

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Índice de aromaticidade baseado na densidade,
deslocalização e degenerescência (d_{3b})
para aromáticos e homoaromáticos

Tamires Ferreira da Costa

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, outubro de 2013

Tamires Ferreira da Costa

Índice de Aromaticidade Baseado na Densidade, Deslocalização e Degenerescência (D3BIA)
para Aromáticos e Homoaromáticos

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Caio Lima Firme

NATAL-RN

2013

Divisão de Serviços Técnicos
Catalogação da Publicação na Fonte. UFRN
Biblioteca Setorial do Instituto de Química

Costa, Tamires Ferreira da.

Índice de aromaticidade baseado na densidade, deslocalização e degenerescência (D3BIA) para aromáticos e homoaromáticos / Tamires Ferreira da Costa. – Natal/RN, 2013.

116 f.: il.

Orientador: Caio Lima Firme.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. QTAIM – Dissertação. 2. D3BIA – Dissertação. 3. Aromaticidade. –Dissertação. I. Firme, Caio Lima. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UFRN/BSE-IQ

CDU 54 (043)

Tamires Ferreira da Costa

APLICAÇÕES DO ÍNDICE DE AROMATICIDADE BASEADO NA
DESLOCALIZAÇÃO, DEGENERESCÊNCIA E DENSIDADE (D3BIA) PARA ACENOS E
MOLÉCULAS HOMOAROMÁTICAS

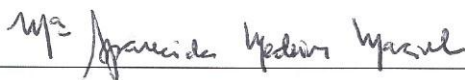
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
graduação em Química da Universidade Federal
do Rio Grande do Norte, em cumprimento às
exigências para obtenção do título de Mestre em
Química.

Aprovada em: 04 de outubro de 2013.

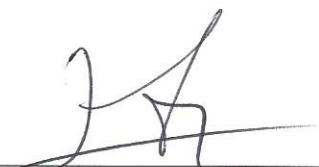
Comissão Examinadora:



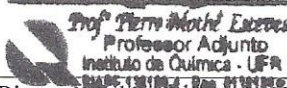
Dr. Caio Lima Firme – UFRN (orientador)



Dra. Maria Aparecida Medeiros Maciel – UFRN



Dr. Luiz Henrique da Silva Gasparotto – UFRN



Prof. Pierre Mothé Esteves
Professor Adjunto
Instituto de Química - UFRJ
Cidade Universitária - Rio de Janeiro

Dr. Pierre Mothé Esteves – UFRJ

Dedico este trabalho a duas mulheres muito importantes em minha vida a minha avó e mãe: Tereza Ferreira da Silva e Maria do Socorro Ferreira da Silva por todo carinho dedicado e por todo apoio que me dedicaram durante todos os momentos difíceis. Durante esse período nunca esqueci tudo que vocês me ensinaram.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus agradecimentos a todas as pessoas que ajudaram a tornar este trabalho possível:

A Deus por todas as bênçãos concedidas e por ser fiel em todos os momentos para comigo.

Ao Professor Dr. Caio Lima Firme, pela orientação.

Aos Professores do IQ da UFRN, por todos os conhecimentos passados, em especial para a Professora Maria Gorette Cavalcanti.

A minha amada mãe, por toda força, paciência, ajuda, amor e oração, sem ela tenho certeza que não teria conseguido.

Aos meus familiares Maria do Socorro, Tereza, Marcos, Wellington, Josinaldo, Josivaldo, Reginaldo, Cleonice, Sônia, Conceição, Edinaldo, Maria das Graças, por sempre ter o apoio necessário. Em memória aos meus dois avôs José e Francisco, pois foram dois homens que sempre me deram força para chegar até aqui.

Ao meu namorado Murilo por toda paciência e ajuda.

Aos amigos queridos Roberta, Leonardo, Janaina, Willian, Juliana, Daniella, Matheus e a todos os colegas do LAMMSA que me acompanharam e me apoiaram nessa trajetória, sem os quais está caminhada teria sido infinitamente mais difícil.

Aos pastores Azemar, Bosco, Ecleyse e a todos com quem já tive a honra de conhecer.

A todos que oraram por mim.

A CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

O estudo de moléculas aromáticas a partir de índices de aromaticidade é comum na literatura. Esta dissertação consiste em novas aplicações do índice de aromaticidade desenvolvido pelo professor Caio Lima Firme, chamado D3BIA (índice de aromaticidade baseado na densidade, deslocalização e degenerescência). Foi investigada uma possível correlação com outros índices de aromaticidade conhecidos, como modelo de oscilador harmônico para aromaticidade (HOMA), deslocamento químico independente do núcleo (NICS), índice de *para*-deslocalização (PDI), susceptibilidade magnética (χ), e fator energético no estudo da aromaticidade dos acenos e de espécies homoarômicas baseado na gaiola bisnoradamantenila, com o objetivo de validar o D3BIA. Foi utilizado a teoria do funcional da densidade (DFT) para os cálculos de otimização da geometria e obtenção dos fatores energéticos associados à aromaticidade e dos índices HOMA e NICS. A partir da teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM) foram obtidos os índices D3BIA, PDI e χ . Para os acenos, quando aplicados os referidos índices de aromaticidade, foi observado que a melhor correlação linear ($R^2=0,752$) ocorreu entre os resultados do D3BIA e do HOMA. No caso do dicátion bisnoradamantenila e seus derivados, foi obtida uma boa correlação entre D3BIA e NICS. Além disso, foi avaliado isoladamente um dos fatores usados no cálculo do D3BIA, o grau de uniformidade da deslocalização eletrônica (DIU) de modo a investigar sua possível influência na estabilidade de espécies químicas. Para isso, o DIU foi comparado com a energia de Gibbs de formação (ΔG_f) de alguns pares de carbocátions, isômeros ou não, que apresentavam pequena diferença de simetria pontual e nenhuma diferença entre os fatores de estabilidade até então conhecidos. Com os resultados obtidos, pudemos comprovar que o DIU é um novo fator de estabilidade associado aos carbocátions, ou seja, quanto mais uniforme a deslocalização da densidade eletrônica, maior é a estabilidade do carbocátion. Os resultados dessa dissertação validam o índice D3BIA e mostram sua importância no conceito da aromaticidade, indicando que a aromaticidade pode ser entendida a partir da degenerescência dos átomos do sítio aromático, da densidade eletrônica no sítio aromático e do grau de uniformidade da deslocalização eletrônica.

Palavras chaves: QTAIM. D3BIA. DIU. Aromaticidade.

ABSTRACT

The aromaticity index is an important tool for the investigation of aromatic molecules. This work consists on new applications of the aromaticity index developed by teacher Caio Lima Firme, so-called D3BIA (density, delocalization, degeneracy-based index of aromaticity). It was investigated its correlation with other well-known aromaticity indexes, such as HOMA (harmonic oscillator model of aromaticity), NICS (nucleus independent chemical shielding), PDI (*para*-delocalization index), magnetic susceptibility (χ), and energetic factor in the study of aromaticity of acenes and homoaromatic species based on bisnoradamantanyl cage. The density functional theory (DFT) was used for optimization calculations and for obtaining energetic factors associated with aromaticity and indexes HOMA and NICS. From quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) it was obtained the indexes D3BIA, PDI and χ . For acenes, when the over-mentioned indexes were applied it was observed no correlation except for D3BIA and HOMA ($R^2=0.752$). For bisnoradamantanyl dication and its derivatives, it was obtained a good correlation between D3BIA and NICS. Moreover, it was evaluated solely one of the factors used on D3BIA calculation, the delocalization index uniformity (DIU), so as to investigate its possible influence on stability of chemical species. Then, the DIU was compared with the formation Gibbs free energy of some pairs of carbocations, isomers or not, which each pair had small difference in point group symmetry and no difference among other well-known stability factors. The obtained results indicate that DIU is a new stability factor related to carbocations, that is, the more uniform the electron density delocalization, the more stable the is carbocation. The results of this work validate D3BIA and show its importance on the concept of aromaticity, indicating that it can be understood from degeneracy of atoms belonging the aromatic site, the electronic density in the aromatic site and the degree of uniformity of electron delocalization.

Keywords: QTAIM. D3BIA. DIU. Aromaticity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Diagrama ilustrativo do vetor gradiente $\nabla\phi$ para interpretar um ponto descrito pelo vetor r	18
Figura 2 -	Representação das bacias atômicas para a molécula BF_3	22
Figura 3 -	Representação tridimensional do fulereno.....	26
Figura 4 -	Aplicação da relação de Poincaré-Hopf ($n-b+r-c=1$) para os pontos críticos das moléculas: cátion-2-pentila (C_5H_{11}), benzeno (C_6H_6) e bisnoradamantanila (C_8H_{12}).....	27
Figura 5 -	Representações do benzeno de acordo com Kekulé (A), Claus (B), Armstrong-Baeyer (C), Dewar (D), Benzvaleno (E) e Ladenburg (F).....	35
Figura 6 -	Representação esquemáticas das contribuições dos orbitais atômicos para os orbitais moleculares do benzeno.....	37
Figura 7 -	Representação do benzeno através das estruturas de Kekulé (A e B) e das estruturas de Dewar (C, D e E).....	38
Figura 8 -	Representação de alguns cátions e anions que seguem a regra de Hückel: 1) cátion ciclopropenílico, 2) dicátion ciclobutadieno, 3) diânion ciclobutadieno, 4) ânion ciclopentadieno, 5) cicloheptatrieno, 6) dicátion ciclooctatrieno e 7) diânion ciclooctatrieno.....	46
Figura 9 -	Orbitais 2p do cátion ciclopropenílico, um sistema aromático de Hückel ($4n+2$) elétrons π	47
Figura 10 -	Representação dos valores dos índices de aromaticidade D3BIA, HOMA, NICS(1), NICS _{zz} (1), PDI e FLU para as seguintes moléculas: 1, 2, 3 e 4	54
Figura 11 -	Representação dos valores dos índices de aromaticidade D3BIA, HOMA, NICS(1), PDI, $\chi(\text{C}/\text{C})$ e $\chi_{zz}(\text{C}/\text{C})$ para as moléculas: radical fenalenila 5 e tetrafeno 7 ; os valores dos índices de aromaticidade D3BIA, HOMA, NICS(1), NICS _{zz} (1), PDI e FLU para a molécula tetraceno 6	55
Figura 12 -	Representação dos valores dos índices de aromaticidade D3BIA, HOMA, NICS(1), NICS _{zz} (1), PDI e FLU para as moléculas 8 e 9	56
Figura 13 -	Esquemas das reações Diels-Alder para as espécies benzeno 1 , naftaleno 2 , antraceno 3 , fenantreno 4 e fenaleno 5 , com os seus respectivos produtos, a fim de obter os valores de ΔG_f	57

Figura 14 -	Esquemas das reações Diels-Alder espécies tetraceno 6 , 1,2 benzantraceno (tetrafeno) 7 , pireno 8 e pentaceno 9 , com os seus respectivos produtos, a fim de obter os valores de ΔG_f	58
Figura 15 -	Representação das distâncias das ligações (Å) e os valores de ΔG_f (kcal/mol) para os produtos das reações Diels-Alder: 1-1 , 2-1 , 3-1 , 3-2 , 4-1 e 4-2	59
Figura 16 -	Representação das distâncias das ligações (Å) e os valores de ΔG_f (kcal/mol) para os produtos das reações Diels-Alder: 5-1 , 5-2 , 6-1 e 6-2 .	60
Figura 17 -	Representação das distâncias das ligações (Å) e os valores de ΔG_f (kcal/mol) para os produtos das reações Diels-Alder: 7-1 , 7-2 , 7-3 , 7-4 , 8-1 e 8-2	61
Figura 18 -	Representação das distâncias das ligações (Å) e os valores de ΔG_f (kcal/mol) para os produtos das reações Diels-Alder: 9-1 , 9-2 e 9-3	62
Figura 19 -	Relações de D3BIA X NICS (1) (A), D3BIA X NICS (1) zz (B), D3BIA X FLU (C), D3BIA X PDI (D), D3BIA X HOMA (E), a partir do nível da teoria B3LYP / 6-311G ++ (2d, 2p), e D3BIA X FLU (F), com nível da teoria MP2 / 6-311G ++ (d, p), juntamente com o seu coeficiente correspondente de determinação para as acenes estudados.....	63
Figura 20 -	Relação entre: HOMA X NICS(1); HOMA X NICSzz(1); HOMA X PDI e HOMA X FLU.....	64
Figura 21 -	Geometria otimizada dos carbocátions estudados: cátion-1-adamantila 1 , cátion-2-metil-adamantila 2 , cátion-2-pentila 3 , cátion-3-pentila 4 , trans-10-cátion-decalina 5 , trans-2-cátion-2-metil-decalina 6 , cátion-3-pagodila 7 e cátion-4-pagodila 8 , 1,6-diamantila 9 e 4,9-diamantila 10 , com as respectivas simetrias pontuais aproximadas, entre parenteses, obtidas pelo método B3LYP/6-311++G(d,p).....	72
Figura 22 -	Representação dos compostos: 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 , 9 e 10 , obtidas pelo método B3LYP/6-311G(d,p) visualizados com o AIM2000, os carbonos referências estão especificados.....	73
Figura 23 -	Reações de formação dos compostos 1 , 2 , 5 e 6	75
Figura 24 -	Definição para ângulo de piramidalização (Φ), e dimerização para o bisnoradamantene 1 para o derivado ciclobutano 2 e na sequência para os derivados dienos 3	80

Figura 25 - Estruturas tridimensionais e planares de bisnoradamantene 1 e os derivados cátion e dicátion bisnoradamantenila 4 e 5 , respectivamente.....	81
Figura 26 - Representação bidimensional das espécies estudadas: bisnoradamantene 1 , bisnoradamantenila cátion e dicátion 4 e 5 , o dicátion derivados 6-8 e bisnoradamantanila 9 , as linhas tracejadas representam as ligações multicêntricas.....	82
Figura 27 - Correlação linear entre os índices de aromaticidade D3BIA e NICS (ppm) para as espécies 1, 4, 5, 6a, 7a, 8 e 9	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Acrônimos, sinais dos autovalores e denominações dos pontos críticos.....	23
Tabela 2 -	Valores da densidade de carga do ponto crítico (ρ_b), negativa da Laplaciano do ponto crítico (L_b), razão $ \lambda_1 /\lambda_3$ dos autovalores da matriz Hessiana e a razão $G(r_c)/\rho(r_c)$ de ligações covalentes CC no etano, benzeno e etileno, das ligações LiCl e NaCl e do argônio diatômico.....	25
Tabela 3 -	Representação dos comprimentos das ligações CC distâncias interatômicas (Å) que estão representados nas moléculas estudadas para todas as moléculas, obtido em B3LYP/6-311++G(d,p) e M06-2X/6-311++G(d,p) (entre parênteses).....	74
Tabela 4 -	Valores do DI, a média e o desvio médio σ do DI, para os isômeros 3 e 4, 7 e 8, 9 e 10; e para as espécies 1, 2, 5 e 6, em que os valores foram obtidos em B3LYP/6-311++G(d,p) e M06-2X/6-311++G(d,p) (entre parênteses).....	76
Tabela 5 -	Valores do DIU, a energia eletrônica absoluta E (kcal.mol ⁻¹), a variação da energia eletrônica ΔE_f (kcal.mol ⁻¹), a variação da entalpia ΔH_f (kcal.mol ⁻¹) e a variação da energia livre de Gibbs ΔG_f (kcal.mol ⁻¹) para as espécies 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 os valores foram obtidos com os níveis de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p) e M06-2X/6-311++G(d,p) (entre parênteses).....	77
Tabela 6 -	Media dos valores de DI para as ligações C1-C2, C3-C4, C1-C3, C1-C4, C2-C3 e C2-C4, os correspondentes valores de desvios médios (σ) e DIU's, os graus de degenerescência (δ) envolvendo as energias atômicas C1-C4, fator de densidade do anel, os valores do NICS para as moléculas 1, 4, 5, 6a, 7a, 8 e 9	83

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

QTAIM	Teoria quântica de átomos em moléculas
DFT	Teoria do funcional de densidade
ρ_b	Densidade eletrônica
$\nabla^2\rho_b$	Laplaciano da densidade eletrônica
$ \lambda_1 /\lambda_3$	Razão dos autovalores da matriz Hessiana
D3BIA	Índice de aromaticidade baseado na densidade, deslocalização e degenerescência
NICS	Deslocamento químico independente do núcleo
HOMA	Modelo de oscilador harmônico para aromaticidade
PDI	Índice de para deslocalização
χ	Susceptibilidade magnética
ΔG_f	Energia Livre de Gibbs de formação
n_{pb}	Ordem da ligação
LI	Índice de localização
DI	Índice de deslocalização
DIU	Uniformidade do índice de deslocalização
Ψ	Função de onda
VB	Ligação de Valência
MO	Orbital Molecular

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS.....	17
2.1.1	Densidade Eletrônica.....	17
2.1.2	Conceitos matemáticos aplicados a teoria de átomos em moléculas.....	18
2.1.2.1	Vetor gradiente e caminho de gradiente.....	18
2.1.2.2	Matriz Hessiana.....	19
2.1.2.3	Laplaciano da Densidade Eletrônica.....	20
2.1.3	Definição da teoria quântica de átomos em moléculas.....	21
2.1.4	Superfície de fluxo zero e bacia atômica.....	22
2.1.5	Pontos Críticos.....	22
2.1.6	Elipsidade.....	23
2.1.7	Ligação Química.....	24
2.1.8	Gráficos moleculares e estruturas moleculares.....	26
2.1.9	Propriedades Atômicas.....	27
2.1.9.1	Momento Monopolo Atômico.....	27
2.1.9.2	Carga Atômica.....	28
2.1.9.3	Momento dipolo atômico e momento dipolo molecular.....	28
2.1.10	Índices de localização e deslocalização.....	29
2.1.11	Topologia do Laplaciano de densidade de carga.....	29
2.1.12	Ordem de Ligação.....	30
2.1.13	Teorema de Virial.....	31
2.1.14	Energia Cinética.....	32
2.2	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT).....	32
2.2.1	Introdução.....	32
2.2.2	Teoremas de Hohenberg-Kohn.....	33
2.2.3	Teoria de Kohn-Sham.....	34
2.3	AROMATICIDADE.....	35
2.3.1	Breve histórico do benzeno.....	35
2.3.2	Orbital molecular do benzeno.....	36
2.3.3	Teoria de Ligação de Valência e conceito de aromaticidade.....	37
2.3.4	Regras de Aromaticidade.....	38
2.3.5	Crítérios de Aromaticidade.....	38

2.3.5.1	Critério Estrutural.....	39
2.3.5.2	Critério Energético.....	40
2.3.5.3	Critério Magnético.....	40
2.3.5.4	Critério Eletrônico.....	43
2.3.6	Tipos de compostos aromáticos.....	44
2.3.6.1	Heterocíclicos.....	44
2.3.6.2	Policíclicos.....	45
2.3.6.3	Anulenos.....	45
2.3.7	Aromaticidade por orbitais moleculares.....	45
2.3.8	Espécies Aromáticas carregadas.....	46
2.3.9	Antiaromaticidade.....	47
2.4	D3BIA.....	47
2.4.1	Conceitos Básicos.....	47
3	OBJETIVO GERAL.....	50
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	50
4	METODOLOGIA GERAL.....	51
5	CAPÍTULO 1-ACENOS.....	52
5.1	INTRODUÇÃO.....	52
5.2	OBJETIVO.....	52
5.3	METODOLOGIA.....	52
5.4	RESULTADOS.....	53
5.5	DISCUSSÕES.....	64
5.6	CONCLUSÃO.....	67
6	CAPÍTULO 2- ÍNDICE DE UNIFORMIDADE DA DESLOCALIZAÇÃO ELETRÔNICA (DIU)	69
6.1	INTRODUÇÃO.....	69
6.2	OBJETIVO.....	71
6.3	METODOLOGIA.....	71
6.4	RESULTADOS.....	72
6.5	DISCUSSÕES.....	78
6.6	CONCLUSÃO.....	79
7	CAPÍTULO 3-NICS E D3BIA APLICADOS ÀS ESPÉCIES DERIVADAS DOS DICÁTIONS BISNORADAMANTENILA	80

7.1	INTRODUÇÃO.....	80
7.2	OBJETIVO.....	81
7.3	METODOLOGIA.....	81
7.4	RESULTADOS.....	82
7.5	DISCUSSÕES.....	83
7.6	CONCLUSÃO.....	84
8	CONCLUSÕES GERAIS.....	85
	REFERÊNCIAS.....	86
	APÊNDICE A:HOMA (Modelo Oscilador Harmônico para	
	Aromaticidade).....	100
	APÊNDICE B: PDI.....	104
	APÊNDICE C: $\chi(C/C)$.....	109
	APÊNDICE D:D3BIA X $\chi_{zz}(C/C')$.....	113
	APÊNDICE E:BPC (densidade do ponto crítico da ligação) e n (ordem de	
	ligação).....	114

1 INTRODUÇÃO

Os compostos aromáticos têm sido alvo de muitos estudos na química, em que, no século XIX, o benzeno foi pivô do empiricismo aromático (BRUSH, 1999). Desde os estudos desenvolvidos por Couper e Loschmidt (COUPER, 1858; LOSCHMIDT, 1861), Kekulé propôs a mais importante teoria a respeito do benzeno: a hipótese da oscilação (KEKULÉ, 1865a; KEKULÉ, 1865b; KEKULÉ, 1866). Outras importantes teorias desenvolvidas naquela época foram a hipótese cêntrica de Claus (CLAUS, 1867; CLAUS, 1882; CLAUS, 1887), as reformulações do benzeno cêntrico por Baeyer (BAEYER, 1886) e a hipótese de Dewar (DEWAR, 1867). Após todas essas hipóteses e teorias ainda havia muitas dúvidas sobre a estabilidade provocada pela aromaticidade e entender a quais fatores essa estabilidade está relacionada.

Os índices de aromaticidade são ferramentas utilizadas para a compreensão da aromaticidade nos compostos orgânicos. Esses índices de aromaticidade podem ser caracterizados por critérios teóricos que são divididos em estrutural, energético, magnético e eletrônico. Os estudos desenvolvidos até então não são suficientes para a compreensão da aromaticidade. Com os trabalhos desenvolvidos nessa dissertação, procuramos validar o novo índice de aromaticidade D3BIA e lançar luz a uma melhor compreensão da aromaticidade a partir dos conceitos associados ao D3BIA, que tem como diferencial os conceitos simultâneos de densidade, deslocalização de degenerescência.

Os índices que foram estudados para os acenos selecionados são o modelo de oscilador harmônico para aromaticidade (HOMA), a susceptibilidade magnética (χ), o deslocamento químico independente do núcleo (NICS), o índice de *para*-deslocalização (PDI) e o índice de aromaticidade baseado na densidade, deslocalização e degenerescência (D3BIA). Procuramos encontrar alguma correlação linear entre o D3BIA e os demais índices que foram estudados.

Também foi avaliada a homoaromaticidade do dicátion bisnoradamantenila, seus derivados e dicátion bisnoradamantanila a partir dos índices de aromaticidade NICS e D3BIA. Assim tentamos entender se há alguma diferença na homoaromaticidade entre as moléculas que foram estudadas e se há correlação linear entre o NICS e D3BIA.

Nessa dissertação, também foi avaliada a possibilidade de um dos fatores associados ao D3BIA, o DIU (grau de uniformidade da deslocalização eletrônica), influenciar na estabilidade de espécies químicas, como carbocátions. Os fatores de estabilidade dos

carbocátions, conhecidos até então, são o efeito de ressonância gerado por heteroátomos ou insaturações, o efeito indutivo de heteroátomos e a hiperconjugação ocasionada por grupos alquila. A importância do grau de uniformidade da deslocalização eletrônica como fator de estabilidade, foi constatada na comparação entre os dicátions 4,9-diamantila (obtido experimentalmente) e 1,6-diamantila (não isolado até então) em que o primeiro tem DIU maior que o segundo (FIRME et al., 2008). Com isso, lançamos a hipótese da possível existência da relação direta entre estabilidade e grau de uniformidade da deslocalização eletrônica em um carbocátion. O DIU foi aplicado para diferentes pares de carbocátions com uma pequena diferença de simetria pontual e nenhuma diferença em relação aos fatores de estabilidade conhecidos até então (hiperconjugação, efeito indutivo e ressonância). Com isso observamos que há uma relação inversamente proporcional entre a estabilidade e o grau de uniformidade da deslocalização eletrônica, o que evidencia a importância do último na estabilidade dos carbocátions, o que é uma grande contribuição para a química dos carbocátions. Com esses resultados, podemos também comprovar que o fator DIU tem relevância no índice D3BIA.

O novo critério de avaliar aromaticidade (método D3BIA) e do seu fator DIU, reforça um novo conceito associado à aromaticidade, que é a degenerescência dos átomos do sítio aromático, da densidade eletrônica no sítio aromático e do grau de uniformidade da deslocalização eletrônica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS

2.1.1 Densidade eletrônica

A teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM) é baseada na mecânica quântica e fundamentada na análise topológica da densidade eletrônica, $\rho(r)$, através do cálculo de integral de sobreposição da função de onda Ψ e seu complexo conjugado Ψ^* nas coordenadas espaciais (BADER, 1990). Na função de onda Ψ estão contidas todas as informações necessárias sobre um sistema quântico, no entanto, esta função de onda não pode ser observada diretamente. Cada elétron é descrito por quatro coordenadas: três coordenadas espaciais que podem ser representadas por $r_k = (x_k, y_k, z_k)$ para o elétron k e uma coordenada spin denotada por σ_k .

O produto da função de onda Ψ por seu respectivo complexo conjugado Ψ^* resulta em uma nova função de onda $\Psi^*\Psi$ que é proporcional a probabilidade de encontrar uma partícula naquele ponto. A função de onda $\Psi^*\Psi$ também pode ser escrita na forma $|\Psi|^2$ que é o quadrado do módulo da quantidade complexa Ψ (POPELIER, 2000).

Se em uma molécula há N elétrons, então a função de onda é escrita por $4N$ coordenadas, podendo ser simplificada para uma função de onda tridimensional integrando Ψ em todo o espaço, com exceção do conjunto de três coordenadas descrevendo um elétron e somando sobre todas as coordenadas de spin. A função resultante é chamada de densidade de probabilidade, $P(r)$, ou probabilidade de encontrar um elétron por unidade de volume desconsiderando seu spin e as posições instantâneas dos outros elétrons (SZABO; OSTLUND, 1996).

Para transformar a densidade de probabilidade ($P(r)$) em probabilidade (P) deve-se integrar $P(r)$ sobre todo o volume. O resultado da integração de $P(r)$ sobre todo o espaço leva ao valor exato de um (Equação 1), pois o elétron deve estar em algum lugar no espaço, no caso de um elétron. Multiplicando a densidade de probabilidade pelo número de elétrons N é obtida a densidade eletrônica, denotada por $\rho(r)$. O resultado da integração da densidade eletrônica em todo o espaço é igual a N (SZABO; OSTLUND, 1996).

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi \, d\tau = 1 \quad (1)$$

A densidade eletrônica $\rho(r,X)$ pode ser relacionada com a densidade eletrônica experimental obtida pela espectroscopia atômica de difração de raios-X (KORITSANSZKY; COPPENS, 2001).

2.1.2 Conceitos matemáticos aplicados a teoria de átomos em moléculas

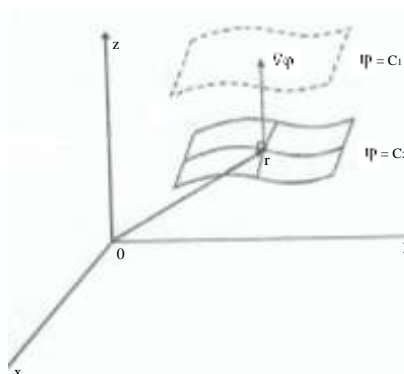
2.1.2.1 Vetor gradiente e caminho de gradiente

A representação do vetor gradiente de uma função escalar tridimensional $\phi(x,y,z)$ é dada pela Equação 2 (PEPELIER, 2000).

$$\nabla\phi = u_x \frac{\partial\phi}{\partial x} + u_y \frac{\partial\phi}{\partial y} + u_z \frac{\partial\phi}{\partial z} \quad (2)$$

Em que u_x , u_y e u_z são vetores unitários. Se considerarmos $\phi(x,y,z)$ como uma equação de superfície, temos que $\nabla\phi$, avaliado em algum ponto no espaço, é normal a esta superfície naquele ponto. Uma importante propriedade do gradiente é que ele sempre aponta na direção de um maior aumento de ϕ . A representação do vetor gradiente pode ser observada na Figura 1. Nesta figura, o gradiente é perpendicular a superfície de valor constante ϕ para C_1 e a orientação da superfície de mais alto valor ϕ para C_2 (PEPELIER, 2000).

Figura 1 - Diagrama ilustrativo do vetor gradiente $\nabla\phi$ para interpretar um ponto descrito pelo vetor \mathbf{r}



Fonte: Popelier, 2000

O caminho do gradiente é um importante fator que é utilizado na teoria quântica de átomos em moléculas, pois o caminho de gradiente analisa a densidade eletrônica entre duas bacias atômicas (BADER, 1985; BADER, 1991). A definição do caminho do gradiente é uma curva na qual o vetor gradiente é tangente em cada um dos seus pontos.

As propriedades dos caminhos de gradientes são:

- i. Os caminhos de gradiente intersectam ortogonalmente as superfícies com valor constante (curvas de isodensidade, por exemplo).
- ii. Cada trajetória deve originar ou terminar em um ponto onde $\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$, pois nesse ponto o gradiente não aponta para nenhuma direção.
- iii. Existe apenas um caminho de gradiente passando através de um dado ponto contanto que $\nabla\rho(\mathbf{r}) \neq 0$, portanto os caminhos de gradiente nunca se cruzam ao menos que $\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$.

O campo vetorial gradiente é representado através de um conjunto de trajetórias traçadas pelo vetor $\nabla\rho$.

2.1.2.2 Matriz Hessiana

A matriz Hessiana é uma matriz quadrada de segunda ordem de uma determinada função em relação a todas as combinações possíveis das coordenadas. A matriz Hessiana da função ρ , no espaço real, é representada na equação a seguir (Equação 3).

$$A(\mathbf{r}) = \nabla\nabla\rho = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (3)$$

A matriz Hessiana pode ser diagonalizada, pois ela é uma matriz real e simétrica. A diagonalização de $A(\mathbf{r})$ é equivalente a rotação em relação ao sistema de coordenadas iniciais $\mathbf{r}(x,y,z)$, gerando um novo sistema de coordenadas $\mathbf{r}'(x',y',z')$. Esses pontos estão relacionados através da igualdade $\mathbf{r}'=\mathbf{r}U$, onde U é uma matriz unitária quadrada 3×3 , composta de vetores coluna u_i ($i=1,2,3$), que satisfazem três equações de autovalor (Equação 4).

$$Au_i = \lambda_i u_i (i = 1,2,3) \quad (4)$$

A transformação $U^{-1}AU = \Lambda$, transforma a matriz Hessiana na forma diagonal, como pode ser observado na Equação 5.

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2} \end{pmatrix}_{r'=r_c} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (5)$$

Os respectivos elementos da diagonalização λ_1 , λ_2 e λ_3 , representam os autovalores que determinam a curvatura da densidade eletrônica ao longo do seu respectivo eixo cartesiano em um dado ponto $r(x,y,z)$.

Os tipos de ligações químicas entre dois átomos podem ser caracterizados pelos autovalores λ_1 , λ_2 e λ_3 . Os autovetores associados aos autovalores λ_1 e λ_2 (u_1 e u_2 , respectivamente) são perpendiculares ao caminho de ligação no ponto crítico de ligação (3,-1) e o autovetor u_3 , associado ao autovalor λ_3 , é paralelo ao caminho de ligação no ponto crítico de ligação (3,-1) (BADER;ESSÉN, 1984).

2.1.2.3 Laplaciano da densidade eletrônica

O somatório dos autovalores da matriz Hessiana é denominado de Laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2 \rho$) (Equação 6). O Laplaciano da densidade de carga também pode ser definido como o somatório das três principais curvas de função em relação a cada ponto do espaço. Os autovalores λ_1 , λ_2 e λ_3 são gerados das derivadas segundas da densidade eletrônica em função dos respectivos eixos cartesianos rotacionados.

$$\nabla^2 \rho(r) = \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial z'^2} \quad \therefore \nabla^2 \rho(r) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (6)$$

A função $L(r)$ é relacionada ao Laplaciano através da equação: $L(r) = -\frac{1}{4} \nabla^2 \rho(r)$. Desta maneira, a densidade local é concentrada nas regiões em que $L(r) > 0$, pois $\nabla^2 \rho(r) < 0$ em regiões de concentração de densidade, ou seja, onde $\rho(r)$ é um máximo local. Do mesmo

modo, a densidade local é dispersa nas regiões onde $L(r) < 0$, pois $\nabla^2 \rho(r) > 0$ quando $\rho(r)$ é um mínimo local.

O somatório dos elementos diagonais da matriz Hessiana diagonalizada é denominado traço da matriz. Como o traço da matriz Hessiana é invariável à rotação do sistema de coordenadas, os autovalores λ_1 , λ_2 e λ_3 são invariantes a escolha dos eixos de coordenadas.

O Laplaciano da densidade eletrônica é uma ferramenta importante para classificar as ligações químicas através da concentração ou dispersão de carga no ponto crítico (3,-1) (BADER; ESSÉN, 1984).

2.1.3 Definição da teoria quântica de átomos em moléculas

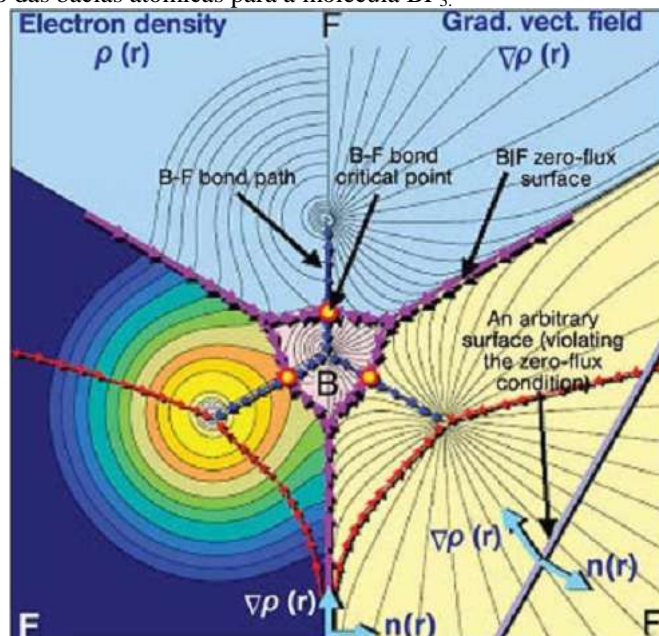
O átomo de hidrogênio na mecânica quântica é representado a partir de uma função de onda Ψ (SZABO; OSTLUND, 1996). No entanto, quando passamos para sistemas multieletrônicos, eles não apresentam soluções exatas. Quando resolvemos sistemas multieletrônicos utilizando-se do método *ab initio* e da teoria do funcional da densidade (DFT), o resultado depende do método usado, pois cada um tem um nível específico de precisão. Apesar disso, a solução da função de onda multieletrônica, independentemente do método usado, leva a uma matriz da densidade representando os orbitais otimizados. Esses métodos não têm a capacidade de descrever as propriedades de função de onda molecular utilizando subsistemas atômicos. A teoria quântica de átomos em moléculas (BADER, 1991; BADER, 1994) define subsistemas atômicos dentro de um sistema molecular a partir da sua matriz de densidade, previamente calculada por um método *ab initio* ou DFT, ou obtida experimentalmente.

A partir da matriz de densidade, empregando o cálculo do gradiente da densidade, obtêm-se os pontos críticos e caminhos de gradiente. Assim, a QTAIM divide o sistema molecular em subsistemas atômicos dos átomos constituintes da molécula, chamadas de bacias atômicas (SREBRENİK; BADER, 1975; BADER, SREBRENİK et al, 1978). Além disso, valendo-se do princípio da ação generalizada ou da equação de Heisenberg do movimento, Bader obteve mecânica quântica para um subsistema. Então, a teoria quântica de átomos e moléculas está baseada nos subsistemas quânticos em termos do vetor gradiente da densidade de carga onde também é possível definir as propriedades médias de um átomo.

2.1.4 Superfície de fluxo zero e bacia atômica

A bacia atômica é definida como um subconjunto aberto do subespaço tridimensional para um átomo em uma molécula (Figura 2).

Figura 2 - Representação das bacias atômicas para a molécula BF_3 .



Fonte: Matta; Boyd, 2007.

As superfícies atômicas que separam cada átomo dos seus vizinhos são conhecidas como superfícies de fluxo zero. A superfície de fluxo zero é um objeto que está localizado perpendicularmente entre dois átomos e não apresenta caminhos de gradiente que sejam atraídas por nenhum dos átomos vizinhos a ela. A superfície de fluxo zero se diferencia das outras superfícies arbitrárias pelo fato de que em todos os pontos da superfície o vetor \mathbf{n} é ortogonal a $\nabla\rho$, ou seja, $\nabla\rho \cdot \mathbf{n} = 0$ para todos os pontos da superfície de fluxo zero ou superfície interatômica.

2.1.5 Pontos críticos

O ponto crítico é um ponto onde um conjunto de caminhos de gradiente se encontram e essa interseção só é possível quando $\nabla\rho = 0$. Os pontos críticos são classificados de acordo com dois valores independentes: o *ranking* (ω) que é a quantidade de autovalores λ_1 , λ_2 e λ_3 e a assinatura (σ) que representa a soma dos sinais dos autovalores (FIRME, et al., 2007). Assim, um ponto crítico é descrito pelo conjunto de valores (ω, σ) como pode ser observado

na Tabela 1. Os pontos críticos com distribuição de carga para moléculas nas configurações geométricas energeticamente estáveis, possuem os três autovalores não-zero, ou seja, $\omega=3$. Quando temos um ponto crítico com $\omega<3$, temos pelo menos uma curvatura não-zero, podemos dizer que é degenerado, ou seja, um ponto crítico instável, que pode ser causado por uma pequena mudança de densidade de carga, como pode ocorrer no deslocamento dos núcleos.

Tabela 1- Acrônimos, sinais dos autovalores e denominações dos pontos críticos.

Nome	Acrônimo	λ_1	λ_2	λ_3	(ω, σ)
Atrator nuclear	NA	-	-	-	(3,-3)
Ponto crítico de ligação	BCP	-	-	+	(3,-1)
Ponto crítico do anel	RCP	-	+	+	(3,+1)
Ponto crítico da gaiola	CCP	+	+	+	(3,+3)

Fonte: Firme et al., 2007.

O ponto crítico atrator nuclear (3,-3) se comporta como um atrator do campo vetorial do gradiente de $\rho(r;X)$. O ponto crítico (3,-3) apresenta todos os autovalores negativos ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$) e sua densidade eletrônica $\rho(r)$ sendo um máximo local.

No ponto crítico de ligação (3,-1), dois caminhos de gradiente se iniciam, e eles terminam em dois atratores nucleares, um para cada caminho. Esses dois caminhos de gradiente se intersectam na superfície de fluxo zero exatamente no ponto crítico da ligação. Esse par de caminhos de gradiente define o chamado caminho de ligação, unindo dois atratores nucleares e um ponto crítico de ligação. O ponto crítico (3,-1) apresenta dois autovalores negativos (λ_1, λ_2) e um autovalor positivo (λ_3), e ele pode ser entendido como um ponto de sela em relação às curvaturas λ_1 e λ_2 .

Quando três caminhos de ligação formam um anel entre os átomos ligados, surge um terceiro ponto crítico, chamado ponto crítico de anel (3,+1) no interior do anel. O ponto crítico (3,+1) tem um autovalor negativo (λ_1) e dois autovalores positivos (λ_2, λ_3).

Quando os anéis se unem formando uma estrutura em gaiola, surge o ponto crítico de gaiola (3,+3) no interior da gaiola. O ponto crítico (3,+3) tem todos três autovalores positivos ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$) e é ponto de mínimo absoluto na densidade de carga.

2.1.6 Elipsidade

A elipsidade é uma importante propriedade na teoria quântica de átomos em moléculas porque indica a presença de ligação simples ou tripla, quando seu valor é zero, ou indica uma ligação com ordem de ligação abaixo de um ou entre um e três, quando seu valor é diferente de zero. A elipsidade representa a distorção em relação à simetria elíptica definida pelas curvaturas λ_1 e λ_2 . A expressão que representa a elipsidade está representada na Equação 7.

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (7)$$

Nas ligações simples e triplas o $\varepsilon=0$, já para o caso das ligações abaixo de ligações simples e entre simples e ligações triplas o $\varepsilon \neq 0$. Quando os eixos associados aos autovalores λ_1 e λ_2 são simetricamente equivalentes a elipsidade é próxima de zero, como no caso da ligação simples C-C do etano. A elipsidade tem a função de fornecer uma medida quantitativa do caráter π das ligações C-C. No caso do etileno, em função a ligação dupla, observa-se aumento da elipsidade. Para o benzeno, observa-se uma elipsidade intermediária, entre uma ligação simples e uma ligação dupla. No caso do acetileno a elipsidade é zero, pois apresenta uma simetria cilíndrica da ligação tripla na molécula. Assim, observamos que a elipsidade não é uma ferramenta confiável para medir o caráter π de uma ligação tripla. Uma solução é utilizar a polarização quadripolar de um dos átomos pertencentes a ligação CC tripla.

2.1.7 Ligações químicas

O Laplaciano da densidade de carga do ponto crítico da ligação, $\nabla^2 \rho_b$, determina o comportamento da curvatura (λ) dominante na região da ligação. A quantidade $\nabla^2 \rho_b$ é simbolizada por L_b e usada na forma $L(r) = -\nabla^2 \rho(r)$. Se as magnitudes de λ_1 e λ_2 predominam, então $L_b > 0$, e se a magnitude de λ_3 predomina, então $L_b < 0$.

Os valores de L_b e ρ_b são usados para indicar se a interação é de camada fechada ou de camada compartilhada. A interação de camada compartilhada é denominada dessa maneira pelo fato de que a carga eletrônica está concentrada na região internuclear, ou seja, compartilhada entre dois núcleos. A situação inversa ocorre na interação de camada fechada onde a densidade de carga é dispersa na região entre os átomos que interagem (BADER; ESSÉN, 1984).

Quando $L_b > 0$ e for de grande magnitude e o ρ_b tem alto valor (na ordem de 10^{-1} ua.), essa ligação será definida como uma interação de camada compartilhada. Quando $L_b < 0$ e o ρ_b

tem valor baixo (na ordem de 10^{-2} ua.), essa ligação será definida como uma interação de camada fechada.

Outras propriedades topológicas são usadas para classificar uma interação química, como a densidade de energia cinética $G(r)$ no ponto crítico da ligação (3,-1) e a razão $|\lambda_1|/\lambda_3$.

A densidade de energia cinética $G(r)$ pode ser dividida em duas componentes, uma paralela $G_{\parallel}(r)$ e outra perpendicular $G_{\perp}(r)$ ao ponto crítico da ligação (3,-1). A componente perpendicular da densidade de energia cinética $G_{\perp}(r)$ refere-se ao autovalor λ_1 , enquanto a componente paralela da densidade de energia cinética $G_{\parallel}(r)$ refere-se ao autovalor λ_3 . Em interações de camada fechada, o autovalor λ_3 e $G_{\parallel}(r)$ são predominantes, enquanto nas interações de camada compartilhadas o autovalor λ_1 e $G_{\perp}(r)$ são predominantes. Contudo, é usual empregar a razão G_b/ρ_b no ponto crítico da ligação (3,-1) para análise do tipo de interação química. Quando as interações atômicas possuírem uma razão $G_b/\rho_b > 1$, a interação é dita interação de camada fechada, enquanto a razão $G_b/\rho_b < 1$ é dita interação de camada compartilhada.

De acordo com os autovalores predominantes em cada tipo de interação, a razão $|\lambda_1|/\lambda_3$ também se torna importante parâmetro para qualificar a interação química. A razão $|\lambda_1|/\lambda_3$ é maior do que 1 para interações de camada compartilhada, em que valores de λ_1 predominam, enquanto na interação de camada fechada a razão $|\lambda_1|/\lambda_3$ é menor do que 1, em que valores de λ_3 predominam. Alguns exemplos de moléculas pertencentes a interações de camada fechada e camada compartilhada são mostradas na Tabela 2 juntamente com os valores topológicos necessários para classificar a interação.

Tabela 2 - Valores da densidade de carga do ponto crítico (ρ_b), negativa da Laplaciano do ponto crítico (L_b), razão $|\lambda_1|/\lambda_3$ dos autovalores da matriz Hessiana e a razão $G(r_c)/\rho(r_c)$ de ligações covalentes CC no etano, benzeno e etileno, das ligações LiCl e NaCl e do argônio diatômico.

Molécula e interação	ρ_b	L_b	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$G(r_c)/\rho(r_c)$
Ligação CC no etano	0,252	0,61	1,63	0,196
Ligação CC no benzeno	0,327	1,013	2,64	0,293
Ligação CC no etileno	0,363	1,189	4,31	0,383
LiCl	0,046	-0,266	0,18	1,390
NaF	0,055	-0,465	0,14	1,940
Ar ₂	0,096	-0,445	0,0	1,330

Fonte: Bader; Essén, 1984.

As principais características para a formação de uma ligação química ou interação química em relação às forças de interações e as propriedades topológicas são: i) ter uma

superfície de fluxo zero entre os pares atômicos; ii) ter uma distribuição de densidade eletrônica na região internuclear; iii) ter uma linha de interação que ligue os núcleos atômicos; iv) ter um ponto crítico de ligação (3,-1) entre os núcleos atômicos (BADER et al., 1981). Essa linha de interação é conhecida como caminho de ligação (BADER, 1998), que tem como função representar a estabilidade estrutural da distribuição da densidade eletrônica na distância de equilíbrio da ligação química R_e , de acordo com as forças eletrostáticas atrativas que são predominantes entre prótons e elétrons (BADER; FANG, 2005).

2.1.8 Gráficos moleculares e estruturas moleculares

O conjunto de pontos críticos (3,-3), (3,-1), (3,+1) e (3,+3) e os caminhos de ligação da função da densidade de carga é denominado de gráfico molecular. O gráfico molecular deve satisfazer a relação de Poincaré-Hopf ($n-b+r-c=1$) para qualquer sistema topológico (BADER et al., 1981) em que n representa o número de pontos críticos (3,-3), b representa o número de pontos críticos (3,-1), r representa o número de pontos críticos (3,+1) e c representa o número de pontos críticos (3,+3).

Uma gaiola é uma estrutura formada pela junção de, no mínimo, três anéis. O fulereno é um exemplo de molécula em gaiola (Figura 3). O gráfico molecular do fulereno possui uma estrutura geometricamente equivalente àquela da Figura 3, porém não há distinção entre ligações simples, duplas ou intermediárias pois os caminhos de ligação são os mesmos para qualquer tipo de ligação e há pontos críticos entre cada par de átomos ligados, no meio do anel e no meio da gaiola do fulereno.

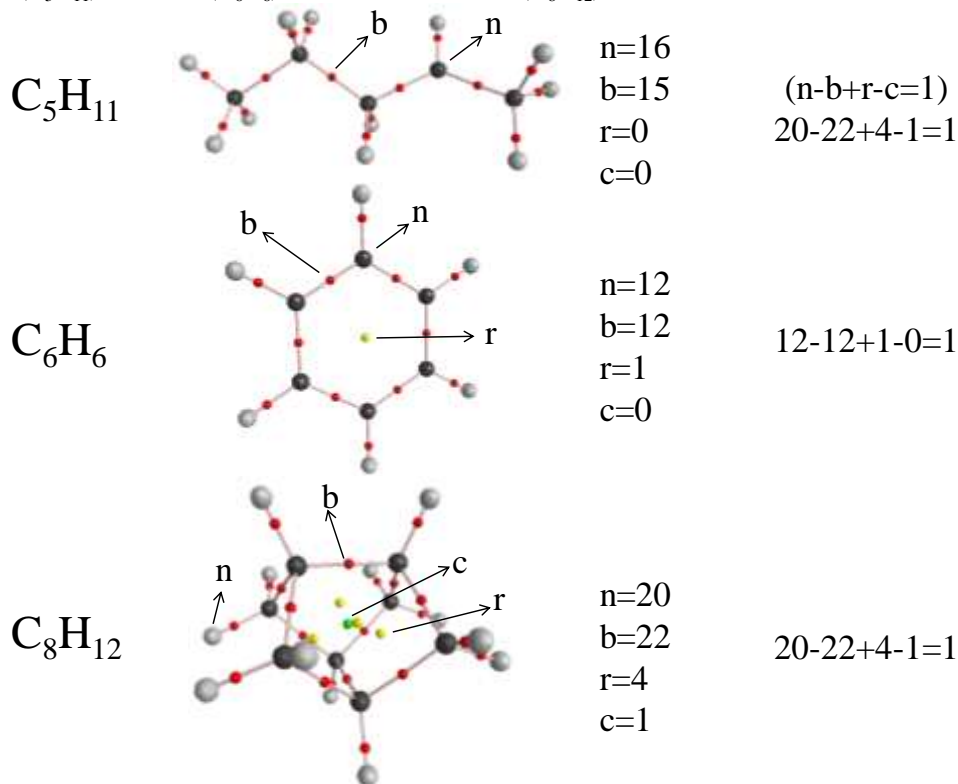
Figura 3 - Representação tridimensional do fulereno.



Fonte: Larga; Nierengarten, 2007.

A Figura 4 mostra os gráficos moleculares das moléculas de cátion-2-pentila, benzeno e bisnoradamantanila e suas correspondentes relações de Poincaré-Hopf.

Figura 4 – Gráficos moleculares e relação de Poincaré-Hopf ($n-b+r-c=1$) para as moléculas: cátion-2-pentila (C_5H_{11}), benzeno (C_6H_6) e bisnoradamantanila (C_8H_{12}).



Fonte: Autor.

Uma importante utilidade dos gráficos moleculares é que eles podem ser comparados com os mapas de densidade de deformação eletrônica obtidos experimentalmente a partir do refinamento do multipolo da análise de difração de Raios-X de uma molécula para melhor caracterização das ligações químicas existentes no sólido (BADER; LEGARE, 1992; BADER et al., 1994).

2.1.9 Propriedades atômicas

As propriedades atômicas são obtidas a partir da integração da bacia atômica em relação a algum funcional (ou função) de densidade de interesse (energia, carga atômica, momento monopolo atômico, momento dipolo atômico, etc).

2.1.9.1 Momento monopolo atômico

O momento monopolo de uma distribuição de carga, $M_0(\Omega)$, representado na Equação 8, é equivalente à sua população eletrônica $N(\Omega)$.

$$M_0(\Omega) = - \int_{\Omega} d\tau \rho(r) = -N(\Omega) \quad (8)$$

Em que Ω é a representação da bacia atômica.

2.1.9.2 Carga atômica

A soma do momento monopolo atômico $M_0(\Omega)$ com o momento monopolo nuclear Z_{Ω} é definido como carga atômica $q(\Omega)$ (Equação 9).

$$q(\Omega) = M_0(\Omega) + Z_{\Omega} \quad (9)$$

A carga atômica obtida pela teoria quântica de átomos de moléculas é mais vantajosa, pois ela depende menos do conjunto de base usado, enquanto em outros métodos a dependência em relação ao conjunto de base é maior.

2.1.9.3 Momento dipolo atômico e momento dipolo molecular

O momento dipolo atômico, $M_1(\Omega)$, é um vetor de três componentes definido na Equação 10.

$$M_1(\Omega) = - \int_{\Omega} d\tau r_{\Omega} \rho(r) \quad (10)$$

Em que r_{Ω} é um vetor que está centrado no núcleo do átomo. O momento dipolo atômico mede a extensão, direção e sentido da nuvem de carga eletrônica do átomo com relação ao núcleo. O momento dipolo atômico também pode ser definido como um vetor que aponta do centróide da densidade eletrônica do átomo em direção ao núcleo.

O momento de dipolo molecular total depende de duas contribuições: a transferência de carga e da polarização. O momento dipolo molecular total pode ser expresso pela Equação 11.

$$M_1 = \sum_{\Omega} q(\Omega)X_{\Omega} + \sum_{\Omega} M(\Omega) = M_{CT} + M_{\text{átomo}} \quad (11)$$

Em que CT é a transferência de carga, $M_{\text{átomo}}$ é o somatório dos dipolos atômicos e X_{Ω} são as posições nucleares dos átomos.

2.1.10 Índices de localização e deslocalização

Lennard-Jones (LENNARD-JONES, 1952) mostrou que a localização espacial de partículas indistinguíveis está relacionada com a densidade eletrônica. A região ao redor de um elétron de referência que não pode ser ocupado por outro elétron de mesmo spin é chamada de buraco de Fermi. O buraco de Fermi é uma consequência direta do princípio de exclusão de Pauli que estabelece a antissimetria da função de onda dos elétrons. A integração da densidade do buraco de Fermi resulta nos valores dos índices de localização λ (ou LI) e deslocalização δ (ou DI).

O índice de deslocalização não mede a deslocalização dos elétrons de valência sobre todo o sistema molecular. O índice de deslocalização é uma medida de número de elétrons que são compartilhados entre duas bacias atômicas. O índice de localização tem a função de mostrar a extensão da localização da densidade eletrônica $\rho(r)$ de spins opostos (α e β) em um átomo, de mesmo modo como a quantidade de elétrons localizados num átomo. O índice de deslocalização tem a função de expressar a extensão do buraco de Fermi para os elétrons na camada de valência e expressa o número de elétrons que são compartilhados entre os dois átomos (BADER et al., 1996).

2.1.11 Topologia do Laplaciano de densidade de carga

O Laplaciano da densidade de carga é fundamental na teoria quântica de átomos em moléculas. O Laplaciano integrado sobre a região de uma bacia atômica resulta no valor zero, ou seja, condição de fluxo-zero. Em uma linha radial de um átomo há regiões em que o Laplaciano é positivo (densidade de carga dispersa), e regiões em que o Laplaciano é negativo (densidade de carga concentrada). Os nós esféricos são pontos ao longo da distância radial que são exibidos pelo Laplaciano da densidade de carga onde $\nabla^2\rho(r) = 0$. O número de nós esféricos está relacionado com a estrutura de camadas que um átomo possui.

A análise topológica do Laplaciano de uma molécula contém pontos críticos do Laplaciano que são ligados através de caminhos de gradiente do Laplaciano. Os pontos críticos do Laplaciano são observados quando $\nabla(\nabla^2\rho) = 0$ e os autovalores da matriz Hessiana de $\nabla^2\rho$ são as curvas principais de $\nabla^2\rho$ no ponto crítico. Deste modo podemos observar que os pontos críticos e caminhos de gradiente da topologia do Laplaciano são obtidos de forma semelhante à da topologia da densidade de carga (r).

A representação de um máximo local na topologia do Laplaciano é o ponto crítico (3,-3), em que a derivada parcial de segunda ordem do Laplaciano da densidade de carga é menor do que zero para os três eixos principais, ou seja, $(\partial^2\nabla^2\rho/\partial w^2)_{w=x,y,z} < 0$. Enquanto que a representação de um mínimo na topologia do Laplaciano é o ponto crítico (3,+3), em que derivada parcial de segunda ordem do Laplaciano da densidade de carga é maior do que zero, ou seja, $(\partial^2\nabla^2\rho/\partial w^2)_{w=x,y,z} > 0$.

2.1.12 Ordem de ligação

Os primeiros a proporem uma relação entre o comprimento de ligação das moléculas conjugadas e seus correspondentes caracteres de ligação dupla pelo tratamento de ressonância da teoria de valência foram Pauling e colaboradores (PAULING et al.,1935; PAULING, 1960), posteriormente melhorado por Penney (PENNEY, 1937). Após as melhorias feitas por Penney e Coulson (COULSON, 1939; COULSON, 1951), usando a teoria do orbital molecular, se estabeleceu uma nova relação, indicada na Equação 12.

$$p_{ij} = \sum_{(n)} a_i^{(n)} a_j^{(n)} \quad (12)$$

em que p_{ij} é a ordem de ligação e $a_i^{(n)}$ é o coeficiente do orbital atômico do i-ésimo átomo.

Também baseado na teoria de orbitais moleculares, Ruedenberg (RUEDENBERG, 1954) estabeleceu uma nova definição para ordem de ligação, representada na Equação 13.

$$p_{PQ} = \sum_n g_n c_{Pn} c_{Qn} \quad (13)$$

em que g_n é o número de elétrons no n-ésimo orbital, c_{Pn} e c_{Qn} são os coeficientes nos átomos P e Q.

Quando tentaram definir a ordem de ligação observaram uma inviabilidade, pois não tinham como comparar valores de várias ligações (JULES; LOMBARDI, 2003).

A teoria quântica de átomos em moléculas pode ser utilizada para calcular a ordem de ligação. À medida que o valor da densidade de carga (ρ_b) aumenta, o comprimento da ligação diminui, sendo possível obter uma relação entre o comprimento de ligação e densidade de carga no ponto crítico da ligação (ρ_b).

No caso das ligações C-C pode-se definir a ordem de ligação em termos de ρ_b como pode ser observada na Equação 14 (BADER et al., 1983; BADER et al., 1982).

$$n = \exp[A(\rho_b - B)] \quad (14)$$

Em que $B = \rho_b$ para uma ligação simples ($n=1$) e $A = d \ln(n_b) / d \rho_b$. A e B são constantes arbitrárias e válidas apenas para ligações C-C (JULES; LOMBARDI, 2003).

2.1.13 Teorema de Virial

A energia total de sistema em termos de energia eletrônica cinética e potencial pode ser relacionada pelo teorema de Virial. Slater (SLATER, 1933) foi o pioneiro ao usar o teorema aplicado para a discussão da ligação química, já que havia a intenção de estender a mecânica quântica molecular em termos das forças existentes para um equilíbrio na geometria molecular.

A energia total $E(\Omega)$ do átomo, segundo o teorema de virial atômico é igual a menos duas vezes a densidade da energia cinética que equivale a densidade de energia potencial (Equação 15).

$$E(\Omega) = -2T(\Omega) = v(\Omega) \quad (15)$$

em que $T(\Omega)$ representa a densidade de energia cinética e $v(\Omega)$ representa a densidade de energia potencial.

Uma vez que a energia da bacia atômica Ω é bem definida em termos das energias cinéticas e potenciais, a soma das energias de cada bacia atômica Ω representa a energia da molécula.

2.1.14 Energia cinética

A partir do desdobramento do operador da energia cinética atuando na função $\Psi^*\Psi$, temos a expressão indicada na Equação 16.

$$\begin{aligned}\nabla^2(\Psi^*\Psi) &= \nabla\left[(\nabla\Psi^*)\Psi + \Psi^*(\nabla\Psi)\right] = \\ \nabla^2(\Psi^*\Psi) &= (\nabla^2\Psi^*)\Psi + \nabla\Psi^* \cdot \nabla\Psi + \nabla\Psi^* \cdot \nabla\Psi + \Psi^*(\nabla^2\Psi)\end{aligned}\quad (16)$$

A aplicação da Equação 16 para um caso de um sistema multieletrônico, chega-se a $K(r)=G(r)+L(r)$. Quando aplicado a toda uma região do espaço Ω , temos as expressões para $G(\Omega)$ (Equação 17) e $K(\Omega)$ (Equação 18) (MATTA; BOYD, 2007).

$$K(\Omega) = -\frac{\hbar^2}{4m}N \int_{\Omega} dr \int dr [\Psi\nabla^2\Psi^* + \Psi^*\nabla^2\Psi] \quad (17)$$

ou

$$G(\Omega) = \frac{\hbar^2}{2m}N \int_{\Omega} dr \int dr \nabla\Psi^* \cdot \nabla\Psi \quad (18)$$

em que: $\hbar=h/2\pi$: constante de Planck dividido por 2π ; m : massa da partícula; N : número de elétrons; Ψ : função de onda; ∇ : gradiente e dr : operador diferencial em termos da coordenada espacial e spin do elétron.

De acordo com a teoria quântica de átomos em moléculas, as equações anteriores só são iguais somente se Ω for limitado por superfícies de fluxo zero, pois neste caso $L(\Omega)=0$. (BADER, 1980; BADER, 1994).

2.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

2.2.1 Introdução

A teoria do funcional da densidade consiste em um método que tem como base a análise do sistema molecular através da densidade eletrônica. A primeira tentativa de descrever a energia total de um átomo em termos de densidade eletrônica foi feita em 1927

pelo modelo de Thomas-Fermi (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001). Posteriormente, o início da teoria do funcional da densidade (DFT) foi dada como trabalho de Thomas-Fermi-Dirac (LATTER, 1955; COWAN; ASHKIN, 1957) que utilizaram-se das ferramentas da mecânica estatística para descrever a distribuição do gás de elétrons e produzir o funcional de energia. No entanto, o aprimoramento da equação do funcional da energia em relação à densidade eletrônica de uma molécula só aconteceu após a publicação do trabalho de Hohenberg-Kohn, (HOHENBERG; KOHN, 1964). Contudo, ainda era necessário aperfeiçoar o método de Hohenberg-Kohn de modo que o mesmo pudesse ser aplicado computacionalmente para sistemas moleculares. Os trabalhos de Kohn-Sham (KOHN; SHAM, 1965) melhoraram o tratamento matemático das equações da densidade e do funcional, a partir daí, a DFT avançou como ferramenta de cálculo teórico voltada para estudos de propriedades moleculares com aplicações computacionais (KOHN et al., 1996).

2.2.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) estabelece que a densidade eletrônica determina unicamente o operador Hamiltoniano. A expressão do Hamiltoniano de um sistema de N elétrons não-relativístico que tem interações entre si sem que haja influência de um campo magnético externo, pode ser observado na Equação 19.

$$H = T + V + U \quad (19)$$

em que T é a energia cinética dos elétrons, V é a energia potencial da interação entre núcleos e elétrons e U é a energia potencial da interação entre os elétrons.

A energia do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica no estado fundamental, de mesma maneira ocorre para os componentes individuais de energia como está expresso na Equação 20.

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r})V_{Ne}d\vec{r} + T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] \quad (20)$$

em que: $\int \rho_0(\vec{r})V_{Ne}d\vec{r}$ é a parte do sistema que depende do sistema real; e $T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]$ é a parte do sistema que é universal, ou seja, não depende do número de elétrons, do raio atômico e do número atômico.

A partir da Equação 20 é obtido o funcional de Hohenberg-Kohn ($F_{HK}[\rho]$) que representa as energias que são independentes do sistema (Equação 21).

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{E}_{\text{ee}} | \Psi \rangle \quad (21)$$

O funcional de Hohenberg-Kohn é fundamental para a teoria do funcional da densidade. Se esse funcional tivesse solução exata, a equação de Schroedinger também teria uma solução exata.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) estabelece que o funcional de Hohenberg-Kohn ($F_{\text{HK}}[\rho]$) fornece a energia mais baixa somente se a densidade da entrada é igual na densidade do estado fundamental, ρ_0 . Que corresponde ao princípio variacional expresso na Equação 22.

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{\text{Ne}}[\tilde{\rho}] + E_{\text{ee}}[\tilde{\rho}] \quad (22)$$

De acordo com a Equação 22 qualquer densidade inicial $\tilde{\rho}(\vec{r})$ capaz de satisfazer as condições de fronteira e que esteja associada a alguma energia potencial externa, pode ter a energia obtida a partir do funcional dado na Equação $E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{\text{ee}}[\rho_0] + E_{\text{Ne}}[\rho_0]$ que representa um limite superior que é a energia real do estado fundamental E_0 .

2.2.3 Teoremas de Kohn-Sham

O teorema de Kohn-Sham (KOHN; SHAM, 1965) foi feito utilizando-se o método do campo auto-consistente do determinante de Slater para a obtenção da energia cinética real do sistema. No método Kohn-Sham, os spin orbitais, φ , são determinados por uma equação semelhante àquela usada no método HF (Equação 23).

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (23)$$

em que φ são os spin orbitais; \hat{f}^{KS} é o operador de Kohn-Sham de um elétron.

O operador de Kohn-Sham pode ser expresso por $\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}$, e a função de onda de Kohn-Sham poder ser reescrita pela Equação 24.

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 \varphi_i + V_{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (24)$$

em que V_{KS} é o potencial de Kohn-Sham.

A energia total de um determinado sistema de elétrons que interagem entre si está representada na Equação 25.

$$E_{total} = T_0 + \int \rho V_{nuc} d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 + E_{XC} \quad (25)$$

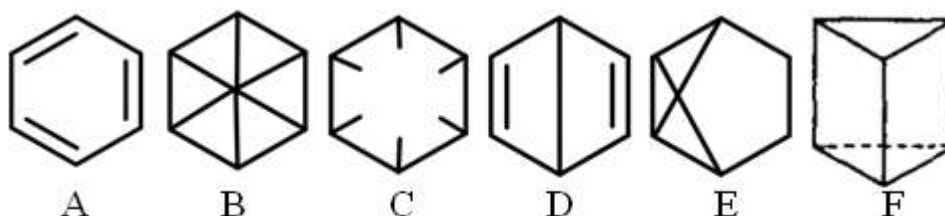
em que T_0 é a energia cinética de um sistema de referência de elétrons que não interagem entre si; $\int \rho V_{nuc} d^3r$ é a energia de interação nuclear; $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2$ é a energia Coulombiana clássica; E_{XC} é a energia de correlação e troca do funcional de densidade.

2.3 AROMATICIDADE

2.3.1 Breve histórico do benzeno

No século XIX, o benzeno foi pivô do empiricismo aromático (BRUSH, 1999). Depois dos seus estudos iniciais por Couper e Loschmidt (COUPER, 1858; LOSCHMIDT, 1861), Kekulé propôs a mais importante teoria a respeito do benzeno: a hipótese da oscilação (KEKULÉ, 1865a; KEKULÉ, 1865b; KEKULÉ, 1866). Outras teorias daquela época foram a hipótese cêntrica de Claus (CLAUS, 1867; CLAUS, 1882; CLAUS, 1887), as reformulações do benzeno cêntrico por Baeyer (BAEYER, 1886) e a hipótese de Dewar (DEWAR, 1867). Na Figura 5 estão as representações do benzeno de acordo com Kekulé (A), Claus (B), Armstrong-Baeyer (C), Dewar (D), Benzvaleno (E) e Ladenburg (F).

Figura 5 – Representações do benzeno de acordo com Kekulé (A), Claus (B), Armstrong-Baeyer (C), Dewar (D), Benzvaleno (E) e Ladenburg (F).



Fonte: Autor.

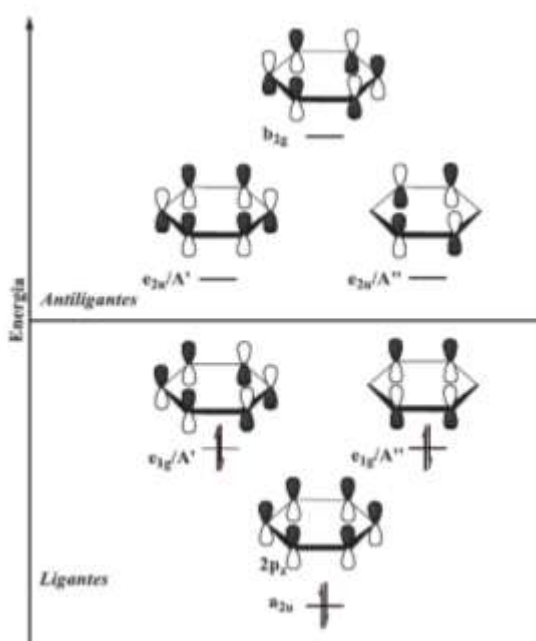
Experimentalmente, comprovou-se que compostos muito instáveis como os de Dewar (D), benzvaleno (E) e Ladenburg (F), propostas para o benzeno, foram sintetizados. No entanto, por serem muito instáveis isomerizam-se rapidamente para o benzeno.

2.3.2 Orbital molecular do benzeno

A estrutura do benzeno apresenta ângulos entre os carbonos de 120° o que sugere uma hibridização sp^2 . Pela teoria dos orbitais moleculares, os seis orbitais atômicos p do benzeno combinam-se para formar seis orbitais moleculares π , onde três desses orbitais moleculares tem energias mais baixas que a de um orbital p isolado, ou seja, orbitais moleculares ligantes; e os outros três orbitais moleculares têm energias mais baixas que a de um orbital p isolado, ou seja, orbitais moleculares antiligantes.

Como a estrutura eletrônica do estado fundamental do benzeno apresenta seis elétrons π nos orbitais moleculares de menor energia, os três orbitais do benzeno que formam o conjunto de orbitais moleculares ligantes, o primeiro orbital molecular π de mais baixa energia apresenta uma sobreposição de todos orbitais p, sem apresentar nenhum plano nodal. Os outros dois orbitais moleculares de mais alta energia apresentam um plano nodal e por esse fato eles possuem a mesma energia, ou seja, são orbitais degenerados. Os três orbitais moleculares antiligantes do benzeno, que se encontram desocupados no estado fundamental, são formados por um conjunto de orbitais de mais alta energia π^* , apresentando dois planos nodais em cada um dos orbitais e o outro de mais alta energia possui três planos nodais (CARAMORI; OLIVEIRA, 2009). Os orbitais moleculares ligantes e antiligantes estão representados na Figura 6.

Figura 6 - Representação esquemática das contribuições dos orbitais atômicos para os orbitais moleculares do benzeno.



Fonte: Caramori; Oliveira, 2009.

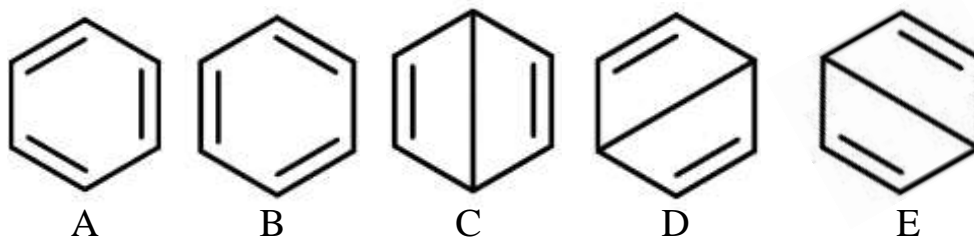
2.3.3 Teoria de Ligação de Valência e conceito de aromaticidade

Lewis descreveu a ligação química como o compartilhamento de dois elétrons entre dois átomos (LEWIS, 1916). O tratamento quanto-mecânico, seguindo os conceitos de Lewis, foi feito por Heitler e London o que mais tarde seria o início da teoria de ligação de valência (HEITLER; LONDON, 1927). A publicação da teoria de valência simplificada foi feita por Pauling e Wheland (PAULING; WHELAND, 1933).

A teoria de valência é facilmente aplicada para compostos menores, mas quando se trata de compostos maiores a representação é dada por um maior número de estruturas de Lewis. De acordo com a teoria de ligação de valência, uma molécula insaturada não pode ser representada de uma única forma, mas a representação correta deve ser feita por um híbrido de todas as formas canônicas. Por esse fato que o tratamento de compostos grandes é difícil pelo fato do grande número de formas canônicas.

Para o benzeno, a teoria de ligação de valência leva em consideração as estruturas de Kekulé e as estruturas de Dewar como por ser observado na Figura 7.

Figura 7 - Representação do benzeno através das estruturas de Kekulé (A e B) e das estruturas de Dewar (C, D e E).



Fonte: Autor.

A função de onda do benzeno é representada na Equação 26:

$$\Psi = c_A\Theta_A + c_B\Theta_B + c_C\Theta_C + c_D\Theta_D + c_E\Theta_E \quad (26)$$

Em que c_A é o coeficiente e Θ_A é a função de onda da estrutura A.

Os coeficientes das estruturas de Kekulé são maiores do que os coeficientes das estruturas de Dewar, pois isso que as estruturas de Kekulé são mais importantes.

2.3.4 Regras de aromaticidade

Os compostos orgânicos são divididos em: compostos aromáticos, compostos não-aromáticos e compostos antiaromáticos.

De acordo com a regra de Hückel, se o número de elétrons que formam a nuvem eletrônica π em um sistema cíclico conjugado plano contém $4n+2$ elétrons π , com n igual a qualquer número inteiro, incluindo zero, o sistema é aromático.

Os compostos que não seguem as regras anteriores podem ser considerados não-aromáticos ou antiaromáticos. Se o composto cíclico possui $4n$ elétrons π em um circuito de elétrons π não interrompidos esse composto será denominado composto antiaromático. Se o composto cíclico não possui nem $4n$ elétrons π e nem $4n+2$ elétrons π , esse composto será considerado composto não-aromático (CAREY, 2007).

2.3.5 Critérios de aromaticidade

O conceito de aromaticidade pode ser caracterizado por critérios teóricos que são divididos em: estrutural, energético, magnético e eletrônico.

Os critérios tradicionais para aromaticidade incluem comportamento químico (menor reatividade), características estruturais (planaridade e tendências para comprimentos de ligações iguais), energético (estabilidade) e em propriedades espectroscópicas (UV, deslocamentos químicos de hidrogênio, a exaltação da susceptibilidade magnética) (MERINO et al., 2004).

2.3.5.1 Critério estrutural

O critério estrutural leva em consideração os comprimentos das ligações como um método de interpretar indiretamente a deslocalização de elétrons nas estruturas cíclicas. Os comprimentos de ligações são utilizados como ferramentas para interpretar e quantificar a deslocalização.

Geralmente, aceita-se que quanto mais similares forem os comprimentos das ligações, maior será o grau de aromaticidade (KRYGOWSKI, 2001). Kruszewski e Krygowski (KRUSZEWSKI; KRYGOWSKI, 1972) desenvolveram o Modelo Oscilador Harmônico para Aromaticidade (HOMA) que considera tanto a alternância de comprimento de ligações como o alongamento das ligações.

O HOMA tem como função descrever o decréscimo da aromaticidade do sistema, ou seja, quanto menor é o valor do HOMA, menor será a aromaticidade do composto, o valor máximo ideal do HOMA é um (Equação 27) (KRUSZEWSKI; KRYGOWSKI, 1972).

$$\text{HOMA} = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum_{i=1}^n (R_{\text{opt}} - R_i)^2 \quad (27)$$

Em que n é o número de ligações; α é uma constante empírica que fornece $\text{HOMA}=0$ para as estruturas de Kekulé hipotéticas e $\text{HOMA}=1$ para estruturas com comprimentos de ligações iguais a R_{opt} ($\alpha=257,7$), em que são considerados sistemas totalmente aromáticos para as ligações CC; R_{opt} é igual a $1,388\text{\AA}$ (KRYGOWSKI; CYRANSKI 1996); e R_i são os comprimentos das ligações individuais.

Com a utilização do índice HOMA é possível quantificar a aromaticidade de cada um dos anéis, ou seja, a aromaticidade local.

2.3.5.2 Critério energético

O primeiro critério energético foi determinado por Pauling e Kistiakowsky que propuseram medidas experimentais das energias de ressonância para quantificar a aromaticidade (PAULING; SHERMAN, 1933; KISTIAKOWSKI et al., 1936). A energia de ressonância pode ser calculada pela diferença entre as energias HOMO e LUMO, ou seja, os orbitais de fronteira (HADDON; FUKUNAGA, 1980). Foi observado que quanto maior a estabilização aromática, maior será a diferença entre os orbitais de fronteira (HADDON; FUKUNAGA, 1980).

Os critérios energéticos consideram a aromaticidade de todo o composto, diferentemente dos critérios estruturais que consideram a aromaticidade em relação a cada anel. A aromaticidade tem efeitos mensuráveis sobre a energia eletrônica das moléculas aromáticas (CYRANSKI, 2005). A energia de estabilização aromática (ASE) é definida através da comparação da energia de uma molécula com uma molécula de referência não-aromática, ou seja, uma molécula com elétrons localizados (EBRAHIMI et al., 2009). Como os critérios energéticos dependem do sistema referencial adotado a avaliação da ASE para alguns casos é uma tarefa difícil, como por exemplo, com uma molécula aromática composta apenas por metais (PAULING, 1936).

2.3.5.3 Critério magnético

Um modelo razoável para a interpretação das propriedades magnéticas do benzeno foi estabelecido por Pauling em 1936 (PAULING, 1936). O modelo é conhecido como Modelo de Corrente de Anel (RCM), que afirma que a origem da incomum susceptibilidade magnética anisotrópica do benzeno e dos outros hidrocarbonetos aromáticos policíclicos está associada com a presença de correntes eletrônicas nas ligações π destas moléculas. Este modelo foi desenvolvido posteriormente por London (LONDON, 1937), Lonsdale (LONSDALE, 1937) e Pople (POPLE, 1956).

A susceptibilidade magnética mede a capacidade de um material em magnetizar-se sob ação de um campo magnético externo. A resposta ao campo magnético aplicado é a chamada magnetização, M , do material. As substâncias diamagnéticas respondem fraca e proporcionalmente contra o campo aplicado, enquanto substâncias paramagnéticas respondem fraca e proporcionalmente a favor do campo aplicado. Materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos respondem de forma intensa a favor ou contra o campo magnético

aplicado, respectivamente. O coeficiente de proporcionalidade entre a intensidade do campo aplicado, B_0 , e a magnetização do material, define a susceptibilidade magnética (Equação 28).

$$M = \chi B_0 \quad (28)$$

Em que M é a magnetização, em A/m; χ é a susceptibilidade magnética molar (grandeza adimensional); B_0 é o campo magnético aplicado na molécula, em A/m. Quando χ for negativo os compostos são diamagnéticos e quando χ for positivo os compostos são paramagnéticos.

Os compostos aromáticos tendem a apresentar um aumento dessa susceptibilidade quando comparamos com espécies sem efeitos da aromaticidade. Deste modo, os compostos aromáticos são considerados diamagnéticos e assim possuem uma exaltação da susceptibilidade magnética. Em compostos aromáticos a susceptibilidade magnética é alta, visto que, em função da corrente elétrica, são capazes de induzir fortes campos magnéticos (DAUBEN et al., 1968).

Como a maioria dos compostos aromáticos são diamagnéticos, os resultados absolutos da susceptibilidade magnética podem ser utilizados como um parâmetro de medição da aromaticidade. A exaltação da susceptibilidade é uma grandeza utilizada para quantificar a aromaticidade de um composto. A exaltação da susceptibilidade pode ser calculada através da diferença entre a susceptibilidade medida experimentalmente (χ_m) e a susceptibilidade estimada de uma substância referencial (χ_a), ou seja, que não seja aromática (Equação 29).

$$\Lambda = \chi_m - \chi_a \quad (29)$$

Em que χ_m é a susceptibilidade medida experimentalmente; χ_a é a susceptibilidade estimada de uma substância referencial. Os compostos que apresentarem valores negativos de Λ são aromáticos, no caso dos compostos que apresentarem valores positivos de Λ são antiaromáticos.

A QTAM também pode ser usada para obter índice de aromaticidade baseado em propriedades magnéticas (FOROUTAN-NEJAD, 2011), a partir do estudo das magnetizações intra- e inter-atômicas.

O tensor de magnetização de segunda ordem, χ , de um sistema em um campo magnético externo, B , é expresso em termos da densidade de corrente induzida, $J(r)$ (Equação 30):

$$\chi = \left(\frac{1}{2c_B} \right) \int \mathbf{r} \times \mathbf{J}^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (30)$$

A magnetização intra-atômica, para uma bacia atômica, é expressa em termos da densidade corrente induzida, $\mathbf{J}(\mathbf{r})$, que flui no interior da bacia atômica. Por outro lado, a magnetização interatômica (ou magnetização de ligação) é a densidade de fluxo de corrente através das superfícies interatômicas entre o átomo e os seus vizinhos ligados. A magnetização interatômica é uma medida direta do fluxo de corrente entre duas bacias atômicas adjacentes. A magnetização interatômica fornece uma idéia sobre a extensão da densidade de corrente eletrônica entre duas bacias atômicas adjacentes.

A partir da análise de espécies aromáticas carregadas, verificou-se uma razoável correlação com a carga molecular, em que a magnetização intra-atômica fora-do-plano, $\chi_{zz}(\Omega)^{\text{intra}}$, a magnetização intra-atômica isotrópica, $\chi(\Omega)^{\text{intra}}$, de ambos carbono e hidrogênio, além da magnetização inter-atômica, são diminuídas com o aumento da carga molecular. Isto é esperado, pois aumentando a carga da molécula, diminui a população eletrônica nas bacias atômicas. Por outro lado, a magnetizações inter-atômicas fora-do-plano, $\chi_{zz}(\text{C}|\Omega)$, e magnetizações inter-atômicas isotrópicas, $\chi(\text{C}|\Omega)$, entre átomos de carbono adjacentes estão em perfeita correlação com a intensidade de corrente anelar. Portanto, a magnetização interatômica é o primeiro índice derivado da QTAIM que avalia aromaticidade baseado em uma propriedade magnética (FOROUTAN-NEJAD, 2011).

O método mais conhecido, baseado em critérios magnéticos, para medir compostos aromáticos é o deslocamento químico independente do núcleo (NICS). O deslocamento químico independente do núcleo mede o deslocamento químico em qualquer ponto da molécula fora do núcleo. Com um conjunto de valores de NICS em diferentes posições da molécula, é possível obter a densidade de corrente magnética (MERINO, et al., 2004). Para que sejam calculados os tensores do NICS é necessário que haja um “átomo” teste (chamado de berquelium) em algum lugar na região da molécula, fora dos núcleos.

Paul von Ragué Schleyer e colaboradores (SCHLEYER et al., 1996; SCHLEYER; JIAO, 1996) foram os primeiros a demonstrar que o NICS pode ser usado como índice de aromaticidade, quando o berquelium é colocado no centro do anel plano aromático. Por conta da interferência dos elétrons sigma das ligações C-C do anel aromático, o NICS(1) (CORMINBOEUF et al., 2004; SCHLEYER et al., 2001) também foi empregado como índice de aromaticidade, em que o berquelium está a um Angstrom acima do berquelium associado ao NICS. Em outra tentativa de cancelar a influência dos elétrons sigma no cálculo do NICS,

como índice de aromaticidade, foi gerado o NICS_{zz} (CORMINBOEUF et al., 2004), que é obtido a partir de orbitais NBO (natural bonding orbitals) (CARPENTER; WEINHOLD, 1988).

O campo magnético induzido (B^{ind}) numa posição R pode ser calculado a partir da densidade da corrente induzida da molécula ($j(r)$) usando a lei Biot-Savart (Equação 31).

$$B^{ind}(R) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{j(r) \times (r - R)}{|r - R|^3} dr \quad (31)$$

Pode-se perceber que esta equação não contém informações sobre os núcleos magneticamente ativos. O campo magnético induzido, B^{ind} , está relacionado com o tensor de blindagem na posição R e com o campo magnético externo B^{ext} (Equação 32) (MERINO et al., 2004).

$$B^{ind}(R) = -\sigma(R)B^{ext} \quad (32)$$

A partir das duas equações acima pode-se computar diretamente o tensor de blindagem a partir da densidade de corrente, que é induzido pelo campo magnético externo. A constante de blindagem é 1/3 do traço do tensor de blindagem. O NICS, δ , é o negativo da constante de blindagem (o deslocamento químico em relação ao vácuo). A blindagem positiva (NICS negativo) significa que o campo magnético blindado aplicado é protegido, enquanto que um valor negativo da blindagem significa que o campo induzido reforça o campo magnético aplicado (CORMINBOEUF et al., 2004). No caso das moléculas planas, moléculas cíclicas que estão localizadas no plano xy , o tensor de blindagem tem apenas elementos diagonais. O NICS é uma média dos três elementos diagonais do tensor de blindagem (xx , yy e zz).

Tem sido demonstrado que o grau de aromaticidade magnético entre moléculas está relacionado a dois fatores: o número de elétrons π e o tamanho do anel. Aumentar o tamanho do anel ou o número de elétrons aumenta a aromaticidade magnética, ou seja, a força da densidade de corrente, $J(r)$ (FOROUTAN-NEJAD, 2011).

2.3.5.4 Critério eletrônico

O critério eletrônico para aromaticidade está associado com as ligações químicas deslocalizadas sobre todo o anel, possuindo $4n+2$ elétrons π .

Muitos índices de aromaticidade são desenvolvidos com base na idéia geral que a deslocalização de elétrons é uma das principais características das moléculas aromáticas. Após o trabalho desenvolvido por Wiberg (CASTRO et al., 2005) diversos índices têm sido desenvolvidos para avaliar a aromaticidade medindo o grau nos quais os elétrons são compartilhados por dois ou mais átomos de uma molécula (EBRAHIMI et al., 2009). Alguns dos índices de compartilhamento de elétrons são: o índice de *para*-deslocalização (PDI) (RZEPA, 2005), o índice de flutuação aromático (FLU) (SONDHEIMER, 1967; SPITLER et al., 2006) e o índice médio de dois centros (ATI) (CASTRO et al., 2006).

O PDI é definido como a média de todos os DI de átomos de carbono *para*-Orelacionados em um anel de seis membros. Uma vantagem do índice PDI é que, como os índices HOMA e NICS, proporciona um critério local para cada um dos anéis em um sistema policíclicos. O índice de aromaticidade local é talvez mais útil do que um índice de aromaticidade global para um hidrocarboneto aromático policíclico (PAHs) (POATER et al., 2003; HOWARD; KRYGOWSKI, 1997).

A magnitude de deslocalização eletrônica entre dois átomos é sensível às distâncias internucleares e a natureza dos átomos (MÜLLEN, 1984). Deste modo, deve-se ter muito cuidado na aplicação dos índices de compartilhamento de elétrons.

2.3.6 Tipos de compostos aromáticos

A maioria dos compostos aromáticos é constituída apenas por átomos de carbonos e átomos de hidrogênio como, por exemplo, os compostos policíclicos e anulenos, mas os compostos aromáticos também podem apresentar heteroátomos na sua estrutura como é o caso dos heterocíclicos.

2.3.6.1 Heterocíclicos

Os compostos aromáticos heterocíclicos ou heteroaromáticos são anéis aromáticos que apresentam um heteroátomo na sua estrutura. A presença desse heteroátomo pode diminuir a aromaticidade do anel.

Anéis de cinco membros heteroaromáticos como, por exemplo, o furano, é um análogo estrutural do ânion ciclopentadienila, pois nesse composto o sexteto aromático é formado por duas ligações π conjugadas e um orbital p preenchido. Por outro lado, no caso da borazina, um

heteroaromático de seis membros, é um análogo estrutural do benzeno, pois nesse composto o sexteto aromático é composto por três ligações π conjugadas.

2.3.6.2 Policíclicos

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são moléculas compostas por dois ou mais anéis aromáticos que podem estar fundidos ou não, compartilhando apenas dois átomos de carbono vizinhos, sendo principalmente construídos por anéis benzênicos como, por exemplo, o naftaleno, antraceno e fenantreno (RANDIĆ, 2003).

A teoria de ligação de valência diferencia a energia de um composto real com aquela representada pelas estruturas canônicas estáveis. Essa diferença é definida como Energia de Ressonância. Esse conceito fornece um índice útil para medir a estabilidade da molécula. Como regra geral, quanto maior for o número de anéis aromáticos no composto, menor a energia de ressonância por elétrons π em relação ao benzeno (RANDIĆ, 2003).

2.3.6.3 Anulenos

Os anulenos são hidrocarbonetos monocíclicos compostos por ligações duplas conjugadas, onde o número de carbonos sp^2 é representado por colchetes como, por exemplo, o benzeno que é o [6]-anuleno (SPITLER et al, 2006). Os critérios de aromaticidade também podem ser aplicados nos anulenos, mas alcançar a planaridade é uma difícil missão para anéis grandes por causa dos efeitos estéricos e de torções dos ângulos das ligações.

2.3.7 Aromaticidade pela teoria dos orbitais moleculares

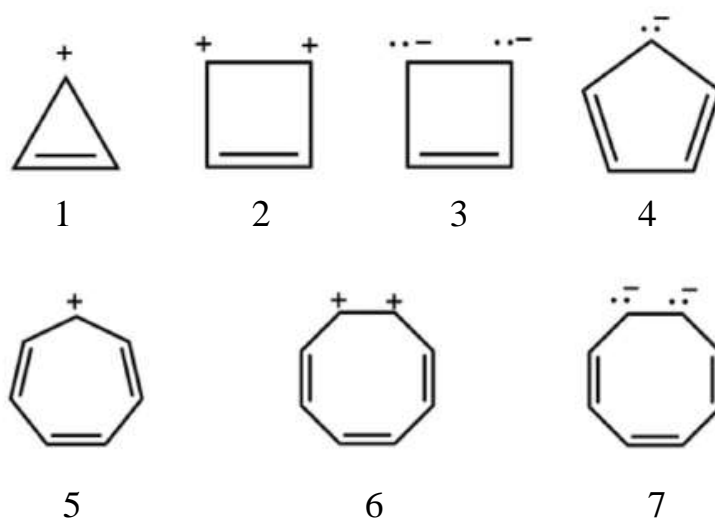
A regra de Hückel, derivada da TOM, é usada para prever a aromaticidade de uma molécula. Essa regra prevê que os hidrocarbonetos cíclicos, planares e totalmente conjugados são aromáticos se apresentarem $4n+2$ elétrons π , sendo n um número inteiro incluindo o zero. Contudo, a TOM não é a teoria mais apropriada para se estudar os orbitais associados às moléculas aromáticas e associá-los a sua aromaticidade, porque a TOM não é uma teoria que gera orbitais unívocos, ou seja, ela pode gerar diferentes conjuntos de orbitais moleculares para uma única molécula, perdendo-se o significado físico quando há tentativa de associá-los a ligação química; a função de onda MO possui imposição da ortogonalização dos orbitais pelo método Hartree-Fock (HF) ou pós-HF; a função de onda MO possui a imposição de

orbitais duplamente ocupados; e a função de onda MO não possui a simetria permutacional, apesar de ser antissimétrica a operação de permutação uma única vez.

2.3.8 Espécies aromáticas carregadas

Os mesmos critérios de aromaticidade dos anulenos neutros também são aplicados a espécies carregadas (CAREY, 2007).

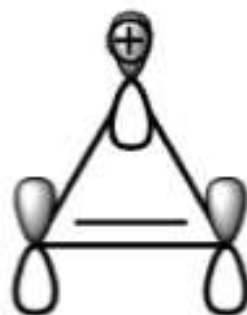
Figura 8 - Representação de alguns cátions e ânions que seguem a regra de Hückel: 1) cátion ciclopropenila, 2) dicátion ciclobutenila, 3) diânion ciclobutenila, 4) ânion ciclopentadienila, 5) cátion cicloheptatrienila, 6) dicátion ciclooctatrienila e 7) diânion ciclooctatrienila.



Fonte: Firme et al, 2007.

O menor membro do sistema aromático que segue a regra de Hückel é o cátion ciclopropenila, pois ele contém 2π elétrons deslocalizados em três orbitais $2p$ como pode ser observado na Figura 9. Contudo, algumas espécies carregadas, apesar de preencherem o critério de aromaticidade da regra de Huckel, não são aromáticas. Os dicátions ciclobutenila e ciclooctatrienila não são planos, portanto, não são aromáticos. A distorção dos seus anéis ocorre como forma de diminuir a repulsão provocada por duas cargas positivas numa estrutura que a quantidade de elétrons π não é suficiente para estabilizar o anel na forma plana. De forma contrária, essa estabilização ocorre com seus parentes diânions, onde há quantidade de elétrons π suficientes para estabilizar as duas cargas negativas nas respectivas moléculas a partir da aromaticidade gerada (FIRME, et al., 2007).

Figura 9 - Orbitais 2p do cátion ciclopropenila, um sistema aromático de $4n+2$ elétrons π , $n=0$.



Fonte: Carey, 2007.

2.3.9 Antiaromaticidade

Uma substância antiarômática é menos estável do que uma substância cíclica análoga com elétrons localizados. Para que uma substância seja considerada antiarômática ela deve ser uma substância cíclica planar com um anel ininterrupto de átomos insaturados que contêm orbitais p, e a nuvem π deve ter $4n$ elétrons π . Alguns exemplos de moléculas antiarômáticas são: o cátion ciclopentadienila, ânion ciclopropenila, e o ciclobutadieno.

2.4 D3BIA

2.4.1 Conceitos básicos

O D3BIA é um índice de aromaticidade baseado na densidade, deslocalização, bem como a degenerescência de átomos (FIRME et al., 2007) que foi inspirado na hipótese de que a aromaticidade do benzeno pode ser entendida como uma ligação multicêntrica seis centros e seis elétrons π , a partir de estudos em eletrodinâmica quântica e teoria de valência moderna (NASCIMENTO, 2008). Outra fonte de inspiração para o D3BIA, de caráter mais filosófico do que técnico, foi a hipótese cêntrica de Claus. O D3BIA é derivado da teoria quântica de átomos em moléculas, assim como o PDI.

O D3BIA foi usado para análise de compostos aromáticos e homoarômicos (FIRME et al., 2007; FIRME et al., 2008). Devido à natureza diferenciada das moléculas analisadas (compostos aromáticos planares que não têm carbonos saturados no circuito aromático e compostos homoarômicos em forma de gaiola contendo carbonos saturados no circuito

aromático), as fórmulas se diferenciam, ou seja, sofrem ajustes. Contudo, são essencialmente dependentes dos mesmos fatores mencionados acima.

O D3BIA pode ser formulado das seguintes formas: de forma geral, para compostos aromáticos, D3BIA(a), e para compostos homoaromáticos, D3BIA(h).

$$\text{D3BIA(fórmula geral)} = [\text{RDF}] \cdot [\text{DIU}] \cdot \delta \quad (33)$$

$$\text{D3BIA(a)} = [(1 + \overline{\lambda}_2) \cdot \rho_{\text{RCP}}] \cdot [\text{DIU}] \cdot \delta \quad \therefore \text{(para compostos aromáticos)} \quad (34)$$

$$\text{D3BIA(h)} = [\rho_{\text{CCP}}] \cdot [\text{DIU}] \cdot \delta \quad \therefore \text{(para compostos homoaromáticos)} \quad (35)$$

em que RDF é o fator de densidade do anel; DIU é o grau de uniformidade dos índices de deslocalização; δ é o grau de degenerescência.

Pode-se constatar explicitamente que a diferença entre as duas equações, D3BIA(a) e D3BIA(h), ocorre no fator da densidade do anel, RDF, em que para D3BIA(a), equivale a $(1 + \overline{\lambda}_2) \cdot \rho_{\text{RCP}}$, enquanto para D3BIA(h), equivale a ρ_{CCP} . Além disso, implicitamente, há diferenças nas considerações do δ , pela natureza distinta dos sistemas estudados (compostos aromáticos e homoaromáticos).

No caso dos compostos aromáticos, o fator de densidade (eletrônica) do anel está associada à densidade de carga no ponto crítico do anel do composto aromático (ρ_{RCP}) e à média da curvatura da superfície de densidade eletrônica em direção ao centro do anel do composto aromático, $\overline{\lambda}_2$. No caso dos compostos homoaromáticos, o RDF depende exclusivamente da densidade de carga no ponto crítico de gaiola, ρ_{CCP} .

Com relação à hipótese de Nascimento sobre a aromaticidade do benzeno (NASCIMENTO, 2008), supõe-se que quanto maior a sobreposição dos orbitais monoocupados $\text{C}2p_z$ (obtidos pela teoria de valência moderna) maior é a força da ligação, assim como quanto mais degenerados os átomos envolvidos no sítio aromático, maior será a sobreposição dos orbitais monoocupados $\text{C}2p_z$. Considerando-se essas duas suposições, foi levado em conta no D3BIA os fatores RDF e de degenerescência. Com relação ao fator DIU, ele foi obtido empiricamente, a partir da análise topológica de dezenas de moléculas aromáticas e não-aromáticas.

Na QTAIM, é possível obter diretamente a energia dos átomos, tornando possível obter o grau de degenerescência, δ . Para atribuir valores ao δ foi necessário arbitrariamente fazer algumas considerações. Por exemplo, para o caso dos sistemas homoaromáticos, δ tem o valor de uma unidade quando a diferença de energia entre os átomos do sítio aromático atingir

um máximo de 0,009 u.a. Para diferenças de energia com valores maiores que 0,009 u.a., δ tem valor nulo.

No caso dos sistemas aromáticos, as considerações sobre o δ são mais complexas. Isto ocorre porque uma molécula pode ter átomos aproximadamente degenerados, mas com índices de deslocalização completamente diferentes (FIRME et al., 2007). Então, a uniformidade do índice de deslocalização é levada em conta no grau de degenerescência para ajustar este parâmetro. Para sistemas aromáticos, o grau de degenerescência (δ) é ajustado da seguinte forma:

- i. Se todos os átomos do anel são degenerados e todos os pares atômicos têm o mesmo índice de deslocalização, então a molécula tem o máximo grau de degenerescência ($\delta = 1$);
- ii. Se os átomos do anel aromático são quase-degenerados, ou seja, dentro de uma faixa de 0,3 u.a., e têm índices de deslocalização muito próximos, ou seja, dentro de uma faixa de 0,05, eles podem ser considerados degenerados;
- iii. Se todos os átomos do anel são quase-degenerados e têm índices de deslocalização completamente diferentes, ou seja, $\Delta DI > 0,3$, os átomos têm o grau mínimo de degenerescência ($\delta = 0$), onde ΔDI é a diferença entre os DI's dos átomos de carbono envolvidos no sítio aromático.

Essas regras foram igualmente construídas empiricamente a partir de uma coleção de dados de várias moléculas aromáticas e não-aromáticas (FIRME et al., 2007).

Diferentemente dos outros dois fatores do D3BIA, o DIU não foi inspirado no estudo do benzeno pela teoria de ligação de valência moderna. O DIU foi obtido empiricamente a partir da análise dos dados de várias moléculas aromáticas e não-aromáticas. A representação do DIU é a seguinte:

$$DIU = 100 - \left(\frac{100\sigma}{\overline{DI}} \right) \quad (34)$$

Em que σ é o desvio médio dos DI's e \overline{DI} é a média dos DI's entre os átomos de carbono do sítio aromático ou homoaromático.

3 OBJETIVO GERAL

Aplicar o D3BIA para sistemas aromáticos e homoaromáticos não estudados até então: acenos e estruturas de bisnoradamantenila.

Demonstrar a importância do DIU, índice associado ao D3BIA, como um novo e importante fator de estabilidade a ser considerado nas espécies químicas.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Obter uma correlação envolvendo os índices de aromaticidade HOMA, NICS, PDI e $\chi(C/C)$ com o D3BIA para o caso dos acenos;
2. Obter correlação entre a uniformidade da deslocalização eletrônica (DIU) e valores associados à estabilidade de alguns pares de carbocátions com pequena diferença de simetria pontual;
3. Aplicar o D3BIA para estruturas derivadas do dicátion bisnoradamantenila e buscar sua correlação com NICS.

4 METODOLOGIA GERAL

As geometrias das moléculas estudadas foram otimizadas com o algoritmo de Berny usando o método DIIS (*direct inversion in the iterative subspace*) para acelerar e estabilizar a convergência a partir das coordenadas internas das moléculas (FRISCH; LI, 2006; PULAY; FOGARASI, 1992). A análise vibracional das geometrias otimizadas foram realizados a fim de determinar se as geometrias resultantes eram mínimos locais ou estados de transição. Esses cálculos foram realizados nos níveis teóricos B3LYP/6-311G ++(d,p) (BECKE, 1993a; YANG et al, 1988; BECKE, 1993b) e M06-2X/6-311G ++(d,p) (ZHAO; TRUHLAR, 2008) implementados no pacote Gaussian 09 (FRISCH, et al., 2009). A densidade eletrônica, derivada dos orbitais Kohn-Sham, foi posteriormente utilizada na QTAIM para cálculos topológico usando os programas AIM2000 (BIEGLER-KONIG; SCHONBOHM, 2002) e AIMALL (KEITH, 2011). Integrações sobre as bacias atômica foram calculadas em coordenadas naturais usando opções padrão de integração. Todas as integrações resultaram em valores na ordem de 10^{-3} a 10^{-4} para o Laplaciano da bacia atômica calculada. As energias atômicas foram calculadas usando a abordagem atômica do virial (SLATER, 1933). Todos os caminhos de ligação calculados foram espelhados pelos seus caminhos virial correspondentes, ou seja, o máximo potencial negativo de energia entre os dois átomos. De acordo com a abordagem atômica de virial, os caminhos de ligação espelhados por caminhos virial são indicativos de interação ligada (PEPELIER, 2000). Os cálculos do NICS (SCHLEYER et al., 1996) foram realizados no nível teórico M06-2X/6-311G++(d,p) empregando o método GIAO (*gauge including atomic orbital*) (WOLINSKI et al., 1990) no centro geométrico da gaiola (para compostos homoaromáticos) ou do anel (para compostos aromáticos). Os cálculos de magnetização atômica $\chi(C/C)$ foram obtidos a partir de funções de onda contendo informações dos tensores de deslocamento químico calculados pelo método GIAO (LONDON, 1937), utilizando o programa AIMALL (KEITH, 2011).

5 CAPÍTULO 1: ACENOS

5.1 INTRODUÇÃO

Os acenos são uma classe de compostos orgânicos de hidrocarbonetos policíclicos constituídos por anéis de benzeno fundidos de forma linear. Para estudar a aromaticidade dos acenos, não podemos aplicar a regra de Hückel, pois é válida somente para sistemas conjugados monocíclicos (ZADE; BENDIKOV, 2012).

O aumento do número de anéis de benzênicos fundidos aumenta a reatividade dos acenos, pois com o aumento do número de anéis benzênicos, o nível de aromaticidade diminui gradualmente. O anel central é mais reativo de acordo com a regra do sexteto aromático (ZADE; BENDIKOV, 2012).

No caso dos índices HOMA e PDI aplicados aos acenos, a aromaticidade geralmente diminui à medida que o número de anéis benzênicos aumenta. Para o índice PDI, a aromaticidade é menor no anel central em relação ao anel periférico.

Os acenos são mais conhecidos por sua fotorreatividade, com as fotorreações mais importantes sendo a oxidação por oxigênio molecular e dimerização (ZADE; BENDIKOV, 2012). Os acenos mais longos são previstos formar polímeros, ao invés de dímeros acenos.

Neste capítulo foram usados os índices de aromaticidade HOMA, NICS(1), PDI e $\chi(C/C)$ e D3BIA para análise da aromaticidade local dos anéis benzênicos em diferentes posições dos acenos, de modo a tentar obter uma correlação do D3BIA com os outros índices.

5.2 OBJETIVO

Estudar os índices de aromaticidade D3BIA, PDI, HOMA, NICS e $\chi(C/C)$, para diversos acenos investigando a possibilidade de haver correlações lineares entre o D3BIA e os demais índices.

5.3 METODOLOGIA

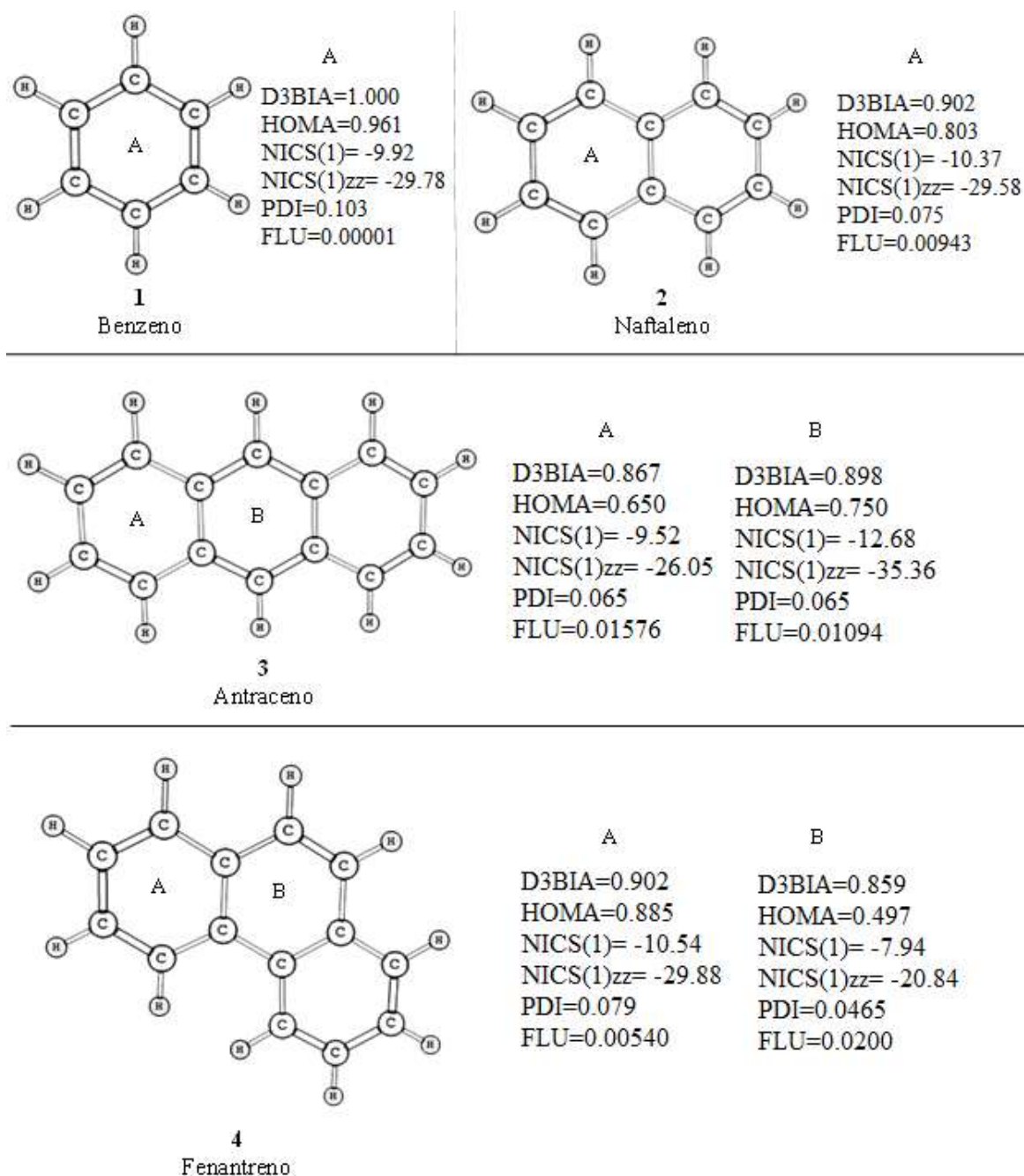
As geometrias dos compostos estudados foram otimizadas a partir do nível teórico B3LYP/6-311G ++(2d,2p) (BECKE, 1993a; YANG et al, 1988; BECKE, 1993b) e a análise vibracional das geometrias otimizadas foi feita a fim de determinar se as geometrias resultantes apresentavam frequências imaginárias ou não. Os cálculos foram realizados

utilizando o pacote Gaussian 09 (FRISCH et al., 2009). A densidade eletrônica foi obtida a partir dos orbitais Kohn-Sham e posteriormente utilizados na QTAIM para cálculos topológicos utilizando os pacotes AIM2000 (BIEGLER-KONIG; SCHONBOHM, 2002) e AIMALL (KEITH, 2011). Os cálculos do NICS (SCHLEYER et al., 1996) foram realizados no nível teórico B3LYP/6-311G ++(2d,2p) (BECKE, 1993a; YANG et al., 1988; BECKE, 1993b) empregando o método GIAO (WOLINSKI et al., 1990) no centro geométrico do anel aromático. Os cálculos de magnetização atômica $\chi(C/C)$ foram obtidos a partir de cálculos NMR do pacote Gaussian 09 usando o método GIAO (LONDON, 1937) para gerar uma função de onda que foi empregada no programa AIMALL (KEITH, 2011). A magnetização interatômica $\chi(C/C)$ foi calculada pela abordagem de integração PROAIM, implementada nos programa AIMALL. Os resultados do D3BIA foram obtidos a partir da função de densidade eletrônica (.wfn) calculado no pacote AIM2000, para a obtenção dos valores de DI, do grau de degenerescência δ , do auto-valor λ_2 , para todas as espécies. Os tutorias para os cálculos dos índices de aromaticidade HOMA, PDI e magnetização atômica $\chi(C/C)$ estão discriminados nos Apêndices A, B e C, respectivamente.

5.4 RESULTADOS

A Figura 10 mostra os valores dos índices de aromaticidade D3BIA, HOMA, NICS(1), NICS_{zz}(1), PDI e FLU para as seguintes moléculas: benzeno **1**, naftaleno **2**, antraceno **3** e fenantreno **4**.

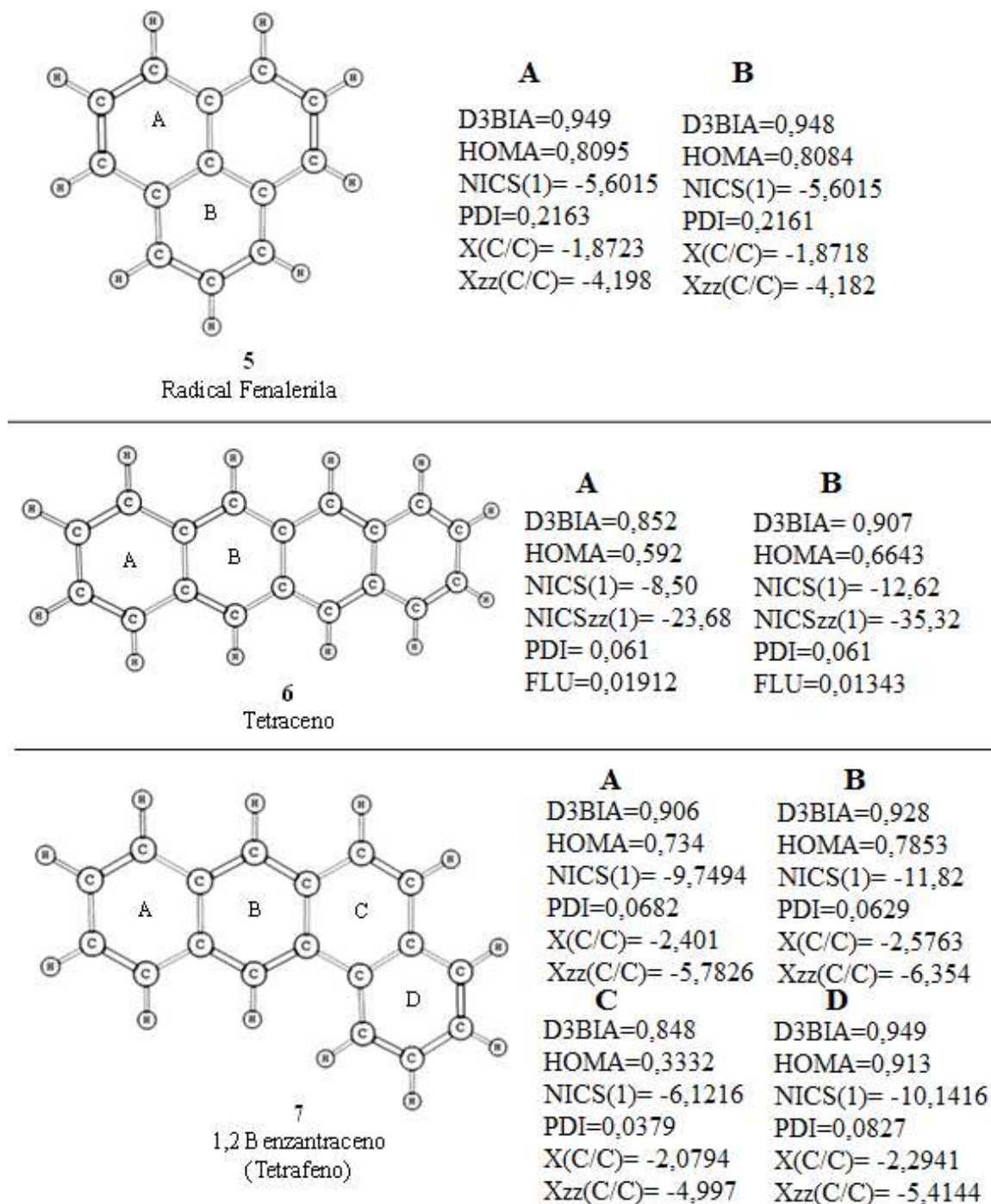
Figura 10 - Representação dos valores dos índices de aromaticidade D3BIA, HOMA, NICS(1), NICSzz(1), PDI e FLU para as seguintes moléculas: **1, 2, 3 e 4**.



Fonte: Autor.

A Figura 11 mostra os valores dos índices de aromaticidade D3BIA, HOMA, NICS(1), PDI, $\chi(C/C)$ e $\chi_{zz}(C/C)$ para as moléculas: radical fenalenila **5** e tetrafeno **7**; os valores dos índices de aromaticidade D3BIA, HOMA, NICS(1), NICSzz(1), PDI e FLU para a molécula tetraceno **6**

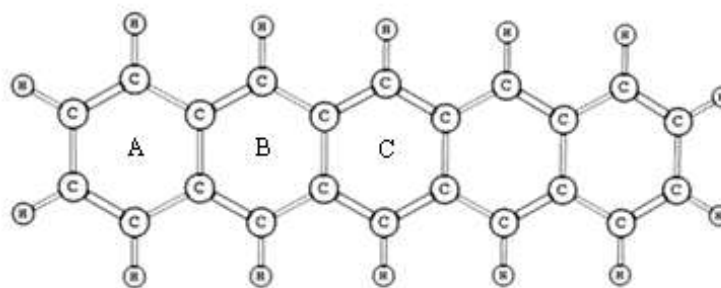
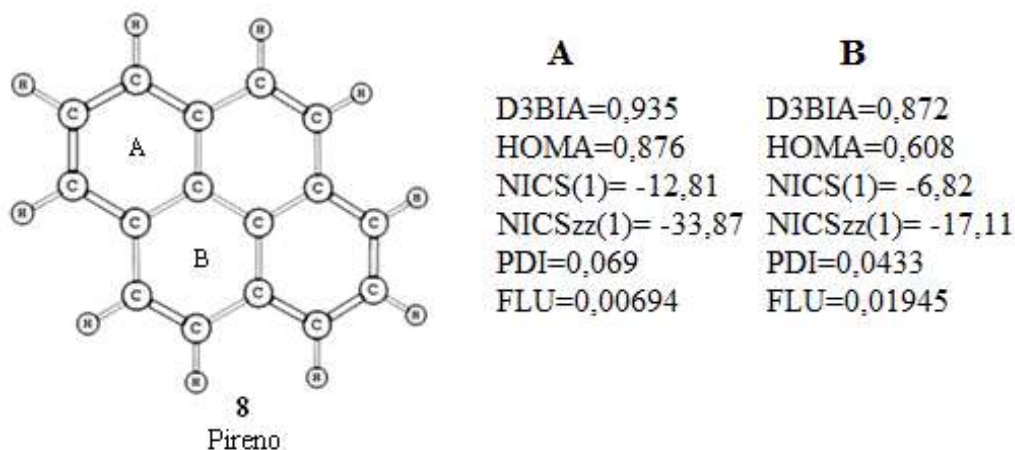
Figura 11 - Representação dos valores dos índices de aromaticidade D3BIA, HOMA, NICS(1), PDI, $\chi(C/C)$ e $\chi_{zz}(C/C)$ para as moléculas: radical fenalenila **5** e tetrafeno **7**; os valores dos índices de aromaticidade D3BIA, HOMA, NICS(1), NICSzz(1), PDI e FLU para a molécula tetraceno **6**.



Fonte: Autor.

A Figura 12 mostra os valores dos índices de aromaticidade D3BIA, HOMA, NICS(1), NICSzz(1), PDI e FLU para as seguintes moléculas: pireno **8** e pentaceno **9**.

Figura 12 - Representação dos valores dos índices de aromaticidade D3BIA, HOMA, NICS(1), NICSzz(1), PDI e FLU para as moléculas **8** e **9**.



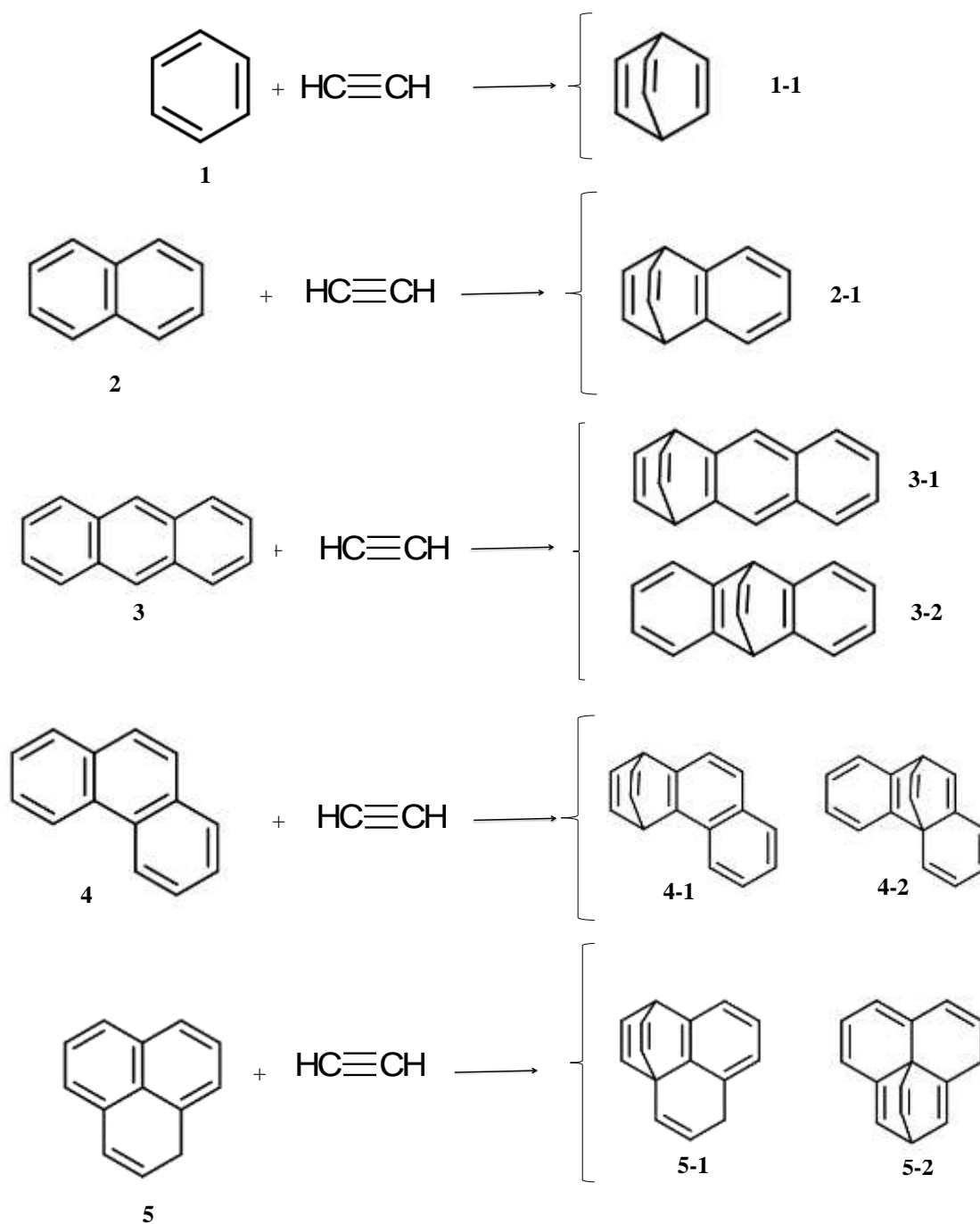
A	B	C
D3BIA=0,844	D3BIA=0,893	D3BIA=0,895
HOMA=0,808	HOMA=0,509	HOMA=0,598
NICS(1)= -7,76	NICS(1)= -12,19	NICS(1)= -13,49
NICSzz(1)= -21,43	NICSzz(1)= -33,86	NICSzz(1)= -37,80
PDI=0,058	PDI=0,059	PDI=0,061
FLU=0,0209	FLU=0,01550	FLU=0,01545

Fonte: Autor.

Para análise do fator energético associado à aromaticidade foi empregada a reação de Diels-Alder entre acetileno e o aceno (CARAMORI; OLIVEIRA, 2009).

A Figura 13 mostra o esquema das reações Diels-Alder para as espécies benzeno **1**, naftaleno **2**, antraceno **3**, fenantreno **4** e radical fenalenila **5**, com os seus respectivos produtos, a fim de obter os valores de ΔG_f .

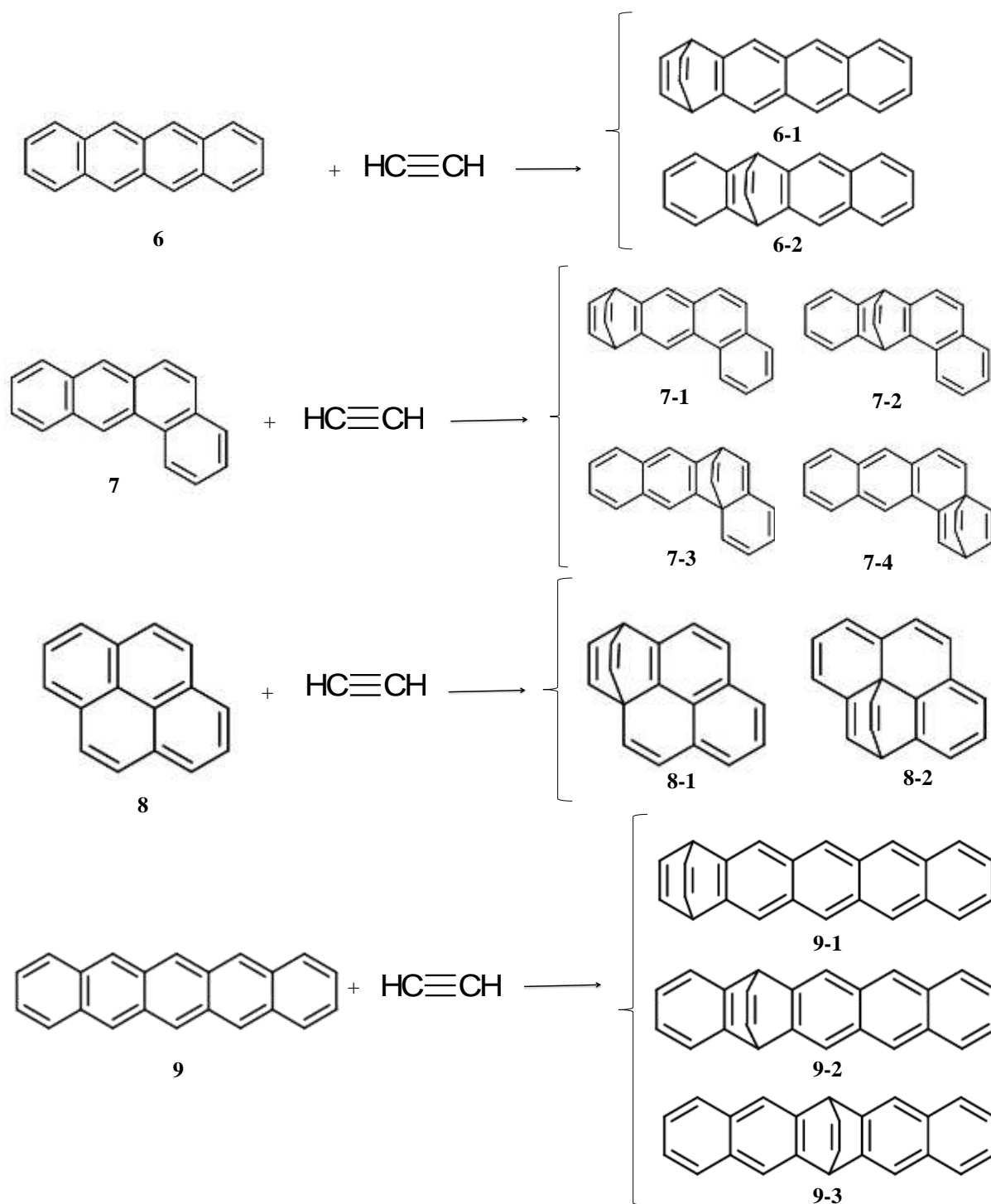
Figura 13 - Esquemas das reações Diels-Alder para as moléculas benzeno **1**, naftaleno **2**, antraceno **3**, fenantreno **4** e radical fenalenila **5**, com os seus respectivos produtos, a fim de obter os valores de ΔG_f .



Fonte: Autor.

A Figura 14 mostra o esquema das reações Diels-Alder espécies tetraceno **6**, 1,2 benzantraceno (tetrafeno) **7**, pireno **8** e pentaceno **9**, com os seus respectivos produtos, a fim de obter os valores de ΔG_f .

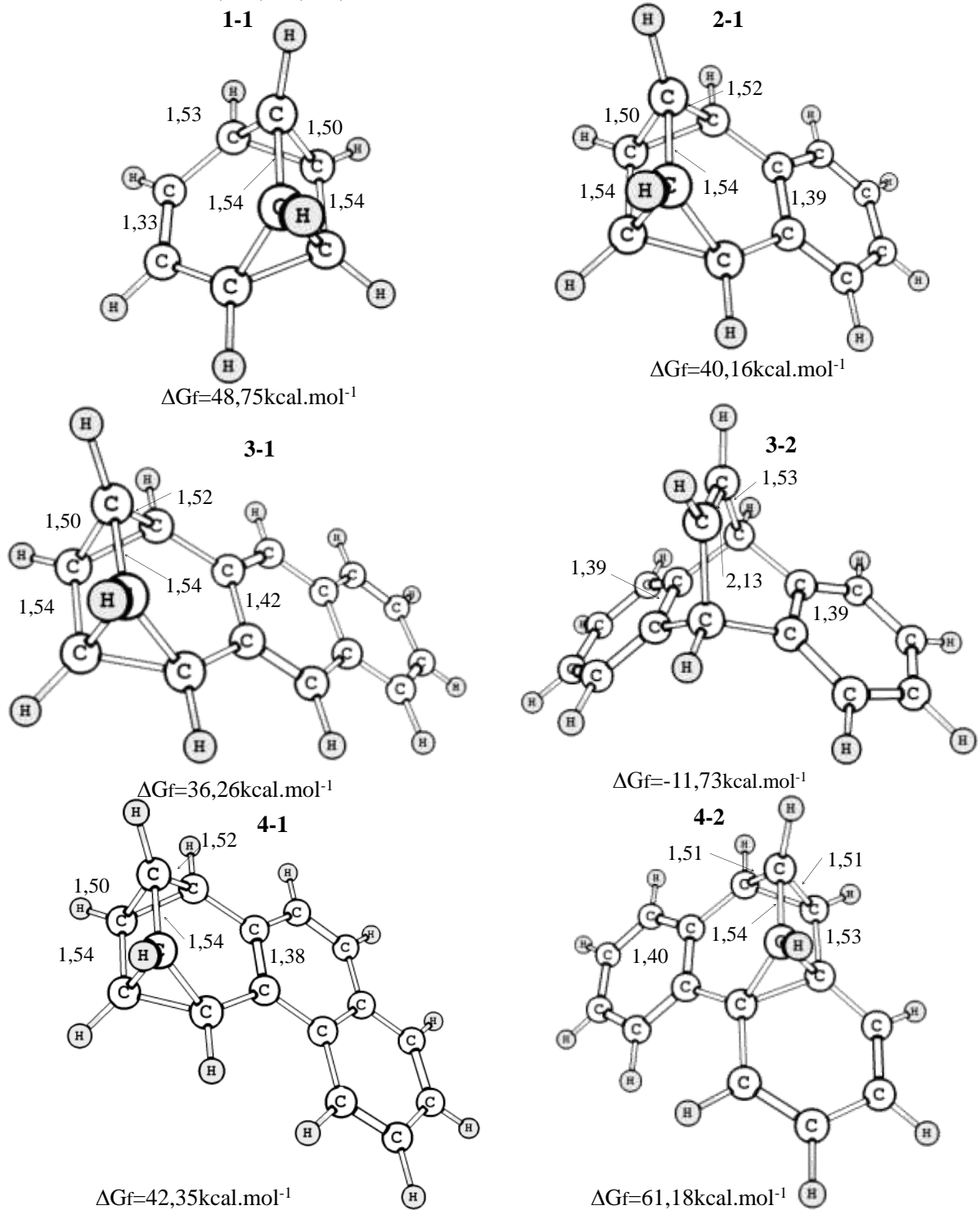
Figura 14 - Esquemas das reações Diels-Alder para as moléculas tetraceno **6**, 1,2 benzantraceno (tetrafeno) **7**, pireno **8** e pentaceno **9**, com os seus respectivos produtos, a fim de obter os valores de ΔG_f .



Fonte: Autor.

A Figura 15 mostra as distâncias das ligações (Å) e os valores de ΔG_f ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) para os produtos das reações Diels-Alder: **1-1**, **2-1**, **3-1**, **3-2**, **4-1** e **4-2**.

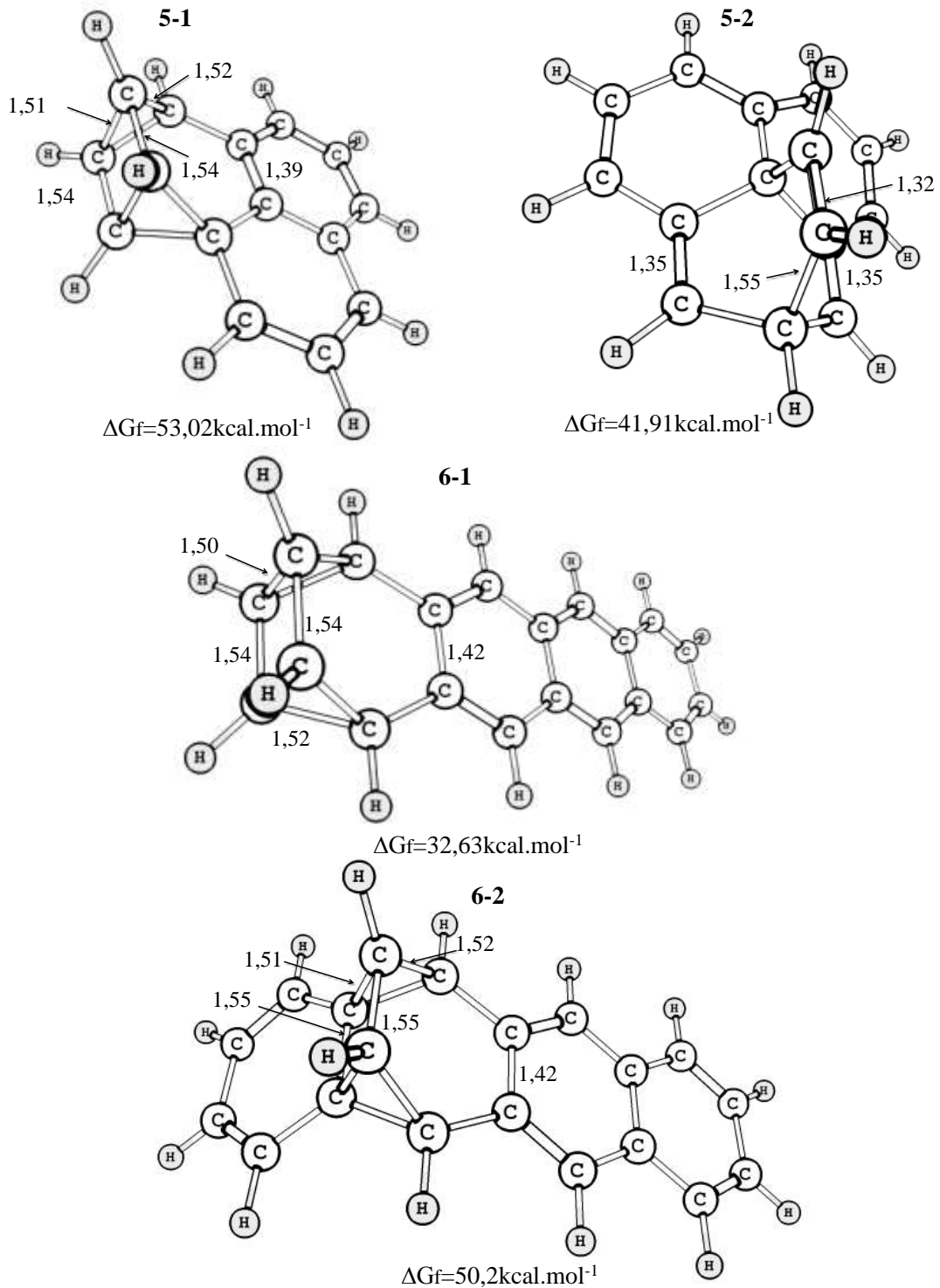
Figura 15 - Distâncias das ligações (Å) e os valores de ΔG_f (kcal.mol⁻¹) para os produtos das reações Diels-Alder: 1-1, 2-1, 3-1, 3-2, 4-1 e 4-2.



Fonte: Autor.

A Figura 16 mostra as distâncias das ligações (Å) e os valores de ΔG_f (kcal.mol⁻¹) para os produtos das reações Diels-Alder: 5-1, 5-2, 6-1 e 6-2.

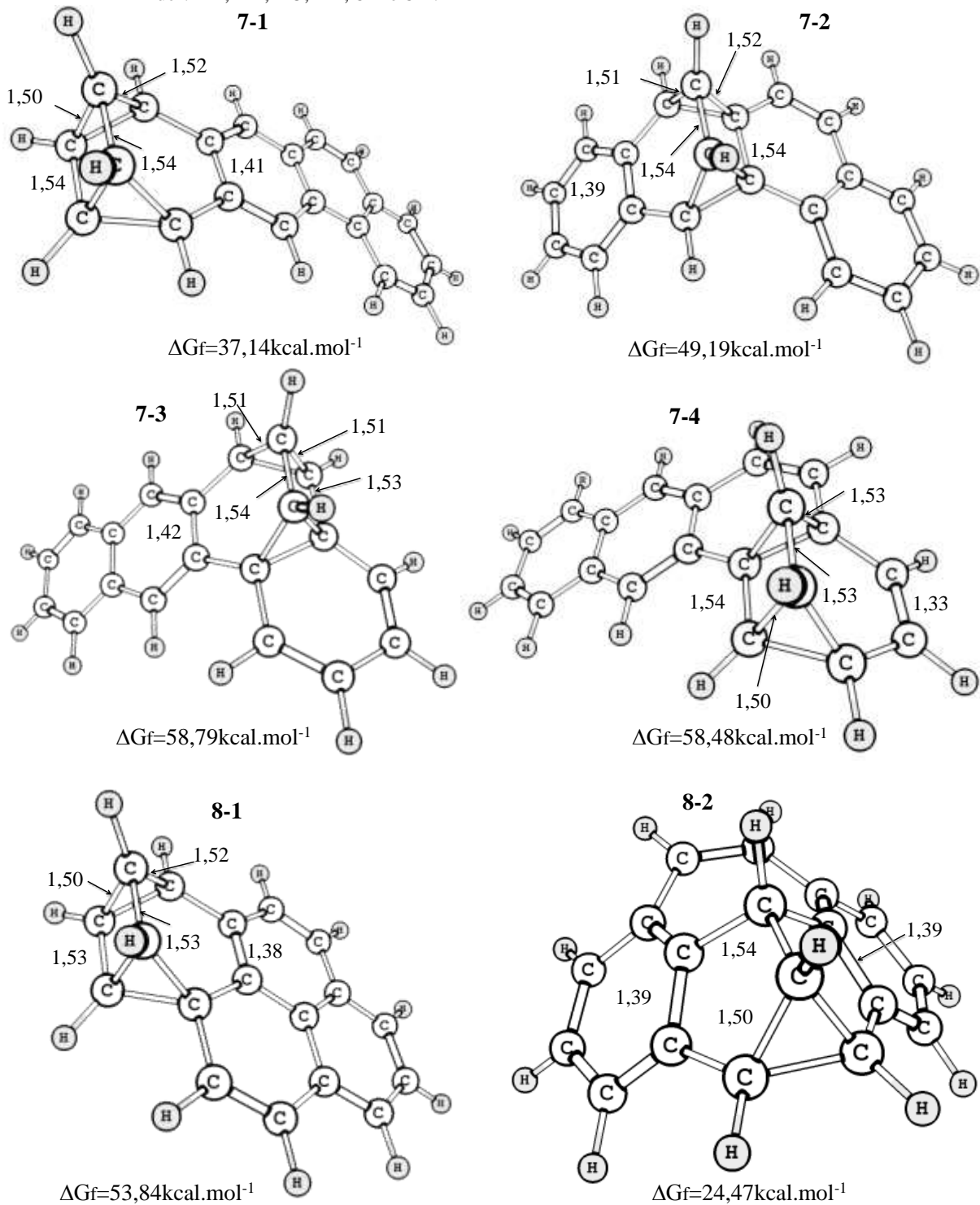
Figura 16 - Distâncias das ligações (Å) e os valores de ΔG_f (kcal.mol⁻¹) para os produtos das reações Diels-Alder: **5-1**, **5-2**, **6-1** e **6-2**.



Fonte: Autor.

A Figura 17 mostra as distâncias das ligações (Å) e os valores de ΔG_f (kcal.mol⁻¹) para os produtos das reações Diels-Alder: **7-1**, **7-2**, **7-3**, **7-4**, **8-1** e **8-2**.

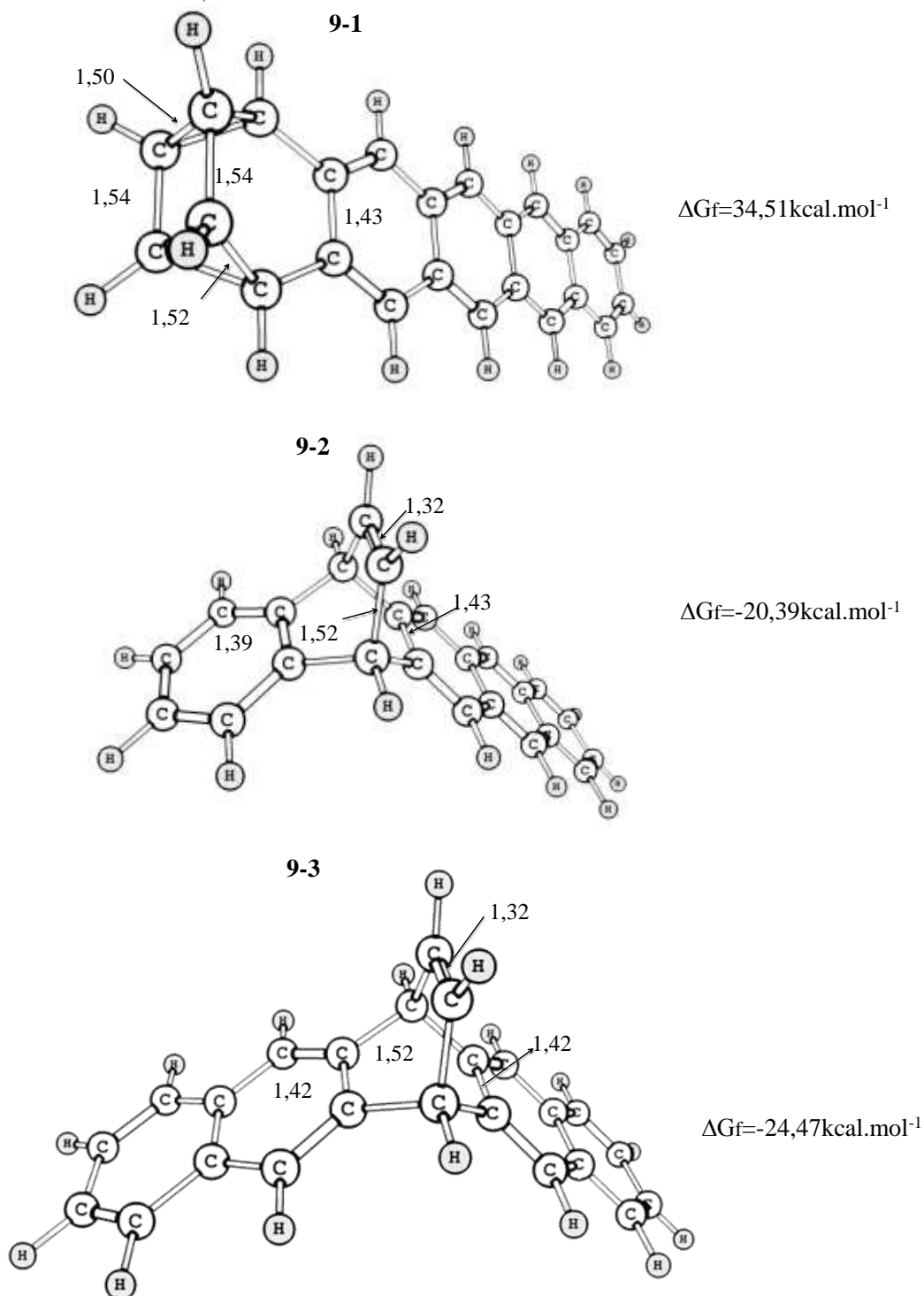
Figura 17 - Distâncias das ligações (Å) e os valores de ΔG_f (kcal.mol⁻¹) para os produtos das reações Diels-Alder: 7-1, 7-2, 7-3, 7-4, 8-1 e 8-2.



Fonte: Autor.

A Figura 18 mostra as distâncias das ligações (Å) e os valores de ΔG_f (kcal.mol⁻¹) para os produtos das reações Diels-Alder: 9-1, 9-2 e 9-3.

Figura 18 - Distâncias das ligações (Å) e os valores de ΔG_f (kcal.mol⁻¹) para os produtos das reações Diels-Alder: **9-1**, **9-2** e **9-3**.

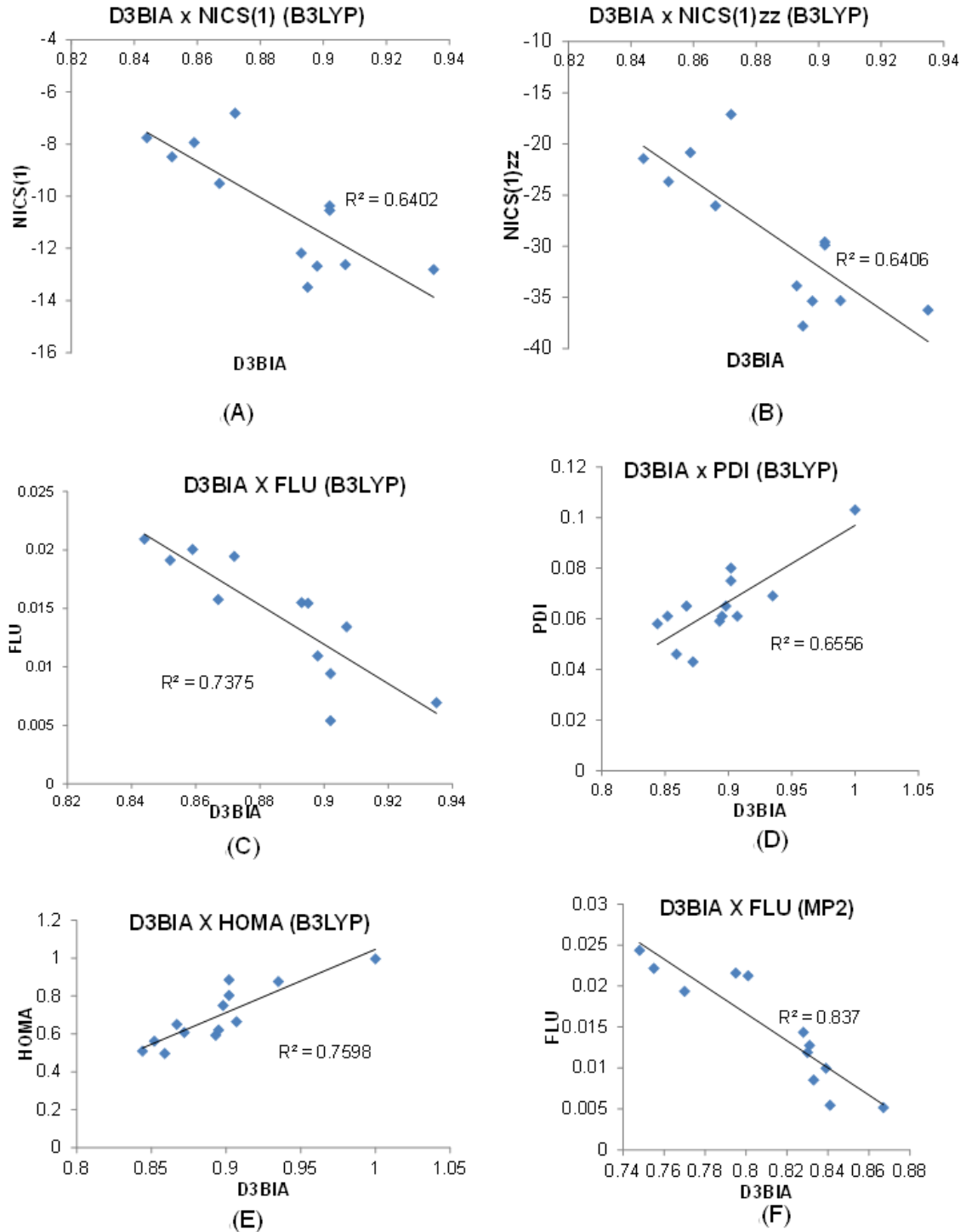


Fonte: Autor.

A Figura 19 mostra os gráficos das relações de D3BIA X NICS (1) (A), D3BIA X NICS (1) zz (B), D3BIA X FLU (C), D3BIA X PDI (D), D3BIA X HOMA (E), a partir do nível da teoria B3LYP / 6-311G ++ (2d, 2p), e D3BIA X FLU (F), com nível da teoria MP2 /

6-311G ++ (d, p), juntamente com o seu coeficiente correspondente de determinação para os acenos estudados.

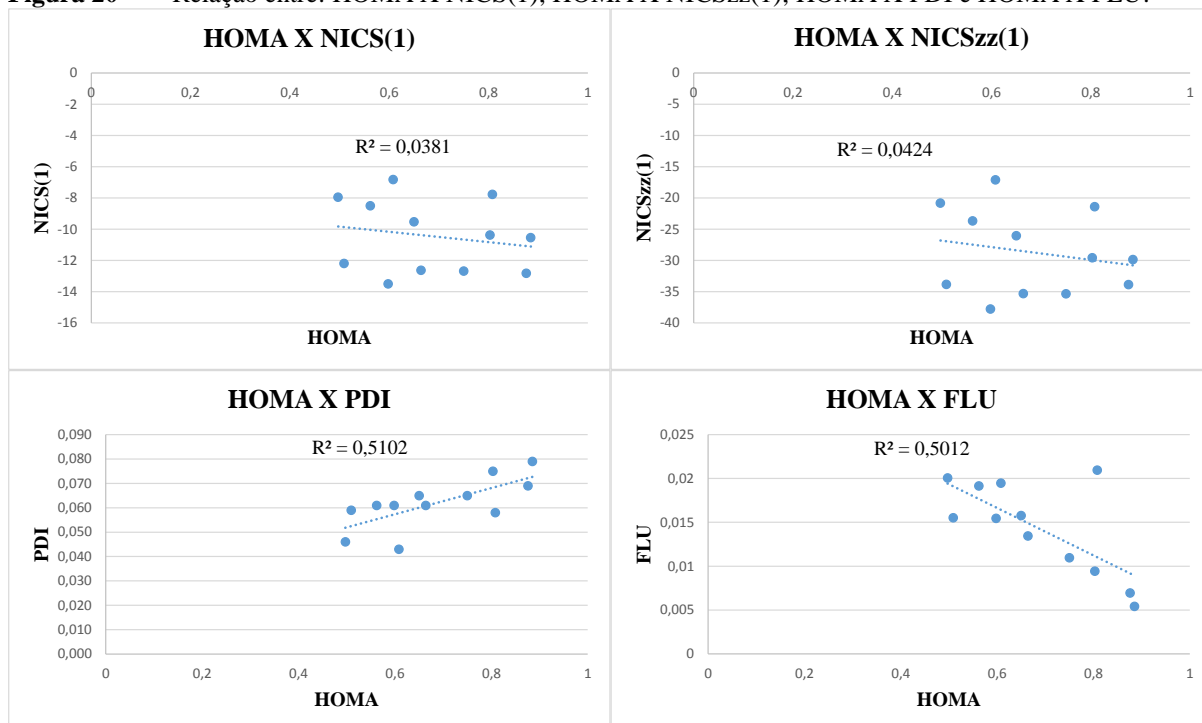
Figura 19 – Relações de D3BIA X NICS (1) (A), D3BIA X NICS (1) zz (B), D3BIA X FLU (C), D3BIA X PDI (D), D3BIA X HOMA (E), a partir do nível da teoria B3LYP / 6-311G ++ (2d, 2p), e D3BIA X FLU (F), com nível da teoria MP2 / 6-311G ++ (d, p), juntamente com o seu coeficiente correspondente de determinação para as acenos estudados.



Fonte: Autor.

A Figura 20 mostra os gráficos com as relações entre: HOMA X NICS(1); HOMA X NICSzz(1); HOMA X PDI e HOMA X FLU.

Figura 20 - Relação entre: HOMA X NICS(1); HOMA X NICSzz(1); HOMA X PDI e HOMA X FLU.



Fonte: Autor

5.5 DISCUSSÃO

A análise dos índices de aromaticidade é feita da seguinte forma: (1) D3BIA, quanto maior for o valor do D3BIA mais aromático é o anel; (2) HOMA, quanto mais próximo for o valor do HOMA de um, mais próximo das ligações ótimas, ou seja, mais aromático será o anel; (3) NICS(1), quanto mais negativo for o NICS(1), mais aromático será o anel; (4) PDI, os maiores valores de PDI são para os anéis aromáticos; (5) $\chi(C/C)$ e $\chi_{zz}(C/C)$, o aumento da aromaticidade magnética é observada quando há um aumento no tamanho do anel ou com o aumento do número de elétrons π que pode ser observado no aumento em módulo de $\chi(C/C)$ e $\chi_{zz}(C/C)$.

Na Figura 10, os resultados do benzeno **1** indicam que o benzeno é uma molécula, aromática como já era esperado porque D3BIA, o HOMA, o PDI, o NICS(1), o NICSzz(1) e FLU, apresentaram resultados expressivos. No caso do naftaleno **2**, os resultados indicam que ele é menos aromático que o benzeno. No antraceno **3**, os resultados dos dois anéis observados apresentaram uma pequena diferença, pois o anel central **B** apresentou índices de aromaticidade com valores mais expressivos, assim o anel **B** é considerado mais aromático do

que o anel **A**. No fenantreno **4**, o resultado foi contrário ao observado no antraceno **3**, pois o anel **A** apresentou índices de aromaticidade com valores mais expressivos, assim o anel **A** é considerado mais aromático do que o anel **B**.

Na Figura 11, os resultados do radical fenalenila **5** se mostraram semelhantes para os dois anéis aromáticos, pois o D3BIA, o HOMA, o PDI, o NICS(1) e χ , apresentaram resultados semelhantes, em valor absoluto, para os anéis **A** e **B** são considerados aromáticos. No caso do tetraceno **6**, os resultados dos dois anéis observados apresentaram uma pequena diferença, pois o anel central **B** possui índices de aromaticidade maiores. Assim, o anel **B** é considerado mais aromático do que o anel **A**. No tetrafeno **7**, os resultados dos quatro anéis observados apresentaram uma diferença nos resultados, pois o anel **D** índices de aromaticidade maiores, então o anel **D** é considerado mais aromático do que os anéis **A** e **B**, e o anel **C** é considerado pouco aromático.

Na Figura 12, os resultados do pireno **8** observados nos dois anéis apresentaram uma pequena diferença, mas o anel **A** apresentou índices de aromaticidade com valores mais expressivos, assim o anel **A** é considerado mais aromático do que o anel **B**. No caso do pentaceno **9**, os resultados dos três anéis observados apresentaram uma pequena diferença nos anéis **B** e **C** que são os anéis mais internos, pois os anéis **B** e **C** apresentaram índices de aromaticidade com valores mais expressivos, assim o anel **A** é considerado menos aromático em relação aos anéis **B** e **C**.

Numa análise isolada, para cada molécula, dos índices NICS(1), HOMA e D3BIA, nos seus correspondentes anéis benzênicos, eles convergem razoavelmente bem.

Foi também analisado o critério energético da aromaticidade dos acenos, ΔG_f , a partir da reação dos mesmos com acetileno (Figuras 13 e 14).

Na Figura 15, podemos observar que o produto **1-1** apresentou a maioria das ligações CC em torno de ($\sim 1,52\text{Å}$) que é considerada uma ligação simples, mas apresentou apenas uma ligação CC ($\sim 1,33\text{Å}$) que é considerada uma ligação dupla. O produto **2-1**, também apresentou a maior parte das ligações CC ($\sim 1,52\text{Å}$) com característica de ligação simples e apenas uma ligação dupla CC ($\sim 1,39\text{Å}$). Os produtos **3-1** e **3-2** apresentaram características diferentes, pois no produto **3-1** apresentou resultados característicos observado nos produtos **1-1** e **2-1**, mas o produto **3-2** apresentou duas ligações CC ($\sim 1,39$) características de uma ligação dupla, e uma ligação CC ($2,13\text{Å}$) que é característico de uma ligação simples muito fraca. Os produtos **4-1** e **4-2** apresentaram características semelhantes as observadas nos produtos **1-1** e **2-1**, apresentou a maior parte das ligações CC ($\sim 1,52\text{Å}$) com característica de ligação simples e apenas uma ligação CC ($\sim 1,39\text{Å}$) que é característica de uma ligação dupla.

Na Figura 16, o produto **5-1** a estrutura apresentou resultado semelhante aos observados nos produtos **1-1**, **2-1**, **4-1** e **4-2**, em que a maior parte das ligações CC ($\sim 1,52\text{\AA}$) têm comprimento característico de ligação simples e apenas uma ligação CC ($\sim 1,39\text{\AA}$) que é considerada uma ligação dupla. No produto **5-2** a estrutura apresentou resultado semelhante ao observado no produto **3-2**, com três ligações CC ($\sim 1,34\text{\AA}$) características de uma ligação dupla e também apresentou uma ligação CC ($1,55\text{\AA}$) que é considerado uma ligação simples. Nos produtos **6-1** e **6-2** os resultados foram semelhantes, com quatro ligações com comprimento CC ($\sim 1,53\text{\AA}$) característico de ligações simples e apresentaram apenas uma ligação CC ($\sim 1,42\text{\AA}$), intermediário entre comprimento de ligação dupla e simples.

Na Figura 17, os produtos **7-1** e **7-3** apresentaram resultados semelhantes, com quatro ligações CC ($\sim 1,53\text{\AA}$) características de ligação simples e apresentaram apenas uma ligação CC ($\sim 1,42\text{\AA}$). Nos produtos **7-2** e **7-4** apresentaram resultados semelhantes, com quatro ligações CC ($\sim 1,53\text{\AA}$) características de uma ligação simples e apresentaram uma ligação CC ($\sim 1,36\text{\AA}$) que é considerado uma ligação dupla. O produto **8-1**, com resultados semelhantes aos observados nos produtos **5-1**, **7-2** e **7-4**, apresentou a maior parte das ligações CC ($\sim 1,52\text{\AA}$) características de ligação simples e apenas uma ligação CC ($1,38\text{\AA}$) que é considerada uma ligação dupla. No produto **8-2** ocorreu uma deformação na ligação dupla superior, mas mesmo com essa deformação duas ligações apresentaram um comprimento CC ($\sim 1,39\text{\AA}$) que é característico de uma ligação dupla e duas ligações com comprimento da ligação CC ($\sim 1,52\text{\AA}$) que são consideradas ligações simples.

Na Figura 18, o produto **9-1** apresentou quatro ligações CC ($\sim 1,52\text{\AA}$) características de uma ligação simples e também apresentou uma ligação CC ($1,43\text{\AA}$). No produto **9-2** apresentou vários comprimentos de ligação, pois suas ligações tiveram comprimentos ($1,39\text{\AA}$), ($1,32\text{\AA}$), ($1,52\text{\AA}$) e ($1,43\text{\AA}$) as duas primeiras ligações são características de ligações duplas, enquanto que as duas últimas são consideradas ligações simples. No produto **9-3**, apresentou resultado similar ao observado no produto **9-2**, com duas ligações paralelas CC ($\sim 1,42\text{\AA}$) e as outras duas ligações com comprimentos ($1,39\text{\AA}$) e ($1,52\text{\AA}$), características de ligação dupla e simples, respectivamente.

Os valores dos ΔG_f para os produtos apresentaram os seguintes resultados, nos produtos **3-1** e **3-2**, o produto **3-2** apresentou o valor do $\Delta G_f = -11,73 \text{ kcal.mol}^{-1}$, assim o produto **3-2** é mais estável que o produto **3-1**; nos produtos **4-1** e **4-2**, o produto **4-1** apresentou o valor do $\Delta G_f = 42,35 \text{ kcal.mol}^{-1}$, assim o produto **4-1** é mais estável que o produto **4-2**; nos produtos **5-1** e **5-2**, o produto **5-2** apresentou o valor do $\Delta G_f = 41,92 \text{ kcal.mol}^{-1}$, assim o produto **5-2** é mais estável que o produto **5-1**; nos produtos **6-1** e **6-2**, o produto **6-1**

apresentou o valor do $\Delta G_f = 32,63 \text{ kcal.mol}^{-1}$, assim o produto **6-1** é mais estável que o produto **6-2**; nos produtos **7-1**, **7-2**, **7-3** e **7-4**, o produto **7-1** apresentou o menor valor do $\Delta G_f = 37,15 \text{ kcal.mol}^{-1}$, assim o produto **7-1** é mais estável do que os produtos **7-2**, **7-3** e **7-4**; nos produtos **8-1** e **8-2**, o produto **8-2** apresentou o valor do $\Delta G_f = 24,47 \text{ kcal.mol}^{-1}$, assim o produto **8-2** é mais estável que o produto **8-1**; nos produtos **9-1**, **9-2** e **9-3**, o produto **9-3** apresentou o menor valor do $\Delta G_f = -24,47 \text{ kcal.mol}^{-1}$, assim o produto **9-3** é mais estável que os produtos **9-1** e **9-2**.

Na Figura 19, os coeficientes de determinação encontrados para as relações foram: $R^2 = 0,6402$ (para D3BIA X NICS(1)); $R^2 = 0,6406$ (para D3BIA X NICS_{zz}(1)); $R^2 = 0,6556$ (para D3BIA X PDI); $R^2 = 0,7375$ (para D3BIA X FLU); $R^2 = 0,7598$ (para D3BIA X HOMA). Assim, podemos observar que a única correlação encontrada com o D3BIA foi obtida com o HOMA.

Na Figura 20, os coeficientes de determinação encontrados para as correlações foram: $R^2 = 0,0381$ (para HOMA X NICS(1)); $R^2 = 0,0424$ (para HOMA X NICS_{zz}(1)); $R^2 = 0,5102$ (para HOMA X PDI); $R^2 = 0,5012$ (para HOMA X FLU). Assim, podemos observar que todas as relações apresentaram coeficientes de determinação característicos de falta de linearidade.

Em trabalho anterior, usando compostos heteroaromáticos simples e íons aromáticos (FIRME et al., 2007), também não foi encontrada uma boa correlação do NICS com D3BIA, apesar de haver uma concordância de resultados quando analisados os anéis benzênicos de um mesmo aceno isoladamente. Contudo, foi encontrado uma boa correlação entre NICS e D3BIA para os compostos homoaromáticos estudados de estrutura bisnoradamantenila (FIRME et al., 2013).

O índice HOMA não tem bons coeficientes de determinação quando se tentou relacioná-lo com os outros índices de aromaticidade estudados, exceto D3BIA. Isso indica que esses outros índices não são os mais apropriados para análise da aromaticidade dos acenos.

5.6 CONCLUSÃO

A correlação entre D3BIA X HOMA apresentou um valor de $R^2 = 0,7598$, sendo melhor correlação encontrada, entre todas as estudadas, para os acenos analisados. Esse resultado mostra a importância do D3BIA, e também do HOMA, para a análise da aromaticidade dos acenos. Com a correlação encontrada entre HOMA e D3BIA, comprova-se a utilidade do D3BIA, um índice de aromaticidade novo e pouco conhecido, na análise da

aromaticidade de acenos, pois o HOMA é um índice de aromaticidade aceito e bem conhecido.

Nesse trabalho, reforçamos a idéia de que NICS(1), NICSzz(1) e PDI não são índices adequados para análise da aromaticidade dos acenos, porém existem outros índices que não foram estudados aqui.

6 CAPÍTULO 2 - ÍNDICE DE UNIFORMIDADE DA DESLOCALIZAÇÃO ELETRÔNICA (DIU)

6.1 INTRODUÇÃO

Os intermediários reativos ocorrem em uma reação com mais de uma etapa. Eles apresentam-se entre dois estados de transição. Esses intermediários possuem um tempo de vida muito curto, mas mesmo assim podem ser observados experimentalmente e em algumas condições podem ser até isolados. Os intermediários apresentam energias mais altas do que os reagentes e produtos, mas apresentam ligações químicas tão estáveis quanto os reagentes e os produtos (ANSLYN; DOUGHERTY, 2006).

A obtenção desses intermediários reativos pode se feita através da homólise ou da heterólise, onde a homólise é a quebra da ligação química de forma eletronicamente simétrica, enquanto que a heterólise é a quebra da ligação química de forma eletronicamente assimétrica.

Na quebra heterolítica são formados nucleófilos e eletrófilos, dentre eles carbocátions e carbânions. Os carbocátions são eletrófilos, enquanto que os carbânions são nucleófilos. No caso da homólise ocorre a formação de radicais.

Muitos carbocátions são estáveis em solução e, por isso, eles só existem na forma de intermediários de uma reação. Não existem carbocátions primários em solução. Os carbocátions terciários e alguns secundários são relativamente estáveis em solução.

A classificação dos carbocátions pode ser feita de acordo com a localização do carbono trivalente e carga formal positiva: carbocátion primário, carbocátion secundário e carbocátion terciário, onde a carga formal positiva está localizada no carbono primário, secundário e terciário, respectivamente. A ordem crescente de estabilidade dos carbocátions é: carbocátion primário < carbocátion secundário < carbocátion terciário. Essa ordem de estabilidade ocorre devido ao efeito doador de elétrons dos substituintes alquila, ou seja, por causa do efeito indutivo e efeito de hiperconjugação, um tipo de ressonância envolvendo elétrons sigma.

A hiperconjugação é um modelo para representar a deslocalização da carga positiva a partir de hipotéticas estruturas de ressonância, onde a carga positiva muda de posição a partir da migração de elétrons da ligação C-C ou C-H vizinhas ao carbono sp^2 carregado positivamente (CAREY, 2007). A hiperconjugação representa um compartilhamento de elétrons com um orbital vazio que pode ocasionar mudanças estruturais (rearranjo) ou não.

Devemos lembrar que as estruturas de ressonância representam apenas um modelo para representar a deslocalização da carga positiva, que está deslocalizada em vários átomos de hidrogênios vizinhos.

Outro fator que pode estabilizar os carbocátions são os grupos insaturados vizinhos ao carbono trivalente, como por exemplo carbocátions alílicos e carbocátions benzênicos, que são fortemente estabilizados por deslocalização da ligação π .

Além disso, alguns substituintes como o oxigênio e o nitrogênio que tem elétrons não-ligantes que estabilizam fortemente os carbocátions (ANSLYN; DOUGHERTY, 2006). Os efeitos estabilizadores da deslocalização podem ser vistos mesmo com certos grupos funcionais que são normalmente considerados retiradores de elétrons. Em resumo, os principais fatores que estão associados à estabilização dos carbocátions são a doação de elétrons π , a hiperconjugação e os efeitos polares.

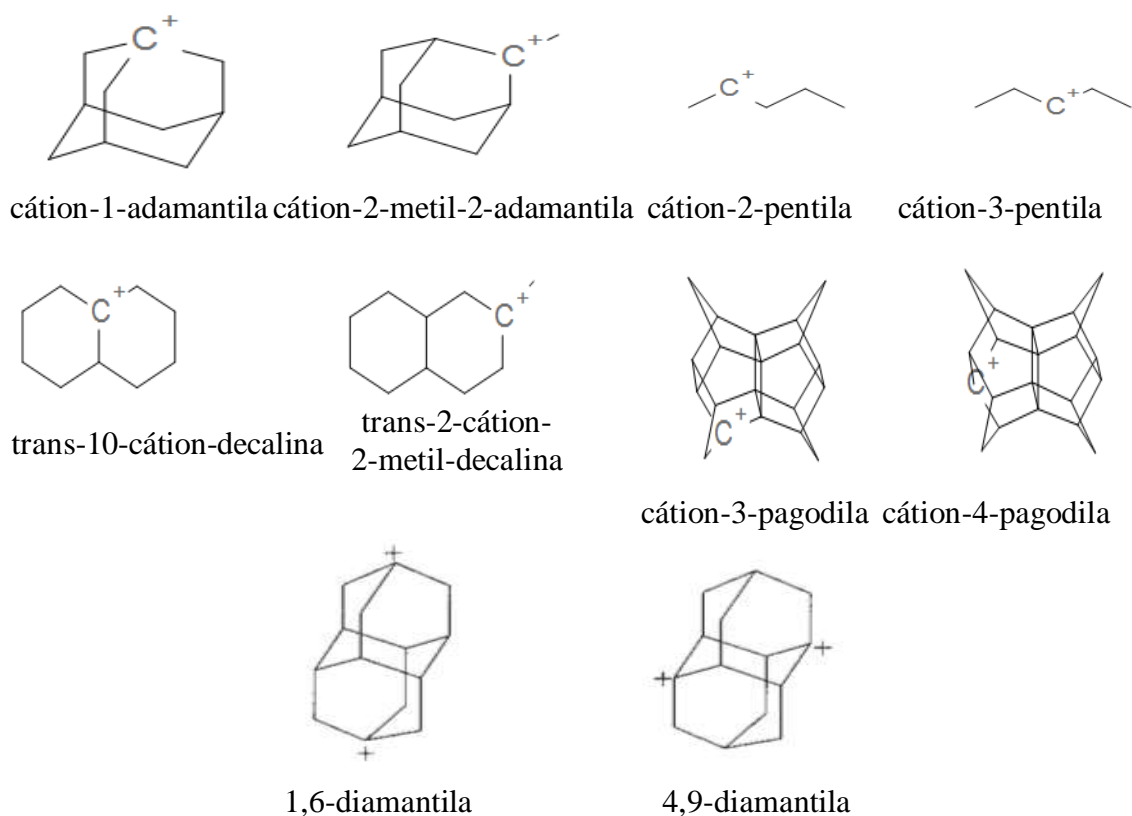
A uniformidade do índice de deslocalização (DIU) depende da média do DI e do desvio médio, como o DI é a medida de elétrons que é compartilhado entre duas bacias atômicas, assim dando uma noção do quanto a espécie é deslocalizada. A DIU é um dos fatores associados ao D3BIA, tendo sido obtida empiricamente (FIRME et al., 2007).

A importância da uniformidade do índice de deslocalização, como fator de estabilidade, foi observada na comparação entre os dicátions 4,9-diamantila (obtido experimentalmente) e 1,6-diamantila (não isolado até então) em que o primeiro tem DIU maior que o segundo (FIRME et al., 2008). Com isso, lançamos a hipótese de que a uniformidade do índice de deslocalização é também um fator de estabilidade dos carbocátions.

Nós calculamos a DIU de diferentes pares de carbocátions com uma pequena diferença de simetria pontual e nenhuma diferença em relação aos fatores de estabilidade conhecidos até então (hiperconjugação, efeito indutivo, ressonância).

As espécies que foram estudadas nesse capítulo estão representadas no Esquema 1.

Esquema 1- Representações em linhas das estruturas químicas dos carbocátions estudados.



Fonte: Autor.

6.2 OBJETIVO

Emprego da QTAIM e DFT para análise de um novo critério de estabilidade das espécies químicas baseado na uniformidade da deslocalização eletrônica, tendo como alvo os carbocátions.

6.3 METODOLOGIA

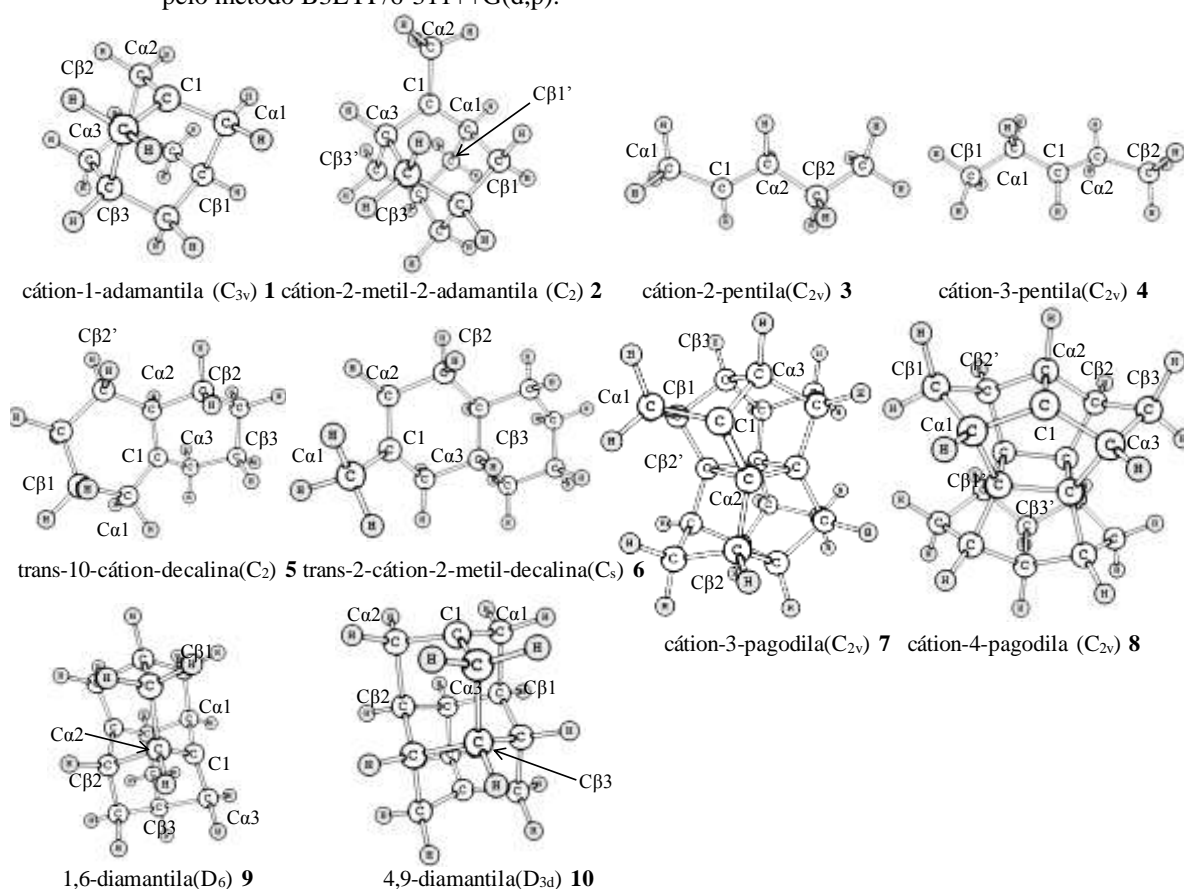
Os cálculos de otimização e frequência foram realizados nos níveis teóricos B3LYP/6-311G++(d,p) (BECKE, 1993; YANG et al, 1988) e M06-2X/6-311G++(d,p) (ZHAO; TRUHLAR, 2008) implementados no pacote Gaussian 09 (FRISCH et al., 2009). A matriz de densidade eletrônica, derivada dos orbitais Kohn-Sham, também foi calculada nos mesmos níveis teóricos e posteriormente utilizada para cálculos QTAIM realizados pelo pacote AIM2000 (BIEGLER-KONIG; SCHONBOHM, 2002). O algoritmo utilizado pelo AIM2000 procura pontos críticos da função da densidade eletrônica a partir do método de Newton-Raphson, que depende muito do ponto de partida escolhido (BIEGLER-KONIG et al., 2001).

6.4 RESULTADOS

Os pares de carbocátions são os seguintes: espécies **1** e **2**, estruturas adamantila diferenciando apenas de uma ramificação metílica na espécie **2**; os carbocátions secundários **3** e **4**, isômeros de posição, com diferença de simetria pontual; carbocátions **5** e **6**, com estrutura de decalina diferenciando de uma ramificação metílica na espécie **6**; espécies **7** e **8**, carbocátions terciários e isômeros de posição de estrutura pagodano; e espécies **9** e **10**, dicátions e isômeros de posição de estrutura diamantila.

Na Figura 21, são mostradas as geometrias de equilíbrio dos carbocátions estudados. Além disso, indicamos o carbono trivalente como referencial, enquanto os carbonos vicinais foram indicados por letras gregas e números arábicos, de acordo com a posição do mesmo em relação ao referencial.

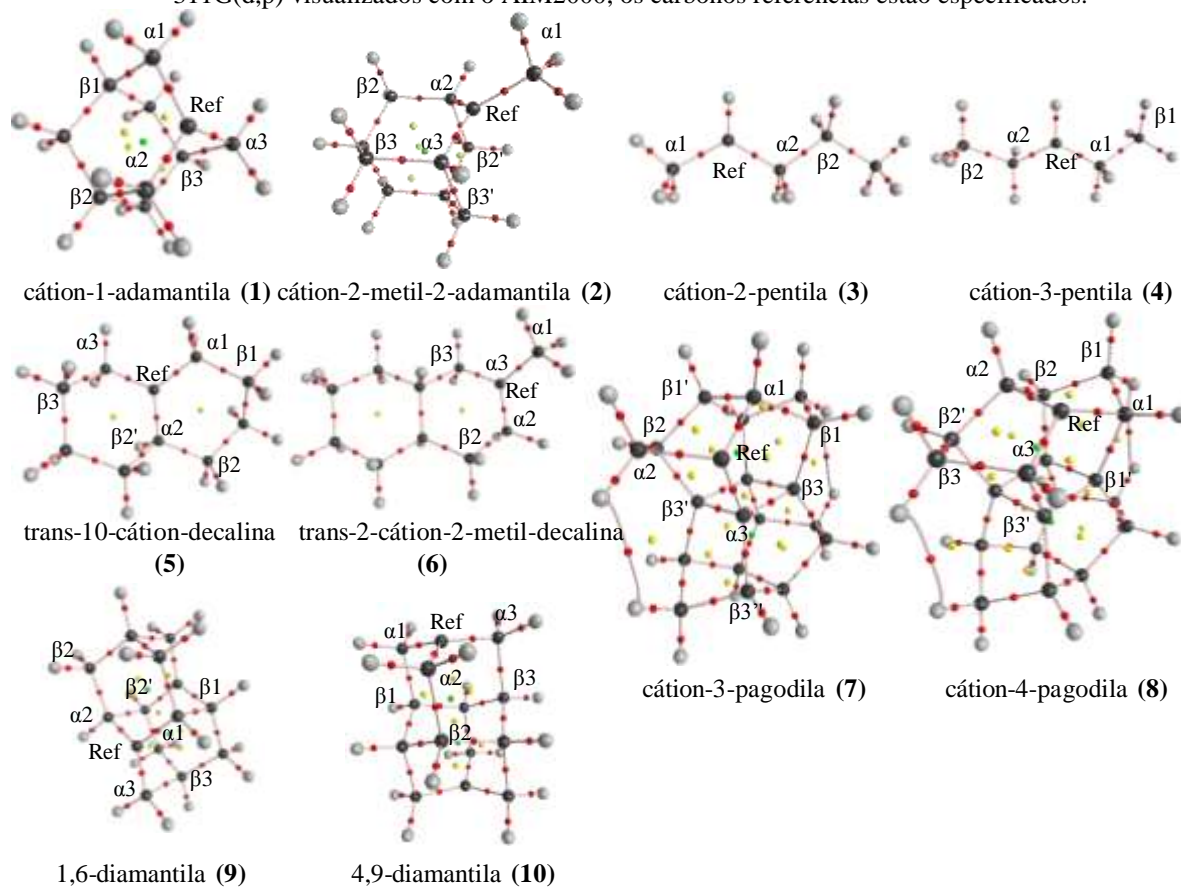
Figura 21 - Geometria otimizada dos carbocátions estudados: cátion-1-adamantila **1**, cátion-2-metil-adamantila **2**, cátion-2-pentila **3**, cátion-3-pentila **4**, trans-10-cátion-decalina **5**, trans-2-cátion-2-metil-decalina **6**, cátion-3-pagodila **7** e cátion-4-pagodila **8**, 1,6-diamantila **9** e 4,9-diamantila **10**, com as respectivas simetrias pontuais aproximadas, entre parênteses, obtidas pelo método B3LYP/6-311++G(d,p).



Fonte: Autor.

Os gráficos moleculares das moléculas estudadas são mostrados na Figura 22.

Figura 22 - Representação dos compostos: **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7**, **8**, **9** e **10**, obtidas pelo método B3LYP/6-311G(d,p) visualizados com o AIM2000, os carbonos referências estão especificados.



Fonte: Autor.

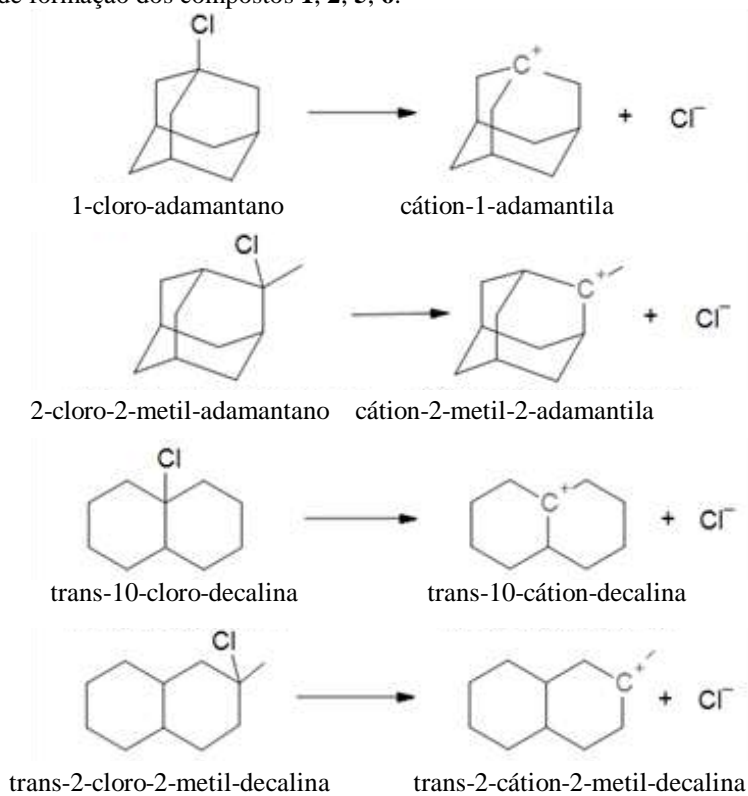
As distâncias interatômicas entre os carbonos $C_1-C_{\alpha 1}$, $C_1-C_{\alpha 2}$, $C_1-C_{\alpha 3}$, $C_{\alpha 1}-C_{\beta 1}$, $C_{\alpha 2}-C_{\beta 2}$, $C_{\alpha 3}-C_{\beta 3}$, $C_{\alpha 1}-C_{\beta 1'}$, $C_{\alpha 2}-C_{\beta 2'}$, $C_{\alpha 3}-C_{\beta 3'}$ e $C_{\alpha 1}-C_{\alpha 3}$, obtidos com os níveis teóricos B3LYP/6-311G++(d,p) e M06-2X/6-311G++(d,p) são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 - Representação dos comprimentos das ligações CC distâncias interatômicas (Å) que estão representados nas moléculas estudadas para todas as moléculas, obtido em B3LYP/6-311++G(d,p) e M06-2X/6-311++G(d,p) (entre parênteses).

Espécies	Distâncias (Å)								
	C1-C α 1	C1-C α 2	C1-C α 3	C α 1-C β 1	C α 2-C β 2	C α 3-C β 3	C α 1-C β 1'	C α 2-C β 2'	C α 3-C β 3'
1	1,4555(1,4523)	1,4555 (1,4525)	1,4554 (1,4522)	1,6290 (1,6168)	1,6290 (1,6168)	1,6293 (1,6169)	-	-	-
2	1,4604 (1,4550)	1,4670 (1,4653)	1,4604 (1,4551)	1,6052 (1,6008)	-	1,6052 (1,6005)	1,5536 (1,5408)	-	1,5536 (1,5409)
3	1,4444 (1,4891)	1,4308 (1,490)	-	-	1,5488 (1,5279)	-	-	-	-
4	1,4393 (1,4363)	1,4394 (1,4365)	-	1,5356 (1,5286)	1,5355 (1,5285)	-	-	-	-
5	1,4674 (14693)	1,4617 (1,4473)	1,4709 (1,4656)	1,5297 (1,5244)	1,6095 (1,6209)	1,5793 (1,5755)	-	1,5462 (1,5420)	-
6	1,4684 (1,4693)	1,4606 (1,4559)	1,4475 (1,4426)	-	1,5959 (1,5879)	1,6207 (1,6104)	-	-	-
7	1,5216 (1,5148)	1,3786 (1,3820)	1,5173 (1,5132)	1,5609 (1,5551)	1,5116 (1,5080)	1,5927 (1,5815)	-	2,001 (1,8755)	-
8	1,4848 (1,4789)	1,5026 (1,5044)	1,4849 (1,4789)	1,5460 (1,5413)	1,5616 (1,5493)	1,5461 (1,5413)	1,5808 (1,5683)	1,5616 (1,5493)	1,5807 (1,5683)
9	1,4923 (1,4907)	1,4217 (1,4172)	1,4927 (1,4916)	1,530 (1,5261)	1,7148 (1,6966)	1,5294 (1,5252)	1,6487 (1,6275)	-	1,6487 (1,6275)
10	1,4617 (1,4593)	1,4616 (1,4594)	1,4615 (1,4598)	1,606 (1,5960)	1,606 (1,5957)	1,606 (1,596)	-	-	-

Para o caso dos pares de carbocátions que não são isômeros, foram calculados os ΔE_f , ΔH_f e ΔG_f a fim de comparar os resultados de DIU com a estabilidade, a partir das reações de formação mostradas na Figura 23.

Figura 23 - Reações de formação dos compostos **1**, **2**, **5**, **6**.



Fonte: Autor.

A Tabela 4 contém os valores da média do DI, o valor do desvio da média (σ) para as espécies **1** a **10**. Os valores foram obtidos com os níveis de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p) e M06-2X/6-311++G(d,p) (entre parênteses).

A Tabela 5 contém os valores de DIU, a energia eletrônica absoluta $E(\text{kcal.mol}^{-1})$, a variação da energia eletrônica $\Delta E_f(\text{kcal.mol}^{-1})$, a variação da entalpia $\Delta H_f(\text{kcal.mol}^{-1})$ e a variação da energia livre de Gibbs $\Delta G_f(\text{kcal.mol}^{-1})$ para as espécies **1** a **10**. Os valores foram obtidos com os níveis de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p) e M06-2X/6-311++G(d,p) (entre parênteses).

Tabela 4 - Valores do DI, a média e o desvio médio σ do DI, para os isômeros **3 e 4, 7 e 8, 9 e 10**; e para as espécies **1, 2, 5 e 6**, em que os valores foram obtidos em B3LYP/6-311++G** e M06-2X/6-311++G** (entre parênteses).

Espécies	DI										MÉDIA (DI)	σ
	$\beta'1-\alpha1$	$\beta1-\alpha1$	$\alpha1-REF$	$\alpha2-REF$	$\alpha3-REF$	$\alpha2-\beta2$	$\alpha3-\beta3$	$\alpha2-\beta2'$	$\alpha3-\beta3'$	$\alpha3-\beta3''$		
1	-	0,830 (0,840)	1,094 (1,097)	1,099 (1,101)	1,095 (1,095)	0,832 (0,834)	0,831 (0,840)	-	-	-	0,9635 (0,9678)	0,1325 (0,1298)
2	-	-	1,064 (1,056)	1,075 (1,066)	1,073 (1,066)	0,931 (0,943)	0,931 (0,938)	0,856 (0,856)	0,857 (0,856)	-	0,9695 (0,9687)	0,0866 (0,0805)
3	-	-	1,160 (1,141)	1,180 (1,196)	-	0,947 (0,964)	-	-	-	-	1,078 (1,1003)	0,171 (0,0908)
4	-	0,988 (0,995)	1,159 (1,151)	1,157 (1,153)	-	0,989 (0,995)	-	-	-	-	1,0865 (1,0735)	0,173 (0,0785)
5	0,970 (0,970)	1,070 (1,070)	1,078 (1,101)	1,059 (1,054)	0,959 (0,959)	0,902 (0,902)	-	-	-	-	0,9755 (1,0093)	0,0608 (0,0656)
6	-	1,078 (1,063)	1,087 (1,079)	1,107 (1,103)	0,873 (0,878)	0,826 (0,833)	-	-	-	-	1,0606 (0,9912)	0,0955 (0,1085)
7	-	0,915 (0,920)	0,945 (0,939)	0,947 (0,948)	1,341 (1,287)	0,925 (0,928)	0,902 (0,896)	-	0,387 (0,468)	0,897 (0,934)	0,9073 (0,915)	0,1340 (0,1165)
8	0,854 (0,859)	0,935 (0,936)	1,004 (1,002)	0,977 (0,959)	0,997 (1,004)	0,035 (0,905)	0,933 (0,938)	0,895 (0,902)	0,852 (0,858)	-	0,8285 (0,9292)	0,1983 (0,0428)
9	-	0,7948 (0,816)	1,007 (0,999)	1,014 (1,003)	1,182 (1,178)	0,959 (0,965)	0,716 (0,725)	0,793 (0,814)	-	-	0,9236 (0,9285)	0,1335 (0,123)
10	-	0,845 (0,864)	1,057 (1,054)	1,047 (1,049)	1,060 (1,052)	0,854 (0,866)	0,854 (0,865)	-	-	-	0,9528 (0,9583)	0,1018 (0,093)

Fonte: Autor.

Tabela 5 - Valores do DIU, a energia eletrônica absoluta $E(\text{kcal.mol}^{-1})$, a variação da energia eletrônica $\Delta E_f(\text{kcal.mol}^{-1})$, a variação da entalpia $\Delta H_f(\text{kcal.mol}^{-1})$ e a variação da energia livre de Gibbs $\Delta G_f(\text{kcal.mol}^{-1})$ para as espécies **1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10** os valores foram obtidos com os níveis de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p) e M06-2X/6-311++G(d,p) (entre parênteses).

Espécies	DIU	E(Hartree)	$\Delta E(\text{Kcal/mol})$	$\Delta H(\text{Kcal/mol})$	$\Delta G(\text{Kcal/mol})$
1	86,24805	-389,9302	139,3677	138,301	129,1395
	(86,5851)	(-389,7506)	(149,847)	(149,0312)	(139,9325)
2	91,06274	-429,2606	(131,273)	(140,6478)	119,727
	(91,6868)	(-429,0602)	(144,8897)	(143,4465)	(133,281)
3	84,13729	-196,9008	-196,9008	-196,7478 ^(a)	-196,7869 ^(a)
	(91,7398)	(-196,7802)	(-196,7802)	(-196,6259) ^(a)	(-196,6626) ^(a)
4	84,07731	-196,9031	-196,9031	-196,7500 ^(a)	-196,7886 ^(a)
	(92,6874)	(-196,7799)	(-196,7799)	(-196,6256) ^(a)	(-196,6641) ^(a)
5	93,76388	-391,1396	138,2382	136,7950	126,3157
	(93,4940)	(-390,9439)	(138,5028)	(150,0352)	(139,6815)
6	90,99377	-430,4693	136,8577	135,7910	126,1275
	(89,0476)	(-430,2549)	(148,6547)	(178,0845)	(-604,408)
7	85,22868	-773,3924	-773,3924	-773,0424 ^(a)	-773,0886 ^(a)
	(96,4134)	(-773,1098)	(-773,1098) ^(a)	(-772,7566) ^(a)	(-772,8023) ^(a)
8	76,05612	-773,3882	-773,3882 ^(a)	-773,0851 ^(a)	-773,0850 ^(a)
	(95,3870)	(-773,1087)	(-773,1087) ^(a)	(-772,7565) ^(a)	(-772,8021) ^(a)
9	85,54681	-543,7527	-543,7527 ^(a)	-543,4543 ^(a)	-543,4984 ^(a)
	(86,74725)	(-543,5174)	(-543,5174) ^(a)	(-543,2164) ^(a)	(-543,2604) ^(a)
10	89,31258	-543,7643	-543,7643 ^(a)	-543,4643 ^(a)	-543,5078 ^(a)
	(90,26087)	(-543,5325)	(-543,5325) ^(a)	(-543,2306) ^(a)	(-543,2738) ^(a)

(a) Energias absolutas para os isômeros 3, 4, 7, 8, 9, 10.

Fonte: Autor.

No APÊNDICE estão contidas as Tabelas C1 e C2, a Tabela C1 com os resultados dos BCP (densidade do ponto crítico da ligação) e a Tabela C2 com os resultados de n (ordem de ligação) para as ligações REF- α 1, REF- α 2, REF- α 3, β 1- α 1, β '1- α 1, α 2- β 2, α 3- β 3, α 2- β 2', α 3- β 3' e α 3- β 3''.

6.5 DISCUSSÕES

Na Tabela 3, em relação ao par cátion-adamantila **1** e cátion-2-metil-2-adamantila **2**, podemos observar que o cátion-2-metil-2-adamantila (simetria pontual aproximada C_2) é menos simétrico que o cátion-adamantila (simetria pontual aproximada C_{3v}), ou seja, os comprimentos das ligações no cátion-2-metil-2-adamantila **2** apresentam uma maior uniformidade. Para o par cátion-2-pentila **3** e cátion-3-pentila **4**, como as espécies apresentam a mesma simetria pontual aproximada (C_{2v}) os comprimentos das ligações apresentam a mesma uniformidade nos resultado. Em relação ao par trans-10-cátion-decalina **5** e trans-2-cátion-2-metil-decalina **6**, as espécies apresentam simetrias pontuais aproximadas diferentes: trans-10-cátion-decalina (simetria pontual aproximada C_2) e trans-2-cátion-2-metil-decalina (simetria pontual aproximada C_s). Assim, a espécie com simetria pontual aproximada C_2 apresentou uma maior uniformidade nos comprimentos das ligações. Para o par cátion-3-pagodila **7** e cátion-4-pagodila **8**, mesmo com a mesma simetria pontual, o cátion-3-pagodila apresentou uma maior uniformidade nos comprimentos das ligações. Por fim, para o par 1,6-diamantila **9** e 4,9-diamantila **10**, as espécies apresentam diferentes simetrias pontuais 1,6-diamantila (simetria pontual aproximada D_6) e 4,9-diamantila (simetria pontual aproximada D_{3d}). A espécie 4,9-diamantila apresentou uma maior uniformidade nos comprimentos das ligações.

Na Tabela 4, os resultados do DI das ligações REF- α 1, REF- α 2 e REF- α 3 para todas as espécies estudadas apresentam os maiores valores, pois há um maior número de elétrons sendo compartilhados entre os átomos de carbono REF com os carbonos α , devido à maior proximidade com o carbono trivalente REF, enquanto os demais valores obtidos dos DI's nas ligações α 1- β 1, α 1- β 1', α 2- β 2, α 2- β 2', α 3- β 3, α 3- β 3' e α 3- β 3'', apresentam os valores menores, ou seja, ocorre um menor compartilhamento de elétrons nessas ligações. Na ligação α 3- β 3' o DI do cátion-3-pagodila apresentou um valor muito pequeno.

Em relação às médias do DI, obtidas para todos os pares estudados, há pouca variação, ou seja, a uniformidade dos índices de deslocalização das espécies estudadas são muito próximas.

Segue a análise do DIU e do ΔG_f para os pares estudados. Para o par cátion-adamantila **1** e cátion-2-metil-2-adamantila **2**, a espécie cátion-2-metil-2-adamantila **2** apresentou o maior o valor do DIU e menor o valor do ΔG_f . Para o par cátion-2-petila **3** e cátion-3-pentila **4**, obtidos com o M06-2X/6-311++G(d,p), a espécie cátion-3-pentila **4** apresentou o maior o valor do DIU e menor o valor do ΔG_f . Para o par *trans*-1-cátion-decalina **5** e *trans*-3-cátion-3-metil-decalina **6**, a espécie *trans*-1-cátion-decalina **5** apresentou um maior valor de DIU e um menor ΔG_f . Para o par cátion-3-pagodila **7** e cátion-4-pagodila **8**, a espécie cátion-3-pagodanila **7** apresentou maior o valor do DIU e menor o valor do ΔG_f . E, finalmente, para o par 1,6-diamantila **9** e 4,9-diamantila **10**, a espécie 4,9-diamantila **10** apresentou maior o valor do DIU e menor o valor do ΔG_f . Para todos os casos onde uma das espécies apresentou maior valor de DIU, ela apresentou também um menor valor ΔG_f ou menor valor absoluto de energia (para o caso dos isômeros), ou seja, quanto maior a uniformidade do índice de deslocalização DIU, mais estável é a espécie. Em outras palavras, a espécie com maior DIU e menor ΔG_f é mais estável.

No par cátion-adamantila **1** e cátion-2-metil-2-adamantila **2**, a espécie cátion-2-metil-2-adamantila **2** é mais estável que o cátion-adamantila **1**. No par cátion-2-petila **3** e cátion-3-pentila **4**, a espécie cátion-3-pentila **4** é mais estável que o cátion-2-petila **3**. No par *trans*-10-cátion-decalina **5** e *trans*-2-cátion-2-metil-decalina **6**, a espécie *trans*-10-cátion-decalina **5** é mais estável que *trans*-2-cátion-2-metil-decalina **6**. No par cátion-3-pagodila **7** e cátion-4-pagodila **8**, a espécie cátion-3-pagodila **7** é mais estável que o cátion-4-pagodila **8**. No par 1,6-diamantila **9** e 4,9-diamantila **10**, a espécie 4,9-diamantila **10** é mais estável que o 1,6-diamantila **9**.

6.6 CONCLUSÃO

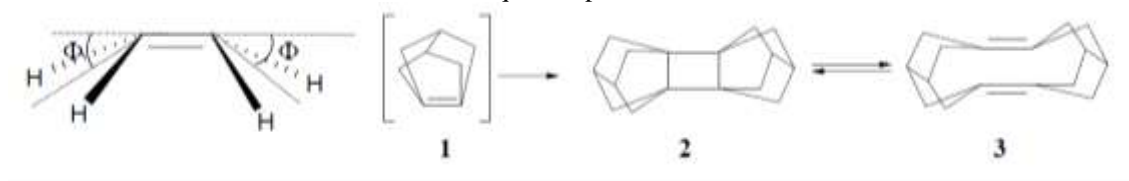
Os resultados obtidos nesse capítulo foram importantes, pois observamos o surgimento de um novo e importante fator de estabilidade associado aos carbocátions, a uniformidade do índice de deslocalização, DIU, até então desconhecido. O DIU pode ser também entendido, de forma mais geral, como grau de uniformidade da deslocalização eletrônica.

7 CAPÍTULO 3: NICS E D3BIA APLICADOS ÀS ESPÉCIES DERIVADAS DOS DICÁTIONS BISNORADAMANTENILA

7.1 INTRODUÇÃO

Alcenos piramidalizados são moléculas que contém ligações duplas C=C, onde um ou ambas átomos de carbono são insaturados (sp^2) não encontram-se no mesmo plano que os três átomos que estão ligados a ele (BORDEN, 1989). O ângulo de piramidalização (Φ) é o ângulo entre o eixo que passa através de ambos os átomos de carbono sp^2 e seu átomo vicinal (Figura 24). Alcenos altamente piramidalizados são extremamente reativos para nucleófilos e dienos, que se acredita ser pelas pobres sobreposições dos orbitais p-p na ligação destes sistemas, o que dá um caráter diradical para a ligação (VÁSQUEZ; CAMPS, 2005).

Figura 24 - Definição para ângulo de piramidalização (Φ), e dimerização para o bisnoradamantene **1** para o derivado ciclobutano **2** e na sequência para os derivados dienos **3**.



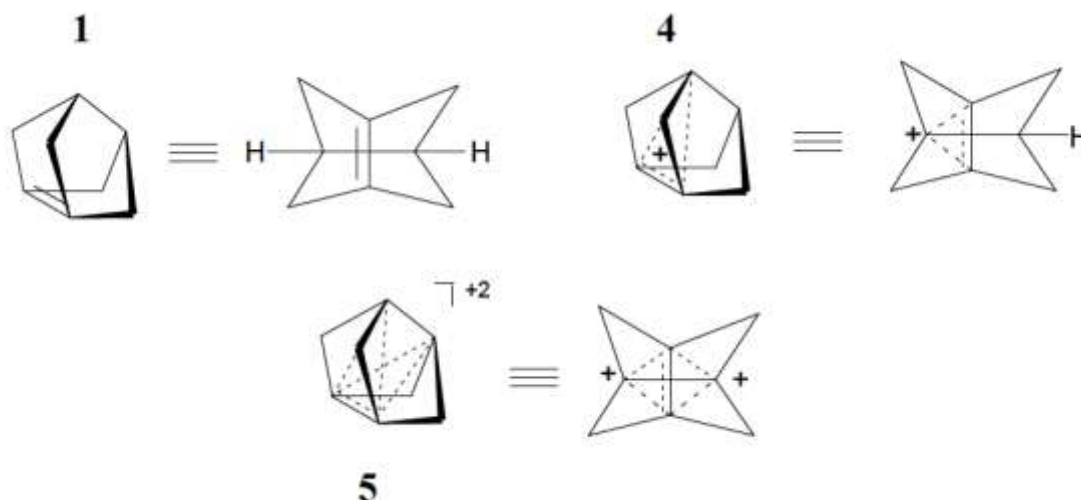
Fonte: Firme et al, 2013.

As mais usadas aplicações na síntese de bisnoradamanteno e seus derivados têm sido as reações de Diels-Alder com dienos reativos; dimerização, e as cicloadições e seguido de reação retro-cicloadição com outro alceno piramidalizado (VÁSQUEZ; CAMPS, 2005; CAMPS et al., 2007; AYATS et al., 2006; CAMPS et al., 2001; CAMPS et al., 2006; CAMPS et al., 2005; CAMPS et al., 2002; AYATS et al., 2007).

A teoria do orbital de fronteira foi utilizada por Hrovat e Borden (HROVAT; BORDEN, 1988) para explicar a reatividade dos alcenos piramidalizados. Quando o ângulo de piramidalização aumenta, ocorre uma diminuição na diferença de energia HOMO/LUMO e da ligação C=C dupla alonga. Uma maior piramidalização leva a um aumento do calor de hidrogenação e na energia de deformação de olefinas (VÁSQUEZ; CAMPS, 2005; HROVAT; BORDEN, 1988; VÁSQUEZ, 2002; FERNÁNDEZ; VÁSQUEZ, 2007)

As espécies cátion e dicátion bisnoradamantenila ainda não tinham sido estudadas e foi observado que essas moléculas possuem ligações multicêntricas (Figura 25) (FIRME et al., 2013).

Figura 25 - Estruturas tridimensionais e planares de bisnoradamantene **1** e os derivados cátion e dicátion bisnoradamantenila **4** e **5**, respectivamente.



Fonte: Firme et al, 2013.

Nesse trabalho, é verificado se o cátion e dicátion bisnoradamantenila, os dicátions derivados, e dicátion bisnoradamantenila podem ser considerados moléculas homoarômicas, empregando os índices NICS e D3BIA.

Como observado no trabalho anteriores do grupo, estudos topológicos e de orbitais moleculares das espécies **4** e **5**, e avaliação topológica de alguns derivados dicátions, indicam que estas espécies têm sistema de ligação multicêntrica 3c-2e ou 4c-2e e que obedecem a regra de Hückel. Como consequência, foi investigada a caráter homoarômico dessas moléculas por meio de dois índices de aromaticidade: NICS (CHEN et al., 2005) e D3BIA (Tabela 6).

7.2 OBJETIVO

Determinar a existência da homoaromaticidade nas moléculas cátion e dicátion bisnoradamantenila, os dicátions derivados, e dicátion bisnoradamantenila, a partir dos índices NICS e D3BIA. Verificar a uma possível correlação linear entre o D3BIA e o NICS.

7.3 METODOLOGIA

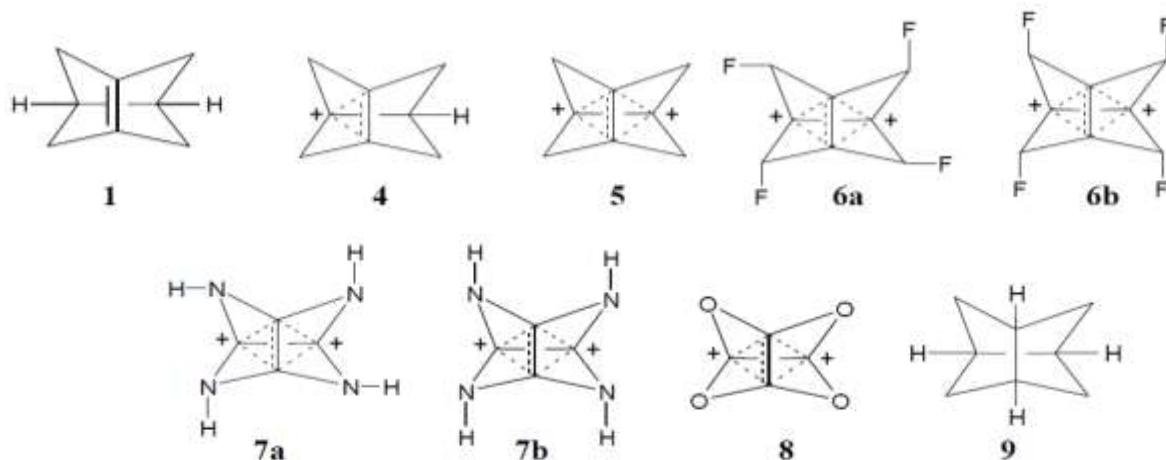
As otimizações e frequências das estruturas estudadas foram realizadas utilizando o pacote Gaussian 09 (FRISCH et al, 2009), com os níveis teóricos B3LYP/6-311G++(d,p) (BECKE, 1993a; YANG et al, 1988; BECKE, 1993b) e M06-2X/6-311G++(d,p) (ZHAO e TRUHLAR, 2008). A matriz da densidade eletrônica que é derivada dos orbitais Kohn-Sham,

também foi calculada utilizando os mesmos níveis teóricos e posteriormente utilizada para cálculos QTAIM realizados pelo pacote AIM2000 (BIEGLER-KONIG; SCHONBOHM, 2002). O cálculo do NICS (SCHLEYER et al., 1996) foram realizados com o nível B3LYP/6-311++G(d,p) com empregando o método GIAO (*gauge including atomic orbital*) (WOLINSKI et al., 1990) no centro geométrico da gaiola (para compostos homoarômicos) ou do anel (para compostos aromáticos).

7.4 RESULTADOS

A Figura 26 mostra a representação das espécies: bisnoradamanteno **1**, bisnoradamantenila cátion e dicátion **4** e **5**, o dicátion derivados **6-8** e bisnoradamantanila **9**, as linhas tracejadas representam a ligação multicêntrica. As estruturas 6-8 foram incluídas, a fim de verificar o efeito do alguns elétrons substituintes no esquema de ligação.

Figura 26 - Representação bidimensional das espécies estudadas: bisnoradamanteno **1**, bisnoradamantenila cátion e dicátion **4** e **5**, o dicátion derivados **6-8** e bisnoradamantanila **9**, as linhas tracejadas representam as ligações multicêntricas.



Fonte: Firme et al, 2013.

A Tabela 6 contém a média dos valores de DI para as ligações C1-C2, C3-C4, C1-C3, C1-C4, C2-C3 e C2-C4, os correspondentes valores de desvios médios (σ) e DIU's, os graus de degenerescência (δ) envolvendo as energias atômicas C1-C4, fator de densidade do anel, os valores do NICS para as moléculas **1**, **4**, **5**, **6a**, **7a**, **8** e **9**, que foram obtidos com o nível de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p).

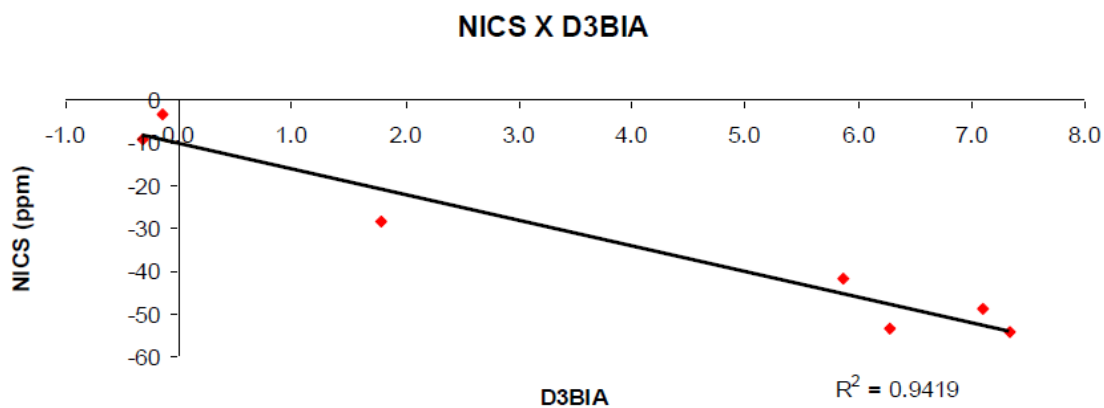
Tabela 6 - Média dos valores de DI para as ligações C1-C2, C3-C4, C1-C3, C1-C4, C2-C3 e C2-C4, os correspondentes valores de desvios médios (σ) e DIU's, os graus de degenerescência (δ) envolvendo as energias atômicas C1-C4, fator de densidade do anel, os valores do NICS para as moléculas **1**, **4**, **5**, **6a**, **7a**, **8** e **9**.

Espécies	Média do DI	σ	DIU	δ	RDF	D3BIA	NICS(ppm)
1	0.496	0.526	-6.174	0.5	0.048	-0.1	-3.25
4	0.570	0.315	44.694	0.5	0.080	1.8	-28.52
5	0.659	0.276	54.061	1	0.136	7.3	-54.13
6a	0.631	0.289	54.177	1	0.131	7.1	-48.92
7a	0.522	0.290	44.420	1	0.142	6.3	-53.21
8	0.482	0.296	38.678	1	0.152	5.9	-41.49
9	0.348	0.377	-8.405	1	0.038	-0.3	-9.24

Fonte: Firme et al, 2013.

De acordo com a D3BIA, quando diminui a densidade eletrônica no sítio aromático, a aromaticidade reduz; os valores do NICS também podem ser observados em correlação com o D3BIA (Figura 27).

Figura 27 - Correlação linear entre os índices de aromaticidade D3BIA e NICS(ppm) para as espécies **1**, **4**, **5**, **6a**, **7a**, **8** e **9**.



Fonte: Firme et al, 2013.

7.5 DISCUSSÕES

A Tabela 6 mostra as quantidades associadas ao índice D3BIA juntamente com dois índices de aromaticidade: D3BIA e NICS. Os índices de aromaticidade da Tabela 6 indicam que os compostos **1** e **9** são moléculas não aromáticas, uma vez que os seus valores do NICS são próximas de zero e os seus valores de D3BIA são inferiores a zero. Os valores negativos

de D3BIA vem do valor negativo de DIU, os valores de DIU não são negativos para qualquer molécula aromática porque é a média dos DI (a partir da formula DIU) é maior do que o correspondente desvio médio para todas as moléculas aromáticas estudados (FIRME et al, 2008).

Os valores D3BIA e NICS para espécie **4** é levemente positivo para o D3BIA e levemente negativo para o NICS, das espécies aromáticas estudadas, como consequência, é a espécie menos homoaromática. A possível razão é que o cátion **4** tem uma pequena simetria geométrica em relação ao dicátion, embora tenha um sistema de ligação 3c-2e.

A partir dos resultados da Tabela 6, o dicátion **5** é a espécie mais homoaromática vez que tem o maior valor de D3BIA e mais valor negativo NICS. Ao analisar D3BIA e NICS das espécies **7a**, **6a** e **8**, a espécie **8** é a menos homoaromática. Isto pode ser atribuído ao forte efeito indutivo do átomo de oxigênio diretamente ligados a átomos de carbono C1-C4 em **8**, que reduz a densidade eletrônica nestes átomos de carbono quando comparadas com as da espécies **5**.

Por outro lado, o efeito indutivo de átomos de flúor em **6a** não é tão forte quanto o efeito indutivo dos átomos de oxigênio em **8**, porque os átomos de flúor não estão diretamente ligados aos átomos C1-C4 em **6a**, assim os valores do D3BIA e NICS destas espécies indicam que **6a** é mais homoaromática do que **8**.

Os resultados de ambos os índices de aromaticidade foram representados graficamente na Figura 24, que mostra uma boa correspondência entre D3BIA e NICS, o que corrobora para a nossa análise com base na aromaticidade tanto D3BIA e NICS.

7.6 CONCLUSÃO

Há uma boa relação linear entre os índices de aromaticidade D3BIA e NICS para as moléculas estudadas. O D3BIA e NICS indicam que dicátion **5** é o mais homoaromático, o cátion **4** é o menos homoaromático e que homoaromaticidade diminui medida que a densidade eletrônica no sítio aromático é reduzida.

8 CONCLUSÕES GERAIS

A teoria quântica de átomos em moléculas mostra-se uma ferramenta muito importante no estudo dos índices de aromaticidade, tornando possível entender melhor alguns desses índices.

No capítulo dos acenos, foi possível conhecer alguns dos principais índices de aromaticidade e entender o comportamento desses índices em diferentes sistemas aromáticos. Os comprimentos das ligações dos produtos apresentaram resultados inesperados. A correlação entre D3BIA X HOMA apresentou um valor de $R^2=0,786$, assim foi a melhor correlação encontrada, entre todas as estudadas.

No segundo capítulo a relação entre a energia e a deslocalização da uniformidade eletrônica apresentou um resultados muito satisfatório, pois a maioria dos pares apresentou a seguinte relação um maior valor de DIU e uma menor energia, ou seja, quanto maior a deslocalização da densidade eletrônica mais estável é a estrutura.

No terceiro capítulo, há uma boa relação linear entre os índices de aromaticidade D3BIA e NICS para as moléculas estudadas. O D3BIA e NICS indicam que o cátion **5** é o mais homoaromático, o cátion **4** é o menos homoaromático e que a homoaromaticidade diminui medida que a densidade eletrônica no sítio aromático é reduzida.

REFERÊNCIA

ANSLYN, E. V; DOUGHERTY, D. A. **Modern Physical Organic Chemistry**. London, University Science Books, 2005, p. 1-1059.

AYATS, C.; CAMPS, P.; FERNÁNDEZ, J. A.; VÁZQUEZ, S. Dehalogenation of 1,3-diiidotricyclo[3.3.0.0(3,7)]octane: generation of 1,3-dehydrotricyclo [3.3.0.0(3,7)] octane, a 2,5-methano-bridged [2.2.1]propellane. **Chemistry a Euroean Journal**, v. 13, n. 5, p. 1522-32, jan. 2007 [<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.200600859/pdf>].

AYATS, C.; CAMPS, P.; FONT-BARDIA, M.; MUÑOZ, M. R.; SOLANSB, X.; VÁZQUEZA, S. Alternative syntheses of the D_{2d} symmetric 1,3,5,7-tetraiodotricyclo [3.3.0.03,7]octane. **Tetrahedron**, v. 62, p. 7436-7444, 2006 [http://ac.els-cdn.com/S0040402006007800/1-s2.0-S0040402006007800-main.pdf?_tid=e02525e8-a9e9-11e3-96a6-00000aab0f27&acdnat=1394630950_fd51eb4544f5a058cd4f9d174fbf64cf].

BADER, R. F. W. Quantum topology of molecular charge distributions. III. The mechanics of an atom in a molecule. **The Journal of Chemical Physics**, v. 73, n. 6, p. 2871, 1980 [<http://scitation.aip.org/docserver/fulltext/aip/journal/jcp/73/6/1.440457.pdf?expires=1394631744&id=id&acname=374030&checksum=AA63B2F7B2F499FD62128C16F5694A7D>].

BADER, R. F. W. TANG, T.; TAL, Y.; BIEGLER-KONIG, F. W. Molecular structure and its change : hydrocarbons. **Journal of American Chemical Society**, v. 104, p. 940-945, 1982 [<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00368a003>].

BADER, R. F. W. Atoms in molecules. **American Chemical Society**, v. 18, n. 1, p. 9-15, 1985.

BADER, R. F. W. **Atoms in Molecules: A Quantum Theory**. Oxford: Clarendon Press, . 1994. p.1-456.

BADER, R. F. W. A Quantum theory of molecular structure and its applications. **American Chemical Society**, v. 91, n. 5, p. 893-928, 1991 [<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr00005a013>].

BADER, R. F. W. Principle of stationary action and the definition of a proper open system. **American Physical Society**, v. 49, n. 19, p. 348-356, 1994

[<http://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.49.13348>].

BADER, R. F. W. A Bond Path : A universal indicator of bonded interactions. **Journal Physical Chemical**, v. 102, n. 37, p. 7314-7323, 1998

[<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp981794v>].

BADER, R. F. W.; ESSÉN, H. The characterization of atomic interactions The characterization of atomic interactions. **Journal Chemical Physical**, v. 80, n. 5, p. 1943-1960, 1984

[<http://scitation.aip.org/docserver/fulltext/aip/journal/jcp/80/5/1.446956.pdf?expires=1394632267&id=id&accname=374030&checksum=1116E2D4E1DD8E8A2A4551536C397C81>].

BADER, R. F. W.; POPELIER, P. L. A.; KEITH, T. A. Theoretical definition of a functional group and the molecular orbital paradigm. **Angewandte Chemie-International Edition in English**, v. 33, p. 620-631, 1994

[<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.199406201/abstract>].

BADER, R. F. W.; FANG, D. Properties of atoms in molecules : caged atoms and the Ehrenfest force. **Journal Chemical Theory Computation**, v. 1, n. 3, p. 403-414, 2005

[<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ct049839i>].

BADER, R. F. W.; JOHNSON, S.; TANG, T. The electron pair. **American Chemical Society**, v. 100, n. 38, p. 15398-15415, 1996 [<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp961297j>].

BADER, R. F. W.; LEGARE, D. A. Properties of atoms in molecules: structures and reactivities of boranes and carboranes. **Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie**, v. 70, p. 657-676, 1992 [<http://www.nrcresearchpress.com/doi/pdf/10.1139/v92-089>].

BADER, R. F. W.; SLEE, T. S. Description of conjugation and hyperconjugation in terms of electron distributions. **American Chemical Society**, v. 105, n. 15, p. 5061-5068, 1983

[<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00353a035>].

BADER, R. F. W.; SREBRENİK, S.; NGUYENDANG, T. T. Subspace quantum dynamics and the quantum action principle principle. **The Journal of Chemical Physics**, v. 3680, n.

May 2013, p. 3680-3691, 1978

[<http://scitation.aip.org/docserver/fulltext/aip/journal/jcp/68/8/1.436226.pdf?expires=1394632631&id=id&accname=374030&checksum=0DC2282CA80257F783504A0FBF2BC266>].

BADER R. F. W.; NGUYENDANG, T. T.; TAL. Y. A topological theory of molecular structure. **The Institute of Physical**, v. 44, p. 894-948, 1981 [http://iopscience.iop.org/0034-4885/44/8/002/pdf/0034-4885_44_8_002.pdf].

BAEYER, A. 'Uber die constitution des benzols'. **Justus Liebigs Ann. Chem.**, 245: 103–190, 1886 [<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cber.186900201156/abstract>].

BECKE, A. D. Density functional thermochemistry . 3 . The role of exact exchange. **Journal Chemical Physical**, v. 5648, n. May 2013, p. 5648-5652, 1993
[<http://scitation.aip.org/docserver/fulltext/aip/journal/jcp/98/7/1.464913.pdf?expires=1394632879&id=id&accname=374030&checksum=D5A7E71FD63D0AD862017D6AEBA088ED>].

BIEGLER-KONIG F; SCHONBOHM, J. **QTAIM 2000**, 2002.

BIEGLER-KONIG F; SCHONBOHM, J.; BAYLES, D. Software news and updates: QTAIM 2000-a program to analyse and visualize atoms in molecules. **Journal Computational Chemistry**, v. 22, p. 545-559, 2001 [[http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1096-987X\(20010415\)22:5%3C545::AID-JCC1027%3E3.0.CO;2-Y/pdf](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1096-987X(20010415)22:5%3C545::AID-JCC1027%3E3.0.CO;2-Y/pdf)].

BRESLOW, R. Antiaromaticity. **Accounts of Chemical Research**, v. 6, n. 12, p. 393-398, 1973 [<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ar50072a001>].

BRUSH, S. G. Dynamics of theory change in chemistry: Part 1. The benzene problem 1865–1945. **Studies in History and Philosophy of Science**, v.30, n.1, p.21-79. 1999 [http://ac.els-cdn.com/S0039368198000272/1-s2.0-S0039368198000272-main.pdf?_tid=7c66c2a0-a9ee-11e3-9eef-00000aacb35e&acdnat=1394632930_7e04078337d8c554f23360dbe3de9ff1].

CAMPS, P.; MUÑOZ, M. R.; VÁZQUEZ, S. Generation and trapping of tricyclo[3.3.0.0^{3,7}]oct-1(5)-ene derivatives containing carbonyl functionalities. **Tetrahedron**, v. 62, p. 7645-7652, 2006 [http://ac.els-cdn.com/S0039368198000272/1-s2.0-S0039368198000272-main.pdf?_tid=7c66c2a0-a9ee-11e3-9eef-00000aacb35e&acdnat=1394632930_7e04078337d8c554f23360dbe3de9ff1].

CAMPS, P.; FERNÁNDEZ, J. A.; FONT-BARDIA, M.; SOLANS, X.; VÁZQUEZ, S. Diels-Alder reactions of highly pyramidalized tricyclo[3.3.0.0^{3,7}]oct-1(5)-ene derivatives: further chemistry of pentacyclo[6.4.0.0^{2,10}.0^{3,7}.0^{4,9}]dodeca-5,8,11-triene. **Tetrahedron**, v. 61, n. 14, p. 3593-3603, 2005 [http://ac.els-cdn.com/S0040402005001523/1-s2.0-S0040402005001523-main.pdf?_tid=2a131e62-a9ef-11e3-8dde-00000aab0f02&acdnat=1394633222_46d1fad1b15c1859783bcee33c8a21be].

CAMPS, P.; PUJOL, X.; VÁZQUEZ, S. Synthesis and reactivity of a new functionalized and highly pyramidalized alkene containing the bisnoradamantane skeleton. **Tetrahedron**, v. 58, p. 10081-10086, 2002 [http://ac.els-cdn.com/S0040402002013236/1-s2.0-S0040402002013236-main.pdf?_tid=420030aa-a9ef-11e3-b5f6-00000aacb362&acdnat=1394633262_724096a326b46f474810e6003fa1dc18].

CAMPS, P.; LUKACH, A. E.; VÁZQUEZ, S. Formation and cleavage of bisnoradamantane derivatives through SmI₂ reductions. **Tetrahedron**, v. 57, p. 2419-2425, 2001 [<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040402001000965/pdf?md5=c0976eb18d7d02a474c4191a6473caa6&pid=1-s2.0-S0040402001000965-main.pdf>].

CARAMORI, G. F.; OLIVEIRA, K. T. Aromaticidade – evolução histórica do conceito e critérios quantitativos. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1871-1884, 2009 [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000700034].

CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. Advanced organic chemistry: pt. A. Structure and mechanism. **Springer**, p. 1-1153, 2007

CARPENTER, J. E.; WEINHOLD, F. Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the “different hybrids for different spins” natural bond orbital procedure. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 169, p. 41-62, ago. 1988 [http://ac.els-cdn.com/0166128088802483/1-s2.0-0166128088802483-main.pdf?_tid=bf7db0b6-a9ef-11e3-9a97-00000aab0f26&acdnat=1394633472_6e18d03924cd144513cfc0d536b97523].

CASTRO, C.; CHEN, Z.; WANNERE, C. S.; JIAO, H.; KARNEY, W. L.; MAUKSCH, M.; PUCHTA, R.; HOMMES, N. J. R. v. E.; SCHLEYER, P. v. R. Investigation of a putative mobius aromatic hydrocarbon . the effect of benzannelation on mobius [4n] annulene aromaticity. **Journal of American Chemical Society**, v. 127, p. 2425-2432, 2005 [<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja0458165>].

CASTRO, C.; KARNEY, W. L.; MCSHANE, C. M.; PEMBERTON, R. P. [10] Annulene : bond shifting and conformational mechanisms for automerization. **The Journal of Organic Chemistry**, n. 6, p. 3001-3006, 2006 [<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jo0521450>].

CHEN, Z.; WANNERE, C. S.; CORMINBOEUF, C.; PUCHTA, R.; SCHLEYER, P. v. R. Nucleus-independent chemical shifts (NICS) as an aromaticity criterion. **Chemical Reviews**, v. 105, p. 3842-3888, 2005 [<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr030088%2B>].

CLAUS, A. 'Theoretische betrachtungen und deren anwendung zur systematik der organischen chemie', **Berichte uber die Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg**, v. 4, p. 116-381, 1867.

[http://books.google.com.br/books?id=6e4yAQAAMAAJ&pg=PA116&lpg=PA116&dq=Theoretische+betrachtungen+und+deren+anwendung+zur+systematik+der+organischen+chemie%27,+Berichte+uber+die+Verhandlungen+der+Naturforschenden+Gesellschaft+zu+Freiburg&source=bl&ots=Y3S0c289gS&sig=eBvv1Z5N5rAc2wL8ex3a2Sgk2fU&hl=pt-BR&sa=X&ei=_cP8U9TELIIfmsASA_ICQDg&ved=0CB8Q6AEwAA#v=onepage&q=Theoretische%20betrachtungen%20und%20deren%20anwendung%20zur%20systematik%20der%20organischen%20chemie'%2C%20Berichte%20uber%20die%20Verhandlungen%20der%20Naturforschenden%20Gesellschaft%20zu%20Freiburg&f=false]

CLAUS, A. 'Ueber die constitution des benzols und des naphtalins', **Berichte uber die Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg**, v. 15, p. 1405-1411, 1882.

CLAUS, A. 'Zur constitution des benzols', **Berichte uber die Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg**, v. 20, p. 1422-1426, 1887.

CORMINBOEUF, C.; HEINE, T.; SEIFERT, G.; SCHLEYER, P. v. R.; WEBER, J. Induced magnetic fields in aromatic [n]-annulenes—interpretation of NICS tensor components yz. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 6, p. 273-276, 2004 [<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2004/cp/b313383b?page=search>].

COULSON, C. A. The electronic structure of some polyenes and aromatic molecules . VII . bonds of fractional order by the molecular orbital method. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A**, v. 169, p. 413-428, 1939 [<http://www.jstor.org/discover/10.2307/97288?uid=2&uid=4&sid=21103725569593>].

COULSON, C. A. Bond lengths in conjugated molecules : the present position. **Proceedings of the Royal Society of London, Series A**, v. 207, n. 1088, p. 91-100, 1951

[<http://www.jstor.org/discover/10.2307/98679?uid=2134&uid=2&uid=70&uid=4&sid=21103725569593>].

COUPER, A. Sur une nouvelle théorie chimique. **Annales de chimie et de physique**, v. 53, p. 469-489, 1858. [http://books.google.com.br/books?id=ZFRRAAAAYAAJ&pg=PA327&lpg=PA327&dq=Sur+une+nouvelle+th%C3%A9orie+chimique.+Annales+de+chimie+et+de+physique,&source=bl&ots=siPvI-KjuG&sig=AL1xv_mqlik9SvBTwP7t-7l9if8&hl=pt-BR&sa=X&ei=Dcb8U7a6MannsASugoAo&ved=0CB8Q6AEwAA#v=onepage&q=Sur%20une%20nouvelle%20th%C3%A9orie%20chimique.%20Annales%20de%20chimie%20et%20de%20physique%2C&f=false]

COWAN, R. D.; ASHKIN, J. Extension of the Thomas-Fermi-Dirac statistical theory of the atom to finite temperatures. **Physical Review**, v. 105, n. 1, p. 144-157, 1957

[<http://journals.aps.org/pr/pdf/10.1103/PhysRev.105.144>].

CYRANSKI, M. K. Energetic aspects of cyclic pi-electron delocalization: evaluation of the methods of estimating aromatic stabilization energies. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 10, p. 3773-3811, out. 2005 [<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr0300845>].

DAUBEN, H.J.; WILSON, J.D.; LAITY, J. Diamagnetic susceptibility exaltation as a criterion of aromaticity. **Journal of American Chemical Society**, v. 90, p. 811-813, 1968 [<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01005a059>].

DEWAR, J. On the oxidation of phenyl alcohol, and a mechanical arrangement adapted to illustrate structure in the nonsaturated hydrocarbons. **Proceedings of the Royal Society of Edinburgh**, v. 6, p. 82, 1867.

[http://books.google.com.br/books?id=e4E8AAAAIAAJ&pg=PA1&lpg=PA1&dq=On+the+oxidation+of+phenyl+alcohol,+and+a+mechanical+arrangement+adapted+to+illustrate+structure+in+the+unsaturated+hydrocarbons.&source=bl&ots=TSOYrsJFDg&sig=axc_f2KcTQYutDP3S-tMigu8MAs&hl=pt-BR&sa=X&ei=veD8U5XCGfLNsQTuq4GYDw&ved=0CCQQ6AEwAQ#v=onepage&q=On%20the%20oxidation%20of%20phenyl%20alcohol%2C%20and%20a%20mechanical%20arrangement%20adapted%20to%20illustrate%20structure%20in%20the%20unsaturated%20hydrocarbons.&f=false]

EBRAHIMI, A. A.; GHIASI, R.; FOROUTAN-NEJAD, C. Topological characteristics of the ring critical points and the aromaticity of groups IIIA to VIA hetero-benzenes. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 941, n. 1-3, p. 47-52, fev. 2009 [http://ac.els-cdn.com/S0166128009007337/1-s2.0-S0166128009007337-main.pdf?_tid=e626e95c-a9f5-11e3-9bea-00000aacb361&acdnat=1394636114_8977a2ba280e3bde01a1b27d4699b021].

FIRME, C. L. Aplicações da teoria de átomos em moléculas e da teoria do funcional da densidade em sistemas moleculares orgânicos. **Tese de doutorado**. Univesidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

FIRME, C. L.; GALEMBECK, S. E.; ANTUNES, O. A. C.; ESTEVES, P. M. Density, degeneracy, delocalization-based index of aromaticity (D3BIA). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 7, p. 1397-1404, 2007 [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-50532007000700016&script=sci_arttext].

FIRME, C. L.; ANTUNES, O. A. C.; ESTEVES, P. M. Electronic nature of carbonium ions and their silicon analogues. **Journal Physical Chemical**, v. 112, p. 3165-3171, 2008 [<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp710606n>].

FIRME, C. L.; COSTA, T. F.; PENHA, E. T.; P. M. ESTEVES. Electronic structures of bisnoradamantenyl and bisnoradamantanyl dications and related species. **Journal of Molecular Modeling**, vol. 19, p. 2485-2497, 2013 [<http://connection.ebscohost.com/c/articles/87709898/electronic-structures-bisnoradamantenyl-bisnoradamantanyl-dications-related-species>].

FIRME, C. L.; ANTUNES, O. A. C.; ESTEVES, P. M. Electronic nature of the aromatic adamantanediyl ions and its analogues. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 1, p. 140-149, 2008 [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-50532008000100020&script=sci_arttext].

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL; H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; M. H, D. J. F. **Gaussian 09, Revision A.1**, 2009.

FOROUTAN-NEJAD, C. Interatomic magnetizability: a QTAIM-based approach toward deciphering magnetic aromaticity. **The Journal of Physical Chemistry. A**, v. 115, n. 45, p. 12555-12560, 17 nov. 2011 [<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp202901f>].

FRISCH, M. J.; LI, X. Energy-represented direct inversion in the iterative subspace within a hybrid geometry optimization method. **Journal Chemical Theory Comput**, v. 2, p. 835-839, 2006 [<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ct050275a>].

GARRATT, P. J. Aromaticity. **John Wiley & Sons Incorporated**, 1986.

HEITLER, W.; LONDON, F. Wechselwirkung neutraler atome homöopolare bindung und nach der quantenmechanik. **Zeitschrift für Physik**, v. 44, p. 445-472, 1927 [http://download.springer.com/static/pdf/192/art%253A10.1007%252FBF01397394.pdf?auth66=1394810583_fc0f14eefe662c5ed1aba4a9b3d222cd&ext=.pdf].

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. 864-871, 1964 [<http://journals.aps.org/pr/pdf/10.1103/PhysRev.136.B864>].

HROVAT, D. A.; BORDEN, W. T. Ab initio calculations of the olefin strain energies of some pyramidalized alkenest. **Journal of American Chemical Society**, v. 110, p. 4710-4718, 1988. [<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00222a032>]

JULES, J. L.; LOMBARDI, J. R. Toward an experimental bond order. **Journal of Molecular Structure-THEOCHEM**, v. 664-665, p. 255-271, 2003 [<http://forum.sci.cuny.cuny.edu/Members/lombardi/publications/THEOCHEM-664-255-2003.pdf>].

KEITH, T. A. **AIMALL** <http://QTAIM.tkgristmill.com>, 2011.

KEKULÉ, A. Sur la constitution des substances aromatiques. **Bulletin mensuel de la Société Chimique de Paris**, v. 3, p. 98-110, 1865 [<http://www.loschmidt.cz/pdf/riddle.pdf>].

KEKULÉ, A. Note sur quelques produits de substitution de la benzine. **Bulletin de l'Académie Royale de Belg**, v. 19, p. 551-563, 1865.

KEKULÉ, A. Untersuchungen über aromatische verbindungen. **Justus Liebigs Ann. Chem.**, v. 137, p. 129-196, 1865 [<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jlac.18661370202/abstract>].

KEKULÉ, A. Lehrbuch der organischen chemie, 1866.

KISTIAKOWSKY, G. B.; RUHOFF, J. R.; SMITH, H. A.; VAUGHAN, W. E. Heats of organic reactions. IV. Hydrogenation of some dienes and of benzene. **Journal of American Chemical Society**, v. 58, p. 146-153, 1936 [<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01292a043>].

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. A chemist's guide to density functional theory. **Wiley-VCH**, v. 2, 2001.

KOHN, W.; BECKE, A. D.; PARR, R. G. Density functional theory of electronic structure. **Journal Physical Chemical**, v. 100, p. 12974-12980, 1996 [<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp9606691>].

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, p. 1133-1138, 1965 [<http://journals.aps.org/pr/pdf/10.1103/PhysRev.140.A1133>].

KORITSANSZKY, T. S.; COPPENS, P. Chemical applications of x-ray charge-density analysis. **American Chemical Society**, v. 101, n. 6, p. 1583-1628, 2001 [<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr990112c>].

KRYGOWSKI, T. M.; CYRAN, M. K. Structural aspects of aromaticity. **American Chemical Society**, v. 101, p. 1385-1419, 2001 [<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr990326u>].

KRUSZEWSKI, J.; KRYGOWSKI, M. T. Definition of aromaticity basing on harmonic oscillator model. **Tetrahedron Letters**, v. 36, p. 3839-3842, 1972 [http://ac.els-cdn.com/S0040403901941759/1-s2.0-S0040403901941759-main.pdf?_tid=f59d15ca-be75-11e3-a397-00000aacb35d&acdnat=1396890139_71f9bea735da7722d791ab025581bd0e].

KRYGOWSKI, T. M.; CYRAŃSKI, M. Department Separation of the energetic and geometric contributions to the aromaticity. Part IV. A general model for the x-electron systems . **Tetrahedron**, v. 52, n. 30, p. 10255-10264, 1996.

KUWAJIMA, S. Valence bond theory of aromaticity. **Journal of American Chemical Society**, v. 106, p. 6496-6502, 1984 [<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00334a007>].

LATTER, R. Atomic energy levels for the Thomas-Fermi and Thomas-Fermi-Dirac potential. **Physical Review**, v. 99, n. 2, p. 510-519, 1955

[<http://journals.aps.org/pr/pdf/10.1103/PhysRev.99.510>].

LENNARD-JONES, J. E. The spatial correlation of electrons in molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 20, n. 6, p. 1024-1029, 1952

[<http://scitation.aip.org/docserver/fulltext/aip/journal/jcp/20/6/1.1700620.pdf?expires=1396893098&id=id&accname=374030&checksum=7432AE3B1EAE26181EA4D06FD0F68FF2>].

LEWIS, G. N. The atom and the molecule. **Journal of American Chemical Society**, v. 6, p. 762-785, 1916 [<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja02261a002>].

LONDON, F. Supraconductivity in aromatic compounds. **The Journal of Chemical Physics**, v. 5, p. 837-838, 1937

[<http://scitation.aip.org/docserver/fulltext/aip/journal/jcp/5/10/1.1749951.pdf?expires=1396893210&id=id&accname=374030&checksum=FC6B6CF7A8E9195A3F6106F142816FDF>].

LONSDALE, K. Magnetic anisotropy and electronic structure of aromatic molecules.

Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, v. 159, n. 896, p. 149-161, 2 mar. 1937

[<http://www.jstor.org/discover/10.2307/96929?uid=2129&uid=2&uid=70&uid=4&sid=21103631338011>].

MATTA, F.; BOYD, J. The Quantum Theory of Atoms in Molecules. Wiley-VCG, 2007.

MERINO, G.; HEINE, T.; SEIFERT, G. The induced magnetic field in cyclic molecules.

Chemistry a Euroean Journal, v. 10, p. 4367-4371, 2004

[<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.200400457/pdf>].

MULDER, J. J. C.; OOSTERHOFF, L. J. Permutation symmetry control: higher-order permutations in the valence bond method. **Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications**, v. 305, p. 307-309, 1970

[<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1970/c2/c29700000307>].

MULLEN, K. Reduction and oxidation of annulenes. **Chemical Reviews**, v. 84, p. 603-643, 1984 [<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr00064a006>].

NASCIMENTO, M. A. C. The nature of the chemical bond. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 2, p. 245-256, 2008

[<http://www.scielo.br/pdf/jbchs/v19n2/a07v19n2.pdf>].

PAULING, L. The diamagnetic anisotropy of aromatic molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 4, p. 673-677, 1936

[<http://scitation.aip.org/docserver/fulltext/aip/journal/jcp/4/10/1.1749766.pdf?expires=1396893540&id=id&accname=374030&checksum=6F38FF6899D05DD8E6BF56129B2EFBFF>].

PAULING, L.; SHERMAN, J. The nature of the chemical bond. VI. The calculation from thermochemical data of the energy of resonance of molecules among several electronic structures. **Journal Chemical Physical**, v. 1, p. 606-617, 1933

[<http://scarc.library.oregonstate.edu/coll/pauling/bond/papers/1933p.11.html>].

PAULING, L.; WHELAND, G. W. The nature of the chemical bond. V. The quantum-mechanical calculation of the resonance energy of benzene and naphthalene and the hydrocarbon free radicals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 1, n. 6, p. 362, 1933

[<http://scarc.library.oregonstate.edu/coll/pauling/bond/papers/1933p.10.html>].

PAULING, L.; BROCKWAY, L. O.; BEACH, J. Y. The dependence of interatomic distance on single bond- double bond resonance. **Journal of American Chemical Society**, v. 57, n. 12, p. 2705-2709, 1935 [<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01315a105>].

PENNEY, W. G. The electronic structure of some polyenes and aromatic molecules . III. bonds of fractional order by the pair method. **Proceedings of the Royal Society of London, Series A**, v. 158, n. January, p. 306-324, 1937

[<http://www.jstor.org/discover/10.2307/96820?uid=2129&uid=2&uid=70&uid=4&sid=21103631338011>].

POATER, J.; FRADERA, X.; DURAN, M.; SOLÀ, M. The delocalization index as an electronic aromaticity criterion: application to a series of planar polycyclic aromatic hydrocarbons. **Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 9, n. 2, p. 400-6, 20 jan. 2003 [<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12532288>].

POPELIER, P. L. A. Atoms in Molecules an Introducion. **Prentice Hall PTR**, 2000

POPLE, J. A. Proton magnetic resonance of hydrocarbons. **The Journal of Chemical Physics**, v. 24, p. 1111-1112, 1956

[<http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/236/1207/515.abstract>].

RANDIĆ, M. Aromaticity of polycyclic conjugated hydrocarbons. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 9, p. 3449-605, 2003 [<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr9903656>].

RUEDENBERG, K. Free electron network model for conjugated systems. V. Energies and electron distributions in the FE MO model and in the LCAO MO model. **The Journal of Chemical Physics**, v. 22, n. 11, p. 1878-1894, 1954

[<http://scitation.aip.org/docserver/fulltext/aip/journal/jcp/22/11/1.1739935.pdf?expires=1396893924&id=id&accname=374030&checksum=B094BC621D7AD24246C1210B1D8F7904>].

RZEPA, H. S. A double-twist mobius-aromatic conformation of [14] annulene. **Organic Letters**, v. 7, n. 21, p. 4637-4639, 2005 [<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ol0518333>].

SAKAI, S. Theoretical study on the aromaticity of benzenes annelated to small rings. **Journal Physical Chemistry**, v. 106, p. 11526-11532, 2002

[<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp021722a>].

SCHLEYER, P. V. R.; JIAO, H. What is aromaticity? **Pure and Applied Chemistry**, v. 68, n. 2, p. 209-218, 1996.

SCHLEYER, P. v. R.; MAERKER, C.; DRANSFELD, A.; JIAO, H.; HOMMES, N. J. R. v. E. Nucleus-independent chemical shifts : a simple and efficient aromaticity probe. **Journal of American Chemical Society**, v. 118, p. 6317-6318, 1996

[<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja960582d>].

SCHLEYER, P. v. R.; MARIAPPAN, M.; WANG, Z.; K.; KIRAN, B.; JIAO, H.; PUCHTA, R.; HOMMES, N. J. R. v. E. Dissected nucleus-independent chemical shift analysis of π -aromaticity and antiaromaticity. **Organic Letters**, v. 3, p. 2465-2468, 2001

[<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ol016217v>].

SLATER, J. C. The Virial and molecular structure. **Journal Chemical Physical**, v. 1, n. May 2013, p. 687-691, 1933

[<http://scitation.aip.org/docserver/fulltext/aip/journal/jcp/1/10/1.1749227.pdf?expires=1396894417&id=id&accname=374030&checksum=B88D2403D029CC9AD7DFAA107381FFEA>].

SONDHEIMER, F. Recent advances in the chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 7, p. 363-388, 1963.

SONDHEIMER, F. The annulenes. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 297, p. 173-204, 1967
[<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ar50051a001>].

SPITLER, E. L.; II, C. A. J.; HALEY, M. M. Renaissance of annulene chemistry. **Chemical Reviews**, v. 106, p. 5344-5386, 2006 [<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr050541c>].

SREBRENİK, S.; BADER, R. F. W. Towards the development of the quantum mechanics of a subspace. **The Journal of Chemical Physics**, v. 63, n. 9, p. 3945-3961, 1975
[<http://scitation.aip.org/docserver/fulltext/aip/journal/jcp/63/9/1.431834.pdf?expires=1396894602&id=id&accname=374030&checksum=990F771368F10F245C8118D0C2B5741A>].

SZABO, A; OSTLUND, N. S. Modern quantum chemistry introduction to advanced electronic structure theory. **Dover** ed. New York: 1996.

BORDEN, W. T. Pyramidalized Alkenes. **Chemical reviews**, v. 89, p. 1095-1109, 1989
[<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr00095a008>].

VÁZQUEZ, S.; CAMPS, P. Chemistry of pyramidalized alkenes. **Tetrahedron**, v. 61, p. 5147-5208, maio. 2005 [http://ac.els-cdn.com/S004040200500493X/1-s2.0-S004040200500493X-main.pdf?_tid=11f0567a-be7f-11e3-9d35-00000aacb360&acdnat=1396894052_6dadca380b647ab0c362e8e9f1fe792].

WOLINSKI, K.; HINTON, J. F.; PULAY, P. Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations. **Journal of American Chemical Society**, v. 112, p. 8251-8260, 1990
[<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00179a005>].

ZADE, S. S.; BENDIKOV, M. Reactivity of acenes : mechanisms and dependence on acene length. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 25, p. 452-461, 2012
[<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/poc.1941/pdf>].

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Density functionals with broad applicability in chemistry. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, p. 157-167, 2008

[<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ar700111a>].

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry , thermochemical kinetics , noncovalent interactions , excited states , and transition elements : two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other fun. **Theoretic Chemistry Accounts**, v. 120, p. 215-241, 2008

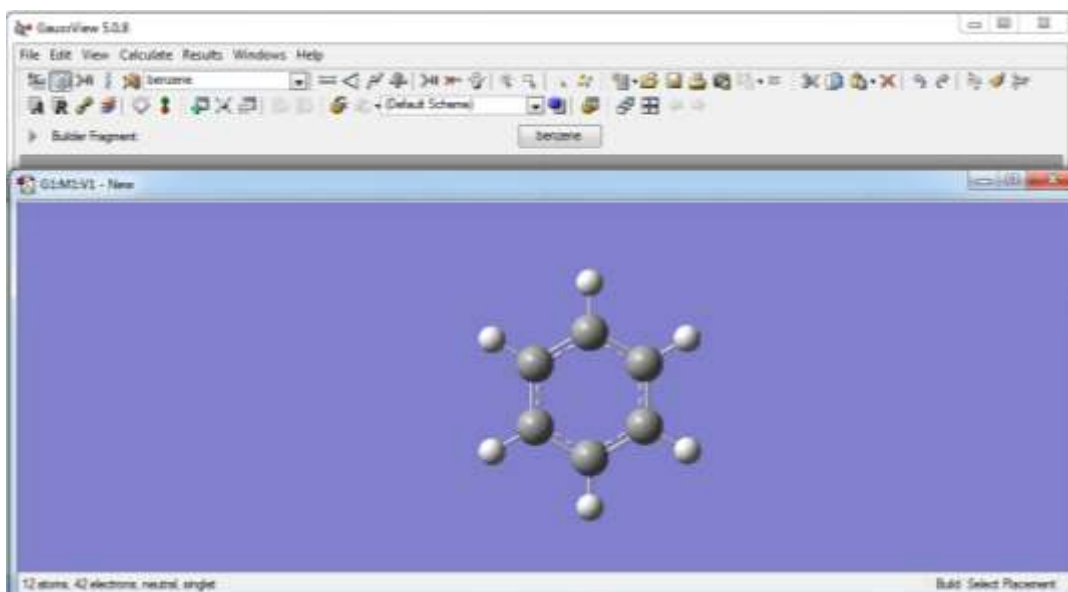
[http://download.springer.com/static/pdf/628/art%253A10.1007%252Fs00214-007-0310-x.pdf?auth66=1397067028_f48264f4cfed4971a53c9bcd15ec8d3c&ext=.pdf].

APÊNDICE A –HOMA (Modelo Oscilador Harmônico para Aromaticidade)

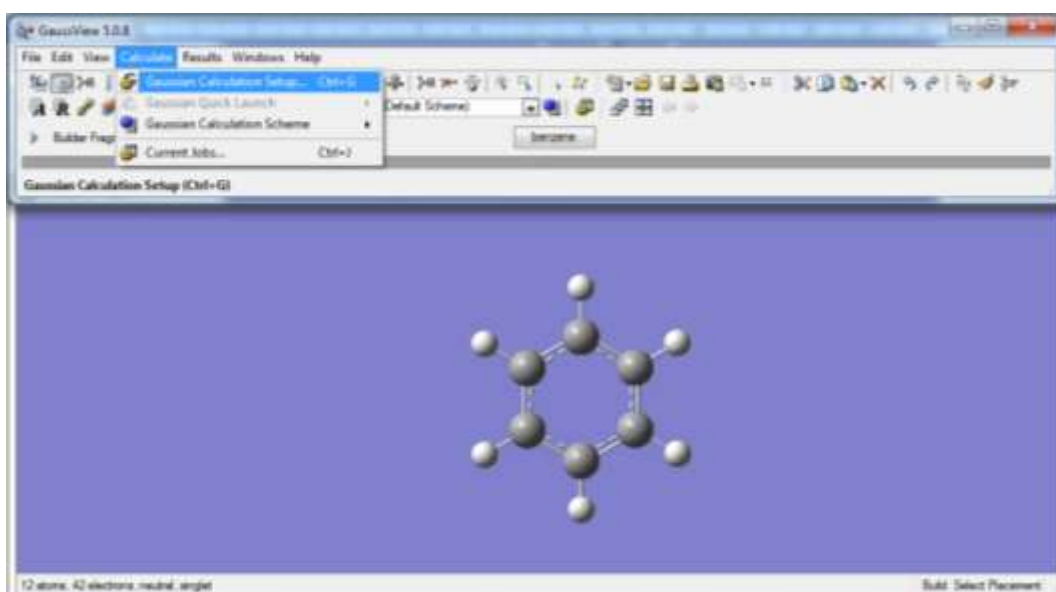
Para a obtenção do valor do HOMA é necessário seguir os seguintes passos.

Primeiro passo:

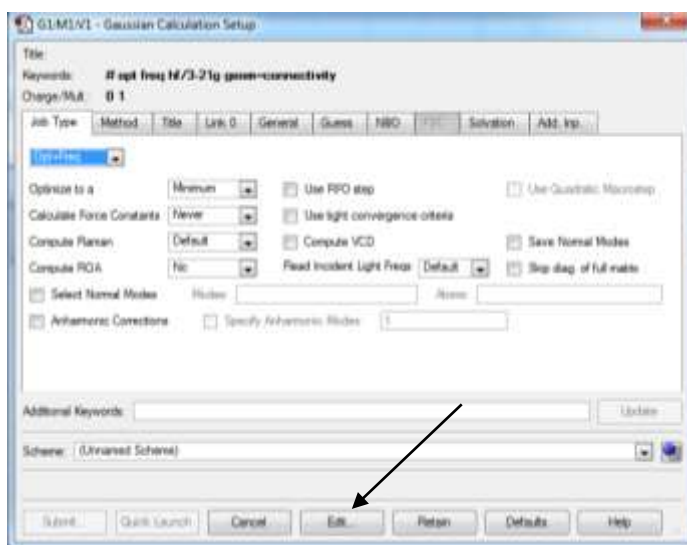
1. Desenhar a molécula no programa GaussView 5.0;



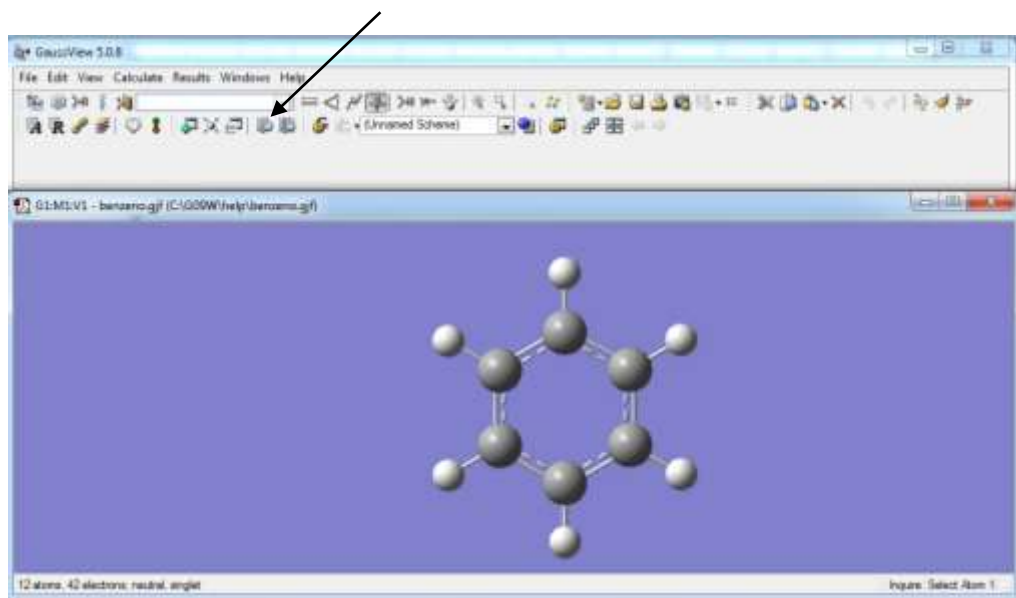
2. Fazer o arquivo de entrada para colocar a molécula para rodar.
3. Clique no ícone **Calculate**, ou apenas Ctrl+N para abrir a janela do arquivo de entrada.



4. Na janela Gaussian Calculation Setup, clique em Edit, e salve.



5. Após salvar, abra como arquivo de texto.



6. Após abrir, faça as modificações necessárias, como o número processadores, a memória que vai ser utilizada, o método e a base. Esse é um cálculo simples otimização e frequência.

```

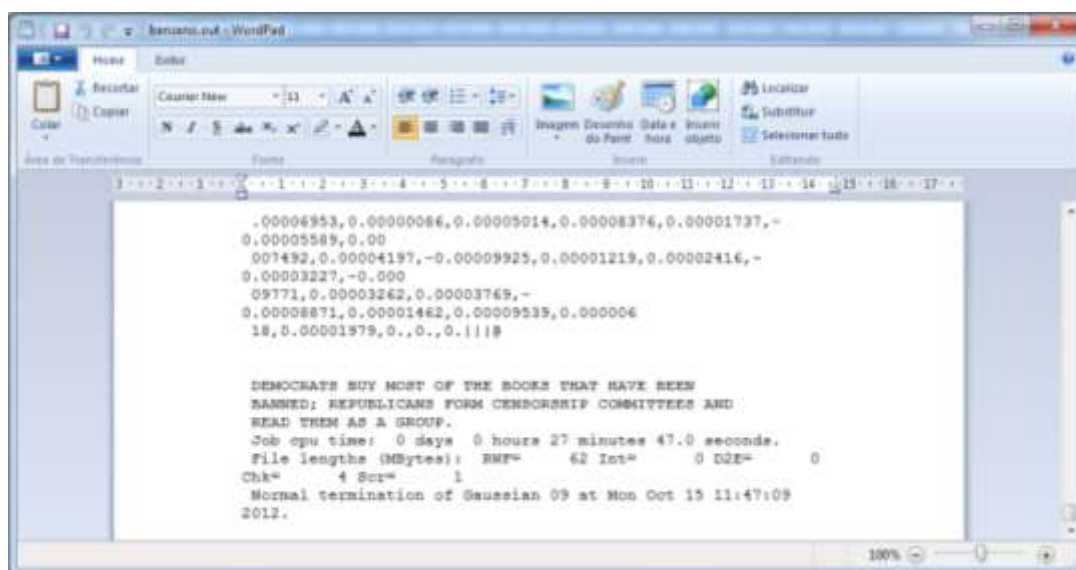
%mem=7500MB
%nproc=8
#p opt freq=noraman B3LYP/6-311++(2d,2p)

benzeno|

0 1
C      0.80142764    1.21323759   -0.04223042
C      2.01852969    1.09710223    0.62981617
C      2.21067143    0.06876093    1.55221384
C      1.18500636   -0.84334432   -1.80379227
C     -0.03194255   -0.72689175    1.13221864
C     -0.22363722    0.30123306    0.20884307
H      0.65029951    2.02380287   -0.76975158
H      2.82674144    1.81581018    0.43108413
H      3.17019640   -0.02321630    2.08150444
H      1.33671470   -1.65403707    2.53115613
H     -0.84048451   -1.44557565    1.33027817
H     -1.18302921    0.39272498   -0.32061444

```

7. Após todas as modificações necessárias, só precisamos colocar para rodar no programa Gaussian09.



8. Quando terminar o cálculo e for verificado se a molécula apresentou alguma frequência imaginária, podemos começar a calcular o valor do HOMA.
9. Abrimos o arquivo (.out) ou (.log) nos programas GaussView5.0 ou Chemcraft1.6 para coletar os comprimentos das ligações C-C.
10. Com todos os comprimentos coletados, abra o Excel e coloque todos os comprimentos das ligações em uma coluna. Depois aplique a Equação 1, fazendo primeiro $(R_{\text{opt}} - R_i)^2$ para cada ligação, onde R_{opt} é igual a $1,388\text{\AA}$; e R_i são os comprimentos das ligações encontradas.

APÊNDICE B – PDI

O índice de para-deslocalização (PDI) depende unicamente dos valores do DI. O PDI é definido como a média de todos os DI's para-relacionados dos átomos de carbono em um dado anel de seis membros (POATER, et al., 2003).

O índice de deslocalização (DI), $\delta(A,B)$, é derivado da teoria QTAIM. O termo $\delta(A,B)$ é obtido através de uma integração dupla da densidade de troca sobre a correlação bacias atômicas, conforme definido na teoria QTAIM, para os átomos A e B, de acordo com a equação (B.1).

$$\delta(A,B) = - \int_A \int_B \Gamma_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \int_B \int_A \Gamma_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = -2 \int_A \int_B \Gamma_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{B.1})$$

O termo $\delta(A,B)$, dá uma idéia quantitativa do número de elétrons deslocalizados ou compartilhados entre os átomos A e B.

Primeiro passo:

1. Calcular a otimização e frequência da molécula desejada, semelhantemente como foi realizado no cálculo do HOMA, diferenciando apenas na obtenção do arquivo (.wfn), como poder ser observado no arquivo de entrada a seguir.

```

%mem=7000MB
%nproc=7
#p B3LYP/6-311++(2d,2p) scf=tight output=wfn

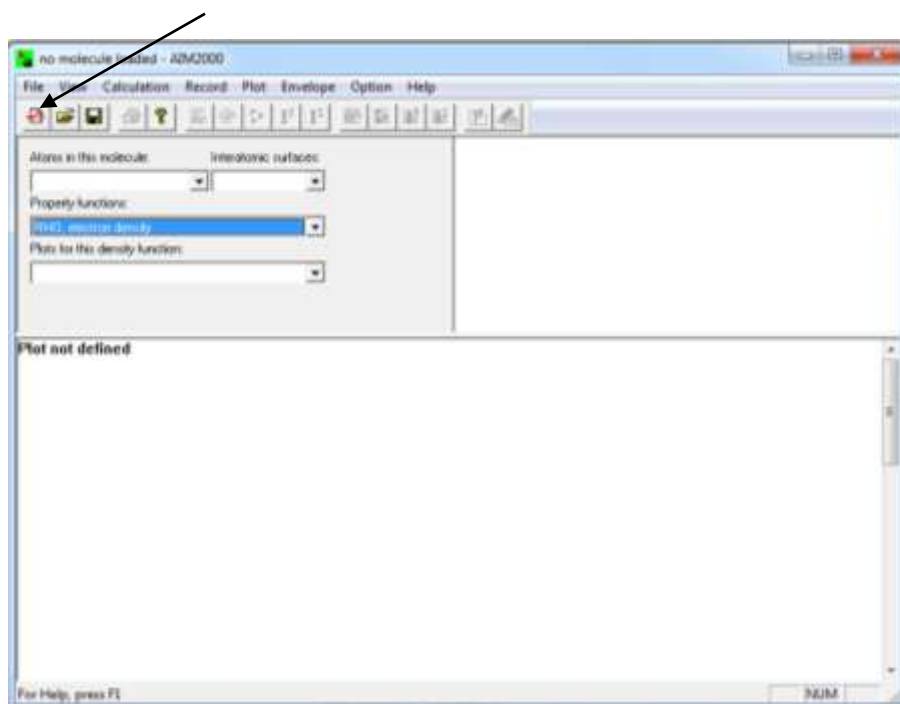
benzeno.gjf

0 1
C          -0.74904100   -0.19259900   -0.00033300
C           0.64290100   -0.19263900   -0.00008700
C           1.33886600    1.01257300   -0.00045800
C           0.64290900    2.21809200   -0.00147400
C          -0.74882300    2.21811600   -0.00189800
C          -1.44488400    1.01271500   -0.00119300
H          -1.28976300   -1.12923400    0.00078500
H           1.18347400   -1.12937000    0.00170800
H           2.42036800    1.01267700    0.00072400
H           1.18389000    3.15457200   -0.00097500
H          -1.28966600    3.15468800   -0.00208000
H          -2.52639400    1.01287800   -0.00077100

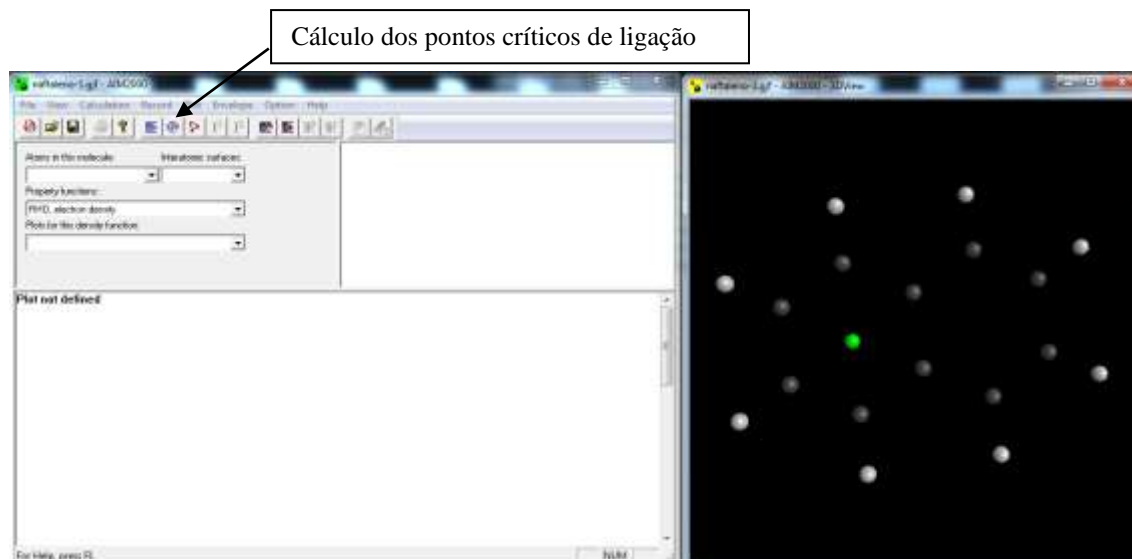
benzeno.wfn

```

- Quando o arquivo (.wfn) for gerado, devemos abrir o arquivo no programa QTAIM2000.



- Calcular os pontos críticos de ligação



Calculation of Critical Points

Property function: Options:

Starting iterations at ...

... nuclear positions (by to find)

... mean values of maxima pairs (by to find pairs)

... mean values of maxima triplets (by to find triplets)

Enter starting point for individual iteration (or click: list of critical points for mean values)

x: 0 y: 0 z: 0

Analyze Starting Point

Iterate with Starting Point

Grid of starting values in a cube centered at starting point

Cube size (side length in atomic units) 1

No. of starting values along cube side 2 Iterate with grid points as starting values

Total no. of starting values in grid 8

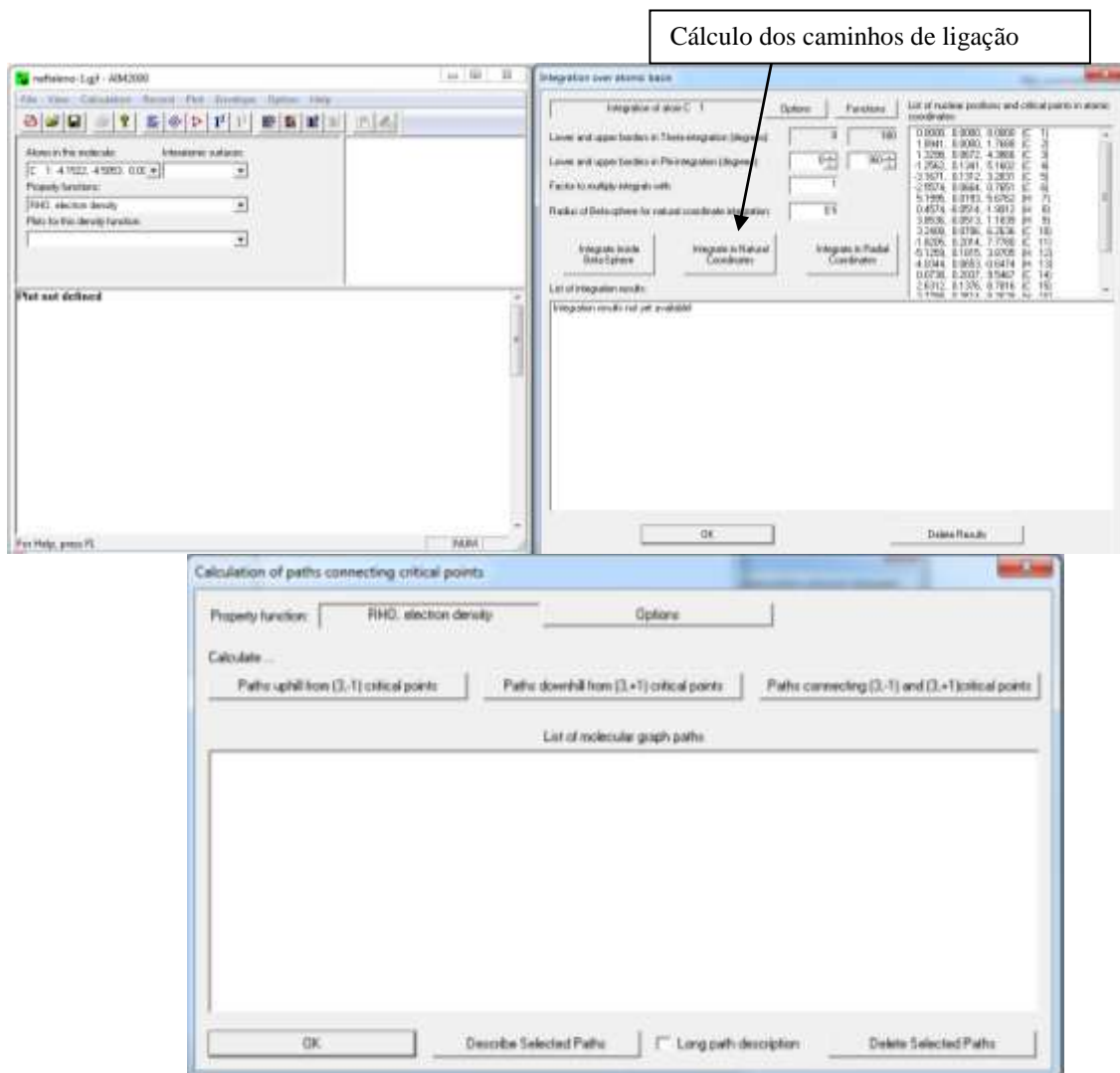
OK, done

Delete Selected Critical Points

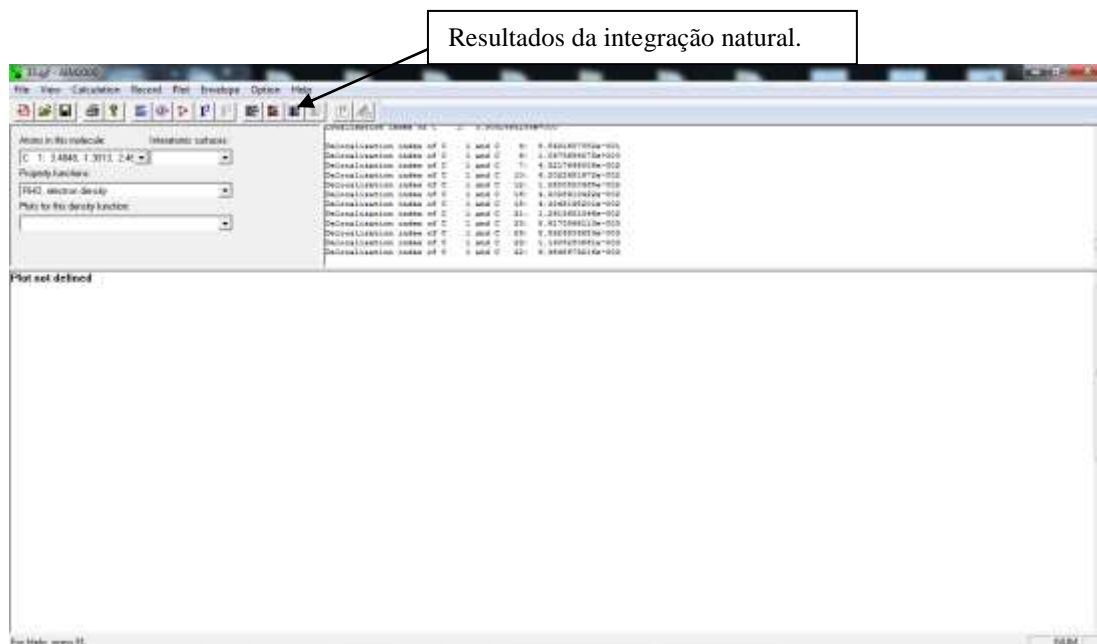
List of nuclear positions and known critical points

C	1:	-4.1522,	-4.5052, 0.0000
C	2:	-1.6404,	-4.5026, 0.0000
C	3:	-0.1287,	-2.2018, 0.0010
C	4:	-1.5532,	0.1292, 0.0016
C	8:	-4.2309,	0.0577, 0.0017
C	4:	-4.5016,	-2.2011, 0.0004
N	7:	3.5214,	-3.8972, 0.0004
N	8:	-5.1751,	-6.2745, -0.0004
N	9:	-0.5259,	-6.2871, 0.0010
C	10:	2.4890,	-2.1314, 0.0005
C	11:	-0.1813,	2.4289, 0.0017
N	12:	-5.2699,	1.8226, 0.0026
N	13:	-7.0451,	-2.2274, 0.0002
C	14:	2.4103,	2.4316, 0.0002
C	15:	3.7597,	0.1274, -0.0004
N	14:	-5.2140,	4.1939, 0.0027
N	17:	0.4532,	4.2008, 0.0000
N	18:	5.8032,	0.1337, -0.0012
Bq	19:	-2.8649,	-2.2042, 1.8905

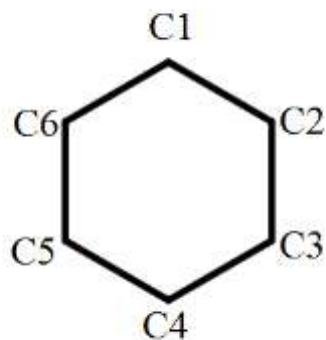
4. Após calcular os pontos críticos de ligação, temos que calcular os caminhos de ligação.



5. Após fazer o cálculo dos caminhos de ligação, deve-se integrar todos os átomos de interesse, no nosso caso os seis carbonos do anel.
6. Após integrar todos os átomos. Só é preciso coletar os resultados da integração. Para que se coletar os resultados só é preciso selecionar o átomo.



7. Após a coleta de todos os valores do DI entre os átomos de carbonos C1-C4, C2-C5 e C3-C6, a media dos três valores é o valor do PDI.



APÊNDICE C – $\chi(C/C)$

A magnetização interatômica fornece uma idéia sobre a extensão da densidade de corrente eletrônica entre duas bacias atômicas adjacentes. Após um estudo com uma série de moléculas aromáticas, não aromáticas e moléculas antiaromáticas, chegou-se a conclusão que a magnetização interatômica não é só capaz de verificar a natureza exata de aromaticidade e antiaromaticidade entre moléculas diferentes, mas também pode distinguir a ordem correta entre aromaticidade de um conjuntos de moléculas aromáticas e antiaromática. O magnetização interatômica é uma medida direta do fluxo de corrente entre duas bacias atômicas adjacentes e é o primeiro índice QTAIM derivado que avalia aromaticidade base numa propriedade de resposta, isto é, magnetização (FOROUTAN-NEJAD, 2011).

O tensor de magnetização de segunda ordem, χ , de um sistema em um campo magnético externo, B , é expresso em termos da densidade de corrente induzida, $J(r)$ (Equação C.1):

$$\chi = \left(\frac{1}{2cB} \right) \int r \times J^{(1)}(r) dr \quad (C.1)$$

Para uma bacia atômica definido pela equação de fluxo zero, $\nabla \rho \cdot \mathbf{n} = 0$ magnetização é expressa em termos da corrente induzida densidade, $J(r)$, que flui no interior da bacia atômica, a magnetização intra-atômica é a densidade de fluxo de corrente através da superfície interatômica entre o átomo e os seus vizinhos ligados, isto é, magnetização interatômica ou magnetização de ligação.

Primeiro passo:

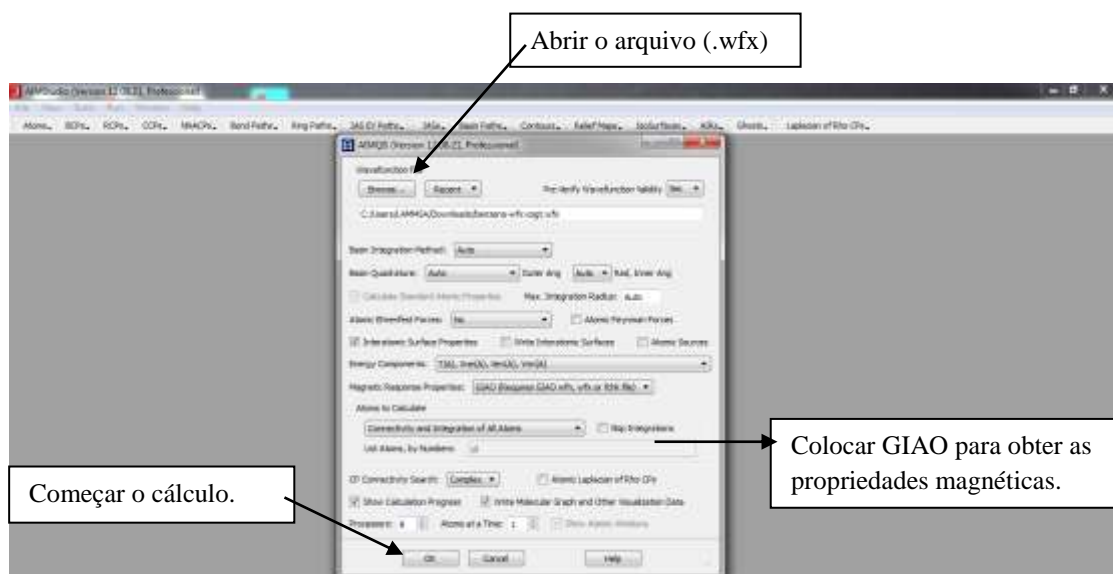
1. Calcular a otimização e frequência da molécula desejada, semelhantemente como foi realizado no cálculo do HOMA, diferenciando apenas na obtenção das propriedades magnéticas do arquivo (.wfx), como poder ser observado no arquivo de entrada a seguir.

```
# b3lyp/6-311++G(2d,2p) nmr=csgt output=(wfx,csgt)
benzeno-wfx.gjf

O 1
C          -0.74904100   -0.19259900   -0.00033300
C           0.64290100   -0.19263900   -0.00008700
C          1.33886600    1.01257300   -0.00045800
C           0.64290900    2.21809200   -0.00147400
C          -0.74882300    2.21811600   -0.00189800
C          -1.44488400    1.01271500   -0.00119300
H          -1.28976300   -1.12923400    0.00078500
H           1.18347400   -1.12937000    0.00170800
H           2.42036800    1.01267700    0.00072400
H           1.18389000    3.15457200   -0.00097500
H          -1.28966600    3.15468800   -0.00208000
H          -2.52639400    1.01287800   -0.00077100
Bq         -0.05301200    1.01269100   -1.00044900

benzeno-wfx.wfx
```

2. Quando o arquivo (.wfx) for gerado, devemos abrir este arquivo no programa AIMALL.



3. Quando o cálculo terminar a janela do AIMQB ficará assim:


```

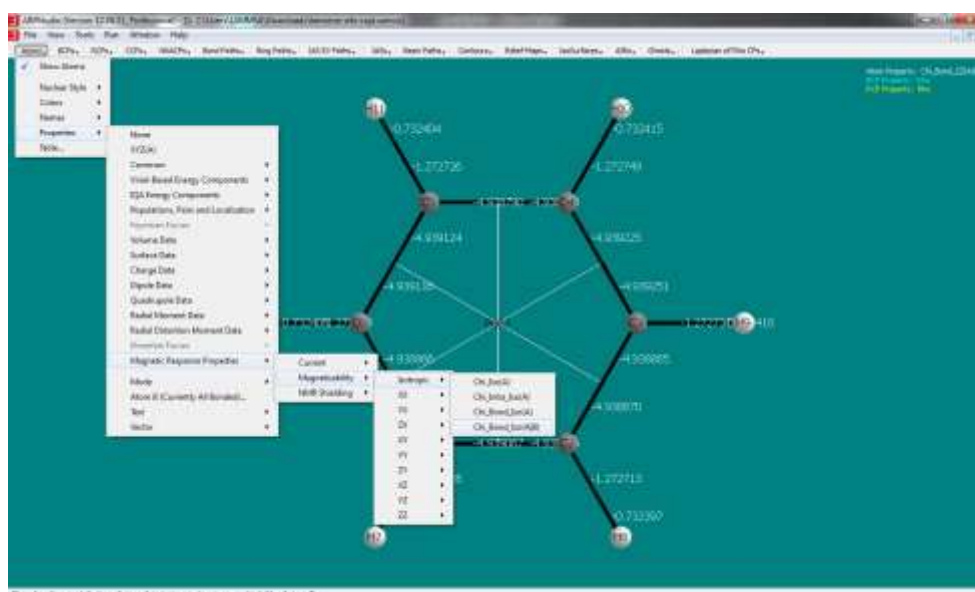
Job Completed: AIM9.0 (Version 12.08.21, Professional) C:\Users\LAMP66A\Downloads\benzene-wfx-csqt
Calculating properties of atomic isodensity surfaces
.....
Total time for atom H11 = 12 sec (MProc = 0), t = 2.2386455306E-05

AIMInt (Version 12.08.21, Professional)
Inp File: C:\Users\LAMP66A\Downloads\benzene-wfx-csqt_atomicfiles\H11.inp
Wfx File: C:\Users\LAMP66A\Downloads\benzene-wfx-csqt.wfx
Out File: C:\Users\LAMP66A\Downloads\benzene-wfx-csqt_atomicfiles\H11.int
Trimming wavefunction
Basin integration: Beta sphere shell 1 using 30 Phi and 20 Theta points:
.....
Atomic surface determination and surface properties using 'Proden' algorithm:
NumSCP = 1 NumSCP = 0 NumSCP = 0
Calculating paths and intersections for interatomic surface 1
.....
Basin integration: Outside of Beta sphere using 55 Phi and 21 Theta points:
.....
Calculating properties of atomic isodensity surfaces
.....
Total time for atom H12 = 12 sec (MProc = 0), t = 2.2652592614E-05

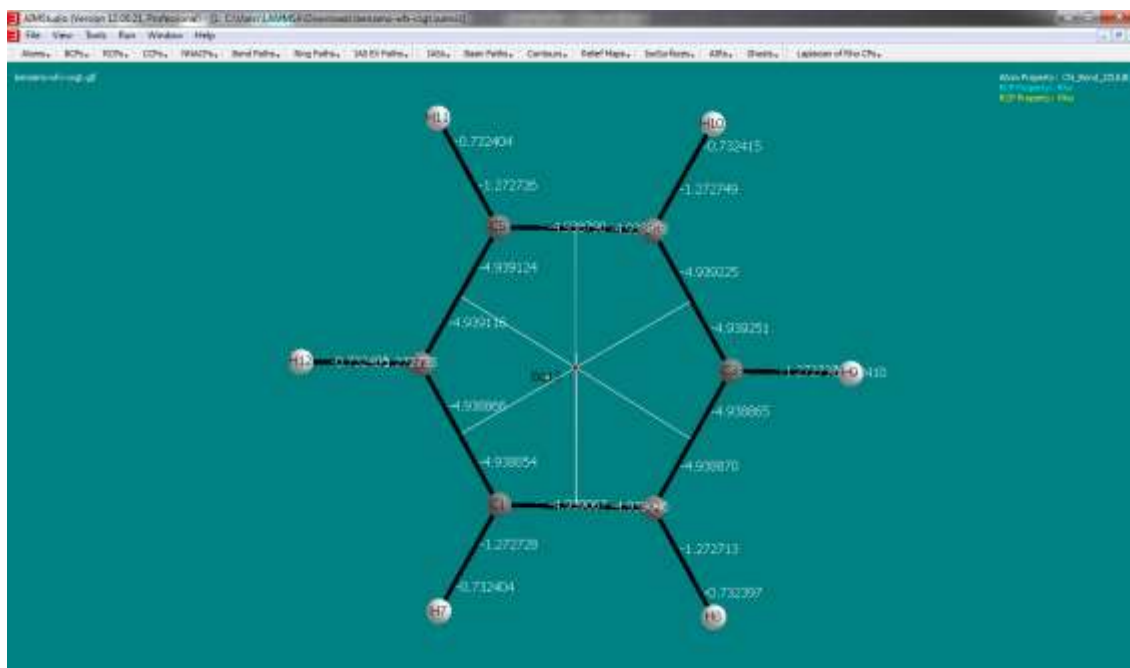
AIMSum (Version 12.08.21, Professional)
Copyright (c) 1997-2012 by Todd A. Keith
AIMSum is a component of the AIMAll package ( http://aim.tkgristmill.com )
Wfx File: C:\Users\LAMP66A\Downloads\benzene-wfx-csqt.wfx
Sum File: C:\Users\LAMP66A\Downloads\benzene-wfx-csqt.sum
SumViz File: C:\Users\LAMP66A\Downloads\benzene-wfx-csqt.sumviz
Job Completed

```

4. O calculo vai gerar dois arquivos (.sumviz) e (.mgpviz). Os resultados de $\chi(C/C)$ estão no arquivo (.sumviz).
5. Abra o arquivo (.sumviz) com o AIMStudio clique em File → Open in new window e selecione o arquivo.
6. Para obter os valores desejados temos que seguir o seguinte caminho: Atoms → Properties → Magnetic Response Properties → Magnetizability → Isotropic → Chi_Bond_Iso(A/B). Como demonstrado na imagem abaixo.



7. Coletar todos os valores entre as ligações C-C e fazer uma média, assim teremos o valor da $\chi(C/C)$ para anel aromático.



APÊNDICE D–D3BIA X $\chi_{zz}(C/C')$

O coeficiente de determinação encontrado para as correlação foi $R^2=0,686$ (para D3BIA e a $\chi_{zz}(C/C')$), para as espécies estudadas por FIRME e FOROUTAN-NEJAD, o resultado apresentou uma melhora significativa em relação ao coeficientes de determinação encontrado para a correlação foi $R^2=0,033$ (para D3BIA X $\chi_{zz}(C/C')$), para o caso dos acenos estudados no CAPÍTULO 1.

Tabela D.1: Valores dos índices de aromaticidade D3BIA e $\chi_{zz}(C/C')$, para as espécies C_6H_6 , $C_7H_7^+$, $C_8H_8^{-2}$, $C_3H_3^+$ e $C_5H_5^-$, obtidas com o nível de cálculo B3LYP/6-311++G**.

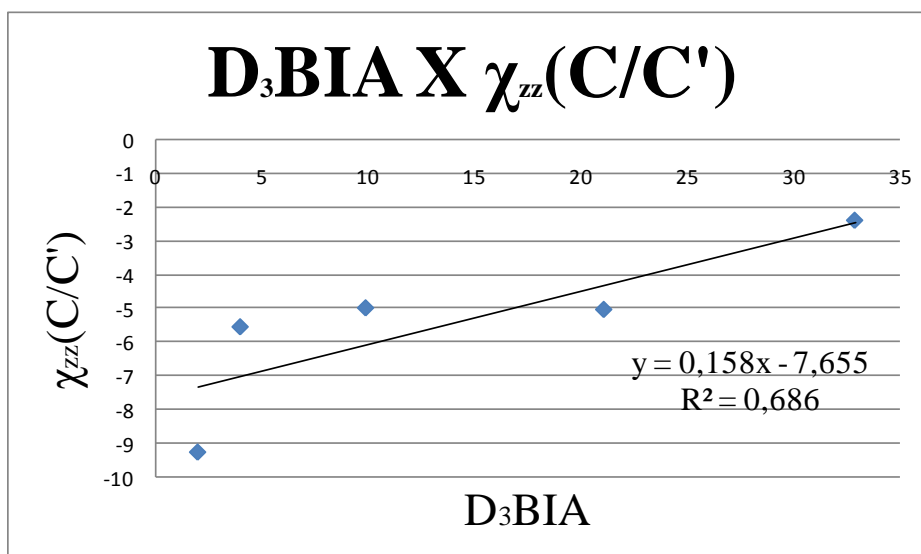
Espécie	D3BIA (10^3) ^(a)	$\chi_{zz}(C/C')$ ^(b)
C_6H_6	9,9	-4,973
$C_7H_7^+$	4,0	-5,538
$C_8H_8^{-2}$	2,0	-9,274
$C_3H_3^+$	32,9	-2,362
$C_5H_5^-$	21,1	-5,020

(a) A partir do trabalho de Firme(FIRME et al., 2008)

(b) A partir do trabalho de Foroutan-Nejad(FOROUTAN-NEJAD, 2011)

A Figura D.1 mostra o gráfico de correlação linear:D3BIA X $\chi_{zz}(C/C)$.

D.1: Representação da correlação linear: D3BIA X $\chi_{zz}(C/C)$.



Fonte: Autor.

APÊNDICE E–BCP(densidade do ponto crítico da ligação) e n(ordem de ligação)

As Tabelas E.1 e E.2 apresentam os resultados encontrados das densidades dos pontos críticos da ligação e as ordens de ligações para as espécies estudadas no CAPÍTULO 2.

Tabela E.1 - Valores da densidade do ponto crítico da ligação (BCP) foram obtidos em B3LYP/6-311++G(d,p) e M06-2X/6-311++G(d,p) (entre parênteses).

Espécie	BCP									
	$\beta'1-\alpha1$	$\beta1-\alpha1$	$\alpha1$ -REF	$\alpha2$ -REF	$\alpha3$ -REF	$\alpha2-\beta2$	$\alpha3-\beta3$	$\alpha2-\beta2'$	$\alpha3-\beta3'$	$\alpha3-\beta3''$
1	-	0,188 (0,191)	0,280 (0,279)	0,280 (0,279)	0,280 (0,279)	0,188 (0,191)	0,188 (0,191)	-	-	-
2	-	-	0,273 (0,272)	0,280 (0,280)	0,280 (0,280)	0,227 (0,231)	0,227 (0,231)	0,198 (0,197)	0,198 (0,197)	-
3	-	-	0,284 (0,279)	0,292 (0,294)	-	0,225 (0,233)	-	-	-	-
4	-	0,232 (0,233)	0,287 (0,287)	0,287 (0,287)	-	0,232 (0,233)	-	-	-	-
5	-	0,240 (0,240)	0,274 (0,271)	0,278 (0,283)	0,273 (0,274)	0,234 (0,232)	0,209 (0,208)	0,195 (0,187)	-	-
6	-	-	0,272 (0,272)	0,278 (0,279)	0,285 (0,285)	0,200 (0,201)	0,189 (0,191)	-	-	-
7	0,216 (0,218)	0,229 (0,229)	0,252 (0,252)	0,242 (0,242)	0,311 (0,305)	0,227 (0,227)	0,244 (0,242)	-	0,083 (0,109)	0,248 (0,246)
8	0,211 (0,213)	0,235 (0,234)	0,259 (0,258)	0,262 (0,259)	0,259 (0,258)	0,228 (0,231)	0,235 (0,234)	0,228 (0,231)	0,211 (0,213)	-
9	-	0,182 (0,188)	0,265 (0,263)	0,265 (0,263)	0,297 (0,296)	0,242 (0,241)	0,152 (0,156)	0,182 (0,188)	-	-
10	-	0,198 (0,201)	0,278 (0,277)	0,278 (0,277)	0,278 (0,277)	0,198 (0,201)	0,198 (0,201)	-	-	-

Fonte: Autor.

Tabela E.2 - Valores das ordens das ligações REF- α 1, REF- α 2, REF- α 3, α 1- β 1, α 1- β 1', α 2- β 2, α 2- β 2', α 3- β 3, α 3- β 3' e α 3- β 3'', para os isômeros 3 e 4, 7 e 8, 9 e 10; e dos pares 1 e 2, 5 e 6, em que os valores foram obtidos em B3LYP/6-311++G(d,p) e M06-2X/6-311++G(d,p) (entre parênteses).

Espécie	N									
	β '1- α 1	β 1- α 1	α 1-REF	α 2-REF	α 3-REF	α 2- β 2	α 3- β 3	α 2- β 2'	α 3- β 3'	α 3- β 3''
1	-	0,77 (0,78)	1,34 (1,33)	1,34 (1,33)	1,34 (1,33)	0,77 (0,78)	0,77 (0,78)	-	-	-
2	-	-	1,29 (1,28)	1,34 (1,34)	1,34 (1,34)	0,97 (1,00)	0,97 (1,00)	0,81 (0,81)	0,81 (0,81)	-
3	-	-	1,38 (1,33)	1,44 (1,46)	-	0,96 (1,01)	-	-	-	-
4	-	1,0 (1,01)	1,4 (1,4)	1,4 (1,4)	-	1,0 (1,01)	-	-	-	-
5	-	1,05 (1,05)	1,29 (1,27)	1,33 (1,37)	1,29 (1,29)	1,01 (1,0)	0,87 (0,86)	0,8 (0,76)	-	-
6	-	-	1,28 (1,28)	1,33 (1,33)	1,38 (1,38)	0,82 (0,83)	0,77 (0,78)	-	-	-
7	0,91 (0,92)	0,98 (0,98)	1,13 (1,13)	1,06 (1,06)	1,62 (1,56)	0,97 (0,97)	1,08 (1,06)	-	0,4 (0,47)	1,10 (1,09)
8	0,88 (0,89)	1,02 (1,01)	1,18 (1,17)	1,2 (1,18)	1,18 (1,17)	0,98 (1,0)	1,02 (1,01)	0,98 (1,0)	0,88 (0,89)	-
9	-	0,74 (0,77)	1,22 (1,21)	1,22 (1,21)	1,49 (1,48)	1,06 (1,06)	0,62 (0,63)	0,74 (0,77)	-	-
10	-	0,82 (0,83)	1,33 (1,32)	1,33 (1,32)	1,33 (1,32)	0,82 (0,83)	0,82 (0,83)	-	-	-

Fonte: Autor.