 – Diferentes perspectivas do sistema **3f**

Figura 61 – Diferentes perspectivas do sistema **3g**Figura 62 – Diferentes perspectivas do sistema **3h**

Figura 63 – Diferentes perspectivas do sistema **3i**Figura 64 – Diferentes perspectivas do sistema **3j**



Figura 65 – Diferentes perspectivas do sistema **3k**Figura 66 – Diferentes perspectivas do sistema **3l**

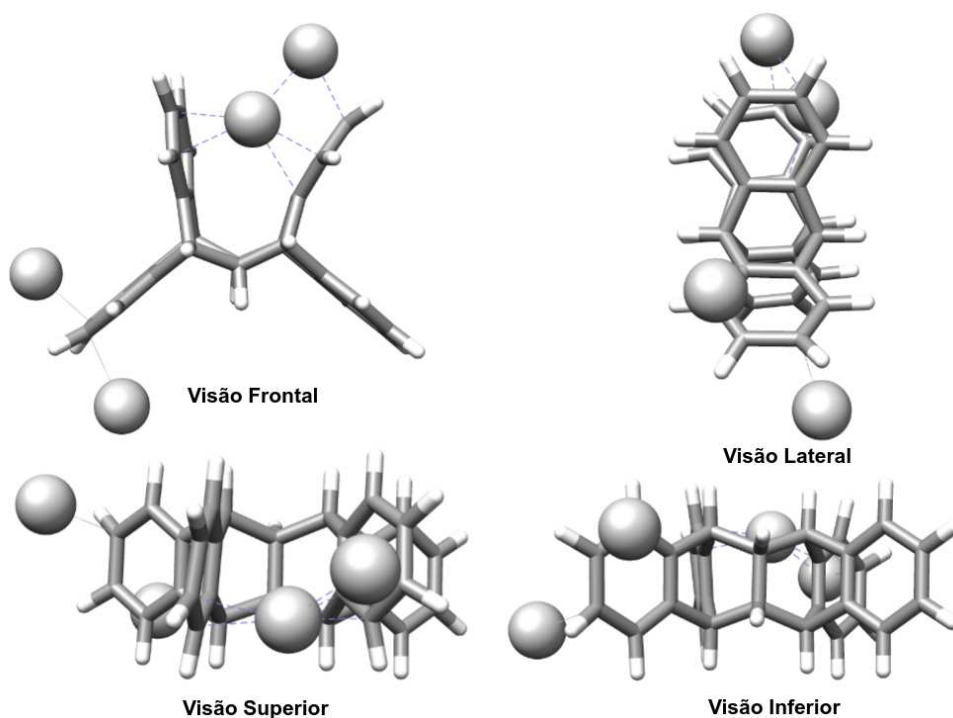
A.1.4 Sistemas [januseno... $Ag_4$ ] $^{4+}$ 

Figura 67 – Diferentes perspectivas do sistema 4a

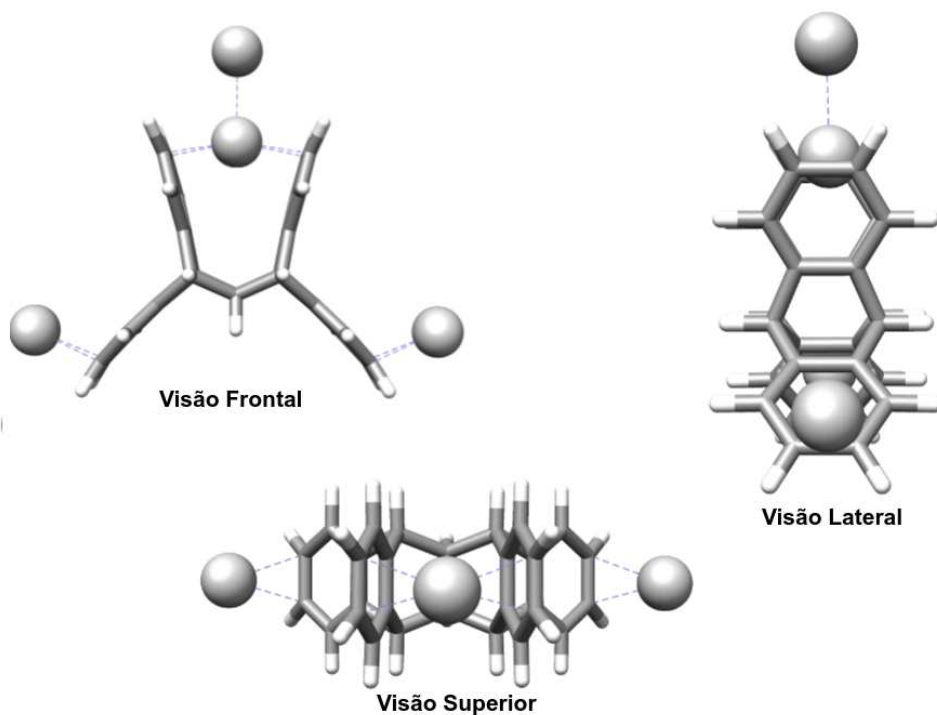


Figura 68 – Diferentes perspectivas do sistema 4b

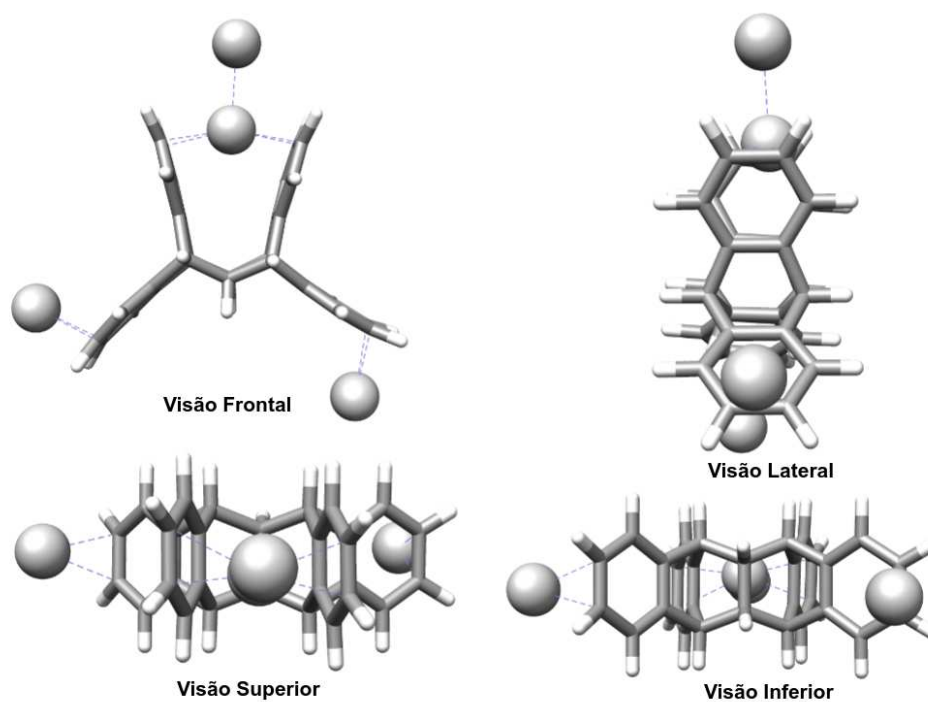


Figura 69 – Diferentes perspectivas do sistema 4c

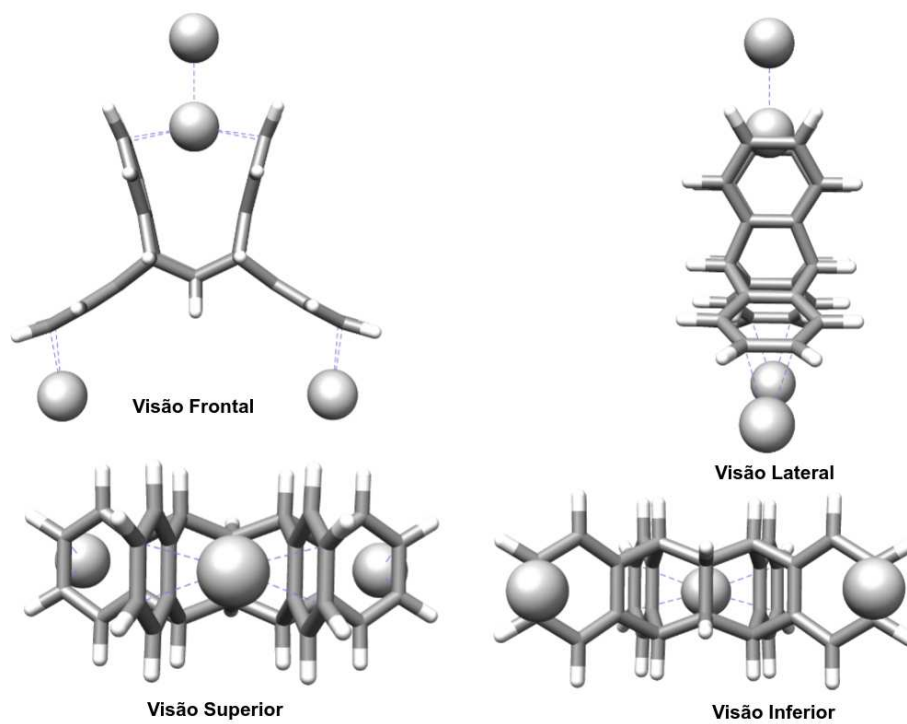


Figura 70 – Diferentes perspectivas do sistema 4d

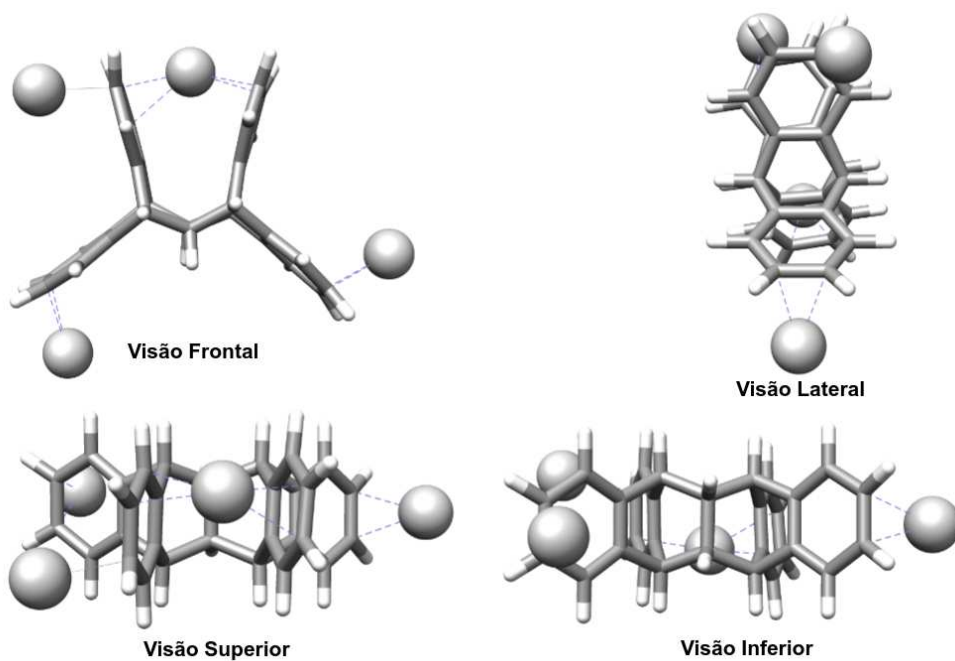


Figura 71 – Diferentes perspectivas do sistema 4e

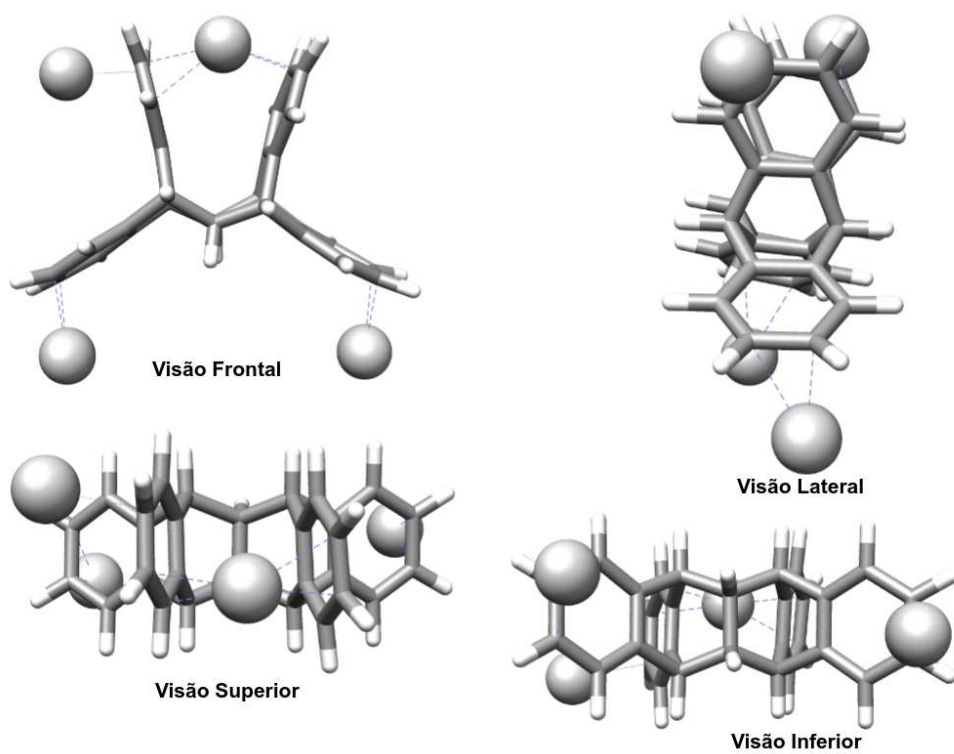


Figura 72 – Diferentes perspectivas do sistema 4f

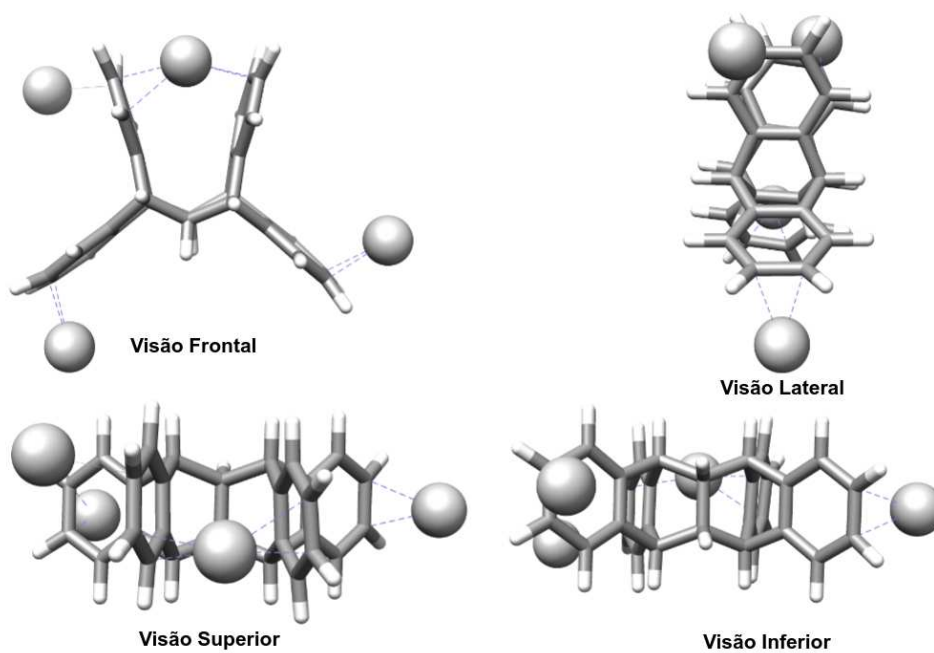


Figura 73 – Diferentes perspectivas do sistema 4g

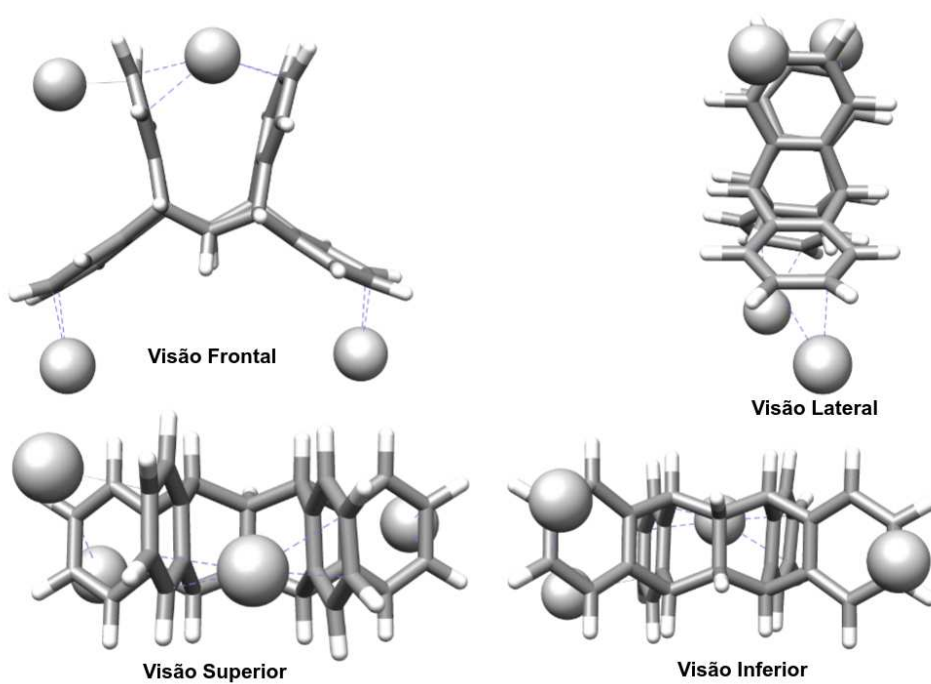


Figura 74 – Diferentes perspectivas do sistema 4h

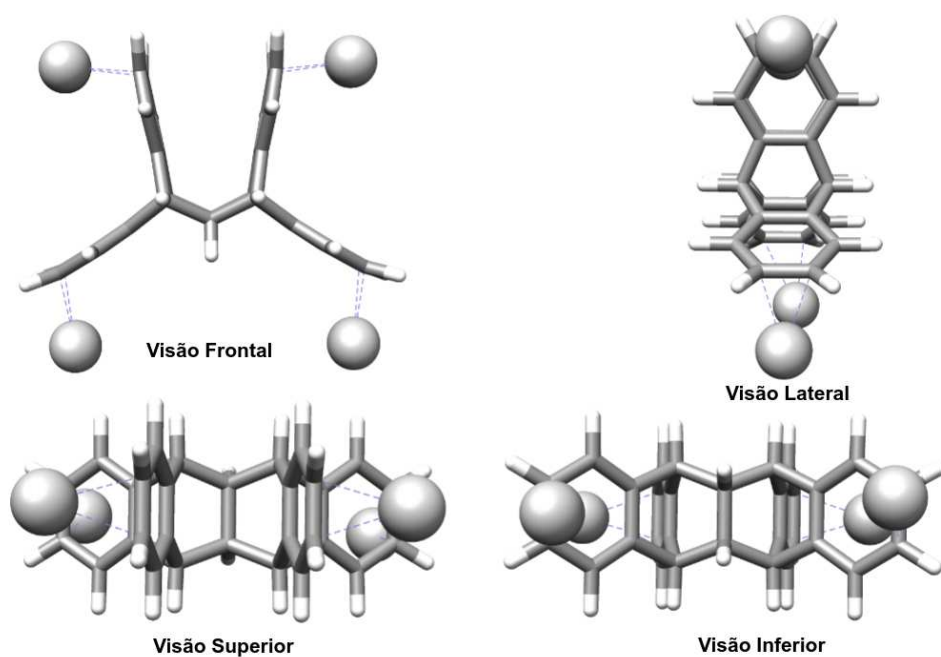


Figura 75 – Diferentes perspectivas do sistema 4i

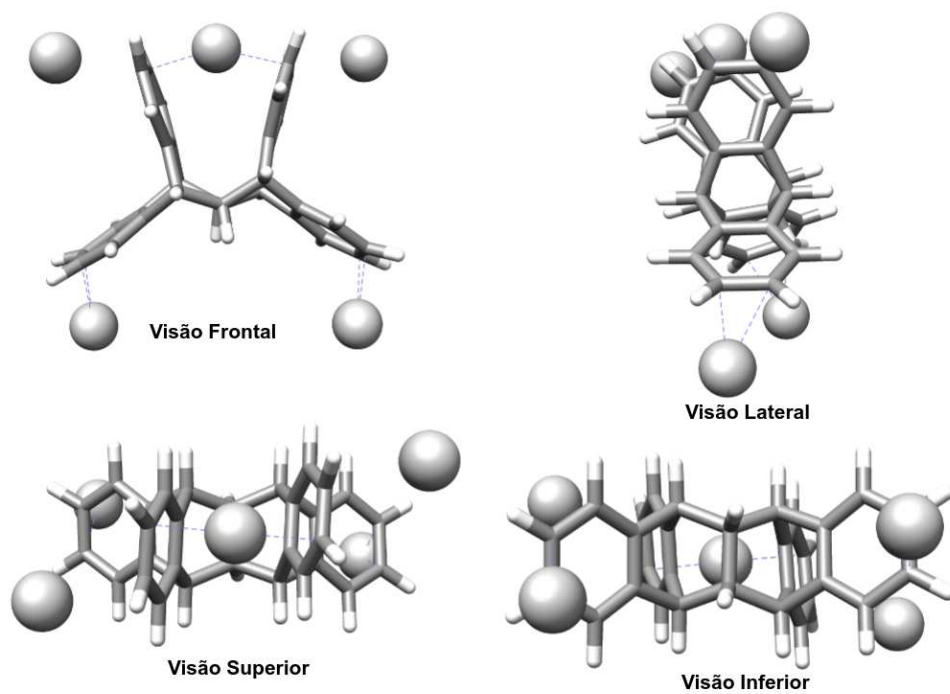
A.1.5 [januseno... $Ag_5$ ] $^{5+}$ 

Figura 76 – Diferentes perspectivas do sistema 5

## A.2 Parâmetros geométricos selecionados

Nessa sessão estão contidos parâmetros geométricos de distâncias de interação nos sistemas estudados **1a-5**. Os átomos são nomeados de acordo com a Figura 77.

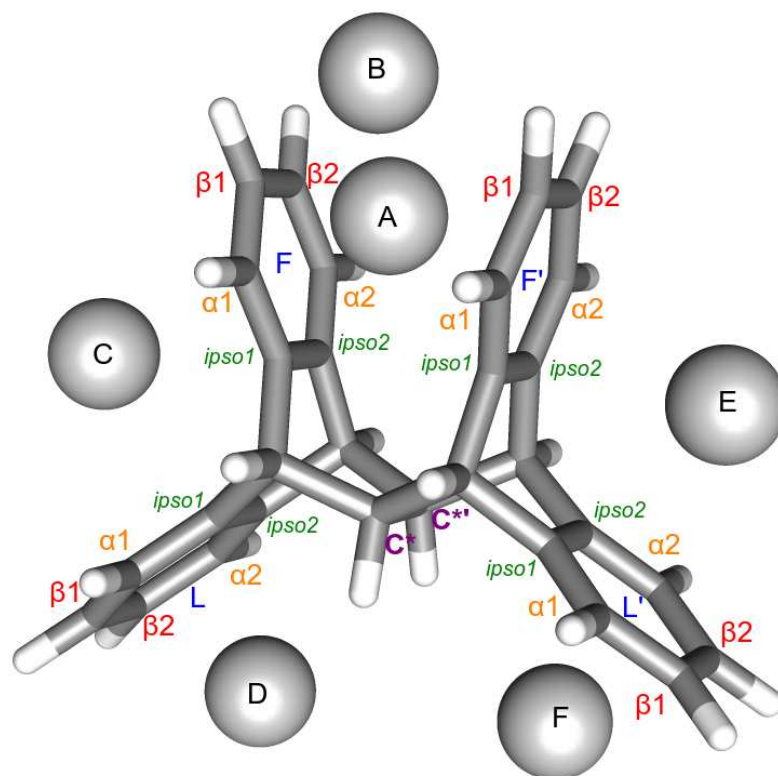


Figura 77 – Estrutura genérica dos sistemas  $[\text{januseno}\cdots\text{Ag}_n]^{n+}$  com o rótulo dos átomos dos anéis aromáticos e das posições de coordenação dos cations  $\text{Ag}^+$ .

Tabela 11 – Parâmetros geométricos para os sistemas  $[\text{januseno}\cdots\text{Ag}]^+$ . Valores em Å.

	1a	1b	1c	1d			
F-F'	3,764	F-F'	3,766	F-F'	3,355	F-F'	3,443
A-F <sub>β1</sub>	2,405	B-F <sub>β1</sub>	2,306	C-F <sub>β1</sub>	3,795	D-L <sub>β1</sub>	2,971
A-F <sub>β2</sub>	2,333	B-F <sub>β2</sub>	2,447	C-F <sub>β2</sub>	3,357	D-L <sub>β2</sub>	3,516
A-F' <sub>β1</sub>	2,532	B-F' <sub>β1</sub>	2,286	C-L <sub>β1</sub>	3,846	D-C*	3,013
A-F' <sub>β2</sub>	2,292	B-F' <sub>β2</sub>	2,597	C-L <sub>β2</sub>	3,460	D-C*'	3,511
A-C*	4,987	B-C*	4,869				
A-C*'	4,895	B-C*'	5,006				

Tabela 12 – Parâmetros geométricos para os sistemas [januseno...Ag<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. Valores em Å.

2a		2b		2c		2d		2e	
F-F'	3,942	F-F'	3,775	F-F'	3,761	F-F'	3,761	F-F'	3,767
A-B	2,806	A-F <sub>β1</sub>	2,614	A-F <sub>β1</sub>	2,438	B-F <sub>β1</sub>	2,434	B-F <sub>β1</sub>	2,309
A-F <sub>β1</sub>	2,403	A-F <sub>β2</sub>	2,302	A-F <sub>β2</sub>	2,327	B-F <sub>β2</sub>	2,358	B-F <sub>β2</sub>	2,585
A-F <sub>β2</sub>	3,128	A-F' <sub>β1</sub>	2,470	A-F' <sub>β1</sub>	2,569	B-F' <sub>β1</sub>	2,446	B-F' <sub>β1</sub>	2,332
A-F' <sub>β1</sub>	2,407	A-F' <sub>β2</sub>	2,307	A-F' <sub>β2</sub>	2,290	B-F' <sub>β2</sub>	2,320	B-F' <sub>β2</sub>	2,418
A-F' <sub>β2</sub>	3,136	A-C*	5,035	A-C*	5,034	B-C*	5,019	B-C*	4,932
A-C*	4,448	A-C*'	4,895	A-C*'	4,914	B-C*'	4,957	B-C*'	5,041
A-C*'	4,917	C-F <sub>β1</sub>	6,375	D-L <sub>β1</sub>	2,355	C-F <sub>β1</sub>	4,065	D-L <sub>β1</sub>	2,357
B-F <sub>β1</sub>	3,131	C-F <sub>β2</sub>	6,395	D-L <sub>β2</sub>	2,350	C-F <sub>β2</sub>	4,061	D-L <sub>β2</sub>	2,347
B-F <sub>β2</sub>	2,405	C-L <sub>β1</sub>	2,328	D-C*	5,066	C-L <sub>β1</sub>	3,417	D-C*	5,064
B-F' <sub>β1</sub>	3,117	C-L <sub>β2</sub>	2,386	D-C*'	5,108	C-L <sub>β2</sub>	3,434	D-C*'	5,093
B-F' <sub>β2</sub>	2,393								
B-C*	4,922								
B-C*'	4,458								
2f		2g		2h		2i			
F-F'	3,271	F-F'	3,484	F-F'	3,458	F-F'	3,428		
C-F <sub>β1</sub>	2,662	C-F <sub>β1</sub>	3,885	C-F <sub>β1</sub>	3,675	D-L <sub>β1</sub>	2,327		
C-F <sub>β2</sub>	2,250	C-F <sub>β2</sub>	3,283	C-F <sub>β2</sub>	3,03	D-L <sub>β2</sub>	2,351		
C-L <sub>β1</sub>	6,586	C-L <sub>β1</sub>	3,689	C-L <sub>β1</sub>	3,792	D-C*	5,378		
C-L <sub>β2</sub>	6,496	C-L <sub>β2</sub>	3,071	C-L <sub>β2</sub>	3,197	D-C*'	5,464		
D-L <sub>β1</sub>	2,371	E-F' <sub>β1</sub>	3,433	F-L' <sub>β1</sub>	2,338	F-L' <sub>β1</sub>	2,355		
D-L <sub>β2</sub>	2,349	E-F' <sub>β2</sub>	3,885	F-L' <sub>β2</sub>	2,352	F-L' <sub>β2</sub>	2,326		
D-C*	4,882	E-L <sub>β1</sub>	3,399	F-C*	5,291	F-C*	5,465		
D-C*'	5,042	E-L <sub>β2</sub>	3,842	F-C*'	5,247	F-C*'	5,376		



Tabela 13 – Parâmetros geométricos para os sistemas [januseno...Ag<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>. Valores em Å.

3a		3b		3c		3d		3e		3f	
F-F'	3,837	F-F'	3,828	F-F'	3,789	F-F'	3,762	F-F'	3,752	F-F'	3,745
A-B	2,731	A-B	2,736	A-F <sub>β1</sub>	2,333	A-F <sub>β1</sub>	2,310	A-F <sub>β1</sub>	2,337	A-F <sub>β1</sub>	2,610
A-F <sub>β1</sub>	2,329	A-F <sub>β1</sub>	2,618	A-F <sub>β2</sub>	2,919	A-F <sub>β2</sub>	2,568	A-F <sub>β2</sub>	2,460	A-F <sub>β2</sub>	2,309
A-F <sub>β2</sub>	2,451	A-F <sub>β2</sub>	2,298	A-F' <sub>β1</sub>	2,295	A-F' <sub>β1</sub>	2,312	A-F' <sub>β1</sub>	2,314	A-F' <sub>β1</sub>	2,451
A-F' <sub>β1</sub>	2,284	A-F' <sub>β1</sub>	2,452	A-F' <sub>β2</sub>	2,435	A-F' <sub>β2</sub>	2,510	A-F' <sub>β2</sub>	2,549	A-F' <sub>β2</sub>	2,335
A-F <sub>β2</sub>	2,654	A-F <sub>β2</sub>	2,318	A-C*	4,890	A-C*	4,955	A-C*	4,984	A-C*	5,104
A-C*	4,76 0	A-C*	4,888	A-C'	5,115	A-C'	5,090	A-C'	5,091	A-C'	4,981
A-C'	4,897	A-C'	4,761	C-F <sub>β1</sub>	2,970	C-F <sub>β1</sub>	6,377	C-F <sub>β1</sub>	6,334	D-L <sub>β1</sub>	2,363
B-F <sub>β1</sub>	4,163	B-F <sub>β1</sub>	4,165	C-F <sub>β2</sub>	2,297	C-F <sub>β2</sub>	6,372	C-F <sub>β2</sub>	6,362	D-L <sub>β2</sub>	2,361
B-F <sub>β2</sub>	4,060	B-F <sub>β2</sub>	3,957	C-L <sub>β1</sub>	6,328	C-L <sub>β1</sub>	2,393	C-L <sub>β1</sub>	2,373	D-C*	5,575
B-F' <sub>β1</sub>	3,467	B-F' <sub>β1</sub>	3,868	C-L <sub>β2</sub>	6,070	C-L <sub>β2</sub>	2,344	C-L <sub>β2</sub>	2,373	D-C'	5,539
B-F <sub>β2</sub>	3,784	B-F <sub>β2</sub>	3,833	D-L <sub>β1</sub>	2,443	E-F' <sub>β1</sub>	6,407	F-L' <sub>β1</sub>	2,361	F-L' <sub>β1</sub>	2,355
B-C*	7,475	B-C*	7,562	D-L <sub>β2</sub>	2,334	E-F <sub>β2</sub>	6,412	F-L <sub>β2</sub>	2,367	F-L <sub>β2</sub>	2,365
B-C'	7,480	B-C'	7,494	D-C*	5,119	E-L <sub>β1</sub>	2,402	F-C*	5,441	F-C*	5,523
C-F <sub>β1</sub>	6,717	D-L <sub>β1</sub>	2,375	D-C'	5,174	E-L <sub>β2</sub>	2,340	F-C'	5,460	F-C'	5,574
C-F <sub>β2</sub>	6,748	D-L <sub>β2</sub>	2,369								
C-L <sub>β1</sub>	2,377	D-C*	5,365								
C-L <sub>β2</sub>	2,368	D-C'	5,326								
3g		3h		3i		3j		3k		3l	
F-F'	3,777	F-F'	3,758	F-F'	3,759	F-F'	3,739	F-F'	3,546	F-F'	3,317
B-F <sub>β1</sub>	2,311	B-F <sub>β1</sub>	2,490	B-F <sub>β1</sub>	2,312	B-F <sub>β1</sub>	2,329	C-F <sub>β1</sub>	2,454	C-F <sub>β1</sub>	2,619
B-F <sub>β2</sub>	2,791	B-F <sub>β2</sub>	2,320	B-F <sub>β2</sub>	2,575	B-F <sub>β2</sub>	2,480	C-F <sub>β2</sub>	2,325	C-F <sub>β2</sub>	2,272
B-F' <sub>β1</sub>	2,313	B-F' <sub>β1</sub>	2,526	B-F' <sub>β1</sub>	2,308	B-F' <sub>β1</sub>	2,306	C-L <sub>β1</sub>	6,529	C-L <sub>β1</sub>	6,345
B-F <sub>β2</sub>	2,410	B-F <sub>β2</sub>	2,315	B-F <sub>β2</sub>	2,577	B-F <sub>β2</sub>	2,589	C-L <sub>β2</sub>	6,494	C-L <sub>β2</sub>	6,268
B-C*	4,914	B-C*	5,083	B-C*	4,955	B-C*	4,987	D-L <sub>β1</sub>	2,364	D-L <sub>β1</sub>	2,356
B-C'	5,099	B-C'	4,969	B-C'	5,113	B-C'	5,116	D-L <sub>β2</sub>	2,380	D-L <sub>β2</sub>	2,381
C-F <sub>β1</sub>	3,297	C-F <sub>β1</sub>	6,391	C-F <sub>β1</sub>	6,336	D-L <sub>β1</sub>	2,378	D-C*	5,287	D-C*	5,348
C-F <sub>β2</sub>	2,505	C-F <sub>β2</sub>	6,379	C-F <sub>β2</sub>	6,347	D-L <sub>β2</sub>	2,344	D-C'	5,324	D-C'	5,499
C-L <sub>β1</sub>	5,685	C-L <sub>β1</sub>	2,353	C-L <sub>β1</sub>	2,388	D-C*	5,582	E-F' <sub>β1</sub>	3,277	F-L' <sub>β1</sub>	2,343
C-L <sub>β2</sub>	5,283	C-L <sub>β2</sub>	2,387	C-L <sub>β2</sub>	2,358	D-C'	5,531	E-F <sub>β2</sub>	3,864	F-L <sub>β2</sub>	2,358
D-L <sub>β1</sub>	2,351	E-F' <sub>β1</sub>	6,405	F-L' <sub>β1</sub>	2,337	F-L <sub>β1</sub>	2,349	E-L <sub>β1</sub>	3,026	F-C*	5,659
D-L <sub>β2</sub>	2,424	E-F <sub>β2</sub>	6,392	F-L <sub>β2</sub>	2,396	F-L <sub>β2</sub>	2,365	E-L <sub>β2</sub>	3,652	F-C'	5,549
D-C*	5,111	E-L <sub>β1</sub>	2,365	F-C*	5,427	F-C*	5,529				
D-C'	5,240	E-L <sub>β2</sub>	2,370	F-C'	5,449	F-C'	5,559				

Tabela 14 – Parâmetros geométricos para os sistemas [januseno...Ag<sub>4</sub>]<sup>4+</sup> e para o sistema [januseno...Ag<sub>5</sub>]<sup>5+</sup>. Valores em Å.

	4a	4b	4c	4d	4e				
F-F'	4,073	F-F'	3,823	F-F'	3,827	F-F'	3,792	F-F'	3,803
A-B	2,853	A-B	2,813	A-B	2,817	A-B	2,822	A-F <sub>β1</sub>	2,961
A-F <sub>β1</sub>	2,330	A-F <sub>β1</sub>	2,349	A-F <sub>β1</sub>	2,297	A-F <sub>β1</sub>	2,411	A-F <sub>β2</sub>	2,362
A-F <sub>β2</sub>	2,816	A-F <sub>β2</sub>	2,387	A-F <sub>β2</sub>	2,570	A-F <sub>β2</sub>	2,334	A-F' <sub>β1</sub>	2,501
A-F' <sub>β1</sub>	2,846	A-F' <sub>β1</sub>	2,332	A-F' <sub>β1</sub>	2,351	A-F' <sub>β1</sub>	2,401	A-F' <sub>β2</sub>	2,306
A-F' <sub>β2</sub>	3,552	A-F' <sub>β2</sub>	2,403	A-F' <sub>β2</sub>	2,380	A-F' <sub>β2</sub>	2,336	A-C*	5,172
A-C*	4,180	A-C*	4,755	A-C*	4,770	A-C*	4,839	A-C*'	4,922
A-C*'	4,667	A-C*'	4,791	A-C*'	4,855	A-C*'	4,799	C-F <sub>β1</sub>	2,321
B-F <sub>β1</sub>	4,388	B-F <sub>β1</sub>	3,967	B-F <sub>β1</sub>	4,029	B-F <sub>β1</sub>	4,041	C-F <sub>β2</sub>	2,990
B-F <sub>β2</sub>	4,202	B-F <sub>β2</sub>	3,965	B-F <sub>β2</sub>	4,148	B-F <sub>β2</sub>	3,978	C-L <sub>β1</sub>	5,982
B-F' <sub>β1</sub>	2,335	B-F' <sub>β1</sub>	3,944	B-F' <sub>β1</sub>	3,949	B-F' <sub>β1</sub>	4,010	C-L <sub>β2</sub>	6,243
B-F' <sub>β2</sub>	2,697	B-F' <sub>β2</sub>	3,974	B-F' <sub>β2</sub>	3,840	B-F' <sub>β2</sub>	3,958	D-L <sub>β1</sub>	2,430
B-C*	6,485	B-C*	7,555	B-C*	7,585	B-C*	7,634	D-L <sub>β2</sub>	2,385
B-C*'	6,551	B-C*'	7,567	B-C*'	7,588	B-C*'	7,601	D-C*	5,568
C-F <sub>β1</sub>	6,716	C-F <sub>β1</sub>	6,756	C-F <sub>β1</sub>	6,727	D-L <sub>β1</sub>	2,402	D-C*'	5,444
C-F <sub>β2</sub>	6,517	C-F <sub>β2</sub>	6,774	C-F <sub>β2</sub>	6,671	D-L <sub>β2</sub>	2,378	E-F' <sub>β1</sub>	6,599
C-L <sub>β1</sub>	3,098	C-L <sub>β1</sub>	2,387	C-L <sub>β1</sub>	2,452	D-C*	5,695	E-F' <sub>β2</sub>	6,503
C-L <sub>β2</sub>	2,365	C-L <sub>β2</sub>	2,410	C-L <sub>β2</sub>	2,363	D-C*'	5,686	E-L <sub>β1</sub>	2,420
D-L <sub>β1</sub>	2,362	E-F' <sub>β1</sub>	6,765	F-L' <sub>β1</sub>	2,433	F-L' <sub>β1</sub>	2,373	E-L <sub>β2</sub>	2,378
D-L <sub>β2</sub>	3,077	E-F' <sub>β2</sub>	6,788	F-L' <sub>β2</sub>	2,364	F-L' <sub>β2</sub>	2,425		
D-C*	5,146	E-L <sub>β1</sub>	2,375	F-C*	5,643	F-C*	5,686		
D-C*'	5,449	E-L <sub>β2</sub>	2,430	F-C*'	5,564	F-C*'	5,714		
	4f	4g	4h	4i	5				
F-F'	3,779	F-F'	3,907	F-F'	3,780	F-F'	3,565	F-F'	3,958
A-F <sub>β1</sub>	2,364	B-F <sub>β1</sub>	2,361	B-F <sub>β1</sub>	2,357	C-F <sub>β1</sub>	2,425	A-F <sub>β1</sub>	2,739
A-F <sub>β2</sub>	2,972	B-F <sub>β2</sub>	2,994	B-F <sub>β2</sub>	2,957	C-F <sub>β2</sub>	2,378	A-F <sub>β2</sub>	2,338
A-F' <sub>β1</sub>	2,310	B-F' <sub>β1</sub>	2,296	B-F' <sub>β1</sub>	2,303	C-L <sub>β1</sub>	6,176	A-F' <sub>β1</sub>	2,339
A-F' <sub>β2</sub>	2,473	B-F' <sub>β2</sub>	2,554	B-F' <sub>β2</sub>	2,450	C-L <sub>β2</sub>	6,159	A-F' <sub>β2</sub>	2,778
A-C*	4,963	B-C*	4,862	B-C*	4,936	D-L <sub>β1</sub>	2,398	A-C*	5,053
A-C*'	5,204	B-C*'	5,144	B-C*'	5,186	D-L <sub>β2</sub>	2,380	A-C*'	5,064
C-F <sub>β1</sub>	2,976	C-F <sub>β1</sub>	2,968	C-F <sub>β1</sub>	2,991	D-C*	5,629	C-F <sub>β1</sub>	2,694
C-F <sub>β2</sub>	2,321	C-F <sub>β2</sub>	2,319	C-F <sub>β2</sub>	2,322	D-C*'	5,622	C-F <sub>β2</sub>	3,350
C-L <sub>β1</sub>	6,178	C-L <sub>β1</sub>	6,257	C-L <sub>β1</sub>	6,204	E-F' <sub>β1</sub>	2,409	C-L <sub>β1</sub>	6,445
C-L <sub>β2</sub>	5,928	C-L <sub>β2</sub>	6,000	C-L <sub>β2</sub>	5,946	E-F' <sub>β2</sub>	2,389	C-L <sub>β2</sub>	6,671
D-L <sub>β1</sub>	2,309	D-L <sub>β1</sub>	2,384	D-L <sub>β1</sub>	2,315	E-L' <sub>β1</sub>	6,160	D-L <sub>β1</sub>	2,655
D-L <sub>β2</sub>	2,649	D-L <sub>β2</sub>	2,427	D-L <sub>β2</sub>	2,654	E-L' <sub>β2</sub>	6,157	D-L <sub>β2</sub>	2,352
D-C*	5,495	D-C*	5,447	D-C*	5,502	F-L <sub>β1</sub>	2,315	D-C*	6,001
D-C*'	5,768	D-C*'	5,563	D-C*'	5,65	F-L <sub>β2</sub>	2,577	D-C*'	5,679
F-L' <sub>β1</sub>	2,426	E-F' <sub>β1</sub>	6,523	F-L' <sub>β1</sub>	2,440	F-C*	5,614	E-F' <sub>β1</sub>	3,434
F-L' <sub>β2</sub>	2,355	E-F' <sub>β2</sub>	6,618	F-L' <sub>β2</sub>	2,358	F-C*'	5,730	E-F' <sub>β2</sub>	2,775
F-C*	5,814	E-L <sub>β1</sub>	2,379	F-C*	5,837			E-L <sub>β1</sub>	6,855
F-C*'	5,668	E-L <sub>β2</sub>	2,413	F-C*'	5,694			E-L <sub>β2</sub>	6,623
								F-L <sub>β1</sub>	2,438
								F-L <sub>β2</sub>	2,433
								F-C*	5,664
								F-C*'	5,853

## A.3 Cargas NPA

Nessa sessão estão contidas as cargas atômicas NPA para os sistemas estudados **1a-5**, tendo o rótulo dos átomos de acordo com a Figura 77.

Tabela 15 – Cargas atômicas obtidas pela Análise de População Natural (NPA) para os sistemas  $[\text{januseno}\cdots\text{Ag}]^+$ . Valores in a.u.

Fragment	1a	1b	1c	1d
Janusene	0,168	0,169	0,112	0,163
Ag <sup>+</sup>	0,832	0,831	0,888	0,837

Tabela 16 – Cargas atômicas obtidas pela Análise de População Natural (NPA) para os sistemas  $[\text{januseno}\cdots\text{Ag}_2]^{2+}$ . Valores in a.u.

2a		2b		2c		2d		2e	
Janusene	0,326	Janusene	0,291	Janusene	0,287	Janusene	0,216	Janusene	0,288
A	0,837	A	0,847	A	0,849	B	0,854	B	0,848
B	0,837	C	0,862	D	0,864	C	0,930	D	0,864
2f		2g		2h		2i			
Janusene	0,341	Janusene	0,198	Janusene	0,282	Janusene	0,351		
C	0,804	C	0,880	C	0,867	D	0,825		
D	0,855	E	0,922	F	0,851	F	0,824		

Tabela 17 – Cargas atômicas obtidas pela Análise de População Natural (NPA) para os sistemas  $[\text{januseno}\cdots\text{Ag}_3]^{3+}$ . Valores in a.u.

3a		3b		3c		3d		3e		3f	
Janusene	0,794	Janusene	0,784	Janusene	0,346	Janusene	0,356	Janusene	0,364	Janusene	0,383
A	0,648	A	0,660	A	0,871	A	0,865	A	0,865	A	0,866
B	0,667	B	0,666	C	0,888	C	0,890	C	0,890	D	0,875
C	0,891	D	0,890	D	0,895	E	0,889	F	0,881	F	0,876
3g		3h		3i		3j		3k		3l	
Janusene	0,342	Janusene	0,355	Janusene	0,365	Janusene	0,382	Janusene	0,324	Janusene	0,402
B	0,871	B	0,865	B	0,864	B	0,866	C	0,891	C	0,857
C	0,889	C	0,890	C	0,890	D	0,876	D	0,891	D	0,879
D	0,898	E	0,890	F	0,881	F	0,876	E	0,894	F	0,862

Tabela 18 – Cargas atômicas obtidas pela Análise de População Natural (NPA) para os sistemas  $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_4]^{4+}$  e para o sistema  $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_5]^{5+}$ . Valores in a.u.

	4a		4b		4c		4d		4e
Janusene	0,525	Janusene	0,653	Janusene	0,660	Janusene	0,664	Janusene	0,363
A	0,787	A	0,677	A	0,671	A	0,673	A	0,887
B	0,828	B	0,842	B	0,845	B	0,850	C	0,924
C	0,931	C	0,914	C	0,913	D	0,907	D	0,914
D	0,929	E	0,914	F	0,911	F	0,906	E	0,912
	4f		4g		4h		4i		5
Janusene	0,386	Janusene	0,364	Janusene	0,388	Janusene	0,380	Janusene	0,355
A	0,888	B	0,888	B	0,888	C	0,912	A	0,891
C	0,922	C	0,922	C	0,922	D	0,901	C	0,954
D	0,904	D	0,914	D	0,903	E	0,912	D	0,920
F	0,900	E	0,912	F	0,899	F	0,895	E	0,956
								F	0,924

#### A.4 Análise de Potencial Eletrostático Molecular (MEP)

Nessa sessão estão contidas as isosuperfícies MEP para os sistemas estudados **1a-5**.

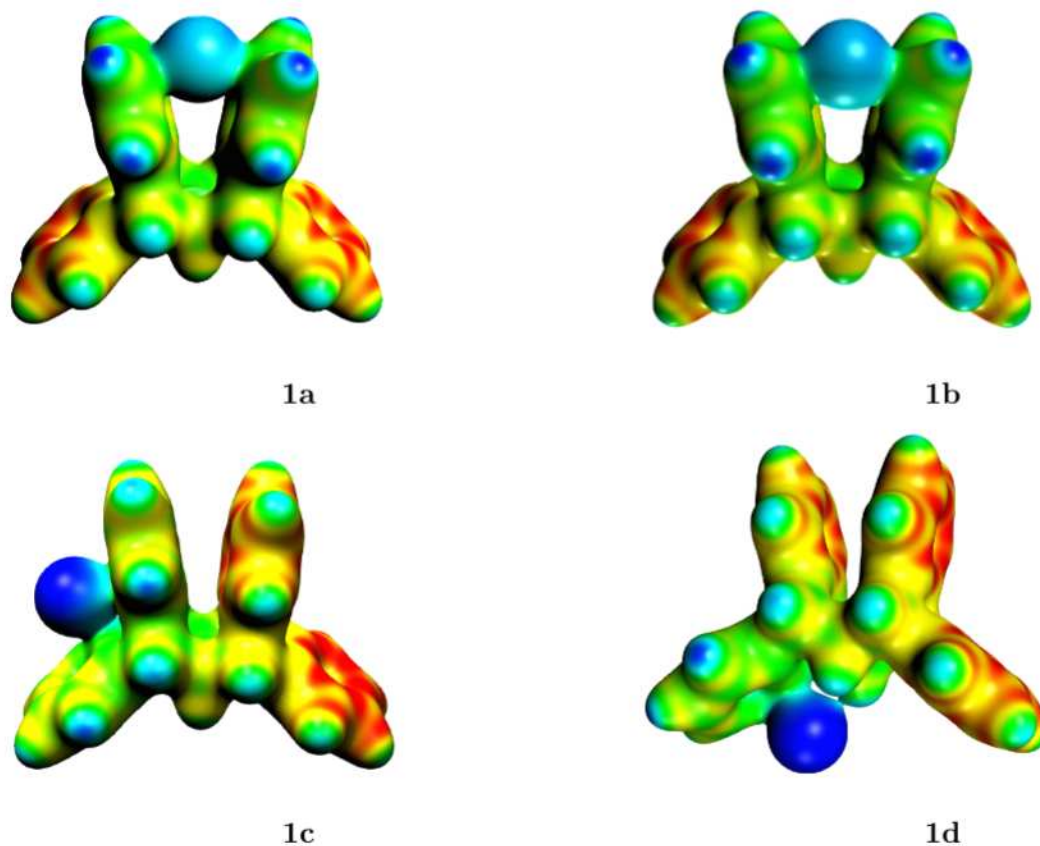


Figura 78 – Isosuperfícies MEP para os sistemas  $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}]^+$  com corte de 0.03. Escala de cores: 0.140 (vermelho) - 0.360 (azul). Em todos os casos unidades arbitrárias (u.a.) são utilizadas.

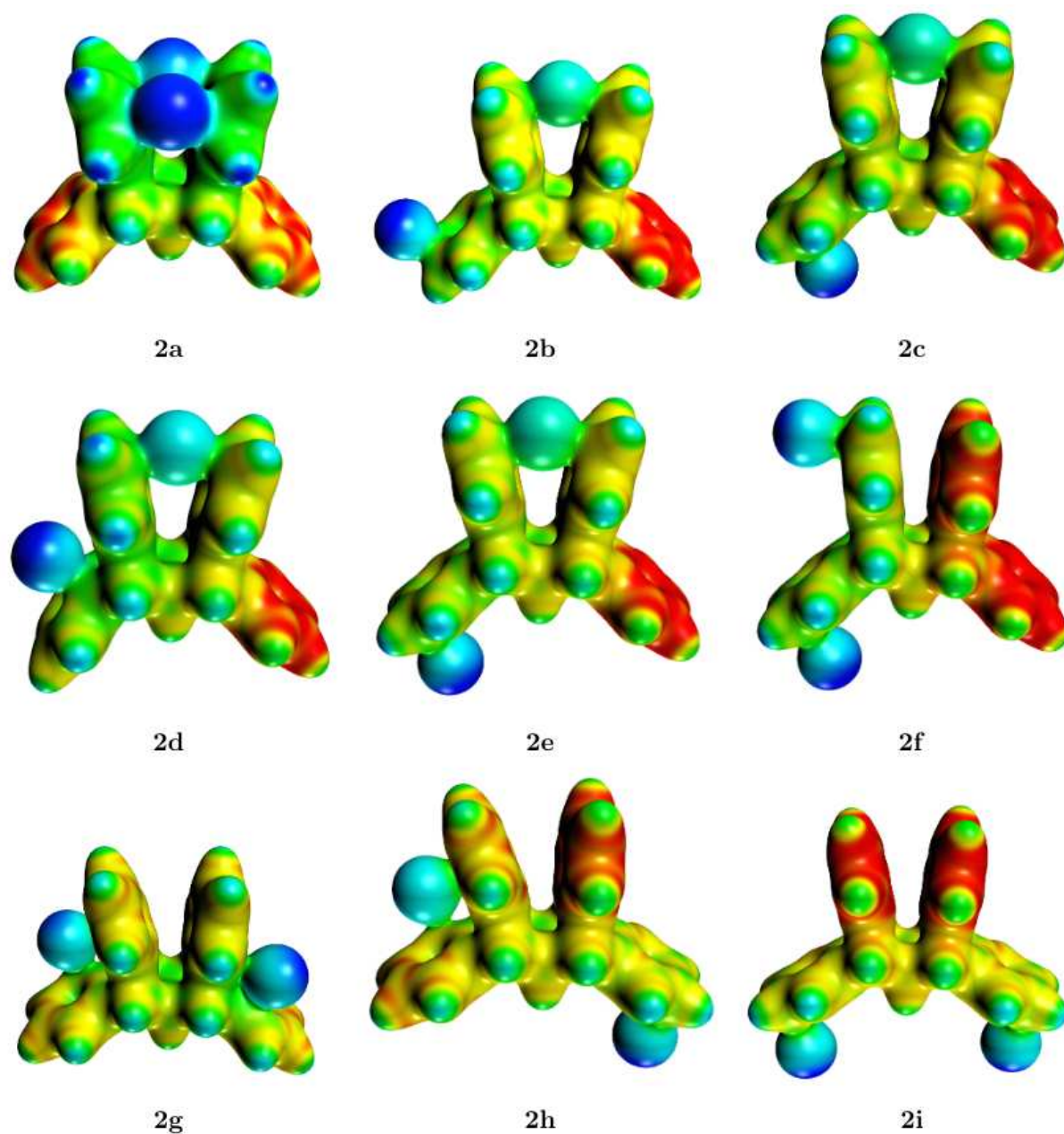


Figura 79 – Isosuperfícies MEP para os sistemas  $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_2]^{2+}$  com corte de 0.03. Escala de cores: 0.240 (vermelho) - 0.490 (azul). Em todos os casos unidades arbitrárias (u.a.) são utilizadas.

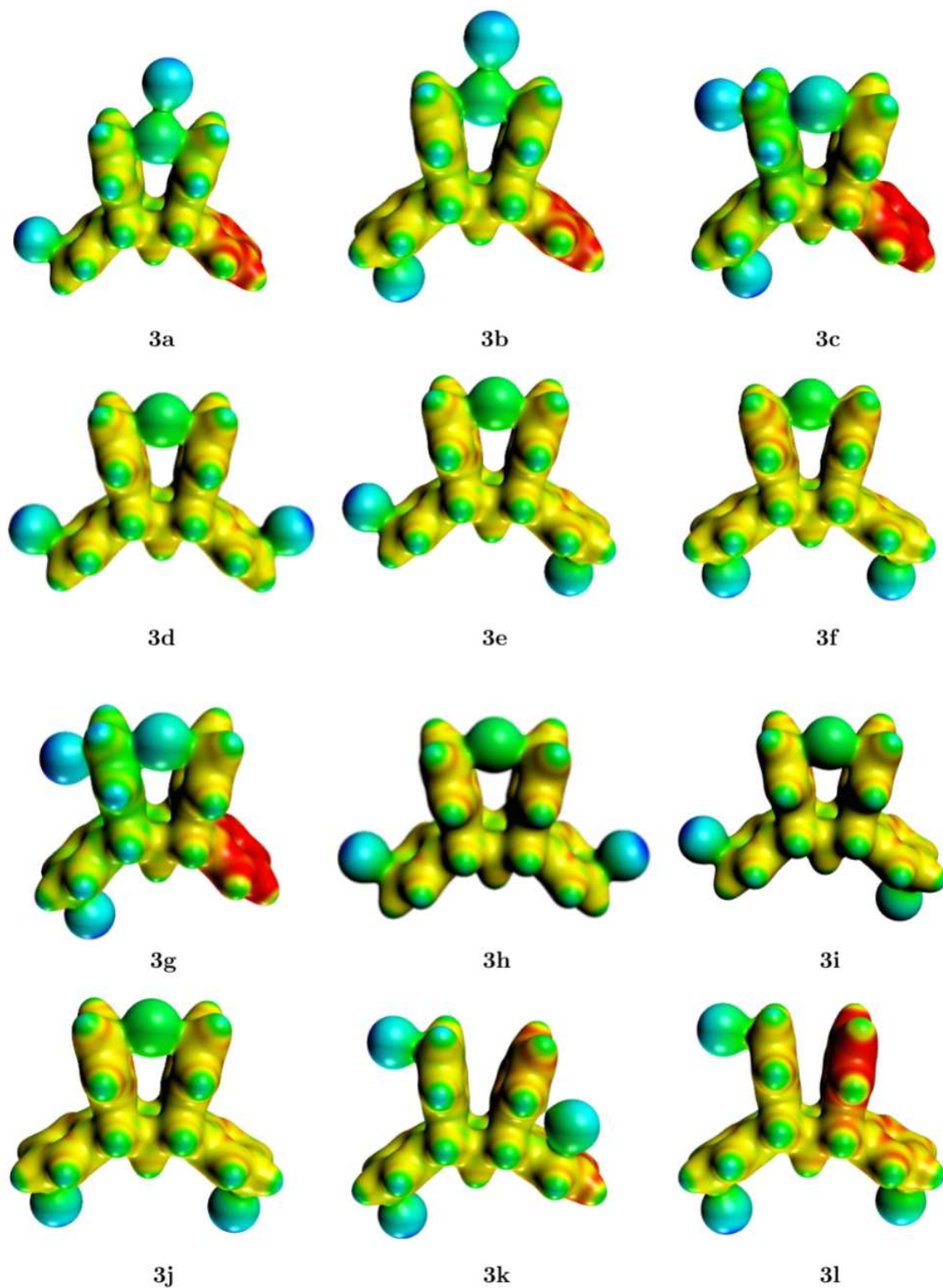


Figura 80 – Isosuperfícies MEP para os sistemas [januseno... $Ag_3$ ] $^{3+}$  com corte de 0.03. Escala de cores: 0.330 (vermelho) - 0.610 (azul). Em todos os casos unidades arbitrárias (u.a.) são utilizadas.

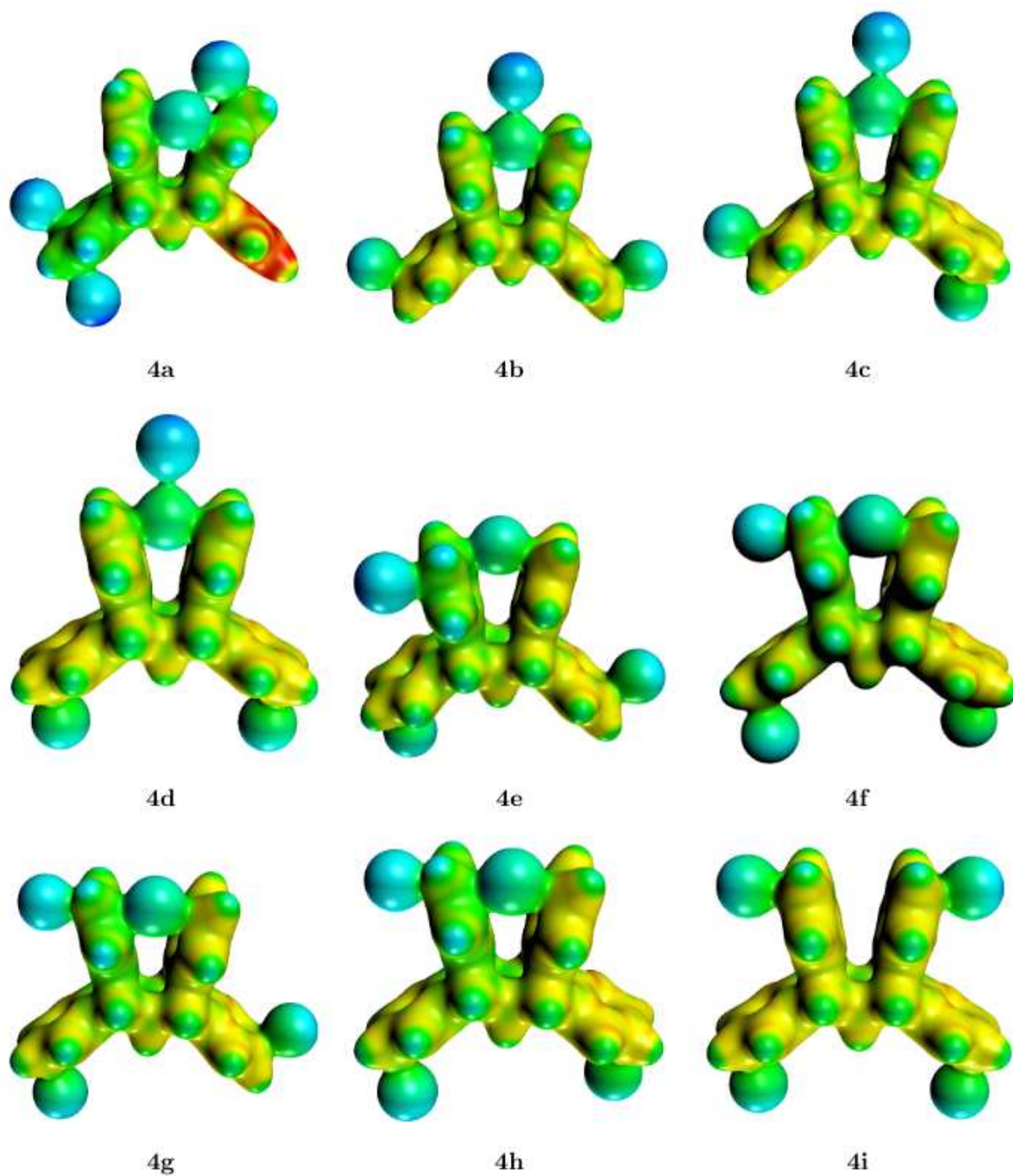
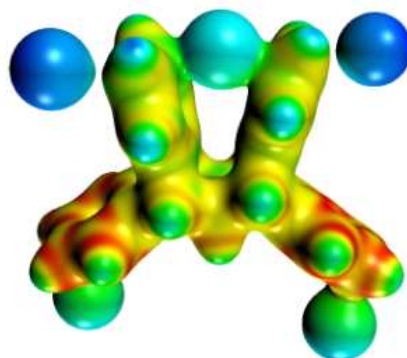


Figura 81 – Isosuperfícies MEP para os sistemas  $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_4]^{4+}$  com corte de 0.03. Escala de cores: 0.390 (vermelho) - 0.710 (azul). Em todos os casos unidades arbitrárias (u.a.) são utilizadas.



5

Figura 82 – Isosuperfícies MEP para o sistema [Januseno...Ag<sub>5</sub>]<sup>5+</sup> com corte de 0.03. Escala de cores: 0.510 (vermelho) - 0.750 (azul). Em todos os casos unidades arbitrárias (u.a.) são utilizadas.

## A.5 QTAIM

Nessa sessão estão contidas as características dos BCPs e ilustrações da análise QTAIM para os sistemas estudados **1a-5**, tendo o rótulo dos átomos de acordo com a Figura 77.

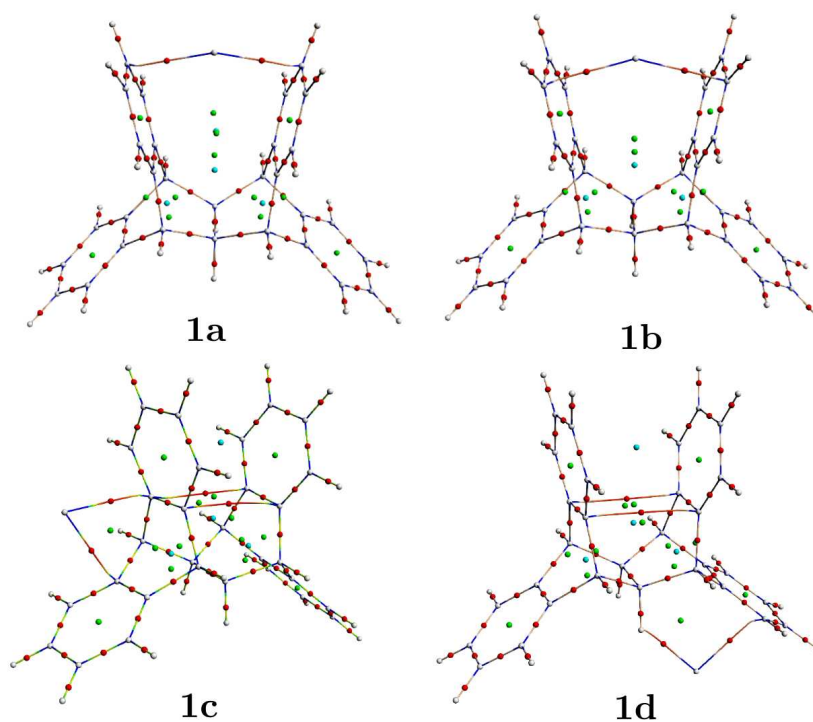
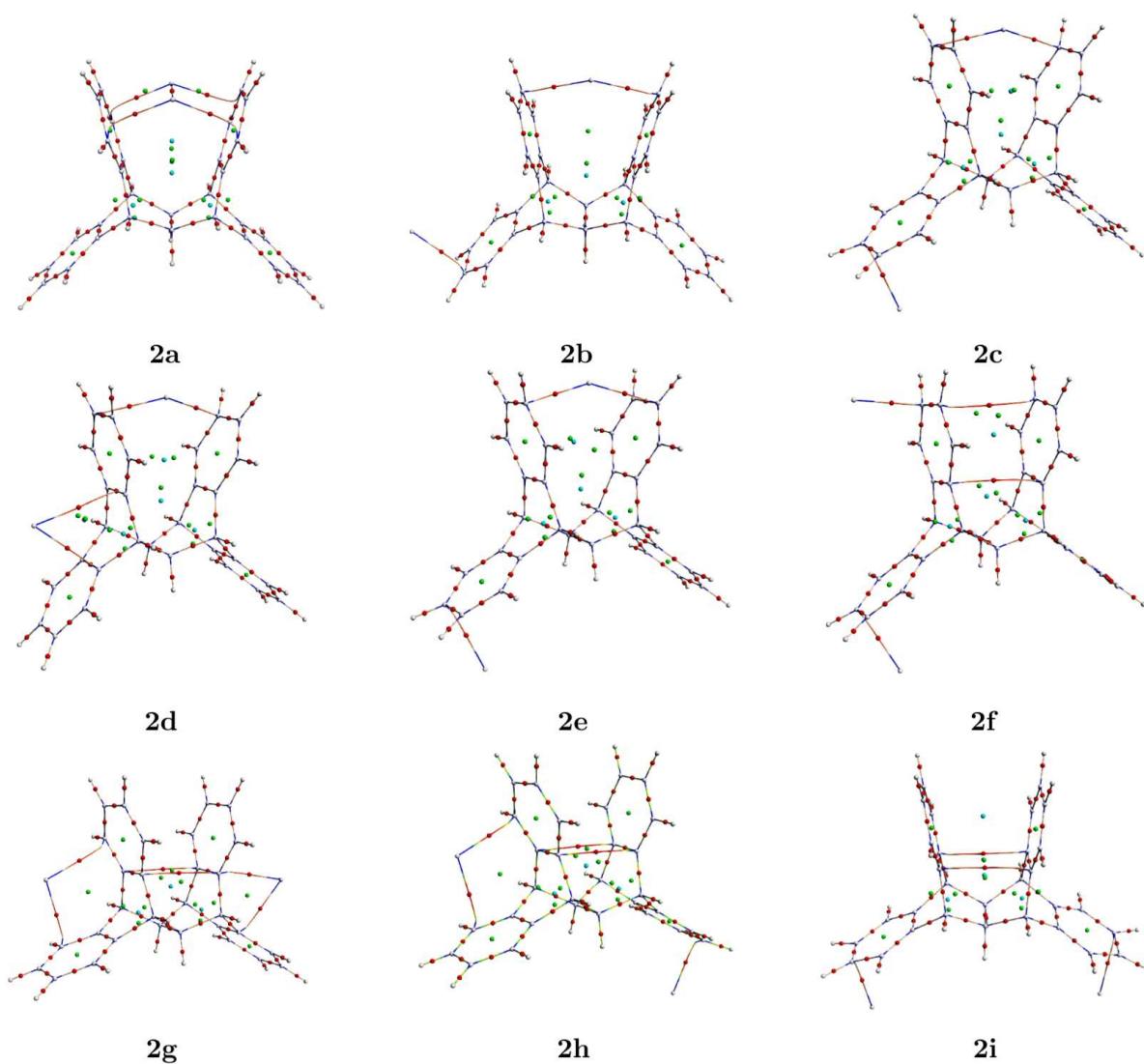


Figura 83 – Topologia QTAIM para os sistemas [Januseno...Ag]<sup>+</sup> contendo BCPs (esferas vermelhas), RCPs (esferas verdes), CCPs (esferas azuis) e NCPs (esferas brancas).



Tabela 19 – Densidade eletrônica ( $\rho_b$ ), Laplaciano da  $\rho_b$  ( $\nabla^2\rho_b$ ) e o parâmetro  $-G_b/V_b$  nos BCPs para os sistemas [janusene...Ag]<sup>+</sup>.

<b>1a</b>				<b>1b</b>			
BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$	BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$
A...F <sub><math>\beta</math>2</sub>	0,060	0,52	0,790	B...F <sub><math>\beta</math>1</sub>	0,062	0,150	0,772
A...F' <sub><math>\beta</math>2</sub>	0,063	0,146	0,761	B...F' <sub><math>\beta</math>1</sub>	0,064	0,144	0,754
<b>1c</b>				<b>1d</b>			
BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$	BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$
C...F <sub><i>ipso</i>2</sub>	0,045	0,114	0,831	D...L <sub><math>\alpha</math>2</sub>	0,058	0,144	0,792
C...L <sub><i>ipso</i>2</sub>	0,043	0,108	0,846	D...H <sub><i>C*</i>'</sub>	0,030	0,080	0,920
F <sub><i>ipso</i>1</sub> ...F' <sub><i>ipso</i>1</sub>	0,012	0,037	1,195	F <sub><i>ipso</i>1</sub> ...F' <sub><i>ipso</i>1</sub>	0,010	0,034	1,245
F <sub><i>ipso</i>2</sub> ...F' <sub><i>ipso</i>2</sub>	0,012	0,035	1,199	F <sub><i>ipso</i>2</sub> ...F' <sub><i>ipso</i>2</sub>	0,010	0,034	1,242

Figura 84 – Topologia QTAIM para os sistemas [januseno...Ag<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> contendo BCPs (esferas vermelhas), RCPs (esferas verdes), CCPs (esferas azuis) e NCPs (esferas brancas).



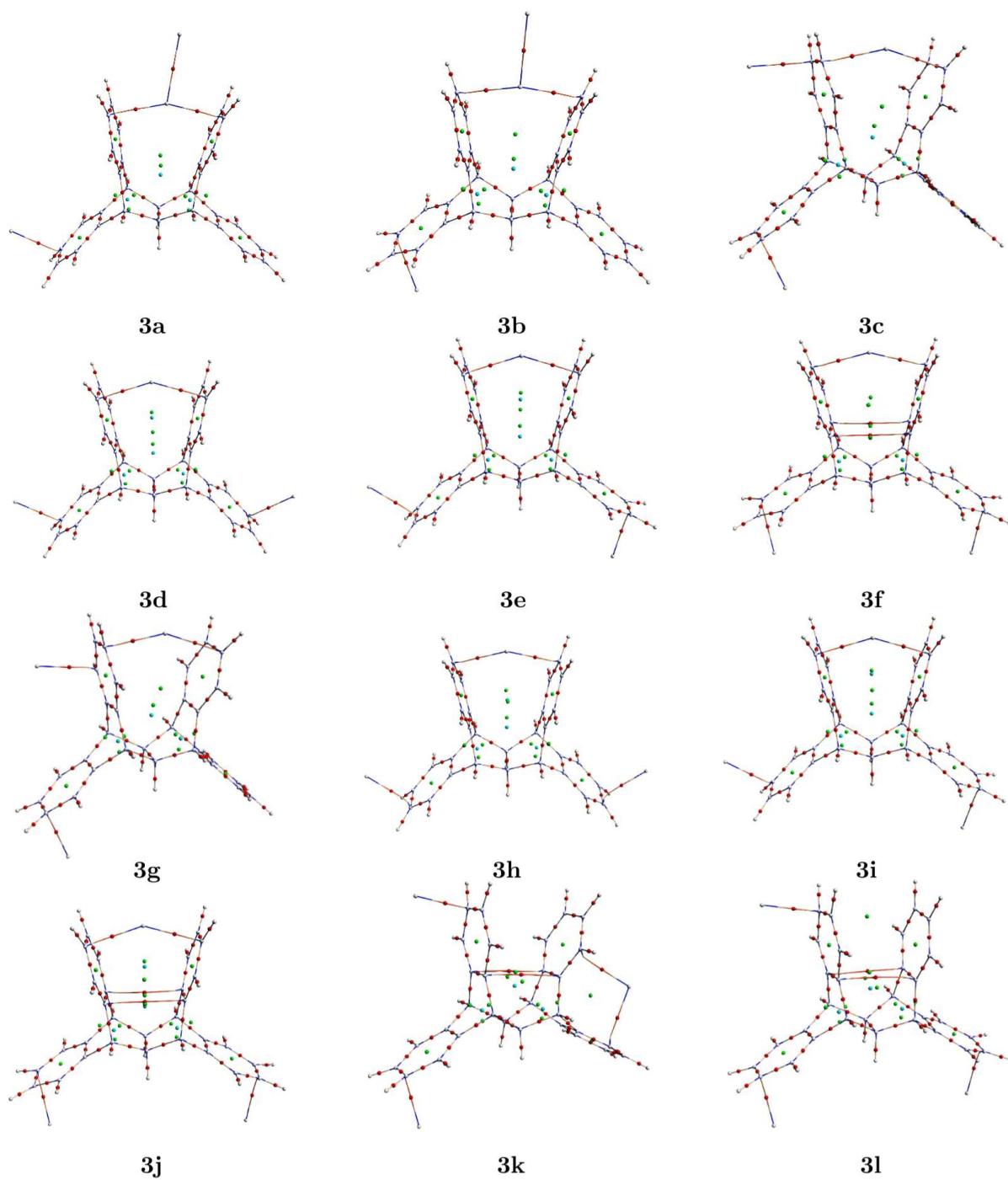


Figura 85 – Topologia QTAIM para os sistemas  $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_3]^{3+}$  contendo BCPs (esferas vermelhas), RCPs (esferas verdes), CCPs (esferas azuis) e NCPs (esferas brancas).

Tabela 21 – Densidade eletrônica ( $\rho_b$ ), Laplaciano da  $\rho_b$  ( $\nabla^2\rho_b$ ) e o parâmetro  $-G_b/V_b$  nos BCPs para os sistemas [janusene...Ag<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>.

<b>3a</b>				<b>3b</b>				<b>3c</b>			
BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$	BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$	BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$
A...B	0.041	0.094	0.830	A...B	0.040	0.093	0.830	A...F <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.057	0.135	0.781
A...F <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.060	0.140	0.772	A...F <sub><math>\beta</math>2</sub>	0.063	0.133	0.744	A...F' <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.064	0.152	0.769
A...F' <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.065	0.136	0.736	A...F' <sub><math>\beta</math>2</sub>	0.061	0.140	0.762	C...F <sub><math>\beta</math>2</sub>	0.062	0.131	0.747
C...L <sub><math>\beta</math>2</sub>	0.057	0.155	0.815	D...L <sub><math>\beta</math>2</sub>	0.057	0.156	0.816	D...L <sub><math>\beta</math>2</sub>	0.059	0.144	0.783
<b>3d</b>				<b>3e</b>				<b>3f</b>			
BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$	BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$	BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$
A...F <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.061	0.141	0.768	A...F <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.058	0.144	0.788	A...F <sub><math>\beta</math>2</sub>	0.061	0.139	0.764
A...F' <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.061	0.144	0.774	A...F' <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.060	0.140	0.769	A...F' <sub><math>\beta</math>2</sub>	0.059	0.146	0.787
C...L <sub><math>\beta</math>2</sub>	0.059	0.150	0.796	C...L <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.057	0.158	0.821	D...L <sub><math>\beta</math>2</sub>	0.058	0.159	0.815
E...L' <sub><math>\beta</math>2</sub>	0.059	0.149	0.793	F...L' <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.058	0.158	0.813	F...L' <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.058	0.157	0.808
<b>3g</b>				<b>3h</b>				<b>3i</b>			
BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$	BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$	BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$
A...F <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.060	0.138	0.770	B...F <sub><math>\beta</math>2</sub>	0.060	0.144	0.777	B...F <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.060	0.140	0.770
A...F' <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.062	0.153	0.778	B...F' <sub><math>\beta</math>2</sub>	0.060	0.142	0.773	B...F' <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.061	0.140	0.766
C...F <sub><math>\alpha</math>2</sub>	0.059	0.136	0.770	C...L <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.058	0.152	0.802	C...L <sub><math>\beta</math>2</sub>	0.058	0.151	0.805
D...L <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.057	0.145	0.796	E...L' <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.058	0.158	0.816	F...L' <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.059	0.150	0.791
<b>3j</b>				<b>3k</b>				<b>3l</b>			
BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$	BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$	BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$
B...F <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.059	0.144	0.783	C...F <sub><math>\beta</math>2</sub>	0.060	0.142	0.778	C...F <sub><math>\beta</math>2</sub>	0.065	0.137	0.738
B...F' <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.061	0.140	0.766	D...L <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.057	0.153	0.810	D...L <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.058	0.153	0.805
D...L <sub><math>\beta</math>2</sub>	0.059	0.153	0.799	E...F' <sub><math>\alpha</math>1</sub>	0.030	0.076	0.917	F...L' <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.060	0.159	0.802
F...L' <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.059	0.157	0.806	E...L' <sub><math>\alpha</math>1</sub>	0.046	0.112	0.824	F <sub><i>ipso1</i></sub> ...F' <sub><i>ipso1</i></sub>	0.012	0.038	1.187
				F <sub><i>ipso1</i></sub> ...F' <sub><i>ipso1</i></sub>	0.010	0.033	1.247	F <sub><i>ipso2</i></sub> ...F' <sub><i>ipso2</i></sub>	0.012	0.037	1.204
				F <sub><i>ipso2</i></sub> ...F' <sub><i>ipso2</i></sub>	0.010	0.034	1.243				

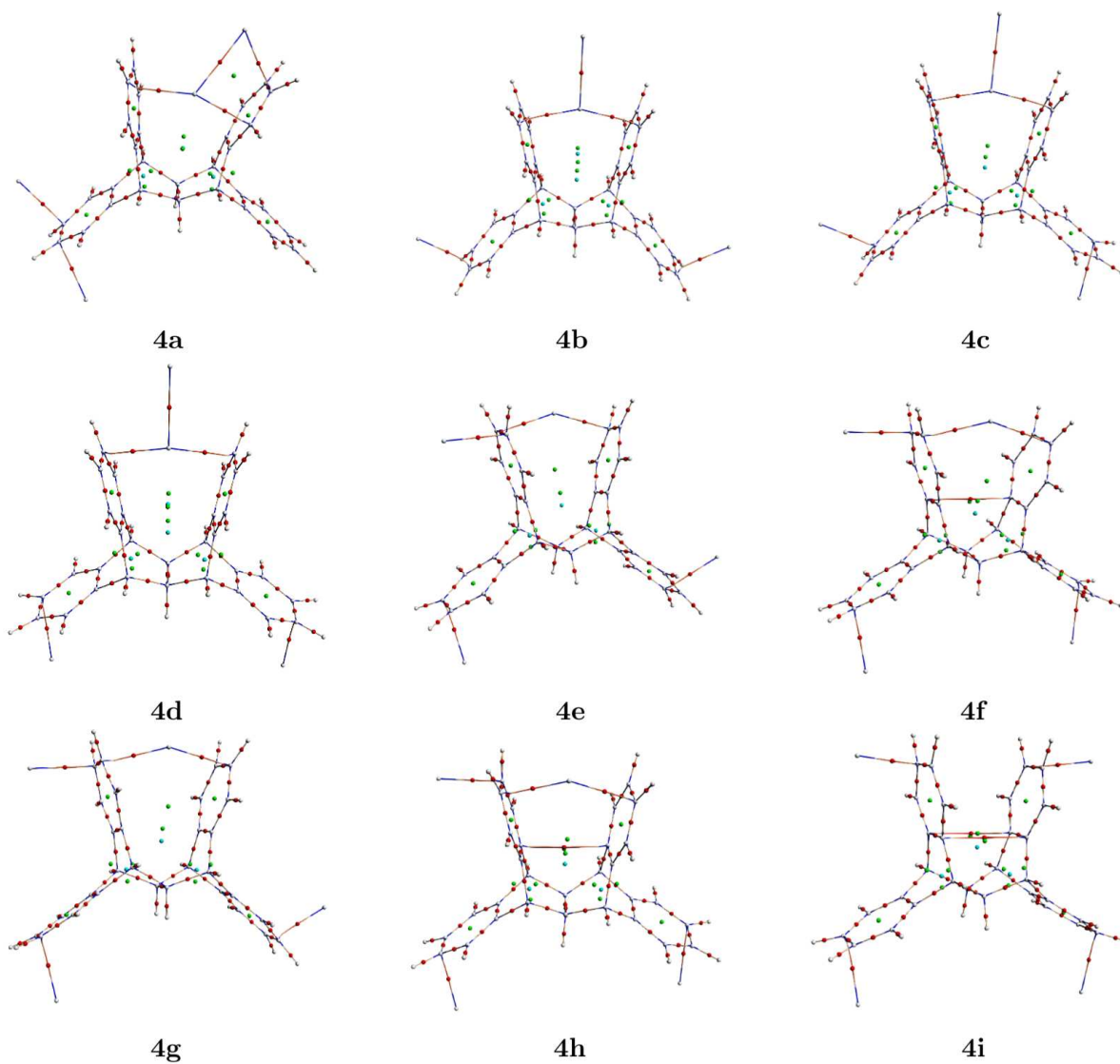


Figura 86 – Topologia QTAIM para os sistemas  $[\text{januseno} \cdots \text{Ag}_4]^{4+}$  contendo BCPs (esferas vermelhas), RCPs (esferas verdes), CCPs (esferas azuis) e NCPs (esferas brancas).

Tabela 22 – Densidade eletrônica ( $\rho_b$ ), Laplaciano da  $\rho_b$  ( $\nabla^2\rho_b$ ) e o parâmetro  $-G_b/V_b$  nos BCPs para os sistemas [januseno $\cdots$ Ag<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>.

4a				4b				4c			
BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$	BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$	BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$
A $\cdots$ B	0.031	0.075	0.892	A $\cdots$ B	0.034	0.078	0.854	A $\cdots$ B	0.034	0.077	0.856
A $\cdots$ F $'_{\beta 1}$	0.059	0.148	0.787	A $\cdots$ F $'_{\beta 1}$	0.060	0.145	0.782	A $\cdots$ F $'_{\beta 1}$	0.064	0.134	0.743
A $\cdots$ F $'_{\alpha 1}$	0.069	0.142	0.728	A $\cdots$ F $'_{\beta 1}$	0.061	0.144	0.772	A $\cdots$ F $'_{\beta 1}$	0.059	0.146	0.785
B $\cdots$ F $'_{\beta 1}$	0.058	0.119	0.746	C $\cdots$ L $'_{\beta 1}$	0.054	0.146	0.821	C $\cdots$ L $'_{\beta 2}$	0.056	0.139	0.800
C $\cdots$ L $'_{\beta 2}$	0.054	0.119	0.778	E $\cdots$ L $'_{\beta 1}$	0.055	0.142	0.810	F $\cdots$ L $'_{\beta 2}$	0.056	0.142	0.804
D $\cdots$ L $'_{\beta 1}$	0.054	0.120	0.775								
4d				4e				4f			
BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$	BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$	BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$
A $\cdots$ B	0.034	0.076	0.857	A $\cdots$ F $'_{\beta 2}$	0.054	0.130	0.795	A $\cdots$ F $'_{\beta 1}$	0.054	0.129	0.795
A $\cdots$ F $'_{\beta 2}$	0.060	0.142	0.771	A $\cdots$ F $'_{\beta 2}$	0.062	0.145	0.769	A $\cdots$ F $'_{\beta 1}$	0.061	0.146	0.773
A $\cdots$ F $'_{\beta 2}$	0.060	0.144	0.774	C $\cdots$ F $'_{\beta 1}$	0.058	0.127	0.758	C $\cdots$ F $'_{\beta 2}$	0.059	0.127	0.757
D $\cdots$ L $'_{\beta 2}$	0.055	0.148	0.818	D $\cdots$ L $'_{\beta 2}$	0.054	0.142	0.816	D $\cdots$ L $'_{\beta 1}$	0.060	0.133	0.758
F $\cdots$ L $'_{\beta 2}$	0.055	0.143	0.810	E $\cdots$ L $'_{\beta 2}$	0.055	0.144	0.812	F $\cdots$ L $'_{\beta 2}$	0.057	0.144	0.799
4g				4h				4i			
BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$	BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$	BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$
B $\cdots$ F $'_{\beta 1}$	0.054	0.134	0.798	B $\cdots$ F $'_{\beta 1}$	0.054	0.131	0.792	C $\cdots$ F $'_{\beta 2}$	0.055	0.143	0.812
B $\cdots$ F $'_{\beta 1}$	0.062	0.143	0.762	B $\cdots$ F $'_{\beta 1}$	0.062	0.145	0.768	D $\cdots$ L $'_{\beta 2}$	0.055	0.149	0.818
C $\cdots$ F $'_{\beta 2}$	0.059	0.127	0.757	C $\cdots$ F $'_{\beta 2}$	0.058	0.127	0.758	E $\cdots$ F $'_{\beta 2}$	0.054	0.146	0.821
D $\cdots$ L $'_{\beta 1}$	0.054	0.142	0.817	D $\cdots$ L $'_{\beta 1}$	0.060	0.131	0.760	F $\cdots$ L $'_{\beta 1}$	0.060	0.135	0.764
E $\cdots$ L $'_{\beta 1}$	0.055	0.146	0.815	F $\cdots$ L $'_{\beta 2}$	0.056	0.142	0.799				

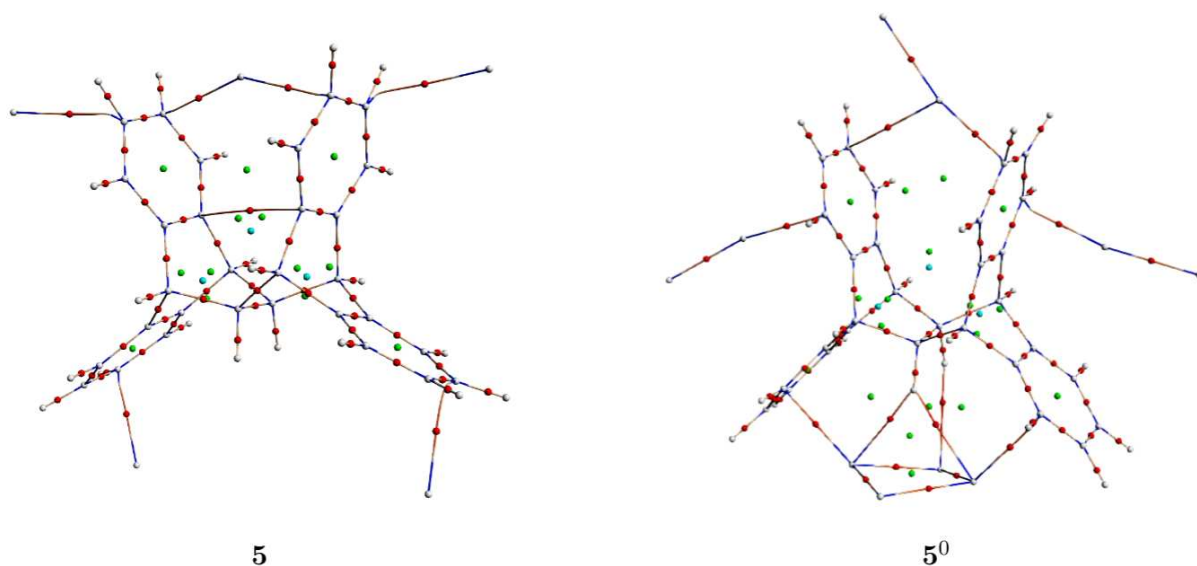
Figura 87 – Topologia QTAIM para os sistemas [januseno $\cdots$ Ag<sub>5</sub>]<sup>5+</sup> e [januseno $\cdots$ AgCl<sub>5</sub>]<sup>5+</sup> contendo BCPs (esferas vermelhas), RCPs (esferas verdes), CCPs (esferas azuis) e NCPs (esferas brancas).

Tabela 23 – Densidade eletrônica ( $\rho_b$ ), Laplaciano da  $\rho_b$  ( $\nabla^2\rho_b$ ) e o parâmetro  $-G_b/V_b$  nos BCPs para os sistemas [janusene...Ag<sub>5</sub>]<sup>5+</sup> e [januseno...AgCl<sub>5</sub>].

<b>5</b>				<b>5<sup>0</sup></b>			
BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$	BCP	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$-G_b/V_b$
A...F <sub><math>\beta</math>2</sub>	0.056	0.131	0.782	A...F <sub><math>\beta</math>2</sub>	0.018	0.050	1.057
A...F <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.056	0.130	0.780	A...F <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.062	0.173	0.810
C...F <sub><math>\beta</math>1</sub>	0.028	0.073	0.930	A...Cl <sub>1</sub>	0.085	0.253	0.776
D...L <sub><math>\beta</math>2</sub>	0.055	0.127	0.782	C...F <sub><math>\alpha</math>1</sub>	0.059	0.153	0.796
E...F <sub><math>\beta</math>2</sub>	0.025	0.067	0.971	C...Cl <sub>2</sub>	0.089	0.263	0.766
F...L <sub><math>\beta</math>2</sub>	0.050	0.140	0.846	D...L <sub><math>\alpha</math>1</sub>	0.045	0.119	0.850
F <sub>ipso2</sub> ...F <sub>ipso1</sub>	0.008	0.025	1.309	D...Cl <sub>3</sub>	0.052	0.164	0.871
				D...Cl <sub>5</sub>	0.054	0.173	0.863
				D...H <sub>C*</sub>	0.014	0.041	1.116
				E...F <sub><math>\alpha</math>2</sub>	0.059	0.166	0.817
				E...Cl <sub>4</sub>	0.090	0.265	0.780
				F...L <sub><math>\alpha</math>1</sub>	0.039	0.109	0.884
				F...Cl <sub>3</sub>	0.056	0.176	0.858
				F...Cl <sub>5</sub>	0.056	0.177	0.859
				F...H <sub>C*</sub>	0.015	0.041	1.107
				Cl <sub>5</sub> ...H <sub>C*'</sub>	0.012	0.034	1.171





# APÊNDICE B – Licenças de Reprodução de Imagem

O presente apêndice contém as licenças de reprodução, para as imagens não produzidas pelo discente, utilizadas nessa dissertação.

## 1. Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry

**Billing Status:**  
Open

Order License ID	1162593-1	Type of use	Republish in a thesis/dissert...
Order detail status	Completed	Publisher	John Wiley
ISBN-13	9780470858660	Portion	Image/photo/illustration
			<b>0.00 USD</b>
			Republishing Permission
			<a href="#">Publisher Terms and Conditions</a>

[Hide Details](#)

### LICENSED CONTENT

Publication Title	Core concepts in supramole...	Country	United Kingdom of Great Bri...
Author/Editor	Steed, Jonathan W., Turner, ...	Rightholder	John Wiley & Sons - Books
Date	01/01/2007	Publication Type	Book
Language	English		

### REQUEST DETAILS

Portion Type	Image/photo/illustration	Enter territories/countries	Brazil
Number of images / photos / illustrations	1	Translation	Other translation needs
Format (select all that apply)	Print,Electronic	Enter languages	Portuguese
Who will republish the content?	Academic institution	Copies for the disabled?	No
Duration of Use	Life of current edition	Minor editing privileges?	Yes
Lifetime Unit Quantity	Up to 499	Incidental promotional use?	No
Rights Requested	Main product	Currency	USD
Distribution	Other territories and/or cou...		

### NEW WORK DETAILS

Title	Explorando as Potencialidad...	Institution name	Universidade Federal de San...
Instructor name	Prof. Dr. Giovanni Finoto Ca...	Expected presentation date	2021-12-17

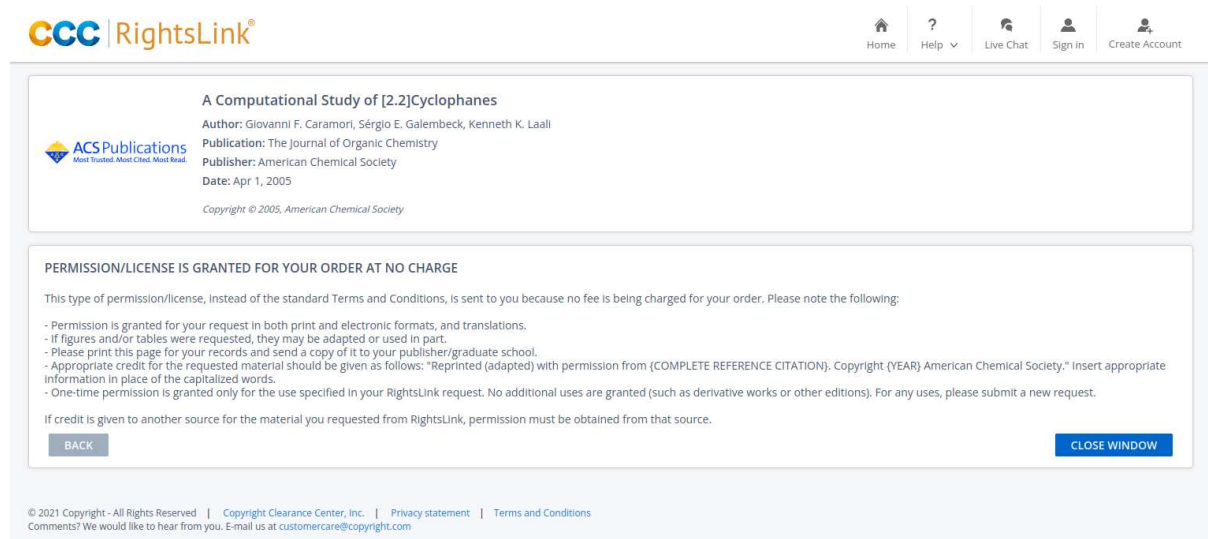
### ADDITIONAL DETAILS

The requesting person / organization to appear on the license	Matheus Cachoeira Colaço
---	--------------------------

### REUSE CONTENT DETAILS

Title, description or numeric reference of the portion(s)	Figure 1.1	Title of the article/chapter the portion is from	Introduction
Editor of portion(s)	N/A	Author of portion(s)	Steed, Jonathan W.; Turner, ...
Volume of serial or monograph	N/A	Publication date of portion	2007-01-01
Page or page range of portion	2		

Figura 88 – Licença de reprodução da Figura 3



The screenshot shows a web interface for a RightsLink license. At the top left is the CCC RightsLink logo. At the top right are navigation links: Home, Help, Live Chat, Sign In, and Create Account. The main content area is divided into two sections. The first section, titled "A Computational Study of [2.2]Cyclophanes", lists the author (Giovanni F. Caramori, Sérgio E. Galembeck, Kenneth K. Laali), publication (The Journal of Organic Chemistry), publisher (American Chemical Society), and date (Apr 1, 2005). The second section, titled "PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE", contains a list of conditions for the license, such as the scope of use, citation requirements, and a note about one-time permission. At the bottom of the license section are "BACK" and "CLOSE WINDOW" buttons. The footer contains copyright information for 2021 and contact details for the Copyright Clearance Center.

CCC RightsLink®

Home Help Live Chat Sign In Create Account

**A Computational Study of [2.2]Cyclophanes**  
Author: Giovanni F. Caramori, Sérgio E. Galembeck, Kenneth K. Laali  
Publication: The Journal of Organic Chemistry  
Publisher: American Chemical Society  
Date: Apr 1, 2005  
Copyright © 2005, American Chemical Society

**PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE**

This type of permission/license, instead of the standard Terms and 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 RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

BACK CLOSE WINDOW

© 2021 Copyright - All Rights Reserved | Copyright Clearance Center, Inc. | Privacy statement | Terms and Conditions  
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at [customer@copyright.com](mailto:customer@copyright.com)

Figura 89 – Licença de reprodução da Figura 4

## 1. Modern cyclophane chemistry

Billing Status:  
Open[Print License](#)

Order License ID	1162630-1	Type of use	Republish in a thesis/dissert...
Order detail status	Completed	Publisher	WILEY VCH PUBLISHERS INC...
ISBN-13	9783527307135	Portion	Image/photo/illustration

0.00 USD

Republishing Permission

[Publisher Terms and Conditions](#)[Hide Details](#)

## LICENSED CONTENT

Publication Title	Modern cyclophane chemistry	Country	Germany
Author/Editor	GLEITER,John Wiley & Sons.	Rightsholder	John Wiley & Sons - Books
Date	01/01/2004	Publication Type	Book
Language	English	URL	http://www.loc.gov/catdir/to...

## REQUEST DETAILS

Portion Type	Image/photo/illustration	Distribution	Worldwide
Number of images / photos / illustrations	1	Translation	Original language of publica...
Format (select all that apply)	Print,Electronic	Copies for the disabled?	No
Who will republish the content?	Academic institution	Minor editing privileges?	Yes
Duration of Use	Life of current edition	Incidental promotional use?	No
Lifetime Unit Quantity	Up to 499	Currency	USD
Rights Requested	Main product		

## NEW WORK DETAILS

Title	Explorando as Potencialidad...	Institution name	Universidade Federal de San...
Instructor name	Prof. Dr. Giovanni Finoto Ca...	Expected presentation date	2021-12-17

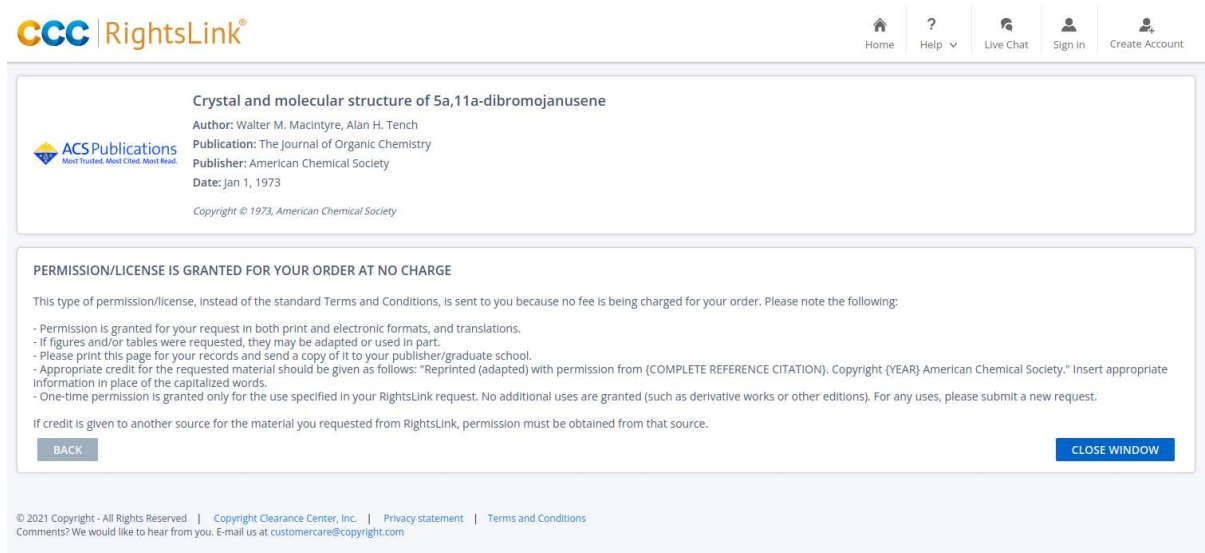
## ADDITIONAL DETAILS

The requesting person / organization to appear on the license	Matheus Cachoeira Colaço
---	--------------------------

## REUSE CONTENT DETAILS

Title, description or numeric reference of the portion(s)	Scheme 6.1	Title of the article/chapter the portion is from	Endohedral Metal Complex...
Editor of portion(s)	Rolf Gleiter, Bernhard J. Rau...	Author of portion(s)	GLEITER; John Wiley & Sons.
Volume of serial or monograph	N/A	Publication date of portion	2004-01-01
Page or page range of portion	159		

Figura 90 – Licença de reprodução da Figura 5



**CCC | RightsLink®**

Home Help Live Chat Sign In Create Account

**Crystal and molecular structure of 5a,11a-dibromojanusene**

Author: Walter M. Macintyre, Alan H. Tench  
Publication: The Journal of Organic Chemistry  
Publisher: American Chemical Society  
Date: Jan 1, 1973  
Copyright © 1973, American Chemical Society

**PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE**

This type of permission/license, instead of the standard Terms and 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 RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

[BACK](#) [CLOSE WINDOW](#)

© 2021 Copyright - All Rights Reserved | Copyright Clearance Center, Inc. | Privacy statement | Terms and Conditions  
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at [customer@copyright.com](mailto:customer@copyright.com)

Figura 91 – Licença de reprodução da Figura 7

## 1. Dalton transactions

Article: Understanding the interplay between  $\pi$ - $\pi$  and cation- $\pi$  interactions in [Janusene-Ag]<sup>+</sup> host-guest system...

**Billing Status:**  
Open

[Print License](#)

<b>Order License ID</b>	1162402-1	<b>Type of use</b>	Republish in a thesis/dissert...
<b>Order detail status</b>	Completed	<b>Publisher</b>	ROYAL SOCIETY OF CHEMIST...
<b>ISSN</b>	1477-9234	<b>Portion</b>	Image/photo/illustration

**0.00 USD**

Republication Permission

[Hide Details](#)

### LICENSED CONTENT

<b>Publication Title</b>	Dalton transactions	<b>Rightsholder</b>	Royal Society of Chemistry
<b>Article Title</b>	Understanding the interplay...	<b>Publication Type</b>	e-Journal
<b>Author/Editor</b>	Royal Society of Chemistry (...)	<b>Start Page</b>	13281
<b>Date</b>	01/01/2003	<b>End Page</b>	13292
<b>Language</b>	English	<b>Issue</b>	35
<b>Country</b>	United Kingdom of Great Bri...	<b>Volume</b>	48

### REQUEST DETAILS

<b>Portion Type</b>	Image/photo/illustration	<b>Distribution</b>	Worldwide
<b>Number of images / photos / illustrations</b>	1	<b>Translation</b>	Original language of publica...
<b>Format (select all that apply)</b>	Print,Electronic	<b>Copies for the disabled?</b>	No
<b>Who will republish the content?</b>	Not-for-profit entity	<b>Minor editing privileges?</b>	No
<b>Duration of Use</b>	Life of current edition	<b>Incidental promotional use?</b>	No
<b>Lifetime Unit Quantity</b>	Up to 499	<b>Currency</b>	USD
<b>Rights Requested</b>	Main product		

### NEW WORK DETAILS

<b>Title</b>	Explorando as Potencialidad...	<b>Institution name</b>	Universidade Federal de San...
<b>Instructor name</b>	Prof. Dr Giovanni Finoto Car...	<b>Expected presentation date</b>	2021-12-17

### ADDITIONAL DETAILS

<b>The requesting person / organization to appear on the license</b>	Matheus Cachoeira Colaço
--	--------------------------

### REUSE CONTENT DETAILS

<b>Title, description or numeric reference of the portion(s)</b>	Fig. 5	<b>Title of the article/chapter the portion is from</b>	Understanding the interplay...
<b>Editor of portion(s)</b>	Mucelini, Johnatan; Østrøm, ...	<b>Author of portion(s)</b>	Mucelini, Johnatan; Østrøm, ...
<b>Volume of serial or monograph</b>	48	<b>Issue, if republishing an article from a serial</b>	35
<b>Page or page range of portion</b>	13281-13292	<b>Publication date of portion</b>	2019-01-01

Figura 92 – Licença de reprodução da Figura 9

License Number	5191910335289	<a href="#">Printable Details</a>
License date	Nov 18, 2021	
<b>Licensed Content</b>		<b>Order Details</b>
Licensed Content Publisher	AIP Publishing	Type of Use
Licensed Content Publication	AIP Conference Proceedings	Requestor type
Licensed Content Title	Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy	Format
Licensed Content Author	John P. Perdew, Karla Schmidt	Portion
Licensed Content Date	Jul 6, 2001	Number of figures/tables
Licensed Content Volume	577	Will you be translating?
Licensed Content Issue	1	
<b>About Your Work</b>		<b>Additional Data</b>
Title	Explorando as Potencialidades da Estrutura do Januseno como Precursora de Novos Sistemas - Uma Abordagem Computacional	Order reference number
Institution name	Universidade Federal de Santa Catarina	Portions
Expected presentation date	Dec 2021	
<b>Requestor Location</b>		<b>Tax Details</b>
Requestor Location	Mr. Matheus Colaço Universidade Federal de Santa Catarina Departamento de Química Campus Trindade Florianópolis, SC 88040-900 Brazil Attn: Mr. Matheus Colaço	

Figura 93 – Licença de reprodução da Figura 10

## 1. The quantum theory of atoms in molecules : from solid state to DNA and drug design

**Billing Status:**  
Open

Order License ID	1162405-1	Type of use	Republish in a thesis/dissert...
Order detail status	Completed	Publisher	Wiley-VCH,John Wiley [distri...
ISBN-13	9783527307487	Portion	Image/photo/illustration

[Print License](#)

**0.00 USD**

[Republishing Permission](#)  
[Publisher Terms and Conditions](#)

[Hide Details](#)

### LICENSED CONTENT

Publication Title	The quantum theory of ato...	Country	Germany
Author/Editor	Matta, Chérif F.,Boyd, Russel...	Rightsholder	John Wiley & Sons - Books
Date	04/09/2007	Publication Type	Book
Language	English		

### REQUEST DETAILS

Portion Type	Image/photo/illustration	Distribution	Worldwide
Number of images / photos / illustrations	1	Translation	Original language of publica...
Format (select all that apply)	Print,Electronic	Copies for the disabled?	No
Who will republish the content?	Not-for-profit entity	Minor editing privileges?	Yes
Duration of Use	Life of current edition	Incidental promotional use?	No
Lifetime Unit Quantity	Up to 499	Currency	USD
Rights Requested	Main product		

### NEW WORK DETAILS

Title	Explorando as Potencialidad...	Institution name	Universidade Federal de San...
Instructor name	Prof. Dr. Giovanni Finoto Ca...	Expected presentation date	2021-12-17

### ADDITIONAL DETAILS

The requesting person / organization to appear on the license	Matheus Cachoeira Collaço
---	---------------------------

### REUSE CONTENT DETAILS

Title, description or numeric reference of the portion(s)	Fig 1.3	Title of the article/chapter the portion is from	An Introduction to the Quan...
Editor of portion(s)	Chérif F. Matta and Russell J...	Author of portion(s)	Matta, Chérif F.; Boyd, Russe...
Volume of serial or monograph	N/A	Publication date of portion	2007-04-09
Page or page range of portion	7		

Figura 94 – Licença de reprodução da Figura 13