



**Universidade Federal do Rio de Janeiro**  
**Instituto de Química**  
**Departamento de Química Orgânica**



**APLICAÇÕES DA TEORIA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS E  
DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE EM  
SISTEMAS MOLECULARES ORGÂNICOS**

Tese de Doutorado

Caio Lima Firme

Rio de Janeiro

Novembro de 2007

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**APLICAÇÕES DA TEORIA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS E DA TEORIA DO  
FUNCIONAL DA DENSIDADE EM SISTEMAS MOLECULARES ORGÂNICOS**

**Caio Lima Firme**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química Orgânica, Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Química Orgânica.

Orientador: Pierre Mothé Esteves

Rio de Janeiro  
Novembro de 2007

APLICAÇÕES DA TEORIA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS E DA TEORIA DO  
FUNCIONAL DA DENSIDADE EM SISTEMAS MOLECULARES ORGÂNICOS

Caio Lima Firme

Orientador: Pierre Mothé Esteves

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Química Orgânica, Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Química Orgânica.

Aprovada por:

---

Presidente, Prof. Pierre Mothé Esteves

---

Prof. Gabriel Merino

---

Prof. Sergio Emanuel Galembeck

---

Prof. Edílson Clemente da Silva

---

Prof. Ricardo Bicca de Alencastro

Rio de Janeiro  
Novembro de 2007

Firme, Caio Lima.

Aplicações Da Teoria De Átomos Em Moléculas E Da Teoria do funcional da densidade Em Sistemas Moleculares Orgânicos / Caio Lima Firme. Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2007.

xi, 227 p. ; il.; 31 cm

Orientador: Pierre Mothé Esteves

Tese (doutorado) – UFRJ/ Instituto de Química/  
Programa de Pós-graduação em Química Orgânica, 2007.

Referências Bibliográficas: f. 191

1.Aromaticidade. 2.Átomos em moléculas 3.Fotoquímica  
4.Teoria do funcional da densidade. I. Esteves, Pierre Mothé Título. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-graduação em Química Orgânica. III. Título.

## RESUMO

A teoria de átomos em moléculas representa um novo modo de visualizar os sistemas moleculares e suas características intrínsecas. Ela se baseia em uma grandeza observável experimentalmente, a densidade eletrônica, cujos mapas de densidade são coerentes com resultados de difração de raios-X. Além disso, as propriedades físicas e químicas de um sistema molecular estão relacionadas, direta ou indiretamente, a sua densidade eletrônica.

Na presente tese de doutorado foi estudada, utilizando a teoria AIM, a natureza eletrônica dos seguintes sistemas moleculares: íons carbônio e seus análogos de silício; dicátion espiropentadieno; dicátion ciclobutadieno e seus derivados; e íons carbênio. Ainda na presente tese foi estudada a natureza eletrônica de moléculas contendo aromaticidade convencional e aromaticidade tridimensional, homoaromaticidade, bem como os mecanismos envolvidos nas reações de abstração de hidrogênio por carbonilas alifáticas tripleto.

A partir da teoria AIM foi desenvolvido um índice de aromaticidade,  $D_3BIA$ , que leva em conta uma série de parâmetros topológicos baseados na teoria de ligação de valência moderna. O  $D_3BIA$  foi aplicado aos sistemas aromáticos supracitados.

Devido à riqueza de informações topológicas da teoria AIM, foi possível obter melhor compreensão da natureza eletrônica de íons carbônio e seus análogos de silício, a partir da integração da densidade eletrônica das bacias atômicas do sistema molecular. Além disso, possibilitou a compreensão dos fatores eletrônicos que tornam um derivado do ciclobutadieno plano ou não, e entender os fatores eletrônicos associados à relativa estabilidade do carbono plano. A partir do AIM, também foi possível classificar os íons carbônio e íons carbênio, de forma alternativa aos métodos de ressonância magnética nuclear. Por fim, o AIM fornece meios de classificar o mecanismo HAT ou PCET em reações de abstração de hidrogênio.

## ABSTRACT

The theory of atoms in molecules affords the comprehension of molecular systems and their inherent characteristics from a different, new vision. It is based on an observable, the electronic density, and its density maps are coherent with results from X-ray diffraction. Furthermore, the chemical and physical properties of a molecular system are directly or indirectly related to its electronic density.

In this present thesis it was studied, by AIM theory, the electronic nature of the following molecular systems: carbonium ions and their silicon analogs, spiropentadiene dication, cyclobutadiene dication and its derivatives, and carbenium ions. In this present thesis it was also studied the electronic nature of a wide range of aromatic molecules and the mechanisms of hydrogen abstraction reactions by triplet aliphatic carbonyl compounds.

From AIM theory, it was developed an aromaticity index,  $D_3BIA$ , based on modern valence bond theory and associated to a few topological parameters. The  $D_3BIA$  was applied to better understand the conventional aromaticity, homoaromaticity and tridimensional aromaticity.

Owing to a wide range of topological information from AIM theory, it was possible to understand the electronic nature of carbonium ions and its silicon analogs, derived from the integration of electronic density of atomic basins of molecular systems. In addition, AIM afforded the comprehension of the electronic features that generate planar and non-planar geometry of cyclobutadiene derivatives. From AIM, it was also possible to classify carbonium and carbenium ions in an alternative way. At last, the AIM provides means to classify the HAT and PCET mechanism of hydrogen abstraction reaction.

Dedico esta obra a minha saudosa avó paterna Alonelita dos Santos Firme com quem vivi durante todo o período do meu mestrado e quase todo doutorado. Ela representa meu referencial de benevolência, jovialidade, sagacidade, força e bem-aventurança.

“Fulfilled being in knowledge  
Catches glimpse of enlightenment  
For ignorance is a knavish foe  
That reading heals numb mind ache.”

Caio Lima Firme

“A motivação para entender problemas, por qualquer razão que seja, que pareçam, na época, muito isolados, ou mesmo relativamente irrelevantes, pode, eventualmente, levar a novos significantes conceitos, a nova química e, mesmo, a aplicações práticas. Isto justifica a necessidade para exploração e estudo no contexto da pesquisa fundamental, mesmo se inicialmente nenhuma razão prática ou usos são indicados.”

George A. Olah

Quatro anos mais se passaram  
Durante meu doutorado.

Uma vida, uma história  
De um homem aconteceu.  
O material científico gerado  
É mero coadjuvante da  
Vida vivida no doutorado.

Neste doutorado,  
Loucamente me apaixonei,  
Com outra quase me casei,  
E por fim, meu coração sosseguei.

Neste doutorado,  
A minha querida avó perdi.  
O meu primeiro orientador perdi.  
O meu primeiro exame perdi.  
Perdi muitas coisas.  
Mas, aprendi com as perdas.  
E, portanto, evoluí.

Neste doutorado,  
Com os outros e, comigo mesmo,  
Me decepcionei.  
Neste doutorado,  
Muitos percalços superei.

Neste doutorado,  
Meus valores mudaram.  
O mundo acadêmico,  
Meu maior objetivo, minha vida,  
Ocupa agora modesto posto  
De um ofício prazeroso.  
E o que era intangível, uma idéia,  
Minha espiritualidade,  
Tornou-se realidade,  
Dia-a-dia praticada, concretizada.  
E aprendi o verdadeiro valor  
Da vida, do viver,  
Muito além dos papéis publicados.  
Assim, no meu doutorado,  
O mais importante aconteceu.  
Não foram os artigos.  
E sim, minha ascensão, minha iluminação.  
E por tudo que evoluí,  
Este doutorado se tornará  
Algo para sempre memorável.

Caio Lima Firme

## AGRADECIMENTOS

O autor agradece àqueles cuja contribuição foi imprescindível para a realização desta obra.

Contribuição intelectual:

- Meu querido orientador e amigo Pierre Mothé Esteves;
- Meu querido co-orientador, por direito, e amigo Rodrigo José Correa;
- Meu querido co-orientador, por direito, e amigo Octávio A C Antunes;
- Os muitos autores de livros e periódicos que li;
- Todos os professores das disciplinas que cursei no IQ;
- Os assessores de todos os meus trabalhos submetidos;

Contribuição afetiva:

- Minha querida e saudosa avó Alonelita dos Santos Firme;
- Meus pais, Magali N. Lima Firme e Rubem C. dos Santos Firme, pelo apoio incondicional;
- Minha irmã Samantha Lima Firme e meu cunhado Tarcísio Carvalho
- Minhas tias, Magda Nara Lima Reis e Tânia Marinho Firme.
- Minha avó Teresinha de Jesus Lima Reis
- Meus primos e meu irmão Vitor Esperança Firme
- A todos meus amigos e amigas
- Meus amigos e companheiros de laboratório

Contribuição espiritual:

- Meus queridos irmãos sahaja yogis
- Minha companheira sahaja yogini Ludmila França
- Minha mentora espiritual Shri Mataji
- Minha energia do Sushumna Nadi, Kundalini.

E por último, e mais importante de tudo, pois tudo deriva Dele, na minha concepção,

- Deus.

## SIGLAS E ABREVIATURAS

Sigla	Significado em Inglês	Tradução
AIM	Atoms in molecules	Átomos em moléculas
DI	Delocalization index	Índice de deslocalização
LI	Localization index	Índice de localização
BCP	Bond critical point	Ponto crítico da ligação
RCP	Ring critical point	Ponto crítico do anel
VSCC	Valence shell charge concentration	Concentração de carga da camada de valência
SC	Spin coupled	Spins acoplados
DFT	Density functional theory	Teoria do funcional de densidade
HF	Hartree-Fock	Hartree-Fock
D <sub>3</sub> BIA	Density-degeneracy-delocalization based index of aromaticity	Índice de aromaticidade baseado na densidade, deslocalização e degenerescência
NICS	Nucleus independent chemical shift	Deslocamento químico independente do núcleo
ptC	Planar tetracoordinated carbon	Carbono plano tetracoordenado
HAT	Hydrogen atom transfer	Transferência de átomo de hidrogênio
PCET	Proton coupled electron transfer	Transferência de elétron acoplada com próton

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Acrônimos, sinais dos autovalores e denominações dos pontos críticos.	11
<b>Tabela 2:</b> Valores de densidade de carga do ponto crítico ( $\rho_b$ ), negativa da Laplaciana 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 iônicas em LiCl e NaF e do argônio diatômico.	18
<b>Tabela 3:</b> Comprimento da ligação, $R_e$ (Å), ordem da ligação e densidade de carga do ponto crítico da ligação, $\rho(r)$ , em ua., de etano, ciclopropano, benzeno, cátion ciclopropenila, etileno e acetileno.	33
<b>Tabela 4:</b> Densidade de carga nos pontos críticos do anel ( $\rho_{RCP}$ ), autovalor médio da matriz Hessiana de densidade eletrônica do ponto crítico da ligação até o ponto crítico do anel ( $\lambda_2$ ), o fator de densidade do anel (RDF), grau de uniformidade dos índices de deslocalização delocalization index uniformity (DIU), grau de degenerescência ( $\delta$ ) e D <sub>3</sub> BIA.	51
<b>Tabela 5:</b> Índice de deslocalização entre átomos cabeça-de-ponte, energia de átomos cabeça-de-ponte e a simetria dos grupos pontuais das espécies <b>1 a 32</b> .	62
<b>Tabela 6:</b> Densidade do ponto crítico (3,+3) [ $\rho(3,+3)$ ], Índice de deslocalização médio ( $\overline{DI}$ ), grau de uniformidade do índice de deslocalização (DIU) entre os átomos cabeça-de-ponte, grau de degenerescência ( $\delta$ ), D <sub>3</sub> BIA, NICS e variação da energia livre da reação de desalogenação ( $\Delta G_{(desalogenação)}$ ) das espécies <b>1 a 32</b> .	70
<b>Tabela 7:</b> Índices de deslocalização envolvendo o sistema de ligação 3c-2e e a negativa da Laplaciana da densidade de carga ( $L_b$ ) dos pontos críticos 1-5 dos cátions <b>1-3</b> .	79
<b>Tabela 8:</b> Índice de deslocalização entre os átomos do sistema 3c-2e, energia	89

atômica dos átomos do sistema 3c-2e, índice de deslocalização médio ( $\overline{DI}$ ), grau de uniformidade do índice de deslocalização (DIU) entre os among bridged atoms, degree of degeneracy ( $\delta$ ), charge density of ring critical point ( $\rho(3,+1)$ ),  $D_3BIA$  and NICS(0) of systems **3-9, 11-15**.

**Tabela 9:** Índices de deslocalização (DI) entre átomos de carbono do anel do dicátion ciclobutadienila e seus derivados. 96

**Tabela 10:** Ângulos diedros envolvendo átomos de carbono do anel (ângulo diedro do anel), número de frequências imaginárias, índice de deslocalização médio dos átomos de carbono vicinais do anel ( $\overline{DI}$  vicinal), índice de deslocalização médio dos átomos de carbono não-vicinais do anel ( $\overline{DI}$  non-vicinal), ponto crítico do anel ( $\rho[3,+1]$ ) e carga atômica média no anel do dicátion ciclobutadienila e seus derivados. 100

**Tabela 11:** A carga atômica  $q(\Omega)$ , o volume atômico  $v(\Omega)$ , o momento dipolo atômico  $M_1(\Omega)$ , o índice de localização (LI) e a densidade de energia eletrônica  $E_e(\Omega)$  do átomo de carbono externo, do átomo de carbono central e do átomo de hidrogênio do espiropentadieno neutro, do dicátion espiropentadieno, do cátion espiropentadieno e do cátion ciclopropenila. 122

**Tabela 12:** Densidade de carga ( $\rho$ ), Laplaciana da densidade de carga [ $\nabla^2\rho(r)$ ], in ua., a elipsidade ( $\rho$ ) dos pontos críticos dos sistemas espiropentadieno e os autovalores da matriz Hessiana da densidade de carga do dicátion espiropentadieno, em ua. 124

**Tabela 13:** Dados geométricos para os compostos carbonílicos tripleto reagindo com propano, 2-propanol e metilamina pela clivagem CH. 134

**Tabela 14:** Cargas atômicas do complexo tripleto, estado de transição e par 137/138

radical tripleto para os compostos carbonílicos com propano, 2-propanol e metilamina.

**Tabela 15:** População eletrônica chelpg e AIM do complexo tripleto, estado de transição e par radical tripleto para os compostos carbonílicos reagindo com propano, 2-propanol e metilamina em fase gás. 139

**Tabela 16:** Energias de ativação ( $E_a$ ), variação de energia livre ( $\Delta G_{\text{reação}}$ ) da reação das carbonilas tripletos estudadas com os doadores de hidrogênio estudados e frequência de estiramento a partir da clivagem da ligação C<sub>2</sub>-H (no propano)/O-H ou C-H (no 2-propanol)/N-H ou C-H (na metilamina) no complexo tripleto. 142

**Tabela 17:** Volume atômico  $v(\Omega)$ , momento dipolo atômico  $M(\Omega)$ , e carga atômica  $q(\Omega)$ , em unidades atômicas, do hidrogênio a ser transferido, no estado de transição, para diferentes reações com propano, 2-propanol e metilamina como doadores de hidrogênio. 144

**Tabela 18:** Densidade de carga nos pontos críticos da ligação 1, 2 e 3, em unidades atômicas, do complexo tripleto, estado de transição e par radical tripleto para os compostos carbonílicos reagindo com propano, 2-propanol e metilamina. 146

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1:** Densidade de deformação do ciclopropano 3
- Figura 2:** Mapa da densidade eletrônica do acetileno. 8
- Figura 3:** (A) Mapa de isodensidade eletrônica da molécula CO cortada por uma superfície arbitrária (a) e pela superfície de fluxo zero (b)(Bader, 1985); (B) superfícies interatômicas entre átomos O-H (sólida, em laranja) de moléculas de água (Rafat, Devereux *et al.*, 2005). 9
- Figura 4:** (A) Gráfico molecular do cátion ciclopropenila. (B) Mapa de densidade eletrônica e superfícies interatômicas do cátion ciclopropenila. (C) Mapa de densidade eletrônica e caminhos de ligação, no plano dos carbonos do ciclopropano. 14
- Figura 5:** (A) Gráfico molecular do acetileno, contendo o plano s perpendicular ao eixo da ligação entre os átomos de carbono contendo o ponto crítico dessa ligação. (B) Distribuição de densidade bidimensional em relação ao eixo z da molécula de flúor. 15
- Figura 6:** Mapas de superfície da densidade de carga,  $\rho$ , e a negativa de sua Laplaciana,  $-\nabla^2 \rho = L(r)$ , da molécula de água nos dois planos de simetria da água. Um cortando o átomo de oxigênio (a) e o outro cortando os dois núcleos de hidrogênio e o núcleo de oxigênio (b) 29
- Figura 7:** Mapas de contorno da negativa da Laplaciana de: (A) etileno, (B) cloreto de potássio, e (C) argônio diatômico. 30
- Figura 8:** Mapas de contorno da distribuição da negativa da Laplaciana da densidade eletrônica para os compostos **1**, **4**, **8** e **13** no plano do anel. As curvas cinzas representam a dispersão de carga e as curvas pretas representam a 53

concentração de carga.

**Figura 9:** Comprimento das ligações, distâncias interatômicas (Å) e carga atômica (em unidades atômicas) do dicátion 1,3-desidro-5,7-adamantanodiila **16** (A), dicátion 1,3-adamantila **10** (B), cátion 1,3-desidro-7-adamantila **25** (C) e oxíespécie **22** (D). 64

**Figura 10:** Mapas de contorno da distribuição da negativa da Laplaciana da densidade eletrônica para dicátion 1,3-desidro-5-7-adamantanediila (a) e dicátion 1,3-adamantyl (b) no plano que contém três átomos de carbono cabeça-de-ponte. As curvas cinzas representam a dispersão de carga e as curvas pretas representam a concentração de carga. 68

**Figura 11:** Índices de deslocalização entre os átomos de carbono carregados positivamente e os átomos de carbono não-vecinais e as energias atômicas (ua.) nas espécies **33** (A) e **34** (B). 69

**Figura 12:** Gráficos moleculares dos cátions **1**, **2** e **3** e índices de deslocalização C-C e C-H do cátion **1** e índice de deslocalização Si-Si no cátion **3**. 78

**Figura 13:** Comprimentos das ligações e distâncias interatômicas (em Angstroms) envolvendo o sistema 3c-2e nos cátions **1** e **2**. 80

**Figura 14:** Os mapas de contorno da negativa da Laplaciana da distribuição de densidade de carga do sistema de ligação 3c-2e dos cátions **1** e **3**. As curvas cinzas são relacionadas com a dispersão de carga, enquanto as linhas pretas são a concentração de carga. 81

**Figure 15:** Gráficos moleculares dos cátions **4**, **5** e **6**, índices de deslocalização envolvendo seus respectivos sistemas de ligação 3c-2e e a densidade de carga de seus respectivos pontos críticos do anel (RCP) em unidades atômicas. 83

**Figura 16:** Os mapas de contorno da negativa da Laplaciana da distribuição de 83

densidade de carga do sistema de ligação 3c-2e dos cátions **4** e **6** onde as curvas cinzas são relacionadas com a dispersão de carga, enquanto as linhas pretas são a concentração de carga.

**Figura 17:** Gráficos moleculares dos cátions **7**, **8** e **9**, os índices de deslocalização envolvendo seus respectivos sistemas de ligação 3c-2e e a densidade de carga de seus respectivos de pontos críticos do anel (RCP) em unidades atômicas. 84

**Figura 18:** Gráficos moleculares dos cátions **10** e **11**, os índices de deslocalização envolvendo seus respectivos sistemas de ligação 3c-2e e a densidade de carga de seus respectivos de pontos críticos do anel em unidades atômicas. 86

**Figura 19:** Gráficos moleculares dos cátions **12** a **15**, os índices de deslocalização envolvendo seus respectivos sistemas de ligação 3c-2e e a densidade de carga de seus respectivos de pontos críticos do anel em unidades atômicas. 87

**Figura 20:** Índices de deslocalização, comprimentos de ligação (Å) e cargas atômicas (ua.) dos átomos de carbono do anel nos dicátions **1**, **3** e **5**. 97

**Figura 21:** Índices de deslocalização, comprimentos de ligação (Å) e cargas atômicas (ua.) dos átomos de carbono do anel nos dicátions **7** e **8**. 98

**Figura 22:** Gráfico molecular dos dicátions **9** a **11** e os índices de deslocalização e cargas atômicas de seus átomos de carbono do anel. 99

**Figura 23:** A elipsicade ( $\epsilon$ ), o índice de deslocalização (DI), o momento dipolo atômico [ $M_1(\Omega)$ ] em ua., a carga atômica [ $q(\Omega)$ ] em ua., o comprimento de ligação e as distâncias interatômicas (em Angstroms) do ciclopenteno e dos cátions **1** e **2**. 107

**Figura 24:** A elipsicade ( $\epsilon$ ), o índice de deslocalização (DI), o momento dipolo atômico [ $M_1(\Omega)$ ] em ua., a carga atômica [ $q(\Omega)$ ] em ua., o comprimento de ligação e as distâncias interatômicas (em Angstroms) dos cátions **4**, **5** e **6**. 108

<b>Figura 25:</b> Comprimento de ligação e as distâncias interatômicas (em Angstroms) e índices de deslocalização do cátion <b>7</b> .	109
<b>Figura 26:</b> Índice de deslocalização (DI), o momento dipolo atômico [ $M_1(\Omega)$ ] em ua., a carga atômica [ $q(\Omega)$ ] em ua., o comprimento de ligação e as distâncias interatômicas (em Angstroms) dos cátions <b>8 e 9</b> .	110
<b>Figura 27:</b> Índice de deslocalização (DI), o momento dipolo atômico [ $M_1(\Omega)$ ] em ua., a carga atômica [ $q(\Omega)$ ] em ua., o comprimento de ligação e as distâncias interatômicas (em Angstroms) dos cátions <b>10 a 12</b> .	111
<b>Figura 28:</b> Entalpia relativa da abertura do anel das reações de transferência de hidreto a partir do dicátion espiropentadieno (em kcal/mol), as estruturas otimizadas de <b>1 a 9</b> e comprimentos de ligação (em angstroms).	117
<b>Figura 29:</b> Representação pictórica da superfície de energia potencial para $C_3H_4^{+2}$	118
<b>Figura 30:</b> Comprimentos de ligação e distâncias interatômicas (em angstroms) do espiropentadieno neutro, cátion espiropentadieno e dicátion espiropentadieno.	119
<b>Figura 31:</b> Gráficos moleculares de (A) espiropentadieno neutro, (B) cátion espiropentadieno e (C) dicátion espiropentadieno. Os DI's para cada par de átomos no espiropentadieno neutro e parente dicátion são incluídos. Os números denotam os pontos críticos.	120
<b>Figura 32:</b> Gráfico molecular do dicátion espiropentadieno e seus pontos críticos 1 a 4.	125
<b>Figura 33:</b> Mapas de contorno da distribuição da negativa da Laplaciana da densidade de carga eletrônica das moléculas espiropentadieno no plano que contém, pelo menos, dois átomos de carbono externo e o átomo central.	127
<b>Figura 34:</b> Complexo tripleto acetona/2-propanol (Ia), estado de transição acetona/2-propanol (Ib), par tripleto radical acetona/2-propanol (Ic) na clivagem	133

CH; e complexo tripleto acetona/metilamina (IIa), estado de transição acetona/metilamina (IIb), par tripleto radical acetona/metilamina (IIc) na clivagem CH.

**Figura 35:** Carga atômica chelpg e comprimentos de ligação no formaldeído singlete (A), acetaldeído (B), acetona (C), e no formaldeído tripleto (D), acetaldeído tripleto (E) e acetona tripleto (F). 136

**Figura 36:** Gráfico molecular do estado de transição da reação do formaldeído tripleto com metilamina (A) e do formaldeído tripleto com 2-propanol (B). 145

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	v
<b>ABSTRACT</b> .....	vi
<b>DEDICATÓRIA</b> .....	vii
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	ix
<b>SIGLAS E ABREVIATURAS</b> .....	x
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xi
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b> .....	xiv
<b>1 PREÂMBULO</b> .....	1
1.1 Teoria de átomos em moléculas.....	1
<b>1.1.1 Conceitos básicos de densidade eletrônica</b> .....	1
<b>1.1.2 Considerações matemáticas aplicadas à teoria de átomos em moléculas</b> .....	3
1.1.2.1 Vetor gradiente e caminho de gradiente.....	3
1.1.2.2 Matriz Hessiana da densidade eletrônica.....	4
1.1.2.3 Derivada de segunda ordem e Laplaciana da densidade eletrônica.....	6
<b>1.1.3 Definição</b> .....	7
<b>1.1.4 Superfície interatômica e bacia atômica</b> .....	9
<b>1.1.5 Pontos críticos e gráfico molecular</b> .....	10
<b>1.1.6 Elipsidade</b> .....	16
<b>1.1.7 Caracterização das ligações químicas e da ligação hidrogênio</b> ...	16
<b>1.1.8 Mudança estrutural</b> .....	19
<b>1.1.9 Propriedades elétricas</b> .....	20
1.1.9.1 Momento monopólo atômico.....	21

1.1.9.2 Carga atômica.....	21
1.1.9.3 Momento dipolo atômico e momento dipolo molecular.....	22
<b>1.1.10 Índices de localização e deslocalização e par de elétrons</b>	<b>23</b>
<b>localizados ou deslocalizados.....</b>	<b>23</b>
<b>1.1.11 Topologia da Laplaciana da densidade de carga.....</b>	<b>27</b>
<b>1.1.12 Ordem de ligação e densidade de carga.....</b>	<b>31</b>
1.2 Noções básicas da teoria do funcional da densidade.....	33
<b>1.2.1. Breve histórico.....</b>	<b>33</b>
<b>1.2.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn.....</b>	<b>34</b>
<b>1.2.3. Teorema de Kohn e Sham.....</b>	<b>37</b>
<b>2 OBJETIVO GERAL.....</b>	<b>41</b>
<b>3 CAPÍTULO 1 – AROMATICIDADE CONVENCIONAL.....</b>	<b>42</b>
3.1 Introdução.....	42
3.2 Objetivos.....	44
3.3 Métodos Computacionais .....	45
3.4 Racional.....	45
3.5 Resultados e discussão.....	49
3.6 Conclusões.....	56
<b>4 CAPÍTULO 2 – AROMATICIDADE TRIDIMENSIONAL.....</b>	<b>58</b>
4.1 Introdução.....	58
4.2 Objetivos.....	60
4.3 Métodos Computacionais.....	60
4.4 Resultados e discussão.....	61
4.5 Conclusões.....	73

<b>5 CAPÍTULO 3 – ÍONS CARBÔNIO E SEUS ANÁLOGOS DE SILÍCIO.....</b>	<b>74</b>
5.1 Introdução.....	74
5.2 Objetivos.....	76
5.3 Métodos Computacionais.....	76
5.4 Resultados e discussão.....	77
5.5 Conclusões.....	91
<b>6 CAPÍTULO 4 – A NATUREZA ELETRÔNICA DOS DERIVADOS PLANOS DO DICÁTION CICLOBUTADIENILA....</b>	<b>93</b>
6.1 Introdução.....	93
6.2 Objetivos.....	94
6.3 Métodos Computacionais.....	94
6.4 Resultados e discussão.....	94
6.5 Conclusões.....	102
<b>7 CAPÍTULO 5 – IDENTIFICAÇÃO DE ÍONS CARBÔNIO E CARBÊNIO.....</b>	<b>103</b>
7.1 Introdução.....	103
7.2 Objetivos.....	104
7.3 Métodos Computacionais.....	104
7.4 Racional.....	105
7.5 Resultados e discussão.....	106
7.6 Conclusões.....	111
<b>8 CAPÍTULO 6 – A NATUREZA ELETRÔNICA DO DICÁTION ESPIROPENTADIENO.....</b>	<b>113</b>
8.1 Introdução.....	113

8.2	Objetivos.....	114
8.3	Métodos Computacionais.....	114
8.4	Resultados e discussão.....	115
8.5	Conclusões.....	127
<b>9</b>	<b>CAPÍTULO 7 - ABSTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR CARBONILAS ALIFÁTICAS TRIPLETO.....</b>	<b>129</b>
9.1	Introdução.....	129
9.2	Objetivos.....	131
9.3	Métodos Computacionais.....	131
9.4	Resultados e discussão.....	132
9.5	Conclusões.....	148
<b>10</b>	<b>CONCLUSÕES GERAIS .....</b>	<b>149</b>
<b>11</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>150</b>
<b>12</b>	<b>APÊNDICE A - FUNÇÃO DE ONDA HARTREE-FOCK.....</b>	<b>172</b>
<b>13</b>	<b>APÊNDICE B - EQUAÇÃO HARTREE-FOCK E MATRIZ DENSIDADE .....</b>	<b>179</b>
<b>14</b>	<b>APÊNDICE C – DENSIDADE ELETRÔNICA.....</b>	<b>189</b>
<b>15</b>	<b>APÊNDICE D – O ÁTOMO QUÂNTICO.....</b>	<b>196</b>
<b>16</b>	<b>APÊNDICE E – ÍNDICE DE DESLOCALIZAÇÃO E ORDEM DE LIGAÇÃO.....</b>	<b>200</b>
<b>17</b>	<b>APÊNDICE F – ÍNDICE DE DESLOCALIZAÇÃO A PARTIR DE DFT E MP2.....</b>	<b>204</b>
<b>18</b>	<b>APÊNDICE G – ORDEM DE LIGAÇÃO A PARTIR DA DENSIDADE DE CARGA.....</b>	<b>205</b>

## 1 PREÂMBULO

### 1.1 Teoria de Átomos em Moléculas

#### 1.1.1 Conceitos básicos de densidade eletrônica

A função de onda  $\psi$  contém todas as informações que precisamos saber sobre um sistema quântico. Infelizmente,  $\psi$  não pode ser observada diretamente. Além disso, cada elétron é descrito por quatro coordenadas: três coordenadas espaciais denotadas por  $\mathbf{r}_k = (x_k, y_k, z_k)$  para o elétron  $k$  e uma coordenada spin denotada por  $\sigma_k$ .

A função de onda  $\psi$  pode ser interpretada a partir do seu produto com seu complexo conjugado  $\psi^*$ . A função  $\psi^*\psi$  é proporcional a probabilidade de encontrar a partícula naquele ponto. Contudo, se há  $N$  elétrons em uma molécula, então sua função de onda é descrita por  $4N$  coordenadas. Esta função pode ser simplificada para uma função tridimensional integrando  $\psi$  sobre todas as coordenadas espaciais, exceto o conjunto de três coordenadas descrevendo um elétron, e somando sobre todas as coordenadas de spin. A função resultante é chamada de densidade de probabilidade,  $P(\mathbf{r})$ , ou de encontrar um elétron probabilidade por unidade de volume desconsiderando seu spin e as posições instantâneas dos elétrons remanescentes (Szabo e Ostlund, 1996).

Para transformar a densidade de probabilidade ( $P(\mathbf{r})$ ) em probabilidade ( $P$ ) deve-se integrar  $P(\mathbf{r})$  sobre um dado volume. A integração de  $P(\mathbf{r})$  sobre todo o espaço leva exatamente a um, pois o elétron deve estar em algum lugar no espaço. Se a densidade de probabilidade é multiplicada pelo número de elétrons  $N$ , então é obtida a densidade eletrônica, designada por  $\rho(\mathbf{r})$ . A densidade eletrônica, integrada sobre todo o espaço, é igual a  $N$ .

Uma das grandes vantagens de usar a densidade de eletrônica,  $\rho(\mathbf{r})$ , como uma fonte de informação, é que ela pode ser comparada com uma densidade obtida experimentalmente.

O que é realmente medido durante o experimento cristalográfico são fatores estruturais  $F(H)$ , onde  $H$  é um índice denotando uma direção de espalhamento particular correspondendo a um plano cristalino (Popelier, 2000). A densidade eletrônica é obtida a partir destes fatores estruturais (Equação 1).

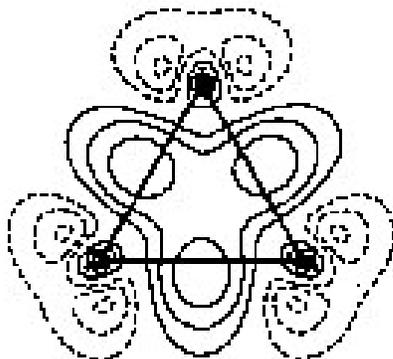
$$\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_H F(H) \exp(-2\pi i H \cdot r) \quad (1)$$

A seguir, os refinamentos não-lineares de quadrados mínimos adequam uma densidade eletrônica modelo àquela medida. O maior interesse é pela determinação do esqueleto nuclear da molécula estudada. Contudo, as posições nucleares são medidas indiretamente via a densidade eletrônica que é extremamente alta na posição dos núcleos.

Bader (Bader, Richard F. W., 1994), a partir do princípio da ação (Schwinger, 1951; , 1953b; 1953a; 1953c; , 1954a; 1954b; Bader, R. F. W., 1994), propôs uma teoria em que um sistema molecular poderia ser estudado a partir das derivadas da sua densidade eletrônica ( $\nabla\rho$  e  $\nabla^2\rho$ ). Ela é chamada de teoria de átomos em moléculas (AIM). No AIM, uma determinada propriedade molecular é igual ao somatório das propriedades atômicas de seus átomos constituintes. Contudo, o AIM não descreve os orbitais de uma molécula. Assim, não é possível caracterizar a ligação  $\sigma$  ou  $\pi$  de uma molécula de forma direta.

A densidade eletrônica calculada pela teoria de átomos em moléculas é igualmente válida para a densidade eletrônica recuperada de um experimento de difração de raios-X (Koritsanszky e Coppens, 2001). Em uma comparação entre as análises experimentais e teóricas da topologia da densidade eletrônica do bulvaleno, Koritsanszky *et al.* (Koritsanszky, Buschmann *et al.*, 1996) confirmam a excelente equivalência entre a difração de raios-X e a teoria de átomos em moléculas. A partir dos dados de difração de raios-X do bulvaleno, eles

obtiveram a densidade de deformação eletrônica do ciclopropano (Figura 1). O mapa de densidade de deformação elimina a contribuição nuclear das regiões de caroço.



**Figura 1:** Densidade de deformação do ciclopropano (Koritsanszky, Buschmann *et al.*, 1996)

A partir da análise de difração de raios-X e da análise topológica pela teoria de átomos em moléculas do composto  $N(C_4H_9)B_6H_7$  Hofmann *et al.* (Hofmann, Proscenc *et al.*, 2007) obtiveram equivalentes valores de densidade de carga nos pontos críticos dessa molécula. Matta e Bader (Matta e Bader, 2006) relatam uma série de exemplos de aplicação das propriedades atômicas do AIM para a previsão e correlação com propriedades medidas experimentalmente. A riqueza de informações do AIM o torna um método promissor para estudo da natureza eletrônica dos sistemas moleculares e de suas propriedades relacionadas.

## 1.1.2 Considerações matemáticas aplicadas à teoria de átomos em moléculas

### 1.1.2.1 Vetor gradiente e caminho de gradiente

O vetor gradiente de uma função escalar tridimensional  $\varphi(x, y, z)$  é definido na Equação 2.

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

Onde  $\mathbf{u}_x$ ,  $\mathbf{u}_y$  e  $\mathbf{u}_z$  são três vetores unitários. Se  $\varphi(x, y, z)$  é uma equação de superfície, então  $\nabla\varphi$  avaliado em algum ponto no espaço é normal a esta superfície naquele ponto. Outra importante propriedade é que o gradiente sempre aponta na direção de maior aumento em  $\varphi$ .

Um importante conceito usado na teoria de átomos em moléculas é o caminho do gradiente (Bader, 1985; Bader, 1991; Bader, Richard F. W., 1994). Ele é definido como uma curva a qual o vetor gradiente é tangencial a cada um dos seus pontos. A propriedade mais importante do caminho do gradiente é que os caminhos de gradientes passam por todos os pontos ortogonais às superfícies de valor constante, como as curvas de isodensidade. Em outras palavras, os caminhos de gradiente são perpendiculares às linhas de densidade constante. A segunda propriedade do caminho de gradiente é que cada trajetória deve terminar ou originar em um ponto onde  $\nabla\rho(\mathbf{r})=0$ , pois um caminho de gradiente é construído a partir de ínfimos segmentos de vetores gradientes que são todos orientados na mesma direção. A terceira propriedade é que há somente um caminho de gradiente passando através de um dado ponto contanto que  $\nabla\rho\neq 0$ , ou seja, os caminhos de gradiente nunca se cruzam ao menos que  $\nabla\rho = 0$ . Esta última propriedade resulta do fato de que há somente um gradiente em qualquer ponto. Outra informação importante é que o campo vetorial gradiente é representado através de um conjunto de trajetórias traçadas pelo vetor  $\nabla\rho$ .

#### 1.1.2.2 Matriz Hessiana da densidade eletrônica

A Hessiana é uma matriz de derivadas de segunda ordem de alguma função com respeito a todas as possíveis combinações de coordenadas. A matriz Hessiana da densidade é uma matriz real e simétrica e pode ser diagonalizada (Equação 3).

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

Esta matriz pode ser avaliada em qualquer ponto no espaço. Cada elemento matricial deve ser interpretado como uma curvatura. A Equação 3 é um problema de autovalor e sua solução corresponde em encontrar uma rotação de eixos coordenados para um novo conjunto tal que todos os elementos matriciais fora da diagonal desapareçam. Os novos eixos coordenados são chamados de eixos principais da curvatura porque as magnitudes das três derivadas da segunda de  $\rho$ , calculadas com respeito a estes eixos, são maximizados. No caso de eixos simetricamente equivalentes, as correspondentes curvaturas são iguais e qualquer combinação linear do conjunto degenerado de eixos servirá como um eixo principal da curvatura. A equação de autovalor tem três soluções, cada uma das quais obedece à seguinte equação matricial:

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

Onde  $\lambda_i$  é o inésimo autovalor e  $\mathbf{u}_i$  é um vetor coluna com três componentes representando o autovetor associado. Os três autovetores são mutuamente ortogonais e coincidem com os eixos principais de curvatura. Assim, cada autovetor representa um eixo e o correspondente autovalor determina o perfil da densidade eletrônica ao longo deste eixo.

### 1.1.2.3 Derivada de segunda ordem e Laplaciana da densidade eletrônica

A derivada de segunda ordem é a derivada de uma função derivada de primeira ordem. É possível expressar a derivada de segunda ordem de uma função de uma simples variável  $x$  em termos de uma equação de diferença  $\Delta x$  finita (Equação 5).

$$f''(x_0) = \left. \frac{d^2 f}{dx^2} \right|_{x=x_0} = \frac{2}{(\Delta x)^2} \left( \frac{1}{2} \{f(x_0 + \Delta x) + f(x_0 - \Delta x)\} - f(x_0) \right) \quad (5)$$

A Equação 1.5 essencialmente compara o valor de uma função  $f(x_0)$ , em um dado ponto, com a média do valor da função nos pontos equidistantes à esquerda e a direita do ponto  $x_0$ . Se  $f''(x_0) < 0$ , então o valor da função em  $x_0$  será maior do que a média dos valores da função de suas vizinhanças. Neste sentido, a função está concentrada no ponto  $x_0$ . Por outro lado, se  $f''(x_0) > 0$ , então a função está dispersa no ponto  $x_0$ .

A Laplaciana da densidade eletrônica ( $\nabla^2 \rho$ ) é a soma dos autovalores da Hessiana, ou seja,  $\nabla^2 \rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ . Em outras palavras, a Laplaciana da densidade de carga é definida como a soma das três principais curvaturas da função de cada ponto do espaço (Equação 6), que é também o traço da Hessiana da densidade no ponto correspondente.

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

Contudo, usa-se a quantidade  $L(r) = -\nabla^2 \rho(r)$  por ser mais natural. Conseqüentemente, a densidade é localmente concentrada nas regiões onde  $L(r) > 0$ , desde que  $\nabla^2 \rho(r) < 0$  quando

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

O traço da matriz Hessiana, a soma de seus elementos diagonais, é invariante à rotação do sistema de coordenadas. Deste modo, o valor da quantidade  $\nabla^2 \rho$  é invariante à escolha dos eixos de coordenadas.

### 1.1.3 Definição

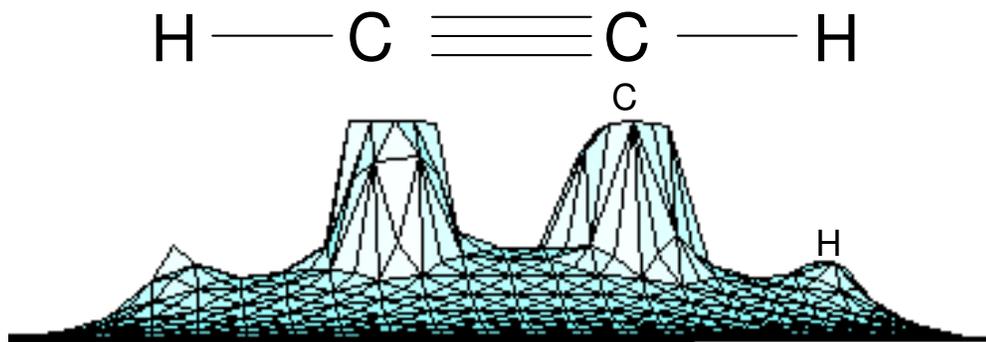
Na mecânica quântica, o átomo de hidrogênio é descrito matematicamente a partir de sua função de onda  $\psi$  (Szabo e Ostlund, 1996). Contudo, sistemas moleculares multi-eletrônicos não têm solução exata. As várias teorias *ab initio* (ver apêndice A) e do funcional da densidade existentes resolvem o sistema multieletrônico de forma diferenciada. Cada método tem um nível de precisão específico, que depende das considerações matemáticas utilizadas. Porém, para todos estes métodos, a solução da função de onda, para o sistema molecular, compreende uma matriz de densidade eletrônica e uma configuração nuclear otimizada (ver apêndices B e C). Nenhum destes métodos descreve as propriedades de uma função de onda molecular a partir de subsistemas atômicos. A teoria de átomos em moléculas de Bader (Bader, 1991; Bader, Richard F. W., 1994) define subsistemas atômicos dentro de um sistema molecular a partir de sua matriz de densidade. Essa matriz é calculada por um dos métodos mencionados acima.

O AIM utiliza a matriz de densidade calculada por um método *ab initio* ou de densidade funcional, ou mesmo experimental, como ponto de partida. Essa matriz de densidade é recalculada pelo método AIM dividindo o sistema molecular em subsistemas atômicos dos átomos constituintes da molécula em questão (Srebrenik, Shalom e Bader, Richard F. W., 1975; Bader, Srebrenik *et al.*, 1978). A matriz de densidade eletrônica de um

determinado sistema molecular, utilizada como ponto de partida para o cálculo AIM, deve ter um considerável nível de precisão. Portanto, pressupõe-se que a função de base seja a mais completa possível e que o método utilizado tenha o menor erro de correlação eletrônica possível.

A teoria de átomos em moléculas de Bader é baseada no subsistema quântico em termos de uma propriedade do vetor gradiente da densidade de carga ( $\nabla\rho$ ). Na teoria de átomos em molécula é possível definir todas as propriedades médias de um átomo. A definição destas propriedades moleculares é reduzida às definições quanto-mecânicas das propriedades correspondentes para um átomo isolado (ver apêndice D). Os valores atômicos de uma dada propriedade, quando somados sobre todos os átomos da molécula, dão a propriedade média para a molécula (Wiberg, Bader *et al.*, 1987b).

A forma assumida pela distribuição de carga em um sistema molecular é a manifestação física das forças atuando dentro do sistema. Dentre estas, a força dominante é a força atrativa exercida pelos núcleos - uma consequência da natureza localizada da carga nuclear. Por conta desta interação, uma propriedade topológica importante é que  $\rho(r; X)$  exibe um máximo local somente nas posições dos núcleos. Contudo, o potencial Coulômbico torna-se infinitamente negativo quando um elétron e um núcleo coalescem e, por causa disso, a função de estado para um átomo ou molécula deve exibir um *cusp* em uma posição nuclear. Isto é, a derivada da função é descontínua na posição de um núcleo. (Figura 2)

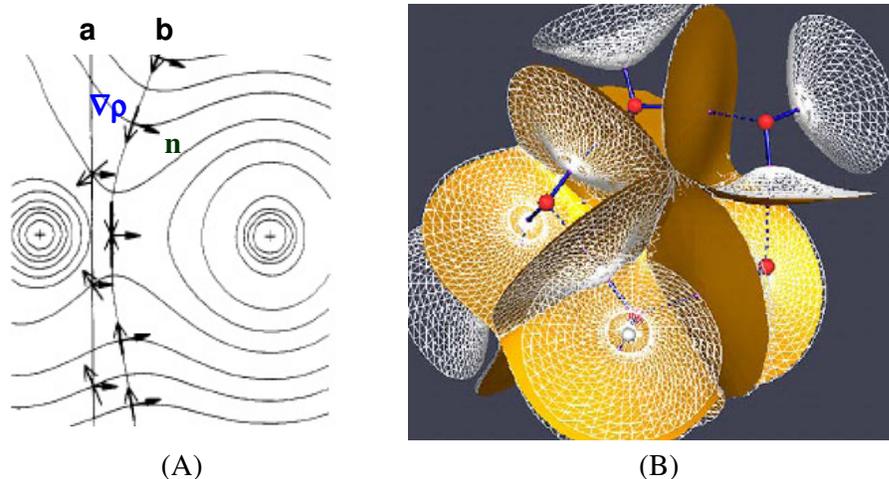


**Figura 2:** Mapa da densidade eletrônica do acetileno.

### 1.1.4 Superfície interatômica e bacia atômica

Para um átomo em uma molécula a bacia atômica é um subconjunto aberto do subespaço tridimensional. Então, o átomo é definido como a união de um atrator e sua bacia associada.

Cada átomo é separado de seus átomos vizinhos por superfícies interatômicas. A superfície interatômica não contém nenhum caminho de gradiente que seja atraída por nenhum dos dois átomos vizinhos a ela. A superfície interatômica é um objeto independente que se localiza perpendicularmente entre dois átomos. A superfície interatômica é também chamada de superfície de fluxo zero. A superfície de fluxo zero não é atravessada por nenhum caminho de gradiente. A superfície de fluxo zero se distingue das demais superfícies arbitrárias pelo fato de que em todos os pontos em sua superfície o vetor  $\mathbf{n}$  é ortogonal a  $\nabla\rho$ , ou seja,  $\nabla\rho \cdot \mathbf{n} = 0$  para todos os pontos na superfície de fluxo zero ou superfície interatômica. Se o produto escalar  $\nabla\rho \cdot \mathbf{n}$  é igual a zero, então  $\nabla\rho$  não tem nenhum componente através da superfície de fluxo-zero (Figura 3).



**Figura 3:** (A) Mapa de isodensidade eletrônica da molécula CO cortada por uma superfície arbitrária (a) e pela superfície de fluxo zero (b)(Bader, 1985); (B) superfícies interatômicas entre átomos O-H (sólida, em laranja) de moléculas de água (Rafat, Devereux *et al.*, 2005).

Na Figura 3A, as superfícies **a** e **b** representam apenas os pontos de interseção entre os vetores  $\mathbf{n}$  e  $\nabla\rho$ . Na superfície **b**, o ângulo entre os vetores  $\mathbf{n}$  e  $\nabla\rho$  é ortogonal ( $\nabla\rho \cdot \mathbf{n} = 0$ ). A superfície **b** representa a superfície de fluxo zero. No ponto em que as setas (vetores  $\nabla\rho$ ) se encontram, dentro da superfície de fluxo zero, ou seja, onde  $\nabla\rho=0$ , é chamado de ponto crítico da ligação.

Em um átomo, em termos topológicos, a distribuição de carga molecular exhibe um máximo local na posição do núcleo e uma condição de fronteira quântica de fluxo zero. De fato, as superfícies interatômicas, junto com as superfícies encontradas no infinito, são as únicas superfícies que satisfazem a condição de superfície de fluxo zero. Como dito anteriormente, as trajetórias de  $\nabla\rho$  nunca se cruzam na superfície de fluxo zero.

### 1.1.5 Pontos críticos e gráfico molecular

O ponto crítico é um ponto em que um conjunto de caminhos de gradiente se intersecta. Este ponto de interseção só é possível quando  $\nabla\rho = 0$ . Na superfície interatômica entre dois núcleos, dois caminhos de gradiente simétricos, pertencentes à superfície interatômica, se intersectam no ponto chamado ponto crítico da ligação. Há também um ponto crítico que praticamente coincide com o núcleo, chamado ponto crítico nuclear, onde há um conjunto de caminhos de gradiente que se encontram (Wiberg, Bader *et al.*, 1987a).

Os pontos críticos são classificados de acordo com seu espectro, que é um conjunto de autovalores da matriz Hessiana  $\nabla\nabla\rho$ . Como foi dito anteriormente, a equação de autovalor de  $\nabla\nabla\rho$  tem três soluções ( $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ ) correspondendo a cada autovetor  $\vec{u}_i$  ( $i=1,2,3$ ) que coincide com os eixos principais da curvatura.

Todos os autovalores da matriz Hessiana de  $\rho$  em um ponto crítico são reais. Contudo, eles podem ser iguais a zero. Em um ponto crítico tem-se: *ranking* e assinatura. O

*ranking* de um ponto crítico, denotado por  $\omega$ , é igual ao número de autovalores não-zero ou curvaturas não-zero de  $\rho$  no ponto crítico. A assinatura, denotada por  $\sigma$ , é simplesmente a soma algébrica dos sinais dos autovalores. Assim, um ponto crítico é denominado pelo conjunto de valores  $(\omega, \sigma)$ , como pode ser visto na Tabela 1. Geralmente, os pontos críticos de distribuições de carga para moléculas nas configurações geométricas energeticamente estáveis, ou próximos dela, possuem três autovalores não-zero ( $\omega=3$ ). Um ponto crítico com  $\omega < 3$ , i.e., com pelo menos uma curvatura não-zero é dito ser degenerado. Este ponto crítico é instável, isto é, uma pequena mudança na densidade de carga, como a causada pelo deslocamento dos núcleos, causa seu desaparecimento ou sua bifurcação em um número de pontos críticos não-degenerados ou estáveis ( $\omega=3$ ). O surgimento de um ponto crítico degenerado em uma distribuição de carga molecular denota o início de mudança estrutural.

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

Nome	Acrônimo	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$(\omega, \sigma)$
Atrator nuclear	NA	-	-	-	(3,-3)
Ponto crítico da ligação	BCP	-	-	+	(3,-1)
Ponto crítico do anel	RCP	-	+	+	(3,+1)
Ponto crítico da gaiola	CCP	+	+	+	(3,+3)

Um autovalor e seu autovetor da Hessiana de  $\rho$  (uma curvatura principal e seu eixo associado) em um ponto crítico definem um sistema unidimensional. Se o autovalor ou a curvatura é negativo, então  $\rho$  é máximo no ponto crítico neste eixo e o vetor gradiente irá se aproximar e terminar nesse ponto a partir do lado direito e do lado esquerdo deste ponto. Se o autovalor é positivo, então  $\rho$  é um mínimo no ponto crítico neste eixo e dois vetores gradientes se originarão neste ponto.

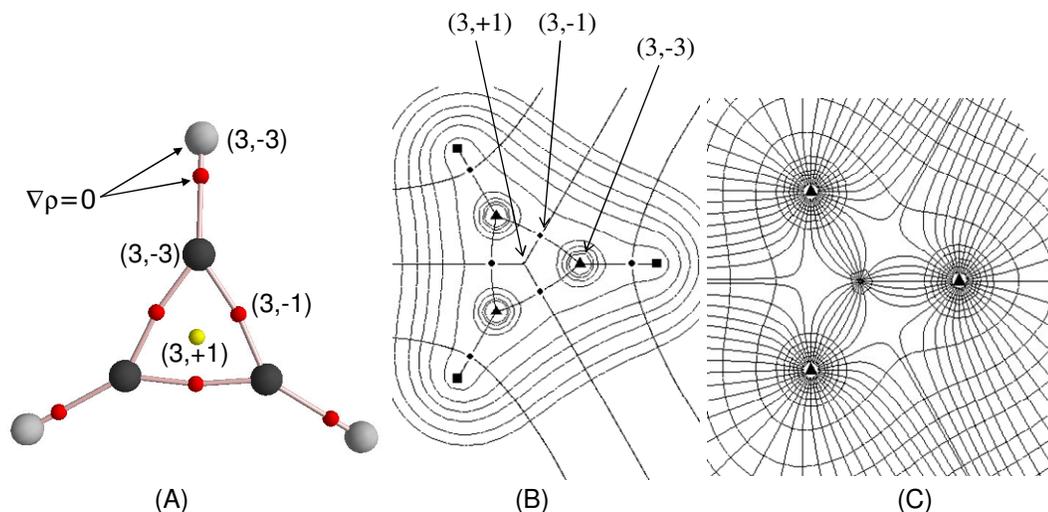
Um ponto crítico (3,-3) age como atrator do campo vetorial do gradiente de  $\rho(r; X)$ , ou seja, existe uma vizinhança aberta do atrator que é invariante ao fluxo de  $\nabla\rho$  tal que qualquer caminho de gradiente originando nesta vizinhança aberta termina no atrator. O conjunto de caminhos de gradiente que terminam em um dado núcleo ou atrator define a bacia de um atrator. Contudo, há também caminhos de gradiente que terminam ou se originam nos pontos críticos (3,-1). O par de caminho de gradiente que termina em cada ponto crítico (3,-1) estão contidos numa superfície interatômica. O caminhos de gradiente que se originam nos pontos críticos (3,-1) definem os caminhos de ligação (Figura 4A). Eles são definidos pelo autovetor com o único autovalor positivo de um ponto crítico (3,-1). Estes dois únicos caminhos de gradiente definem uma linha através da distribuição de carga ligando os núcleos vizinhos ao longo do qual  $\rho(r)$  é máximo com respeito a qualquer linha vizinha. Esta linha é encontrada entre cada par de núcleos cujas bacias atômicas compartilham uma superfície interatômica comum e é chamada de linha de interação atômica. A existência do ponto crítico (3,-1) e sua linha associada de interação atômica indicam que a densidade de carga eletrônica é acumulada entre os núcleos que estão ligados. Este acúmulo de carga é condição suficiente quando as forças nos núcleos estão equilibradas e o sistema possui uma energia mínima de separação internuclear de equilíbrio. Deste modo, a presença da linha de interação atômica na geometria de equilíbrio satisfaz as condições necessárias e suficientes para que os átomos estejam ligados um ao outro. Neste caso, a linha de máxima densidade de carga ligando os núcleos é chamada de caminho da ligação e o ponto crítico (3,-1) é referido como ponto crítico da ligação.

O gráfico molecular é uma rede de caminhos de ligação ligando pares de atratores nucleares vizinhos (Wiberg, Bader *et al.*, 1987a). Um gráfico molecular é o resultado direto das propriedades topológicas principais de um sistema de distribuição de carga onde o máximo local, os pontos críticos (3,-3) ocorrem nas posições dos núcleos e os pontos críticos

(3,-1) ligam certos pares de núcleos em uma molécula (veja a Figura 4A). A presença de um caminho de ligação não significa que há uma ligação química. Certas condições têm que ser satisfeitas (mostradas mais a frente). Se os caminhos de ligação são ligados de modo a se formar um anel entre os átomos ligados, um ponto crítico (3,+1) é encontrado no interior do anel. Se os caminhos de ligação são arranjados de modo a englobar várias superfícies anulares em forma de uma gaiola molecular, então um ponto crítico (3,+3) é encontrado no interior da gaiola.

O número e o tipo de pontos críticos que podem coexistir em um sistema com número finito de núcleos é governado pela relação de Poincaré-Hopf ( $n - b + r - c = 1$ ), onde  $n$  é o número de pontos críticos (3,-3),  $b$  é o número de pontos críticos (3,-1),  $r$  é o número de pontos críticos (3,+1) e  $c$  é o número de pontos críticos (3,+3) (Balanarayan e Gadre, 2003).

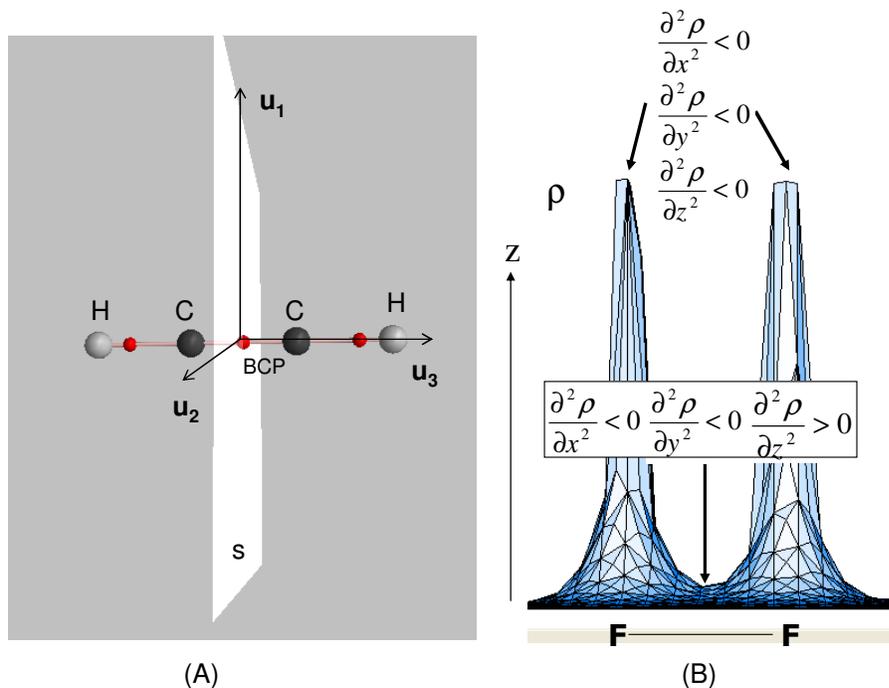
A existência de uma superfície interatômica denota a presença de um ponto crítico (3,-1) entre os núcleos vizinhos. A presença desses pontos críticos fornece os limites entre as bacias de átomos vizinhos. A densidade de carga é máxima em um ponto crítico (3,-1) na superfície interatômica. A Figura 4 mostra os mapas de densidade eletrônica do cátion ciclopropenila (B) e do ciclopropano no plano dos carbonos (C). Nestes mapas são representadas curvas de isodensidade. Cada curva delimita uma região no plano do mapa com um determinado valor de densidade, constante na região daquela curva. Na Figura 4B, são representados também os pontos críticos (3,-3), (3,-1) e (3,+1) e as superfícies interatômicas. Na Figura 4C, são representados os caminhos de ligação e os pontos críticos (3,-3) e (3,+1), além das curvas de isodensidade.



**Figura 4:** (A) Gráfico molecular do cátion ciclopropenila. (B) Mapa de densidade eletrônica e superfícies interatômicas do cátion ciclopropenila. (C) Mapa de densidade eletrônica e caminhos de ligação, no plano dos carbonos do ciclopropano.

Na Figura 5A é mostrado o gráfico molecular do acetileno e um plano perpendicular ao eixo da ligação carbono-carbono contendo o ponto crítico da ligação entre estes dois átomos (plano  $s$ ). Além disso, são representados os autovetores  $\mathbf{u}_1$ ,  $\mathbf{u}_2$  e  $\mathbf{u}_3$  a partir do ponto crítico da ligação. No caso do ponto crítico da ligação, os autovetores  $\mathbf{u}_1$  e  $\mathbf{u}_2$ , associados aos dois autovalores negativos ( $\lambda_1 \leq \lambda_2 < 0$ ), estão contidos no plano perpendicular ao eixo de ligação entre dois átomos, como mostrado na Figura 5A. O autovetor  $\mathbf{u}_3$ , associado ao único autovalor positivo ( $\lambda_3 > 0$ ), é perpendicular a esse plano.

Na Figura 5B é mostrada a variação da densidade eletrônica em relação à coordenada principal  $z$  da molécula de flúor junto com as derivadas parciais de segunda ordem (os autovalores da matriz hessiana) da densidade no ponto crítico da ligação F-F e no atrator nuclear. É possível observar que no ponto crítico da ligação, a derivada parcial de segunda ordem em relação ao eixo  $z$  é maior do que zero (mínimo local), enquanto que nos eixos  $x$  e  $y$ , a derivada parcial de segunda ordem é menor do que zero (máximo local).



**Figura 5:** (A) Gráfico molecular do acetileno, contendo o plano s perpendicular ao eixo da ligação entre os átomos de carbono contendo o ponto crítico dessa ligação. (B) Distribuição de densidade bidimensional em relação ao eixo z da molécula de flúor.

Os pontos críticos de ligação podem ser caracterizados experimentalmente a partir do refinamento do multipolo da análise de difração de raios-X de alguma molécula em comparação com a análise topológica por AIM dessa mesma molécula (Bader e Legare, 1992; Bader, Popelier *et al.*, 1994).

Uma condição necessária para que uma linha de interação atômica entre dois pontos críticos seja um caminho de ligação é que o estado da molécula seja ligado (*bounded*), como será visto mais a frente.

### 1.1.6 Elipsidade

Uma importante propriedade da teoria de átomos em moléculas é a elipsidade. Ela representa uma medida de  $[(\lambda_1/\lambda_2)-1]$  na superfície interatômica de um ponto crítico de ligação e fornece uma magnitude ao qual a densidade eletrônica se acumula em um dado plano. Os eixos associados à  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  são simetricamente equivalentes para uma ligação C-C no etano, e sua elipsidade é próxima de zero. Então, a elipsidade fornece uma medida quantitativa do caráter  $\pi$  da ligação C-C.

A elipsidade da ligação simples do 1,3-*trans*-butadieno é maior do que aquela do butano, devido à conjugação do sistema de elétrons  $\pi$ . A elipsidade aumenta significativamente nas ligações duplas do etileno e do 1,3-*trans*-butadieno. No benzeno a elipsidade é intermediária entre o de uma ligação simples e de uma ligação dupla. Contudo no acetileno, a elipsidade é zero por causa da simetria cilíndrica da molécula. Isto mostra que para ligações triplas, a elipsidade não é um parâmetro confiável para medir o caráter  $\pi$  de uma ligação. Em seu lugar, usa-se a polarização quadrupolar de um átomo participante em uma ligação CC tripla (Popelier, 2000).

### 1.1.7 Caracterização das ligações químicas e da ligação hidrogênio

A Laplaciana da densidade de carga no ponto crítico da ligação,  $\nabla^2\rho_b$ , representa o somatório dos três autovalores  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$ . Os autovalores  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  medem a curvatura de  $\rho$  ao longo da superfície interatômica e o autovalor mede a curvatura de  $\rho$  ao longo da linha de interação atômica. Então, o sinal de  $\nabla^2\rho_b$  determina a curvatura dominante na região da ligação, que é representada por um único ponto: o ponto crítico da ligação. A quantidade  $-\nabla^2\rho_b$  é representada pelo símbolo  $L_b$ , pois  $L(r) = -\nabla^2\rho(r)$ .

Quando  $L_b > 0$  e é grande em magnitude e  $\rho_b$  é também grande (na ordem de  $10^{-1}$  ua.), a ligação é definida como interação compartilhada. Neste caso, as curvaturas dominantes são  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , indicando a contração de carga ao longo linha de interação atômica. Este nome refere-se ao fato da carga eletrônica estar concentrada na região internuclear e, portanto, compartilhada por dois núcleos (Bader e Essen, 1984). Neste caso, a razão  $|\lambda_1|/\lambda_3$  é maior do que 1 e a razão  $G(r_c)/\rho(r_c)$  é menor do que 1 (Tabela 2).

Quando  $L_b < 0$  e a  $\rho_b$  é relativamente baixa (na ordem de  $10^{-2}$  ua.), a ligação é definida como uma interação de camada fechada. Neste caso, a curvatura dominante é  $\lambda_3$ , indicando que a carga é predominantemente contraída em direção aos núcleos e longe da superfície interatômica (Bader, Richard F. W., 1994; Popelier, 2000; Gibbs, Spackman *et al.*, 2006). Neste caso, a razão  $|\lambda_1|/\lambda_3$  é menor do que 1 e a razão  $G(r_c)/\rho(r_c)$  é maior do que 1 (Tabela 2). As ligações iônicas, as ligações hidrogênio e as interações de van der Waals são interações de camada fechada.

Apesar de recente debate sobre os diferentes parâmetros topológicos para caracterização de ligações e interações químicas (Cooper, 1994; Silvi e Savin, 1994; Espinosa, Alkorta *et al.*, 2002; Matta e Hernandez-Trujillo, 2003; Gibbs, Spackman *et al.*, 2006),  $L_b$  é considerado um parâmetro confiável para hidrocarbonetos (Gibbs, Spackman *et al.*, 2006).

Na Tabela 2, pode-se observar que todos os valores de  $L_b$  para as interações compartilhadas (etano, benzeno e etileno) são positivos e as densidades de carga nos pontos críticos estão na ordem de  $10^{-1}$  ua., ou seja, são ligações covalentes típicas. Pode-se observar também que quanto maior a ordem da ligação covalente maiores serão os valores de  $\rho_b$  e  $L_b$ .

**Tabela 2:** Valores de densidade de carga do ponto crítico ( $\rho_b$ ), negativa da Laplaciana 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 iônicas em LiCl e NaF e do argônio diatômico (Bader e Essen, 1984).

Molécula e interação	$\rho_b$	$L_b$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$G(r_c)/\rho(r_c)$
Ligação CC no etano	0,252	0,661	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 <sub>2</sub>	0,096	-0,445	0,20	1,330

Existem alguns critérios topológicos que podem ser usados para caracterizar ligações hidrogênio. Os principais critérios são mostrados a seguir. O primeiro critério é associado com a existência de um ponto crítico de ligação envolvendo o hidrogênio que interage na ligação hidrogênio e o heteroátomo. O segundo critério é a magnitude da densidade deste ponto crítico ( $\rho_b$ ). Foi proposta uma variação significativa para  $\rho_b$  entre 0,002 e 0,040 ua. O terceiro critério é a Laplaciana da densidade neste ponto crítico (Hofmann, Prosenc *et al.*), que deve variar entre -0,150 e 0,020 ua. O quarto critério requer que o átomo de hidrogênio seja desestabilizado no complexo envolvendo a ligação hidrogênio. De acordo com este critério, a energia do hidrogênio que interage na ligação hidrogênio deve ser maior do que a energia do mesmo hidrogênio na molécula isolada, ou seja,  $\Delta E(H) > 0$ . O quinto critério estabelece que o momento dipolo atômico do hidrogênio ( $M_1(\Omega)$ ) diminua da molécula pura para o complexo envolvendo a ligação hidrogênio.

### 1.1.8 Mudança estrutural

Sistemas moleculares estáveis não sofrem mudanças estruturais por causa de vibrações moderadas. Essas vibrações causam mudanças de configuração nuclear, mas a conectividade entre os átomos (estrutura química) permanece a mesma. Contudo, sistemas moleculares instáveis estão sujeitos a mudanças estruturais, ou seja, sofrem mudanças de conectividade. Estes sistemas podem ser analisados pela teoria de átomos em moléculas (Bader, Tang *et al.*, 1982a).

Um ponto crítico, com pelo menos uma curvatura não-zero, é instável (degenerado) e denota o início de uma mudança estrutural, causada por uma pequena mudança na densidade de carga.

A bifurcação é um processo de mudança estrutural originando pontos críticos não degenerados ou estáveis ( $\omega=3$ ). Esse processo pode ser entendido a partir da separação intramolecular do formaldeído em dois sistemas moleculares: CO e H<sub>2</sub>. Na sua geometria de equilíbrio, há três pontos críticos de ligação: dois para as ligações CH e um para a ligação CO. A densidade de carga ao longo do eixo de simetria C<sub>2</sub> do formaldeído aumenta exponencialmente da região próxima aos átomos de hidrogênio até o átomo de oxigênio. Partindo dessa estrutura estável e separando gradativamente os fragmentos CO e HH, surge, a uma determinada distância, um ponto crítico adicional entre os átomos de hidrogênio. Esse ponto é chamado de ponto de inflexão porque a densidade de carga ao longo do eixo C<sub>2</sub> tem uma curvatura igual a zero (ponto de inflexão) exatamente nesse ponto crítico e, portanto, sua derivada de segunda ordem é zero. Assim, a matriz Hessiana da Laplaciana da densidade de carga no ponto de inflexão tem apenas dois autovalores ( $\omega=2$ ). A estrutura que contém esse ponto crítico é chamada de estrutura de bifurcação. Um pequeno aumento dessa separação a partir dessa estrutura instável leva aos dois novos sistemas moleculares estáveis CO e H<sub>2</sub>,

contendo os pontos críticos das ligações HH e CO, além do ponto crítico do anel, que surge a partir da bifurcação do ponto crítico degenerado da estrutura anterior. A elipsidade no ponto crítico degenerado de uma estrutura de bifurcação tem um alto valor (maior do que 5). Sistemas moleculares com pequenas distâncias entre RCP e BCP, como o ciclopropano, têm maior instabilidade estrutural porque essa pequena distância entre o RCP e BCP aumenta a elipsidade do BCP.

Outro tipo de instabilidade topológica é chamado de mecanismo de conflito (Bader, Tang *et al.*, 1982a; Bader, Richard F. W., 1994). Nesse caso, todos os pontos críticos do gráfico molecular têm *ranking* igual a três. Contudo, o gráfico, por si só, é instável porque apresenta um ponto crítico de ligação ligado a outro ponto crítico de ligação. Gráficos moleculares estáveis apresentam um ponto crítico de ligação ligado a dois núcleos e não a outro ponto crítico de ligação. No mecanismo de conflito, uma linha de interação atômica une um determinado átomo a um ponto crítico que faz parte de outra linha de interação atômica unindo dois outros átomos. Esta situação ocorre quando um átomo está “indeciso” entre dois outros átomos para fazer sua ligação.

### **1.1.9 Propriedades elétricas**

As propriedades atômicas são definidas como integrais de volume sobre bacias atômicas de algum integrando que é especificado para cada propriedade. Assim, podemos obter as propriedades eletrostáticas atômicas, por exemplo, os momentos multipolos. Um momento multipolo é um termo que surge na expansão em série da energia de interação eletrostática entre as distribuições de carga. Cada momento mede um tipo específico de distorção da densidade eletrônica com respeito ao sistema de eixos centrados no núcleo.

### 1.1.9.1 Momento monopolo atômico

O momento monopolo de uma distribuição de carga,  $M_0(\Omega)$ , definido na Equação 7, é trivialmente relacionado a sua população eletrônica  $N(\Omega)$ .

$$M_0(\Omega) = -\int_{\Omega} d\tau \rho(r) = -N(\Omega) \quad (7)$$

### 1.1.9.2 Carga atômica

A carga atômica,  $q(\Omega)$ , é definida como a soma de  $M_0(\Omega)$  com o momento monopolo nuclear (número atômico do núcleo),  $Z_{\Omega}$  (Equação 8).

$$q(\Omega) = M_0(\Omega) + Z_{\Omega} \quad (8)$$

Na teoria de átomos em moléculas é assumido que o átomo tem sua energia bem definida. Portanto, sua população eletrônica correspondente e as propriedades derivadas dela são bem definidas e significativas também. Assim, os momentos eletrostáticos derivados da teoria de átomos em moléculas fornecem informações consistentes e confiáveis de um dado sistema molecular. A carga atômica obtida pela teoria de átomos em moléculas tem a vantagem de depender menos do conjunto de base empregado, comparado aos outros métodos que separam a carga no espaço Hilbert das funções de base. Além disso, as cargas do AIM podem ser calculadas a partir da densidade eletrônica experimental. Contudo, o AIM não é só mais um método para se obter populações eletrônicas.

### 1.1.9.3 Momento dipolo atômico e momento dipolo molecular

O momento de dipolo atômico,  $M_1(\Omega)$ , é um vetor de três componentes definido na Equação 9.

$$M_1(\Omega) = -\int_{\Omega} d\tau \rho(r) r_{\Omega} \quad (9)$$

Onde  $r_{\Omega}$  é um vetor centrado no núcleo do átomo. O momento de dipolo atômico mede a extensão, direção e o sentido da nuvem de carga eletrônica do átomo com relação ao núcleo. O momento de dipolo atômico é um vetor que aponta do centróide da densidade eletrônica do átomo em direção ao núcleo.

O momento de dipolo molecular total, por sua vez, depende de duas contribuições: a transferência de carga e a polarização. Daí, os métodos que designam as cargas atômicas com base nos momentos de dipolos medidos são inconsistentes porque ignoram as polarizações das densidades atômicas. Um claro exemplo da presença destas duas contribuições é encontrado no monóxido de carbono. A carga no átomo de oxigênio é -1.15 ua. Um momento de dipolo molecular baseado apenas na transferência de carga levaria a um momento de dipolo diferente de zero. Contudo, é observado experimentalmente que o monóxido de carbono tem momento de dipolo próximo de zero. Isto se deve aos efeitos de polarização, em direção contrária da transferência de carga. Portanto, o momento de dipolo molecular total é dado pela Equação 10.

$$M_1 = \sum_{\Omega} q(\Omega) X_{\Omega} + \sum_{\Omega} M(\Omega) = M_{CT} + M_{\text{átomo}} \quad (10)$$

onde CT significa transferência de carga,  $M_{\text{átomo}}$  é o somatório dos dipolos atômicos e  $X_{\Omega}$  são as posições nucleares dos átomos.

### **1.1.10 Índices de localização e deslocalização e par de elétrons localizados ou deslocalizados**

Os índices de localização (LI) e de deslocalização (DI) da teoria de átomos em moléculas estão diretamente relacionados ao buraco de Fermi. O buraco de Fermi representa a região ao redor de um elétron de referência que não pode ser ocupado por outro elétron de mesmo spin (ver apêndice A). Em 1954, Leonard-Jones (Lennard-Jones, 1949a; 1949b; Lennard-Jones, 1952) estabeleceu que “elétrons de mesmo spin tendem a se evitarem. Este efeito é muito maior do que aquele de forças eletrostáticas.”

A integração da densidade do buraco de Fermi leva ao índice de localização (LI) e ao índice de deslocalização (DI) (Fradera, Austen *et al.*, 1999; Merino, Vela *et al.*, 2005). É importante ressaltar que o índice de deslocalização não mede a deslocalização dos elétrons de valência sobre todo o sistema molecular. O índice de deslocalização é uma medida do número de elétrons que são compartilhados entre duas bacias atômicas.

Salem (Salem, 1966) foi talvez o primeiro a estabelecer uma relação entre o buraco de Fermi e a deslocalização de elétrons em Química. A correlação de Fermi, que dá origem ao buraco de Fermi, surge naturalmente da função de onda determinantal de Hartree-Fock, HF (ver apêndice A). A correlação de Fermi pode ser determinada também a partir da análise da densidade em par HF (ver apêndice C). A densidade em par,  $\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ , representa a probabilidade de encontrar um par de elétrons com spins  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  dentro dos elementos de volume  $d\vec{r}_1$  e  $d\vec{r}_2$ , enquanto N-2 elétrons têm spins e posições arbitrárias (Löwdin, 1955; Mcweeny, 1960; Ruedenberg, 1962). Lembrando que a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  determina

a probabilidade de encontrar qualquer um dos N elétrons dentro de um elemento de volume  $d\vec{r}_1$ , mas com spin arbitrário (ver apêndice C).

O buraco de Fermi e de Coulomb, associados aos spins  $\sigma$  e  $\sigma'$ , é definido pela Equação 11.

$$h^{\sigma\sigma'}(r_1, r_2) = \frac{2P_2^{\sigma\sigma'}(r_1, r_2)}{\rho^\sigma(r_1)} - \rho^{\sigma'}(r_2) \quad (11)$$

onde  $\sigma = +1/2$  e  $\sigma' = -1/2$ ,  $r_1$  e  $r_2$  representam a função espacial dos elétrons 1 e 2 e  $P_2^{\sigma\sigma'}$  representa a densidade em par com spin.

Quando  $r_1 = r_2$  e  $\sigma = \sigma'$ , a Equação 11 se reduz a (Equação 12):

$$h^{\sigma\sigma}(r_2, r_2) = -\rho^\sigma(r_2) \quad (12)$$

A Equação 12 pode ser entendida como uma descrição de como a densidade de um elétron de referência com um dado spin é espalhada no espaço, excluindo a presença de uma quantidade idêntica de densidade de mesmo spin (Matta, Hernandez-Trujillo *et al.*, 2002).

Quando se usa a partição do espaço real em um conjunto de bacias atômicas ( $\Omega_A$ ), é possível propor uma medida da correlação total para os elétrons contidos nesta região, e um índice de localização qualitativo,  $\lambda(A)$ , pode ser calculado, como mostrado na Equação 13 (Bader e Stephens, 1975; Bader, Streitwieser *et al.*, 1996).

$$\lambda(A) = -\int_{\Omega_A} P_{XC}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (13)$$

onde  $P_{XC}(r_1, r_2)$  contém toda a informação relacionada à interação quântica entre os elétrons e mede a correlação dos elétrons.

Um índice de deslocalização entre um par de bacias atômicas,  $\delta(A,B)$ , pode ser obtido integrando duas coordenadas eletrônicas em  $P_{XC}(r_1, r_2)$  sobre as bacias  $\Omega_A$  e  $\Omega_B$ , respectivamente (Bader e Stephens, 1975; Bader, Streitwieser *et al.*, 1996):

$$\delta(A, B) = -\int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} P_{XC}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 - \int_{\Omega_B} \int_{\Omega_A} P_{XC}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = -2 \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} P_{XC}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (14)$$

Quando um átomo é completamente ligado por interações de camada fechada com seus vizinhos,  $\lambda(A)$  deve se aproximar do número de elétrons em  $\Omega_A$ ,  $N_A$ . Este caso representa uma situação ideal onde não há intercâmbio ou correlação entre os elétrons em  $\Omega_A$  e os elétrons em outras bacias. Em sistemas reais, sempre há um grau de deslocalização eletrônica entre pares de átomos vizinhos. A deslocalização eletrônica máxima ocorre em interações homonucleares de camada aberta (covalente). Deste modo, para um par de elétrons compartilhados entre dois átomos idênticos, a deslocalização máxima possível corresponde à  $\delta(A, A') = 1$ , com  $\lambda(A) = \lambda(A') = 0.5$ .

A soma de todos  $\lambda(A)$  e  $\delta(A,B)$  em uma molécula, onde  $\delta(A,B)$  é dividido por 2 (por causa da condição de normalização de densidade de correlação-troca), dá o número total de elétrons (Fradera, Austen *et al.*, 1999; Merino, Vela *et al.*, 2005).

Em 1916, Lewis introduziu o conceito de par de elétrons (Lewis, 1916). O conceito de par de elétrons localizados e par de elétrons compartilhados tem sido o tema central no desenvolvimento de teorias de ligação. Contudo, a distribuição de densidade de carga de um sistema multi-eletrônico tem, em geral, máximos locais somente nas posições dos núcleos. O conceito de par de elétrons localizados implica a existência de uma região na qual há uma

grande probabilidade de encontrar dois elétrons de spin opostos e para qual há uma correspondente pequena probabilidade de troca destes elétrons com os elétrons em outras regiões. Contudo, a completa localização de elétrons ocorre somente nos elétrons de caroço e de sistemas iônicos (Bader, Johnson *et al.*, 1996).

À medida que um elétron se move, ele carrega consigo seu buraco de Fermi. O valor do buraco de Fermi na posição de um elétron de referência  $\alpha$  (ou  $\beta$ ) se iguala à densidade total dos elétrons  $\alpha$  (ou  $\beta$ ) naquele ponto, assegurando que existe uma probabilidade zero de encontrar a densidade de outro elétron  $\alpha$  (ou  $\beta$ ) na posição do elétron de referência. A integração do buraco de Fermi sobre todo o espaço do elétron de referência corresponde à remoção de uma carga eletrônica de mesmo spin. Ou seja, o buraco de Fermi descreve a deslocalização espacial da carga de um elétron de referência. Um elétron pode ir somente aonde seu buraco de Fermi vai. Se o buraco de Fermi está localizado, então o elétron também está (Bader, Richard F. W., 1994).

Considere um elétron de spin  $\alpha$  na proximidade de seu núcleo. Como o elétron está firmemente ligado em poço de potencial profundo, seu buraco de Fermi está intensamente localizado. Então, Em todo ponto desta região do espaço, todos os outros elétrons de spin  $\alpha$  estão excluídos. O mesmo resultado será obtido para um elétron de spin  $\beta$  e, como consequência, um par de elétrons está confinado a uma região do espaço da qual todos os outros elétrons de ambos spin  $\alpha$  e  $\beta$  são excluídos. Assim, um par de elétrons é obtido, indiretamente pela correlação de Fermi, na região de caroço de um átomo e em íons (Bader, Richard F. W., 1994; Bader, Johnson *et al.*, 1996).

Contudo, em moléculas onde a ligação é predominantemente covalente os elétrons não estão fisicamente deslocalizados. Ao invés disso, o buraco de Fermi de cada elétron é deslocalizado em uma significativa extensão em toda a região de valência do átomo central.

### 1.1.11 Topologia da Laplaciana da densidade de carga

A Laplaciana da densidade de carga desempenha um papel central na teoria de átomos em moléculas. A integração da Laplaciana sobre a região de uma bacia atômica é igual à zero (condição de fluxo-zero) e isto tem implicações importantíssimas na teoria de átomos em moléculas (ver Apêndice D). Por conta disso, ao longo de uma linha radial em um átomo há regiões onde a Laplaciana é positiva (densidade de carga dispersa) e regiões onde a Laplaciana é negativa (densidade de carga acumulada). Deste modo, a Laplaciana exhibe pontos ao longo da distância radial onde  $\nabla^2 \rho(r) = 0$ , chamado de nó esférico. O número de nós esféricos está relacionado à estrutura de camadas de um átomo. Ao longo da curva da Laplaciana  $\nabla^2 \rho(r)$ , onde  $r$  é a distância radial a partir do núcleo de um átomo livre, existem zonas correspondendo à concentração de carga (CC), onde  $\nabla^2 \rho(r) < 0$ , e à dispersão de carga (CD), onde  $\nabla^2 \rho(r) > 0$ . As regiões CC e CD internas são chamadas de zonas de concentração de carga na camada de caroço (CSCC) e de dispersão de carga na camada de caroço (CSCD), respectivamente. As regiões CC e CD externas são chamadas de zonas de concentração de carga na camada de valência (VSCC) e de dispersão de carga na camada de valência (VSCD). As regiões CC e CD formam pares de regiões (uma negativa e outra positiva) que correspondem a cada uma das camadas do número quântico principal de um átomo (Malcolm e Popelier, 2001).

Assim, a Laplaciana da densidade de carga revela a estrutura das camadas do número quântico principal de um átomo livre e de um átomo em uma molécula. Por exemplo, na Figura 6, pode-se observar as duas camadas K e L do átomo de oxigênio (Bader, Richard F. W., 1994; Bader, Streitwieser *et al.*, 1996).

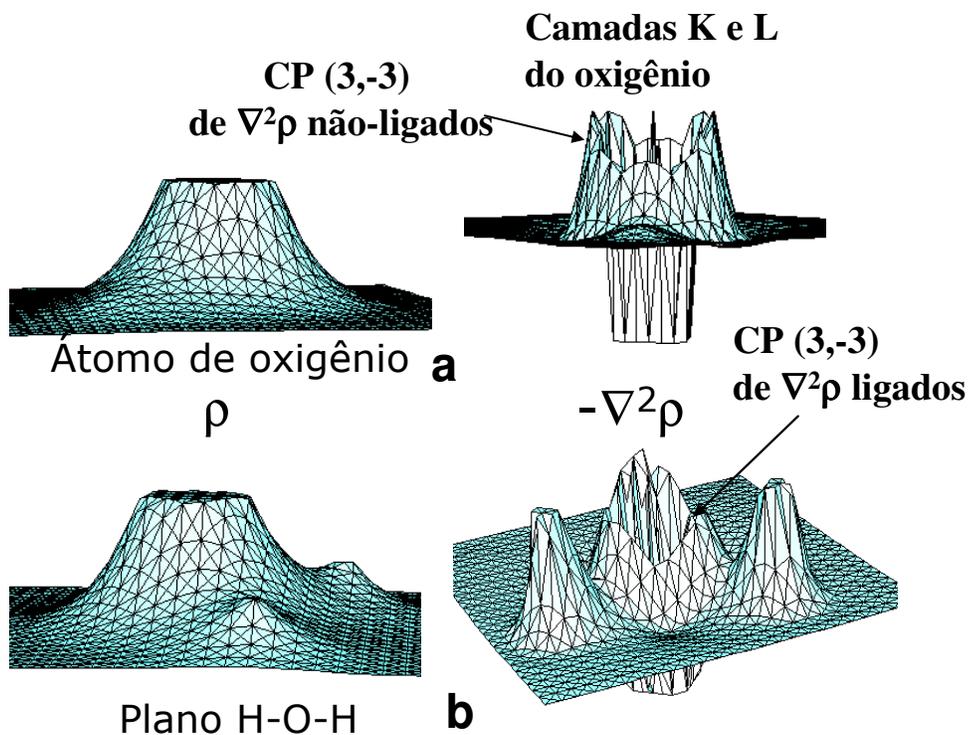
A topologia da Laplaciana de uma molécula contém pontos críticos da Laplaciana que são ligados via caminhos de gradiente da Laplaciana. Os pontos críticos da Laplaciana

ocorrem onde  $\nabla(\nabla^2\rho) = 0$  e os autovalores da Hessiana de  $\nabla^2\rho$  são as curvaturas principais de  $\nabla^2\rho$  no ponto crítico. Assim, os pontos críticos e caminhos de gradiente da topologia da Laplaciana são obtidos de forma semelhante à da topologia da densidade de carga ( $\rho$ ). No caso da topologia da densidade de carga, vale lembrar que os pontos críticos surgem quando  $\nabla\rho = 0$ . Deste modo, um máximo local na topologia da Laplaciana é representado pelo ponto crítico (3,-3), em que derivada parcial de segunda ordem da Laplaciana da densidade de carga é menor do que zero para os três eixos principais, ou seja,  $(\partial^2\nabla^2\rho/\partial w^2)_{w=x,y,z} < 0$ . Um mínimo na topologia da Laplaciana é representado pelo ponto crítico (3,+3), onde  $(\partial^2\nabla^2\rho/\partial w^2)_{w=x,y,z} > 0$ .

A topologia da Laplaciana é característica de um dado átomo e de seus átomos vizinhos. Os máximos locais que são formados dentro do VSCC fornecem um mapeamento dos pares eletrônicos do modelo de Lewis (ligação covalente e pares de elétrons isolados). Por exemplo, no átomo de carbono da molécula de metano, a superfície do VSCC do átomo de carbono engloba quatro concentrações de carga locais ou pontos críticos (3,-3).

Na Figura 6, os mapas de  $\rho$  e  $-\nabla^2\rho$  são mostrados nos dois planos de simetria da molécula de água, um cortando o átomo de oxigênio (Figura 6a) e o outro cortando os dois núcleos de hidrogênio e o núcleo de oxigênio (Figura 6b). Na Figura 6a, a topologia da Laplaciana mostra a existência de duas concentrações locais da carga eletrônica na camada de valência do átomo de oxigênio, ou seja, pontos críticos (3,-3) não-ligados, correspondendo aos elétrons isolados no átomo de oxigênio. Na Figura 6b,  $\rho$  exibe máximo somente na posição dos núcleos (Bader, Streitwieser *et al.*, 1996). Enquanto o mapa da negativa da Laplaciana da densidade de carga, além dos máximos nas posições dos núcleos, exibe dois máximos locais, um para cada caminho de ligação para o hidrogênio, ou seja, pontos críticos

(3,-3) ligados, e um ponto de sela entre os dois máximos não-ligantes (pares de elétrons isolados) que aparecem na Figura 6a.

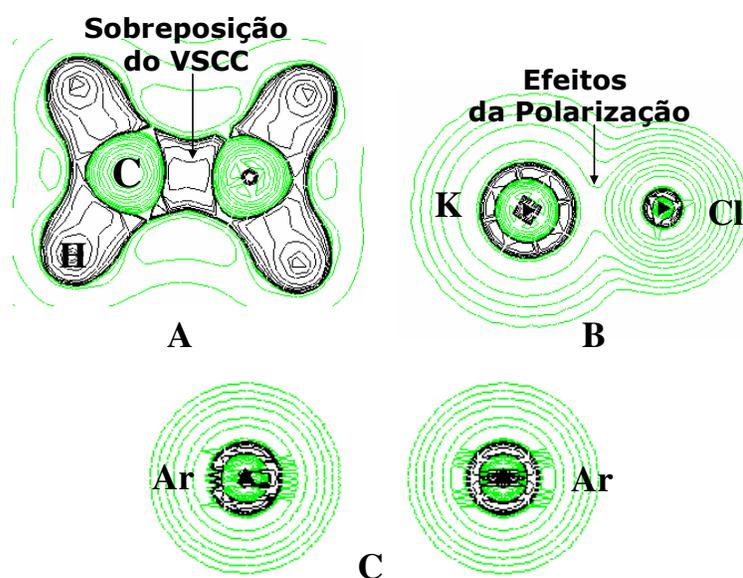


**Figura 6:** Mapas de superfície da densidade de carga,  $\rho$ , e a negativa de sua Laplaciana,  $-\nabla^2\rho = L(r)$ , da molécula de água nos dois planos de simetria da água. Um cortando o átomo de oxigênio (a) e o outro cortando os dois núcleos de hidrogênio e o núcleo de oxigênio (b)

Uma condição necessária para que uma linha de interação atômica entre dois pontos críticos seja um caminho de ligação é que o estado da molécula seja ligado (*bounded*). Um estado ligado ocorre quando as forças que agem nos núcleos desaparecem na posição de equilíbrio das ligações químicas. Além disso, a energia do sistema deve diminuir à medida que se aproxima da posição de equilíbrio da ligação química. Em outras palavras, um estado é chamado ligado quando as forças resultantes do acúmulo de carga eletrônica na região ligante excedem as forças anti-ligantes entre dois núcleos e levam a uma configuração de equilíbrio.

A linha de interação atômica é então chamada de caminho de ligação (Bader, Henneker *et al.*, 1967).

Em uma interação compartilhada, a carga eletrônica está concentrada na vizinhança da superfície interatômica e se estende sobre as bacias atômicas dos átomos ligados, formando a sobreposição do VSCC (Figura 7A). É esta carga eletrônica na região ligante que exerce forças atrativas nos núcleos.



**Figura 7:** Mapas de contorno da negativa da Laplaciana de: (A) etileno, (B) cloreto de potássio, e (C) argônio diatômico.

Em uma interação de camada fechada, a região vizinha à superfície interatômica possui dispersão de densidade de carga. Neste caso, a densidade de carga está concentrada em cada bacia atômica. Uma interação de camada fechada pode formar um estado ligado ou um estado não-ligado. Uma interação de camada fechada pode resultar em um estado ligado se vier acompanhada de transferência de carga, como ocorre nas ligações iônicas e ligações hidrogênio. A transferência de carga gera efeitos de polarização entre o cátion e o ânion,

como pode ser observado no mapa da negativa da Laplaciana do KCl (Figura 7B). No caso de interações de camada fechada de estado não-ligado, não ocorre transferência de carga, como pode ser visto no mapa da Laplaciana do argônio diatômico (Figura 7C). A topologia da densidade de carga de um estado não-ligado apresenta um ponto crítico e um caminho de gradiente na linha de interação atômica. Contudo, este caminho de gradiente não é classificado como caminho de ligação (Bader, Richard F. W., 1994).

### 1.1.12 Ordem de ligação e densidade de carga

Um par de átomos pode exibir um número característico de comprimento de ligações, racionalizado em termos de ligações múltiplas. Pauling e colaboradores (Pauling, Brockway *et al.*, 1935; Pauling, 1960) foram os primeiros a estabelecer uma relação entre o comprimento de ligação de moléculas conjugadas e seus correspondentes caracteres de ligação dupla pelo tratamento da ressonância da teoria de ligação de valência, que foi mais tarde melhorado por Penney (Penney, 1937). Em seguida, Coulson (Coulson, 1939; , 1951) estabeleceu uma nova relação usando a teoria de orbital molecular. Sua ordem de ligação é mostrada na Equação 15.

$$p_{ij} = \sum_{(n)} a_i^{(n)} a_j^{(n)} \quad (15)$$

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

A definição de Ruedenberg de ordem de ligação (Ruedenberg, 1954), baseada na teoria de orbitais moleculares, é:

$$p_{PQ} = \sum_n g_n c_{Pn} c_{Qn} \quad (16)$$

onde  $g_n$  é o número de elétrons no orbital  $n^{\text{th}}$  orbital,  $c_{Pn}$  e  $c_{Qn}$  são os coeficientes nos átomos P e Q.

Uma das dificuldades, na tentativa de definir uma ordem de ligação em termos das propriedades quanto-mecânicas, é a impossibilidade de comparar valores de várias ligações (Jules e Lombardi, 2003). Então, o estudo topológico, que elimina a aplicação direta da função de onda, pode ser útil para calcular a ordem de ligação.

Para que uma ligação química ocorra é necessário o acúmulo de carga eletrônica na região internuclear para balancear a força repulsiva nuclear, encontrada na região de separação internuclear  $R$ , na vizinhança do seu valor de equilíbrio  $R_e$ , e a força de qualquer polarização da densidade de carga nas regiões antiligantes. (Bader, Tang *et al.*, 1982b). Então, a teoria do AIM pode ser usada para calcular a ordem de ligação. Como o valor de  $\rho_b$  aumenta à medida que o comprimento de ligação diminui, é possível obter uma valiosa relação entre comprimento de ligação e  $\rho_b$  (Tabela 3). Para ligações carbono-carbono pode-se definir uma ordem de ligação em termos de  $\rho_b$  de acordo com a Equação 17 (Bader, Tang *et al.*, 1982a; Bader, Slee *et al.*, 1983).

$$n = \exp[A(\rho_b - B)] \quad (17)$$

Onde  $B = \rho_b$  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 e Lombardi, 2003).

**Tabela 3:** Comprimento da ligação,  $R_e$  (Å), ordem da ligação e densidade de carga do ponto crítico da ligação,  $\rho(r)$ , em ua., de etano, ciclopropano, benzeno, cátion ciclopropenila, etileno e acetileno.

Molécula	$R_e$ (Å)	Ordem de ligação	$\rho(r)$ , ua.
$C_2H_6$	1,545	1	0,241
$C_3H_6$	1,511	1	0,242
$C_6H_6$	1,394	1,5	0,291
$C_3H_3^+$	1,362	1,5	0,290
$C_2H_4$	1,329	2	0,329
$C_2H_2$	1,199	3	0,368

Por fim, é importante enfatizar que o AIM é uma teoria relativamente nova e alguns de seus resultados pontuais e controversos têm sido debatidos recentemente (Matta, Hernandez-Trujillo *et al.*, 2003; Bader, 2006; Matta e Bader, 2006; Poater, Sola *et al.*, 2006a; 2006b).

## 1.2 Teoria do Funcional da Densidade

### 1.2.1. Breve histórico

O modelo de Thomas-Fermi (1927) foi a primeira tentativa de descrever a energia de um átomo completamente em termos da densidade eletrônica (Koch e Holthausen, 2001).

Em seguida, Slater assumiu que buraco de troca seria uma esfera e que a densidade do buraco de troca seria constante, tendo o valor  $-\rho(\vec{r}_1)$ , enquanto fora seria zero. A expressão aproximada para  $E_X$  é representada na Equação 18.

$$E_x[\rho] \cong C_x \int \rho(\vec{r}_1)^{4/3} d\vec{r}_1 \quad (18)$$

onde  $C_x$  é uma constante. Esta expressão representa um funcional de densidade para a energia de troca. Essa fórmula foi originalmente derivada de um esquema HF (Hartree-Fock), sem nenhuma referência à teoria do funcional da densidade. Para melhorar a qualidade desta aproximação, foi introduzido um parâmetro semi-empírico  $\alpha$  no pré-fator  $C_x$ , conhecido como método Hartree-Fock-Slater (Equação 19).

$$E_{x_\alpha}[\rho] = -\frac{9}{8} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \alpha \int \rho(\vec{r}_1)^{4/3} d\vec{r}_1 \quad (19)$$

### 1.2.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn

O Hamiltoniano de um sistema de  $N$  elétrons não-relativísticos e que interagem entre si sem a influência de um campo magnético externo é:

$$H = T + V + U \quad (20)$$

onde  $T$  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 (ver Apêndice A).

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn (Hohenberg e Kohn, 1964) estabelece que a densidade eletrônica determina unicamente o operador Hamiltoniano. A energia completa do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica no estado fundamental. Então, o mesmo acontece para os componentes individuais da energia (Equação 21).

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (21)$$

A expressão de energia é separada em duas partes: (1) aquela que depende do sistema real (a energia potencial devido à atração núcleo-elétron) e (2) aquela que é universal e que sua forma é independente do número de elétrons, do raio atômico e do número atômico (a energia de repulsão elétron-elétron e a energia cinética dos elétrons).

$$E_0[\rho_0] = \underbrace{\int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r}}_{\text{sistema dependente}} + \underbrace{T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]}_{\text{universalmente válido}} \quad (22)$$

Daí, é obtido ao funcional de Hohenberg-Kohn ( $F_{HK}[\rho]$ ) que representa as energias que são independentes do sistema  $\{T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]\}$ .

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U}_{ee} | \Psi \rangle \quad (23)$$

Este funcional é a pedra fundamental da teoria do funcional da densidade. Se ele fosse conhecido exatamente, a solução exata da equação de Schrödinger seria conhecida. Como este funcional é completamente independente do sistema molecular ( $N$ ,  $R_A$  e  $Z_A$ ) em questão, ele se aplica desde o átomo de hidrogênio até moléculas gigantes (Kohn, Becke *et al.*, 1996). O  $F_{HK}(\rho)$  contém o funcional para energia cinética e a energia de interação elétron-elétron. Porém, a forma explícita dos dois é completamente obscura. Mas, do funcional da energia de interação elétron-elétron é possível extrair, no mínimo, a parte Coulômbica clássica  $J[\rho]$ , pois ela é conhecida (Equação 24).

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (24)$$

onde  $E_{ncl}[\rho]$  representa a contribuição não-clássica para a interação elétron-elétron contendo todos os efeitos da correção de auto-interação (a correlação de troca e Coulomb). Encontrar expressões explícitas para  $T[\rho]$  e  $E_{ncl}[\rho]$  representa o maior desafio na teoria do funcional da densidade.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn (Hohenberg e Kohn, 1964) estabelece que  $F_{HK}[\rho]$  fornece a energia mais baixa, se e somente se, a densidade de entrada é verdadeira na densidade do estado fundamental,  $\rho_0$ . Isto é nada mais que o princípio variacional expresso na Equação 25:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] \quad (25)$$

Em outras palavras, esta equação significa que para qualquer densidade-tentativa (densidade inicial)  $\tilde{\rho}(\vec{r})$ , que satisfaça as condições de fronteira e que esteja associada a alguma energia potencial externa, a energia obtida a partir do funcional dado na Equação  $E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0]$  representa um limite superior à verdadeira energia do estado fundamental  $E_0$ . O valor  $E_0$  é obtido, se e somente se, a densidade do estado fundamental exata for inserida na Equação 22 ( $E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r})V_{Ne}d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0]$ ).

Os teoremas de Hohenberg-Kohn nos dizem que um único mapeamento entre a densidade no estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$  e a energia no estado fundamental  $E_0$  existe, em princípio. Contudo, eles não fornecem nenhum guia de como o funcional para chegar ao estado fundamental deva ser construído.

### 1.2.3. Teorema de Kohn e Sham

Kohn e Sham (Kohn e Sham, 1965) usaram o método de campo auto-consistente do determinante de Slater para obter a energia cinética real do sistema.

No método Hartree-Fock, o determinante de Slater é uma aproximação da verdadeira função de onda de N elétrons e funciona como a função de onda exata de um sistema fictício de N elétrons não interagidos (ver Apêndice A).

A função de onda do estado fundamental do método Kohn-Sham é representada por um determinante de Slater, onde os orbitais-spin,  $\varphi$ , são determinados por uma equação semelhante àquela usada no método HF (Equação 26)

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (26)$$

onde  $\hat{f}^{KS}$  é o operador Kohn-Sham de um elétron.

Como  $\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}$ , a Equação 26 é reescrita na Equação 27

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 \varphi_i + V_{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (27)$$

onde  $V_{KS}$  é o potencial Kohn-Sham local.

A energia total de um sistema real de elétrons interagidos é:

$$E_{total} = T_0 + \int \rho V_{nuc} d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 + E_{xc} \quad (28)$$

onde é a energia cinética de um sistema de referência de elétrons não-interagidos. O segundo e o terceiro termos são a energia de interação nuclear e a energia Coulômbica clássica, respectivamente. O último termo  $E_{XC}$  é a energia de correlação e troca do funcional de densidade. O termo  $E_{XC}$  contém todos os detalhes da correlação de troca, da correlação dinâmica e um componente da energia cinética também (Becke, 1993b). O termo  $E_{XC}$  depende apenas da distribuição da densidade. Então o potencial Kohn-Sham local ( $V_{KS}$ ) fica:

$$V_{KS} = V_{nuc} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} d^3 r_2 + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (29)$$

onde o segundo termo da Equação 29 representa o potencial Coulômbico dos elétrons e o terceiro termo representa a derivada funcional de  $E_{XC}$  em relação à  $\rho$ .

A acurada energia total do sistema depende da energia de correlação e troca  $E_{XC}$  e os principais esforços tem sido concentrados na construção de aproximações úteis para esta quantidade fundamental. A aproximação mais simples concebível, a aproximação de densidade spin local (LSDA) tem a seguinte forma.

$$E_{XC}^{LSDA} = \int \epsilon_{XC} [\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r)] d^3 r \quad (30)$$

onde o integrando  $\epsilon_{XC}$  é densidade de energia de correlação e troca de um gás de elétron uniforme com densidades spin  $\rho_{\alpha}(r)$  e  $\rho_{\beta}(r)$ .

O funcional de Becke (Becke, 1993a; 1993b) usa uma aproximação da equação de conexão adiabática (Equação 31).

$$E_{XC} = \int_0^1 U_{XC}^\lambda d\lambda \quad (31)$$

A equação da conexão adiabática conecta um sistema referencial de elétrons não interagido ( $\lambda=0$ ) a um sistema real de interação total dos elétrons ( $\lambda=1$ ) através de um contínuo de sistemas de elétrons interagidos parcialmente ( $0 \leq \lambda \leq 1$ ), em que todos têm a mesma densidade  $\rho$ .

Como o cálculo ad initio das energias de correlação e energia através da Equação 31 é impraticável, usa-se uma aproximação da equação 31 através de uma interpolação linear, resultando na seguinte energia de correlação e troca aproximada:

$$E_{XC} \cong \frac{1}{2}U_{XC}^0 + \frac{1}{2}U_{XC}^1 \quad (32)$$

onde o primeiro termo  $U_{XC}^0$  é o potencial de energia de troca e correlação de um sistema referencial de elétrons não interagidos e o segundo termo  $U_{XC}^1$  é o potencial de energia de troca e correlação de um sistema real de elétrons completamente interagidos.

O termo  $U_{XC}^0$  é a pura energia de troca do determinante de Slater de Kohn-Sham, desprovido de qualquer correlação dinâmica. Então, é possível avaliar  $U_{XC}^0$  exatamente.

No outro extremo,  $\lambda=1$ , Becke (Becke, 1993b) propõe que o termo  $U_{XC}^1$  seja estimado por uma aproximação de densidade spin local:

$$U_{XC}^1 \cong U_{XC}^{LSDA} = \int u_{XC} [\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] d^3r \quad (33)$$

Os orbitais Kohn-Sham não são associados somente ao potencial de um-elétron que inclui todos os efeitos não-clássicos, eles são também consistentes com a exata densidade do estado fundamental. Na verdade, os orbitais HF estão, de certa forma, muito mais afastados do sistema real, pois eles não refletem os efeitos de correlação e nem a densidade exata. Não se deve confundir o determinante de Slater gerado a partir dos orbitais KS com a função de onda multi-eletrônica verdadeira. A função de onda exata do sistema-alvo não está disponível na teoria do funcional da densidade. Similarmente, os autovalores de energia  $\epsilon_i$  conectados aos orbitais KS **não tem significado físico** (Kohn, Becke *et al.*, 1996; Koch e Holthausen, 2001).

As técnicas de funcional de densidade podem ser usadas para explorar o estado de mais baixa energia de cada representação irredutível, espacial ou de spin, pois elas representam, de alguma forma, o estado fundamental daquela particular simetria, como mostrado por Gunnarsson e Lundqvist (Gunnarsson, Jonson *et al.*, 1976; Gunnarsson e Lundqvist, 1976; Gunnarsson, Jonson *et al.*, 1979). Por exemplo, é possível computar a separação energética entre o estado fundamental tripleto  $X^3B_1$  e o estado singleto de mais baixa energia  $a^1A_1$  do  $CH_2$  a partir da teoria do funcional de densidade. Mesmo em casos em que o sistema alvo é um estado excitado, a solução pragmática é aplicar o esquema do estado fundamental regular, contanto que o estado excitado possa ser escrito como um simples determinante. Contudo, muitos estados excitados, não caem nesta categoria.

## 2. OBJETIVO GERAL

Aplicar a teoria de átomos em moléculas em sistemas moleculares, otimizados pela teoria do funcional da densidade, e estudar suas naturezas eletrônicas, dentro dos seguintes casos: (1) aromaticidade convencional; (2) aromaticidade tridimensional; (3) íons carbônio e seus análogos de silício; (4) dicátion ciclobutadieno e seus derivados; (5) íons carbênio; (6) dicátion espiropentadieno; e (7) reação de abstração de hidrogênio por cetonas alifáticas tripleto.

### 3. CAPÍTULO 1 – AROMATICIDADE CONVENCIONAL

#### 3.1 Introdução

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, A. , 1865; Kekulé, A., 1865; Kekulé, 1866). Outras teorias daquela época foram a hipótese cêntrica de Claus (Claus, 1867; Claus, 1882; Claus, 1887), as reformulações do benzeno cêntrico por Bayer (Bayer, 1886) e a hipótese de Dewar (Dewar, 1867).

No início do século XX, o estudo da teoria quântica deu origem a uma nova hipótese para o benzeno. A partir do estudo de orbitais moleculares do benzeno e outros sistemas cíclicos insaturados, Hückel chegou a sua famosa regra para aromaticidade (Hückel, 1932); (Hückel, 1931). Dois anos depois, o estudo da ligação de valência de Pauling e Wheland (Pauling e Wheland, 1933), seguindo as premissas do método de Slater e Hückel, deu o mesmo resultado. O tratamento mais simples de Pauling e Wheland foi baseado na ressonância entre as estruturas canônicas de Kekulé e Dewar e se tornou conhecido como hipótese do híbrido de ressonância. O termo ressonância foi co-inventado por Ingold, que o chamou de tautomerismo intranuclear ou mesomerismo (Ingold, 1933).

Apesar dos resultados similares para o benzeno, as teorias de Hückel e Pauling deram resultados completamente diferentes para o ciclobutadieno (Lennard-Jones e Turkevich, 1937; Wheland, 1955). O estudo de orbitais moleculares de Hückel previa a estabilidade do benzeno e outros compostos aromáticos e estabilidade zero para o ciclobutadieno. A este último foi atribuído o caráter anti-aromático (Dewar, 1975).

Foi estabelecido que espécies aromáticas tivessem elétrons  $\pi$  em ligações deslocalizadas, geometria uniforme e estabilidade especial com respeito a um referencial de

cadeia aberta. Por outro lado, sistemas anti-aromáticos têm elétrons  $\pi$  em ligações localizadas e geometrias não-uniformes em ligações simples e duplas (Krygowski e Cyranski, 2001). Muitos critérios para avaliar a aromaticidade foram criados até então: critério energético (Pauling e Sherman, 1933; Dewar e Schmeising, 1959; Wiberg, 2001; Schleyer e Puhlhofer, 2002; Van Lenthe, Havenith *et al.*, 2002), geométrico (Kruszewski e Krygowski, 1972; Bird, 1985; Krygowski, Ciesielski *et al.*, 1995) e magnético (Pauling, 1936; Mcweeny, 1958; Dauben, Wilson *et al.*, 1969; Hess, Schaad *et al.*, 1977; Haddon, 1979; Schleyer, Maerker *et al.*, 1996; Steiner e Fowler, 2001). Contudo, Schleyer e Jiao (Schleyer e Jiao, 1996) propuseram que a susceptibilidade magnética é o único critério aplicado a aromaticidade. Schleyer e colaboradores (Wannere, Corminboeuf *et al.*, 2005) também observaram que os deslocamentos químicos do próton em campo baixo não são um critério de aromaticidade confiável e que o fenômeno de aromaticidade pode ser considerado como estatisticamente multidimensional (Cyranski, Krygowski *et al.*, 2002). Muitos critérios magnéticos diferentes apareceram até então baseados no deslocamento magnético ou na corrente de anel (Herges e Geuenich, 2001; Heine, Schleyer *et al.*, 2003; Corminboeuf, Heine *et al.*, 2004; Juselius, Sundholm *et al.*, 2004; Kirchner e Sebastiani, 2004; Merino, Heine *et al.*, 2004; Chen, Wannere *et al.*, 2005; Matito, Duran *et al.*, 2005; Heine, Islas *et al.*, 2007).

Dentro da teoria de orbitais moleculares, o caráter aromático do benzeno é explicado através de orbitais deslocalizados. Contudo, usando a teoria de ligação de valência de spins acoplados (SC), Gerratt e colaboradores (Cooper, Gerratt *et al.*, 1986; , 1991) estabeleceram que todos os seis elétrons  $\pi$  do benzeno são localizados e distorcidos simetricamente em direção aos átomos de carbono vizinhos e possuem a mesma energia e forma. Outras moléculas aromáticas estudadas têm características similares (Cooper, Wright *et al.*, 1989b; 1989a; Sironi, Cooper *et al.*, 1989). Dentro da descrição do SC, a estabilidade de sistemas aromáticos é atribuída aos modos de acoplamento dos spins dos elétrons que se assemelham

às estruturas de ressonância de Pauling. Hiberty e colaboradores (Hiberty, Shaik *et al.*, 1985) demonstraram que a deslocalização dos elétrons  $\pi$  no benzeno é energeticamente desfavorável e que estrutura  $\sigma$ , envolvendo as ligações simples, determinam a simetria estrutural do benzeno. Eles (Shaik e Hiberty, 1985; Hiberty, Danovich *et al.*, 1995) estabeleceram que o sistema eletrônico  $\pi$  distorce o benzeno para simetria  $D_{3h}$  enquanto a estrutura  $\sigma$  a mantém em  $D_{6h}$ , embora Havenith e colaboradores (Van Lenthe, Havenith *et al.*, 2002) tenham estabelecido a necessidade de ressonância para obter uma molécula de benzeno completamente simétrica. Havenith (Havenith, 2006) demonstrou que a ressonância entre as estruturas de Kekulé não influencia as propriedades magnéticas e elétricas do benzeno e que as correntes de anel existem na sua simetria  $D_{3h}$  (Havenith, Jenneskens *et al.*, 2003). No escopo moderno da teoria de ligação de valência, Cooper e colaboradores (Hill, Cooper *et al.*, 2006) obtiveram o seguinte grau de aromaticidade:  $C_6H_6 \sim B_6 > N_6 > Al_6 \sim Si_6H_6 > P_6$ .

A teoria de átomos em moléculas também tem sido aplicada para estudar a aromaticidade (Merino, Vela *et al.*, 2005). Bader e colaboradores (Bader, Streitwieser *et al.*, 1996) encontraram uma densidade de deslocalização  $\pi$  em hidrocarbonetos cíclicos insaturados do que aquela em hidrocarbonetos acíclicos. Solá e colaboradores (Poater, Fradera *et al.*, 2003; Poater, Duran *et al.*, 2005) relacionaram o índice de deslocalização à diferentes critérios de aromaticidade. Eles introduziram um novo critério aromático local: o índice de paradeslocalização (PDI). Hernandez-Trujillo e Matta (Matta e Hernandez-Trujillo, 2003) também propuseram um critério geométrico que leva em conta o índice de deslocalização como uma medida de alternância de compartilhamento de elétrons.

### 3.2 Objetivos

Propor um novo critério para aromaticidade, chamado de índice  $D_3BIA$ , baseado na teoria de átomos em moléculas e nos preceitos de aromaticidade de acordo com o SC.

### 3.3 Métodos Computacionais

As geometrias das espécies estudadas foram otimizadas usando técnicas padrões (Fletcher, 1980). As análises vibracionais nas geometrias otimizadas de pontos selecionados na superfície de energia potencial foram realizadas para determinar se as geometrias resultantes eram mínimo verdadeiro ou estados de transição, checando a existência de frequências imaginárias. Os cálculos foram realizados em nível B3LYP/6-311++G\*\* (Lee, Yang *et al.*, 1988; Dunning, 1989; Becke, 1993b; 1993a) usando o pacote Gaussian 03 (Frisch, Trucks *et al.*, 2003). A densidade eletrônica foi obtida, através dos orbitais Kohn-Sham, no nível B3LYP/6-311++G\*\* para cálculos AIM posteriores. A densidade de carga de pontos críticos, a energia atômica e o índice de deslocalização foram calculados por meio do programa AIM2000 (Biegler-König e Schönbohm, 2002).

### 3.4 Racional

O índice de aromaticidade, baseado na densidade, deslocalização e degenerescência,  $D_3BIA$  (Firme, Galembeck *et al.*, 2007), que será mais detalhado a frente, foi inspirado nos estudos da teoria de valência moderna sobre a aromaticidade e particularidades de alguns compostos aromáticos (Garratt, 1986). As similaridades entre AIM e SC podem ser notada nos resultados de AIM do benzeno. O DI entre os átomos de carbono no benzeno é 1,39. Como o DI entre os átomos de carbono no etano é 1,0, pode-se observar que 0,39e do sistema  $\pi$  fica deslocalizado em cada ligação C-C do anel benzênico e que 0,61e de cada elétron  $2p_z$  é localizado em cada átomo de carbono no benzeno. Este resultado é comparável com o do SC onde o elétron  $2p_z$  é localizado e distorcido simetricamente em direção aos átomos de carbono vizinhos (Cooper, Gerratt *et al.*, 1986; , 1991). Além disso, Gerratt e colaboradores (Cooper,

Gerratt *et al.*, 1991) observaram que os efeitos de distorção dos orbitais  $2p_z$  do átomo de carbono não são maiores do que aqueles nas ligações  $\pi$  C-C em sistemas conjugados. A partir de cálculos AIM, os DI's em hexatrieno são 1,74 (para ligação dupla) e 1,14 (para ligação simples). Isto traz outra convergência de resultados entre SC e AIM, pois a última mostra que o índice de deslocalização nas ligações duplas em sistemas acíclicos conjugados é maior do que aquele no benzeno.

Pauling e Wheland estabeleceram que o benzeno fosse representado por uma combinação linear de cinco estruturas canônicas independentes. Esta visão é enfatizada pela teoria SC em que o acoplamento de spins de dois elétrons permite a descrição de diferentes estruturas de ressonância possíveis e gera a estabilidade de sistemas aromáticos.

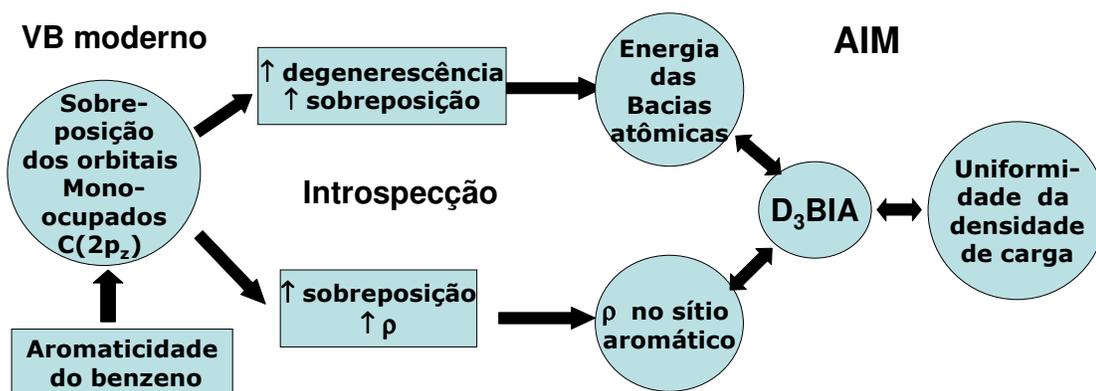
De um ponto de vista quanto-mecânico mais rigoroso (Nascimento e Barbosa, 2003b), o benzeno não tem ressonância. A ressonância só é possível quando a superposição dos híbridos pode recuperar a simetria total do sistema. A ressonância está relacionada aos efeitos de degenerescência ou quase-degenerescência. A degenerescência pode ser devida à existência de grupos de simetria que comutam com o Hamiltoniano (Löwdin, 1967; Mcweeny, 2002). No caso do benzeno, não há interseção de estados de grupos pontuais degenerados. Isto significa que o benzeno (simetria  $D_{6h}$ ) não pode ser relacionado com as estruturas de Kekulé (simetria  $D_{3h}$ ) ou de Dewar (simetria  $D_{2h}$ ). Neste caso, a estabilidade do benzeno é atribuída à sobreposição máxima entre seis estados monoelétrônicos degenerados (Nascimento e Barbosa, 2003a).

Deste modo, a aromaticidade pode ser explicada pela sobreposição de estados monoelétrônicos do sistema  $\pi$  e a degenerescência destes estados mono-elétrônicos. Estes parâmetros VB podem ser associados aos parâmetros topológicos. Então, é possível quantificar a aromaticidade pela teoria de átomos em moléculas inspirado pelas idéias de aromaticidade da teoria de ligação de valência moderna.

O índice  $D_3BIA$  está diretamente associado à idéia de que os orbitais dos elétrons  $\pi$  dos compostos aromáticos são localizados e que a aromaticidade é atribuída à sobreposição entre os orbitais monoelétrônicos do sistema  $\pi$  de elétrons.

O Esquema 1 mostra como o  $D_3BIA$  foi desenvolvido.

Esquema 1



Deste modo, a sobreposição dos orbitais mono-ocupados do sistema  $\pi$  (do VB moderno) pode ser associada à energia das bacias atômicas e à densidade de carga no sítio aromático (do AIM). Além disso, foi descoberto que a uniformidade da densidade de carga desempenha um papel relevante na análise da aromaticidade.

Assim, o índice  $D_3BIA$  é baseado na densidade no anel, na degenerescência e na uniformidade da densidade eletrônica entre os átomos do anel do composto aromático. A densidade eletrônica é associada à densidade de carga no ponto crítico do anel do composto aromático e à curvatura da superfície de densidade eletrônica em direção ao centro do anel do composto aromático. A degenerescência dos estados monoelétrônicos é associada às energias atômicas similares dos átomos constituintes do anel do composto aromático. A teoria AIM calcula as energias atômicas a partir da matriz de densidade eletrônica do sistema molecular (ver apêndice D). A uniformidade da densidade eletrônica entre os átomos do anel do

composto aromático pode ser calculada a partir do índice de deslocalização entre esses mesmos átomos.

A definição do  $D_3BIA$  é:

$$D_3BIA = [RDF].[DIU].\delta \quad (34)$$

onde  $RDF$  é o fator de densidade do anel,  $DIU$  é o grau de uniformidade dos índices de deslocalização e  $\delta$  é o grau de degenerescência.

A fórmula do fator de densidade do anel ( $RDF$ ) é:

$$RDF = (1 + \lambda_2) \cdot \rho_{RCP} \quad (35)$$

onde  $\lambda_2$  é o autovalor médio da matriz Hessiana da densidade eletrônica do ponto crítico da ligação até o ponto crítico do anel e  $\rho_{RCP}$  é a densidade de carga do ponto crítico do anel. O  $\lambda_2$  é a curvatura da superfície da densidade eletrônica, a partir do ponto crítico da ligação, em direção ao centro do anel. Quanto mais negativo for  $\lambda_2$  mais íngreme é a curvatura da superfície da densidade nesta direção.

A fórmula do grau de uniformidade dos índices de deslocalização ( $DIU$ ) é:

$$DIU = 100 - \left( \frac{100\sigma}{\overline{DI}} \right) \quad (36)$$

onde  $\sigma$  é o desvio médio e  $\overline{DI}$  é o  $DI$  médio do anel.

A uniformidade da deslocalização é levada em conta no grau de degenerescência para ajustar este parâmetro porque uma molécula pode ter átomos aproximadamente degenerados, mas com índices de deslocalização completamente diferente (e.g. *p*-xilileno).

A fórmula do grau de degenerescência ( $\delta$ ) é o número de átomos degenerados dividido pelo número de átomos no anel. O  $\delta$  leva em conta os seguintes requisitos:

I) Se todos os átomos do anel são degenerados e todos esses pares atômicos têm o mesmo índice de deslocalização, a molécula tem o máximo grau de degenerescência ( $\delta=1$ );

II) Se os átomos do anel aromático são quase-degenerados (dentro de uma faixa de 0,3 ua.) e têm índices de deslocalização muito próximos (dentro de uma faixa de 0,05), eles podem ser considerados degenerados;

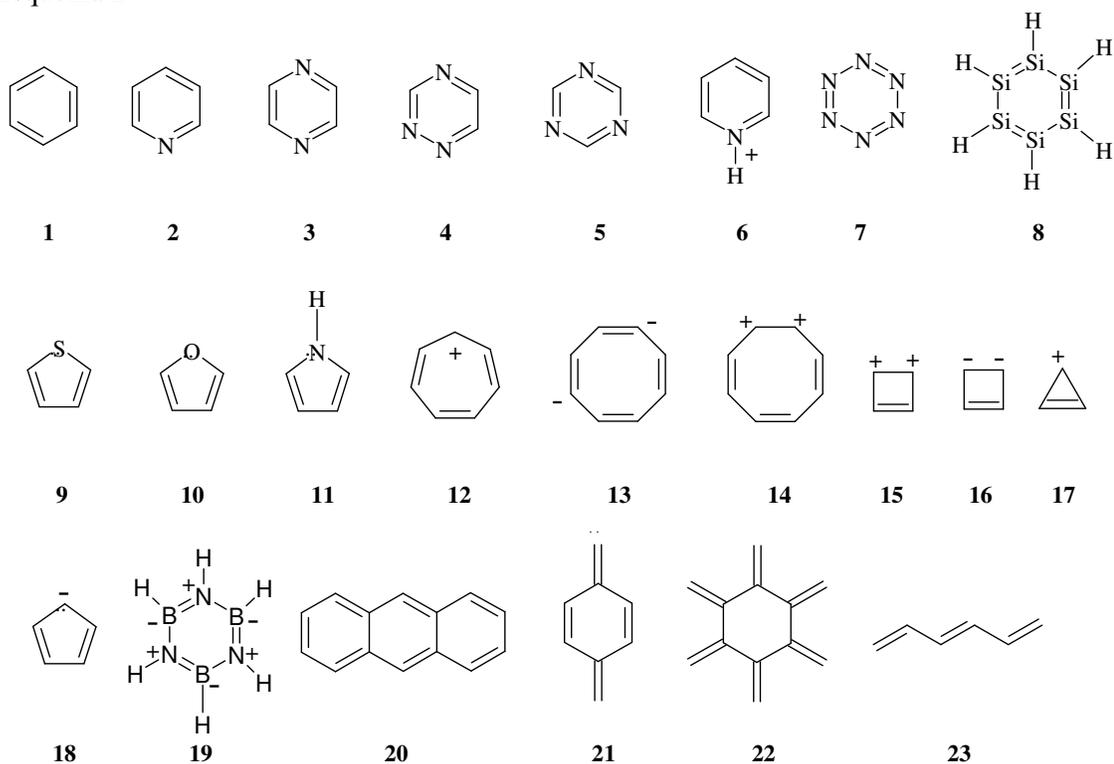
III) Se todos os átomos do anel são quase-degenerados e têm índices de deslocalização completamente diferentes ( $\Delta DI > 0.3$ ), os átomos têm o grau mínimo de degenerescência ( $\delta=0$ ).

Existem alguns índices de deslocalização multi-cêntricos propostos a medir a aromaticidade, por exemplo, o índice de deslocalização de seis centros, SCI (Bultinck, Ponec *et al.*, 2005), e o índice de deslocalização da densidade de buraco de Fermi, FDDH (Matta e Hernandez-Trujillo, 2003). Contudo, é importante enfatizar que estes índices são baseados na teoria de orbitais moleculares, isto é, na deslocalização dos orbitais nas moléculas aromáticas (Bultinck, Rafat *et al.*, 2006). O índice  $D_3BIA$ , entretanto, é baseado nas idéias modernas sobre aromaticidade a partir da teoria moderna de ligação de valência.

### 3.5 Resultados e discussão

Todos os compostos estudados estão mostrados no Esquema 2.

## Esquema 2



Na Tabela 4 são mostrados tanto os valores dos parâmetros AIM individuais quanto os valores de  $D_3BIA$ . A energia e os valores de DI são também mostrados no Esquema 3.

A análise dos valores de  $D_3BIA$  dos compostos **1** a **4** na Tabela 4 mostra que o decréscimo da degenerescência dos estados monoelétrônicos e a aromaticidade do respectivo composto estão relacionados ao número de heteroátomos na molécula aromática. Quanto mais heteroátomos no anel, menores são a degenerescência e a aromaticidade. Os heteroátomos quebram a uniformidade da densidade eletrônica no anel, como pode ser observado na Figura 7. É conhecido da literatura que a aromaticidade do benzeno é diferente daquela dos correspondentes compostos contendo átomos de nitrogênio, e.g., a piridina (Bird, 1992; , 1996; , 1997). Pode-se ver também que o valor de  $D_3BIA$  da 1,3,5-triazina (**5**) é maior do que aquele da 1,2,4-triazina (**4**), pois **5** é mais simétrico do que **4**. Além disso, o cátion piridínio (**6**) tem menor valor de  $D_3BIA$  do que aquele da espécie não protonada **2**.

**Tabela 4:** Densidade de carga nos pontos críticos do anel ( $\rho_{RCP}$ ), autovalor médio da matriz Hessiana de densidade eletrônica do ponto crítico da ligação até o ponto crítico do anel ( $\lambda_2$ ), o fator de densidade do anel (RDF), grau de uniformidade dos índices de deslocalização (DIU), grau de degenerescência ( $\delta$ ) e D<sub>3</sub>BIA.

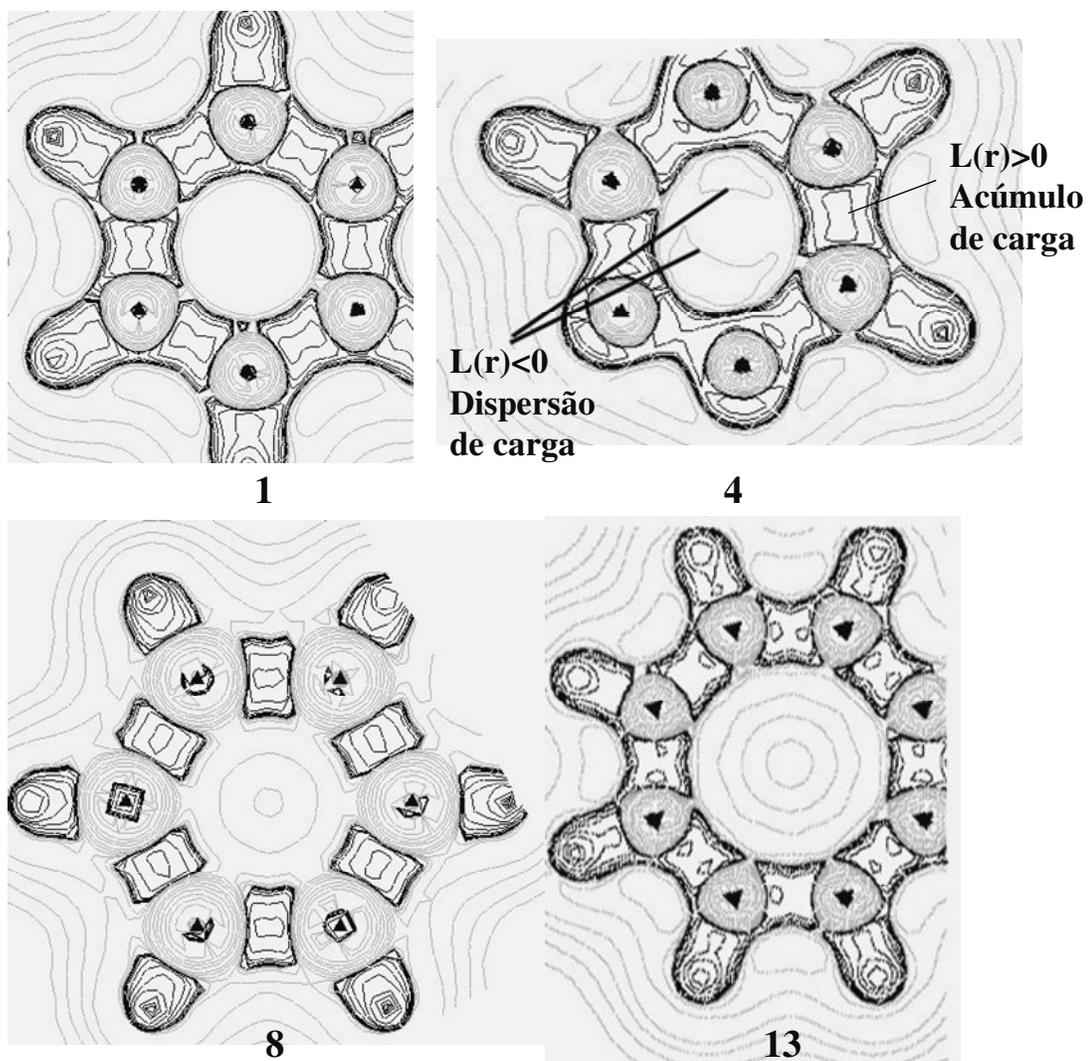
Entrada	$\rho_{RCP} \times 10^3$ (ua.)	$\lambda_2$	RDF $\times 10^3$ (ua. <sup>2</sup> )	DIU	$\delta$	D <sub>3</sub> BIA $\times 10^3$
<b>1</b>	21,5	-0,54	9,9	1,000	1,00	9,9
<b>2</b>	23,5	-0,57	10,1	0,980	0,83	8,2
<b>3</b>	26,1	-0,62	9,9	0,996	0,67	6,6
<b>4</b>	26,9	-0,69	8,3	0,936	0,33	2,6
<b>5</b>	29,0	-0,69	9,0	1,000	0,50	4,5
<b>6</b>	22,0	-0,57	9,5	0,913	0,50	4,3
<b>7</b>	25,0	-0,92	2,0	1,000	1,00	2,0
<b>8</b>	3,7	-0,07	3,4	1,000	1,00	3,4
<b>9</b>	39,0	-0,42	22,6	0,887	0,40	8,0
<b>10</b>	53,0	-0,49	27,0	0,776	0,40	8,4
<b>11</b>	51,0	-0,50	25,5	0,860	0,40	8,8
<b>12</b>	9,2	-0,57	4,0	1,000	1,00	4,0
<b>13</b>	3,8	-0,48	2,0	1,000	1,00	2,0
<b>16</b>	98,5	-0,44	55,2	0,747	0,50	20,6
<b>17</b>	62,0 <sup>b</sup>	-0,47	32,9	1,000	1,00	32,9 <sup>c</sup>
<b>18</b>	48,2	-0,48	25,1	1,000	1,00	25,1
<b>19</b>	19,7	-0,44	11,0	1,000	0,50	5,5
<b>20<sup>a</sup></b>	20,0	-0,52	9,6	0,938	0,67	6,0

a. Dados a partir do anel central

b. As densidades do ponto crítico do anel no ciclopropano e no cátion ciclopropenila são 0,195 ua. e 0,257 ua., respectivamente, e a diferença entre eles representa a densidade eletrônica no ponto crítico do anel a partir dos elétrons  $\pi$  sem a influência dos elétrons  $\rho$ . Contudo, ainda resta uma influência parcial dos elétrons  $\rho$  na densidade do ponto crítico do anel, pois o comprimento da ligação C-C no cátion ciclopropenila é menor do que aquela no ciclopropano.

c. Valor impreciso do D<sub>3</sub>BIA, pois existe a influência dos elétrons  $\rho$  que não pode ser excluída.

A partir da análise dos valores de  $D_3BIA$  da Tabela 4 dos compostos **1**, **12** e **13** pode-se notar que o tamanho do anel e a aromaticidade são inversamente relacionados, mantendo-se os outros parâmetros constantes. Além disso, o composto **8** tem menor  $D_3BIA$  do que aquele do composto **1**, onde o comprimento da ligação C-C (1,394 Å) em **1** é menor do que o comprimento da ligação Si-Si (2,219 Å) em **8**. Contudo,  $Si_6H_6$  não é um mínimo na superfície de energia potencial. Esta relação inversa é provavelmente devida ao decréscimo da densidade no anel que desfavorece a sobreposição dos estados monoeletrônicos (Nascimento e Barbosa, 2003a). Na Figura 8, é possível ver como interação eletrônica dentro do anel é mais forte no benzeno do que nos compostos **8** e **13**, pois há somente uma linha Laplaciana ( $L(r) < 0$ ) dentro do anel benzênico, diferente daqueles dos compostos **8** e **13**. Isto significa que a interação eletrônica dentro do anel é maior no benzeno do que nos compostos **8** e **13**. Com relação a 1,3,4-triazina (**4**), pode-se ver que as linhas  $L(r) < 0$  dentro do anel não são concêntricas. Isto demonstra como os heteroátomos quebram a uniformidade da interação eletrônica.

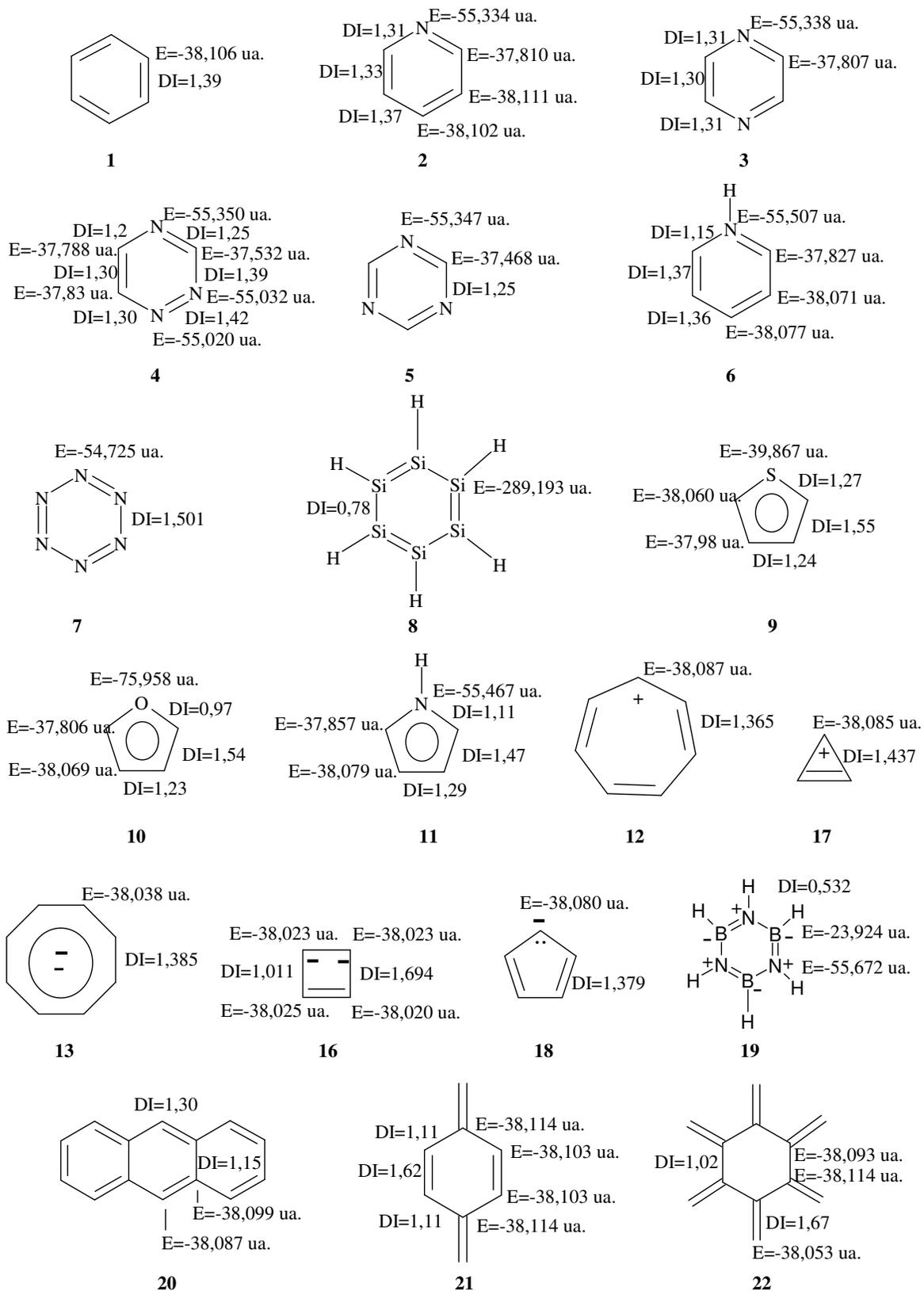


**Figura 8:** Mapas de contorno da distribuição da negativa da Laplaciana da densidade eletrônica para os compostos **1**, **4**, **8** e **13** no plano do anel. As curvas cinzas representam a dispersão de carga e as curvas pretas representam a concentração de carga.

A diferença entre os valores de  $D_3BIA$  do tiofeno (**9**), furano (**10**) e pirrol (**11**) não é tão grande (Tabela 4). No caso do anel central do antraceno (**20**), sua menor aromaticidade em relação ao benzeno é suportada pelos respectivos valores de  $D_3BIA$ .

No Esquema 3 são mostradas as energias das bacias atômicas e os índices de deslocalização dos compostos **1-13** e **16-22**.

Esquema 3



De todas as espécies aromáticas iônicas, o diânion ciclobutadieno (**16**) é o único com índices de deslocalização, entre os pares C-C, não uniformes e sem degenerescência entre todos os átomos de carbono (Esquema 3). Pode-se ver, no Esquema 3, que os índices de deslocalização envolvendo os átomos de carbono e nitrogênio são muito similares na piridina e na pirazina, e que são completamente diferentes daqueles da 1,3,4-triazina. Além disso, os átomos de carbono no anel do *p*-xileno (**21**) são quase-degenerados, mas eles têm diferentes índices de deslocalização. Isto mostra a importância da uniformidade dos índices de deslocalização, entre os átomos pertencentes ao anel aromático, na aromaticidade. O hexaradialeno (**22**), por sua vez, não apresenta estrutura plana.

Foram feitos cálculos de otimização das espécies dicatiônicas **14** e **15**, mas eles não geraram nenhuma estrutura plana, como é suportado experimentalmente (Garratt, 1986). Foi feito cálculo de otimização do dicátion ciclobutadienila (**15**) a partir de CCSD/6-311++G\*\* e também foi obtida uma estrutura não-plana. Por outro lado, os seus parentes diânions, o diânion ciclooctetraenila (**13**) e o diânion ciclobutadienila (**16**), respectivamente, têm estruturas planas, como também é suportado na literatura (Evans, Wayda *et al.*, 1978; Evans, Wink *et al.*, 1981; Sekiguchi, Matsuo *et al.*, 2000; Sekiguchi, Matsuo *et al.*, 2002; Simons e Lagowski, 2002).

O alto valor de  $D_3BIA$  de **16** poderia explicar sua estrutura plana, pois a ressonância de seus 6 elétrons  $\pi$  compensa sua interação repulsiva, em que cada átomo de carbono tem uma carga igual a -0,5 ua. O dicátion (**15**), provavelmente, tem uma estrutura não plana porque a ressonância de seus 2 elétrons  $\pi$  não compensa sua interação repulsiva carbono-carbono, em que cada átomo de carbono tem 0,5 ua. de carga positiva. Da mesma forma, a estrutura não plana do dicátion ciclooctatetraenila (**14**) é devida, provavelmente, a sua carga total de 2,0 ua. e sua ineficaz ressonância de 6 elétrons  $\pi$  em um anel de oito membros,

enquanto seu diânion (**13**) tem uma estrutura plana por causa de sua ressonância de 10 elétrons  $\pi$ .

De todas as espécies aromáticas, o ânion ciclopentadienila (**18**) é o mais aromático, pois o valor de  $D_3BIA$  de **17** (Tabela 4) é superestimado porque não é possível eliminar, completamente, a influência dos seus elétrons  $\sigma$  C-C.

A borazina (**19**) tem valor de  $D_3BIA$  maior do que aqueles das triazinas,  $N_6H_6$  e  $Si_6H_6$ , mas menor valor do que aquele de outros compostos aromáticos de seis e cinco membros, como é esperado (Paine e Narula, 1990; Wideman e Sneddon, 1995; Chiavarino, Crestoni *et al.*, 1999).

### 3.6 Conclusões

Nós propusemos um novo índice de aromaticidade chamado  $D_3BIA$  que é baseado na degenerescência dos átomos constituintes do anel aromático, na densidade eletrônica dentro do anel aromático e na uniformidade dos índices de deslocalização dos pares atômicos no anel aromático. O  $D_3BIA$  traz uma nova forma de se pensar aromaticidade.

A aromaticidade diminui à medida que o número de heteroátomos na molécula aromática aumenta, pois diminui a degenerescência das bacias atômicas.

A interação atrativa da ressonância dos 6 elétrons  $\pi$  no diânion ciclobutadienila compensa sua interação repulsiva carbono-carbono, enquanto no seu análogo dicatiônico, a ressonância de 2 elétrons  $\pi$  é insuficiente para contrabalancear sua interação repulsiva carbono-carbono e ele adota uma estrutura não plana. Da mesma forma, a estrutura não plana do dication ciclooctatetraenila é provavelmente devida à sua carga total de 2,0 ua. e sua ressonância ineficaz de 6 elétrons  $\pi$  em um anel de oito membros, enquanto seu análogo diânion tem uma estrutura plana por causa de sua ressonância de 10 elétrons  $\pi$ .

O ânion ciclopentadienila é a mais aromática de todas as espécies aromáticas iônicas estudadas.

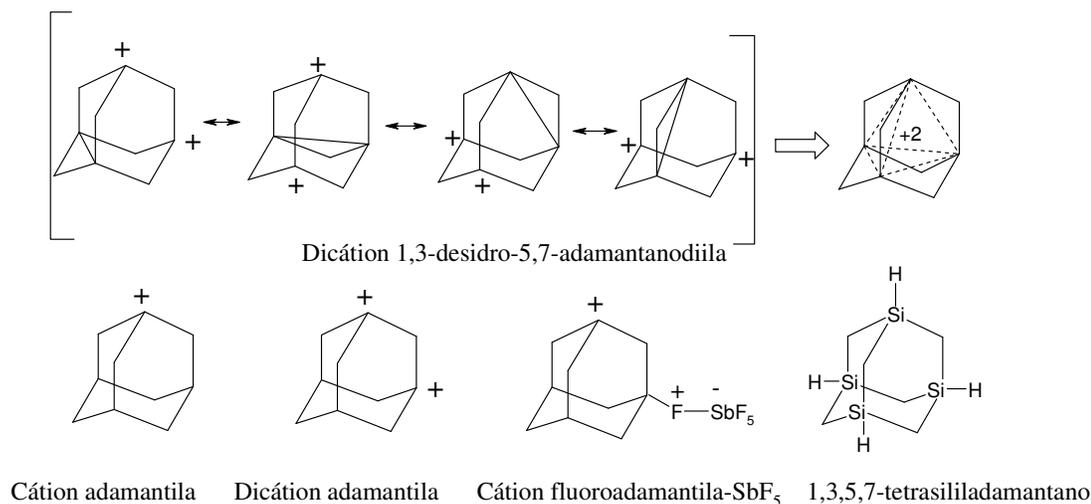
O tamanho do anel do composto aromático e a aromaticidade estão inversamente relacionadas, porque a aumentando o tamanho do anel diminui a densidade eletrônica no sítio aromático.

## 4. CAPÍTULO 2 – AROMATICIDADE TRIDIMENSIONAL

### 4.1 Introdução

Algumas espécies adamantanodiilas são intermediários relativamente estáveis, e.g., dicátion 1,3-desidro-5,7-adamantanodiila (Esquema 4). O cátion adamantila também é uma espécie estável, em meios de baixíssima nucleofilicidade (por exemplo,  $\text{SO}_2\text{ClF}$ ), e pode ser sintetizado a partir do 1-adamantanol e ácido fluorosulfônico/pentafluoreto de antimônio (Schleyer, Watts *et al.*, 1964; Olah, Comisaro *et al.*, 1965). O dicátion adamantanodiila (ou dicátion adamantila) não foi observado como espécie estável até então (Rasul, Olah *et al.*, 2004). A ionização do 1,3-difluoroadamantano em superácidos (Rasul, Olah *et al.*, 2004) gerou apenas o complexo monocatiônico  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{F}-\text{SbF}_5$  (Esquema 4). Tentativas de obter outros dicátions 1,3-adamantanodiilas não obtiveram sucesso (Prakash, Krishnamurthy *et al.*, 1985). Contudo, o dicátion 1,3-desidro-5,7-adamantanodiila é uma espécie estável (Bremer, Schleyer *et al.*, 1987). Este último exhibe deslocamentos químicos dos carbonos cabeça-de-ponte em 6,6 ppm e dos carbonos metilênicos em 35,6 ppm, característico de carbocátions hipercoordenados (Bremer, Schleyer *et al.*, 1987). Apesar do 1,3,5,7-tetrasiladamantano (Esquema 4) ser facilmente obtido a partir do 1,3,5-hexametil-1,3,5-trisilaciclohexano e  $\text{AlBr}_3$  (Prakash, Krishnamurthy *et al.*, 1985), o dicátion 1,3-desidro-5,7-tetrasiladamantanodiila não é observado experimentalmente. Contudo, tem sido proposto que ele apresenta aromaticidade tridimensional ou homoaromaticidade esférica (Okazaki, Galembeck *et al.*, 2002; Chen, Hirsch *et al.*, 2003).

Esquema 4



Uma série de análogos isoeletrônicos do adamantano e seus desidroadamantanos contendo átomos de boro, nitrogênio e fósforo como cabeças-de-ponte foram estudados e a aromaticidade tridimensional passou a ser considerada geral para sistemas de 4-centros-2-elétrons (Fokin, Kiran *et al.*, 2000). Os cálculos dos análogos de boro e diboro isoeletrônicos do dicátion 1,8-desidro-3,6-homoadamantanodiila,  $BC_9H_{12}^+$  e  $B_2C_8H_{12}$ , respectivamente, indicam que ambos têm aromaticidade tridimensional (Olah, Rasul *et al.*, 2000).

Apesar do 1,3-desidroadamantano facilmente sofrer reação de adição (Pincock e Torupka, 1969; Prakash, Bae *et al.*, 2002), ele é estável a baixas temperaturas e em condições inertes. Até então, o cátion 1,3-desidro-5-adamantila não é considerado uma espécie estável, mas é um intermediário na solvólise do 5-bromo-1,3-desidroadamantano (Scott e Pincock, 1973). O estudo da teoria do funcional da densidade mostrou que o cátion 1,3-desidro-5-adamantila tem 20,0 kcal/mol de estabilização devido à interação tris-homoarômática (Olah, Rasul *et al.*, 2000). O análogo 1,3-desidro-5-boroadamantano tem o mesmo tipo de estabilização (Olah, Rasul *et al.*, 2000).

A aromaticidade tridimensional do dicátion 1,3-desidro-5,7-adamantanodiila é explicada em termos da sobreposição dos quatro orbitais p dos carbonos cabeça-de-ponte

(Esquema 4) e seu espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  tem uma simples absorção ( $\delta^{13}\text{C}$  6,6 ppm) para estes carbonos (Olah, Reddy *et al.*, 1999).

## 4.2 Objetivo

Estudo da natureza eletrônica das espécies aromáticas dicátion 1,3-desidro-5,7-adamantanodiila e seus derivados e compará-los com as espécies equivalentes e não-aromáticas. Aplicar o índice  $D_3\text{BIA}$  para os casos de aromaticidade não-convencional.

## 4.3 Métodos computacionais

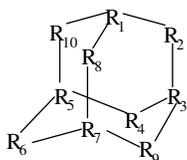
As geometrias das espécies estudadas foram otimizadas usando técnicas padrões (Fletcher, 1980). As análises vibracionais nas geometrias otimizadas de pontos selecionados na superfície de energia potencial foram realizadas para determinar se as geometrias resultantes eram mínimo verdadeiro ou estados de transição, pela verificação da existência de frequências imaginárias. Os cálculos foram realizados em nível B3LYP/6-311++G\*\* (Lee, Yang *et al.*, 1988; Dunning, 1989; Becke, 1993b; 1993a) usando o pacote Gaussian 03 (Frisch, Trucks *et al.*, 2003). A densidade eletrônica foi obtida, através dos orbitais Kohn-Shan, no nível B3LYP/6-311++G\*\* para cálculos AIM posteriores. A densidade de carga de pontos críticos, a energia atômica e o índice de deslocalização foram calculados por meio do programa AIM2000 (Biegler-König e Schönbohm, 2002). O cálculo do NICS (*nucleus independent chemical shift*) foi feito em nível GIAO/B3LYP/6-311++G\*\* no centro geométrico da estrutura em gaiola (Schleyer, Maerker *et al.*, 1996).

## 4.4 Resultados e discussão

As espécies estudadas estão no Esquema 5. A Tabela 5 contém os índices de deslocalização e energia dos átomos cabeças-de-ponte ( $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_5$  e  $R_7$ ) das espécies **1** a **32**, obtidas a partir da teoria AIM.

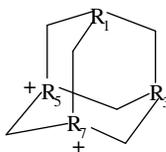
Esquema 5

Adamantano e análogos



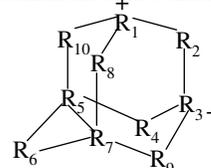
1.  $R_1=R_3=R_5=R_7=CH$
2.  $R_1=R_3=R_5=R_7=Si\ H$
3.  $R_1=R_3=CH$   $R_5=R_7=Si\ H$
4.  $R_1=R_3=N$   $R_5=R_7=CH$
5.  $R_1=R_3=N$   $R_5=R_7=Si\ H$
6.  $R_1=R_3=B$   $R_5=R_7=CH$
7.  $R_2=R_4=R_8=R_9=R_{10}=O$   
 $R_1=R_3=R_5=R_7=CH$   $R_6=CH_2$
8.  $R_2=R_4=R_8=R_9=R_{10}=O$   
 $R_1=R_3=R_5=R_7=Si\ H$   $R_6=CH_2$
9.  $R_2=R_4=R_8=R_9=R_{10}=O$   
 $R_1=R_3=CH$   $R_5=R_7=N$   $R_6=Cl$

Dicátion adamantila e análogos



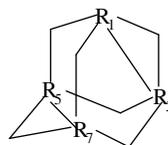
10.  $R_1=R_3=CH$   $R_5=R_7=C$
11.  $R_1=R_3=Si\ H$   $R_5=R_7=Si$
12.  $R_1=R_3=CH$   $R_5=R_7=Si$

Dicátion 1,3-desidro-5,7-adamantanodifila e análogos



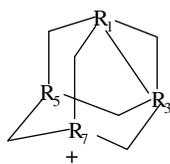
16.  $R_1=R_3=R_5=R_7=C$
17.  $R_1=R_3=R_5=R_7=Si$
18.  $R_1=R_3=C$   $R_5=R_7=Si$
19.  $R_1=R_3=NH$   $R_5=R_7=C$
20.  $R_1=R_3=NH$   $R_5=R_7=Si$
21.  $R_1=N^+$   $R_2=B$   $R_5=R_7=C$
22.  $R_2=R_4=R_8=R_9=R_{10}=O$   
 $R_1=R_3=R_5=R_7=C$   $R_6=CH_2$
23.  $R_2=R_4=R_8=R_9=R_{10}=O$   
 $R_1=R_3=R_5=R_7=Si$   $R_6=CH_2$
24.  $R_2=R_4=R_8=R_9=R_{10}=O$   
 $R_1=R_3=NH$   $R_5=R_7=C$   $R_6=Cl$

Bisdesidroadamantano e análogos



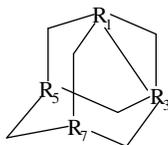
13.  $R_1=R_3=R_5=R_7=C$
14.  $R_1=R_2=R_3=R_7=Si$
15.  $R_1=R_5=N^+$   $R_3=R_7=B$

Cátion 1,3-desidro-5-adamantanodifila e análogos

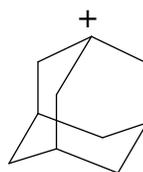


25.  $R_1=R_3=R_7=C$   $R_5=CH$
26.  $R_1=R_3=R_7=Si$   $R_5=Si\ H$
27.  $R_1=R_3=C$   $R_7=Si$   $R_5=Si\ H$

1,3-Desidro-5,7-adamantano e análogos

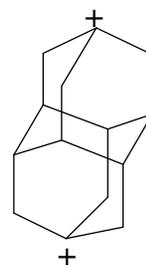


28.  $R_1=R_3=C$   $R_5=R_7=CH$
29.  $R_1=R_3=C$   $R_5=R_7=B$
30.  $R_1=R_3=Si$   $R_5=R_7=B$
31.  $R_1=N^+$   $R_3=B$   $R_5=R_7=B$

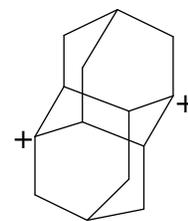


32. Cátion adamantila

Dicátion diamantila



33



34

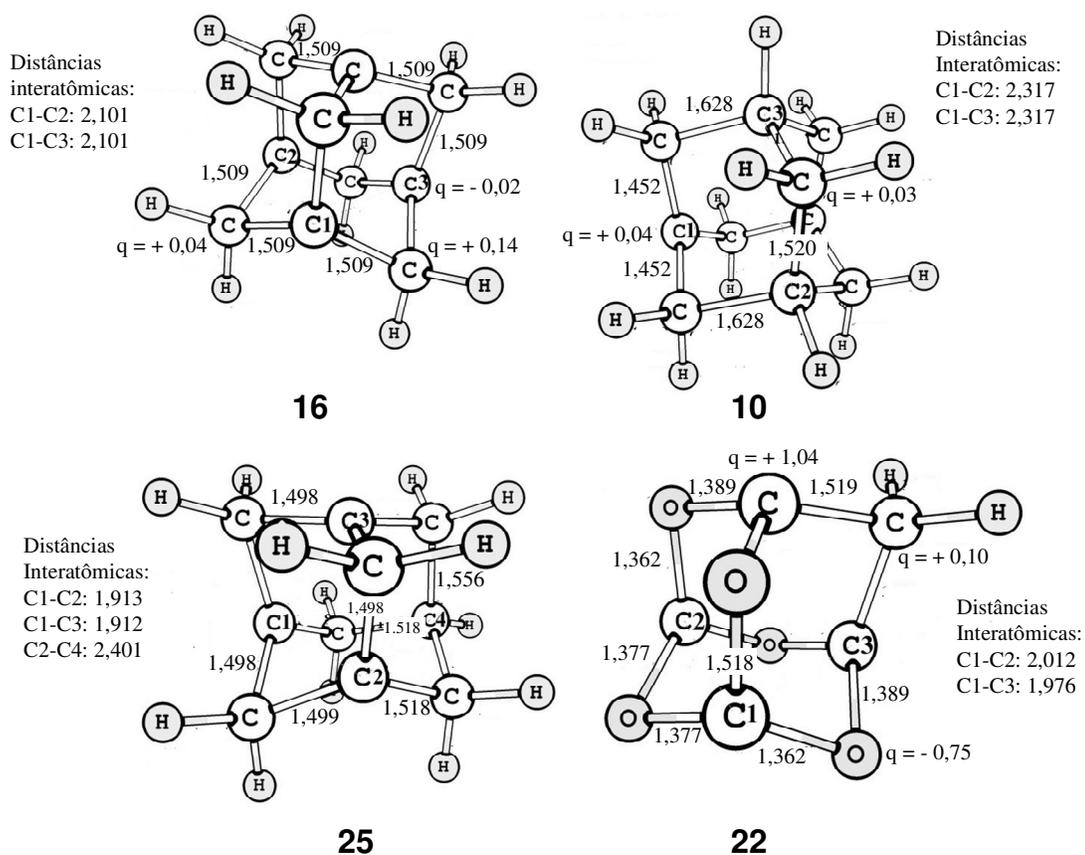
**Tabela 5:** Índice de deslocalização entre átomos cabeça-de-ponte, energia de átomos cabeça-de-ponte das espécies **1** a **32**.

Entrada	Índice de deslocalização						Energia (ua.)			
	R <sub>1</sub> -R <sub>3</sub>	R <sub>1</sub> -R <sub>5</sub>	R <sub>1</sub> -R <sub>7</sub>	R <sub>3</sub> -R <sub>7</sub>	R <sub>3</sub> -R <sub>5</sub>	R <sub>5</sub> -R <sub>7</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>7</sub>
<b>1</b>	0,039	0,039	0,039	0,039	0,039	0,039	-38,06	-38,06	-38,06	-38,06
<b>2</b>	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	-288,81	-288,81	-288,81	-288,81
<b>3</b>	0,038	0,016	0,016	0,016	0,016	0,008	-37,91	-37,91	-289,04	-289,04
<b>4</b>	0,107	0,068	0,068	0,068	0,068	0,041	-55,21	-55,21	-38,07	-38,07
<b>5</b>	0,119	0,034	0,034	0,034	0,034	0,009	-55,06	-55,07	-289,04	-289,04
<b>6</b>	0,026	0,033	0,033	0,033	0,033	0,045	-24,10	-24,10	-38,01	-38,01
<b>7</b>	0,022	0,023	0,023	0,023	0,023	0,045	-37,18	-37,18	-37,50	-37,50
<b>8</b>	0,008	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	-288,55	-288,55	-288,46	-288,44
<b>9</b>	0,049	0,045	0,045	0,045	0,045	0,091	-37,54	-37,55	-54,37	-54,37
<b>10</b>	0,079	0,147	0,147	0,147	0,147	0,143	-38,01	-38,01	-38,13	-38,13
<b>11</b>	0,023	0,023	0,024	0,023	0,023	0,011	-288,89	-288,82	-288,90	-288,82
<b>12</b>	0,056	0,061	0,061	0,061	0,061	0,033	-37,92	-37,92	-289,10	-289,10
<b>13</b>	0,825	0,081	0,082	0,082	0,082	0,829	-38,12	-38,12	-38,12	-38,12
<b>14</b>	0,102	0,070	0,086	0,106	0,146	0,091	-288,99	-289,15	-289,16	-288,99
<b>15</b>	0,073	0,144	0,073	0,031	0,069	0,069	-55,14	-24,11	-55,15	-24,11
<b>16</b>	0,280	0,280	0,280	0,280	0,280	0,280	-38,09	-38,10	-38,09	-38,09
<b>17</b>	0,097	0,096	0,096	0,097	0,097	0,096	-288,97	-288,97	-288,97	-288,97
<b>18</b>	0,153	0,140	0,140	0,140	0,140	0,183	-289,22	-289,22	-38,02	-38,02
<b>19</b>	0,065	0,085	0,085	0,085	0,085	0,836	-38,13	-38,13	-55,21	-55,21
<b>20</b>	0,010	0,019	0,019	0,019	0,019	0,068	-288,99	-288,99	-55,07	-55,07
<b>21</b>	0,147	0,254	0,253	0,107	0,107	0,184	-55,20	-24,12	-38,10	-38,10
<b>22</b>	0,137	0,158	0,158	0,158	0,158	0,248	-37,03	-37,03	-37,41	-37,41
<b>23</b>	0,151	0,119	0,118	0,118	0,119	0,057	-288,55	-288,55	-288,66	-288,66
<b>24</b>	0,046	0,060	0,060	0,060	0,060	0,804	-54,47	-54,47	-37,61	-37,61
<b>25</b>	0,410	0,071	0,410	0,410	0,071	0,071	-38,12	-38,12	-38,04	-38,12
<b>26</b>	0,155	0,019	0,155	0,155	0,019	0,019	-289,03	-289,03	-288,82	-289,03
<b>27</b>	0,217	0,034	0,217	0,217	0,034	0,028	-38,03	-38,03	-289,03	-289,33
<b>28</b>	0,855	0,062	0,062	0,062	0,062	0,036	-38,15	-38,15	-38,04	-38,04
<b>29</b>	0,319	0,113	0,113	0,113	0,113	0,041	-38,12	-38,12	-24,12	-24,12
<b>30</b>	0,228	0,055	0,055	0,055	0,055	0,026	-289,28	-289,28	-24,04	-24,04
<b>31</b>	0,103	0,103	0,103	0,029	0,029	0,029	-55,19	-24,11	-24,11	-24,11
<b>32</b>	0,112	0,112	0,112	0,053	0,053	0,053	-38,16	-38,04	-38,04	-38,04

A análise comparativa entre as espécies aromáticas e não-aromáticas equivalentes permite a compreensão das diferenças eletrônicas entre elas (Firme, Antunes *et al.*, 2007b).

Os átomos cabeça-de-ponte do adamantano **1** e do dicátion 1,3-desidro-5,7-adamantanodiila **16** são degenerados e os índices de deslocalização entre eles são uniformes em ambas moléculas (0,039 em **1** e 0,280 em **16**). Contudo, os índices de deslocalização no **16** são sete vezes maior do que aqueles no **1**. Como consequência, a espécie **16** tem 1,70e entre os átomos enquanto a espécie **1** tem somente 0,23e (Tabela 5).

Os índices de deslocalização entre os átomos cabeça-de-ponte no dicátion adamantila **10** não são uniformes (0.079, 0.147 e 0.143) e seus átomos cabeça-de-ponte não são degenerados (Tabela 5). A degenerescência dos átomos cabeça-de-ponte, uniformidade e magnitude dos seus índices de deslocalização são as características eletrônicas que distinguem as espécies **10** e **16**. Eles podem ser considerados como fatores determinantes para a estabilidade relativa do dicátion 1,3-desidro-5,7-adamantanodiila **16**. Uma similaridade entre as espécies **10** e **16** é que suas cargas positivas são distribuídas entre os átomos de hidrogênio, como se pode ver Figuras 9A e 9B.



**Figura 9:** Comprimento das ligações, distâncias interatômicas (Å) e carga atômica (em unidades atômicas) do dicátion 1,3-desidro-5,7-adamantanodiila **16** (A), dicátion 1,3-adamantila **10** (B), cátion 1,3-desidro-7-adamantila **25** (C) e oxi-espécie **22** (D).

A estabilidade relativa do cátion 1,3-desidro-7-adamantila **25** é experimentalmente conhecida (Olah, Prakash, Shih *et al.*, 1985). É sugerido que a espécie **25** (Figura 9C) tem homoaromaticidade entre os átomos cabeça-de-ponte R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>, e R<sub>7</sub> (Tabela 5), pois eles são quase degenerados. Além disso, os índices de deslocalização entre estes átomos têm alta magnitude e uniformidade.

Quando os átomos de carbono são substituídos por átomos de silício, como em **2**, **11**, **17** e **26**, é notório que seus respectivos índices de deslocalização diminuem significativamente (Tabela 5). Todas as outras características eletrônicas permanecem as mesmas quando são

comparados os derivados de silício com seus análogos de carbono **1**, **10**, **16** e **25**, respectivamente. Átomos de silício cabeça-de-ponte em **17** são quase degenerados e os índices de deslocalização entre eles são quase uniformes. Contudo, a magnitude destes índices de deslocalização é quase três vezes menor do que aqueles de **16**. O mesmo ocorre com **26** em comparação à espécie **25**.

Em **3**, **12**, **18** e **27**, somente dois átomos de carbono cabeça-de-ponte são substituídos por átomos de silício. Esta mudança diminui a degenerescência dos seus átomos cabeça-de-ponte devido à diminuição na simetria de suas respectivas espécies. Em **3** e **18** não há uniformidade dos índices de deslocalização envolvendo os átomos cabeça-de-ponte. A exceção é a espécie **27**. Com relação à magnitude dos índices de deslocalização, **3**, **12**, **18** e **27** tem valores maiores do que aqueles de seus respectivos análogos **2**, **11**, **17** e **26**.

A partir da análise eletrônica do AIM, o bisdesidro-1,3,5,7-adamantano **13** e o 1,3-desidro-5,7-adamantano **28** não têm aromaticidade tridimensional, pois os índices de deslocalização entre seus átomos cabeça-de-ponte não são uniformes. Além disso, eles são menores do que aqueles do **16** (exceto para os DI's entre as ligações C-C). A instabilidade do o bisdesidro-1,3,5,7-adamantano (Fokin, Kiran *et al.*, 2000) é provavelmente devida a seu caráter anti-aromático envolvendo  $4n$  elétrons. O bisdesidro-1,3,5,7-tetrasiladamantano **14**, análogo de **13** com átomos de silício cabeça-de-ponte, não tem ligações Si-Si. Contudo, seus índices de deslocalização não são muito diferentes daqueles da espécie **18** que tem somente dois elétrons entre os átomos cabeça-de-ponte.

Nas oxi-espécies **7**, **8**, **22** e **23** não há degenerescência dos átomos cabeça-de-ponte e não há uniformidade dos índices de deslocalização entre eles. Comparando as oxi-espécies (**7** e **22**), com átomos de carbono cabeça-de-ponte, com seus análogos **1** e **16**, pode-se ver que a magnitude dos DI's diminui significativamente em **7** e **22** devido à maior eletronegatividade do átomo de oxigênio. Contudo, isto não acontece com as oxi-espécies com átomos de silício

cabeça-de-ponte (**8** e **23**) quando comparado com seus análogos **2** e **17** (Tabela 5). O efeito dos átomos de oxigênio em **22** pode ser visto na Figura 9D, onde seus átomos de carbono cabeça-de-ponte têm carga positiva. Enquanto em **16**, os átomos de carbono cabeça-de-ponte correspondentes são negativamente carregados. Da mesma forma, é esperado que **22** e **23** tenham menor aromaticidade com respeito aos seus respectivos análogos **16** e **17**.

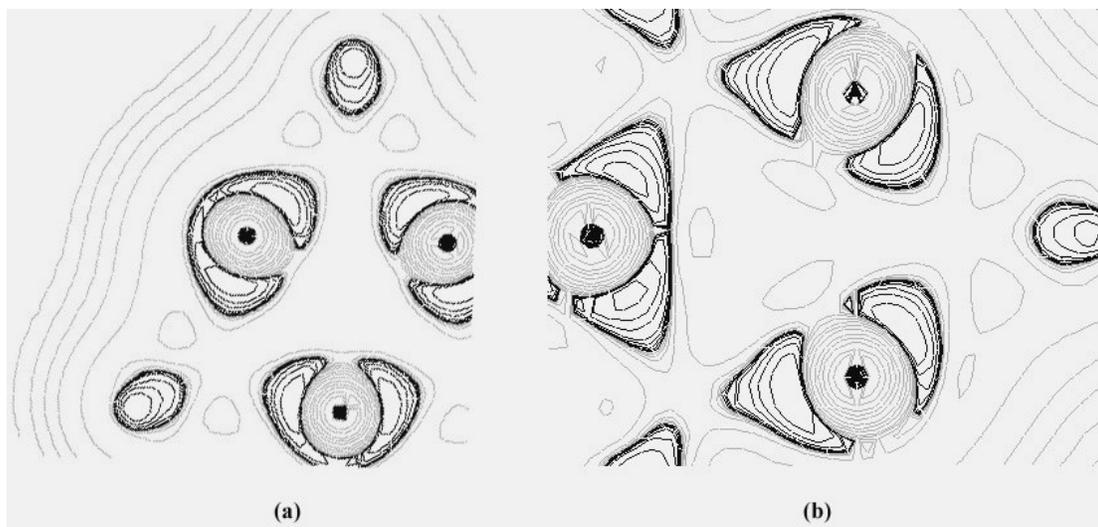
Os diazo-análogos dicatiônicos **19** e **20** têm valores de índices de deslocalização, entre os átomos cabeça-de-ponte, muito pequenos em comparação àqueles de **16** e **17**, respectivamente. As espécies **19** e **20**, provavelmente, não têm aromaticidade tridimensional, pois os seus índices de deslocalização entre os átomos cabeça-de-ponte são equivalentes àqueles dos análogos neutros **4** e **5**, respectivamente (Tabela 5). Contudo, em **19**, existe uma ligação entre os átomos de carbono cabeça-de-ponte, enquanto em **20** não existe ligação similar entre os átomos de silício cabeça-de-ponte. O derivado diazo-óxi **24** tem os menores índices de deslocalização dentre os oxi-análogos aromáticos dicatiônicos (**22**, **23** e **24**) e ele é, provavelmente, o menos aromático.

A espécie dicatiônica **21**, contendo um átomo de boro, um átomo de nitrogênio e dois átomos de carbono como átomos cabeça-de-ponte tem índices de deslocalização, entre os átomos cabeça-de-ponte, maiores do que aqueles de **19** e **20**. Então, **21** é, provavelmente, mais aromático do que **19** e **20**, como é confirmado pelo seu NICS na Tabela 6.

Na espécie **14** ambas ligações  $\sigma$  entre os átomos de silício são quebradas depois sua otimização. Além disso, os índices de deslocalização entre  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_5$  e  $R_7$  não são uniformes. Na espécie **19**, os dois átomos de carbono  $sp^2$  fazem um ligação depois da otimização geométrica, como pode ser visto no índice de deslocalização entre eles ( $DI=0,836$ , na Tabela 5). Todos os outros índices de deslocalização entre  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_5$  e  $R_7$  são apenas um pouco maiores do que aqueles do **4**, que concorda com o pequeno valor de NICS de **19** (Tabela 6). Porém, nenhuma ligação é feita entre os átomos de silício em **20**.

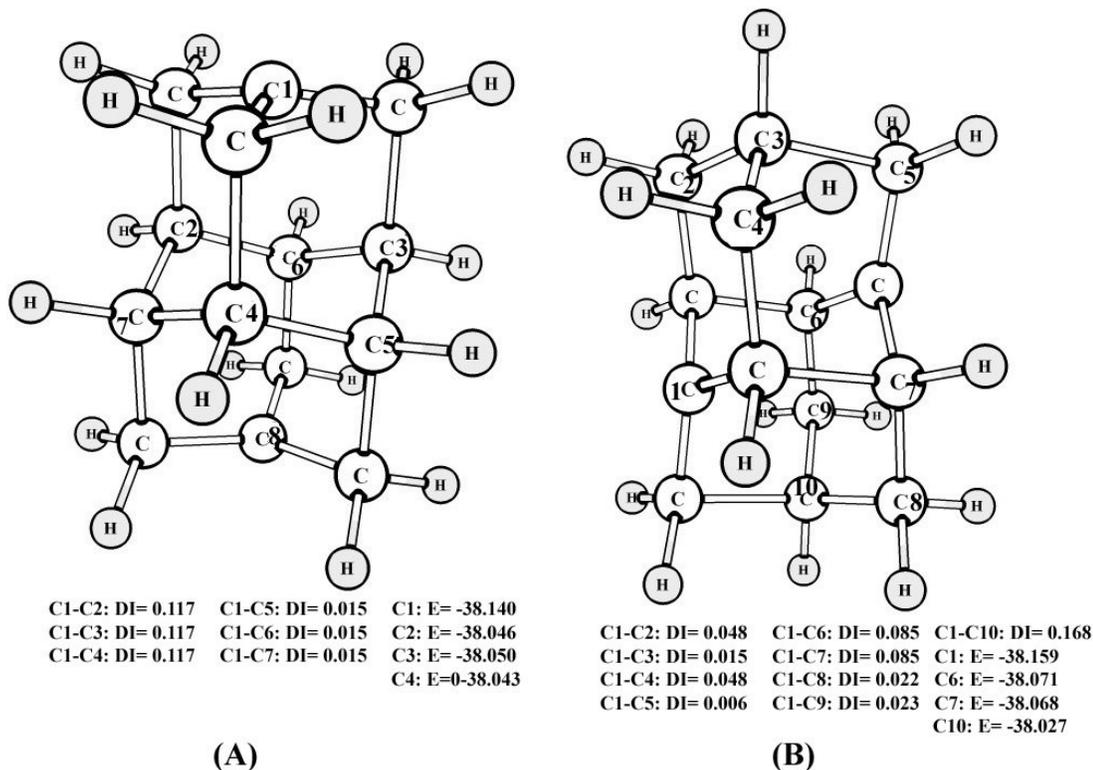
No composto neutro **29**, os átomos eletropositivos de boro atraem os elétrons dos átomos de carbono cabeça-de-ponte e geram índices de deslocalização razoáveis entre os átomos de carbono cabeça-de-ponte e os átomos de boro. Comparando com o composto **6**, onde os DI's entre os átomos de carbono cabeça-de-ponte e os átomos de boro são somente 0,033, é possível ver quanto eficazmente os átomos de boro distribuem os elétrons dos átomos de carbono cabeça-de-ponte em **29** (Tabela 5). Isto pode ser verificado comparando as distâncias atômicas C-C entre **28** (1.562Å) e **29** (2.110Å). A espécie **29** tem uma distância C-C muito maior, o que representa uma deslocalização dos elétrons  $\sigma$  desta ligação C-C. Então, **29** pode ser considerado como uma espécie aromática tridimensional, como suportado pelo seu NICS (38,80 ppm). Embora menos eficazmente, os átomos de boro também provocam a distribuição dos elétrons dos átomos de silício em **30**.

As curvas da negativa das Laplacianas no plano que passa através de três átomos cabeça-de-ponte das espécies **10** e **16** são mostradas na Figura 10. É possível ver que a região de distribuição da negativa da Laplaciana no dicátion 1,3-desidro-5,7-adamantanodiila (**16**), onde  $L(r) < 0$ , engloba os três átomos de carbono cabeça-de-ponte. Isto representa uma distribuição uniforme da densidade de carga sobre todos estes átomos e indica uma interação entre eles. No caso do dicátion 1,3-adamantila (**10**), não existe uma região de distribuição da negativa da Laplaciana, onde  $L(r) < 0$ , englobando os três átomos de carbono cabeça-de-ponte e isto indica ausência de significativa interação entre eles.



**Figura 10:** Mapas de contorno da distribuição da negativa da Laplaciana da densidade eletrônica para dicátion 1,3-desidro-5-7-adamantanodiila (a) e dicátion 1,3-adamantila (b) no plano que contém três átomos de carbono cabeça-de-ponte. As curvas cinzas representam a dispersão de carga e as curvas pretas representam a concentração de carga.

O estudo AIM dos dicátions diamantila **33** e **34** mostra uma natureza eletrônica diferente entre eles (Figura 11). O primeiro foi preparado e caracterizado, mas o último ainda não foi obtido experimentalmente (Olah, Prakash, Shih *et al.*, 1985). No dicátion 4,9-diamantila **33** existem três índices de deslocalização consideráveis ( $DI= 0,117$ ) ligando cada átomo de carbono positivamente carregado (C1 e C8) e seus correspondentes átomos de carbono cabeça-de-ponte (C2 a C7). No dicátion 1,6-diamantila **34**, existe apenas um índice de deslocalização considerável ( $DI=0.168$ ) e dois índices de deslocalização imediatamente inferiores ( $DI=0.085$ ). Para o **33**, os índices de deslocalização são uniformes e para **34** os índices de deslocalização não são uniformes.



**Figura 11:** Índices de deslocalização entre os átomos de carbono carregados positivamente e os átomos de carbono não-vicinais e as energias atômicas (ua.) nas espécies **33** (A) e **34** (B).

Na Tabela 6, pode-se ver os valores de  $D_3BIA$  e NICS para todas as espécies (**1** a **32**). O NICS foi calculado no centro da gaiola adamantila (Bremer, Schleyer *et al.*, 1987). Como nenhuma das espécies estudadas têm orbitais  $\pi$ , o uso do NICS dissecado, como CMO-NICS, é desnecessário (Heine, Schleyer *et al.*, 2003; Corminboeuf, Heine *et al.*, 2004). Como as espécies **33** e **34** são estruturalmente diferentes das outras espécies, o  $D_3BIA$  não foi calculado para eles.

**Tabela 6:** Densidade do ponto crítico (3,+3) [ $\rho$  (3,+3)], Índice de deslocalização médio ( $\overline{DI}$ ), grau de uniformidade do índice de deslocalização (DIU) entre os átomos cabeça-de-ponte, grau de degenerescência ( $\delta$ ), D<sub>3</sub>BIA, NICS e variação da energia livre da reação de desalogenação ( $\Delta G_{\text{(desalogenação)}}$ ) das espécies **1** a **32**.

Entry	$\rho$ (3,+3) (ua.)	$\overline{DI}$	DIU	$\delta$	D <sub>3</sub> BIA $\times 10^2$	NICS	$\Delta G_{\text{(desalogenação)}}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
<b>1</b>	0,012	0,039	100	1	4,68	-0,38	-
<b>2</b>	0,007	0,007	100	1	0,49	-0,63	-
<b>3</b>	0,009	0,018	64,24	0,5	0,52	-0,90	-
<b>4</b>	0,014	0,070	82,38	0,5	4,04	2,38	-
<b>5</b>	0,010	0,044	43,18	0,5	0,95	1,78	-
<b>6</b>	0,015	0,034	88,99	0,5	2,27	-12,62	-
<b>7</b>	0,018	0,026	76,73	0,5	1,79	3,27	-
<b>8</b>	0,012	0,006	91,23	0,5	0,33	0,24	-
<b>9</b>	0,017	0,053	76,45	0,5	3,44	-	-
<b>10</b>	0,020	0,135	86,17	0,5	11,63	-19,31	384,97
<b>11</b>	0,011	0,021	83,99	0,5	0,97	-6,42	397,59
<b>12</b>	0,013	0,055	86,49	0,5	3,09	-9,07	419,74
<b>13</b>	0,044	0,330	0,32	1	0,46	1,91	-
<b>14</b>	0,012	0,100	82,19	0,5	4,93	23,53	-
<b>15</b>	0,020	0,076	70,59	0,5	5,36	-12,70	-
<b>16</b>	0,046	0,280	100	1	128,8	-46,47	355,34
<b>17</b>	0,021	0,096	99,48	1	20,05	-36,35	365,37
<b>18</b>	0,024	0,149	91,67	0,5	16,39	-29,08	375,27
<b>19</b>	0,023	0,207	1,39	0,5	0,33	-10,90	-
<b>20</b>	0,009	0,026	45,02	0,5	0,53	-0,87	-
<b>21</b>	0,033	0,175	68,63	0,5	19,82	-37,52	364,20
<b>22</b>	0,053	0,169	84,56	0,5	37,87	-36,81	513,71
<b>23</b>	0,015	0,114	83,38	0,75	10,69	-19,55	491,86
<b>24</b>	0,030	0,182	14,19	0,5	3,87	-6,31	-
<b>25</b>	0,031	0,240	29,52	0,75	16,47	-29,76	110,83
<b>26</b>	0,014	0,087	21,84	0,75	1,99	-15,93	127,35
<b>27</b>	0,018	0,124	25,70	0,5	2,87	-22,30	131,17
<b>28</b>	0,023	0,190	16,79	0,5	3,67	-9,90	-
<b>29</b>	0,030	0,135	54,76	0,5	11,09	-38,80	-
<b>30</b>	0,021	0,079	37,13	0,5	3,08	-29,32	-
<b>31</b>	0,027	0,066	43,94	0,75	5,87	-27,85	-
<b>32</b>	0,015	0,082	64,24	0,75	5,93	-8,58	-

No caso da aromaticidade tridimensional, o fator de densidade da fórmula do  $D_3BIA$  é derivado da densidade de carga no centro da estrutura em gaiola da magnitude dos índices de deslocalização entre os átomos cabeça-de-ponte ou índice de deslocalização médio ( $\overline{DI}$ ). A uniformidade dos índices de deslocalização entre os átomos cabeça-de-ponte é outra característica eletrônica importante encontrada nas espécies aromáticas tridimensionais (Tabela 5). Então, a fórmula do  $D_3BIA$  para as espécies com aromaticidade tridimensional é:

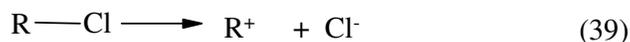
$$D_3BIA = \rho(3,+3) \cdot \overline{DI} \cdot DIU \cdot \delta \quad (37)$$

onde  $\delta$  é o grau de degenerescência dos átomos cabeça-de-ponte. O grau de degenerescência é considerado ser máximo ( $\delta=1$ ) quando a diferença de energia é menor do que 0,009 ua.

A partir do 1,3-desidro-5,7-dicloroadamantano, do 1,3-dicloroadamantano, do 1,3-desidro-5-cloroadamantano e seus análogos, é possível calcular a estabilidade das espécies **10-12**, **16**, **18**, **21-23** e **25-27** por meio das Equações 38 e 39.



R = Adamantila ou seus análogos; 1,3-desidro-adamantila ou seus análogos



R = 1,3-desidro-adamantila ou seus análogos

A partir da Tabela 2, pode-se ver que as espécies **1** a **12** têm as mesmas características eletrônicas: baixa densidade de carga no ponto crítico (3,+3), que é a densidade no centro da estrutura em gaiola, e valores baixos de índice de deslocalização médio entre os átomos cabeça-de-ponte. Uma exceção é o dicátion 1,3-adamantila **10**, por não ter dois elétrons distribuídos entre os átomos de carbono cabeça-de-ponte e ainda ter um valor

considerável de índice de deslocalização médio (0,135) e densidade no ponto crítico (3,+3), 0,020 ua.

Todas as espécies não-aromáticas (**1 a 15** e **28 a 32**) têm baixo  $D_3BIA$ . Contudo, **10** e **29** têm consideráveis  $D_3BIA$ 's (Tabela 6) porque suas densidades de carga no ponto crítico (3,+3) e seus valores de índice de deslocalização médio entre os átomos cabeça-de-ponte não são baixos. Existe uma aparente tendência para interação entre os átomos cabeça-de-ponte. No dicátion 1,3-adamantila **10**, não existem elétrons disponíveis como acontece no seu parente dicátion 1,3-desidro-5,7-adamantanodiila **16**, mas **10** usa a densidade eletrônica sigma para gerar interação entre seus átomos de cabeça-de-ponte. Por outro lado, **29** tem dois elétrons entre os átomos de carbono cabeça-de-ponte, mas não tem carga positiva como a espécie aromática **16**. Contudo, seus átomos cabeça-de-ponte de boro puxam a densidade eletrônica em direção a eles e isto provoca a distribuição considerável de densidade eletrônica entre todos os átomos cabeça-de-ponte (Tabelas 5 e 6). Então, **29** pode ser considerado ter aromaticidade tridimensional.

As espécies **19** e **20** não são consideradas como espécies aromáticas, pois seus valores de  $D_3BIA$  são muito baixos. A espécie **19** tem baixíssimo grau de uniformidade do índice de deslocalização e **20** tem baixa densidade de carga no ponto crítico (3,+3) e baixos valores de índice de deslocalização médio entre os átomos de cabeça-de-ponte (Tabela 6).

Apesar de não ter aromaticidade tridimensional, o cátion 1,3-desidro-7-adamantila **25** tem um alto  $D_3BIA$  (16,47). A espécie **25** tem uma característica homoaromaticidade plana.

As energias livres das reações de desalogenação de **10-12**, **16-18** e **21-23** foram usadas para confirmar a coerência dos valores de  $D_3BIA$  (Tabela 6). Apesar de não existir boa correlação entre eles, é possível verificar que quanto menor a energia livre da reação de desalogenação, maior é o  $D_3BIA$ . O menor valor de  $\Delta G_{(desalogenação)}$  é para o dicátion 1,3-desidro-5,7-adamantila **16**. Os valores de  $\Delta G_{(desalogenação)}$  de **10 a 12** são maiores do que

aqueles de **16**, **17**, **18** e **21**. Todos esses valores de  $\Delta G_{(\text{desalogena\c{c}ao})}$  se correlacionam com  $D_3BIA$ . Por exemplo, **10**, com  $D_3BIA=11,63$ , tem valor de  $\Delta G_{(\text{desalogena\c{c}ao})}$  mais alto ( $384,97 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) do que aqueles das espécies **18** ( $D_3BIA=16,39$ ,  $\Delta G_{(\text{desalogena\c{c}ao})}=375,27 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) e **21** ( $D_3BIA=19,82$ ,  $\Delta G_{(\text{desalogena\c{c}ao})}= 364,20 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Contudo, o valor de  $\Delta G_{(\text{desalogena\c{c}ao})}$  de **22** não se encaixa no grupo analisado, de acordo com seu  $D_3BIA$ . Além disso, é possível observar que os valores de NICS, de certa forma, suportam todas estas tendências descritas acima (Tabela 6).

Dentro das espécies monocati nicas **25** a **27**, parece haver uma considerável rela o entre os valores de  $D_3BIA$  e  $\Delta G_{(\text{desalogena\c{c}ao})}$ , onde o cátion 1,3-desidro-7-adamantila **25** ( $D_3BIA=16,47$ ) tem o menor valor de  $\Delta G_{(\text{desalogena\c{c}ao})}$ .

#### 4.5 Conclusões

A intera o eletrônica entre os átomos cabeça-de-ponte é decisiva na aromaticidade tridimensional, junto com a uniformidade do índice de deslocaliza o envolvendo os átomos cabeça-de-ponte e sua degeneresc ncia. A densidade de carga no centro da gaiola, ponto crítico (3,+3), e os valores de índice de deslocaliza o médio entre os átomos de cabeça-de-ponte s o distintos entre espécies aromáticas e não-aromáticas: as espécies n o-aromáticas t m baixo  $\rho(3,+3)$  e valores de  $\overline{DI}$ , enquanto as espécies aromáticas têm alto  $\rho(3,+3)$  e valores de  $\overline{DI}$ . A degenerescência dos átomos cabeça-de-ponte, a uniformidade e a magnitude de seus índices de deslocaliza o são as características eletrônicas que distinguem os dicátions **10** e **16**. Contudo, o dicátion 1,9-diamantila **10** tem aromaticidade tridimensional como o 1,3-desidro-5,7-diboroadamantano **29**.

## 5. CAPÍTULO 3 –ÍONS CARBÔNIO E SEUS ANÁLOGOS DE SILÍCIO

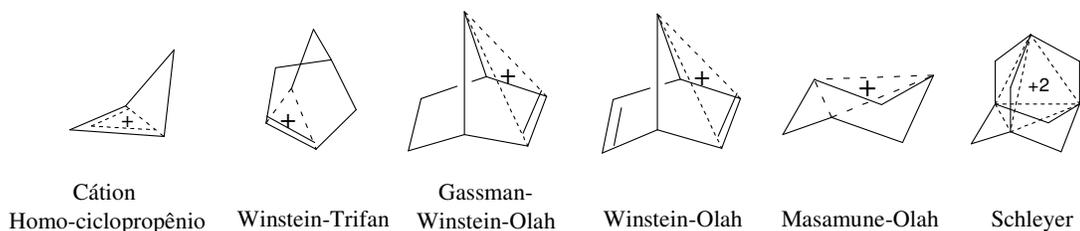
### 5.1 Introdução

A caracterização do primeiro cátion alquila estável (cátion *t*-butila) por Olah e colaboradores (Olah, Baker *et al.*, 1962; Olah, Bastien *et al.*, 1963; Olah, McIntyre *et al.*, 1964; Olah, Demember *et al.*, 1971) representou um marco na Química. Os superácidos desempenham um papel decisivo na química dos carbocátions (Gillespi.Rj, 1968; Olah e Calin, 1968; Gillespi.Rj e Peel, 1973; Olah, Prakash e Sommer, 1985) pois eles possibilitaram o isolamento do carbocátion sem reações laterais indesejáveis (Olah e Prakash, 2004; Prakash, 2006).

Em 1949, Winstein e Trifan (Winstein e Trifan, 1949; Winstein e Trifan, 1952) postularam a assistência da deslocalização de elétrons  $\sigma$  para explicar a grande diferença de velocidade de reação na acetólise dos brosilatos de *exo* e *endo*-2-norbornilas. Por outro lado, Brown (Brown, 1973; Brown e Schleyer, 1977) atribuiu estas diferenças aos efeitos estéricos. Daí em diante, debates calorosos sobre a natureza do cátion norbornila, chamado de controvérsia do íon não-clássico, ocorreram (Brown, 1973; Olah, 1976; Brown e Schleyer, 1977). O termo “íons não-clássicos” foi usado, pela primeira vez, por Roberts e Mazur (Roberts e Mazur, 1951; Mazur, White *et al.*, 1959) em seus pioneiros estudos de solvólise de derivados dos cátions ciclobutila e ciclopropilcarbinila. Evidências experimentais (Olah, Mateescu *et al.*, 1970; Olah, White *et al.*, 1970; Olah, Prakash *et al.*, 1982; Johnson e Clark, 1988) indicaram que o cátion norbornila não era um íon clássico (ou íon carbênio). Então, a natureza não-clássica do cátion norbornila hipercoordenado, caracterizado por elétron  $\sigma$  deslocalizados em uma ligação de três-centros e dois-elétrons, foi provada (Olah, Prakash e Saunders, 1983).

Os estudos cristalográficos de hidretos de boro (Lipscomb, 1977) deram origem ao desenvolvimento de ligações de multicentros (Longuet-Higgins e Bell, 1943; Kuchitsu, 1968). O Esquema 6 mostra alguns íons carbônio (íons não-clássicos) descobertos.

Esquema 6



Winstein (Winstein, 1959; Winstein, Sonnenberg *et al.*, 1959; Williams, 2001) introduziu o termo homoarômico para descrever sistemas que têm aromaticidade contendo uma ou mais ligações saturadas na conjugação cíclica formal. Um derivado do cátion homociclopropênio foi o primeiro a ser proposto como homoarômico (Applequist e Roberts, 1956). Roberts e Applequist observaram a relação “homo” entre o cátion homociclopropênio e o cátion ciclopropenila (Applequist e Roberts, 1956). Então, o cátion 7-norbornenila (Gassman-Winstein-Olah) é um cátion bis-homociclopropenila (Winstein, Shatavsky *et al.*, 1955; Winstein e Stafford, 1957; Laube, 1989) e o cátion 3-biciclo[3.1.0]hexila (Masamune-Olah) é um cátion tris-homociclopropenila (Winstein e Sonnenberg, 1961; Olah, Prakash *et al.*, 1979; Prakash, Arvanaghi *et al.*, 1985). A homoconjugação ocorre quando uma ligação conjugativa direta entre centros adjacentes é interrompida pela inserção de uma unidade saturada (Winstein, 1959; Childs, 1984; Williams, 2001). Então a homoaromaticidade é o abaixamento da energia provocada pela deslocalização cíclica da(s) interação(ões) homoconjugativa(s) de  $(4n+2)$  elétrons, resultando em propriedades aromáticas (Winstein, 1959; Childs, 1984; Williams e Kurtz, 1994; Childs, Cremer *et al.*, 1995; Williams, 2001). Os

íons não-clássicos e alguns compostos neutros (Williams e Kurtz, 1994; Stahl, Schleyer *et al.*, 2002) pertencem a essa classe. Moléculas bis-homoaromáticas (um conjunto de dois fragmentos homoaromáticos no mesmo sistema molecular) foram estudadas e caracterizadas também.

Cremer e colaboradores (Cremer, Kraka *et al.*, 1983) aplicaram a análise da teoria de átomos em moléculas para várias moléculas homoaromáticas. Eles propuseram que sistemas homoaromáticos têm interações homoconjugativas significantes, i.e., índices de interação razoavelmente maiores do que zero. A homoaromaticidade pode ser também caracterizada por valores de NICS altamente negativos (Jiao, Nagelkerke *et al.*, 1997). Jubert e colaboradores (Okulik, Peruchena *et al.*, 2006) também estudaram a ligação 3c-2e pela teoria de átomos em moléculas. O cátion 2-norbornila já foi analisado isoladamente por AIM (Werstiuk e Muchall, 2000).

## 5.2 Objetivos

Entender a natureza eletrônica das ligações três-centros dois-elétrons (3c-2e) dos íons não-clássicos a partir do AIM.

## 5.3 Métodos computacionais

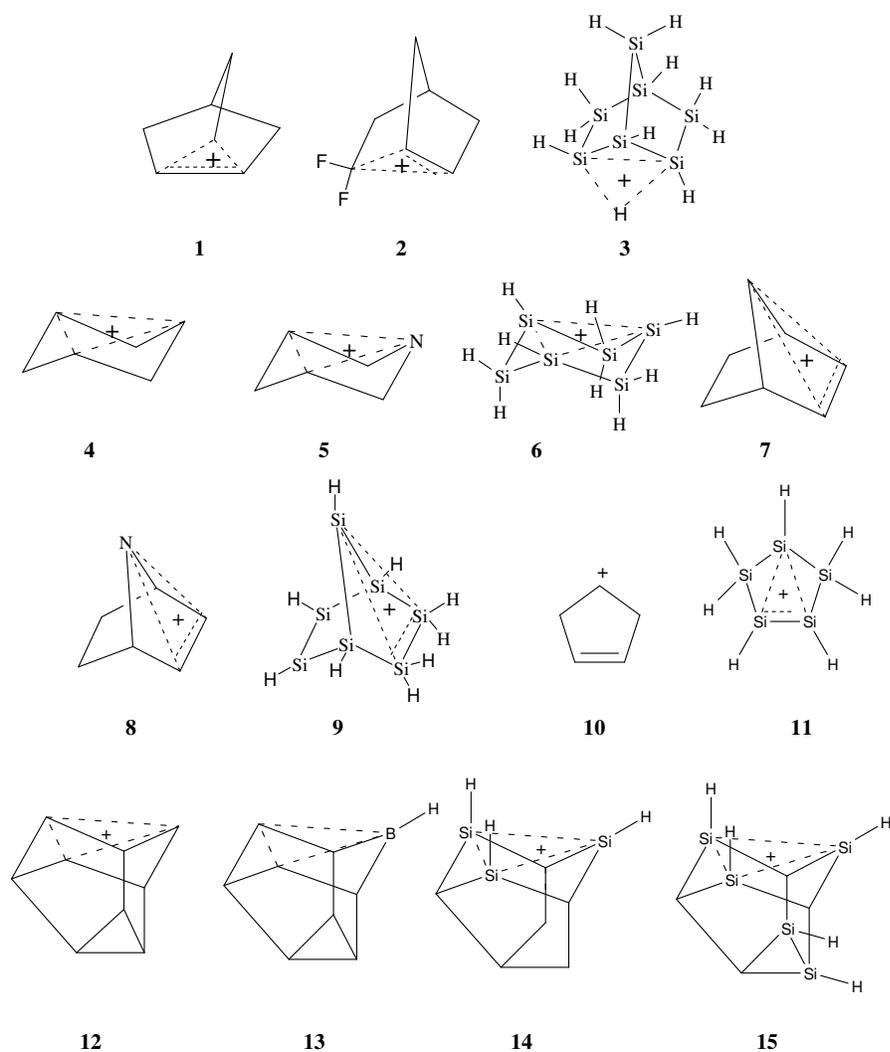
As geometrias das espécies estudadas foram otimizadas usando técnicas padrões (Fletcher, 1980). As análises vibracionais nas geometrias otimizadas de pontos selecionados na superfície de energia potencial foram realizadas para determinar se as geometrias resultantes eram mínimo verdadeiro ou estados de transição, pela verificação da existência de frequências imaginárias. Os cálculos foram realizados em nível B3LYP/6-311++G\*\* (Lee, Yang *et al.*, 1988; Dunning, 1989; Becke, 1993b; 1993a) usando o pacote Gaussian 03 (Frisch, Trucks *et al.*, 2003). A densidade eletrônica foi obtida, através dos orbitais Kohn-

Shan, no nível B3LYP/6-311++G\*\* para cálculos AIM posteriores. A densidade de carga de pontos críticos, a energia atômica e o índice de deslocalização foram calculados por meio do programa AIM2000 (Biegler-König e Schönbohm, 2002). O cálculo do NICS (nucleus independent chemical shift) foi feito em nível GIAO/B3LYP/6-311++G\*\* no centro geométrico do sistema três-centros dois-elétrons (Schleyer, Maerker *et al.*, 1996).

#### 5.4 Resultados e discussão

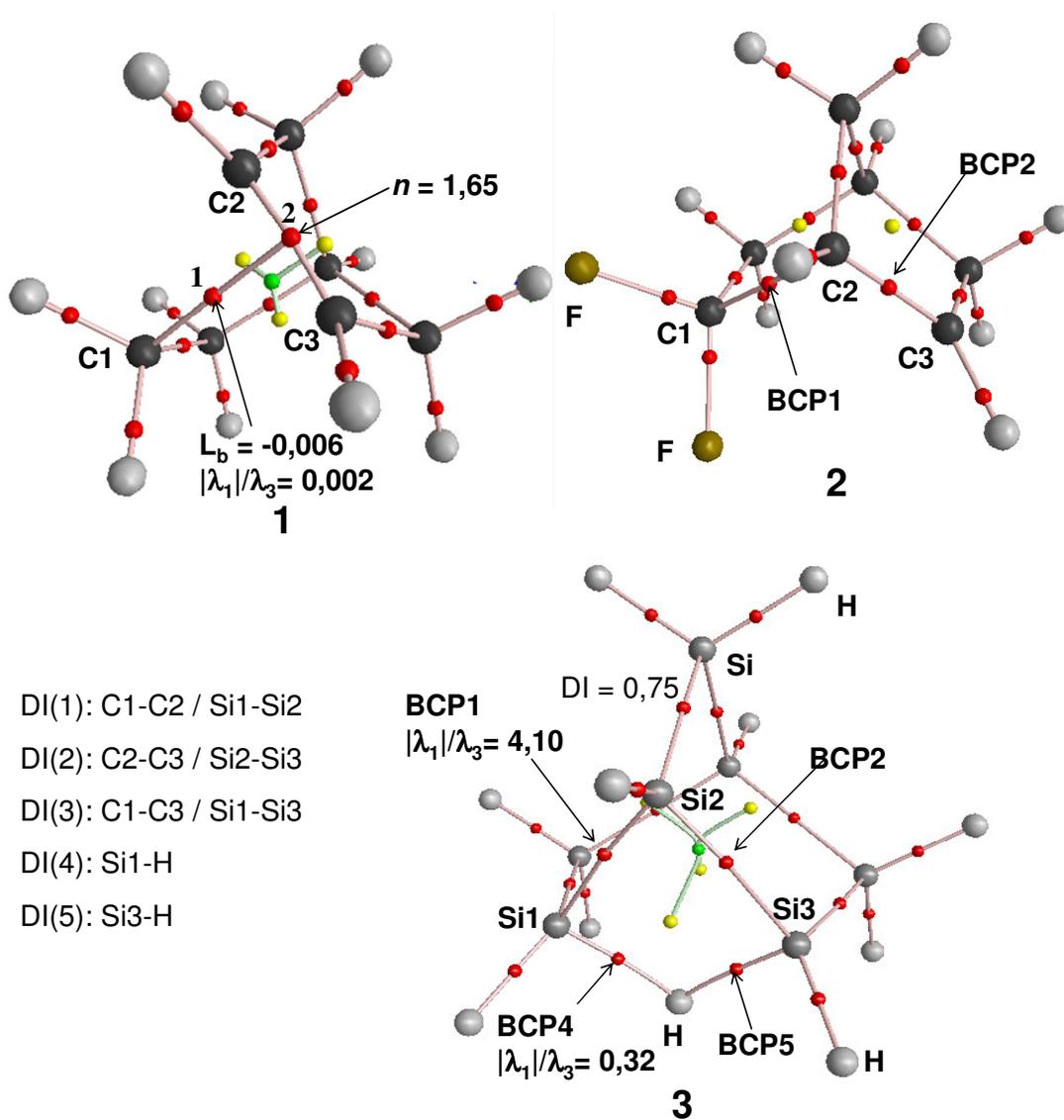
Todos os sistemas estudados estão mostrados no Esquema 7.

Esquema 7



A existência de ligação 3c-2e pode ser verificada pela magnitude dos índices de deslocalização entre os átomos do sistema. O DI de uma ligação simples dos sistemas estudados varia de 0,93 a 1,00. Por outro lado, o DI varia de 0,12 a 0,80 no sistema de ligação 3c-2e. Para  $DI < 0,08$ , não existe interação significativa entre os átomos de carbono. Nos análogos de silício, o DI varia de 0,18 a 0,55 no sistema de ligação 3c-2e.

A Figura 12 mostra os gráficos moleculares dos cátions **1**, **2** e **3**.

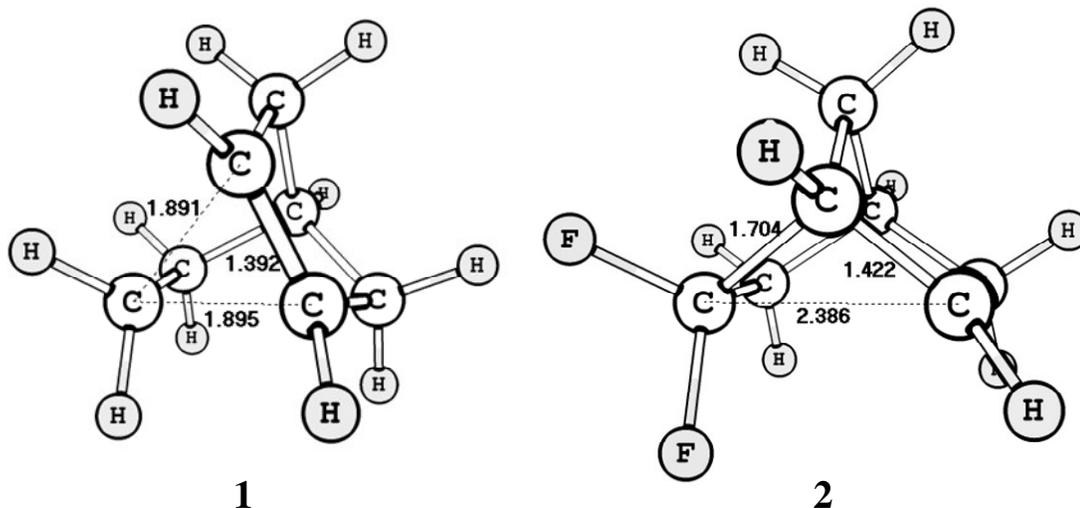


**Figura 12:** Gráficos moleculares dos cátions **1**, **2** e **3** e índices de deslocalização C-C e C-H do cátion **1** e índice de deslocalização Si-Si no cátion **3**.

O cátion 2-norbornila, de simetria  $C_s$ , tem um ponto crítico de ligação (BCP 1) que é unido a um átomo de carbono (C1) e a outro ponto crítico de ligação (BCP 2). O cátion **1** tem um NICS altamente negativo (-50,93 ppm). No cátion **2**, o índice de deslocalização entre  $C_1$  e  $C_3$  (DI 3) é menor do que aquele do cátion **1** (Tabela 7). Provavelmente, os átomos de flúor atraem a carga eletrônica do átomo  $C_1$  da mesma forma como observado para os derivados do cátion 3-biciclo[3.1.0]hexila com átomos retiradores de elétrons ligados aos átomos de carbono homoaromáticos (Szabo, Kraka *et al.*, 1996). Daí, a capacidade de deslocalização  $\sigma$  da ligação simples  $C_1-C_2$  diminui. Além disso, o NICS do sistema 3c-2e no cátion **2** é menos negativo (-32,04 ppm). A partir das Figuras 12 e 13, pode-se ver que os cátions **1** e **2** têm naturezas eletrônicas diferentes, resultante dos diferentes parâmetros geométricos entre eles. Os comprimentos das ligações e as distâncias interatômicas dos correspondentes sistemas 3c-2e são muito diferentes, o que influencia na topologia deles também (Figura 13).

**Tabela 7:** Índices de deslocalização envolvendo o sistema de ligação 3c-2e e a negativa da Laplaciana da densidade de carga ( $L_b$ ) dos pontos críticos 1-5 dos cátions **1-3**.

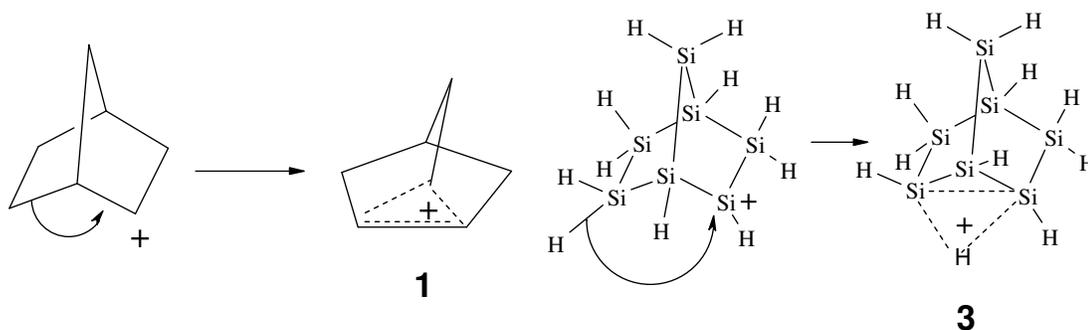
Entrada	Índice de deslocalização					Negativa da Laplaciana da densidade de carga do BCP ( $L_b$ )				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
<b>1</b>	0,50	1,27	0,50	-	-	-0,06	0,220	-	-	-
<b>2</b>	0,67	1,19	0,13	-	-	0,056	0,207	-	-	-
<b>3</b>	0,74	0,74	0,19	0,45	0,45	0,032	0,032	-	-0,024	-0,024



**Figura 13:** Comprimentos das ligações e distâncias interatômicas (em Angstroms) envolvendo o sistema 3c-2e nos cátions **1** e **2**.

No cátion **3**, o análogo de silício do cátion 2-norbornila **1**, há um diferente sistema de ligação 3c-2e (Figura 12). Ele envolve os átomos de silício Si<sub>1</sub> e Si<sub>3</sub> e um átomo de hidrogênio. O átomo de hidrogênio é mais eletronegativo do que o de silício. Isto possibilita um tipo diferente de ligação 3c-2e no cátion **3** (Esquema 8). Contudo, o NICS no centro de seu sistema 3c-2e é consideravelmente negativo (NICS= -25,74 ppm).

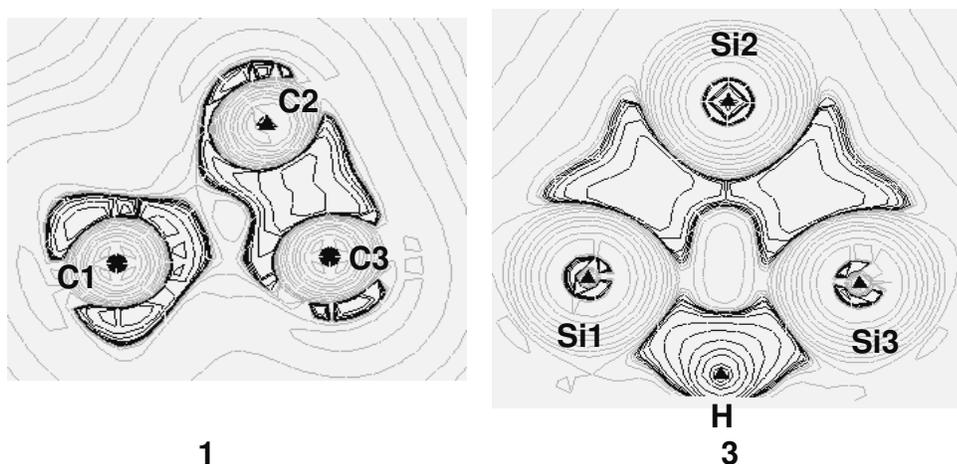
Esquema 8



É importante deixar claro que o cátion **3** não forma sistema de ligação 4c-2e porque o átomo de silício de número 2 (Si<sub>2</sub>) não participa neste sistema. Os valores de DI envolvendo Si<sub>1</sub>-Si<sub>2</sub> e Si<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub> são típicos da ligação simples Si-Si (DI= 0,74). Além disso, o valor de DI entre Si<sub>2</sub> e H<sub>4</sub> é muito baixo (DI=0,08).

Os valores de  $L_b$  dos BCP's 4 e 5 são negativos no cátion **3** e a relação  $|\lambda_1|/\lambda_3$  destes BCP's são menores do que 1 (Figura 12). Significa que as interações envolvendo os átomos de silício e hidrogênio 1 e 3 são iônicas. Além disso, a carga atômica deste hidrogênio é 0,665 ua. A Figura 14 mostra o mapa de contorno da negativa da Laplaciana da distribuição de densidade de carga do cátion **3** no plano do sistema 3c-2e. Pode-se ver que não há sobreposição da respectiva concentração de carga da camada de valência (VSCC) envolvendo o átomo de hidrogênio e os átomos de silício 1 e 3. Então, este hidrogênio se assemelha a um hidreto interagindo com dois átomos de silício.

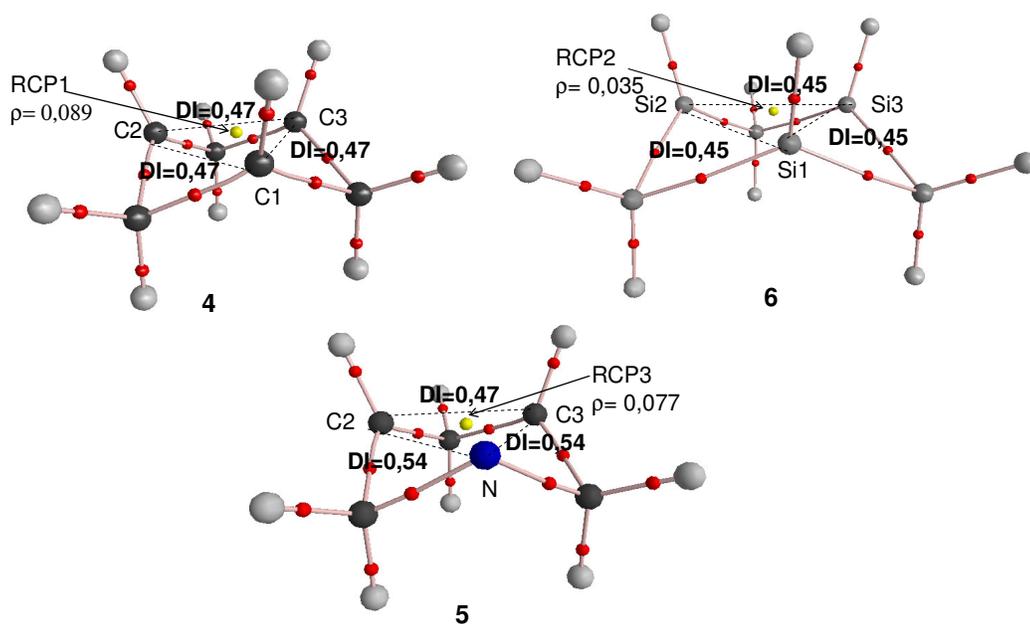
No cátion **1**, não há VSCC entre os átomos C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> e C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> (Figura 14). Isto pode ser também verificado pelo  $L_b$  e pela relação  $|\lambda_1|/\lambda_3$  no BCP 1 do cátion **1**. Estes resultados indicam que há uma interação de camada fechada entre os pares atômicos C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> and C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.



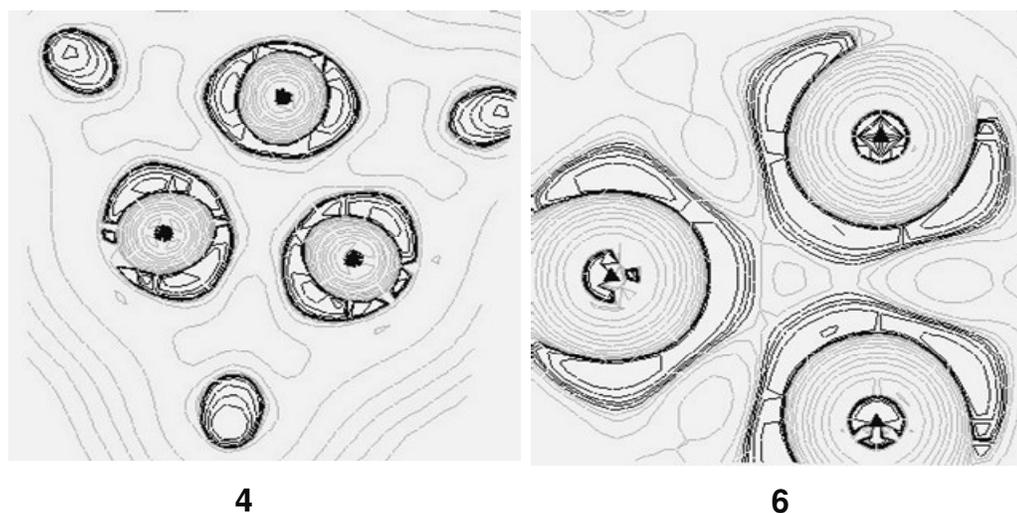
**Figura 14:** Os mapas de contorno da negativa da Laplaciana da distribuição de densidade de carga do sistema de ligação 3c-2e dos cátions **1** e **3**. As curvas cinzas são relacionadas com a dispersão de carga, enquanto as linhas pretas são a concentração de carga.

O cátion **4** (Figura 15) é uma espécie homoarômica de Masamune-Olah de simetria  $C_{3v}$  (Winstein e Sonnenberg, 1961; Olah, Prakash *et al.*, 1979; Prakash, Arvanaghi *et al.*, 1985). A magnitude razoável dos índices de deslocalização envolvendo os átomos de carbono 1, 2 e 3 revela a existência do sistema de ligação de 3c-2e de acordo com Cremer e colaboradores (Cremer, Kraka *et al.*, 1983). Há também uma uniformidade da interação entre eles devida aos DI's similares (Figura 15). No cátion **5**, existe um heteroátomo no sistema 3c-2e que quebra a degenerescência no sistema aromático. O cátion **5** tem também índices de deslocalização razoáveis envolvendo os átomos  $C_1$ ,  $C_3$  e N, mas não tem distribuição uniforme da densidade de carga. Consequentemente, a homoaromaticidade em **5** tende a ser menor do que aquela em **4**.

No cátion **6**, o análogo de silício de **5**, é possível ver as similaridades topológicas entre **5** e **6**. Os índices de deslocalização entre  $Si_1$ - $Si_2$ - $Si_3$  no **6** e  $C_1$ - $C_2$ - $C_3$  no **4** são quase os mesmos (Figura 15). Contudo, os mapas de contorno da negativa da Laplaciana da carga eletrônica (Figura 16) de ambos cátions indicam que a dispersão da densidade de carga ao redor de  $Si_1$ - $Si_2$ - $Si_3$  no cátion **6** é menos uniforme do que aquela no cátion **4**, pois há mais linhas Laplacianas (linhas cinzas) envolvendo os átomos  $Si_1$ - $Si_2$ - $Si_3$  no cátion **6**. Então, a densidade de carga no ponto crítico do anel (RCP) de **6** é muito menor do que aquela do cátion **4** (Figura 15). Como o cátion **6** tem menor uniformidade da densidade de carga no sistema 3c-2e, o cátion **4** (NICS=-45,64 ppm) é mais homoarômico do que **6** (NICS=-23,67 ppm).

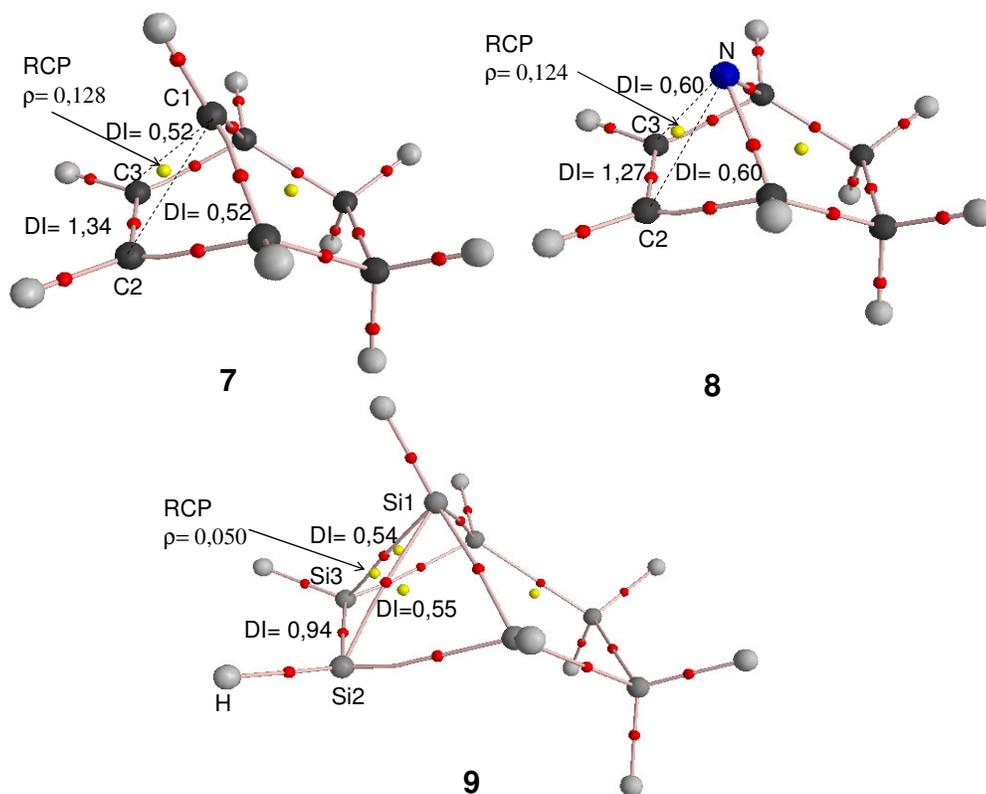


**Figure 15:** Gráficos moleculares dos cátions **4**, **5** e **6**, índices de deslocalização envolvendo seus respectivos sistemas de ligação 3c-2e e a densidade de carga de seus respectivos pontos críticos do anel (RCP) em unidades atômicas.



**Figura 16:** Os mapas de contorno da negativa da Laplaciana da distribuição de densidade de carga do sistema de ligação 3c-2e dos cátions **4** e **6** onde as curvas cinzas são relacionadas com a dispersão de carga, enquanto as linhas pretas são a concentração de carga.

Os índices de deslocalização no cátion 7-norbornenila **7** indicam a existência de um sistema de ligação 3c-2e (Figura 17), de acordo com Cremer e colaboradores (Cremer, Kraka *et al.*, 1983). O DI dos pares atômicos C<sub>2</sub>-C<sub>1</sub> e C<sub>3</sub>-C<sub>1</sub> são metade do índice de deslocalização de uma ligação simples CC. Isto significa que uma forte interação existe nestes átomos. Existem algumas similaridades topológicas entre **7** e **8**, o derivado de **7** com um heteroátomo. Em seus sistemas de ligação de 3c-2e, os DI's e a densidade de carga no ponto crítico do anel,  $\rho(3,+1)$ , são similares. Contudo, **7** e **8** não têm a mesma homoaromaticidade como pode ser visto na Tabela 8. Os átomos participantes do sistema 3c-2e em **8** não são degenerados.



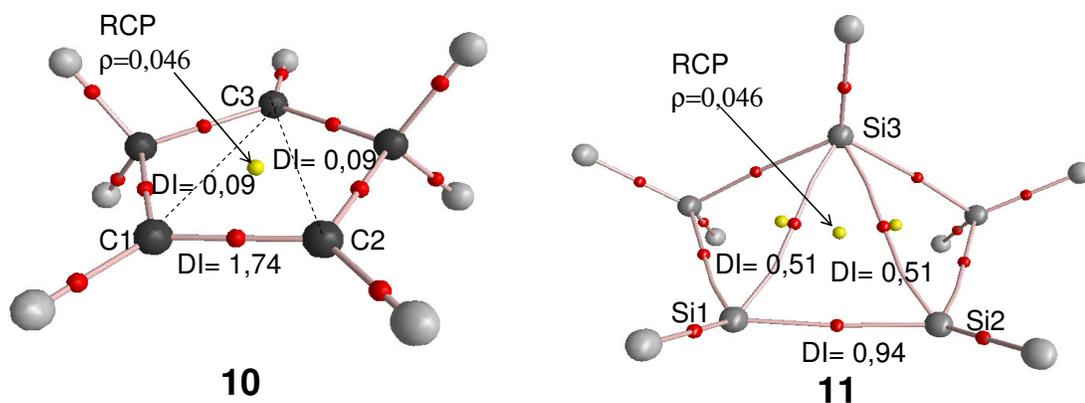
**Figura 17:** Gráficos moleculares dos cátions **7**, **8** e **9**, os índices de deslocalização envolvendo seus respectivos sistemas de ligação 3c-2e e a densidade de carga de seus respectivos de pontos críticos do anel (RCP) em unidades atômicas.

No cátion **9**, o análogo de silício de **7**, os índices de deslocalização dos pares atômicos Si<sub>2</sub>-Si<sub>1</sub> e Si<sub>3</sub>-Si<sub>1</sub> são 73% de uma ligação simples Si-Si. Esta interação mais efetiva no cátion **9** está relacionada com sua baixa capacidade de fazer ligações duplas. Então, há mais distribuição de densidade de carga dos elétrons  $\pi$  ao redor dos átomos Si<sub>1</sub>, Si<sub>2</sub> e Si<sub>3</sub>.

As elipsidades dos pontos críticos de ligação envolvendo ligações Si<sub>2</sub>-Si<sub>1</sub> e Si<sub>3</sub>-Si<sub>1</sub> no cátion **9** são 4,91. Então, há um acúmulo de carga alto ao longo de superfícies interatômicas entre Si<sub>2</sub>-Si<sub>1</sub> e Si<sub>3</sub>-Si<sub>1</sub>. A existência de pontos críticos de ligação entre Si<sub>2</sub>-Si<sub>1</sub> e Si<sub>3</sub>-Si<sub>1</sub> não significa que **9** é mais homoarômático do que **7**. O  $L_b$  destes pontos críticos é próximo a zero. Então, não há ligação covalente entre eles. Estes pontos críticos apenas representam uma alta concentração de carga eletrônica ao longo de seus caminhos de ligação. Isto não significa que a distribuição da carga eletrônica é uniforme dentro do sistema 3c-2e. De fato, a distribuição de carga eletrônica em **9** é menos uniforme do que aquela em **7**. O  $\rho(3,+1)$  do sistema 3c-2e em **9** é menos da metade do  $\rho(3,+1)$  de **7**, apesar dos DI's em **9** (Si<sub>2</sub>-Si<sub>1</sub> e Si<sub>3</sub>-Si<sub>1</sub>) serem 75% de uma ligação simples Si-Si e os DI's em **7** (C<sub>2</sub>-C<sub>1</sub> e C<sub>3</sub>-C<sub>1</sub>) serem 50% de uma ligação simples C-C. Consequentemente, o NICS em **7** é -44,28 ppm enquanto em **9** é -27,83 ppm.

O cátion ciclopenteno **10** tem geometria plana e baixos valores de índices de deslocalização entre os átomos de carbono C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> e C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> (Figura 18). Estes resultados indicam que não há sistema de ligação 3c-2e nestas espécies. Além disso, o índice de deslocalização entre os átomos C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub> (DI= 1.74) é próximo daquele de uma ligação dupla C-C. A ausência do sistema de ligação de 3c-2e em **10** está de acordo com o trabalho de Olah e seus colaboradores que provou que **10** é um íon clássico (Olah, Berrier *et al.*, 1981). O cátion **10** não tem interações homoconjugativas significantes, i.e., os DI's envolvendo os carbonos metínicos não são muito maiores do que zero. Seu NICS é moderadamente negativo (-4,09 ppm). Então, o cátion **10** não é um sistema homoarômático.

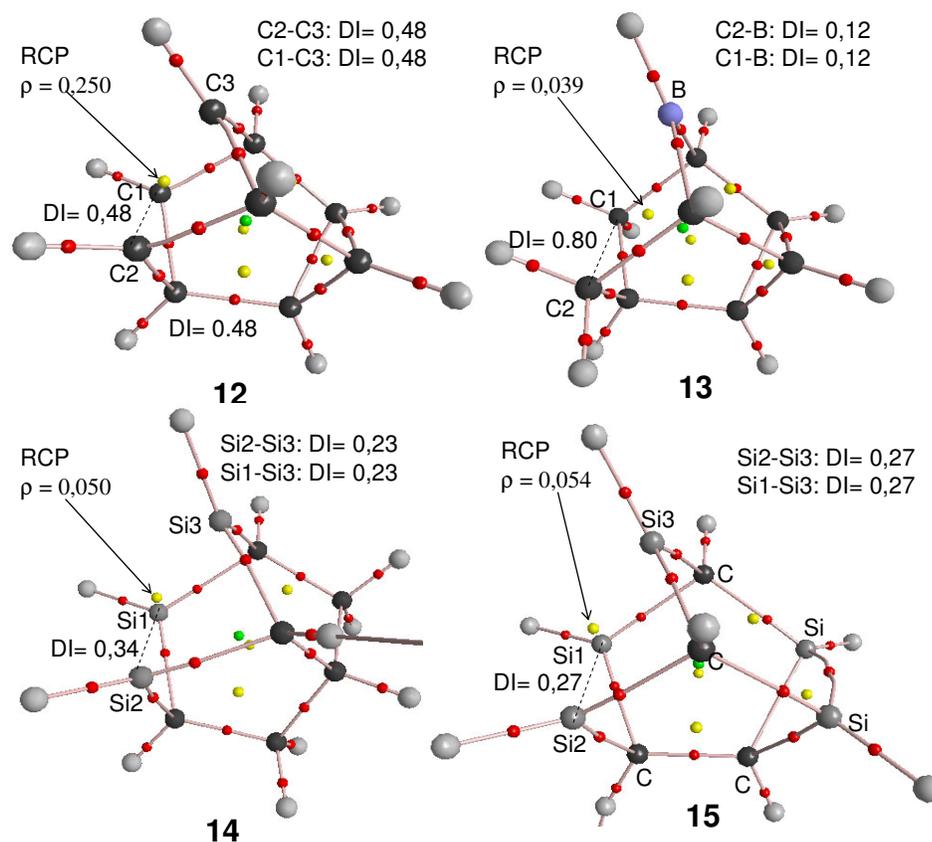
Por outro lado, o cátion **11**, o análogo de silício de **10**, tem significativos DI's envolvendo os átomos Si<sub>1</sub>, Si<sub>2</sub> e Si<sub>3</sub> e sua geometria não é plana. Então, existe um sistema de ligação 3c-2e em **11**. Possivelmente, devido à pequena capacidade dos átomos de silício de fazerem ligações duplas, a deslocalização  $\pi$  é mais eficaz no cátion **11**. Como consequência, **11** não adota uma geometria plana e faz uma ligação 3c-2e. Contudo, as elipsidades dos pontos críticos de ligação envolvendo as ligações Si<sub>1</sub>-Si<sub>3</sub> e Si<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub> são 10,50, que indica uma alta concentração de densidade de carga nas superfícies interatômicas entre Si<sub>1</sub>-Si<sub>3</sub> e Si<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>. Isto também indica a proximidade entre o RCP e BCP's e uma instabilidade topológica destas ligações (Bader, Richard F. W., 1994; Popelier, 2000). Então, a distribuição de densidade de carga eletrônica em **11** não é uniforme. Contudo, o cátion **11** é homoarômico e seu NICS= -26,25 ppm.



**Figura 18:** Gráficos moleculares dos cátions **10** e **11**, os índices de deslocalização envolvendo seus respectivos sistemas de ligação 3c-2e e a densidade de carga de seus respectivos pontos críticos do anel em unidades atômicas.

O cátion **12** tem DI's consideráveis e uniformes envolvendo C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub> e alto  $\rho(3,+1)$  do sistema 3c-2e (Figura 19). Estes resultados indicam que o sistema de ligação 3c-2e em **12** é altamente homoarômica. No composto neutro **13**, onde o grupo -BH- é

isoeletrônico ao grupo  $-C(H)-$  de carga positiva, os índices de deslocalização envolvendo as ligações  $C_1-B$  e  $C_2-B$  têm baixos valores e os DI's no sistema  $3c-2e$  não são uniformes. Então, suas interações homoconjugativas no sistema  $3c-2e$  são menos eficazes do que aquelas do **12**, resultando em uma homoaromaticidade menor (Tabela 8). Nos cátions **14** e **15**, os DI's são menores do que aqueles do cátion **12**. Não há uniformidade dos DI's no **14**, enquanto **15** tem DI's uniformes no sistema de  $3c-2e$ . Além disso, o  $\rho(3,+1)$  do sistema  $3c-2e$  em **15** é levemente maior do que aquele do **14**. Então, o cátion **15** é mais homoarômico do que **14** (Tabela 8).



**Figura 19:** Gráficos moleculares dos cátions **12** a **15**, os índices de deslocalização envolvendo seus respectivos sistemas de ligação  $3c-2e$  e a densidade de carga de seus respectivos de pontos críticos do anel em unidades atômicas.

Todos os íons não-clássicos estudados são caracterizados pelos valores do índice de deslocalização entre cada par de átomos do sistema 3c-2e. Nos sistemas moleculares cujos índices de deslocalização no sistema 3c-2e são altos, o sistema é homoaromático. Da mesma forma, eles têm valores de NICS altamente negativos (Tabela 8). Sistemas com baixos valores de índice de deslocalização no sistema 3c-2e e baixo valor negativo de NICS não são homoaromáticos.

Para estudar a homoaromaticidade dos íons não-clássicos foi usado o índice  $D_3BIA$  em comparação com o NICS. A fórmula do  $D_3BIA$ , aplicada à homoaromaticidade, é:

$$D_3BIA = \overline{DI} \cdot \rho(3,+1) \cdot DIU \cdot \delta \quad (40)$$

onde  $\delta$  é o grau de degenerescência dos átomos do sistema 3c-2e.

O grau de degenerescência é considerado máximo ( $\delta=1$ ) quando a diferença de energia for menor que 0,009 ua. entre os átomos do sistema 3c-2e e é considerado mínimo ( $\delta=0.33$ ) quando a diferença energia for maior que 0,009 ua. entre estes átomos. O valor intermediário para o grau de degenerescência ( $\delta=0.66$ ) é dado quando dois átomos do sistema 3c-2e tiverem diferença de energia menor que 0,009 ua.

A Tabela 8 mostra o índice de deslocalização entre os átomos do sistema 3c-2e, a energia dos átomos do sistema 3c-2e, o índice de deslocalização médio ( $\overline{DI}$ ), o grau de uniformidade do índice de deslocalização (DIU) entre os átomos do sistema 3c-2e, o grau de degenerescência ( $\delta$ ), a densidade de carga do ponto crítico do anel ( $\rho(3,+1)$ ), e NICS (0) dos cátions **3-15**, exceto o cátion **10** que é um íon clássico. O NICS (0) foi calculado no centro geométrico do sistema 3c-2e. Os cátions **1** e **2** não são sistemas homoaromáticos típicos, embora **1** tenha um NICS altamente negativo.

**Tabela 8:** Índice de deslocalização entre os átomos do sistema 3c-2e, energia atômica dos átomos do sistema 3c-2e, índice de deslocalização médio ( $\overline{DI}$ ), grau de uniformidade do índice de deslocalização (DIU) entre os átomos cabeça-de-ponte, grau de degenerescência ( $\delta$ ), densidade de carga do ponto crítico do anel ( $\rho(3,+1)$ ),  $D_3BIA$  e NICS(0) de **3-9, 11-15**.

Entrada	Energia (ua.)			Índice de deslocalização						$\delta$	$\rho(3,+1)$	$D_3BIA$	NICS(0) (ppm)
	$R_1^{(a)}$	$R_2^{(b)}$	$R_3^{(c)}$	$R_1-R_2$	$R_1-R_3$	$R_2-R_3$	$\overline{DI}$	DIU					
	<b>3</b>	-289,26	-0,79 <sup>(d)</sup>	-289,24	0,48	0,19	0,49	0,39	66,09				
<b>4</b>	-38,09	-38,09	-38,09	0,47	0,47	0,47	0,47	100,00	1,00	0,089	4,20	-45,64	
<b>5</b>	-38,07	-38,07	-55,04	0,39	0,54	0,54	0,49	86,39	0,66	0,077	2,15	-49,87	
<b>6</b>	-289,38	-289,38	-289,38	0,45	0,45	0,45	0,45	100,00	1,00	0,035	1,57	-23,67	
<b>7</b>	-38,15	-38,15	-38,09	0,39 <sup>(f)</sup>	0,52	0,52	0,48	89,88	0,66	0,128	3,64	-44,28	
<b>8</b>	-38,11	-38,11	-54,97	0,32 <sup>(g)</sup>	0,60	0,60	0,51	77,49	0,66	0,124	3,23	-48,46	
<b>9</b>	-289,31	-289,31	-289,34	0,18 <sup>(h)</sup>	0,54	0,55	0,42	61,68	0,66	0,050	0,85	-27,83	
<b>11</b>	-289,34	-289,34	-289,36	0,18 <sup>(i)</sup>	0,51	0,50	0,40	63,58	0,66	0,046	0,77	-26,25	
<b>12</b>	-38,13	-38,13	-38,12	0,48	0,48	0,48	0,48	100,00	0,66	0,250	7,92	-46,86	
<b>13</b>	-38,13	-38,13	-24,10	0,80	0,12	0,12	0,35	12,82	0,66	0,039	0,11	-10,46	
<b>14</b>	-289,11	-289,11	-289,04	0,23	0,23	0,34	0,27	81,67	0,66	0,050	0,73	-20,59	
<b>15</b>	-288,97	-288,97	-288,93	0,27	0,27	0,27	0,27	100,00	0,66	0,054	0,96	-22,14	

(a)  $R_1=C$  exceto para os sistemas **5** ( $R_1=N$ ), **6** ( $R_1=Si$ ), **8** ( $R_1=N$ ), **9** ( $R_1=Si$ ), **13** ( $R_1=B$ ), **14** ( $R_1=Si$ ), **15** ( $R_1=Si$ );

(b)  $R_2=C$  exceto para os sistemas **6** ( $R_2=Si$ ), **9** ( $R_2=Si$ ), **14** ( $R_2=Si$ ), **15** ( $R_2=Si$ );

(c)  $R_3=C$  exceto para os sistemas **6** ( $R_3=Si$ ), **9** ( $R_3=Si$ ), **14** ( $R_3=Si$ ), **15** ( $R_3=Si$ );

(d) Átomo de hidrogênio; (e) (3,+1) ponto crítico da Laplaciana da densidade de carga;

(f)  $1,34 - 0,95 = 0,39$ ; (g)  $1,27 - 0,95 = 0,32$ ; (h)  $0,94 - 0,76 = 0,18$ ; (i)  $0,94 - 0,76 = 0,18$

Em alguns casos, o índice de deslocalização na coluna  $R_1-R_2$ , mostrados na Tabela 8, foi resultado de uma subtração entre o DI medido e o DI para uma específica ligação simples C-C ou Si-Si, pois não é esperada a participação de elétrons sigma no sistema 3c-2e.

A homoaromaticidade do carbocátion com heteroátomos é menor do que a homoaromaticidade do carbocátion correspondente. Os cátions **5**, **8** e **13** são menos homoaromáticos do que seus correspondentes carbocátion análogos **4**, **7** e **12** porque os cátions com heteroátomos (**5**, **8** e **13**) têm menor uniformidade da distribuição da densidade de carga (DIU) e menor grau de degenerescência. Contudo, a partir dos resultados do NICS, **5** e **8** são mais homoaromáticos. Provavelmente, a influência do par de elétrons isolados do átomo de nitrogênio aumenta o valor negativo do NICS em **5** e **8**.

Todos os análogos de silício dos carbocátions são menos homoaromáticos do que seus carbocátions correspondentes. Como os comprimentos das ligações Si-Si e as correspondentes distâncias interatômicas são maiores do que os comprimentos das ligações C-C e as correspondentes distâncias interatômicas, os análogos de silício dos carbocátions tendem a ter menor densidade no anel do sistema de ligação 3c-2e. Ambos NICS e  $D_3BIA$  indicam a mesma tendência nesta comparação. Dentro dos análogos de silício, o cátion **3** tem o menor  $D_3BIA$ , pois ele tem um átomo de hidrogênio no sistema 3c-2e que diminui a degenerescência.

Os índices de deslocalização do cátion 3-biciclo[3.1.0]hexila (ou cátion tris-homociclopropenila **4**) e do cátion 7-norbornenila (ou cátion bis-homociclopropenila **7**) são muito semelhantes àqueles do seus análogos de silício **6** e **9**, respectivamente. Contudo, **6** e **9** têm valores de  $D_3BIA$  menores porque seus respectivos  $\rho(3,+1)$  são menores do que aqueles dos correspondentes carbocátions **4** e **7**. Os menores valores de  $\rho(3,+1)$  em **6** e **9** indicam que eles têm distribuição da densidade de carga no sistema 3c-2e menos uniforme.

O cátion **4** é mais homoarômático do que o cátion **7** de acordo com o  $D_3BIA$  e o NICS. O cátion **7** tem menor grau de degenerescência e menor DIU no sistema 3c-2e do que **4**, embora o cátion **7** tenha maior  $\rho(3,+1)$ .

A partir dos valores de NICS e  $D_3BIA$ , pode-se ver que o composto neutro **13** é homoarômático, apesar de todas as controvérsias a cerca da homoaromaticidade neutra.

## 5.5 Conclusões

A magnitude de todos os índices de deslocalização entre os átomos do sistema de 3c-2e podem prever a homoaromaticidade do sistema molecular em questão. A homoaromaticidade do carbocátion com heteroátomo é menor do que a homoaromaticidade do correspondente carbocátion, pois têm menor uniformidade da distribuição da densidade de carga e menor grau de degenerescência. Todos os análogos de silício dos carbocátions são menos homoarômáticos. Eles têm maiores comprimentos de ligação e maiores distâncias interatômicas. Apesar dos carbocátions e seus respectivos correspondentes de silício terem DI's semelhantes no sistema 3c-2e, os análogos de silício têm menor uniformidade da distribuição de densidade de carga na ligação 3c-2e. Então, a uniformidade da densidade eletrônica no sistema de 3c-2e desempenha importante papel na previsão da homoaromaticidade.

O cátion ciclopenteno **10** não tem interações homoconjugativas, mas seu análogo de silício é homoarômático. Todos os outros sistemas moleculares estudados são homoarômáticos, exceto os cátions **1** e **2**, apesar de ambos terem altos valores de NICS e  $D_3BIA$ . A natureza eletrônica do sistema 3c-2e no cátion norbornila **1** é diferente de seu análogo de silício **3**. No último, ele envolve a interação de um hidreto com seus átomos de silício vicinais.

O cátion **4** é mais homoarômático do que o cátion **7**. O cátion **7** tem menor grau de degenerescência e menor uniformidade da distribuição da densidade de carga no sistema 3c-2e.

Dos resultados de D<sub>3</sub>BIA e NICS, a ordem de aromaticidade crescente dos cátions **12-15** é: **12 > 15 > 14 > 13**.

Exceto os carbocátions com átomos de nitrogênio no sistema 3c-2e, os resultados de NICS estão de acordo com os resultados do D<sub>3</sub>BIA.

## 6. CAPÍTULO 4 – A NATUREZA ELETRÔNICA DOS DERIVADOS PLANOS DO DICÁTION CICLOBUTADIENILA

### 6.1 Introdução

Os cálculos teóricos indicam que o dicátion ciclobutadienila é uma espécie aromática de acordo com as regras de Hückel (Kroghjerspersen, Cremer *et al.*, 1981; Hess, Ewig *et al.*, 1985). Contudo, ele nunca foi caracterizado experimentalmente. Provavelmente, ele não está sujeito as distorções de Jahn-Teller, mas considerável repulsão carga-carga surgindo da dispersão de duas unidades de carga sobre os quatro centros de átomos de carbono agem contra as características estabilizantes do sistema de dois elétrons  $\pi$  (Pittman, Kress *et al.*, 1974). Por outro lado, alguns de seus derivados tem sido sintetizados com sucesso em solução superácida de  $\text{SbF}_5\text{-SO}_2$  ou  $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$  à baixas temperaturas (-75 a -65°C). Olah e colaboradores (Olah, Bollinger *et al.*, 1969) sintetizaram o dicátion tetrametilciclobutadienila a partir do 3,4-dicloro-1,2,3,4-tetrametilciclobuteno. O dicátion tetrafenilciclobutadienila foi também preparado a partir do 3,4-dibromotetrafenilciclobuteno (Olah e Mateescu, 1970). Olah e Staral (Olah e Staral, 1976) obtiveram o dicátion 1,2-difluoro-3,4-difenilciclobutadienila a partir do 1,2-difenil-3,3,4,4-tetrafluorociclobuteno e o dicátion 1,2-difenilciclobutadieno a partir do *cis*-3,4-dibromo-1,2-difenilciclobuteno. Além disso, o dicátion 1,2-dimetilbenzociclobutadieno, envolvendo anéis de seis e quatro membros fundidos em um sistema aromático  $6\pi$ , é uma espécie estável e caracterizada (Olah e Liang, 1976).

Schleyer e colaboradores (Kroghjerspersen, Pople *et al.*, 1978; Bremer, Schleyer *et al.*, 1989) verificaram, por cálculos *ab initio*, que o dicátion tetrametilciclobutadieno tem uma geometria não-plana, enquanto o dicátion tetrafluorciclobutadieno tem uma geometria plana.

Eles mostraram que o dicátion ciclobutadieno, de simetria  $D_{4h}$ , é uma estrutura de transição para a estrutura não-plana  $D_{2d}$  (Balci, Mckee *et al.*, 2000). O dicátion tetra-*tert*-butilciclobutadieno é extremamente instável como mostrado nos cálculos *ab initio*.

## 6.2 Objetivos

Estudo comparativo, a partir da natureza eletrônica, entre espécies planas e não-planas derivadas do dicátion ciclobutadienila.

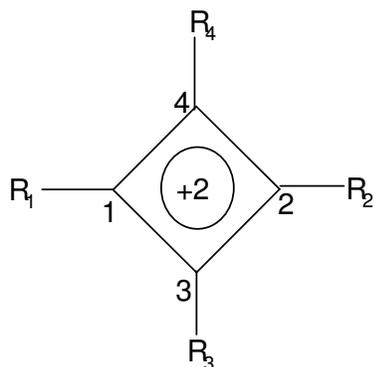
## 6.3 Métodos computacionais

As análises vibracionais nas geometrias otimizadas foram realizadas para determinar se as geometrias resultantes eram mínimo verdadeiro ou estados de transição, checando a existência de frequências imaginárias. Os cálculos foram realizados a partir dos orbitais Kohn-Sham em nível B3LYP/6-311++G\*\* (Lee, Yang *et al.*, 1988; Dunning, 1989; Becke, 1993b; 1993a) usando o pacote Gaussian 03 (Frisch, Trucks *et al.*, 2003). A densidade eletrônica foi obtida no nível B3LYP/6-311++G\*\* para cálculos AIM posteriores. A densidade de carga de pontos críticos, a carga atômica e o índice de deslocalização foram calculados por meio do programa AIM2000 (Biegler-König e Schönbohm, 2002).

## 6.4 Resultados e discussão

Todos os sistemas estudados (Firme, Antunes *et al.*, 2007a) estão mostrados no Esquema 9.

## Esquema 9



- 1,  $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$
- 2,  $R_1 = CH_3; R_2 = R_3 = R_4 = H$
- 3,  $R_1 = R_2 = CH_3; R_3 = R_4 = H$
- 4,  $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3; R_4 = H$
- 5,  $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$
- 6,  $R_1 = \text{ciclopropila}; R_2 = R_3 = R_4 = H$
- 7,  $R_1 = R_2 = \text{fenila}; R_3 = R_4 = H$
- 8,  $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{fenila}$
- 9,  $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = Li$
- 10,  $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = F$
- 11,  $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = OH$

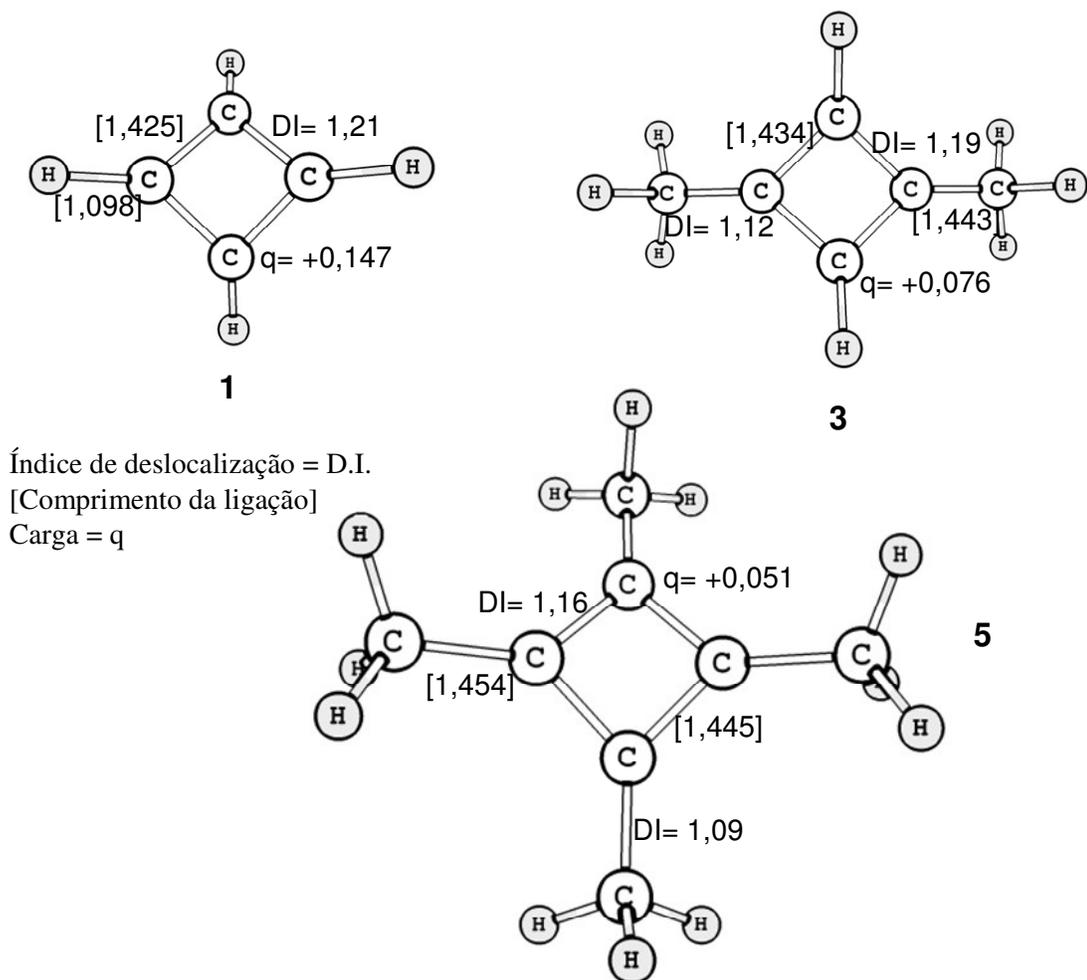
A otimização da geometria de todos os dicátions estudados leva à estruturas planas somente nos casos dos dicátions **7**, **8**, **10** e **11**. Apesar de ter 2 elétrons  $\pi$ , o dicátion ciclobutadienila não é plano (Garratt, 1986). Os derivados alquila do dicátion ciclobutadienila **2-6** e o derivado com átomo de lítio como substituinte, **9**, também têm estruturas não-planas. Por outro lado, o dicátion tetrametilciclobutadieno, **5**, é plano, como mostrado pelo RMN em meio superácido à baixas temperaturas (Olah, Bolling.Jm *et al.*, 1969). Provavelmente, a interação solvente-soluto induz **5** a adotar estrutura plana em meio condensado.

A partir da Tabela 9, pode-se observar que os índices de deslocalização entre os átomos de carbono vicinais do anel ( $C_1-C_3$ ,  $C_1-C_4$ ,  $C_2-C_3$  e  $C_2-C_4$ ) nos dicátions com substituintes alquila **1** a **5** e lítio **9** são maiores do que 1,1. Os DI's são maiores nos dicátions **1** e **9**. Isto significa que todas as ligações químicas envolvendo os átomos de carbono em seus anéis não são ligações C-C simples. Os dicátions com substituinte ciclopropila, **6**, e substituinte fenila, **7**, também têm duas ligações químicas com índice de deslocalização maiores do que 1,1. Os dicátions **1** a **5** e **9** também têm os maiores índices de deslocalização entre os átomos de carbono não-vecinais do anel ( $C_1-C_2$  e  $C_3-C_4$ ). Isto é indicativo de que eles têm maior densidade eletrônica no anel do que outros dicátions.

**Tabela 9:** Índices de deslocalização (DI) entre átomos de carbono do anel do dicátion ciclobutadienila e seus derivados.

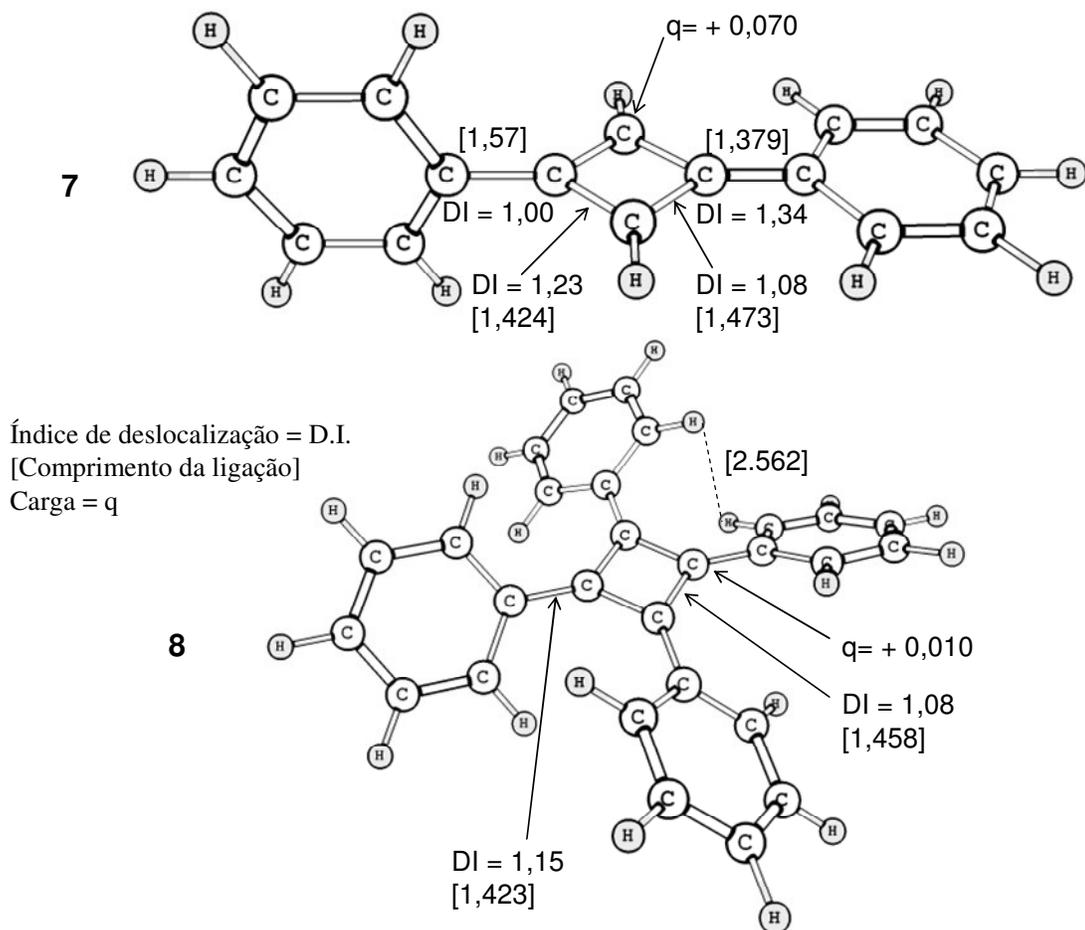
Entrada	DI C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	DI C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	DI C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	DI C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	DI C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	DI C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>
<b>1</b>	1,211	1,210	1,209	1,210	0,358	0,358
<b>2</b>	1,137	1,137	1,276	1,273	0,392	0,254
<b>3</b>	1,186	1,189	1,187	1,186	0,334	0,213
<b>4</b>	1,123	1,126	1,231	1,234	0,321	0,237
<b>5</b>	1,164	1,162	1,162	1,166	0,264	0,264
<b>6</b>	1,079	1,069	1,337	1,322	0,142	0,416
<b>7</b>	1,080	1,080	1,230	1,230	0,283	0,130
<b>8</b>	1,091	1,102	1,084	1,084	0,155	0,155
<b>9</b>	1,308	1,304	1,309	1,301	0,519	0,519
<b>10</b>	1,063	1,063	1,063	1,063	0,235	0,235
<b>11</b>	1,112	1,112	1,112	1,112	0,171	0,171

A Figura 20 mostra os índices de deslocalização e os comprimentos de ligação envolvendo os átomos de carbono no anel dos dicátions **1**, **3** e **5** junto com suas respectivas cargas atômicas. Como mencionado antes, nenhum destes dicátions têm anéis planos. A geometria não-plana do dicátion **5** foi também verificada por Schleyer e colaboradores (Kroghjerspersen, Pople *et al.*, 1978; Bremer, Schleyer *et al.*, 1989). As cargas atômicas positivas nos átomos de carbono do anel são maiores no dicátion **1** e menores no dicátion **5**. O dicátion **3** tem valores intermediários de cargas positivas nos átomos de carbono do anel.



**Figura 20:** Índices de deslocalização, comprimentos de ligação (Å) e cargas atômicas (ua.) dos átomos de carbono do anel nos dicátions **1**, **3** e **5**.

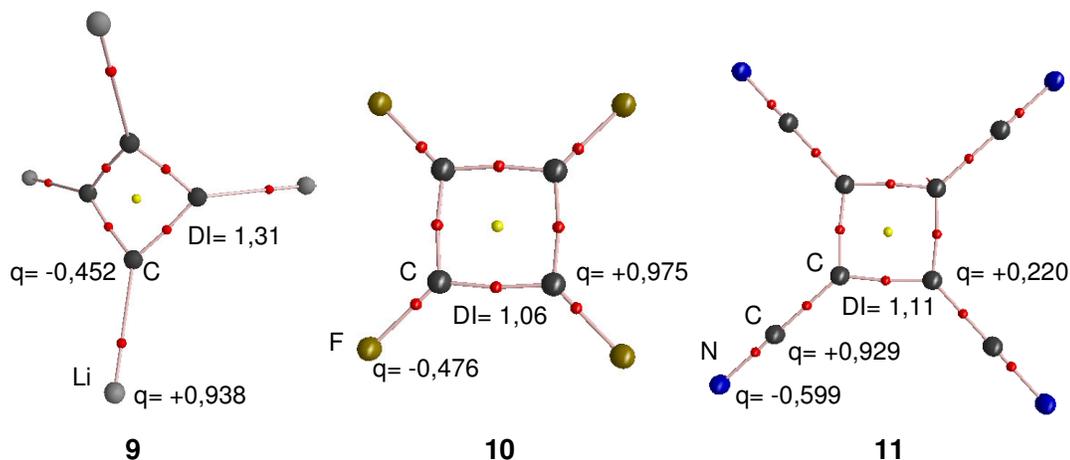
A Figura 21 mostra os dicátions com dois substituintes fenila, **7**, e com quatro substituintes fenila, **8**. Ambos têm anéis planos. As cargas positivas nos átomos de carbono de seus anéis são menores do que aquelas do dicátion com quatro substituintes metila, **5**. Diferente dos dicátions **1** a **6**, os índices de deslocalização entre os átomos de carbono no anel do dicátion **8** são próximos de uma unidade, que significa que estas ligações químicas C-C são aproximadamente simples.



**Figura 21:** Índices de deslocalização, comprimentos de ligação (Å) e cargas atômicas (ua.) dos átomos de carbono do anel nos dicátions **7** e **8**.

A Figura 22 mostra o gráfico molecular dos dicátions **9** a **11**. As cargas positivas nos átomos de carbono do anel do dicátion com substituintes de flúor **10** são maiores do que aquelas do dicátion **1**. Contudo, **10** tem um anel plano. Além disso, Olah e Staral (Olah e Staral, 1976) obtiveram o dicátion 1,2-difluoro-3,4-difenilciclobuteno e isto reforça o papel estabilizante do átomo de flúor no sistema do dicátion ciclobutadienila. Nos dicátions **10** e **11**, os índices de deslocalização envolvendo os átomos de carbono de seus anéis são próximos de uma unidade, indicativo de ligações simples C-C no anel. O dicátion **9** não tem um anel plano e os índices de deslocalização envolvendo os átomos de carbono do seu anel são

aproximadamente os mesmos que aqueles do benzeno. Além disso, as cargas atômicas dos átomos de carbono de seu anel têm valores consideravelmente negativos.



**Figura 22:** Gráfico molecular dos dicátions **9** a **11** e os índices de deslocalização e cargas atômicas de seus átomos de carbono do anel.

A Tabela 10 mostra o índice de deslocalização médio entre os átomos de carbono do anel, vicinal e não-vicinal,  $\overline{DI}$ , respectivamente, junto com a densidade eletrônica do ponto crítico do anel, a carga média dos átomos de carbono do anel e o ângulo diedro envolvendo estes átomos (ângulo diedro do anel). O índice de deslocalização médio, entre os átomos de carbono não vicinais do anel, e a densidade de carga do ponto crítico do anel são indicativos da densidade eletrônica dentro do anel. Os dicátions com anéis não-planos têm  $\overline{DI}$  não-vicinal maior do que 0,264 e os dicátions com anéis planos têm  $\overline{DI}$  não-vicinal entre 0,155 a 0,235. Todos os dicátions com anéis não-planos têm densidade de carga no ponto crítico do anel maior do que 0,112, exceto para o dicátion **1**. Então, pode-se observar que os dicátions com anéis não-planos têm maior densidade eletrônica no anel do que aqueles com anéis planos. Além disso, os dicátions com anéis não-planos têm  $\overline{DI}$  vicinal maior do que 1,163, enquanto que os dicátions com anel plano têm  $\overline{DI}$  vicinal variando entre 1,063 a 1,115.

Então, nos dicátions com anel não-plano, as ordens de ligação das ligações C-C devem ser maiores do que uma unidade, enquanto que elas devem ser próximas de uma unidade nos dicátions com anel plano, exceto para o dicátion **7**.

Em todos os dicátions sem substituintes heteroátomos (**1-8**), existe uma relação direta entre o ângulo diedro do anel e a carga atômica média dos átomos de carbono no anel (Tabela 10). Dentre aqueles com anel não-plano, o dicátion **1** tem o maior ângulo diedro do anel e a maior carga positiva média atômica no anel, e o dicátion **5** tem os menores valores de ângulo diedro do anel e carga positiva média atômica no anel. Os dicátions **7** e **8**, com ângulo diedro do anel igual a zero, têm as menores cargas atômicas médias no anel.

**Tabela 10:** Ângulos diedros envolvendo átomos de carbono do anel (ângulo diedro do anel), número de frequências imaginárias, índice de deslocalização médio dos átomos de carbono vicinais do anel ( $\overline{DI}$  vicinal), índice de deslocalização médio dos átomos de carbono não-vecinais do anel ( $\overline{DI}$  não-vecinal), ponto crítico do anel ( $\rho[3,+1]$ ) e carga atômica média no anel do dicátion ciclobutadienila e seus derivados.

Entrada	Ângulo diedro médio	Número de frequências imaginárias	$\overline{DI}$ vicinal	$\overline{DI}$ não-vecinal	$\rho[3,+1]$	Carga média <sup>(a)</sup> (ua.)
<b>1</b>	30,5	0	1,210	0,358	0,094	+0,147
<b>2</b>	28,3	0	1,206	0,323	0,123	+0,107
<b>3</b>	28,7	0	1,187	0,273	0,125	+0,075
<b>4</b>	23,6	0	1,178	0,279	0,115	+0,059
<b>5</b>	21,2	0	1,163	0,264	0,112	+0,053
<b>6</b>	22,4	0	1,202	0,279	0,120	+0,070
<b>7</b>	0	2	1,155	0,206	0,105	+0,008
<b>8</b>	0	0	1,090	0,155	0,101	+0,011
<b>9</b>	41,7	0	1,305	0,519	0,142	-0,452
<b>10</b>	0	0	1,063	0,235	0,092	+0,968
<b>11</b>	0	0	1,112	0,171	0,054	+0,220

(a) Carga média das bacias atômicas no anel do dicátion ciclobutadienila e seus derivados.

Em um trabalho anterior (Firme, Galembeck *et al.*, 2007), foi mostrado que os diânions ciclobutadienila e ciclooctatetraenila têm estruturas planas, enquanto seus correspondentes parentes dicátions têm estruturas não-planas. Para os diânions ciclobutadienila e ciclooctatetraenila, foi concluído que suas correspondentes ressonâncias de 6 elétrons  $\pi$  e de 10 elétrons  $\pi$  compensam a interação repulsiva Coulômbica. A ressonância de 2 elétrons  $\pi$  no dicátion ciclobutadienila e a ressonância de 6 elétrons  $\pi$  em um anel de oito membros do dicátion ciclooctatetraenila não compensam suas respectivas repulsões Coulômbicas, e eles adotam estruturas não-planas. Então, à medida que as forças Coulômbicas decrescem do dicátion **1** a **8**, o anel tende a ser mais plano.

Por outro lado, o dicátion **9**, com anel plano, tem uma carga atômica média negativa no anel, enquanto o dicátion **10**, com anel plano, tem a maior carga positiva dos átomos no anel. Olah e Staral (Olah e Staral, 1976) assumiram que os átomos de flúor fazem retrodoação de seus elétrons não-ligantes ao anel do dicátion ciclobutadieno no dicátion 1,2-difluoro-3,4-difenilciclobuteno. Contudo, no dicátion com substituintes de átomos de flúor **10** isto provavelmente não acontece por causa da pequena densidade de carga no seu anel e por causa da alta carga positiva dos átomos de carbono. Neste caso, o sistema de elétrons  $\pi$  deve estar interagindo com os átomos de flúor.

Olah e colaboradores (Olah, Bolling.Jm *et al.*, 1969) obtiveram o dicátion tetrametilciclobutadieno **5** experimentalmente e seu anel ciclobutadieno tem geometria plana. Sua natureza eletrônica, como mostrado na Tabela 10, é próxima àqueles dicátions que têm o anel ciclobutadieno plano e sem substituintes heteroátomos (**7** e **8**). A estrutura plana do dicátion **5** no meio condensado é, provavelmente, devido à habilidade das moléculas de solvente para deslocalizar a carga eletrônica no anel de **5**, pois os derivados do dicátion ciclobutadieno têm baixa densidade eletrônica relativa no anel.

Três parâmetros eletrônicos são comuns para os dicátions com anéis planos e sem substituintes com heteroátomo: (1) baixa carga positiva nos átomos do anel; (2) ordem de ligação das ligações químicas CC no anel próximo a unidade; e (3) baixa densidade eletrônica relativa no anel. Para os dicátions com substituintes heteroátomos, somente os dois últimos parâmetros são válidos.

Pode-se observar que o anel de quatro membros é plano quando os substituintes heteroátomos são eletronegativos e os substituintes não-heteroátomos têm habilidade para deslocalizar a carga positiva e a densidade eletrônica ao longo deles.

## 6.5 Conclusões

Duas características eletrônicas são comuns para os derivados do dicátion ciclobutadienila com anel plano: ordem de ligação das ligações químicas no anel próximo à unidade e baixa densidade eletrônica relativa no anel. Uma característica é comum para o dicátion ciclobutadienila e seus derivados não-planos: alta densidade eletrônica no anel.

Os derivados do dicátion ciclobutadienila são planos quando os substituintes heteroátomos são retiradores de elétrons ou quando os substituintes não-heteroátomos têm capacidade de deslocalizar a carga positiva e a densidade eletrônica ao longo deles. Por outro lado, o dicátion ciclobutadienila e os dicátions com substituintes metila ou ciclopropila **2-6** têm geometria não-plana porque eles têm maior carga positiva nos átomos de carbono do anel e maior densidade eletrônica no anel. O dicátion com substituinte de átomo de lítio **9** tem também alta densidade eletrônica no anel.

## 7. CAPÍTULO 5 – IDENTIFICAÇÃO DE ÍONS CARBÔNIO E CARBÊNIO

### 7.1 Introdução

Winstein e Trifan (Winstein e Trifan, 1949; Winstein e Trifan, 1952) e Brown (Brown, 1973; Brown e Schleyer, 1977) atribuíram diferentes fatores para explicar a grande diferença de velocidade de reação na acetólise dos brosilatos de *exo* e *endo*-2-norbornilas. Daí surgiu o histórico debate chamado de controvérsia do íon não-clássico (Brown, 1973; Olah, 1976; Brown e Schleyer, 1977).

Os íons carbênio e carbônio, previamente conhecidos como íons clássicos e não clássicos, respectivamente, podem ser identificados por um índice desenvolvido por Schleyer e colaboradores (Schleyer, Lenoir *et al.*, 1980), baseado na diferença de deslocamento químico total do RMN de  $^{13}\text{C}$  entre um carbocátion e um correspondente hidrocarboneto neutro. Nos carbocátions trivalentes clássicos, a diferença de deslocamento químico,  $\Delta\delta$ , é mais do que 350 ppm enquanto que em carbocátions não-clássicos  $\Delta\delta < 100$  ppm.

Gassman e Fentiman (Gassman e Fentiman, 1969; , 1970) mostraram que a natureza clássica ou não-clássica do cátion 7-*p*-substituinte-aril-7-norbornenila depende da capacidade retiradora ou doadora de elétrons do *p*-substituinte do fragmento arila. O estudo correspondente em RMN de  $^1\text{H}$  dos átomos de hidrogênio do fragmento arila destes cátions demonstraram que o cátion 7-*p*-anisila-7-norbornenila é um íon carbênio (Richey, Nichols *et al.*, 1970). O dispositivo de Gassman-Fentiman da demanda crescente de elétrons foi aplicado para confirmar a participação de elétrons  $\pi$  no sistema 2-aril-5-norbornen-2-ila (Brown, Ravindranathan *et al.*, 1975). Este dispositivo foi usado também para mostrar que não há participação de elétrons  $\sigma$  no sistema 2-aril-2-norbornila (Brown e Takeuchi, 1968; Brown, Ravindranathan *et al.*, 1975; Brown, Kelly *et al.*, 1981; Brown, Periasamy *et al.*, 1982).

Contudo, Olah e colaboradores demonstraram que existe participação  $\sigma$  nos cátions 2-aril-2-norbornila (Olah, Prakash *et al.*, 1977; Olah, Berrier *et al.*, 1982; Olah, Prakash, Farnum *et al.*, 1983).

Outro estudo de RMN  $^1\text{H}$  dos átomos de hidrogênio de derivados do cátion 2-aril-2-norbornila indicaram os íons não-clássicos, variando a natureza dos substituintes do anel fenila (Farnum e Wolf, 1974). Olah e colaboradores (Olah, Prakash *et al.*, 1977) aplicaram o mesmo método usando espectroscopia de RMN  $^{13}\text{C}$  e mostrando que é mais confiável que o primeiro (Farnum, Botto *et al.*, 1978; Olah, Prakash, Farnum *et al.*, 1983). Olah e colaboradores (Olah, Prakash, Farnum *et al.*, 1983) estabeleceram que o estudo de RMN da demanda crescente de elétrons é útil para determinar a deslocalização de elétrons  $\pi$ ,  $\sigma$  e  $\pi\sigma$ , contanto que nenhuma outra alternativa exista. Contudo, se as mudanças estruturais das espécies estudadas durante sua solvólise são limitadas, o dispositivo de Gassman-Fentman pode ser considerado ineficaz (Olah, Berrier *et al.*, 1981).

## 7.2 Objetivo

Aplicação da teoria de átomos em moléculas para identificar os íons carbônio e carbênio de forma mais precisa e fácil do que o dispositivo de Gassman-Fentman.

## 7.3 Métodos computacionais

As análises vibracionais nas geometrias otimizadas foram realizadas para determinar se as geometrias resultantes eram mínimo verdadeiro ou estados de transição, checando a existência de frequências imaginárias. Os cálculos foram realizados a nível B3LYP/6-311++G\*\* (Lee, Yang *et al.*, 1988; Dunning, 1989; Becke, 1993b; 1993a) usando o pacote

Gaussian 03 (Frisch, Trucks *et al.*, 2003). A densidade eletrônica foi obtida a partir dos orbitais Kohn-Sham no nível B3LYP/6-311++G\*\* para cálculos AIM posteriores. O momento dipolo atômico, a carga atômica e o índice de deslocalização foram calculados por meio do programa AIM2000 (Biegler-König e Schönbohm, 2002).

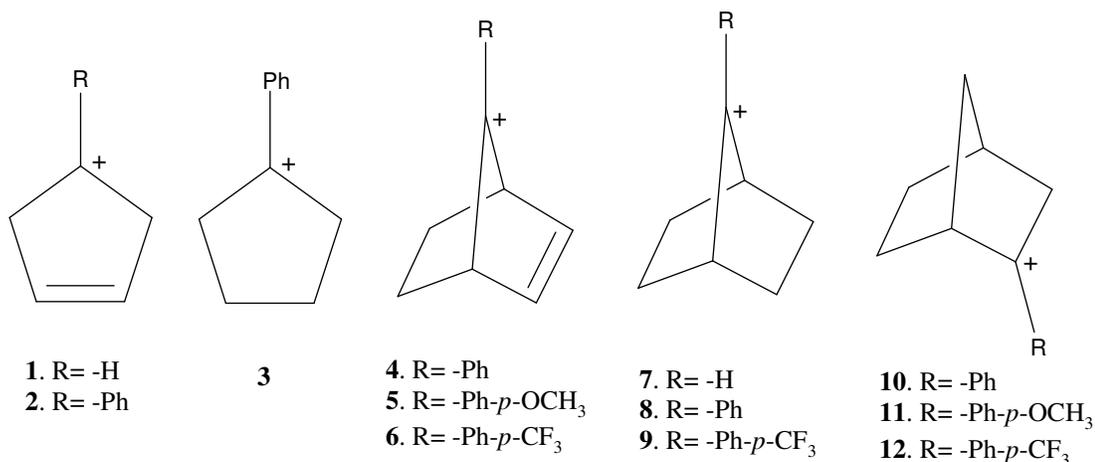
#### 7.4 Racional

O uso do dispositivo de Gassman-Fentiman da demanda crescente de elétrons levou a um conflito científico no passado (Brown e Takeuchi, 1968; Brown, Ravindranathan *et al.*, 1975; Olah, Prakash *et al.*, 1977; Brown, Kelly *et al.*, 1981; Brown, Periasamy *et al.*, 1982; Olah, Berrier *et al.*, 1982; Olah, Prakash, Farnum *et al.*, 1983). Uma escolha cuidadosa dos parâmetros é necessária para uma aplicação judiciosa deste método. Sua principal idéia está relacionada à linearidade e ao desvio desta linearidade em um dado parâmetro aplicado a um conjunto de sistemas moleculares similares. O sistema molecular que desvia da linearidade de Gassman-Fentiman está, provavelmente, operando em um diferente mecanismo que não é comum a todos outros sistemas (Olah, Prakash, Farnum *et al.*, 1983). Este princípio não estabelece que, se um desvio não é encontrado, o mecanismo não está operando. Também não estabelece que, se dois sistemas mostram o mesmo desvio, o mesmo mecanismo deve estar operando em ambos casos. Deste modo, o dispositivo de Gassman-Fentiman não tem precisão, confiabilidade e consenso. O estudo AIM da natureza eletrônica destes cátions não requer a comparação entre diferentes parâmetros para um grupo grande de moléculas. A análise das características eletrônicas dos íons é individual. Depende somente da simples comparação de determinados parâmetros eletrônicos entre íons clássicos e os íons estudados. Estes parâmetros são o índice de deslocalização, a carga atômica e o momento dipolo atômico  $M_1(\Omega)$ .

## 7.5 Resultados e discussão

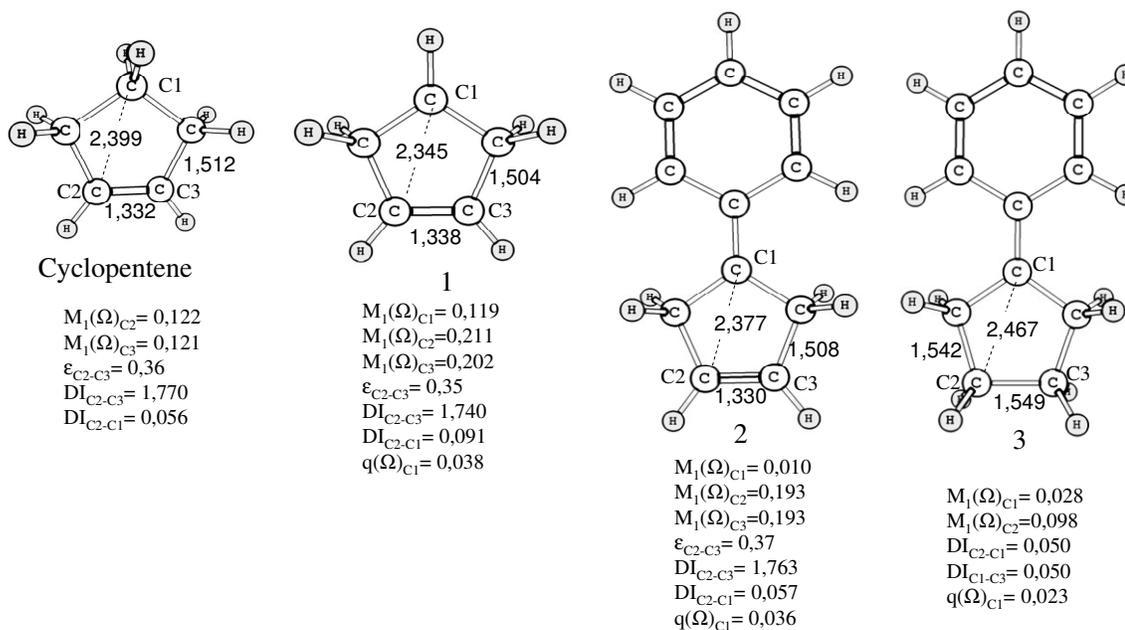
Os sistemas estudados são mostrados no Esquema 10.

Esquema 10



A Figura 23 compara alguns parâmetros geométricos e eletrônicos entre o ciclopenteno e os cátions **1** a **3**. O cátion ciclopentenila **1** é um íon carbênio bem conhecido (Olah, Berrier *et al.*, 1981; Szabo, Kraka *et al.*, 1996). Ele não tem sistema de ligação 3c-2e e interações homoconjugativas. A elipsidade, o índice de deslocalização e o comprimento de ligação da ligação dupla no ciclopenteno e nos cátions **1** e **2** são muito similares. Os DI's entre C1-C2, C1-C3 e C2-C3 são muito similares no ciclopenteno e nos cátions **1** e **2**. Os momentos dipolo atômicos de C2 e C3 nos cátions **1** e **2** são aproximadamente equivalentes, porém maiores do que aqueles do ciclopenteno por causa da carga positiva em **1** e **2**. Deste modo, parece não haver deslocalização  $\pi$  da carga eletrônica nos átomos C2 e C3 para o átomo C1 nos cátions **1** e **2**. Então, o cátion **2** também pode ser considerado um íon carbênio. De agora em diante, o cátion **2** será usado como referência de íon carbênio. Algumas de suas

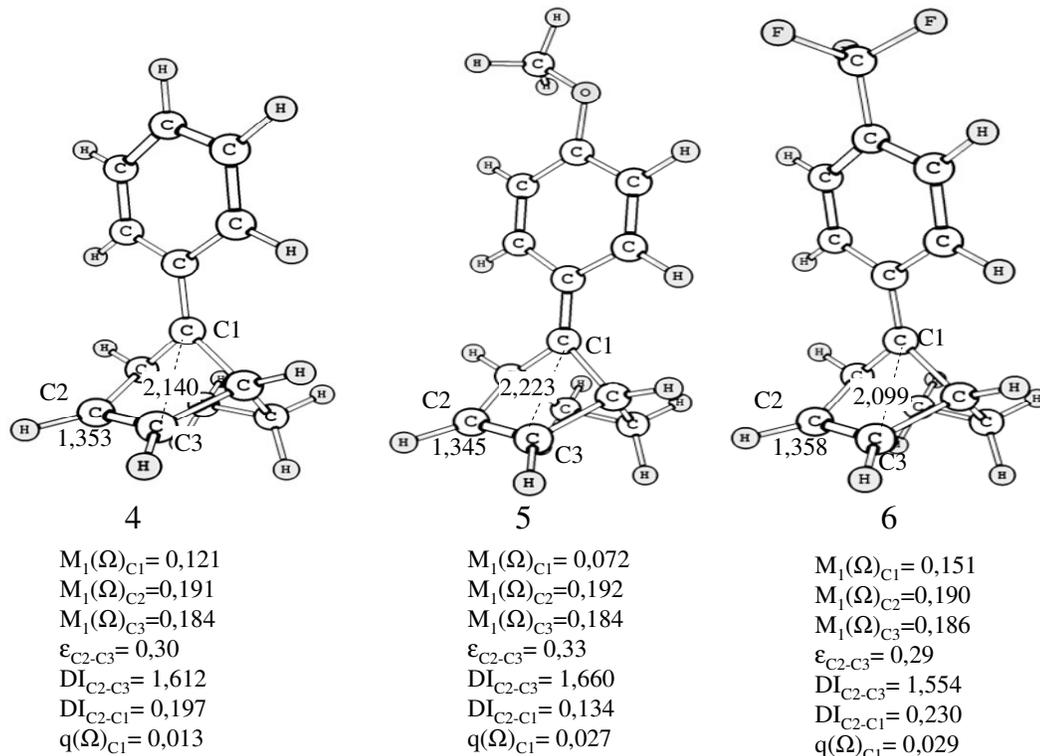
características eletrônicas serão comparadas com o conjunto de cátions **4** a **6** de modo a verificar suas naturezas clássicas ou não-clássicas. Com relação ao cátion **3**, o  $M_1(\Omega)$  do átomo C1 é relativamente próximo as do cátion **2** e o índice de deslocalização entre C1 e C2 é tão pequeno quanto o do cátion **2**. Então, o cátion **3** não tem deslocalização  $\sigma$  e também pode ser considerado como um íon carbênio. O cátion **3** também será usado como uma referência de íon carbênio na comparação com os cátions **8** a **12**.



**Figura 23:** A Elipsidade ( $\epsilon$ ), o índice de deslocalização (DI), o momento dipolo atômico [ $M_1(\Omega)$ ] em ua., a carga atômica [ $q(\Omega)$ ] em ua., o comprimento de ligação e as distâncias interatômicas (em Angstroms) do ciclopenteno e dos cátions **1** a **3**.

A Figura 24 mostra alguns parâmetros geométricos e eletrônicos dos cátions **4**, **5** e **6**. Pode-se ver que a carga atômica no átomo C1 em **4-6** é menor do que aquela em **2**. Isto significa que nos cátions **4-6** a carga é menos localizada em C1. Nos cátions **4-6**, o índice de deslocalização no par atômico C2-C3 é menor do que aquele do cátion **2** e os DI's dos pares atômicos C1-C2 e C1-C3 são maiores do que aqueles de **2**. Isto representa que uma deslocalização  $\pi$  ocorre em todos estes cátions. Contudo, eles não têm o mesmo nível de

deslocalização  $\pi$ . A natureza eletrônica do substituinte em C1 determina o quanto deslocalizada serão os elétrons  $\pi$  do fragmento norbornenila. Há uma relação entre o momento dipolo atômico de C1 e os DI's dos pares C1-C2 e C1-C3. Quanto maior o  $M_1(\Omega)_{C1}$  maior estes DI's. Isto mostra que a densidade eletrônica em C1 é distorcida em direção a C2 e C3 a medida que a deslocalização  $\pi$  aumenta. A partir desses resultados, pode-se dizer que a ordem de deslocalização  $\pi$  nesses cátions é  $6 > 4 > 5$ . Então, o cátion **5** é o menos não-clássico desse conjunto de íons. Contudo, suas características eletrônicas são muito diferentes daquelas do íon clássico **2**.

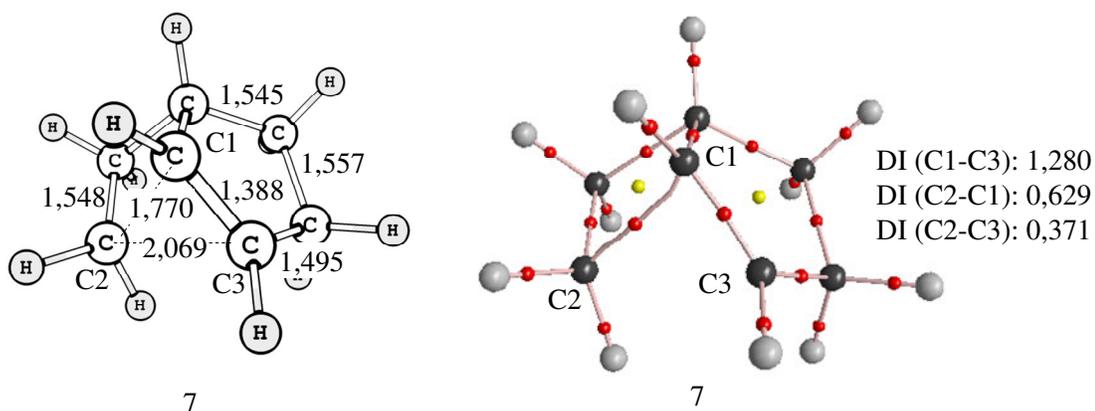


**Figura 24:** A Elipsidade ( $\epsilon$ ), o índice de deslocalização (DI), o momento dipolo atômico [ $M_1(\Omega)$ ] em ua., a carga atômica [ $q(\Omega)$ ] em ua., o comprimento de ligação e as distâncias interatômicas (em Angstroms) dos cátions **4**, **5** e **6**.

A estrutura molecular e o gráfico molecular do cátion **7** são mostrados na Figura 25.

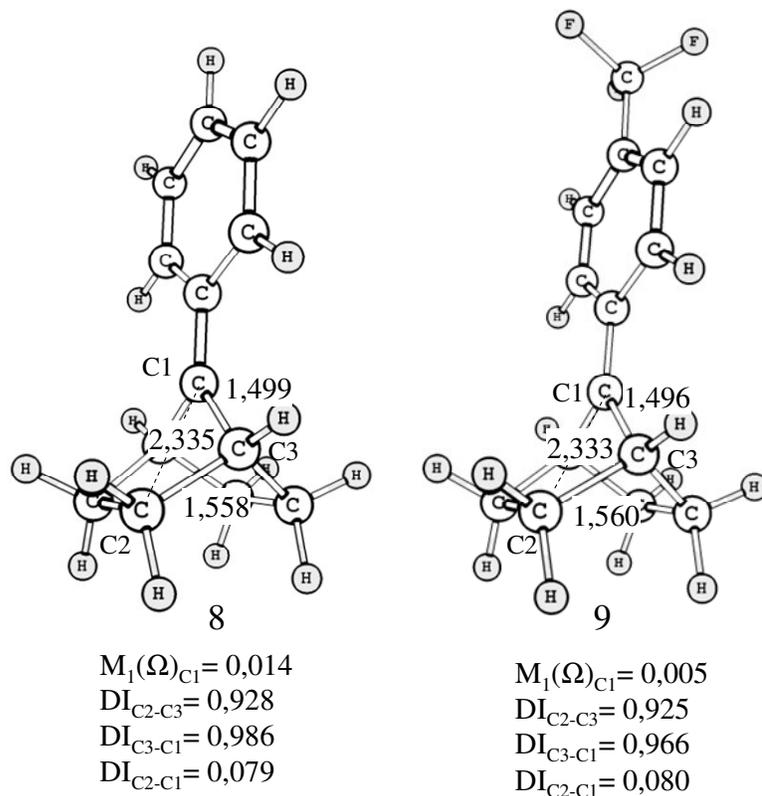
Os comprimentos de ligação, as distâncias interatômicas e os índices de deslocalização

indicam que ocorre uma deslocalização  $\sigma$  ocorre a partir dos átomos C1 e C3. O DI entre os átomos C2 e C3 é maior do que o DI para uma ligação simples C-C usual. Além disso, a interação entre C1 e C2 representa quase que 60% de uma ligação simples C-C. Então, o cátion **7** é um íon carbônio porque tem um sistema de ligação 3c-2e.



**Figura 25:** Comprimento de ligação e as distâncias interatômicas (em Angstroms) e índices de deslocalização do cátion **7**.

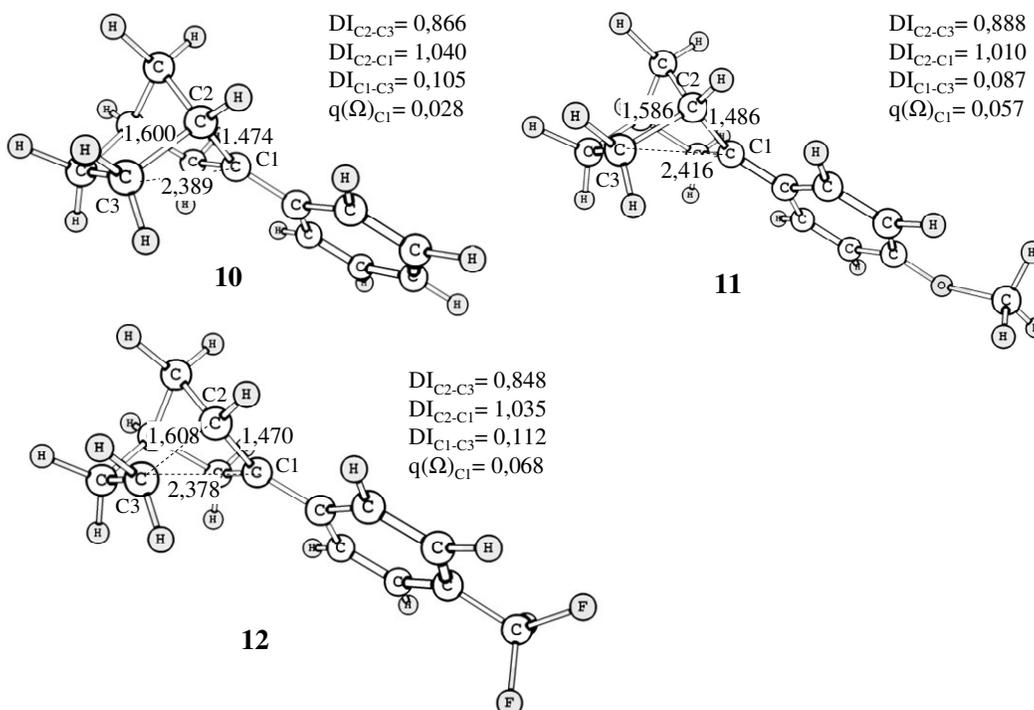
Os cátions **8** e **9**, derivados do cátion **7**, não têm deslocalização  $\sigma$  a partir dos átomos C1 e C3. Nos cátions **8** e **9**, o índice de deslocalização envolvendo os átomos C1, C2 e C3 são muito diferentes daqueles em **7** (Figura 26). Os DI's dos pares atômicos C1-C3 e C2-C3 são característicos de simples ligação C-C e o DI do par atômico C1-C2 é similar do cátion **3**. Deste modo, não há ligação 3c-2e nestes cátions e eles podem ser considerados como íons carbênio.



**Figura 26:** Índice de deslocalização (DI), o momento dipolo atômico [ $M_1(\Omega)$ ] em ua., a carga atômica [ $q(\Omega)$ ] em ua., o comprimento de ligação e as distâncias interatômicas (em Angstroms) dos cátions **8** e **9**.

A Figura 27 mostra o índice de deslocalização, o momento dipolo atômico, a carga atômica, o comprimento de ligação e as distâncias interatômicas dos cátions **10** a **12**. Os índices de deslocalização dos pares atômicos nesses cátions são menores do que aquele de uma ligação simples C-C característica ( $DI \approx 0.980$ ). Isto significa que uma deslocalização sigma da ligação C2-C3 ocorre nesses cátions. Os índices de deslocalização dos pares atômicos nesses cátions são consideravelmente maiores do que aquele do cátion **3**. Além disso, os índices de deslocalização dos pares atômicos C1-C2 nos cátions **10** a **12** são maiores do que aquele da ligação simples C-C. A carga atômica em C1 destes cátions é maior do que aquela em **3**. Isto é, uma maior carga positiva está localizada no átomo C1 dos cátions **10** a **12**

do que aquele em **3**. Deste modo, há um sistema de ligação 3c-2e envolvendo os átomos C1, C2 e C3. Da mesma forma que os cátions **4** a **6**, existe um ordem de deslocalização  $\sigma$  nestes cátions: **12** > **10** > **11**. Os cátions com substituinte anisila (**5** e **11**) são os íons menos não-clássicos em seus correspondentes conjuntos de íons carbônio.



**Figura 27:** Índice de deslocalização (DI), o momento dipolo atômico [ $M_1(\Omega)$ ] em ua., a carga atômica [ $q(\Omega)$ ] em ua., o comprimento de ligação e as distâncias interatômicas (em Angstroms) dos cátions **10** a **12**.

## 7.6 Conclusões

A teoria AIM pode ser usada para avaliar se um determinado cátion é clássico ou não. A comparação de parâmetros eletrônicos entre um íon clássico referencial e o íon estudado representa uma maneira mais fácil e eficiente de classificar um determinado cátion.

Esta metodologia possibilita ranquear um determinado conjunto de íons carbônio na ordem da magnitude da deslocalização  $\sigma$ ,  $\pi$  ou  $\sigma\pi$ . Tanto o cátion 7-anisil-7-norbornenila como o cátion 2-anisil-2-norbornila são menos não-clássicos em seus correspondentes conjuntos de cátions estudados. Contudo, de acordo com a teoria AIM, eles são íons carbônio.

## 8. CAPÍTULO 6 – A NATUREZA ELETRÔNICA DO DICÁTION ESPIROPENTADIENO

### 8.1 Introdução

Moléculas contendo carbono plano tetracoordenado (ptC) têm sido objeto de estudo teórico (Hoffmann, Alder *et al.*, 1970; Collins, Dill *et al.*, 1976; Boldyrev e Simons, 1998; Wang e Schleyer, 2001; Minyaev, Gribanova *et al.*, 2005) e experimental (Erker, Albrecht *et al.*, 1991; Rottger, Erker *et al.*, 1995; Choukroun, Donnadieu *et al.*, 2000) por muitos grupos científicos. Duas estratégias principais para construir moléculas com ptC são derivadas da abordagem mecânica (Mcgrath, Radom *et al.*, 1992; Mcgrath e Radom, 1993), a partir da constrição do ptC em moléculas tensionadas, e a abordagem eletrônica (Rottger e Erker, 1997; Rasmussen e Radom, 1999), em que o ptC é rodeado por grupos doadores de elétrons  $\sigma$  e aceptores de elétrons  $\pi$ .

Foi mostrado que análogos do espiropentadieno têm um átomo ptC quando a estrutura é um dicátion (Lammertsma e Schleyer, 1988; Priyakumar, Reddy *et al.*, 2004; Priyakumar e Sastry, 2004). Merino e colaboradores (Merino, Mendez-Rojas *et al.*, 2003; Merino, Mendez-Rojas *et al.*, 2004; Pancharatna, Mendez-Rojas *et al.*, 2004) também mostraram que o diânion espiropentadieno tem um átomo de carbono plano e que a coordenação deste sistema com metais leva a estruturas neutras estáveis. Esteves e colaboradores (Esteves, Ferreira *et al.*, 2005) também propuseram um hidrocarboneto neutro contendo um átomo ptC, usando o fragmento do dicátion espiropentadieno como inspiração. Este último inserido em um sistema  $\pi$  estendido a fim de neutralizar sua carga e originar o hidrocarboneto que possa ser sintetizado.

A mais importante contribuição de todos estes trabalho é a estabilização de um átomo ptC em uma molécula contendo esqueleto C(C)<sub>4</sub> (Merino, Mendez-Rojas *et al.*, 2007).

O C<sub>5</sub><sup>-2</sup> pode ser pensado, na verdade, como um espiropentadieno sem 4 prótons e com um caroço dicatiônico. A pequena barreira energética para abertura do anel (3,0 kcal/mol) somente impediria a isomerização do diânion C<sub>5</sub><sup>-2</sup> a baixas temperaturas (Merino, Mendez-Rojas *et al.*, 2004). Outras moléculas pequenas com átomo ptC foram obtidas com sucesso por Reddy e colaboradores (Sateesh, Reddy *et al.*, 2007).

Como consequência do pioneiro trabalho de Rasmussen e Radom (Rasmussen e Radom, 1999), não está claro ainda se a estabilidade real das estruturas computadas contendo ptC permaneceria como esperada ou se elas rearranjariam para um esqueleto carbônico mais estável, embora novas estruturas tenham sido propostas e muitas tentativas feitas para caracterizá-los como espécies estáveis. O sistema do dicátion espiropentadieno tem sido visto como uma forma promissora de construir compostos neutros contendo pt(C), mas pouco é conhecido sobre a natureza eletrônica deste sistema (Firme, Barreiro *et al.*, 2007).

## 8.2 Objetivos

Investigação dos pontos-chave na superfície de energia potencial do C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup> e um estudo de sua natureza eletrônica de forma comparativa com parentes neutros e monocatiônicos.

## 8.3 Métodos Computacionais

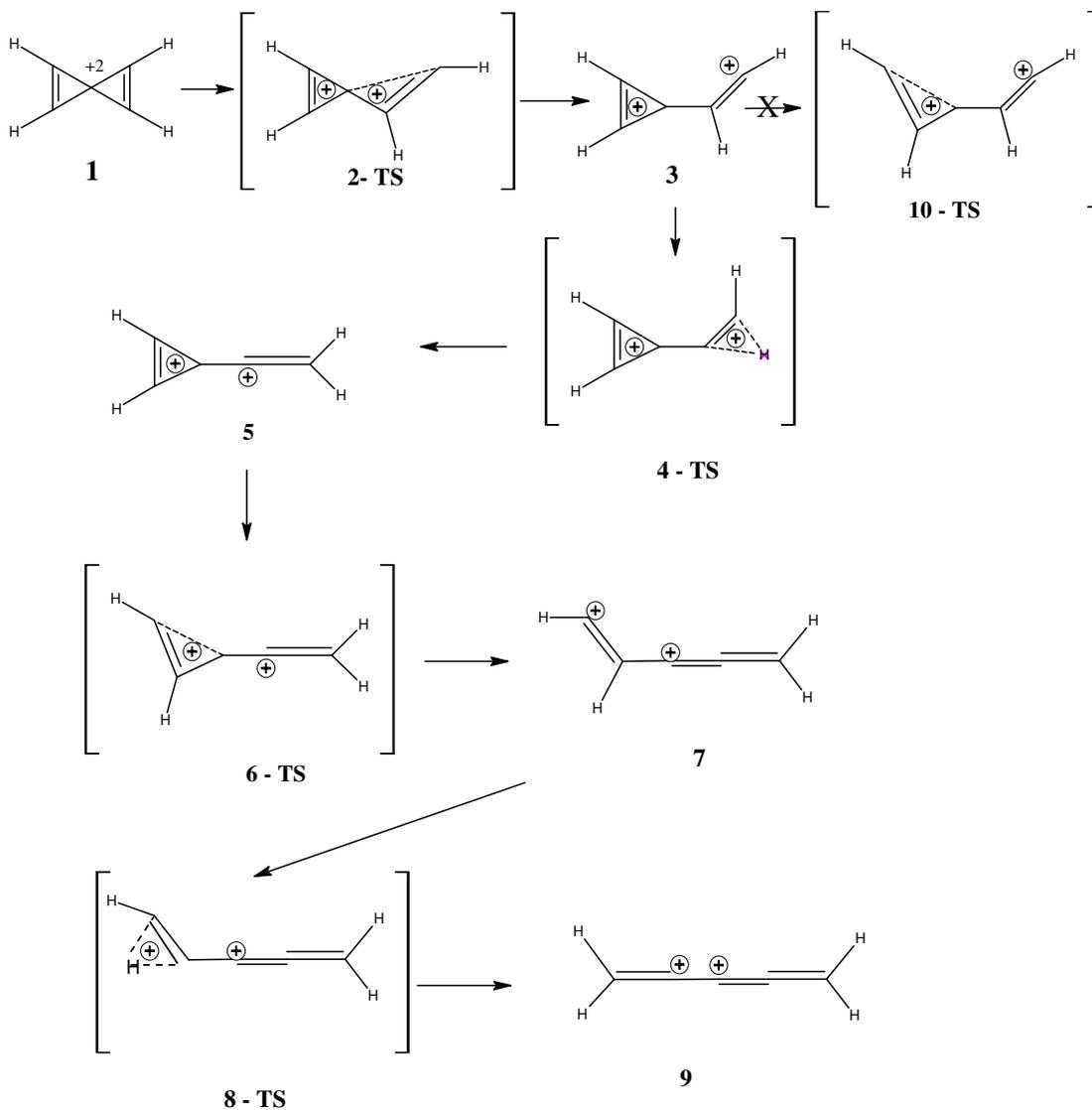
As geometrias das espécies estudadas foram otimizadas usando técnicas padrão (Fletcher, 1980). As análises vibracionais nas geometrias otimizadas de pontos selecionados

na superfície de energia potencial foram realizadas para determinar se as geometrias resultantes eram mínimo verdadeiro ou estados de transição, checando a existência de frequências imaginárias. Os cálculos foram realizados em nível B3LYP/6-311++G\*\* (Lee, Yang *et al.*, 1988; Dunning, 1989; Becke, 1993b; 1993a) usando o pacote Gaussian 03 (Frisch, Trucks *et al.*, 2003). A densidade eletrônica foi obtida, através dos orbitais Kohn-Sham, no nível B3LYP/6-311++G\*\* para cálculos AIM posteriores. A densidade de carga de pontos críticos, a energia atômica e os índices de deslocalização e de localização, a elipsidade, o momento dipolo atômico, a Laplaciana da densidade de carga e a carga atômica foram calculados por meio do programa AIM2000 (Biegler-König e Schönbohm, 2002).

#### 8.4 Resultados e discussão

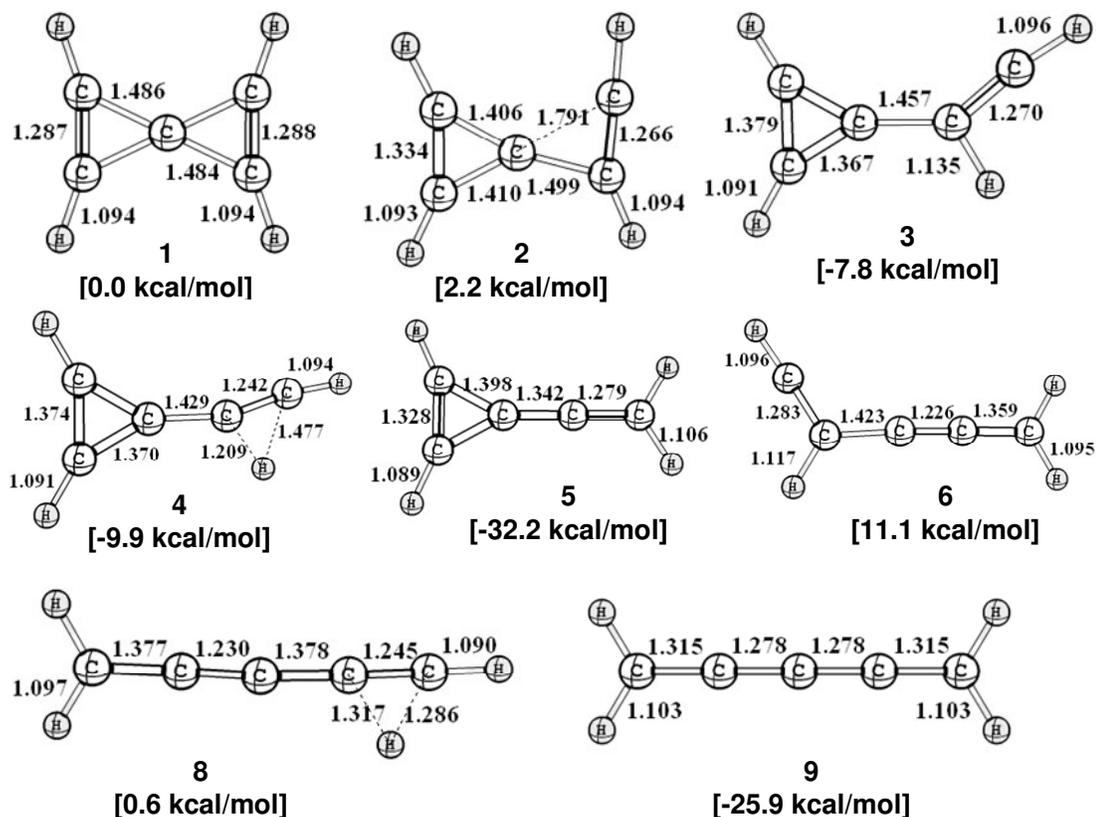
O Esquema 11 mostra a abertura do anel e as reações de transferência de hidreto, possibilitando a formação de outras espécies isoméricas de cadeia aberta.

Esquema 11



A Figura 28 mostra as geometrias otimizadas para **1** a **9**, seus correspondentes comprimentos de ligação e a entalpia relativa da abertura do anel e das reações de transferência de hidreto a partir do dicátion espiropentadieno. O dicátion espiropentadieno, **1**, é confirmado como uma espécie contendo carbono tetracoordenado plano. Além da espécie **1**, os outros únicos mínimos na superfície de energia potencial encontrados foram **3**, **5** e **9**. A estrutura **7** rearranja diretamente para **9**. Foi descoberto que a espécie mais estável entre os mínimos é **5**. As estruturas **1**, **3** e **9** são 32,2 kcal/mol, 24,4 kcal/mol e 6,3 kcal/mol maiores

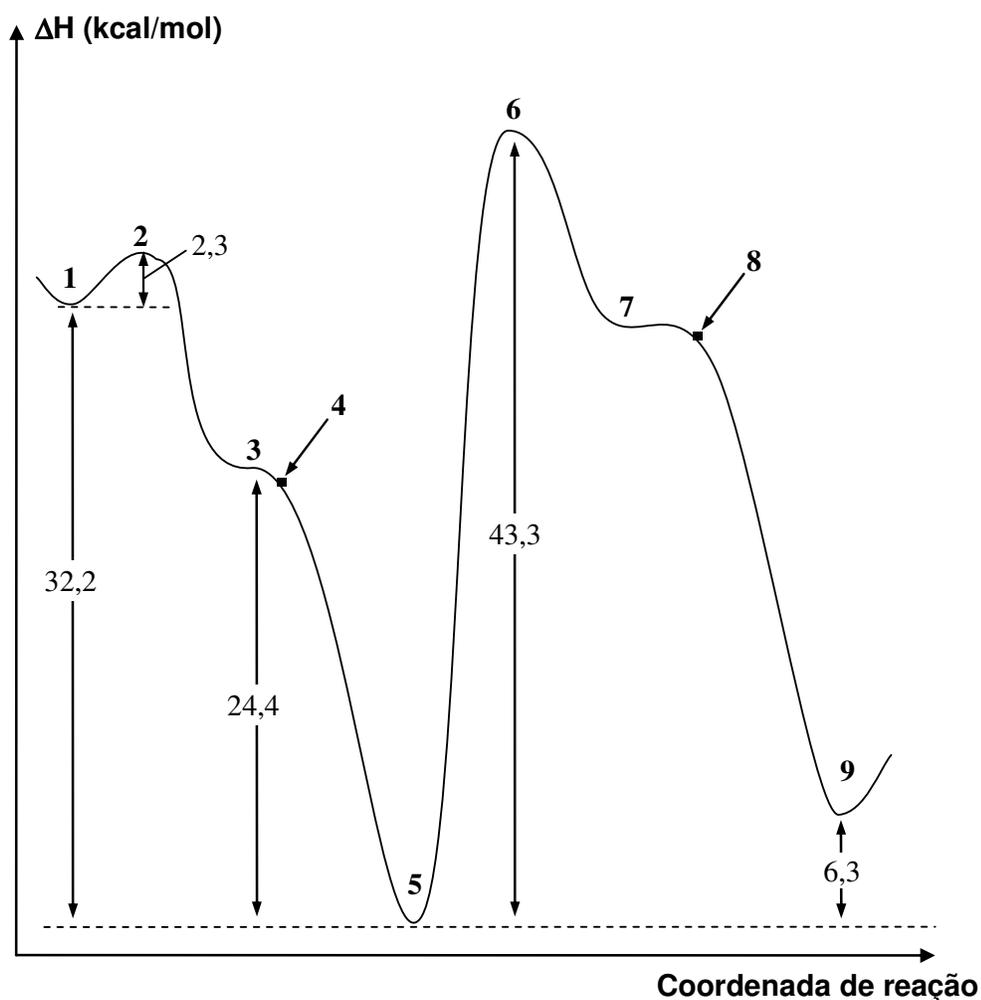
em energia do que **5**, respectivamente. A estabilidade relativa de **5** pode ser atribuída ao equilíbrio entre repulsão carga-carga e a estabilidade eletrônica. A estrutura **10** não foi encontrada como um intermediário estável, levando à estrutura **9**, depois da otimização da geometria.



**Figura 28:** Entalpia relativa da abertura do anel das reações de transferência de hidreto a partir do dicátion espiropentadieno (em kcal/mol), as estruturas otimizadas de **1** a **9** e comprimentos de ligação (em angstroms).

A Figura 29 mostra a visão pictórica dos rearranjos mostrados nos Esquema 11. A abertura do anel de **1** através do estado de transição **2**, formando **3**, tem uma barreira energética de 2,3 kcal/mol. Este valor é compatível com o processo de abertura do anel encontrado para estruturas análogas (Esteves, Ferreira *et al.*, 2005; Merino, Mendez-Rojas *et*

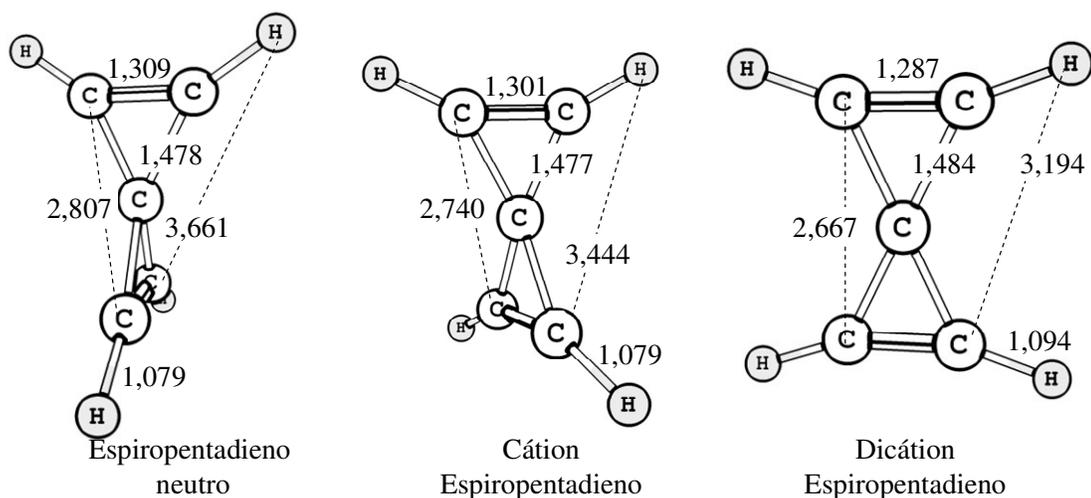
al., 2007). Deste modo, a abertura do anel de **1** é muito favorável à temperatura ambiente. A estrutura **3** rearranja em um processo sem barreira através do estado de transição **4**, gerando **5**, em um processo exotérmico (-24,4 kcal/mol). Abertura do anel adicional em **5**, gerando intermediários acíclicos, como **9**, apresenta barreira energética alta (43,3 kcal/mol). Isto é provavelmente devido à relativa estabilidade do fragmento ciclopropenila aromático, que tende a ser preservado.<sup>1</sup>



**Figura 29:** Representação pictórica da superfície de energia potencial para  $C_5H_4^{+2}$

<sup>1</sup> Vale ressaltar que o estado de transição **4** é mais baixo que a energia de **3** apenas devido aos efeitos de energia do ponto zero (ZPE) e correções térmicas. Considerando-se somente a energia eletrônica, **4** tem energia maior que **3**. O mesmo ocorre com o estado de transição **8**.

A Figura 30 mostra os comprimentos de ligação e as distâncias interatômicas (em angstroms) do espiropentadieno neutro, cátion espiropentadieno e dicátion espiropentadieno. O comprimento de ligação entre o átomo de carbono central e o átomo de carbono externo é, aproximadamente, constante em todas as estruturas espiropentadieno. Por outro lado, o comprimento de ligação entre os átomos de carbono externo em cada grupo etilênico decresce do espiropentadieno neutro para o dicátion espiropentadieno, e o comprimento de ligação entre cada par atômico vicinal C-H aumenta do espiropentadieno neutro para o dicátion espiropentadieno.

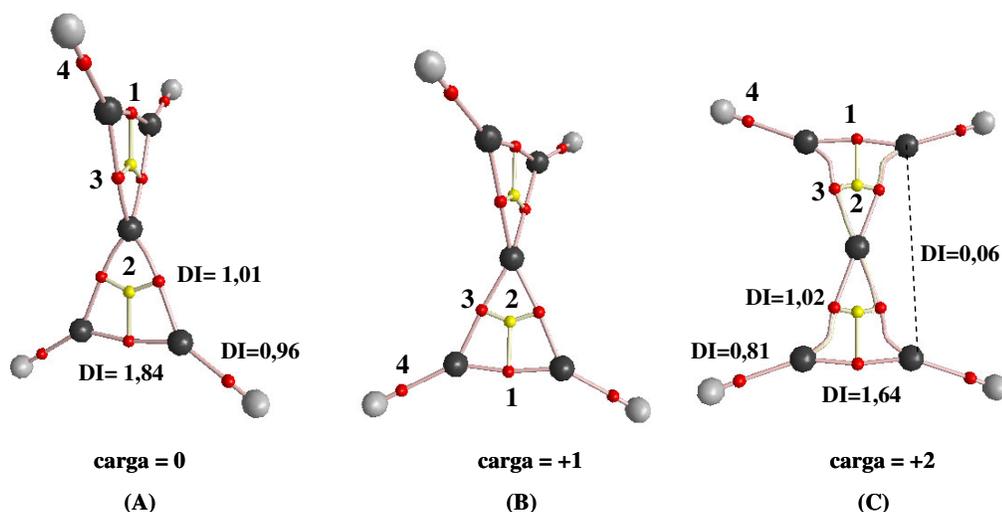


**Figura 30:** Comprimentos de ligação e distâncias interatômicas (em angstroms) do espiropentadieno neutro, cátion espiropentadieno e dicátion espiropentadieno.

Na Figura 30, pode-se observar também que as distâncias interatômicas mostradas,  $C_{\text{ext}}-C_{\text{ext}}$  (a partir de diferentes grupos etilênicos) e  $C_{\text{ext}}-H$  (a partir de diferentes grupos etilênicos), decrescem do espiropentadieno neutro para o dicátion espiropentadieno.

A fim de investigar a natureza eletrônica do fragmento espiropentadieno, foi realizada a análise AIM das três espécies espiropentadieno em questão.

A Figura 31 mostra o gráfico molecular para o espiropentadieno neutro, cátion espiropentadieno e dicátion espiropentadieno. Os números 1 a 4 indicam os pontos críticos. O ponto crítico 2 é o ponto crítico do anel. Os outros são pontos críticos de ligação. Para todos os espiropentadienos estudados, os índices de deslocalização envolvendo o carbono central e os átomos de carbono externo são aproximadamente 1,0. Isto significa que um elétron é compartilhado entre esses átomos. É interessante notar que os índices de deslocalização das ligações entre os átomos de carbono envolvidos nos dois fragmentos etilênicos externos e as ligações C-H no espiropentadieno neutro decrescem no dicátion espiropentadieno, indicando reorganização na densidade eletrônica depois da remoção de dois elétrons do sistema espiropentadieno.



**Figura 31:** Gráficos moleculares de (A) espiropentadieno neutro, (B) cátion espiropentadieno e (C) dicátion espiropentadieno. Os DI's para cada par de átomos no espiropentadieno neutro e parente dicátion são incluídos. Os números denotam os pontos críticos.

A Figura 31 mostra o DI entre os átomos de carbono externo dos diferentes grupos etilênicos (DI=0,06). Este valor é aparentemente pequeno. Além disso, carga atômica do ptC

no parente dicátion é negativa (Tabela 11) e sua ligação  $C_{\text{ext}}-C_{\text{ext}}$  é muito menor do que a ligação dupla CC do etileno (1.329Å) e muito menor do que a ligação CC no ciclobutadieno (1.333Å). Então, o dicátion espiropentadieno não pode ser representado por um átomo  $C^{+2}$  no meio de um anel de ciclobutadieno.

No caso do dicátion espiropentadieno (Figura 31C), todas as quatro ligações entre o ptC e os átomos de carbono vizinhos têm  $DI=1,02$ . Da mesma forma, todas as quatro ligações envolvendo o carbono central no espiropentadieno neutro têm  $DI=1,01$  (Figura 31A). Para fins comparativos, o DI de qualquer par de átomos CC no cátion ciclopropenila é 1,437. Então, o AIM indica indiretamente que não há participação de elétrons  $\pi$ , por deslocalização aromática, no átomo ptC.

A partir da relação entre ordem de ligação ( $n$ ) e densidade de carga no BCP (Apêndice G) foi possível obter a ordem de ligação das ligações  $C_{\text{ext}}-C_{\text{ext}}$  nos sistemas espiropentadieno. A ordem de ligação do par atômico  $C_{\text{ext}}-C_{\text{ext}}$  aumenta na seguinte ordem: espiropentadieno neutro ( $n = 1.96$ ), cátion espiropentadieno ( $n = 2.10$ ) e dicátion espiropentadieno ( $n = 2.31$ ).

A Tabela 11 mostra a carga atômica  $q(\Omega)$ , o volume atômico  $v(\Omega)$ , o momento dipolo atômico  $M_1(\Omega)$ , o índice de localização (LI) e a densidade de energia eletrônica  $E_e(\Omega)$  do átomo de carbono externo, do átomo de carbono central e do átomo de hidrogênio do espiropentadieno neutro, do dicátion espiropentadieno, do cátion espiropentadieno e do cátion ciclopropenila. As cargas atômicas dos átomos de hidrogênio aumentam do espiropentadieno neutro (+0,070e) para o dicátion espiropentadieno (+0,365e). As cargas atômicas dos átomos de carbono externos também aumentam do espiropentadieno neutro (-0,130e) para o dicátion espiropentadieno (+0,190e), como indicado na Tabela 11. Contudo, no caso dos átomos de carbono central, as cargas atômicas tornam-se mais negativas do espiropentadieno neutro (+0,210e) para o dicátion espiropentadieno (-0,164e). Este fluxo de carga dos grupos etilênicos para o átomo ptC pode também ser verificado a partir dos índices de localização dos

átomos de carbono etilênicos. É importante salientar que o índice de localização representa o número de elétrons que estão localizados em um átomo, o que não representa o número total de elétrons em uma bacia atômica ou a população eletrônica,  $N(\Omega)$ . De fato, o  $N(\Omega)$  é obtido pela integração da densidade de carga dentro do volume atômico. Esta integração é equivalente à  $LI + \frac{1}{2} DI = N(\Omega)$  apenas para uma molécula homoatômica dinuclear. Por exemplo, na molécula de hidrogênio, 1,0 elétron é compartilhado entre cada átomo de hidrogênio (DI) e 0,5 elétron é localizado em cada átomo de hidrogênio (LI). Contudo, a população eletrônica em cada átomo de hidrogênio é 1,0 ( $LI + \frac{1}{2} DI$ ). Como pode ser visto na Tabela 11, um LI maior no átomo de carbono central ocorre no dicátion. E, analisando o  $E_e(\Omega)$  na Tabela 11, pode-se ver que o átomo de carbono central é mais estabilizado no dicátion espiropentadieno do que no sistema neutro.

**Tabela 11:** A carga atômica  $q(\Omega)$ , o volume atômico  $v(\Omega)$ , o momento dipolo atômico  $M_1(\Omega)$ , o índice de localização (LI) e a densidade de energia eletrônica  $E_e(\Omega)$  do átomo de carbono externo, do átomo de carbono central e do átomo de hidrogênio do espiropentadieno neutro, do dicátion espiropentadieno, do cátion espiropentadieno e do cátion ciclopropenila.

Molécula	Átomo	$q(\Omega)$	$v(\Omega)$	$M_1(\Omega)$	LI <sup>(b)</sup>	$E_e(\Omega)$
Espiropentadieno	carbonos externos	-0,130	102,9	0,25	4,110	-38,1398
	carbono central	0,210	65,7	0	3,680	-37,8800
	hidrogênios	0,070	48,4	0,15	0,383	-0,5835
Cátion Espiropentadieno	carbonos externos	0,045	94,4	0,34	-	-38,0764
	carbono central	0,048	70,8	0	-	-38,0076
	hidrogênios	0,217	39,6	0,11	-	-0,5238
Dicátion Espiropentadieno	carbonos externos	0,190	88,2	0,46	3,940	-37,9995
	carbono central	-0,164	77,0	0	4,066	-38,1385
	hidrogênios	0,365	31,8	0,10	0,192	-0,4497
Cátion Ciclopropenila	carbono	0,075	91,5	0,33	4,013	-38,0845

(a)  $\Omega$  é a bacia atômica. A carga atômica  $q(\Omega)$ , o volume atômico  $v(\Omega)$ , o momento dipolo atômico  $M_1(\Omega)$  e a densidade de energia eletrônica  $E_e(\Omega)$  estão em ua.

(b) O índice de localização aplica-se apenas a moléculas de camada fechada.

A remoção de dois elétrons do espiropentadieno neutro aumenta o volume atômico do átomo do carbono central, pois ele fica com a carga mais negativa (Tabela 11). Por outro lado, os volumes atômicos dos átomos de hidrogênio e dos átomos de carbono externos diminuem do espiropentadieno neutro para o dicátion espiropentadieno, pois eles se tornam mais carregados positivamente. Além disso, os momentos do dipolo atômico dos átomos de carbono externo aumentam por causa da carga positiva crescente do átomo de hidrogênio a partir do espiropentadieno neutro para o dicátion espiropentadieno.

Na comparação dos parâmetros eletrônicos dos átomos de carbono entre o cátion ciclopropenila e o dicátion espiropentadieno, da Tabela 11, o AIM indica indiretamente que a planarização do carbono central no dicátion espiropentadieno não tem uma contribuição dos elétrons  $\pi$ , pois estes parâmetros no dicátion espiropentadieno são diferentes do cátion ciclopropenila. Deste modo, o esquema de ligação no dicátion espiropentadieno é qualitativamente diferente daquele do cátion ciclopropenila, i.e., o dicátion espiropentadieno não é uma fusão de dois fragmentos ciclopropenila.

A transferência da densidade eletrônica pode ser também pelo ângulo do caminho de ligação. O ângulo do caminho de ligação de cada anel de três membros no espiropentadieno neutro ( $88,1^\circ$ ) é aproximadamente similar àquele do ciclopropano ( $77,1^\circ$ ) e àquele do cátion ciclopropenila ( $78,4^\circ$ ). Contudo, no dicátion espiropentadieno, ângulo do caminho de ligação é apenas  $45,0^\circ$ . Esta diminuição do ângulo do caminho de ligação dos anéis de três membros, ao ir do espiropentadieno neutro para o dicátion espiropentadieno é um indicativo de acúmulo de densidade eletrônica dentro dos anéis de três membros da molécula dicatiônica, similarmente ao que acontece nas ligações 3c-2e.

A Tabela 12 mostra a densidade de carga ( $\rho$ ), a Laplaciana da densidade de carga [ $\nabla^2\rho(r)$ ] e a elipsidade ( $\epsilon$ ) dos pontos críticos dos sistemas espiropentadieno e os autovalores da matriz Hessiana da densidade de carga do dicátion espiropentadieno relacionados aos

pontos críticos 1, 2, 3 e 4. O ponto crítico 2 é o ponto crítico do anel. Os outros são pontos críticos de ligação. Cada ponto crítico é idêntico em cada sistema espiropentadieno (Figura 32). Por exemplo, o BCP 1 é um ponto crítico na ligação entre os átomos de carbono externos vicinais. O BCP 3 é um ponto crítico em uma ligação envolvendo um átomo de carbono externo e um átomo de carbono central. O BCP 4 é um ponto crítico na ligação entre o carbono externo e seu átomo de hidrogênio vicinal. Como pode ser visto na Tabela 12, a densidade de carga do BCP 1 aumenta continuamente do sistema neutro para o dicátion, enquanto a tendência oposta é observada para o BCP 3. A densidade no BCP 4 é quase invariante nestes sistemas. A densidade de carga do RCP 2 aumenta ao ir do espiropentadieno neutro para o dicátion espiropentadieno. Depois de remover um ou dois elétrons do fragmento espiropentadieno, a densidade eletrônica em cada centro anular aumenta à medida que as densidades de carga no carbono externo e nos átomos de hidrogênio decrescem (Tabela 12).

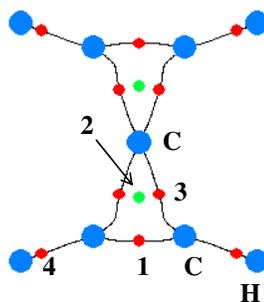
**Tabela 12:** Densidade de carga ( $\rho$ ), Laplaciana da densidade de carga [ $\nabla^2\rho(r)$ ], in ua., a elipsidade ( $\epsilon$ ) dos pontos críticos dos sistemas espiropentadieno e os autovalores da matriz Hessiana da densidade de carga do dicátion espiropentadieno, em ua.

Ponto Crítico (CP)	Posição do CP	Neutro			Cátion			Dicátion					
		$\rho$	$\nabla^2\rho(r)$	$\epsilon$	$\rho$	$\nabla^2\rho(r)$	$\epsilon$	$\rho$	$\nabla^2\rho(r)$	$\epsilon$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
1 <sup>(b)</sup>	C <sub>ext</sub> -C <sub>ext</sub>	0,342	-0,916	0,167	0,353	-1,000	0,121	0,369	-1,109	0,128	-0,722	-0,640	0,253
2 <sup>(c)</sup>	RCP <sup>(c)</sup>	0,214	0,292	-	0,220	-0,024	-	0,224	0,200	-	-0,289	0,087	0,402
3 <sup>(b)</sup>	C <sub>ext</sub> -C <sub>cent</sub>	0,244	-0,376	0,393	0,241	-0,308	0,560	0,230	-0,113	1,477	-0,327	-0,132	0,346
4 <sup>(b)</sup>	C <sub>ext</sub> -H	0,278	-0,952	0,005	0,282	-1,020	0,007	0,275	-1,050	0,004	-0,832	-0,830	0,612

(a) Estas ligações envolvem átomos vicinais,

(b) Pontos críticos 1, 3 e 4 são (3,-1)

(c) Pontos críticos 2 é (3,+1)



**Figura 32:** Gráfico molecular do dicátion espiropentadieno e seus pontos críticos 1 a 4.

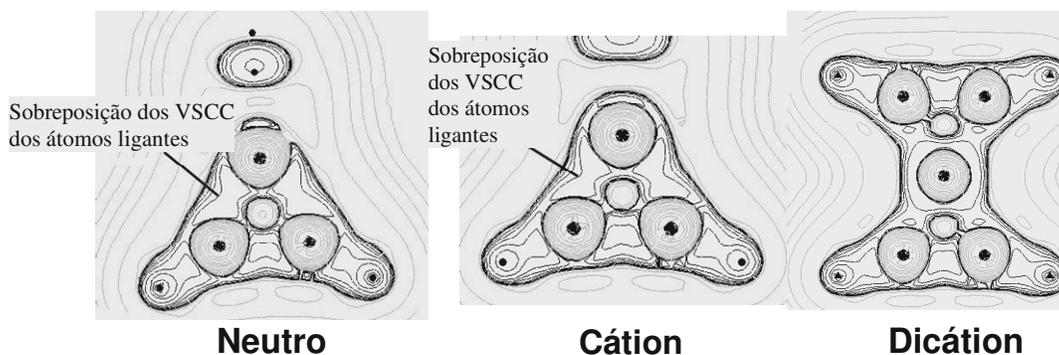
A Tabela 12 mostra que o  $\nabla^2\rho(r)$  do BCP 1 torna-se mais negativa (mais localmente concentrada) do espiropentadieno neutro para o cátion espiropentadieno e para o dicátion espiropentadieno. Esta tendência indica que a ligação aumenta sua natureza covalente. Por outro lado, o  $\nabla^2\rho(r)$  do BCP 3 se torna mais negativo (menos localmente concentrado) do espiropentadieno neutro para o dicátion espiropentadieno, indicando que o átomo de carbono central tem uma interação covalente decrescente com os átomos de carbono de ambos grupos etilênicos da molécula neutra para o dicátion.

À medida que a elipsidade ( $\epsilon$ ) tende a zero, a ligação tende a ser simples ou tripla, ou seja, completamente simétrica ao eixo interatômico. Analisando  $\epsilon$  no BCP 4 (Figura 32), está claro que sua ligação correspondente não tem quase nenhuma mudança na natureza nas três moléculas e se assemelha à uma ligação simples em todos os casos. Apesar da elipsidade do BCP 1 no dicátion ser 23% menor do que aquela do composto neutro e que o DI na ligação  $C_{\text{ext}}-C_{\text{ext}}$  ser menor no parente dicátion (Figura 31), nada pode ser dito sobre o caráter dessa ligação, porque a densidade de carga do BCP 1 é maior no dicátion. Além disso, o  $\nabla^2\rho(r)$  do BCP 1 no dicátion é mais negativo do que o  $\nabla^2\rho(r)$  dos outros BCP 1's. Então, existe um acúmulo de carga maior na região ao redor de BCP 1 que decresce a correspondente elipsidade. Além disso, não existe nenhuma relação entre o aumento da densidade de carga no BCP 1 e a diminuição do índice de deslocalização desta ligação. Eles são parâmetros

independentes. A elipsidade no BCP 3 mostra que a remoção de dois elétrons do sistema espiropentadieno torna as ligações do ptC aos grupos etilênicos completamente distorcidas a partir do eixo da ligação, assim como acontece na ligação 3c-2e. Como discutido acima, a Laplaciana do BCP 3 tem uma tendência covalente decrescente, mas sua correspondente ligação tem uma elipsidade crescente quando vai do espiropentadieno neutro para o dicátion (Tabela 11). Além disso, a ligação ptC-C<sub>ext</sub> tem um DI invariante e seu correspondente BCP (BCP 3) tem apenas 5% de redução da espécie neutra para o dicátion (Tabela 12).

Nos carbocátions, a mudança estrutural é associada com os valores de elipsidade muito maiores do que 1. Em alguns casos, a relação  $|\lambda_1|/\lambda_3$  tem um alto valor em moléculas próximas da degenerescência (Okulik, Peruchena *et al.*, 2006). As elipsidades de todos os BCP's de todos os sistemas espiropentadieno não são altos. A avaliação da relação  $|\lambda_1|/\lambda_3$  para o BCP 3, do espiropentadieno neutro para o dicátion espiropentadieno, dá os respectivos valores: 1,197, 1,142, 0,945. Os três autovalores da matriz Hessiana de um BCP podem ser usados como um instrumento valioso das flutuações estruturais. Para o dicátion espiropentadieno, o  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  para todos os BCP's são diferentes de zero (Tabela 12), que é consistente com um composto estável, i.e., uma molécula que não está sob mudanças estruturais.

A Figura 33 mostra os mapas de contorno da distribuição da negativa da Laplaciana da densidade de carga eletrônica para as moléculas espiropentadieno no plano que contém todos os átomos. Como pode ser visto, as moléculas, neutra e catiônica, têm sobreposição da concentração de carga entre os átomos vizinhos. Isto significa que há uma sobreposição da respectiva concentração de carga de valência (VSCC) para cada par de átomos conectados nas moléculas neutra e catiônica. Contudo, no dicátion espiropentadieno, não há sobreposição do VSCC entre o átomo ptC e os átomos de carbono vizinhos (Figura 33). Esta falta de sobreposição indica uma interação reduzida entre o ptC e os outros átomos de carbono.



**Figura 33:** Mapas de contorno da distribuição da negativa da Laplaciana da densidade de carga eletrônica das moléculas espiropentadieno no plano que contém, pelo menos, dois átomos de carbono externo e o átomo central.

Baseado na comparação dos comprimentos de ligação e ordens de ligação da ligação  $C_{\text{ext}}-C_{\text{ext}}$  entre o dicátion espiropentadieno e espiropentadieno neutro, pode-se deduzir que os elétrons  $\pi$  não participam da planarização do átomo ptC, pois a ligação  $C_{\text{ext}}-C_{\text{ext}}$  tem mais caráter de ligação dupla no dicátion espiropentadieno do que no espiropentadieno neutro. Além disso, os parâmetros atômicos dos átomos de carbono (carga atômica, volume atômico, momento dipolo atômico e índice de localização) são muito diferentes entre dicátion espiropentadieno e o cátion ciclopropenila. O DI entre os átomos de carbono externo de diferentes grupos etilênicos e a diferença entre os comprimentos de ligação da ligação dupla CC no ciclobutadieno e a diferença entre os comprimentos de ligação da ligação dupla CC no ciclobutadieno e a ligação  $C_{\text{ext}}-C_{\text{ext}}$  no dicátion espiropentadieno indicam que o dicátion espiropentadieno não é um átomo  $C^{+2}$  no meio de um anel de ciclobutadieno.

## 8.5 Conclusões

A teoria AIM mostra que o átomo ptC do dicátion espiropentadieno é estabilizado principalmente pelos elétrons sigma e este átomo tem carga negativa. As ligações dos carbonos dos grupos etilênicos ao átomo ptC têm menos caráter covalente do que aquelas

ligações ao átomo central do espiropentadieno neutro. A carga total positiva é espalhada ao longo dos grupos etilênicos. A análise da superfície de energia potencial mostra que o dicátion espiropentadieno tem uma barreira de ativação de 2,3 kcal/mol para abertura do anel. A análise da geometria e da topologia molecular indica indiretamente que os elétrons  $\pi$  não participam na planarização do ptC no dicátion espiropentadieno. O dicátion espiropentadieno não é um átomo de  $C^{+2}$  no meio de um anel de ciclobutadieno.

## 9. CAPÍTULO 7 – ABSTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR CARBONILAS ALIFÁTICAS TRIPLETO

### 9.1 Introdução

A maioria das reações fotoquímicas de cetonas é dividida em três categorias: (1) clivagem da ligação CC(=O), conhecida como  $\alpha$ -clivagem; (2) abstração de hidrogênio pelo átomo de oxigênio da carbonila; e (3) cicloadição para ligação carbono-carbono insaturada (Turro, Schore *et al.*, 1972). As cetonas tripleto de baixa energia de transição eletrônica  $\pi, \pi^*$  têm pouca reatividade frente à abstração de hidrogênio alifático ou benzílico, que ocorre predominantemente de transições eletrônicas  $n, \pi^*$  (Wagner, Kemppain.Ae *et al.*, 1973). As carbonilas alifáticas tripleto, assim como as cetonas aromáticas, assemelham-se aos radicais alcóxila nos processos de abstração de hidrogênio (Walling e Gibian, 1965; Wagner, 1971). Embora evidências, experimental e teórica (Sidman e McClure, 1955a; 1955b; Wagner e Hammond, 1966; Dubois e Behrens, 1968; Turro e Wriede, 1968; Yang e Elliott, 1968), mostrem que os estados excitados singleto e tripleto das cetonas são eletronicamente similares na distribuição de carga, a acetona tripleto é muito mais reativa do que seu estado excitado singleto frente a abstração de hidrogênio (Wagner, 1967). Além disso, a reatividade dos compostos carbonílicos alifáticos excitados é, de certa forma, similar a do radical t-butoxila (Turro, 1991).

Frequentemente, as reações fotoquímicas de cetonas alifáticas procedem exclusivamente a partir do estado tripleto por causa de seu tempo de vida longo (Wagner, 1967; Scaiano, 1973). Com relação à acetona (Turro, Schore *et al.*, 1972), por exemplo, na ausência de *quencher*s externos, seu estado excitado  $S_1$  é principalmente desativado através de cruzamento de sistema para  $T_1$  ( $k_{ST} = 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ). As reações fotoquímicas das cetonas

alifáticas procedem exclusivamente a partir do estado tripleto e seu estado tripleto é desativado principalmente para  $S_0$  por uma constante de velocidade consideravelmente menor ( $k_D \approx 10^6 \text{ s}^{-1}$ ). A constante de velocidade para abstração de hidrogênio do 2-propanol pela acetona tripleto tem sido obtida experimentalmente,  $k = 10^6 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  (Charney, Dalton *et al.*, 1974; Nau, Cozens *et al.*, 1996) tão bem quanto a partir de outros doadores de hidrogênio como metanol, butanol, ciclo-hexano (Yip e Siebrand, 1972), dietilamina e trietilamina (Yip e Siebrand, 1972; Tominaga, Yamauchi *et al.*, 1988; Pischel e Nau, 2001). O mecanismo da abstração de hidrogênio por carbonilas tripleto depende da energia da ligação X-H (X=C, O, N) do doador de hidrogênio e do potencial de redução da cetona (Das, Encinas *et al.*, 1981; Leigh, Lathioor *et al.*, 1996). A abstração de hidrogênio pelas cetonas tripleto pode ocorrer através da transferência de hidrogênio (Wagner, Truman *et al.*, 1985) ou transferência de próton acoplada com elétron (Cohen e Baumgart.Rj, 1967; Cohen e Cohen, 1967; Cohen e Chao, 1968; Cohen e Stein, 1971; Cohen, Parola *et al.*, 1973; Griller, Howard *et al.*, 1981; Simon e Peters, 1982; Wagner, Truman *et al.*, 1985).

Os métodos computacionais têm sido usados para avaliar tanto a natureza dos estados excitados quanto sua fotoquímica. Para o estado excitado, resultados teóricos dos parâmetros geométricos e as energias correlacionam consideravelmente bem com os dados experimentais (Weiss, Kuyatt *et al.*, 1971; Chutjian, 1974; Harding e Goddard, 1975; Moule e Walsh, 1975; Foresman, Headgordon *et al.*, 1992; Hadad, Foresman *et al.*, 1993; Wiberg, Stratmann *et al.*, 1998). Contudo, a reatividade de compostos carbonilados em estado excitado tem sido menos estudada pela química quântica.

A geometria das carbonilas alifáticas tripleto não é plana (Turro, Schore *et al.*, 1972; Scaiano, 1973; Jensen e Bunker, 1982). A geometria não plana dos estados excitados  $^1A_2$  e  $^3A_2$  do formaldeído é devida à mistura Jahn-Teller pseudo vibrônica destes estados com estados excitados mais altos de simetria apropriada (Ogurtsov, Munteanu *et al.*, 2001). As

energias da abstração de hidrogênio do metano para o formaldeído tripleto e para a fotorredução da acetona tripleto pelo metanol e dimetilamina foram calculadas por dados avaliados das energias de dissociação da ligação para doadores e aceptores reduzidos (Pischel e Nau, 2002). Apesar destes dados computacionais, ainda falta a informação concernente ao caminho reacional para a abstração de hidrogênio pelas carbonilas alifáticas tripleto.

## 9.2 Objetivo

Investigar um mecanismo razoável para a abstração de hidrogênio pelas carbonilas alifáticas no estado tripleto.

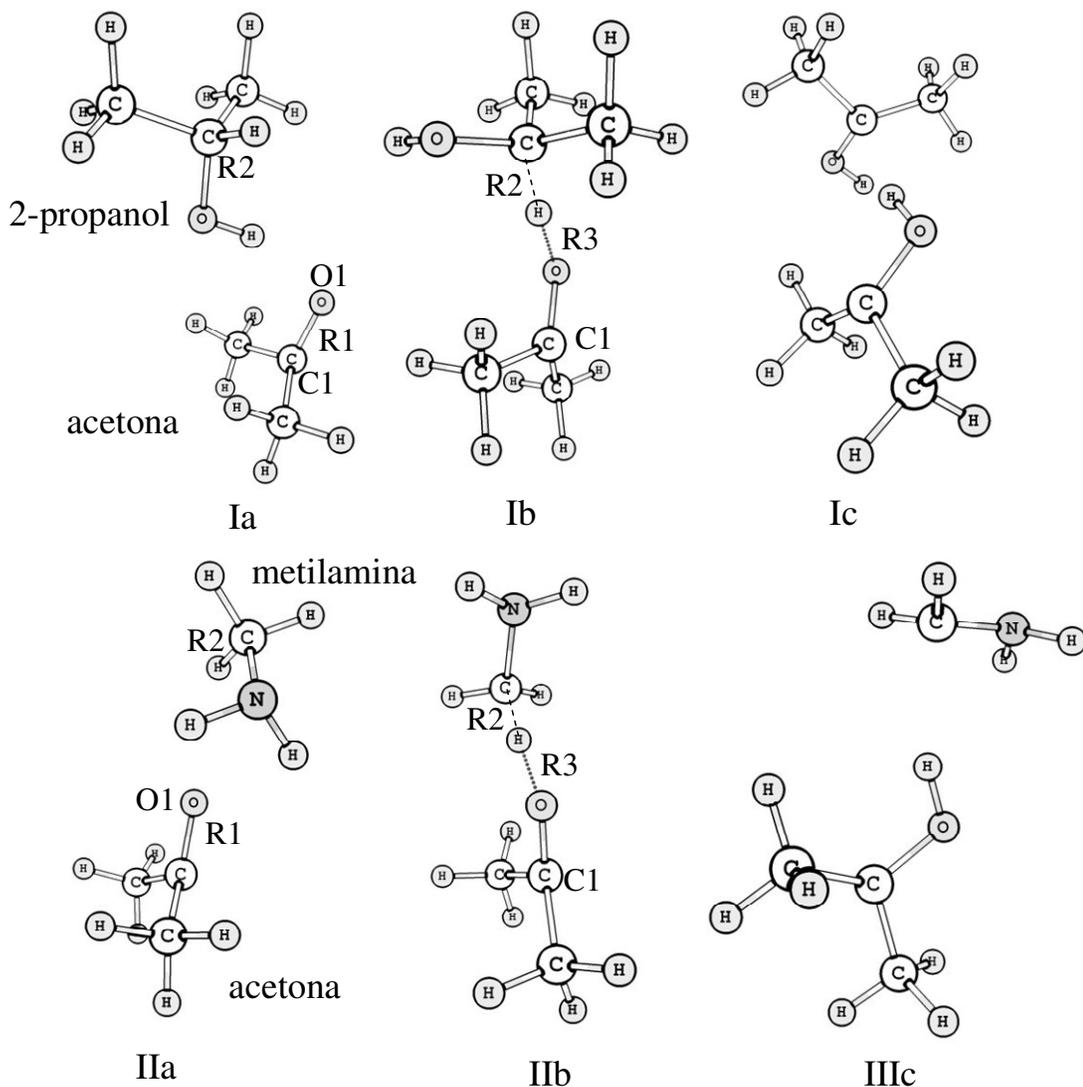
## 9.3 Métodos computacionais

As geometrias das espécies estudadas foram otimizadas usando técnicas padrões (Fletcher, 1980). As análises vibracionais nas geometrias otimizadas de pontos selecionados na superfície de energia potencial foram realizadas para determinar se as geometrias resultantes eram mínimo verdadeiro ou estados de transição, checando a existência de frequências imaginárias. Os cálculos foram realizados em nível B3LYP/6-311++G\*\* (Lee, Yang *et al.*, 1988; Dunning, 1989; Becke, 1993b; 1993a) usando o pacote Gaussian 03 (Frisch, Trucks *et al.*, 2003). A densidade eletrônica foi obtida, através dos orbitais Kohn-Sham, no nível B3LYP/6-311++G\*\* para cálculos AIM posteriores. A densidade de carga de pontos críticos, o volume atômico, o momento dipolo atômico e a carga atômica foram calculados por meio do programa AIM2000 (Biegler-König e Schönbohm, 2002). Os cálculos chelpg, em fase gás, foram realizados a nível B3LYP/6-311++G\*\* para estudar a distribuição de carga nas carbonilas tripleto também.

## 9.4 Resultados e discussão

O mecanismo de reação para os tripletos de formaldeído **1**, acetaldeído **2** e acetona **3** com doadores de hidrogênio propano **4**, 2-propanol **5** e metilamina **6** foi estudado usando o método da teoria do funcional da densidade. Este método foi empregado para a fotoredução da 2-benzoiltiofeno pelo fenol (Perez-Prieto, Bosca *et al.*, 2003; Perez-Prieto, Stiriba *et al.*, 2004) e a fotoredução de orto-naftenoquinonas (Pan, Fu *et al.*, 2006). A abstração fotoquímica de hidrogênio a partir dos doadores de hidrogênio estudados (propano, 2-propanol e metilamina) pelas carbonilas alifática triplete foi racionalizado em um mecanismo de três etapas: (1) formação do complexo triplete carbonila/doador de hidrogênio, (2) estado de transição para abstração de hidrogênio, (3) formação do par radical triplete composto da carbonila reduzida e do radical do doador de hidrogênio, depois da abstração do hidrogênio. A abstração de hidrogênio na metilamina foi realizada pelas clivagens das ligações N-H e C-H. Da mesma forma, no 2-propanol, a abstração de hidrogênio foi realizada pela clivagem das ligações O-H e C-H. A Figura 34 mostra as estruturas otimizadas para todas as três etapas das reações entre a acetona e o 2-propanol (I) e a acetona e a metilamina (II) através da clivagem das ligações C-H. A Tabela 13 mostra os dados geométricos das três etapas na abstração de hidrogênio envolvendo todos os hidrogênios estudados.

Pode-se ver na Tabela 13 que a ligação dupla no grupo CO é muito mais alongado no estado de transição do que no correspondente estado triplete em todos os compostos de carbonila triplete estudados. Além disso, à medida que a reação ocorre, o ângulo diedro da carbonila (R-C-R-O) e a ligação CO aumenta do complexo triplete para o estado de transição e então para o par radial triplete (onde R=H, para o formaldeído, R=H, C(H<sub>3</sub>), para o acetaldeído, e R= C(H<sub>3</sub>), para acetona), como esperado para uma redução usual do grupo CO.



**Figura 34:** Complexo tripleto acetona/2-propanol (Ia), estado de transição acetona/2-propanol (Ib), par tripleto radical acetona/2-propanol (Ic) na clivagem CH; e complexo tripleto acetona/metilamina (IIa), estado de transição acetona/metilamina (IIb), par tripleto radical acetona/metilamina (IIc) na clivagem CH.

Antes de formar o complexo com os compostos carbonílicos tripleto, pode-se ver que os comprimentos da ligação CH nos doadores de hidrogênio ( $R_2$ ) são 1,096Å para o propano, 1,100Å para o 2-propanol e 1,093Å para a metilamina. No complexo tripleto para todos os compostos carbonílicos,  $R_2$  permanece aproximadamente constante quando o tripleto

complexo envolve propano e 2-propanol (Tabela 13) como doadores de hidrogênio. Contudo, quando o complexo tripleto envolve metilamina, a distância R<sub>2</sub> aumenta consideravelmente (Tabela 13), indicando um estado de transição parecido com produto.

**Tabela 13:** Dados geométricos para os compostos carbonílicos tripleto reagindo com propano, 2-propanol e metilamina pela clivagem CH.

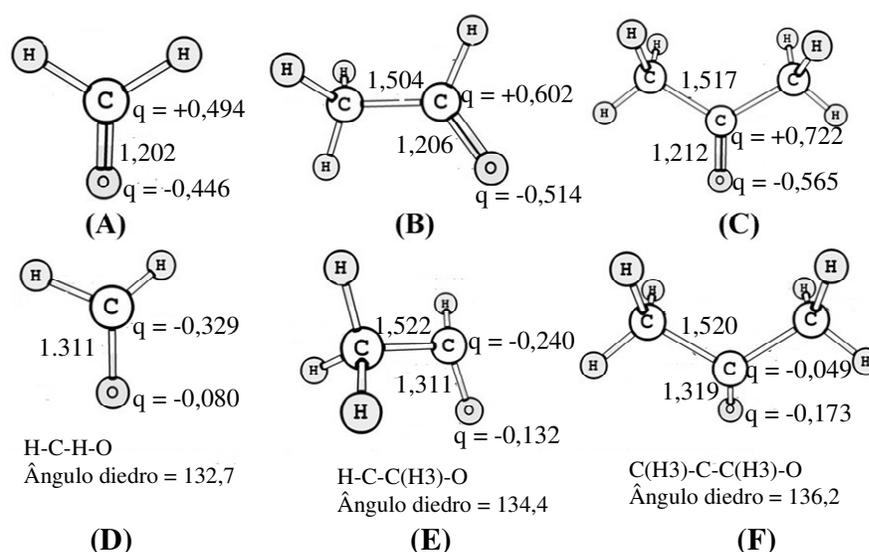
Composto carbonílico	Doador de hidrogênio	Etapa do mecanismo	Distâncias (Å)			Ângulo diedro do grupo carbonila <sup>(a)</sup>
			R1 (CO)	R2 (CH)	R3 (CO---H)	
Formaldeído	Propano	Complexo tripleto	1,303	1,096	2,829	133,2
		Estado de transição	1,341	1,246	1,305	147,1
		Par radical tripleto	1,362	2,165	0,974	154,0
	2-propanol	Complexo tripleto	1,299	1,092	4,724	133,7
		Estado de transição	1,335	1,207	1,394	145,0
		Par radical tripleto	1,363	2,100	0,977	153,5
	Metilamina	Complexo tripleto	1,308	1,121	1,830	138,5
		Estado de transição	1,327	1,204	1,420	145,4
		Par radical tripleto	1,360	2,062	0,982	151,5
Acetaldeído	Propano	Complexo tripleto	1,311	1,096	2,822	134,5
		Estado de transição	1,349	1,239	1,315	145,1
		Par radical tripleto	1,372	2,197	0,972	149,1
	2-propanol	Complexo tripleto	1,308	1,099	4,740	139,0
		Estado de transição	1,342	1,198	1,413	144,0
		Par radical tripleto	1,372	2,125	0,976	149,4
	Metilamina	Complexo tripleto	1,290	1,116	1,819	139,0
		Estado de transição	1,333	1,191	1,451	144,3
		Par radical tripleto	1,369	2,089	0,980	148,1
Acetona	Propano	Complexo tripleto	1,319	1,095	2,937	136,2
		Estado de transição	1,356	1,249	1,308	140,3
		Par radical tripleto	1,380	2,285	0,971	145,2
	2-propanol	Complexo tripleto	1,322	1,101	4,106	135,8
		Estado de transição	1,351	1,211	1,403	139,6
		Par radical tripleto	1,380	2,197	0,974	145,1
	Metilamina	Complexo tripleto	1,328	1,103	2,460	139,5
		Estado de transição	1,345	1,190	1,456	140,3
		Par radical tripleto	1,378	2,150	0,977	143,7

(a) Ângulo diedro para o formaldeído: H-C-H-O; ângulo diedro para o acetaldeído: H-C-C(H<sub>3</sub>)-O;

ângulo diedro para a acetona: (H<sub>3</sub>)C-C-C(H<sub>3</sub>)-O

Com respeito ao complexo tripleto formado entre as moléculas carbonila alifática estudadas e o 2-propanol, não foi encontrada uma interação entre o hidrogênio a ser transferido e o átomo de oxigênio da carbonila. Para os outros doadores de hidrogênio, a geometria obtida mostra uma interação hidrogênio entre o átomo de hidrogênio a ser transferido e o átomo de oxigênio da carbonila. Então, a distância interatômica entre o átomo de oxigênio carbonílico e o hidrogênio a ser transferido a partir do doador de hidrogênio ( $R_3$ ) no complexo tripleto envolvendo 2-propanol é consideravelmente maior do que aqueles envolvendo propano ou metilamina (Tabela 13). Por outro lado, para todos os casos estudados no estado de transição, o  $R_3$  não varia significativamente em comparação aos seus correspondentes complexos tripletos. É importante observar que o  $R_3$  no estado de transição aumenta na ordem propano, 2-propanol e metilamina para cada composto carbonílico tripleto. Isto é, quanto o doador de hidrogênio, maior a distância do hidrogênio a ser transferido e o oxigênio da carbonila (Tabela 13).

A Figura 35 mostra as cargas atômicas dos estados singlete ( $S_0$ ) e tripleto ( $T_1$ ) dos compostos carbonílicos estudados. A carga no átomo de oxigênio aumenta na ordem: formaldeído < acetaldeído < acetona, para cada estado,  $S_0$  e  $T_1$ . Com relação aos átomos de carbono da carbonila, há um aumento de carga do  $S_0$  para o  $T_1$  em cada composto carbonílico estudado. No caso do  $T_1$ , a ordem do aumento da carga negativa do átomo de carbono da carbonila é: acetona < acetaldeído < formaldeído. Para a acetona tripleto, a carga no seu átomo de carbono carbonílico é aproximadamente zero, enquanto no seu átomo de oxigênio é o mais carregado negativamente, que faz a acetona a molécula menos eletrofílica entre todos os compostos carbonílicos estudados, como esperado.



**Figura 35:** Carga atômica chelpg e comprimentos de ligação no formaldeído singlete (A), acetaldeído (B), acetona (C), e no formaldeído tripleto (D), acetaldeído tripleto (E) e acetona tripleto (F).

Na Tabela 14, pode-se ver as cargas atômicas do átomo de carbono e do átomo de oxigênio dos grupos carbonila durante todas as etapas da reação de abstração de hidrogênio. Comparando as cargas atômicas destes átomos dos complexos tripletos (Tabela 14) e dos compostos carbonílicos tripletos isolados (Figura 35) é possível observar o fluxo de carga dentro dos grupos carbonílicos durante o curso da reação para os três compostos carbonílicos estudados. A carga atômica nos átomos de oxigênio e carbono do grupo carbonílico muda dos compostos carbonílicos tripletos isolados para o correspondente complexo tripleto. Para os complexos tripletos envolvendo propano, a carga do átomo de oxigênio no grupo carbonílico torna-se menos negativo quando comparado àquela do correspondente composto carbonílico tripleto isolado. Para os complexos tripletos envolvendo 2-propanol e metilamina, a carga do átomo de oxigênio no grupo carbonílico torna-se mais negativa quando comparada àquela do correspondente composto carbonílico tripleto isolado, exceto para o complexo tripleto acetona/metilamina.

**Tabela 14:** Cargas atômicas do complexo tripleto, estado de transição e par radical tripleto para os compostos carbonílicos com propano, 2-propanol e metilamina.

Composto carbonílico	Doador de hidrogênio	Etapa do mecanismo	Carga atômica chelpg no composto carbonílico					
			C1	O1	C1+O1	$\Delta(qCO_{TC-TS})^*$		
Formaldeído	Propano	Complexo tripleto	-0,361	-0,036	-0,397	0,182		
		Estado de transição	-0,332	-0,247	-0,579			
		Par radical tripleto	-0,267	-0,396	-0,663			
		Complexo tripleto	-0,302	-0,127	-0,429			
		Estado de transição	-0,308	-0,241	-0,549			
		Par radical tripleto	-0,230	-0,361	-0,591			
	2-propanol	Metilamina	Complexo tripleto	-0,321	-0,148	-0,469	0,120	
			Estado de transição	-0,291	-0,267	-0,558		
			Par radical tripleto	-0,266	-0,381	-0,647		
			Complexo tripleto	-0,272	-0,086	-0,358		0,105
			Estado de transição	-0,203	-0,260	-0,463		
			Par radical tripleto	-0,135	-0,418	-0,553		
Acetaldeído	2-propanol	Complexo tripleto	-0,212	-0,187	-0,399	0,039		
		Estado de transição	-0,165	-0,273	-0,438			
		Par radical tripleto	-0,101	-0,386	-0,487			
		Complexo tripleto	-0,231	-0,173	-0,404		0,058	
		Estado de transição	-0,171	-0,291	-0,462			
		Par radical tripleto	-0,135	-0,405	-0,540			

**Tabela 14:** Cargas atômicas do complexo tripleto, estado de transição e par radical tripleto para os compostos carbonílicos com propano, 2-propanol e metilamina (continuação).

Composto carbonílico	Doador de hidrogênio	Etapa do mecanismo	Carga atômica chelpg no composto carbonílico			
			C1	O1	C1+O1	$\Delta(qCO_{TC-TS})^*$
Acetone	Propano	Complexo tripleto	-0,095	-0,109	-0,204	
		Estado de transição	-0,013	-0,335	-0,348	0,144
		Par radical tripleto	0,026	-0,470	-0,444	
	2-propanol	Complexo tripleto	-0,056	-0,183	-0,239	
		Estado de transição	-0,024	-0,338	-0,362	0,123
		Par radical tripleto	0,040	-0,440	-0,400	
Metilamina	Complexo tripleto	-0,167	-0,156	-0,323		
	Estado de transição	-0,041	-0,369	-0,410	0,087	
		Par radical tripleto	0,027	-0,484	-0,457	

\* $\Delta(TC-TS)$  significa a diferença de carga chelpg de (C1+O1) entre o complexo tripleto e a estrutura do estado de transição.

A última coluna na Tabela 14,  $\Delta(qCO_{TC-TS})$ , representa o somatório das cargas dos átomos de oxigênio e carbono do grupo carbonílico no complexo tripleto (TC) menos a soma destas correspondentes cargas no estado de transição (TS). Para as três moléculas carbonílicas, as cargas do CO tornam-se mais negativa ao ir do composto carbonílico isolado ao complexo tripleto, depois para o estado de transição e, finalmente, para o par radical tripleto. Quando os compostos carbonílicos estão no complexo tripleto com 2-propanol ou metilamina, o módulo da carga total do CO é maior do que daquela do composto carbonílico isolado. Contudo, a transferência de carga ocorre somente no caso da metilamina no complexo tripleto (ver Tabela 15). O propano e 2-propanol geram apenas uma reorganização

de carga dentro do grupo carbonílico no complexo tripleto. Além disso, o aumento da carga no grupo CO é maior no caso do propano como doador de hidrogênio, enquanto a amina fornece menor aumento de carga para as moléculas de formaldeído e acetona.

A Tabela 15 mostra a população eletrônica total chelpg do formaldeído tripleto, acetaldeído e acetona em todas as etapas de abstração de hidrogênio a partir do propano, 2-propanol e metilamina.

**Tabela 15:** População eletrônica chelpg e AIM do complexo tripleto, estado de transição e par radical tripleto para os compostos carbonílicos reagindo com propano, 2-propanol e metilamina em fase gás.

Doador de hidrogênio	Etapa do mecanismo	População eletrônica chelpg / AIM		
		<b>1</b> (16) <sup>a</sup> Chelpg (AIM)	<b>2</b> (24) <sup>a</sup> Chelpg (AIM)	<b>3</b> (32) <sup>a</sup> Chelpg
Propano (C <sub>2</sub> H)	Complexo tripleto	15,984 (15,976)	23,981 <sup>b</sup>	32,028
	Estado de transição	16,272 (16,306)	24,223 (24,249)	32,258
	Par radical tripleto	17,089 <sup>b</sup>	25,095 <sup>b</sup>	33,077
2-propanol (CH)	Complexo tripleto	15,993 (15,987)	23,999 <sup>b</sup>	31,999
	Estado de transição	16,236 (16,291)	24,214 (24,212)	32,255
	Par radical tripleto	17,167 <sup>b</sup>	25,164 <sup>b</sup>	33,158
Metilamina (CH)	Complexo tripleto	16,175 (16,198)	24,104 <sup>b</sup>	31,878
	Estado de transição	16,298 (16,366)	24,273 (24,332)	32,311
	Par radical tripleto	17,139 <sup>b</sup>	25,135 <sup>b</sup>	33,126

(a) Significa a população eletrônica total na respectiva molécula.

(b) Cálculo chelpg.

A Tabela 15 também mostra a população eletrônica AIM no complexo tripleto e estado de transição do formaldeído tripleto e no estado de transição do acetaldeído tripleto

com todos os doadores de hidrogênio a fim de mostrar que o chelpg é um método confiável para avaliar a população eletrônica neste trabalho. Comparando a população eletrônica total antes do complexo tripleto e no complexo tripleto, pode-se ver que nenhuma mudança na carga total de todos os compostos carbonílicos ocorre quando eles formam complexos tripletos com o propano e 2-propanol. Contudo, uma pequena transferência de carga no complexo tripleto ocorre quando o complexo tripleto é formado entre os compostos acetaldeído e formaldeído e metilamina. Nenhuma transferência de carga é encontrada no complexo tripleto entre a acetona tripleto e os três doadores de hidrogênio. Nos estados de transição, todos os reagentes carbonílicos têm aproximadamente 0,2-0,3e. Depois que a abstração de hidrogênio é completada, todos os compostos carbonílicos têm um elétron a mais (e mais um próton) em comparação a sua respectiva molécula inicial.

A Tabela 16 mostra as energias de ativação ( $E_a$ ) e a variação de energia livre da reação do formaldeído tripleto, acetaldeído e acetona com propano, 2-propanol e metilamina. Considerando a clivagem da ligação O-H no 2-propanol e clivagem da ligação N-H na metilamina pelas carbonilas tripleto, pode-se ver que estas reações são muito menos exotérmicas do que as correspondentes reações envolvendo a clivagem da ligação C-H no 2-propanol e na metilamina pelas carbonilas tripleto. Além disso, as clivagens C-H têm barreiras de energia de ativação menores e isto indica que elas são preferenciais com respeito às clivagens OH e NH no 2-propanol e metilamina, respectivamente. A reação de abstração de hidrogênio pelas carbonilas tripleto a partir da clivagem da ligação C<sub>2</sub>H no propano é menos eficiente cinética e termodinamicamente. Por outro lado, a reação de abstração de hidrogênio pelas carbonilas tripletos a partir da clivagem da ligação C<sub>1</sub>H na metilamina é a mais eficiente cinética e termodinamicamente. As abstrações de hidrogênio CH a partir da metilamina têm barreiras as mais baixas energias de ativação. Este fato pode ser entendido em termos da transferência de carga. Como a metilamina pode transferir carga, mesmo no complexo tripleto

(Tabela 15), as reações ocorrem em um mecanismo muito diferente quando comparado a todos outros casos. De fato, para o reagente amina, o estado de transição tem caráter mais parecido com produto e as reações podem ser entendidas como transferência parcial de elétron seguida de protonação. Com relação às outras reações, a transferência de carga ocorre somente no estado de transição. Deste modo, a abstração de hidrogênio ocorre com concomitante transferência de carga no estado de transição. Mesmo para compostos carbonílicos alifáticos, as abstrações de hidrogênio não são pura transferência do átomo de hidrogênio.

As  $E_a$ 's das reações do propano com o formaldeído tripleto ( $E_a = 8,28 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), com acetona tripleto ( $E_a = 10,22 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) e com o acetaldeído tripleto ( $E_a = 8,22 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) são muito similares. Da mesma forma, as  $E_a$ 's das reações do 2-propanol, a partir da clivagem CH, com o formaldeído tripleto ( $E_a = 4,86 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), acetaldeído tripleto ( $E_a = 4,86 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) com a acetona tripleto ( $E_a = 4,95 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) são muito similares. Estes resultados indicam que há pouca influência da natureza eletrônica destes compostos carbonílicos tripleto na constante de velocidade desta reação específica. A carga total transferida no estado de transição é aproximadamente a mesma para estes compostos carbonílicos tripleto quando o propano ou 2-propanol da ligação CH são os doadores de hidrogênio (Tabela 15). No caso deles, a barreira de energia de ativação é controlada pela força da ligação CH. Na Tabela 16, pode-se ver que, nos complexos tripletos envolvendo propano e 2-propanol como doadores de hidrogênio, a ligação CH no propano é sempre mais forte do que aquela da ligação CH no 2-propanol no correspondente complexo tripleto. Deste modo, a energia da barreira de ativação para a reação com o propano é maior do que aquela com 2-propanol. O mesmo argumento é válido ao comparar a clivagem OH *versus* a clivagem CH nas reações do 2-propanol.

**Tabela 16:** Energias de ativação ( $E_a$ ), variação de energia livre ( $\Delta G_{\text{reação}}$ ) da reação das carbonilas tripletos estudadas com os doadores de hidrogênio estudados e frequência de estiramento a partir da clivagem da ligação C<sub>2</sub>-H (no propano)/O-H ou C-H (no 2-propanol)/N-H ou C-H (na metilamina) no complexo tripleto.

Reação	$E_a$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{\text{reação}}$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	Frequência de estiramento da clivagem
			da ligação C <sub>2</sub> -H (propano)/ OH/CH (2-propanol)/ NH/CH (metilamina) no tripleto complexo (cm <sup>-1</sup> )
Formaldeído + propano <sup>(a)</sup>	8,28	-3,74	3011
Formaldeído + 2-propanol (OH) <sup>(b)</sup>	9,53	0,44	3790
Formaldeído + 2-propanol (CH) <sup>(c)</sup>	4,86	-8,25	2985
Formaldeído + metilamina (NH)	2,76	-7,07	3550/3643
Formaldeído + metilamina (CH)	0,10	-12,50	2650
Acetaldeído + propano	8,22	-4,96	3011
Acetaldeído + 2-propanol (OH)	8,87	-0,45	3783
Acetaldeído + 2-propanol (CH)	4,86	-10,23	2983
Acetaldeído + metilamina (NH)	2,46	-8,29	3545/3635
Acetaldeído + metilamina (CH)	1,16	-12,76	2711
Acetona + propano	10,22	-4,59	3039
Acetona + 2-propanol (OH)	8,67	-0,88	3752
Acetona + 2-propanol (CH)	4,95	-10,24	2963
Acetona + metilamina (NH)	5,10	-8,14	2946/3059
Acetona + metilamina (CH)	0,49	-13,85	3591/3454

(a) A clivagem da ligação C-H no C2

(b) Clivagem da ligação O-H

(c) Clivagem da ligação C-H

As energias tripletos do formaldeído, acetaldeído e acetona são 83,46 kcal/mol, 70,93 kcal/mol e 74,56 kcal/mol, respectivamente. Os valores experimentais dessas energias são 80,50 kcal/mol, 75,70 kcal/mol e 79,0 kcal/mol, respectivamente (Borkman e Kearns, 1966; Chutjian, 1974; Noble e Lee, 1984).

O estudo topológico do hidrogênio a ser abstraído permite prever o tipo de mecanismo da abstração de hidrogênio (Singh, O'malley *et al.*, 2005). A partir da reação dos fenóis substituídos com o radical hidroperoxila foram obtidos dois extremos de mecanismo: uma pura transferência de hidrogênio (HAT) e uma transferência de elétron acoplada com próton (PCET), como proposta por Mayer e colaboradores (Mayer, Hrovat *et al.*, 2002). A análise do átomo de hidrogênio sendo transferido mostrou que o radical hidroperoxila segue um mecanismo PCET para reações com fenóis. Resultados anteriores (De Lucas, Correa *et al.*, 2007) indicaram que a reatividade do estado tripleto para cetonas aromáticas com fenol se assemelha a um mecanismo PCET (em anexo). Em fotoquímica, a reatividade da carbonila tripleto de caráter  $n\pi^*$  tem sido comparada àquela do radical *t*-butoxila há muito tempo (Turro, 1991). A fim de avaliar a natureza das reações do formaldeído, acetaldeído e acetona, a natureza do átomo de hidrogênio a ser transferido é comparada, em termos de suas propriedades atômicas, com as duas reações radicalares típicas envolvendo os doadores de hidrogênio neste trabalho: o radical *t*-butoxila eletrofílico reagindo com propano, 2-propanol e metilamina e o radical metila reagindo com os mesmos doadores de hidrogênio.

A Tabela 17 mostra volume atômico  $v(\Omega)$ , o momento dipolo atômico  $M(\Omega)$ , e a carga atômica  $q(\Omega)$  do hidrogênio a ser transferido nos respectivos estados de transição da reação de abstração de hidrogênio a partir do propano, 2-propanol e metilamina, como doadores de hidrogênio, para as espécies reativas **1-3**, radical *t*-butoxila e radical metila.

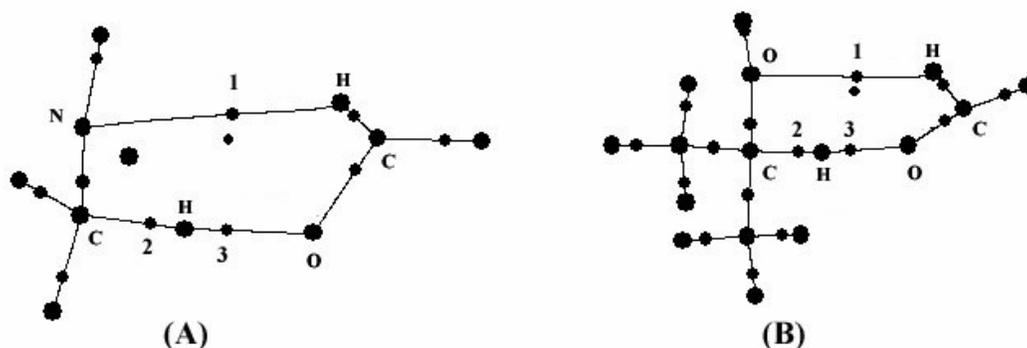
**Tabela 17:** Volume atômico  $v(\Omega)$ , momento dipolo atômico  $M(\Omega)$ , e carga atômica  $q(\Omega)$ , em unidades atômicas, do hidrogênio a ser transferido, no estado de transição, para diferentes reações com propano, 2-propanol e metilamina como doadores de hidrogênio.

Espécies reativas	Doador de hidrogênio	Volume atômico ( $\Omega$ )	Momento dipolo atômico ( $\Omega$ )	Carga atômica ( $\Omega$ )
<b>1</b>	Propano	21,3	0,0264	0,270
<b>2</b>		21,4	0,0239	0,264
<b>3</b>		23,2	0,0321	0,257
radical <i>t</i> -butoxila		20,1	0,0435	0,277
radical metila		30,5	0,0056	0,104
<b>1</b>	2-Propanol	22,6	0,0106	0,231
<b>2</b>		23,0	0,0151	0,222
<b>3</b>		22,3	0,0349	0,231
radical <i>t</i> -butoxila		19,9	0,0370	0,272
radical metila		29,1	0,0048	0,117
<b>1</b>	Metilamina	23,9	0,0168	0,243
<b>2</b>		24,8	0,0226	0,225
<b>3</b>		25,0	0,0443	0,220
radical <i>t</i> -butoxila		23,9	0,0424	0,230
radical metila		30,6	0,0392	0,126

A partir da Tabela 17, pode-se ver que o volume atômico do hidrogênio a ser transferido é muito similar para as espécies **1**, **2**, **3** e *t*-butoxila (aproximadamente 20au.). Quando a reação tem um mecanismo HAT clássico, como no caso do par radical metila/propano, o volume atômico do hidrogênio a ser transferido é 50% maior. As cargas do hidrogênio a ser transferido também mostram caráter distinto. A carga do hidrogênio a ser transferido para o par radical metila/2-propanol é somente 40% daquele encontrado para as reações **1**, **2**, **3** e *t*-butoxila. O momento atômico  $M(\Omega)$  é sensível à densidade eletrônica

distante do núcleo. Então, em um mecanismo HAT puro, o hidrogênio a ser transferido tem uma distribuição de carga mais esférica (baixo momento atômico). Os valores de  $M(\Omega)$  do hidrogênio a ser transferido para o formaldeído, acetaldeído e acetona, a partir de todos os tipos de doadores de hidrogênio estudados neste trabalho, são próximos daquele do radical *t*-butoxila. Contudo, eles não são muito similares. Quando o 2-propanol ou a metilamina é o doador de hidrogênio,  $M(\Omega)$  decresce da acetona para o formaldeído. Estes resultados, junto com aqueles para a carga transferida na Tabela 14, indicam que as reações de abstração de hidrogênio para **1**, **2** e **3** seguem um mecanismo parecido com PCET, e não um mecanismo HAT. Isto é consistente com uma natureza eletrofílica acentuada para os tripletos do estado excitado de **1**, **2** e **3**.

A Figura 36 mostra o gráfico molecular do estado de transição da reação do formaldeído tripleto com metilamina e do formaldeído tripleto com 2-propanol, onde se pode ver que os pontos críticos 1, 2, 3 e outros (pontos menores). Eles são indicativos das interações entre os átomos. A Tabela 18 mostra a densidade de carga nos respectivos BCP's 1, 2 e 3, do complexo tripleto, estado de transição e par radical tripleto para os compostos carbonílicos reagindo com propano, 2-propanol e metilamina.



**Figura 36:** Gráfico molecular do estado de transição da reação do formaldeído tripleto com metilamina (A) e do formaldeído tripleto com 2-propanol (B).

**Tabela 18:** Densidade de carga nos pontos críticos da ligação 1, 2 e 3, em unidades atômicas, do complexo tripleto, estado de transição e par radical tripleto para os compostos carbonílicos reagindo com propano, 2-propanol e metilamina.

Composto carbonílico	Doador de hidrogênio	Etapa do mecanismo	Densidade de carga no BCP (em ua.)		
			1	2	3
		Complexo tripleto	-	0,274	0,004
	Propano	Estado de transição	-	0,181	0,137
		Par radical tripleto	-	0,019	0,353
		Complexo tripleto	0,017	-	-
Formaldeído	2-propanol	Estado de transição	0,007	0,209	0,109
		Par radical tripleto	-	0,024	0,349
		Complexo tripleto	0,010	0,258	0,035
	Metilamina	Estado de transição	0,008	0,206	0,102
		Par radical tripleto	-	0,026	0,344

**Tabela 18:** Densidade de carga nos pontos críticos da ligação 1, 2 e 3, em unidades atômicas, do complexo tripleto, estado de transição e par radical tripleto para os compostos carbonílicos reagindo com propano, 2-propanol e metilamina (continuação).

Composto carbonílico	Doador de hidrogênio	Etapa do mecanismo	Densidade de carga no BCP (em ua.)		
			1	2	3
Acetaldeído	Propano	Complexo tripleto	-	0,275	0,004
		Estado de transição	-	0,184	0,133
		Par radical tripleto	-	0,018	0,354
	2-propanol	Complexo tripleto	0,016	-	-
		Estado de transição	0,007	0,214	0,103
		Par radical tripleto	-	0,022	0,350
Metilamina	Complexo tripleto	-	0,262	0,031	
	Estado de transição	0,008	0,213	0,094	
Acetona	Propano	Par radical tripleto	-	0,024	0,346
		Complexo tripleto	-	0,275	0,003
		Estado de transição	-	0,164	0,123
	2-propanol	Par radical tripleto	-	0,015	0,356
		Complexo tripleto	0,018	-	-
		Estado de transição	0,006	0,206	0,106
Metilamina	Par radical tripleto	0,004	0,019	0,352	
	Complexo tripleto	0,019	-	-	
Metilamina	Estado de transição	-	0,214	0,092	
	Par radical tripleto	-	0,021	0,349	

O hífen (-) significa que nenhum BCP foi encontrado no correspondente ponto.

Nas reações de todos os compostos tripletos estudados com 2-propanol e metilamina, a partir da clivagem da ligação CH, existe uma pequena interação hidrogênio do composto carbonílico tripleto para o 2-propanol e metilamina, caracterizado pelo ponto crítico 1 (Figura 36 e Tabela 18). Contudo, nas reações do tripleto formaldeído ou tripleto acetaldeído com propano esta interação hidrogênio não existe, assim como não ocorre na reação da acetona tripleto e metilamina (Tabela 18). Esta interação, possivelmente, favorece a transferência de carga para o composto carbonílico tripleto e pode ser, de certa forma, atribuída a menor barreira de energia de ativação das reações do tripleto formaldeído ou tripleto acetaldeído com 2-propanol em relação às reações do tripleto formaldeído ou tripleto acetaldeído com propano.

## 9.5 Conclusões

Na reação de abstração de hidrogênio pelos compostos carbonílicos tripletos alifáticos, a metilamina, como doadora de hidrogênio, é favorecida termodinâmica e cineticamente com relação ao 2-propanol e propano. Por sua vez, o 2-propanol é favorecido termodinâmica e cineticamente com relação ao propano, nestas reações de abstração de hidrogênio. A abstração do hidrogênio metínico do 2-propanol e a equivalente abstração do hidrogênio da metilamina são termodinâmica e cineticamente mais favorecidas com relação à abstração de hidrogênio a partir dos grupos funcionais OH e NH do 2-propanol e metilamina, respectivamente.

De todas as reações de abstração de hidrogênio estudadas, a transferência de carga ocorre ante do estado de transição quando a metilamina é a doadora de hidrogênio. A transferência de carga também ocorre a partir do 2-propanol e propano, mas somente nos estados de transição e estas transferências de carga são aproximadamente as mesmas em fase gás. As reações de abstração de hidrogênio para formaldeído, acetaldeído e acetona tripletos seguem um mecanismo parecido com PCET, e não um mecanismo HAT.

## 10. CONCLUSÕES GERAIS

A teoria de átomos em moléculas representa um novo modo de visualizar os sistemas moleculares e suas características intrínsecas. Além disso, a teoria de átomos em moléculas se baseia em uma grandeza observável experimentalmente: a densidade eletrônica. Mais ainda, muitas, senão todas, propriedades físicas e químicas de um sistema molecular estão relacionados direta ou indiretamente a sua densidade eletrônica. Soma-se o fato de que a teoria de átomos em moléculas recupera a idéia de ligação química de maneira relativamente semelhante à teoria de ligação de valência. Contudo, vai além. A teoria de átomos moléculas mostra que é possível representar as propriedades de um sistema molecular a partir do somatório das propriedades atômicas. E por fim, a teoria de átomos em moléculas apresenta um rico conjunto de informações relativas à densidade eletrônica que contribuem sobremaneira para o melhor entendimento da natureza eletrônica dos sistemas moleculares e suas propriedades físicas e químicas.

## 11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Applequist, D. E. e J. D. Roberts. Small-Ring Compounds .15. Methylene-cyclobutene and Related Substances. Journal of the American Chemical Society, v.78, n.16, p.4012-4022. 1956.

Bader, R. F. W. Atoms in Molecules. Accounts of Chemical Research, v.18, n.1, p.9-15. 1985.

\_\_\_\_\_. A Quantum-Theory of Molecular-Structure and Its Applications. Chemical Reviews, v.91, n.5, Jul-Aug, p.893-928. 1991.

\_\_\_\_\_. Atoms in Molecules a Quantum Theory. Oxford: Oxford. 1994

\_\_\_\_\_. Principle of stationary action and the definition of a proper open system. Physical Review B, v.49, n.19, p.13348. 1994.

\_\_\_\_\_. Pauli repulsions exist only in the eye of the beholder. Chemistry-a European Journal, v.12, n.10, Mar, p.2896-2901. 2006.

Bader, R. F. W. e P. M. Beddall. Virial Partitioning of Charge Distributions and Properties of Diatomic Hydrides. Journal of the American Chemical Society, v.95, n.2, p.305-315. 1973.

Bader, R. F. W. e H. Essen. The Characterization of Atomic Interactions. Journal of Chemical Physics, v.80, n.5, p.1943-1960. 1984.

Bader, R. F. W., W. H. Henneker, *et al.* Molecular Charge Distributions and Chemical Binding. Journal of Chemical Physics, v.46, n.9, p.3341-&. 1967.

Bader, R. F. W., S. Johnson, *et al.* The electron pair. Journal of Physical Chemistry, v.100, n.38, Sep, p.15398-15415. 1996.

Bader, R. F. W. e D. A. Legare. Properties of Atoms in Molecules - Structures and Reactivities of Boranes and Carboranes. Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie, v.70, n.2, Feb, p.657-676. 1992.

Bader, R. F. W., P. L. A. Popelier, *et al.* Theoretical Definition of a Functional-Group and the Molecular-Orbital Paradigm. Angewandte Chemie-International Edition in English, v.33, n.6, Mar, p.620-631. 1994.

Bader, R. F. W., T. S. Slee, *et al.* Description of Conjugation and Hyperconjugation in Terms of Electron Distributions. Journal of American Chemical Society, v.105, n.15, p.5061-5068. 1983.

Bader, R. F. W., S. Srebrenik, *et al.* Subspace quantum dynamics and the quantum action principle. The Journal of Chemical Physics, v.68, n.8, p.3680-3691. 1978.

Bader, R. F. W. e M. E. Stephens. Spatial localization of the electronic pair and number distributions in molecules. Journal of the American Chemical Society, v.97, n.26, p.7391-7399. 1975.

Bader, R. F. W., A. Streitwieser, *et al.* Electron Delocalization and the Fermi Hole. Journal of the American Chemical Society, v.118, n.21, p.4959-4965. 1996.

Bader, R. F. W., T. H. Tang, *et al.* Molecular-Structure and Its Change - Hydrocarbons. Journal of the American Chemical Society, v.104, n.4, p.940-945. 1982a.

\_\_\_\_\_. Properties of Atoms and Bonds in Hydrocarbon Molecules. Journal of the American Chemical Society, v.104, n.4, p.946-952. 1982b.

Balanarayan, P. e S. R. Gadre. Topography of molecular scalar fields. I. Algorithm and Poincare-Hopf relation. Journal of Chemical Physics, v.119, n.10, Sep, p.5037-5043. 2003.

Balci, M., M. L. Mckee, *et al.* Theoretical study of tetramethyl- and tetra-tert-butyl-substituted cyclobutadiene and tetrahedrane. Journal of Physical Chemistry A, v.104, n.6, Feb, p.1246-1255. 2000.

Bayer, A. V. U<sup>ber</sup> die Constitution des Benzols. Berichte, v.19, p.1797–1810. 1886.

Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry .3. the Role of Exact Exchange. Journal of Chemical Physics, v.98, n.7, Apr, p.5648-5652. 1993a.

\_\_\_\_\_. A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories. Journal of Chemical Physics, v.98, n.2, Jan, p.1372-1377. 1993b.

Biegler-König, F. e J. Schönbohm. AIM2000 2002.

Bird, C. W. A New Aromaticity Index and Its Application to 5-Membered Ring Heterocycles. Tetrahedron, v.41, n.7, p.1409-1414. 1985.

\_\_\_\_\_. Heteroaromaticity .5. a Unified Aromaticity Index. Tetrahedron, v.48, n.2, Jan, p.335-340. 1992.

\_\_\_\_\_. The relationship of classical and magnetic criteria of aromaticity. Tetrahedron, v.52, n.29, Jul, p.9945-9952. 1996.

\_\_\_\_\_. Absolute hardness as a convenient criterion of heteroaromaticity. Tetrahedron, v.53, n.9, Mar, p.3319-3324. 1997.

Boldyrev, A. I. e J. Simons. Tetracoordinated planar carbon in pentaatomic molecules. Journal of the American Chemical Society, v.120, n.31, Aug, p.7967-7972. 1998.

Borkman, R. F. e D. R. Kearns. Electronic-Relaxation Processes in Acetone. The Journal of Chemical Physics, v.44, n.3, p.945-949. 1966.

Bremer, M., P. V. Schleyer, *et al.* Nonplanarity in Huckel 2-Pi Aromatic Systems - an Nmr-Iglo-Ab Initio Proof of the Puckered Structure of Cyclobutadiene Dications. Journal of the American Chemical Society, v.111, n.3, Feb, p.1147-1148. 1989.

\_\_\_\_\_. 4-Center 2-Electron Bonding in a Tetrahedral Topology - Experimental Realization of 3-Dimensional Homoaromaticity in the 1,3-Dehydro-5,7-Adamantanediyl Dication. Angewandte Chemie-International Edition in English, v.26, n.8, Aug, p.761-763. 1987.

Brown, H. C. Question of Sigma-Bridging in Solvolysis of 2-Norbornyl Derivatives. Accounts of Chemical Research, v.6, n.11, p.377-386. 1973.

Brown, H. C., D. P. Kelly, *et al.* Structural Effects in Solvolytic Reactions .38. C-13 Nuclear Magnetic-Resonance Studies of Carbocations .6. Effect of Increasing Electron Demand on the Chemical-Shifts of the Alpha-Carbon Atoms in Substituted Aryldialkyl Carbocations - Correlation of the Data with a New Set of Substituent Constants, Sigma-Alpha-C+. Journal of Organic Chemistry, v.46, n.16, p.3170-3174. 1981.

Brown, H. C., M. Periasamy, *et al.* Structural Effects in Solvolytic Reactions .40. C-13 Nuclear Magnetic-Resonance Studies of Carbocations .8. Anomalous C-13 Chemical-Shifts with Increasing Electron Demand in the 2-Aryl-2-Norbornyl Cations and Related Systems - Evidence That These Anomalous Shifts Are Not Diagnostic for the Onset of Nonclassical-Sigma-Bridging. Journal of Organic Chemistry, v.47, n.11, p.2089-2101. 1982.

Brown, H. C., M. Ravindranathan, *et al.* Solvolysis of 2-[3,5-Bis(Trifluoromethyl)Phenyl]-2-Norbornyl P-Nitrobenzoates and 1-Arylcyclopentyl P-Nitrobenzoates - Failure of a Further Increase in Electron Demand to Alter Exo-Endo Rate Ratio. Journal of the American Chemical Society, v.97, n.10, p.2899-2900. 1975.

Brown, H. C. e P. V. R. Schleyer. The nonclassical ion problem. New York: Plenum Press 1977

Brown, H. C. e K. Takeuchi. High Exo - Endo Rate Ratio and Predominant Exo Substitution in Solvolysis of 2-P-Anisylnorbornyl Derivatives . Characteristics of a Highly Stabilized Classical Norbornyl Cation. Journal of the American Chemical Society, v.90, n.10, p.2691-&. 1968.

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.

Bultinck, P., R. Ponec, *et al.* Multicenter bond indices as a new measure of aromaticity in polycyclic aromatic hydrocarbons. Journal of Physical Organic Chemistry, v.18, n.8, Aug, p.706-718. 2005.

Bultinck, P., M. Rafat, *et al.* Electron delocalization and aromaticity in linear polyacenes: Atoms in molecules multicenter delocalization index. Journal of Physical Chemistry A, v.110, n.24, Jun, p.7642-7648. 2006.

Charney, D. R., J. C. Dalton, *et al.* Evidence for Comparable Reactivity of Alkanone Excited Singlet and Triplet-States toward Hydrogen Donors. Journal of the American Chemical Society, v.96, n.5, p.1407-1410. 1974.

- Chen, Z. F., A. Hirsch, *et al.* Spherical sila- and germa-homoaromaticity. Journal of the American Chemical Society, v.125, n.50, Dec, p.15507-15511. 2003.
- Chen, Z. F., C. S. Wannere, *et al.* Nucleus-independent chemical shifts (NICS) as an aromaticity criterion. Chemical Reviews, v.105, n.10, Oct, p.3842-3888. 2005.
- Chiavarino, B., M. E. Crestoni, *et al.* Gas-phase ion chemistry of borazine, an inorganic analogue of benzene. Journal of the American Chemical Society, v.121, n.48, Dec, p.11204-11210. 1999.
- Childs, R. F. The Homotropylium Ion and Homoaromaticity. Accounts of Chemical Research, v.17, n.10, p.347-352. 1984.
- Childs, R. F., D. Cremer, *et al.* The Chemistry of the Cyclopropyl Group. Chichester: J. Wiley & Sons, v.2. 1995
- Choukroun, R., B. Donnadieu, *et al.* Synthesis and characterization of [Cp<sub>2</sub>V(mu-eta(2):eta(4)-butadiyne)ZrCp'<sub>2</sub>] heterodimetallic complexes (Cp' = C(5)H(4)t-Bu, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me). Formation mechanism and theoretical (ELF) evidence for the existence of planar tetracoordinate carbon (ptC). Organometallics, v.19, n.10, May, p.1901-1911. 2000.
- Chutjian, A. Electron-Impact Excitation of Low-Lying Electronic States of Formaldehyde. Journal of Chemical Physics, v.61, n.10, p.4279-4284. 1974.
- Claus, A. Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organischen Chemie. Freiburg: Pappen. 1867
- \_\_\_\_\_. Ueber die Constitution des Benzols und des Naphtalins. Berichte, v.15, p.1405-1411. 1882.
- \_\_\_\_\_. Zur Constitution des Benzols. Berichte, v.20, p.1422-1426. 1887.
- Cohen, S. G. e Baumgart.Rj. Photoreduction of Benzophenone by Amines Alcohols and Hydrocarbons . Medium Effects . Photochemical Oxidative Deamination. Journal of the American Chemical Society, v.89, n.14, p.3471-&. 1967.
- Cohen, S. G. e H. M. Chao. Photoreduction of Aromatic Ketones by Amines . Studies of Quantum Yields and Mechanism. Journal of the American Chemical Society, v.90, n.1, p.165-&. 1968.
- Cohen, S. G. e J. I. Cohen. Photoreduction of P-Aminobenzophenone . Effect of Tertiary Amines. Journal of the American Chemical Society, v.89, n.1, p.164-&. 1967.
- Cohen, S. G., A. Parola, *et al.* Photoreduction by Amines. Chemical Reviews, v.73, n.2, p.141-161. 1973.
- Cohen, S. G. e N. M. Stein. Kinetics of Photoreduction of Benzophenones by Amines - Deamination and Dealkylation of Amines. Journal of the American Chemical Society, v.93, n.24, p.6542-&. 1971.

Collins, J. B., J. D. Dill, *et al.* Stabilization of Planar Tetracoordinate Carbon. Journal of the American Chemical Society, v.98, n.18, p.5419-5427. 1976.

Cooper, D. L. Chemical-Bonds - a Topological Classification. Nature, v.371, n.6499, Oct, p.651-652. 1994.

Cooper, D. L., J. Gerratt, *et al.* The Electronic-Structure of the Benzene Molecule. Nature, v.323, n.6090, Oct, p.699-701. 1986.

\_\_\_\_\_. Applications of Spin-Coupled Valence Bond Theory. Chemical Reviews, v.91, n.5, Jul-Aug, p.929-964. 1991.

Cooper, D. L., S. C. Wright, *et al.* The Electronic-Structure of Heteroaromatic Molecules .1. 6-Membered Rings. Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2, n.3, Mar, p.255-261. 1989a.

\_\_\_\_\_. The Electronic-Structure of Heteroaromatic Molecules .2. 5-Membered Rings. Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2, n.3, Mar, p.263-267. 1989b.

Corminboeuf, C., T. Heine, *et al.* Induced magnetic fields in aromatic [n]-annulenes - interpretation of NICS tensor components. Physical Chemistry Chemical Physics, v.6, n.2, Jan, p.273-276. 2004.

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.

\_\_\_\_\_. 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.

Couper, A. S. On a New Chemical Theory. Philosophical Magazine, v.16, p.104-116 1858.

Cremer, D., E. Kraka, *et al.* Description of Homoaromaticity in Terms of Electron Distributions. Journal of the American Chemical Society, v.105, n.15, p.5069-5075. 1983.

Cyranski, M. K., T. M. Krygowski, *et al.* To what extent can aromaticity be defined uniquely? Journal of Organic Chemistry, v.67, n.4, Feb, p.1333-1338. 2002.

Das, P. K., M. V. Encinas, *et al.* Laser Flash-Photolysis Study of the Reactions of Carbonyl Triplets with Phenols and Photochemistry of Para-Hydroxypropiophenone. Journal of the American Chemical Society, v.103, n.14, p.4154-4162. 1981.

Dauben, H. J., J. D. Wilson, *et al.* Diamagnetic Susceptibility Exaltation in Hydrocarbons. Journal of the American Chemical Society, v.91, n.8, p.1991-&. 1969.

De Lucas, N. C., R. J. Correa, *et al.* Laser flash photolysis of 1,2-diketopyracene and a theoretical study of the phenolic hydrogen abstraction by the triplet state of cyclic alpha-diketones. Journal of Physical Chemistry A, v.111, n.6, Feb, p.1117-1122. 2007.

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.82-86. 1867.

Dewar, M. J. S. Mo Studies of Some Nonbenzenoid Aromatic Systems. Pure and Applied Chemistry, v.44, n.4, p.767-782. 1975.

Dewar, M. J. S. e H. N. Schmeising. A Re-Evaluation of Conjugation and Hyperconjugation - the Effects of Changes in Hybridisation on Carbon Bonds. Tetrahedron, v.5, n.2-3, p.166-178. 1959.

Dubois, J. T. e H. Behrens. Interaction of Anthracene and Biacetyl at Different Excitation Wavelengths. Journal of Chemical Physics, v.48, n.6, p.2647-&. 1968.

Dunning, J. T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. The Journal of Chemical Physics, v.90, n.2, p.1007-1023. 1989.

Erker, G., M. Albrecht, *et al.* Novel Synthetic Route to Hydrocarbyl-Bridged Dinuclear Zirconium Aluminum Complexes Exhibiting a Planar Tetracoordinate Carbon Center. Organometallics, v.10, n.11, Nov, p.3791-3793. 1991.

Espinosa, E., I. Alkorta, *et al.* From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X-H center dot center dot center dot F-Y systems. Journal of Chemical Physics, v.117, n.12, Sep, p.5529-5542. 2002.

Esteves, P. M., N. B. P. Ferreira, *et al.* Neutral structures with a planar tetracoordinated carbon based on spiropentadiene analogues. Journal of the American Chemical Society, v.127, n.24, Jun, p.8680-8685. 2005.

Evans, W. J., A. L. Wayda, *et al.* Non-Aqueous Reductive Lanthanide Chemistry .2. Conversion of Cis,Cis-1,5-Cyclooctadiene to Cyclo-Octatetraenyl Dianion by Reduced Praseodymium and Potassium. Journal of the American Chemical Society, v.100, n.1, p.333-334. 1978.

Evans, W. J., D. J. Wink, *et al.* A Simple, Inexpensive Synthesis of Dipotassium Cyclooctatetraenide, K<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>. Journal of Organic Chemistry, v.46, n.19, p.3925-3928. 1981.

Farnum, D. G., R. E. Botto, *et al.* Structural-Changes in 2-Arylnorbornyl and Other Aryl Carbocations with Increasing Electron Demand - C-13 Nuclear Magnetic-Resonance as a Probe. Journal of the American Chemical Society, v.100, n.12, p.3847-3855. 1978.

Farnum, D. G. e A. D. Wolf. Proton Nuclear Magnetic-Resonance Study of 2-Aryl-2-Norbornyl Cations - Onset of Nonclassical Stabilization. Journal of the American Chemical Society, v.96, n.16, p.5166-5175. 1974.

Firme, C. L., O. A. C. Antunes, *et al.* Electronic Nature of Planar Cyclobutenyl Dication Derivatives. Journal of Physical Chemistry A, v.111, n.46, p.11904-11907. 2007a.

\_\_\_\_\_. Electronic Nature of the Aromatic Adamantanediyl Ions and Its Analogues. Journal of the Brazilian Chemical Society, p.In press. 2007b.

Firme, C. L., N. Barreiro, *et al.* Understanding the Planar Tetracoordinate Carbon Atom: Spiropentadiene Dication. Journal of Physical Chemistry A, p.In press. 2007.

Firme, C. L., S. E. Galembeck, *et al.* Density-degeneracy-delocalization-based index aromaticity of D3BIA. Journal of the Brazilian Chemical Society, v.18, n.7, p.1397-1404. 2007.

Fletcher, R. Practical Methods of Optimization. New York: Wiley, v.1. 1980

Fokin, A. A., B. Kiran, *et al.* Which electron count rules are needed for four-center three-dimensional aromaticity? Chemistry-a European Journal, v.6, n.9, May, p.1615-1628. 2000.

Foresman, J. B., M. Headgordon, *et al.* Toward a Systematic Molecular-Orbital Theory for Excited-States. Journal of Physical Chemistry, v.96, n.1, Jan, p.135-149. 1992.

Fradera, X., M. A. Austen, *et al.* The Lewis Model and Beyond. Journal of Physical Chemistry A, v.103, n.2, p.304-314. 1999.

Frisch, M. J., G. W. Trucks, *et al.* Gaussian 03. Revision B.04. Pittsburgh Gaussian. Inc. 2003.

Garratt, P. J. Aromaticity. New York: John Wiley and Sons 1986

Gassman, P. G. e A. F. Fentiman. Aryl Delocalization Vs Neighboring Group Participation in Stabilization of Carbonium Ions. Journal of the American Chemical Society, v.91, n.6, p.1545-&. 1969.

\_\_\_\_\_. Characteristics of Abrupt Change from Participation to Nonparticipation of a Neighboring Group. Journal of the American Chemical Society, v.92, n.8, p.2549-+. 1970.

Gibbs, G. V., M. A. Spackman, *et al.* Bond Length and Local Energy Density Property Connections for Non-Transition-Metal Oxide-Bonded Interactions. Journal of Physical Chemistry A, v.110, n.44, p.12259-12266. 2006.

Gillespi.Rj. Fluorosulfuric Acid and Related Superacid Media. Accounts of Chemical Research, v.1, n.7, p.202-&. 1968.

Gillespi.Rj e T. E. Peel. Hammett Acidity Function for Some Superacid Systems .2. Systems H<sub>2</sub>so<sub>4</sub>-Hso<sub>3</sub>f, Kso<sub>3</sub>f-Hso<sub>3</sub>f, Hso<sub>3</sub>f-So<sub>3</sub>, Hso<sub>3</sub>f-Asf<sub>5</sub>, Hso<sub>3</sub>f-Sbf<sub>5</sub>, and Hso<sub>3</sub>f-Sbf<sub>5</sub>-So<sub>3</sub>. Journal of the American Chemical Society, v.95, n.16, p.5173-5178. 1973.

Griller, D., J. A. Howard, *et al.* Absolute Rate Constants for the Reactions of Tert-Butoxyl, Tert-Butylperoxyl, and Benzophenone Triplet with Amines - the Importance of a Stereoelectronic Effect. Journal of the American Chemical Society, v.103, n.3, p.619-623. 1981.

Gunnarsson, O., M. Jonson, *et al.* Exchange and Correlation in Atoms, Molecules and Solids. Physics Letters A, v.59, n.3, p.177-179. 1976.

\_\_\_\_\_. Descriptions of Exchange and Correlation Effects in Inhomogeneous Electron-Systems. Physical Review B, v.20, n.8, p.3136-3164. 1979.

Gunnarsson, O. e B. I. Lundqvist. Exchange and Correlation in Atoms, Molecules, and Solids by Spin-Density Functional Formalism. Physical Review B, v.13, n.10, p.4274-4298. 1976.

Hadad, C. M., J. B. Foresman, *et al.* Excited-States of Carbonyl-Compounds .1. Formaldehyde and Acetaldehyde. Journal of Physical Chemistry, v.97, n.17, Apr, p.4293-4312. 1993.

Haddon, R. C. Unified Theory of Resonance Energies, Ring Currents, and Aromatic Character in the  $(4n + 2)$ Pi-Electron Annulenes. Journal of the American Chemical Society, v.101, n.7, p.1722-1728. 1979.

Ham, N. S. e K. Ruedenberg. Mobile Bond Orders in Conjugated Systems. The Journal of Chemical Physics, v.29, n.6, p.1215-1229. 1958.

Harding, L. B. e W. A. Goddard. Generalized Valence Bond Description of Low-Lying States of Formaldehyde. Journal of the American Chemical Society, v.97, n.22, p.6293-6299. 1975.

Havenith, R. W. A. Electric and magnetic properties computed for valence bond structures: Is there a link between Pauling resonance energy and ring current? Journal of Organic Chemistry, v.71, n.9, Apr, p.3559-3563. 2006.

Havenith, R. W. A., L. W. Jenneskens, *et al.* Ring currents that survive bond alternation in constrained 8 pi and 6 pi monocycles. Chemical Physics Letters, v.367, n.3-4, Jan, p.468-474. 2003.

Heine, T., R. Islas, *et al.* sigma and pi contributions to the induced magnetic field: Indicators for the mobility of electrons in molecules. Journal of Computational Chemistry, v.28, n.1, Jan, p.302-309. 2007.

Heine, T., P. V. Schleyer, *et al.* Analysis of aromatic delocalization: Individual molecular orbital contributions to nucleus-independent chemical shifts. Journal of Physical Chemistry A, v.107, n.33, Aug, p.6470-6475. 2003.

Herges, R. e D. Geuenich. Delocalization of electrons in molecules. Journal of Physical Chemistry A, v.105, n.13, Apr, p.3214-3220. 2001.

Hess, B. A., C. S. Ewig, *et al.* An Abinitio Study of the Cyclobutadiene Dianion and Dication. Journal of Organic Chemistry, v.50, n.26, Dec, p.5869-5871. 1985.

Hess, B. A., L. J. Schaad, *et al.* Linear Relation between Nuclear Magnetic-Resonance Chemical-Shifts of "Tetra-Tert-Butyldehydro[N]Annulenes and Resonance Energies Per Pi-Electron. Journal of Organic Chemistry, v.42, n.9, p.1669-1670. 1977.

Hiberty, P. C., D. Danovich, *et al.* Why does benzene possess a D<sub>6h</sub> symmetry? A quasiclassical state approach for probing  $\pi$ -bonding and delocalization energies. Journal of the American Chemical Society, v.117, n.29, p.7760-7768. 1995.

Hiberty, P. C., S. S. Shaik, *et al.* Is the delocalized  $\pi$ -system of benzene a stable electronic system? Journal of Organic Chemistry, v.50, n.23, p.4657-4659. 1985.

Hill, J. G., D. L. Cooper, *et al.* Modern valence-bond-like representations of selected D-6h "aromatic" rings. Journal of Physical Chemistry A, v.110, n.25, Jun, p.7913-7917. 2006.

Hoffmann, R., R. W. Alder, *et al.* Planar Tetracoordinate Carbon. Journal of the American Chemical Society, v.92, n.16, p.4992-&. 1970.

Hofmann, K., M. H. Prosenc, *et al.* A new 4c-2e bond in B<sub>6</sub>H<sub>7</sub>. Chemical Communications, n.29, p.3097-3099. 2007.

Hohenberg, P. e W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. Physical Review, v.136, n.3B, p.B864. 1964.

Hückel, E. Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen (Quantum-theoretical contributions to the benzene problem. I. The electron configuration of benzene and related compounds). Zeitschrift für Physik v.71, p.204-286. 1931.

\_\_\_\_\_. Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. III (Quantum theoretical contributions to the problem of aromatic and non-saturated compounds). Zeitschrift für Physik, v.76, p.628-648. 1932.

Ingold, C. K. Significance of tautomerism and of the reactions of aromatic compounds in the electronic theory of organic reactions. Journal of Chemical Society, p.1120 - 1127. 1933.

Jensen, P. e P. R. Bunker. The Geometry and the Inversion Potential Function of Formaldehyde in the A<sub>1</sub>-Approximately-A<sub>2</sub> and A<sub>3</sub>-Approximately-A<sub>2</sub> Electronic States. Journal of Molecular Spectroscopy, v.94, n.1, p.114-125. 1982.

Jiao, H., R. Nagelkerke, *et al.* Annelated Semibullvalenes: A Theoretical Study of How They "Cope" with Strain. Journal of the American Chemical Society, v.119, n.25, p.5921-5929. 1997.

Johnson, S. A. e D. T. Clark. Insitu X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Carbocations. Journal of the American Chemical Society, v.110, n.13, Jun, p.4112-4117. 1988.

Jules, J. L. e J. R. Lombardi. Toward an experimental bond order. Journal of Molecular Structure-Theochem, v.664, Dec, p.255-271. 2003.

Juselius, J., D. Sundholm, *et al.* Calculation of current densities using gauge-including atomic orbitals. Journal of Chemical Physics, v.121, n.9, Sep, p.3952-3963. 2004.

Kekulé, A. Note sur quelques produits de substitution de la benzine. Bulletin de l'Académie Royale de Belgique v.19, n.2, p.551–563. 1865.

\_\_\_\_\_. Sur la constitution des substances aromatiques. Bulletin de la Société Chimique de Paris, v.3, n.2, p.98-110. 1865.

\_\_\_\_\_. Untersuchungen über aromatische Verbindungen. Liebigs Annalen der Chemie, v.137, p.129-136. 1866.

Kirchner, B. e D. Sebastiani. Visualizing degrees of aromaticity for different barbaralane systems. Journal of Physical Chemistry A, v.108, n.52, Dec, p.11728-11732. 2004.

Koch, W. e M. C. Holthausen. A Chemist's Guide To Density Functional Theory Weinheim: Wiley – VCH. 2001

Kohn, W., A. D. Becke, *et al.* Density functional theory of electronic structure. Journal of Physical Chemistry, v.100, n.31, Aug, p.12974-12980. 1996.

Kohn, W. e L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, v.140, n.4A, p.A1133. 1965.

Koritsanszky, T., J. Buschmann, *et al.* Topological analysis of experimental electron densities .1. The different C-C bonds in bullvalene. Journal of Physical Chemistry, v.100, n.25, Jun, p.10547-10553. 1996.

Koritsanszky, T. S. e P. Coppens. Chemical Applications of X-ray Charge-Density Analysis. Chemical Reviews, v.101, n.6, p.1583-1628. 2001.

Kroghjerspersen, K., D. Cremer, *et al.* Aromaticity in Small Rings Containing Boron and Carbon ((Ch)<sub>2</sub>(Bh)<sub>N</sub>, N=1,2) - Comparisons with Isoelectronic Carbocations - the Decisive Roles of Orbital Mixing and Nonbonded 1,3-Interactions in the Structures of 4-Membered Rings. Journal of the American Chemical Society, v.103, n.10, p.2589-2594. 1981.

Kroghjerspersen, K., J. A. Pople, *et al.* Nonplanar Structures of Cyclobutadiene Dications. Journal of the American Chemical Society, v.100, n.13, p.4301-4302. 1978.

Kruszewski, J. e Krygowski, T.M. Definition of Aromaticity Basing on Harmonic Oscillator Model. Tetrahedron Letters, n.36, p.3839-&. 1972.

Krygowski, T. M., A. Ciesielski, *et al.* Aromatic character and energy of the five- and seven-membered rings in derivatives of penta- and heptafulvene substituted in exocyclic position. Chemical Papers-Chemicke Zvesti, v.49, n.3, p.128-132. 1995.

Krygowski, T. M. e M. K. Cyranski. Structural aspects of aromaticity. Chemical Reviews, v.101, n.5, May, p.1385-1419. 2001.

Kuchitsu, K. Comparison of Molecular Structures Determined by Electron Diffraction and Spectroscopy . Ethane and Diborane. Journal of Chemical Physics, v.49, n.10, p.4456-&. 1968.

Lammertsma, K. e P. V. Schleyer. Carbocations .9. Structures and Energies of Isomeric C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>2+</sup> and C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>2+</sup> Dications. Journal of Physical Chemistry, v.92, n.4, Feb, p.881-886. 1988.

Laube, T. X-Ray Crystal-Structure Analysis of a Symmetrically Bridged Bishomocyclopropenyl Cation - 2,3-Dimethyl-7-Phenyl-2-Norbornen-7-Ylium Hexafluoroantimonate(V). Journal of the American Chemical Society, v.111, n.26, Dec, p.9224-9232. 1989.

Lee, C., W. Yang, *et al.* Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Physical Review B, v.37, n.2, p.785. 1988.

Leigh, W. J., E. C. Lathioor, *et al.* Photoinduced hydrogen abstraction from phenols by aromatic ketones. A new mechanism for hydrogen abstraction by carbonyl n,pi(\*) and pi,pi(\*) triplets. Journal of the American Chemical Society, v.118, n.49, Dec, p.12339-12348. 1996.

Lennard-Jones, J. The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency. I. The Determination of Molecular Orbitals. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990), v.198, n.1052, p.1-13. 1949a.

\_\_\_\_\_. The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency. II. Equivalent Orbitals in Molecules of Known Symmetry. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990), v.198, n.1052, p.14-26. 1949b.

Lennard-Jones, J. e J. Turkevich. The Electronic Structure of Some Polyenes and Aromatic Molecules. II. The Nature of the Links of Some Aromatic Molecules. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, v.158, p.297. 1937.

Lennard-Jones, J. E. The Spatial Correlation of Electrons in Molecules. The Journal of Chemical Physics, v.20, n.6, p.1024-1029. 1952.

Lewis, G. N. The atom and the molecule. Journal of the American Chemical Society, v.38, n.4, p.762-785. 1916.

Lipscomb, W. N. Boranes and Their Relatives. Science, v.196, n.4294, p.1047-1055. 1977.

Longuet-Higgins, H. C. e R. P. Bell. The structure of the boron hydrides. Journal of the Chemical Society, p.250 - 255. 1943.

Loschmidt, J. J. Konstitutions-Formeln der Organischen Chemie in Graphischer Darstellung. Leipzig: Wilhelm Engelmann. 1861

Löwdin, P.-O. Quantum Theory of Many-Particle Systems. I. Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spin-Orbitals, and Convergence Problems in the Method of Configurational Interaction. Physical Review, v.97, n.6, p.1474. 1955.

\_\_\_\_\_. Group Algebra, Convolution Algebra, and Applications to Quantum Mechanics. Reviews of Modern Physics, v.39, n.2, p.259. 1967.

Malcolm, N. O. J. e P. L. A. Popelier. On the Full Topology of the Laplacian of the Electron Density II: Umbrella Inversion of the Ammonia Molecule. Journal of Physical Chemistry A, v.105, n.32, p.7638-7645. 2001.

Matito, E., M. Duran, *et al.* The aromatic fluctuation index (FLU): A new aromaticity index based on electron delocalization. Journal of Chemical Physics, v.122, n.1, Jan. 2005.

Matta, C. F. e R. F. W. Bader. An Experimentalist's Reply to "What Is an Atom in a Molecule?" Journal of Physical Chemistry A, v.110, n.19, p.6365-6371. 2006.

Matta, C. F. e J. Hernandez-Trujillo. Bonding in polycyclic aromatic hydrocarbons in terms of the electron density and of electron delocalization. Journal of Physical Chemistry A, v.107, n.38, Sep, p.7496-7504. 2003.

Matta, C. F., J. Hernandez-Trujillo, *et al.* Proton spin-spin coupling and electron delocalization. Journal of Physical Chemistry A, v.106, n.32, Aug, p.7369-7375. 2002.

\_\_\_\_\_. Hydrogen-hydrogen bonding: A stabilizing interaction in molecules and crystals. Chemistry-a European Journal, v.9, n.9, May, p.1940-1951. 2003.

Mayer, J. M., D. A. Hrovat, *et al.* Proton-coupled electron transfer versus hydrogen atom transfer in benzyl/toluene, methoxyl/methanol, and phenoxy/phenol self-exchange reactions. Journal of the American Chemical Society, v.124, n.37, Sep, p.11142-11147. 2002.

Mazur, R. H., W. N. White, *et al.* Small-Ring Compounds .23. the Nature of the Intermediates in Carbonium Ion-Type Interconversion Reactions of Cyclopropylcarbinyl, Cyclobutyl and Allylcarbinyl Derivatives. Journal of the American Chemical Society, v.81, n.16, p.4390-4398. 1959.

Mcgrath, M. P. e L. Radom. Alkaplanes - a Class of Neutral Hydrocarbons Containing a Potentially Planar Tetracoordinate Carbon. Journal of the American Chemical Society, v.115, n.8, Apr, p.3320-3321. 1993.

Mcgrath, M. P., L. Radom, *et al.* Bowlane - toward Planar Tetracoordinate Carbon. Journal of Organic Chemistry, v.57, n.18, Aug, p.4847-4850. 1992.

Mcweeny, R. Ring Currents and Proton Magnetic Resonance in Aromatic Molecules. Molecular Physics, v.1, n.4, p.311-321. 1958.

\_\_\_\_\_. Some Recent Advances in Density Matrix Theory. Reviews of Modern Physics, v.32, n.2, p.335. 1960.

\_\_\_\_\_. Symmetry: an Introduction to Group Theory and its applications. Mineola: Dover. 2002

Merino, G., T. Heine, *et al.* The induced magnetic field in cyclic molecules. Chemistry-a European Journal, v.10, n.17, Sep, p.4367-4371. 2004.

Merino, G., M. A. Mendez-Rojas, *et al.* Theoretical analysis of the smallest carbon cluster containing a planar tetracoordinate carbon. Journal of the American Chemical Society, v.126, n.49, Dec, p.16160-16169. 2004.

\_\_\_\_\_. (C<sub>5</sub>M<sub>2</sub>-n)(n-) (M = Li, Na, K, and n = 0, 1, 2). A new family of molecules containing planar tetracoordinate carbons. Journal of the American Chemical Society, v.125, n.20, May, p.6026-6027. 2003.

\_\_\_\_\_. Recent advances in planar tetracoordinate carbon chemistry. Journal of Computational Chemistry, v.28, n.1, Jan, p.362-372. 2007.

Merino, G., A. Vela, *et al.* Description of Electron Delocalization via the Analysis of Molecular Fields. Chemical Reviews, v.105, n.10, p.3812-3841. 2005.

Minyaev, R. M., T. N. Gribova, *et al.* Planar and pyramidal tetracoordinate carbon in organoboron compounds. Journal of Organic Chemistry, v.70, n.17, Aug, p.6693-6704. 2005.

Moule, D. C. e A. D. Walsh. Ultraviolet-Spectra and Excited-States of Formaldehyde. Chemical Reviews, v.75, n.1, p.67-84. 1975.

Nascimento, M. A. C. e A. G. H. Barbosa. Quantum Mechanics of many electron systems and the theories of chemical bond. In: E. J. Brändas e E. S. Kryachko (Ed.). Fundamental World of Quantum Chemistry. Dordrech: Kluwer, v.1, 2003a. Quantum Mechanics of many electron systems and the theories of chemical bond

\_\_\_\_\_. What is resonance? Adv. Top. in Theor. Chem. Phys., p.247. 2003b.

Nau, W. M., F. L. Cozens, *et al.* Reactivity and efficiency of singlet- and triplet-excited states in intermolecular hydrogen abstraction reactions. Journal of the American Chemical Society, v.118, n.9, Mar, p.2275-2282. 1996.

Noble, M. e E. K. C. Lee. The jet-cooled electronic spectrum of acetaldehyde and deuterated derivatives at rotational resolution. The Journal of Chemical Physics, v.81, n.4, p.1632-1642. 1984.

Ogurtsov, I. Y., G. Munteanu, *et al.* Pseudo Jahn-Teller origin of formaldehyde molecular geometry in excited states. Journal of Molecular Structure-Theochem, v.541, May, p.141-148. 2001.

Okazaki, T., S. E. Galembeck, *et al.* Novel examples of three-dimensional aromaticity: 1,3-dehydro-silaadamantane dications. A theoretical (DFT, GIAO NMR, NICS) study. Journal of Organic Chemistry, v.67, n.25, Dec, p.8721-8725. 2002.

Okulik, N. B., N. M. Peruchena, *et al.* Three-center-two-electron and four-center-four-electron bonds. A study by electron charge density over the structure of methonium cations. Journal of Physical Chemistry A, v.110, n.32, Aug, p.9974-9982. 2006.

Olah, G. A. Sigma-Bridged 2-Norbornyl Cation and Its Significance to Chemistry. Accounts of Chemical Research, v.9, n.2, p.41-52. 1976.

Olah, G. A., E. B. Baker, *et al.* Stable Carbonium Ions .2. Oxocarbenium (Acylium) Tetrafluoroborates, Hexafluorophosphates, Hexafluoroantimonates and Hexafluoroarsenates - Structure and Chemical Reactivity of Acyl Fluoride - Lewis Acid Fluoride Complexes. Journal of the American Chemical Society, v.84, n.14, p.2733-&. 1962.

Olah, G. A., I. J. Bastien, *et al.* Stable Carbonium Ions - .4. Secondary and Tertiary Alkyl and Aryl Oxocarbenium Hexafluoroantimonates - Formation and Identification of Trimethylcarbonium Ion by Decarbonylation of Tert-Butyl Oxocarbenium Ion. Journal of the American Chemical Society, v.85, n.9, p.1328-&. 1963.

Olah, G. A., A. L. Berrier, *et al.* Stable Carbocations .231. C-13 Nmr Spectroscopic Study of the Application of the Tool of Increasing Electron Demand to the 7-Aryl-7-Norbornenyl, 7-Aryl-7-Norbornyl, 2-Aryl-2-Bicyclo[2.1.1]Hexyl, 1-Aryl-1-Cyclobutyl, and 3-Aryl-3-Nortricycyl Cations. Journal of the American Chemical Society, v.103, n.5, p.1122-1128. 1981.

\_\_\_\_\_. Stable Carbocations .224. Use of 2-Thienyl, 2-Furyl, 5-Ethyl-2-Furyl, and Protonated 4-Acetylphenyl Substituents in C-14 Nuclear Magnetic-Resonance Chemical-Shift Correlations. Journal of Organic Chemistry, v.47, n.20, p.3903-3909. 1982.

Olah, G. A., Bollinger, *et al.* Stable Carbonium Ions .89. Tetramethylcyclobutenium Dication an Aromatic 2 Pi-Electron System. Journal of the American Chemical Society, v.91, n.13, p.3667-3669. 1969.

Olah, G. A. e M. Calin. Stable Carbonium Ions .55. Protonated Alicyclic Ketones. Journal of the American Chemical Society, v.90, n.4, p.938-&. 1968.

Olah, G. A., M. B. Comisaró, *et al.* Stable Carbonium Ions .13. Generation of Stable Alkyl Aryl and Cycloalkyl Carbonium Ions from Alcohols in Fluorosulfonic Acid and Antimony Pentafluoride. Journal of the American Chemical Society, v.87, n.13, p.2997-2998. 1965.

Olah, G. A., J. R. Demme, *et al.* Stable Carbonium Ions .85. Laser Raman and Infrared Spectroscopic Study of Alkylcarbonium Ions. Journal of the American Chemical Society, v.93, n.2, p.459-&. 1971.

Olah, G. A. e G. Liang. Novel Aromatic Systems .5. 1,2-Dimethylbenzocyclobutadiene Dication, an 8c-6pi Huckeloid System. Journal of the American Chemical Society, v.98, n.10, p.3033-3034. 1976.

Olah, G. A. e G. D. Mateescu. Stable Carbonium Ions. CI. The tetraphenyl cyclobutadiene dication. Journal of American Chemical Society, v.92, p.1430-1432. 1970.

Olah, G. A., G. D. Mateescu, *et al.* Photoelectron Spectroscopy of Organic Ions .1. Carbon 1s Electron Binding Energies of Tert Butyl, Trityl, and Tropylium Cations. Journal of the American Chemical Society, v.92, n.24, p.7231-7232. 1970.

Olah, G. A., J. S. McIntyre, *et al.* Stable Carbonium Ions .V. Alkylcarbonium Hexafluoroantimonates. Journal of the American Chemical Society, v.86, n.7, p.1360-&. 1964.

Olah, G. A. e G. K. S. Prakash. Carbocation Chemistry. New Jersey: Wiley-Interscience 2004

Olah, G. A., G. K. S. Prakash, *et al.* Stable Carbocations .241. High-Field H-1 and C-13 Nmr Spectroscopic Study of the 2-Norbornyl Cation. Journal of the American Chemical Society, v.104, n.25, p.7105-7108. 1982.

\_\_\_\_\_. Stable Carbocations .247. Comments on the Application of the Gassman-Fentiman Tool of Increasing Electron Demand to the C-13 Nuclear Magnetic-Resonance Spectroscopic Study of Substituted 2-Aryl-2-Norbornyl Cations. Journal of Organic Chemistry, v.48, n.13, p.2146-2151. 1983.

\_\_\_\_\_. Stable Carbocations .206. Onset of Sigma-Delocalization in Substituted 2-Phenyl-2-Norbornyl Cations as Studied by C-13 Nuclear Magnetic-Resonance Spectroscopy - Application of Tool-of-Increasing-Electron-Demand to 2-Norbornyl System. Journal of the American Chemical Society, v.99, n.17, p.5683-5687. 1977.

\_\_\_\_\_. Stable Carbocations .220. C-13 Nmr Spectroscopic Study of Potential Tris-Homocyclopropenyl and Bis-Homocyclopropenyl Cations. Journal of the American Chemical Society, v.101, n.14, p.3935-3939. 1979.

\_\_\_\_\_. Stable Carbocation .249. Conclusion of the Classical Non-Classical Ion Controversy Based on the Structural Study of the 2-Norbornyl Cation. Accounts of Chemical Research, v.16, n.12, p.440-448. 1983.

\_\_\_\_\_. Stable Carbocations .257. Bridgehead Adamantyl, Diamantyl, and Related Cations and Dications. Journal of the American Chemical Society, v.107, n.9, p.2764-2772. 1985.

\_\_\_\_\_. Superacids. New York: Wiley. 1985

Olah, G. A., G. Rasul, *et al.* Homoconjugation in the adamantane cage: DFT/IGLO studies of the 1,3-dehydro-5-adamantyl cation, its isoelectronic boron analogue 1,3-dehydro-5-boraadamantane, and related systems. Journal of Organic Chemistry, v.65, n.19, Sep, p.5956-5959. 2000.

Olah, G. A., V. P. Reddy, *et al.* Search for long-lived 1,3-carbocations and preparation of the persistent 1,1,3,3-tetracyclopropyl-1,3-propanediyl dication. Journal of the American Chemical Society, v.121, n.43, Nov, p.9994-9998. 1999.

Olah, G. A. e J. S. Staral. Novel Aromatic Systems .4. Cyclobutadiene Dications. Journal of the American Chemical Society, v.98, n.20, p.6290-6304. 1976.

Olah, G. A., A. M. White, *et al.* Stable Carbonium Ions .100. Structure of Norbornyl Cation. Journal of the American Chemical Society, v.92, n.15, p.4627-4640. 1970.

Paine, R. T. e C. K. Narula. Synthetic Routes to Boron-Nitride. Chemical Reviews, v.90, n.1, Jan-Feb, p.73-91. 1990.

Pan, Y., Y. Fu, *et al.* Studies on photoinduced H-atom and electron transfer reactions of o-naphthoquinones by laser flash photolysis. Journal of Physical Chemistry A, v.110, n.23, Jun, p.7316-7322. 2006.

Pancharatna, P. D., M. A. Mendez-Rojas, *et al.* Planar tetracoordinate carbon in extended systems. Journal of the American Chemical Society, v.126, n.46, Nov, p.15309-15315. 2004.

Pauling, L. The Diamagnetic Anisotropy of Aromatic Molecules. The Journal of Chemical Physics, v.4, n.10, p.673-677. 1936.

\_\_\_\_\_. The Nature of the Chemical Bond. Ithaca: Cornell University Press. 1960

Pauling, L., L. O. Brockway, *et al.* The Dependence of Interatomic Distance on Single Bond-Double Bond Resonance. Journal of American Chemical Society v.57, n.12, p.2705-2709. 1935.

Pauling, L. e J. Sherman. The Nature of the Chemical Bond. VI. The Calculation from Thermochemical Data of the Energy of Resonance of Molecules Among Several Electronic Structures. The Journal of Chemical Physics, v.1, n.8, p.606-617. 1933.

Pauling, L. e G. W. Wheland. 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.362-374. 1933.

Penney, G. W. 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, p.306-324. 1937.

Perez-Prieto, J., F. Bosca, *et al.* Photoreaction between 2-benzoylthiophene and phenol or indole. Journal of Organic Chemistry, v.68, n.13, Jun, p.5104-5113. 2003.

Perez-Prieto, J., S. E. Stiriba, *et al.* Geometrical effects on the intramolecular quenching of pi,pi\* aromatic ketones by phenols and indoles. Journal of Organic Chemistry, v.69, n.25, Dec, p.8618-8625. 2004.

Pincock, R. E. e E. J. Torupka. Tetracyclo[3.3.1.1.3,7.01,3]Decane - a Highly Reactive 1,3-Dehydro Derivative of Adamantane. Journal of the American Chemical Society, v.91, n.16, p.4593-&. 1969.

Pischel, U. e W. M. Nau. Switch-over in photochemical reaction mechanism from hydrogen abstraction to exciplex-induced quenching: Interaction of triplet-excited versus singlet-excited acetone versus cumyloxyl radicals with amines. Journal of the American Chemical Society, v.123, n.40, Oct, p.9727-9737. 2001.

\_\_\_\_\_. Structure-reactivity relationships in the photoreduction of n,pi\*-excited ketones and azoalkanes: the effect of reaction thermodynamics, excited-state electrophilicity, and antibonding character in the transition state. Photochemical & Photobiological Sciences, v.1, n.2, Feb, p.141-147. 2002.

Pittman, C. U., A. Kress, *et al.* Indo Theoretical Studies .7. Cyclobutadienyl Dications. Journal of Organic Chemistry, v.39, n.3, p.378-382. 1974.

Poater, J., M. Duran, *et al.* Theoretical evaluation of electron delocalization in aromatic molecules by means of atoms in molecules (AIM) and electron localization function (ELF) topological approaches. Chemical Reviews, v.105, n.10, Oct, p.3911-3947. 2005.

Poater, J., X. Fradera, *et al.* The delocalization index as an electronic aromaticity criterion: Application to a series of planar polycyclic aromatic hydrocarbons. Chemistry-a European Journal, v.9, n.2, Jan, p.400-406. 2003.

Poater, J., M. Sola, *et al.* Hydrogen-hydrogen bonding in planar biphenyl, predicted by atoms-in-molecules theory, does not exist. Chemistry-a European Journal, v.12, n.10, Mar, p.2889-2895. 2006a.

\_\_\_\_\_. A model of the chemical bond must be rooted in quantum mechanics, provide insight, and possess predictive power. Chemistry-a European Journal, v.12, n.10, Mar, p.2902-2905. 2006b.

Popelier, P. L. A. Atoms in Molecules An Introduction. Manchester: Prentice Hall. 2000

Prakash, G. K. S. Electrophilic intermediates and their reactions in superacids. Journal of Organic Chemistry, v.71, n.10, May, p.3661-3676. 2006.

Prakash, G. K. S., M. Arvanaghi, *et al.* Stable Carbocations .261. Deuterium-Isotope Effects on the C-13 Nmr-Spectra of 1-Methylcyclobutyl and Trishomocyclopropenyl Cations. Journal of the American Chemical Society, v.107, n.21, p.6017-6019. 1985.

Prakash, G. K. S., C. Bae, *et al.* Synthesis of 1,3-bis(N,N-difluoroamino)adamantane: addition of difluoramino radicals to 1,3-dehydroadamantane. Journal of Fluorine Chemistry, v.117, n.2, Oct, p.103-105. 2002.

Prakash, G. K. S., V. V. Krishnamurthy, *et al.* Stable Carbocations .263. Preparation and C-13 Nmr Spectroscopic Study of 2,6-Disubstituted 2,6-Adamantenediyl Dications. Journal of Organic Chemistry, v.50, n.21, p.3985-3988. 1985.

Priyakumar, U. D., A. S. Reddy, *et al.* The design of molecules containing planar tetracoordinate carbon. Tetrahedron Letters, v.45, n.12, Mar, p.2495-2498. 2004.

Priyakumar, U. D. e G. N. Sastry. A system with three contiguous planar tetracoordinate carbons is viable: a computational study on a C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>2+</sup> isomer. Tetrahedron Letters, v.45, n.7, Feb, p.1515-1517. 2004.

Rafat, M., M. Devereux, *et al.* Rendering of quantum topological atoms and bonds. Journal of Molecular Graphics & Modelling, v.24, n.2, Oct, p.111-120. 2005.

Rasmussen, D. R. e L. Radom. Planar-tetracoordinate carbon in a neutral saturated hydrocarbon: Theoretical design and characterization. Angewandte Chemie-International Edition, v.38, n.19, p.2876-2878. 1999.

Rasul, G., G. A. Olah, *et al.* Density functional theory study of adamantenediyl dications  $C_{10}H_{14}^{2+}$  and proto-adamantyl dications  $C_{10}H_{16}^{2+}$ . Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, v.101, n.30, Jul, p.10868-10871. 2004.

Richey, H. G., J. D. Nichols, *et al.* A Classical 7-Norbornenyl Cation - Competition between Aryl and Alkenyl Functions in Stabilizing 7-Aryl-7-Norbornenyl Cations. Journal of the American Chemical Society, v.92, n.12, p.3783-&. 1970.

Roberts, J. D. e R. H. Mazur. The Nature of the Intermediate in Carbonium Ion-Type Interconversion Reactions of Cyclobutyl, Cyclopropylcarbinyl and Allylcarbinyl Derivatives. Journal of the American Chemical Society, v.73, n.7, p.3542-3543. 1951.

Rottger, D. e G. Erker. Compounds containing planar-tetracoordinate carbon. Angewandte Chemie-International Edition in English, v.36, n.8, May, p.813-827. 1997.

Rottger, D., G. Erker, *et al.* Determination of the Stabilization Energy of Planar-Tetracoordinate Carbon in Dynamic Dinuclear (Mu-Hydrocarbyl)Bis(Zirconocene) Cation Complexes and Detection of an Organometallic Memory Effect in Their Formation. Journal of the American Chemical Society, v.117, n.42, Oct, p.10503-10512. 1995.

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. Journal of Chemical Physics, v.22, n.11, p.1878-1894. 1954.

\_\_\_\_\_. The Physical Nature of the Chemical Bond. Reviews of Modern Physics, v.34, n.2, p.326. 1962.

Salem, L. The molecular orbital theory of conjugated systems. New York: W. A. Benjamin. 1966

Sateesh, B., A. S. Reddy, *et al.* Towards design of the smallest planar tetracoordinate carbon and boron systems. Journal of Computational Chemistry, v.28, n.1, Jan, p.335-343. 2007.

Scaiano, J. C. Intermolecular photoreductions of ketones. Journal of Photochemistry, v.2, n.2, p.81-118. 1973.

Schleyer, P. V. e H. J. Jiao. What is aromaticity? Pure and Applied Chemistry, v.68, n.2, Feb, p.209-218. 1996.

Schleyer, P. V., D. Lenoir, *et al.* Chemistry of Proto-Adamantane .7. Rapidly Equilibrating Unsymmetrically Bridged 1,3,5,7-Tetramethyl-2-Adamantyl and Rapidly Equilibrating Trivalent 1,2,3,5,7-Pentamethyl-2-Adamantyl Cations - Additivity of C-13-Nmr Chemical-Shifts Relating the Classical Vs Non-Classical Nature of Carbocationsy. Journal of the American Chemical Society, v.102, n.2, p.683-691. 1980.

Schleyer, P. V., C. Maerker, *et al.* Nucleus-independent chemical shifts: A simple and efficient aromaticity probe. Journal of the American Chemical Society, v.118, n.26, Jul, p.6317-6318. 1996.

Schleyer, P. V. e F. Puhlhofer. Recommendations for the evaluation of aromatic stabilization energies. Organic Letters, v.4, n.17, Aug, p.2873-2876. 2002.

Schleyer, P. V., W. E. Watts, *et al.* Stable Carbonium Ions .8. 1-Adamantyl Cation. Journal of the American Chemical Society, v.86, n.19, p.4195-4197. 1964.

Schwinger, J. The Theory of Quantized Fields .1. Physical Review, v.82, n.6, p.914-927. 1951.

\_\_\_\_\_. The Theory of Quantized Fields .2. Physical Review, v.91, n.3, p.713-728. 1953a.

\_\_\_\_\_. The Theory of Quantized Fields .3. Physical Review, v.91, n.3, p.728-740. 1953b.

\_\_\_\_\_. The Theory of Quantized Fields .4. Physical Review, v.92, n.5, p.1283-1299. 1953c.

\_\_\_\_\_. The Theory of Quantized Fields .5. Physical Review, v.93, n.3, p.615-628. 1954a.

\_\_\_\_\_. The Theory of Quantized Fields .6. Physical Review, v.94, n.5, p.1362-1384. 1954b.

Scott, W. B. e R. E. Pincock. Compounds Containing Inverted Carbon-Atoms - Synthesis and Reactions of Some 5-Substituted 1,3-Dehydroadamantanes. Journal of the American Chemical Society, v.95, n.6, p.2040-2041. 1973.

Sekiguchi, A., T. Matsuo, *et al.* Aromaticity of the cyclobutadiene dianion: Structural characteristics and magnetic properties. Organometallics, v.21, n.6, Mar, p.1072-1076. 2002.

\_\_\_\_\_. Synthesis and characterization of a cyclobutadiene dianion dilithium salt: Evidence for aromaticity. Journal of the American Chemical Society, v.122, n.23, Jun, p.5652-5653. 2000.

Shaik, S. S. e P. C. Hiberty. When does electronic delocalization become a driving force of molecular shape and stability? The "aromatic" sextet. Journal of the American Chemical Society, v.107, n.11, p.3089-3095. 1985.

Sidman, J. W. e D. S. McClure. Electronic and Vibrational States of Biacetyl and Biacetyl-D6 .1. Electronic States. Journal of the American Chemical Society, v.77, n.24, p.6461-6470. 1955a.

\_\_\_\_\_. Electronic and Vibrational States of Biacetyl and Biacetyl-D6 .2. Vibrational States. Journal of the American Chemical Society, v.77, n.24, p.6471-6474. 1955b.

Silvi, B. e A. Savin. Classification of Chemical-Bonds Based on Topological Analysis of Electron Localization Functions. Nature, v.371, n.6499, Oct, p.683-686. 1994.

Simon, J. D. e K. S. Peters. Picosecond Dynamics of Ion-Pairs - the Effect of Hydrogen-Bonding on Ion-Pair Intermediates. Journal of the American Chemical Society, v.104, n.24, p.6542-6547. 1982.

Simons, L. H. e J. J. Lagowski. Cyclooctatetraene dianion from 1,5-cyclooctadiene. A synthesis in the presence of naphthalene radical anion. Tetrahedron Letters, v.43, n.10, Mar, p.1771-1773. 2002.

Singh, N., P. J. O'malley, *et al.* Mechanistic aspects of hydrogen abstraction for phenolic antioxidants. Electronic structure and topological electron density analysis. Physical Chemistry Chemical Physics, v.7, n.4, p.614-619. 2005.

Sironi, M., D. L. Cooper, *et al.* The Modern Valence Bond Description of Naphthalene. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, n.11, Jun, p.675-677. 1989.

Srebrenik, S. e R. F. W. Bader. Towards Development of Quantum-Mechanics of a Subspace. Journal of Chemical Physics, v.63, n.9, p.3945-3961. 1975.

\_\_\_\_\_. Towards the development of the quantum mechanics of a subspace. The Journal of Chemical Physics, v.63, n.9, p.3945-3961. 1975.

Stahl, F., P. V. Schleyer, *et al.* Resurrection of neutral tris-homoaromaticity. Journal of Organic Chemistry, v.67, n.19, Sep, p.6599-6611. 2002.

Steiner, E. e P. W. Fowler. Patterns of ring currents in conjugated molecules: A few-electron model based on orbital contributions. Journal of Physical Chemistry A, v.105, n.41, Oct, p.9553-9562. 2001.

Szabo, A. e N. S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Structure Theory. New York: Dover. 1996

Szabo, K. J., E. Kraka, *et al.* Trishomocyclopropenylum cations. Structure, stability, magnetic properties, and rearrangement possibilities. Journal of Organic Chemistry, v.61, n.8, Apr, p.2783-2800. 1996.

Tominaga, K., S. Yamauchi, *et al.* Chemically-Induced Dynamic Electron Polarization Study of Photochemical-Reactions of Acetone with Amines. Journal of Physical Chemistry, v.92, n.18, Sep, p.5160-5165. 1988.

Turro, N. J. Modern Molecular Photochemistry. Mill Valley, California: University Science Books 1991

Turro, N. J., N. Schore, *et al.* Molecular Photochemistry of Alkanones in Solution - Alpha-Cleavage, Hydrogen Abstraction, Cycloaddition, and Sensitization Reactions. Accounts of Chemical Research, v.5, n.3, p.92-&. 1972.

Turro, N. J. e P. A. Wriede. Molecular Photochemistry .X. Photocycloaddition of Acetone to 1-Methoxy-1-Butene . a Comparison of Singlet and Triplet Mechanisms and Biradical Intermediates. Journal of the American Chemical Society, v.90, n.24, p.6863-&. 1968.

Van Lenthe, J. H., R. W. A. Havenith, *et al.* 1,3,5-cyclohexatriene captured in computo; the importance of resonance. Chemical Physics Letters, v.361, n.3-4, Jul, p.203-208. 2002.

Wagner, P. J. Photoreduction of Acetone by Tributylstannane. Journal of the American Chemical Society, v.89, n.10, p.2503-&. 1967.

\_\_\_\_\_. Type-Ii Photoelimination and Photocyclization of Ketones. Accounts of Chemical Research, v.4, n.5, p.168-&. 1971.

Wagner, P. J. e G. S. Hammond. Mechanisms of Photochemical Reactions in Solution .38. Quenching of Type 2 Photoelimination Reaction. Journal of the American Chemical Society, v.88, n.6, p.1245-&. 1966.

Wagner, P. J., Kemppain.Ae, *et al.* Effects of Ring Substituents on Type-Ii Photoreactions of Phenyl Ketones - How Interactions between Nearby Excited Triplets Affect Chemical Reactivity. Journal of the American Chemical Society, v.95, n.17, p.5604-5614. 1973.

Wagner, P. J., R. J. Truman, *et al.* Substituent Effects on Hydrogen Abstraction by Phenyl Ketone Triplets. Journal of the American Chemical Society, v.107, n.24, p.7093-7097. 1985.

Walling, C. e M. J. Gibian. Hydrogen Abstraction Reactions by Triplet States of Ketones. Journal of the American Chemical Society, v.87, n.15, p.3361-&. 1965.

Wang, Z. X. e P. V. Schleyer. A new strategy to achieve perfectly planar carbon tetracoordination. Journal of the American Chemical Society, v.123, n.5, Feb, p.994-995. 2001.

Wannere, C. S., C. Corminboeuf, *et al.* Downfield proton chemical shifts are not reliable aromaticity indicators. Organic Letters, v.7, n.8, Apr, p.1457-1460. 2005.

Weiss, M. J., C. E. Kuyatt, *et al.* Inelastic Electron Scattering from Formaldehyde. Journal of Chemical Physics, v.54, n.10, p.4147-&. 1971.

Werstiuk, N. H. e H. M. Muchall. The structure of the 2-norbornyl cation: The pi-complex and beyond. Journal of Physical Chemistry A, v.104, n.10, Mar, p.2054-2060. 2000.

Wheland, G. W. Modified Valence-Bond Treatment of Unsaturated and Aromatic Compounds. Journal of Chemical Physics, v.23, n.1, p.79-83. 1955.

Wiberg, K. B. Antiaromaticity in monocyclic conjugated carbon rings. Chemical Reviews, v.101, n.5, May, p.1317-1331. 2001.

Wiberg, K. B., R. F. W. Bader, *et al.* Theoretical-Analysis of Hydrocarbon Properties .1. Bonds, Structures, Charge Concentrations, and Charge Relaxations. Journal of the American Chemical Society, v.109, n.4, Feb, p.985-1001. 1987a.

\_\_\_\_\_. Theoretical-Analysis of Hydrocarbon Properties .2. Additivity of Group Properties and the Origin of Strain-Energy. Journal of the American Chemical Society, v.109, n.4, Feb, p.1001-1012. 1987b.

Wiberg, K. B., R. E. Stratmann, *et al.* A time-dependent density functional theory study of the electronically excited states of formaldehyde, acetaldehyde and acetone. Chemical Physics Letters, v.297, n.1-2, Nov, p.60-64. 1998.

- Wideman, T. e L. G. Sneddon. Convenient Procedures for the Laboratory Preparation of Borazine. Inorganic Chemistry, v.34, n.4, Feb, p.1002-1003. 1995.
- Williams, R. V. Homoaromaticity. Chemical Reviews, v.101, n.5, May, p.1185-1204. 2001.
- Williams, R. V. e H. A. Kurtz. Homoaromaticity. Advances in Physical Organic Chemistry, v.29, p.273-331. 1994.
- Winstein, S. Homo-Aromatic Structures. Journal of the American Chemical Society, v.81, n.24, p.6524-6525. 1959.
- Winstein, S., M. Shatavsky, *et al.* 7-Norbornenyl and 7-Norbornyl Cations. Journal of the American Chemical Society, v.77, n.15, p.4183-4184. 1955.
- Winstein, S. e J. Sonnenberg. Homoconjugation and Homoaromaticity .3. 3-Bicyclo[3.1.0]Hexyl System. Journal of the American Chemical Society, v.83, n.15, p.3235-&. 1961.
- Winstein, S., J. Sonnenberg, *et al.* The Tris-Homocyclopropenyl Cation. Journal of the American Chemical Society, v.81, n.24, p.6523-6524. 1959.
- Winstein, S. e E. T. Stafford. Syn-7-Norbornenyl Toluenesulfonate. Journal of the American Chemical Society, v.79, n.2, p.505-506. 1957.
- Winstein, S. e D. Trifan. Neighboring Carbon and Hydrogen .10. Solvolysis of Endo-Norbornyl Arylsulfonates. Journal of the American Chemical Society, v.74, n.5, p.1147-1154. 1952.
- Winstein, S. e D. S. Trifan. The Structure of the Bicyclo [2,2,1]2-Heptyl (Norbornyl) Carbonium Ion. Journal of the American Chemical Society, v.71, n.8, p.2953-2953. 1949.
- Yang, N. C. e S. P. Elliott. Reactivity of N, $\pi$ ] Singlet State of 2-Hexanone. Journal of the American Chemical Society, v.90, n.15, p.4194-&. 1968.
- Yip, R. W. e W. Siebrand. Hydrogen Abstraction by Triplet Ketones - Applicability of Electronic-Vibrational Energy-Transfer Model. Chemical Physics Letters, v.13, n.3, p.209-&. 1972.

## 12 APÊNDICE A - FUNÇÃO DE ONDA HARTREE-FOCK

### I. Noções básicas

A equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio é dada pela Equação A.1:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right) \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z) \quad (\text{A.1})$$

A quantidade entre as chaves representa a energia potencial e cinética de um elétron de massa  $m$  a distância  $r$  de uma carga nuclear  $Z$ . Na Equação A.1, o valor  $e$  é a carga do elétron,  $\hbar$  é a constante de Planck ( $1.0546 \times 10^{-34}$  J.s),  $E$  é a energia do elétron e  $\Psi$  é a função de onda que descreve o movimento do elétron.

A equação de Schrödinger, para um sistema multieletrônico e multinuclear, é generalizado na Equação A.2:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{A.2})$$

$\Psi$  é a função de onda multieletrônica e  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano dado pela Equação A.3

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \sum_a \nabla_a^2 - e^2 \sum_A \sum_a \frac{Z_A}{r_{Aa}} + e^2 \sum_A \sum_B \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + e^2 \sum_a \sum_b \frac{1}{r_{ab}} \quad (\text{A.3})$$

Os dois primeiros termos da Equação A.3 descrevem as energias cinéticas do núcleo **A** e do elétron **a**, respectivamente, e os três últimos termos descrevem as interações Coulômbicas entre as partículas. Na Equação A.3, o valor **M** representa as massas nucleares, **R<sub>AB</sub>**, **r<sub>ab</sub>** e **r<sub>Aa</sub>** representam as distâncias separando núcleos, elétrons e elétron e núcleo, respectivamente, e  $\nabla_q^2$  é o operador Laplaciano definido como a soma dos operadores diferenciais (nas três coordenadas cartesianas), onde q representa o núcleo **A** ou o elétron **a**.

De acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer, pode-se considerar os elétrons se movendo em um campo de núcleo fixo, pois os núcleos se movem muito mais lentamente que os elétrons. Deste modo, a energia cinética dos núcleos desaparece e o Hamiltoniano eletrônico pode ser aproximado para Equação A.4:

$$\hat{H}^{el} = -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \sum_a \nabla_a^2 - e^2 \sum_A \sum_a \frac{Z_A}{r_{Aa}} + e^2 \sum_a \sum_b \frac{1}{r_{ab}} \quad (\text{A.4})$$

A aproximação de Born-Oppenheimer leva a equação de Schrödinger eletrônica (Equação A.5).

$$\hat{H}^{el} \Psi^{el} = E^{el} \Psi^{el} \quad (\text{A.5})$$

O termo da energia potencial da repulsão núcleo-núcleo é considerado uma constante, na aproximação de Born-Oppenheimer, e a energia total do sistema é o somatório da energia eletrônica com a energia potencial de repulsão núcleo-núcleo.

Apesar da aproximação de Born-Oppenheimer, a equação de Schrödinger não tem solução para mais de um elétron porque a função de onda  $\psi$  para um sistema multieletrônico é

muito complexa. Então, ela é substituída pelo produto de funções de onda de um elétron, chamada de produto de Hartree. (Equação A.6).

$$\Psi_{(n \text{ elétrons})} = \Psi_{(\text{elétron } 1)} \cdot \Psi_{(\text{elétron } 2)} \dots \Psi_{(\text{elétron } n-1)} \cdot \Psi_{(\text{elétron } n)} \quad (\text{A.6})$$

O produto Hartree é uma função de onda eletrônica independente, pois a probabilidade simultânea de encontrar o elétron 1 em  $d\chi_1$  a  $\chi_1$ , elétron 2 em  $d\chi_2$  a  $\chi_2$ , etc é simplesmente igual ao produto das probabilidades que o elétron 1 esteja em  $d\chi_1$ , o elétron 2 esteja em  $d\chi_2$ , etc.

O Hamiltoniano eletrônico depende somente das coordenadas espaciais dos elétrons. Para descrever completamente um elétron, é necessário especificar o seu spin. Isto é feito introduzindo duas funções spin  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$  de uma variável não-específica  $\omega$ . As duas funções spin são completas (Equação A.7) e ortonormais (Equação A.8).

$$\int \alpha^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega = \int \beta^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = 1 \quad (\text{A.7})$$

$$\int \alpha^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = \int \beta^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega = 0 \quad (\text{A.8})$$

Um orbital molecular  $\psi(x,y,z)$  é uma função de coordenadas cartesianas de um elétron simples. A função de onda completa para um elétron simples é o produto de um orbital molecular e uma função spin,  $\psi(x,y,z)\alpha(\omega)$  ou  $\psi(x,y,z)\beta(\omega)$ , e é chamado de orbital spin,  $\chi(x,y,z,\omega)$ .

O produto de orbitais spin,  $\Psi_{\text{produto}} = \chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_n(n)$ , apesar de parecer a forma mais simples de descrição de um sistema de  $n$  elétrons, sendo  $\chi_i(i)$  o orbital spin para o elétron  $i$ , não é uma função de onda aceitável porque não possui a propriedade da antissimetria. Ou

seja, uma função de onda multieletrônica deve ser antissimétrica com respeito ao intercâmbio da coordenada  $\chi$  (ambas spin e espacial) de dois quaisquer elétrons (Equação A.9).

$$\Phi(\chi_1, \dots, \chi_i, \dots, \chi_j, \dots, \chi_N) = -\Phi(\chi_1, \dots, \chi_j, \dots, \chi_i, \dots, \chi_N) \quad (\text{A.9})$$

Para assegurar a antissimetria, os orbitais spin podem ser arranjados em uma função de onda determinantal, chamada de determinante de Slater (Equação A.10).

$$\Psi_{\text{determinante}} = \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \quad (\text{A.10})$$

As linhas do determinante de Slater de  $n$  elétrons representam os elétrons e as colunas representam os orbitais spin. Intercambiando as coordenadas de dois elétrons corresponde a intercambiar duas linhas do determinante de Slater, que mudam o sinal do determinante. Assim, os determinantes de Slater correspondem ao requerimento da antissimetria de uma função de onda. Além disso, se dois elétrons ocupassem o mesmo orbital spin, haveria duas colunas do determinante iguais e faria o determinante ter valor zero. Deste modo, dois elétrons ou mais não podem ocupar o mesmo orbital spin (princípio de exclusão de Pauli).

É possível forçar os orbitais a serem ortogonais uns aos outros, isto é:

$$S_{ij} = \int \psi_i^* \psi_j \, dx dy dz = 0, \text{ para } i \neq j \quad (\text{A.11})$$

Os orbitais podem ser também normalizados, isto é:

$$S_{ii} = \int \psi_i^* \psi_i \, dx dy dz = 1 \quad (\text{A.12})$$

A normalização corresponde ao requerimento de que probabilidade de encontrar o elétron em qualquer lugar no espaço seja igual a um. A função de onda determinantal pode ser normalizada pela multiplicação pelo fator de  $(n!)^{1/2}$ . As funções spin são também ortonormais e completas. Portanto, pode-se escrever uma função de onda completa de um orbital molecular multieletrônico para o estado fundamental de camada completa de uma molécula com  $n$  (par) elétrons, duplamente ocupando  $n/2$  orbitais:

$$\Psi = (n!)^{1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \dots & \psi_{n/2}(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \dots & \psi_{n/2}(2)\beta(2) \\ \psi_1(n)\alpha(n) & \psi_1(n)\beta(n) & \psi_2(n)\alpha(n) & \dots & \psi_{n/2}(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (\text{A.13})$$

## II. Correlação de troca e buraco de Fermi

A antissimetização do produto de Hartree para obter o determinante de Slater introduz efeitos de troca, assim chamados porque eles surgem do requerimento de que  $|\Psi|^2$  seja invariante a troca das coordenadas espacial e spin de quaisquer dois elétrons. O determinante de Slater incorpora a correlação de troca, que significa que o movimento de dois elétrons com spin paralelos é correlacionado. Contudo, o movimento de elétrons com spins opostos não é correlacionado no determinante de Slater.

Para ver como a correlação de troca surge, considera-se um determinante de Slater de dois elétrons em que os orbitais spin  $\chi_1$  e  $\chi_2$  estão ocupados, de acordo com a Equação A.14

$$\Psi(x_1, x_2) = |\chi_1(x_1)\chi_2(x_2)\rangle \quad (\text{A.14})$$

onde  $x_1$  e  $x_2$  representam as coordenadas espacial e spin juntas.

Primeiramente, suponha dois elétrons com spins opostos e ocupando diferentes orbitais espaciais, ou seja,  $\chi_1(x_1) = \psi_1(r_1)\alpha(\omega_1)$  e  $\chi_2(x_2) = \psi_2(r_2)\beta(\omega_2)$ , onde  $r_1$  e  $r_2$  representam os vetores das coordenadas espaciais.

Para se obter a probabilidade simultânea de elétron 1 estando em  $dx_1$  e o elétron 2 estando em  $dx_2$ , expande-se o determinante de Slater (Equação A.15).

$$|\Psi|^2 dx_1 dx_2 = \frac{1}{2} |\psi_1(r_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(r_2)\beta(\omega_2) - \psi_1(r_2)\alpha(\omega_2)\psi_2(r_1)\beta(\omega_1)|^2 dx_1 dx_2$$

(A.15)

A probabilidade de encontrar o elétron 1 em  $dr_1$  a  $r_1$  e o elétron 2 em  $dr_2$  a  $r_2$  é dada pela Equação A.16, onde  $dr_1$  e  $dr_2$  representam as unidades de volume infinitesimais onde se encontram os elétrons 1 e 2, respectivamente.

$$P(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = \int d\omega_1 d\omega_2 |\Psi|^2 dr_1 dr_2 = \frac{1}{2} [|\psi_1(r_1)|^2 |\psi_2(r_2)|^2 + |\psi_1(r_2)|^2 |\psi_2(r_1)|^2] dr_1 dr_2$$

(A.16)

O primeiro termo da Equação A.16 é o produto da probabilidade de encontrar o elétron 1 em  $dr_1$  a  $r_1$  vezes a probabilidade de encontrar o elétron 2 em  $dr_2$  a  $r_2$ , se o elétron 1 ocupar  $\psi_1$  e o elétron 2 ocupar  $\psi_2$ . O segundo termo tem o elétron 1 ocupando  $\psi_2$  e o

elétron 2 ocupando  $\psi_1$ . Como os elétrons são indistinguíveis, a probabilidade correta é a média dos dois termos, como mostrado na Equação acima. Deste modo, o movimento dos dois elétrons não é correlacionado. Isto é particularmente óbvio se  $\psi_1 = \psi_2$ , onde

$$P(r_1, r_2) = |\psi_1(r_1)|^2 |\psi_1(r_2)|^2 \quad (\text{A.17})$$

Na Equação A.17, pode-se notar que  $P(r_1, r_2) \neq 0$ . Então, há uma probabilidade finita de encontrar dois elétrons com spins opostos no mesmo ponto no espaço. Portanto, o movimento de dois elétrons com spins opostos não é correlacionado no determinante de Slater.

Agora, suponha dois elétrons com o mesmo spin, por exemplo,  $\beta$ . Neste caso temos  $\chi_1(x_1) = \psi_1(r_1)\beta(\omega_1)$  e  $\chi_2(x_2) = \psi_2(r_2)\beta(\omega_2)$ .

Seguindo os mesmos passos descritos acima para o caso de dois elétrons com spins opostos, temos (Equação A.18).

$$P(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = \frac{1}{2} \left\{ |\psi_1(r_1)|^2 |\psi_2(r_2)|^2 + |\psi_1(r_2)|^2 |\psi_2(r_1)|^2 - \left[ \psi_1^*(r_1) \psi_2(r_1) \psi_2^*(r_2) \psi_1(r_2) + \psi_1(r_1) \psi_2^*(r_1) \psi_2(r_2) \psi_1^*(r_2) \right] \right\}$$

(A.18)

Onde agora há um termo extra que faz as probabilidades correlacionadas. Esta é a correlação de troca entre elétrons de spins paralelos. Note que se  $\psi_1 = \psi_2$ , a probabilidade de encontrar dois elétrons com os spins paralelos no mesmo ponto no espaço é zero. Um buraco de Fermi é dito existir ao redor de um elétron. Em suma, dentro de uma simples descrição determinantal de Slater, o movimento de elétrons com spin paralelos é correlacionado, mas com spins opostos não é.

## 13 APÊNDICE B - EQUAÇÃO HARTREE-FOCK E MATRIZ DENSIDADE

### I. Aproximação Hartree-Fock

A função de onda antissimétrica mais simples é o determinante de Slater da Equação

B.1

$$|\Psi\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle \quad (\text{B.1})$$

O princípio variacional estabelece que a melhor função de onda de forma funcional é aquela que dá a mais baixa energia possível (Equação B.2)

$$E_0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (\text{B.2})$$

onde  $H$  é o Hamiltoniano eletrônico. A flexibilidade variacional na função de onda da Equação B.1 está na escolha dos orbitais spin. Minimizando  $E_0$  com respeito à escolha dos orbitais spin, pode-se derivar uma equação, chamada de equação Hartree-Fock, que determina os orbitais spin ótimos (Equação B.3).

$$f(i)\chi(x_i) = \epsilon\chi(x_i) \quad (\text{B.3})$$

onde  $f(i)$  é um operador de um elétron chamado de operador Fock, que tem a seguinte forma (Equação B.4):

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i) \quad (\text{B.4})$$

onde  $v^{HF}(i)$  é o potencial (ou campo) médio experimentado pelo i-ésimo elétron devido à presença de outros elétrons. A essência da aproximação Hartree-Fock é substituir o complicado problema multieletrônico por um problema de um elétron no qual a repulsão elétron-elétron é tratada de forma média.

O procedimento de resolução da equação Hartree-Fock é chamado de método do campo auto-consistente. A idéia básica deste método é simples. Fazendo chute inicial aos orbitais spin, pode-se calcular o campo médio [ $v^{HF}(i)$ ] visto por cada elétron e resolver a Equação B.3 para um novo conjunto de orbitais spin. Usando esses novos orbitais spin, pode-se obter novos campos e repetir esse procedimento até a auto-consistência ser atingida, ou seja, até os campos não mudarem mais.

A solução da Equação B.3 gera orbitais spin Hartree-Fock ortonormais  $\{\chi_k\}$  com energias  $\{\varepsilon_k\}$ . Os N orbitais spin de mais baixa energia são chamados de orbitais spin ocupados. O determinante Slater formado a partir destes orbitais é a função de onda Hartree-Fock no estado fundamental. Os orbitais restantes do conjunto  $\{\chi_k\}$  são chamados de orbitais spin virtuais.

Na prática, a equação Hartree-Fock é resolvida introduzindo um conjunto finito de funções de base espaciais  $\{\phi_\mu(r) | \mu = 1, 2, \dots, K\}$ . As partes espaciais de funções spin  $\alpha$  e  $\beta$  podem ser expandidas em termos do conhecido conjunto  $\{\phi_\mu\}$  e ambas expansões substituídas na Equação B.3 para obter as equações matriciais para os coeficientes de expansão. Ao usar um conjunto de base de K funções espaciais  $\{\phi_\mu\}$  leva a um conjunto de 2K orbitais spin (K

com spin  $\alpha$  e K com spin  $\beta$ ). Isto leva ao conjunto de N orbitais spin ocupados e um conjunto complementar de 2K-N orbitais spin virtuais.

## II. Base mínima MO-LCAO de H<sub>2</sub>

Um sistema modelo simples é a base mínima MO-LCAO de H<sub>2</sub>. Neste modelo, cada átomo de hidrogênio tem um orbital atômico 1s e, a medida que os dois átomos se aproximam, os orbitais moleculares são formados como uma combinação linear dos orbitais atômicos. Os dois orbitais atômicos  $\phi_1$  e  $\phi_2$  podem ser normalizados, mas não podem ser ortogonais. Então, eles irão se sobrepor e a integral de sobreposição (ou entrosamento) é dada na Equação B.5:

$$S_{12} = \int dr \phi_1^*(r) \phi_2(r) \quad (\text{B.5})$$

A sobreposição dependerá da distância  $R_{12} = |R_1 - R_2|$ , onde  $R_1$  e  $R_2$  representam os vetores posição dos átomos de hidrogênio 1 e 2, de modo que quando  $R_{12} = 0$ ,  $S_{12} = 1$  e quando  $R_{12} = \infty$ ,  $S_{12} = 0$ .

A partir dos orbitais atômicos localizados  $\phi_1$  e  $\phi_2$ , pode-se formar, por combinação linear, dois orbitais atômicos deslocalizados. A combinação simétrica leva ao orbital molecular ligante de simetria gerade, i.e., simétrico com relação à inversão ao redor do ponto centrado entre os núcleos (Equação B.6)

$$\psi_1 = [2(1 + S_{12})]^{-1/2} (\phi_1 + \phi_2) \quad (\text{B.6})$$

enquanto, a combinação antissimétrica leva ao orbital molecular anti-ligante de simetria ungerade, i.e., antissimétrico com respeito à inversão ao redor do ponto centrado entre os núcleos (Equação B.7).

$$\psi_2 = [2(1 - S_{12})]^{-1/2}(\phi_1 - \phi_2) \quad (\text{B.7})$$

As combinações lineares corretas para este conjunto de base mínima são determinadas por simetria e não precisa resolver as equações de Hartree-Fock, pois  $\psi_1$  e  $\psi_2$  são os orbitais spaciais Hartree-Fock no espaço limitado por  $\phi_1$  e  $\phi_2$ .

Dado os dois orbitais espaciais  $\psi_1$  e  $\psi_2$ , pode-se formar quatro orbitais spin (Equação B.8)

$$\begin{aligned} \chi_1(x) &= \psi_1(r)\alpha(\omega) \\ \chi_2(x) &= \psi_1(r)\beta(\omega) \\ \chi_3(x) &= \psi_2(r)\alpha(\omega) \\ \chi_4(x) &= \psi_2(r)\beta(\omega) \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

### III. Operador Fock em um sistema de camada fechada

O operador Fock (Equação B.4) em uma molécula de camada fechada tem as seguintes formas (Equações B.9 e B.10):

$$\begin{aligned} f(r_1) &= h(r_1) + v^{HF}(r_1) \\ &= h(r_1) + \sum_a^{N/2} \int dr_2 \psi_a^*(r_2)(2 - P_{12})r_{12}^{-1}\psi_a(r_2) \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

$$= h(r_1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(r_1) - K_a(r_1) \quad (\text{B.10})$$

onde os operadores de Coulomb (J) e de troca (K) são definidos nas Equações B.11 e B.12, respectivamente.

$$J_a(r_1) = \int dr_2 \psi_a^*(r_2) r_{12}^{-1} \psi_a(r_2) \quad (\text{B.11})$$

$$K_a(r_1) \psi_i(r_1) = \left[ \int dr_2 \psi_a^*(r_2) r_{12}^{-1} \psi_i(r_2) \right] \psi_a(r_1) \quad (\text{B.12})$$

#### IV. Equações de Roothaan

Eliminando-se o spin da equação de Hartree-Fock obtêm-se a Equação B.13. O cálculo dos orbitais moleculares é equivalente ao problema de resolver a equação integro-diferencial espacial:

$$f(r_1) \psi_i(r_1) = \varepsilon_i \psi_i(r_1) \quad (\text{B.13})$$

Nenhum procedimento prático para obter soluções numéricas para moléculas é disponível. A contribuição de Roothaan foi mostrar que a partir da introdução de um conjunto de funções de base espaciais conhecidas, a equação diferencial B.13 poderia ser convertida para um conjunto de equações algébricas e resolvido por técnicas matriciais padrões.

Um conjunto de K funções de bases espaciais  $\{\phi_\mu(r) | \mu = 1, 2, \dots, K\}$  é introduzido e os orbitais moleculares desconhecidos são expandidos de acordo com a Equação B.14.

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (\text{B.14})$$

À medida que a base se torna mais completa, a expansão B.14 leva a uma representação mais acurada dos orbitais moleculares exatos. A partir da Equação B.14, o problema de calcular orbitais moleculares Hartree-Fock se reduz ao problema de calcular o conjunto de coeficientes de expansão  $C_{\mu i}$ . Pode-se obter uma equação matricial para  $C_{\mu i}$  substituindo a expansão linear B.14 na Equação Hartree-Fock B.13. Usando o índice  $v$ , dá a Equação B.15.

$$f(1) \sum_v C_{vi} \phi_v(1) = \varepsilon_i \sum_v C_{vi} \phi_v(1) \quad (\text{B.15})$$

Multiplicando a Equação B.15 por  $\phi_{\mu}^*(1)$  na esquerda e integrando, tem-se a Equação B.16.

$$\sum_v C_{vi} \int dr_1 \phi_{\mu}^* f(1) \phi_v(1) = \varepsilon_i \sum_v C_{vi} \int dr_1 \phi_{\mu}^* \phi_v(1) \quad (\text{B.16})$$

onde  $\int dr_1 \phi_{\mu}^* \phi_v(1) = S_{\mu\nu}$  é a matriz de sobreposição **S**, Hermetiana, real e simétrica, e  $\int dr_1 \phi_{\mu}^* f(1) \phi_v(1) = F_{\mu\nu}$  é a matriz Fock **F**, também Hermetiana, real e simétrica. Com estas definições de **F** e **S**, pode-se escrever a equação integrada de Hartree-Fock como:

$$\sum_v F_{\mu\nu} C_{vi} = \varepsilon_i \sum_v S_{\mu\nu} C_{vi} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (\text{B.17})$$

$$FC = SC\varepsilon$$

Estas são as equações de Roothaan, onde  $C$  é uma matriz  $K \times K$  quadrada de coeficientes  $C_{\mu i}$  e  $\epsilon$  é uma matriz diagonal das energias dos orbitais  $\epsilon_i$ .

## V. Matriz densidade

Para calcular a equação de Roothaan, é necessário uma expressão explícita para a matriz Fock. A matriz Fock depende da matriz densidade.

Se um elétron é descrito por uma função de onda espacial  $\psi_a(r)$ , então a probabilidade de encontrá-lo num elemento de volume  $dr$  a um ponto  $r$  é igual a  $|\psi_a(r)|^2 dr$ . A função da distribuição de probabilidade ou a densidade de carga é  $|\psi_a(r)|^2$ . A densidade de carga total de uma molécula de camada fechada descrita por uma função de onda determinantal simples com cada orbital molecular  $\psi_a$  contendo dois elétrons é dada da Equação B.18.

$$\rho(r) = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(r)|^2 \quad (\text{B.18})$$

de modo que  $\rho(r)dr$  é a probabilidade de encontrar um elétron no elemento de volume  $dr$  em um ponto  $r$ . A integral desta densidade de carga é o número total de elétrons (Equação B.19), mostrando que a densidade de carga total é apenas o somatório das densidades de carga para cada um dos elétrons.

$$\int dr \rho(r) = 2 \sum_a^{N/2} \int dr |\psi_a(r)|^2 = 2 \sum_a^{N/2} 1 = N \quad (\text{B.19})$$

Inserindo a expansão do orbital molecular (Equação B.14) na expressão para a densidade de carga (Equação B.14), obtêm-se a Equação B.20.

$$\begin{aligned}
 \rho(r) &= 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(r)|^2 = 2 \sum_a^{N/2} \psi_a^*(r) \psi_a(r) \\
 &= 2 \sum_a^{N/2} \sum_v C_{va}^* \phi_v^*(r) \sum_\mu C_{\mu a} \phi_\mu(r) \\
 &= \sum_{\mu\nu} \left[ 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{va}^* \right] \phi_\mu(r) \phi_\nu^*(r) \\
 &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(r) \phi_\nu^*(r) \quad (\text{B.20})
 \end{aligned}$$

onde surge a matriz densidade  $P_{\mu\nu}$ , definida pela Equação B.21.

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{va}^* \quad (\text{B.21})$$

A partir da Equação B.20, dado um conjunto de funções de base conhecidas, a matriz  $\mathbf{P}$  especifica completamente a densidade de carga  $\rho(r)$ . Então, é possível caracterizar os resultados dos cálculos Hartree-Fock de camada fechada tanto por  $C_{\mu a}$  quanto por  $P_{\mu\nu}$ .

Pode-se expressar a equação do operador Fock em termos da densidade de matriz (Equação B.22).

$$f(r_1) = h(r_1) + \frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ dr_2 \psi_\lambda^*(r_2) (2 - P_{12}) r_{12}^{-1} \psi_\sigma(r_2) \right] \quad (\text{B.22})$$

Então, pode-se entender intuitivamente como o procedimento Hartree-Fock opera. Primeiramente, há o chute inicial de uma matriz densidade  $\mathbf{P}$ , i.e., uma densidade de carga inicial, descrevendo as posições dos elétrons, é introduzida. Essa densidade de carga é usada

para calcular o potencial de um elétron efetivo  $v^{HF}(r_1)$  para os elétrons de acordo com a Equação B.22. Deste modo, é obtido o operador Fock e ele é usado para resolver a equação de um elétron de Schroedinger para determinar os estados  $\{\psi_i\}$  de um elétron no potencial efetivo. Os novos estados de um elétron (orbitais moleculares  $\psi_i$ ) podem ser usados para obter uma melhor aproximação para a densidade, usando a Equação B.18, por exemplo. Com esta nova densidade de carga, pode-se calcular o novo potencial Hartree-Fock e repetir o procedimento até que ele não mude mais.

## VI. Análise populacional

A densidade de carga (Equação B. 20), representando a probabilidade de encontrar um elétron em várias regiões do espaço, é comumente plotada por mapas de contorno para vários planos cortados através da molécula. Não há uma única definição do número de elétrons a serem associados com um dado átomo ou núcleo em uma molécula. Como a Equação B.19 divide o número total de elétrons (N) em dois elétrons por orbital molecular, substituindo a expansão de base de  $\psi_a$  na Equação B.19, tem-se:

$$N = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \sum_{\mu} (PS)_{\mu\mu} = \text{tr}PS \quad (\text{B.23})$$

É possível interpretar  $(PS)_{\mu\mu}$  como o número de elétrons a ser associado ao  $\phi_{\mu}$ . Esta é chamada de análise de população de Mulliken. Assumindo que as funções de base são centradas nos núcleos atômicos, o número correspondente de elétrons a ser associado com um dado átomo em uma molécula é obtida somando todas as funções de base centradas naquele átomo. A carga líquida associada a um átomo é dado pela Equação B.24.

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu} \quad (\text{B.24})$$

onde  $Z_A$  é a carga de um núcleo atômico A.

A definição de análise populacional da Equação B.23 não é a única. Como  $\text{tr } \mathbf{AB} = \text{tr } \mathbf{BA}$  para qualquer  $\alpha$ , tem-se:

$$N = \sum_{\mu} (S^{1/2} P S^{1/2})_{\mu\mu} = \sum_{\mu} P'_{\mu\mu} \quad (\text{B.25})$$

onde  $\mathbf{P}'$  é a matriz densidade em termos de um conjunto de base simetricamente ortogonalizadoe é comumente usada para uma análise populacional de Löwdin (Equação B.26).

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (S^{1/2} P S^{1/2})_{\mu\mu} \quad (\text{B.26})$$

## 14 APÊNDICE C – DENSIDADE ELETRÔNICA

### I. Densidade eletrônica e densidade em par

A densidade eletrônica é definida como a integral múltipla sobre a coordenada spin de todos os elétrons e sobre todas as variáveis espaciais, exceto uma (Equação C.1).

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (C.1)$$

onde  $\{\vec{r}_i\}$  representa a coordenada espacial de elétron,  $\{\vec{s}_i\}$  representa a coordenada spin do elétron e que são coletivamente representadas por  $\{\vec{x}_i\}$ . O valor  $\rho(\vec{r})$  determina a probabilidade de encontrar qualquer um dos N elétrons dentro de um elemento de volume  $d\vec{r}_1$ , mas com spin arbitrário, enquanto os outros N-1 elétrons têm posições arbitrárias e spin no estado representado por  $\Psi$ . Rigorosamente falando,  $\rho(\vec{r})$  é a densidade de probabilidade ou densidade eletrônica. Deve ser notado que a integral múltipla como tal representa a probabilidade que um elétron particular está dentro de  $d\vec{r}_1$ . A integral de  $\rho(\vec{r})$  dá o número total de elétrons (Equação C.2).

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N \quad (C.2)$$

Em qualquer posição do átomo,  $\rho(\vec{r})$  possui um máximo com valor finito, devido à força atrativa exercida pela carga positiva do núcleo.

O conceito de densidade eletrônica pode ser estendido para a probabilidade de encontrar um par de elétrons com spins  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  dentro dos elementos de volume  $d\vec{r}_1$  e  $d\vec{r}_2$ , enquanto  $N-2$  elétrons têm spins e posições arbitrárias. A quantidade que contém essa informação é a densidade em par  $\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ , de acordo com a Equação C.3.

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = N(N-1) \int \dots \int [\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)]^2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N \quad (C.3)$$

Esta quantidade é de grande importância, pois é ela que contém toda a informação sobre correlação eletrônica.

## II. Matriz reduzida e princípio de Pauli (Löwdin, 1955)

A matriz reduzida para dois elétrons  $[\gamma_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2; \vec{x}'_1, \vec{x}'_2)]$  é uma simples generalização de  $\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ :

$$\gamma_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2; \vec{x}'_1, \vec{x}'_2) = N(N-1) \int \dots \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_3, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2, \dots, \vec{x}_3, \vec{x}_N) d\vec{x}_3, d\vec{x}_N \quad (C.4)$$

Os elementos diagonais da matriz reduzida (i.e., para  $\vec{x}_1 = \vec{x}'_1$ , e  $\vec{x}_2 = \vec{x}'_2$ ) correspondem a densidade em par  $\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$  da Equação C.3.

No caso especial em que  $\vec{x}_1 = \vec{x}_2$ , que é a probabilidade dos dois elétrons com o mesmo spin serem encontrados dentro do mesmo elemento de volume, leva a Equação C.5:

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_1) = -\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_1) \quad (C.5)$$

em que essa condição só é satisfeita se  $\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_1) = 0$ . Em outras palavras, nos diz que a probabilidade de encontrar dois elétrons com o mesmo spin no mesmo ponto no espaço é exatamente zero. Daí, elétrons de mesmo spin não se movem independentemente um do outro. Este efeito é conhecido como correlação de troca ou Fermi. É importante notar que essa correlação não tem nenhuma conexão com a carga dos elétrons. Ela só vale para elétrons de mesmo spin e não tem nenhuma relação com a correlação eletrônica.

III. Matrizes densidade de primeira ordem e matriz densidade de segunda ordem (Mcweeny, 1960)

A definição da matriz densidade de segunda ordem sem spin,  $P_2(r_1', r_2'; r_1, r_2)$ , é dada pela Equação C.6.

$$P_2(r_1', r_2'; r_1, r_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi^*(r_1', r_2', r_3, \dots, r_N) \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_3 dr_4 \dots dr_N \quad (C.6)$$

Os elementos diagonais de  $P_2(r_1', r_2'; r_1, r_2)$  representam a matriz de densidade de duas partículas, ou função de densidade em par. A matriz de densidade de primeira ordem,  $P_1(r_1', r_1)$ , pode ser expressa em termos de  $P_2(r_1', r_2'; r_1, r_2)$  de acordo com a Equação C.7.

$$P_1(r_1', r_1) = \frac{2}{N-1} \int P_2(r_1', r_2'; r_1, r_2) dr_2 \quad (C.7)$$

onde os elementos diagonais da matriz de densidade de primeira ordem definem a densidade de carga (Equação C.8).

$$\rho(r) = P_1(r, r) \quad (\text{C.8})$$

#### IV. Correlação de Fermi (Ruedenberg, 1962; Koch e Holthausen, 2001)

A repulsão eletrostática impede os elétrons de se aproximarem. Este efeito é independente do spin. Ele é chamado de correlação eletrônica ou de Coulomb. A função de onda HF inclui a correlação de Fermi, mas negligencia completamente a correlação de Coulomb. Isto é facilmente demonstrável analisando a densidade em par HF para um sistema de dois elétrons com dois orbitais espaciais  $\phi_1$  e  $\phi_2$ , e funções spins  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$

$$\begin{aligned} \rho_2^{HF}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) &= [\det\{\phi_1(\vec{r}_1)\sigma_1(s_1)\phi_2(\vec{r}_2)\sigma_2(s_2)\}]^2 \\ \rho_2^{HF}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) &= \phi_1(\vec{r}_1)^2\phi_2(\vec{r}_2)^2\sigma_1(s_1)^2\sigma_2(s_2)^2 + \phi_1(\vec{r}_2)^2\phi_2(\vec{r}_1)^2\sigma_1(s_2)^2\sigma_2(s_1)^2 \\ &\quad - 2\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\phi_1(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_1)\sigma_1(s_1)\sigma_2(s_2)\sigma_1(s_2)\sigma_2(s_1) \end{aligned}$$

(C.9)

como os elétrons são indistinguíveis, não importa qual dos elétrons 1 ou 2 está associado ao primeiro ou segundo orbital. Contudo, se  $\sigma_1 \neq \sigma_2$ , em que os spins são antiparalelos,  $\langle \alpha(s_1) | \beta(s_1) \rangle = 0$  e o terceiro termo da equação acima se cancela (Equação C.10).

$$\rho_2^{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2) \quad (\text{C.10})$$

O que corresponde a uma situação completamente não correlacionada. Mas, se  $\sigma_1 = \sigma_2$ , em que os spins são paralelos,  $\langle \sigma(s_1) | \sigma(s_1) \rangle = 1$ , ( $\sigma = \alpha, \beta$ ), o último termo da equação não desaparecerá.

## V. Buraco de correlação e de troca

É conveniente expressar a influência da correlação de Coulomb e de Fermi na densidade em par. A Equação da densidade em par pode ser escrita de acordo com a Equação C.11.

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \rho(\vec{x}_1)\rho(\vec{x}_2)[1 + f(\vec{x}_1; \vec{x}_2)] \quad (\text{C.11})$$

onde  $f(\vec{x}_1; \vec{x}_2)$  é chamado de fator de correlação. Conseqüentemente,  $f(\vec{x}_1; \vec{x}_2) = 0$  define um caso completamente não correlacionado.

A probabilidade condicional  $\Omega(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$  é a probabilidade de encontrar qualquer elétron na posição 2 no espaço spin-coordenada se já existe um elétron conhecido na posição 1 (Equação C.12).

$$\Omega(\vec{x}_2; \vec{x}_1) = \frac{\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)}{\rho(\vec{x}_1)} \quad (\text{C.12})$$

A densidade condicional obviamente integra a N-1 elétrons, contendo todos os elétrons, menos o elétron de referência em  $\vec{x}_1$ .

$$\int \Omega(\vec{x}_2; \vec{x}_1) d\vec{x}_2 = N - 1 \quad (\text{C.13})$$

A diferença entre  $\Omega(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$  e a probabilidade não-correlacionada de encontrar um elétron em  $\vec{x}_2$   $[\rho(\vec{x}_2)]$  descreve a mudança na probabilidade condicional causada pelos efeitos de correlação, comparada à situação completamente não correlacionada (Equação C.14):

$$h_{xc}(\bar{x}_1; \bar{x}_2) = \frac{\rho_2(\bar{x}_1, \bar{x}_2)}{\rho(\bar{x}_1)} - \rho(\bar{x}_2) = \rho(\bar{x}_2) f(\bar{x}_1; \bar{x}_2) \quad (\text{C.14})$$

Como a correlação tipicamente leva a anulação da densidade eletrônica em  $\bar{x}_2$ , comparada à situação completamente independente, a quantidade  $h_{xc}(\bar{x}_1; \bar{x}_2)$  é chamada de buraco de correlação e de troca, que usualmente tem um sinal negativo.

Daí, a equação da densidade em par tem a seguinte forma (Equação C.15):

$$\rho_2(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = \rho(\bar{r}_1)\rho(\bar{r}_2) + \rho(\bar{r}_1)h_{xc}(\bar{r}_1; \bar{r}_2) \quad (\text{C.15})$$

A idéia do buraco de correlação e de troca permite entender como a correlação de troca e Coulomb afetam a distribuição eletrônica em um átomo ou molécula. Usando os novos conceitos introduzidos até então, é válido ter uma nova perspectiva sobre o valor de expectativa  $\hat{V}_{ee}$ , o termo de repulsão elétron-elétron no Hamiltoniano, que corresponde à energia potencial devido à repulsão eletrostática entre os elétrons,  $E_{ee}$ . Esta interação depende da distância entre os dois elétrons, ponderado pela probabilidade que esta distância ocorrerá. Deste modo, nós podemos expressar  $E_{ee}$  em termos da correspondente densidade em par independente de spin (Equação C.16)

$$E_{ee} = \left\langle \Psi \left| \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi \right\rangle = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_2(\bar{r}_1, \bar{r}_2)}{r_{12}} d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \quad (\text{C.16})$$

Usando a Equação C.12, pode-se dividir a equação do  $E_{ee}$  em duas contribuições (Equação C.17).

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)h_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{C.17})$$

O primeiro termo é a energia clássica eletrostática de uma distribuição de carga consigo mesma. O segundo termo é a energia de interação entre a densidade de carga e a distribuição de carga do buraco de correlação e de troca.

## 15 APÊNDICE D – O ÁTOMO QUÂNTICO

A energia total de um átomo é a soma da energia cinética e a energia potencial. A energia cinética de um átomo é obtida pela densidade de energia cinética. Isto significa que a energia cinética é avaliada localmente em um ponto assim como a densidade eletrônica. A integração sobre a densidade de energia cinética dá a energia cinética integrada sobre um dado volume. Existem dois tipos de energias cinéticas denotados por  $K(r)$  e  $G(r)$ , definidos nas Equações D.1 e D.2, respectivamente (Bader e Beddall, 1973; Srebrenik, S. e Bader, R. F. W., 1975; Bader, Srebrenik *et al.*, 1978).

$$K(r) = -\frac{1}{4} N \int d\tau [\psi^* \nabla^2 \psi + \psi \nabla^2 \psi^*] \quad (\text{D.1})$$

$$G(r) = \frac{1}{2} N \int d\tau \nabla \psi^* \cdot \nabla \psi \quad (\text{D.2})$$

onde  $\mathbf{r}$  representa as coordenadas de um vetor posição e  $N \int d\tau'$  resume o modo de integração de um elétron.

Depois de algum tratamento matemático, é possível obter a seguinte relação entre  $K(r)$  e  $G(r)$ :

$$K(r) = G(r) - \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(r) \quad (\text{D.3})$$

Integrando a Equação D.3 sobre o espaço total, tem-se a seguinte relação:  $K(\text{espaço total}) = G(\text{espaço total})$ , pois o último termo da Equação D.3 desaparece. Isto é consequência do teorema de divergência de Gauss (Equação D.4)

$$\iiint_{\Omega} dV \nabla^2 \rho = \iiint_{\Omega} dV \nabla \cdot \nabla \rho = \iint_S dS \nabla \rho \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (\text{D.4})$$

onde  $S$  é uma superfície interatômica (IAS) para qual  $\nabla \rho \cdot \mathbf{n} = 0$ .

Então, a energia cinética de um átomo independe da escolha da densidade de energia cinética e é usualmente chamada de  $T(\text{espaço total})$ , como definida na Equação D.5.

$$T(\Omega) = K(\Omega) = G(\Omega) \quad (\text{D.5})$$

A energia potencial é obtida da energia cinética usando o teorema virial. As raízes do conceito do teorema virial vêm do desenvolvimento da termodinâmica no século vinte, quando foi observado que as forças internucleares em gases reais induzem desvios no comportamento de gás ideal. Logo depois que o formalismo da mecânica quântica foi estabelecido, Slater derivou o análogo quântico do teorema virial clássico (Equação D.6).

$$2 \int d\tau \psi^* \hat{T} \psi = - \int d\tau \psi^* \left( \sum_j \hat{r}_j \hat{F}_j \right) \psi \quad (\text{D.6})$$

Na Equação D.6, a soma abrange todas as partículas (elétrons e núcleos) e a integração é sobre o espaço total no qual o sistema existe. O lado direito da Equação D.6 é a energia potencial do sistema de partículas porque é o valor expectativa dos operadores de

posição e força. Nós concluímos que a energia cinética de um sistema é sempre relacionado à sua energia potencial.

Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, a Equação D.6 se transforma no teorema virial molecular mostrado na Equação D.7. O termo do lado direito da Equação D.6 se divide em dois termos na Equação D.7: o termo da expectativa da energia potencial eletrônica e o termo dependendo das forças nos núcleos.

$$2 \int d\tau \psi_{el}^* \hat{T} \psi_{el} = - \int d\tau \psi_{el}^* \hat{V}_{el} \psi_{el} - \sum_{\alpha} r_{\alpha} \frac{\partial E}{\partial r_{\alpha}} \quad (D.7)$$

onde  $\psi_{el}$  é a função de onda eletrônica,  $\hat{V}_{el}$  é o operador da energia potencial de atração elétron-núcleo e de repulsão elétron-elétron,  $E$  é a energia total da molécula e  $r_{\alpha}$  são as coordenadas nucleares.

Para uma molécula geometricamente otimizada, todas as forças nos núcleos desaparecem e o termo  $\sum_{\alpha} r_{\alpha} \frac{\partial E}{\partial r_{\alpha}}$  no teorema virial molecular desaparece. Simplesmente restringindo as integrais dos valores de expectativa na Equação D.7 para o subespaço atômico, ao invés do espaço total, obtêm-se uma relação entre a energia potencial e a energia cinética dentro de uma bacia atômica (Equação D.8).

$$2T(\Omega) = -V(\Omega) \quad (D.8)$$

Historicamente, as raízes da teoria do AIM vêm da observação que energia cinética de um fragmento molecular ligado por uma superfície de fluxo zero em  $\nabla\rho$  poderia ser transferida de uma molécula para outra. O desenvolvimento seguinte do AIM foi motivado

pelo desejo de formular um teorema virial atômico que poderia transformar o átomo em um fragmento energeticamente significativo.

## 16 APÊNDICE E – ÍNDICE DE DESLOCALIZAÇÃO E ORDEM DE LIGAÇÃO

A teoria do AIM pode ser usada para calcular a ordem de ligação (Equação 17). Contudo, no caso de ligações curvadas (caminhos de ligação com trajetória curvilínea) o  $R_b$  excede o  $R_e$ , como no caso do ciclopropano.

O índice de deslocalização pode ser usado para estimar a ordem de ligação diretamente. O índice de deslocalização não mede a ordem de ligação, pois esta última mede o número de pares de elétrons (Lewis) compartilhados. Contudo, a ordem de ligação e o índice de deslocalização são diretamente relacionados (Matta e Hernandez-Trujillo, 2003). Isso é mostrado na Tabela E1, a partir de outras definições de ordem de ligação (Coulson, 1939; Ham e Ruedenberg, 1958; Jules e Lombardi, 2003).

**Tabela E1:** Ordens de ligação no etano, etileno, benzeno, hexatrieno e antraceno de acordo com Ruedenberg e Coulson, ordem de ligação experimental e os respectivos índices de deslocalização.

Molécula	Ligação	Ordem de ligação de Ruedenberg <sup>(a)</sup>	Ordem de ligação de Coulson <sup>(b)</sup>	Ordem de ligação experimental <sup>(c)</sup>	Índice de deslocalização <sup>(d)</sup>
Etano	C-C	0,00	-	1,16	1,00
Etileno	C=C	1,00	2,00	1,80	1,99
Benzeno	CC	-	1,66	1,63	1,39
Hexatrieno	C=C	0,85	1,87 / 1,78	-	1,74
	C-C	0,38	1,48	-	1,14
Antraceno	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	0,70	-	-	1,48
	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	0,49	-	-	1,21

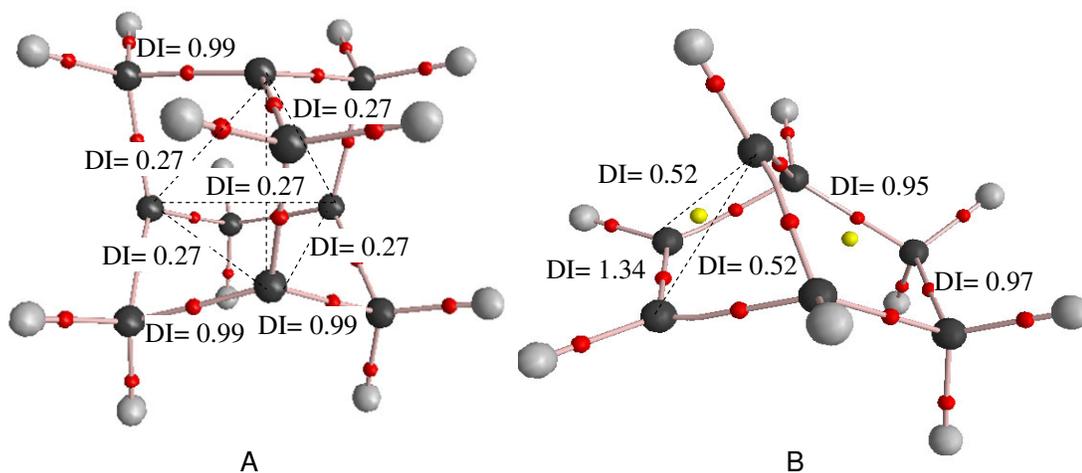
(a) A partir do trabalho de Ruedenberg (Ham e Ruedenberg, 1958)

(b) A partir do trabalho de Coulson (Coulson, 1939)

(c) A partir do trabalho de Jules e Lombardi (Jules e Lombardi, 2003)

É válido notar na Tabela E1 que as ordens de ligação CC experimentais do etano, etileno e benzeno são consideravelmente equivalentes aos seus respectivos DI's. Para o acetileno, a ordem de ligação é 2,49, enquanto seu DI é 2,71 (Esquema E1)

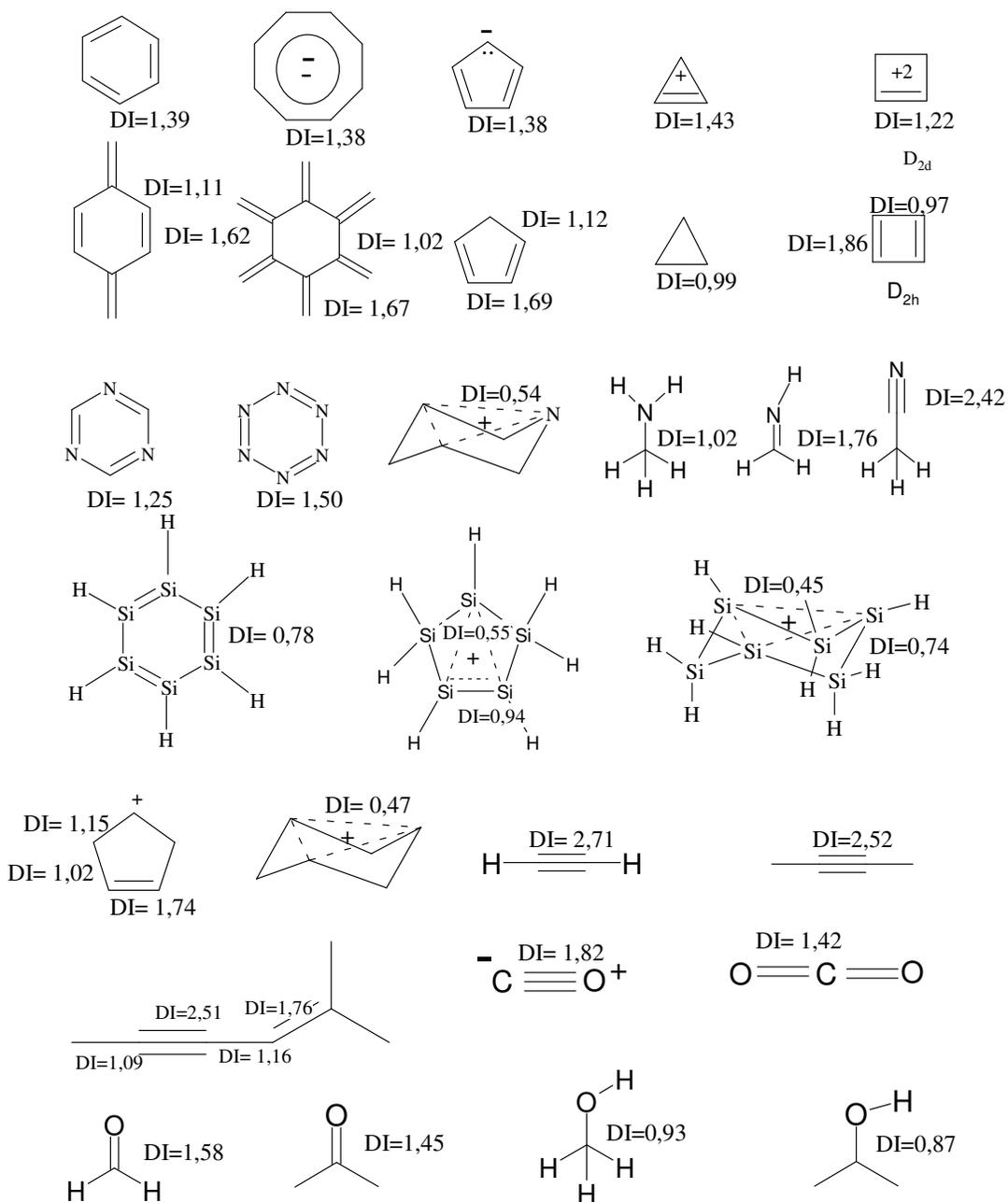
O DI pode ser usado para indicar um sistema de ligação multicêntrica (4c-2e or 3c-2e) em um determinado sistema molecular. Neste caso, a interação química é mais fraca do que uma ligação covalente simples e o DI entre os átomos de um sistema de ligação multicêntrica é menor do que o DI da ligação simples CC, mas está dentro da ordem de grandeza  $10^{-1}$ . Na Figura E1 são mostrados os gráficos moleculares do dicátion 1,3-desidro-5,7-adamantanedíila e o cátion 7-norbornenila, onde os sistemas 4c-2e e 3c-2e, respectivamente, têm DI's menores do que aqueles de ligações simples CC, exceto o DI da ligação dupla do cátion 7-norbornenila. Contudo, o DI da ligação dupla deste cátion é menor do que o DI do etileno ou do hexatrieno (Tabela E1), que indica que esta ligação dupla participa no sistema de ligação 3c-2e. A partir dos índices de deslocalização, é possível ter uma idéia da ordem de ligação das ligações químicas que têm ordem de ligação fracionada.



**Figura E1:** Gráficos moleculares do dicátion 1,3-desidro-5,7-adamantanedíila (A) e o cátion 7-norbornenila (B)

O Esquema E1 mostra os DI's de muitos sistemas moleculares em diferentes ligações químicas: C-C, Si-Si, C-O, N-N and C-N.

### Esquema E1



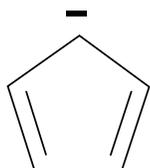
Estas ligações têm diferentes ordens de ligação. Então, pode-se ver que o DI de uma ligação CC simples é aproximadamente 1. O DI da ligação dupla CC varia de 1,67 a 1,99 e o DI de uma ligação CC tripla varia de 2,51 a 2,71. O DI das ligações CC de sistemas benzenóides varia de 1,38 a 1,43. Os DI's da ligação CN são aproximadamente os mesmos que os DI's da ligação CC. O DI de uma ligação simples CN é aproximadamente 1. O DI de uma ligação dupla CN é aproximadamente 1,76 e o DI de uma ligação tripla CN é aproximadamente 2,42. Os DI's das ligações C-O são ligeiramente diferentes. O DI de uma ligação simples CO varia de 0,87 a 0,93, aproximadamente. O DI da ligação dupla CO varia de 1,42 a 1,58. Contudo, os DI's envolvendo outros elementos químicos que o átomo de carbono têm valores bem diferentes. Por exemplo, o DI da ligação simples Si-Si é aproximadamente 0,74. No caso de ligações químicas cujos elementos químicos ligantes não são capazes de formar ligações duplas ou triplas entre si, como nas ligações Si-Si, não pode ser usada a Equação 17 para estimar suas ordens de ligação. Por outro lado o DI pode ser usado neste caso. Por exemplo, no análogo de silício do cátion ciclopenteno, há uma ligação Si-Si (com  $DI=0,94$ ) com ordem de ligação maior do que 1 e outra ligação (com  $DI=0,55$ ) menor do que 1.

Então, o DI pode ser usado para estimar a ordem de ligação de ligação química envolvendo heteroátomos, enquanto a Equação 17 só pode ser aplicada para ligações CC. O DI pode ser usado, em forma direta, para estimar a ordem de ligação, sem usar qualquer fórmula. O DI pode ser usado também para ligações com caminhos da ligação curvilíneas. Além disso, o DI pode ser usado para estimar a ordem de ligação de uma ligação mais fraca que uma ligação simples.

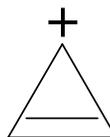
## 17 APÊNDICE F – ÍNDICE DE DESLOCALIZAÇÃO A PARTIR DE DFT E MP2

A teoria do funcional da densidade não gera uma densidade em par. Contudo, o DFT produz uma matriz de densidade que é muito próxima à dos métodos pós-Hartree-Fock como o MP2. Comparando os índices de deslocalização calculados por MP2 e B3LYP para o cátion ciclopropila e o ânion ciclopentadienila, no mesmo conjunto de base (6-311++g(d,p)), pode-se observar que o DFT é um método apropriado para calcular índice de deslocalização, apesar de não ser correto dentro do rigor teórico (Esquema F1).

Esquema F1



DI (C-C) = 1.379 (B3LYP)  
DI (C-C) = 1.364 (MP2)



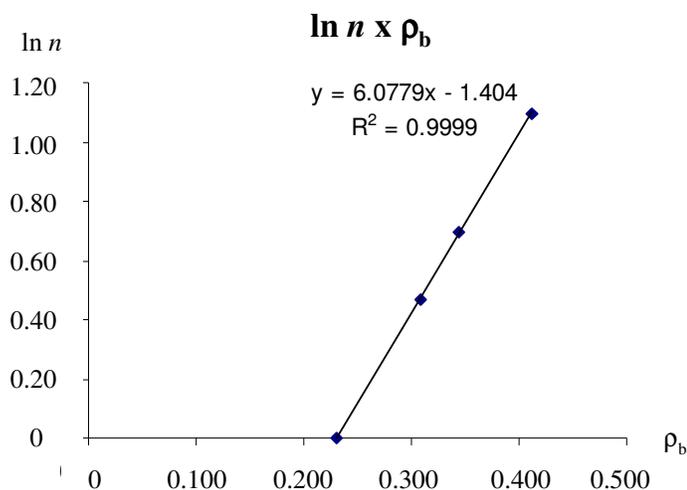
DI (C-C) = 1.437 (B3LYP)  
DI (C-C) = 1.432 (MP2)

## 18 APÊNDICE G – ORDEM DE LIGAÇÃO A PARTIR DA DENSIDADE DE CARGA

A partir da relação entre ordem de ligação ( $n$ ) e densidade de carga no BCP de uma ligação CC ( $\rho_b$ ),  $n = \exp[A(\rho_b - B)]$ , é possível obter um gráfico do logaritmo natural da ordem de ligação versus a densidade de carga da ligação CC (Figura G1) a partir de valores de ordem de ligação conhecidos do etano, etileno, acetileno e benzeno (Tabela G1).

**Tabela G1:** Densidade de carga de ligações CC e logaritmo natural da ordem de ligação das correspondentes ligações CC do etano, etileno, acetileno e benzeno.

Molecule	$\rho_b$	$\ln n$
Ethane	0.231	0
Benzene	0.309	0.470
Ethylene	0.344	0.693
Acetylene	0.412	1.098



**Figura G1:** Gráfico do logaritmo natural da ordem de ligação x densidade de carga da ligação CC.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)