Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

“Estudo computacional de [2.2]ciclofanos”

Giovanni Finoto Caramori

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP,
como parte das exigências para a obtenção do título de
Doutor em Ciências, Área: Química

RIBEIRÃO PRETO -SP

2006

USP

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS DE RIBEIRÃO PRETO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

“Estudo computacional de [2.2]ciclofanos”.

Giovanni Finoto Caramori

Tese de Doutorado

Prof. Dr. Sérgio Emanuel Galembeck

Orientador

Auxílio Financeiro: FAPESP

RIBEIRÃO PRETO – SP

2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Caramori, Giovanni Finoto

“Estudo computacional de [2.2]ciclofanos”.

Ribeirão Preto, 2006.

169 p.: il. ; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química

Orientador: Galembeck, Sérgio Emanuel.

1. Química Teórica. 2. Interações transanulares. 3. Reações isodésmicas. 4. Aromaticidade.

"I believe there is no philosophical high-road in science, with epistemological signposts. No, we are in a jungle and find our way by trial and error, building our road behind us as we proceed."

Max Born (1882-1970)

„Der Zweifel ist der Beginn der Wissenschaft. Wer nichts anzweifelt, prüft nichts. Wer nichts prüft, entdeckt nichts. Wer nichts entdeckt, ist blind und bleibt blind.“

Teilhard de Chardin (1881-1955)

„Ein Mensch ohne Wissenschaft ist wie ein Soldat ohne Degen, wie ein Acker ohne Regen; er ist wie ein Wagen ohne Räder, wie ein Schreiber ohne Feder; Gott selbst mag die Eselsköpfe nicht leiden.“

Abraham a Santa Clara (1644-1709)

"Não há nada que atrapalhe mais o desenvolvimento científico do que o desejo de que ele aconteça rápido demais".

Georg Christoph Lichtenberg (1742-1799)

"O trabalho espanta três males: o vício, a pobreza e o tédio".

Voltaire, François-Marie Arouet (1694-1778)

"Quando o trabalho é prazer, a vida é uma grande alegria. Quando o trabalho é dever, a vida é escravidão".

Máximo Gorki (1868-1936)

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu forças e saúde para que pudesse realizar este trabalho.

Ao *Prof. Dr. Sérgio E. Galembeck*, pela orientação, paciência, transmissão de conhecimentos e pela participação na minha formação.

Aos meus pais: *Benedito Suavinho Caramori* e *Ana Maria Finoto Caramori*, pelo apoio e compreensão. Aos meus irmãos *Eliana* e *Ronaldo* e ao meu cunhado *Viana*, pelos bons momentos de convivência. À minha esposa *Renata*, pela compreensão e pelo amor que se multiplica.

Aos amigos: *Ali e Tânia*, *Kleber e Josi*, *Vinícius*, *Marco (Boi)*, *Renato (Batata)*, *Renato (Mineiro)*, *Vessecchi*, *Valéria*, *Anaglória*, *Rudolf e Sonia Schallenmüller*, *Inês*, *Gisele* e *Mariana* pela amizade e pelos momentos de convivência.

Aos amigos *Kleber T. Oliveira*, *Renato T. Parreira* e *Ricardo Vessecchi*, pelas valorosas discussões.

À *Profa. Dra. Maria Teresa do Prado Gambardella*, pela colaboração com as estruturas de raios-x dos [2.2]ciclofanos.

À FAPESP pelo apoio financeiro (processo: 02/03753-5) e pela competência.

Ao LCCA, pelos recursos computacionais.

À Universidade pública, gratuita e de qualidade.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho foram estudados computacionalmente os [2.2]ciclofanos ([2.2]paraciclofano (**1**), *anti*-[2.2]metaciclofano (**2a**), *sin*-[2.2]metaciclofano (**2b**) e [2.2]metaparaciclofano (**3**)), que são os [2_n]ciclofanos mais simples, contendo dois anéis fenílicos conectados por duas pontes etilênicas.

Os ciclofanos têm apresentado inúmeras aplicações importantes, podendo atuar como auxiliares em sínteses assimétricas e como catalisadores que simulam funções enzimáticas, apresentando seletividade em relação aos substratos. Eles são empregados tanto em química supramolecular quanto em áreas biomédicas. Estudos que empregam ressonância de spin eletrônico ou que investigam propriedades ópticas não-lineares dos [2.2]ciclofanos indicam que os mesmos apresentam interações transanulares, que ocorrem através de recobrimento direto entre orbitais pertencentes a anéis diferentes, *through-space*, ou através de recobrimento entre orbitais dos anéis e das pontes, *through-bond*. As interações transanulares possuem um papel fundamental na química dos ciclofanos, alterando o comportamento reacional destes compostos e as transições espectroscópicas. Apesar dos métodos de preparação de ciclofanos, desde os mais simples aos mais complexos, serem intensamente investigados, estudos computacionais, que busquem compreender as correlações entre tensão e aromaticidade, estrutura eletrônica e o mecanismo de ocorrência das interações transanulares, são raramente encontrados na literatura.

Desse modo, o objetivo deste trabalho foi estudar as interações transanulares, bem como correlacionar as diferenças estruturais, a tensão sobre anéis e pontes, cargas atômicas, aromaticidade e os deslocamentos químicos, não apenas para os isômeros dos [2.2]ciclofanos, mas também seus derivados fluorados (perfluoração de um dos anéis dos [2.2]ciclofanos), bem como avaliar os efeitos de diversos substituintes (CN, Cl, C=O, NH₂ e NO₂) e da protonação na estrutura eletrônica do isômero [2.2]paraciclofano.

As otimizações de geometria de **1**, realizadas com diferentes métodos e conjuntos de funções de base, mostraram que os modelos MP2/6-31+G(d,p) e B3PW91/6-31+G(d,p) fornecem os melhores resultados em comparação com os dados de raios-x. Buscas

conformacionais mostraram que **2a** e **2b** são confôrmeros com energias diferentes e que **3** possui dois confôrmeros degenerados. As energias relativas e de tensão das pontes, seguiram a mesma ordem, indicando que a tensão sobre as pontes e a repulsão entre as nuvens π dos anéis aromáticos são determinantes para a estabilidade dos [2.2]ciclofanos. As reações isodésmicas indicaram que os anéis comportam-se como absorvedores de tensão. NICS e HOMA mostraram que apesar das perdas de planaridade dos anéis a aromaticidade é mantida. O método NBO confirmou que todos os [2.2]ciclofanos apresentam interações *through-bond*, mas apenas **2a** e **2b** apresentaram interações *through-space* significantes. A análise AIM mostrou que as interações transanulares observadas são do tipo camada fechada (iônica ou ligação de hidrogênio) e que estabilizam os [2.2]ciclofanos.

Para os derivados fluorados as principais alterações geométricas observadas foram para os diedros das pontes. As reações isodésmicas revelaram que as tensões das pontes e as energias relativas são afetadas pela fluoreção. Além disso, os anéis dos isômeros fluorados absorvem mais tensão que os anéis dos isômeros não fluorados. NICS e HOMA mostraram que a substituição por flúor aumenta a aromaticidade dos [2.2]ciclofanos. A análise NBO indicou que a perfluoreção aumentou o número e a intensidade das interações *through-space*, mas as mesmas ficaram restritas principalmente aos derivados fluorados de **2a** e **2b**. A mesma análise evidenciou que há uma conjugação dos pares de elétrons dos átomos de flúor com o sistema π . Por outro lado, a análise AIM sugeriu que a substituição não aumenta o número de interações *through-space*, mas confirmou a conjugação dos pares de elétrons dos átomos de flúor.

Os demais substituintes empregados afetam os parâmetros geométricos do [2.2]paraciclofano (**1**) de maneira diferenciada. A análise particionada das reações isodésmicas mostrou que as tensões nos anéis e nas pontes dependem não apenas do substituinte empregado, mas também da posição da substituição. NICS e HOMA indicaram que a aromaticidade no anel não-substituído dos derivados substituídos é maior que em **1**. A análise NBO revelou que a substituição e a protonação aumentam a ocorrência de interações transanulares *through-space*. O método AIM indicou a presença de interações transanulares apenas para o derivado substituído com NH_2 e CN e para a espécie protonada. No entanto, tais interações apresentaram características de interações de camada fechada, com pequenas estabilizações. As cargas atômicas e os deslocamentos químicos confirmaram as mudanças na densidade eletrônica, observadas através do método AIM.

Abstract

In this work, the [2.2]cyclophanes ([2.2]paracyclophane (**1**), *anti*-[2.2]metacyclophane (**2a**), *syn*-[2.2]metacyclophane (**2b**) e [2.2]metaparacyclophane (**3**)), which are the simplest [2_n] cyclophanes that contain two phenyl rings connected by two ethanediyl linkages, were studied computationally.

Cyclophanes have presented several important applications, such as auxiliary in asymmetric synthesis, catalysts that simulate enzymatic functions, presenting selectivity in relation to the substrates. They are employed either in supramolecular chemistry or in biomedical areas. Studies that apply electron spin resonance or that investigate the non-linear optical properties of [2.2]cyclophanes, indicate that these compounds present transannular interactions, which occur through direct overlap of orbitals lying in different rings, *through-space*, or through overlap between orbitals from rings and bridges, *through-bond*. The transannular interactions have a fundamental role in cyclophane chemistry, changing the reactional behavior of these compounds, and the spectroscopic transitions. Despite the fact that the well known methods of preparation, from the simplest to the most complex cyclophanes, have been studied intensively, computational studies that intent to comprehend the correlations between tension and aromaticity, electronic structure, and the mechanism of the transannular interactions are rarely found in the literature.

Therefore, the aim of this work was not only to study the transannular interactions, correlating the structural differences, tension in rings and bridges, atomic charges, aromaticity, and chemical shifts of the [2.2]cyclophanes isomers but also to extent a similar treatment to the fluorinated derivatives. In addition, the effects of substituents such as (CN, Cl, C=O, NH₂, and NO₂) and the protonation on the electronic structure of [2.2]paracyclophane were also evaluated.

The geometry optimizations of **1**, carried out by using different methods and basis set, showed that the models MP2/6-31+G(d,p) and B3PW91/6-31+G(d,p) provide the best results in comparison with the x-ray data. Conformational searches showed that **2a** and **2b** are the conformers that present the same energy and the isomer **3** has two degenerated conformers.

The strain energies of the bridges followed the same tendency as the relative energies, indicating that the tension on the bridges and the repulsions between the π clouds of the aromatic rings are the key factors that determine the [2.2]cyclophane stabilities. The isodesmic reactions indicated that the rings are absorbents of tension. NICS and HOMA showed that the aromaticity of the rings is preserved despite the changes on the planarity. The NBO method confirmed that all [2.2]cyclophanes present *through-bond* interactions, but only **2a** and **2b** exhibit noteworthy *through-space* interactions. The AIM analysis pointed out that the transannular interactions behave as closed shell interactions (ionic or hydrogen bond), stabilizing the [2.2]cyclophanes.

The main geometric changes, observed to the fluorinated derivatives, were those related with the dihedral angle of bridges. The isodesmic reactions pointed out that the tensions of bridges and the relative energies are affected by the fluorination. In addition, the fluorinated rings absorb more tension than the non-fluorinated rings. NICS and HOMA showed that the substitution by fluorine increases the aromaticity of the [2.2]cyclophanes. The NBO analysis indicated that the number of *through-space* interactions increase with the fluorination, but it is restrict to the derivatives of **2a** and **2b**. In addition, the same analysis pointed out a conjugation of the fluorine lone pairs with the π system. On the other hand, the AIM analysis suggested that the substitution do not increase the number of *through-space* interactions, but confirmed the conjugation of the fluorine lone pairs.

The other substituents can affect the geometric parameter of **1** noticeably. The partitioned analysis of isodesmic reactions showed that the tensions in bridges and rings not only depend on the substituents employed but also on the position of substitution. NICS and HOMA pointed out that the aromaticity is bigger in the non-substituted rings of [2.2]paracyclophane derivatives than in **1**. The NBO analysis showed that the substitution and protonation increase the number of *through-space* interactions. AIM method indicated the transannular interactions occur only to the derivate substituted by NH_2 and CN , and to the protonated specie. However, these interactions presented features of closed shell interactions with small stabilizations. The atomic charges and the chemical shifts confirmed the changes of the electronic density, observed through the AIM method.

Índice

	Página
Agradecimentos	I
Resumo	II
Abstract	IV
Índice	VI
Índice de Tabelas	VIII
Índice de Esquemas	XII
Índice de Figuras	XII
Lista de Abreviaturas	XV

Capítulo 1 |

	Introdução, Objetivos, Apresentação da Tese e Métodos Computacionais	1
1.1	Introdução	1
1.2	Objetivos	6
1.3	Apresentação da Tese	7
1.4	Métodos Computacionais	8

Capítulo 2 |

	[2.2]ciclofanos não-substituídos	11
2.1	Geometrias	11
2.2	Energias	20
2.3	Reações Isodésmicas	21
2.4	Aromaticidade	23
2.5	Cargas Atômicas	28
2.6	Deslocamentos Químicos	29
2.7	Estruturas de Ressonância – NRT	30
2.8	Interações Atrativas – NBO	33
2.9	Interações Repulsivas – NSA	36
2.10	Orbitais Moleculares – MOs	38
2.11	Propriedades Topológicas da Densidade Eletrônica – AIM	39
2.12	Conclusões	46

Capítulo 3 |

	[2.2]ciclofanos Fluorados: (9-11b)	48
3.1	Geometrias	48
3.2	Energias	54
3.3	Reações Isodésmicas	55
3.4	Aromaticidade	59
3.5	Cargas Atômicas	63
3.6	Deslocamentos Químicos	65
3.7	Estruturas de Ressonância – NRT	68
3.8	Interações Atrativas – NBO	70
3.9	Interações Repulsivas – NSA	74
3.10	Orbitais Moleculares – MOs	76

		Página
3.11	Propriedades Topológicas da Densidade Eletrônica – AIM	77
3.12	Conclusões	82
Capítulo 4 		
	Substituição e Protonação do [2.2]paraciclofano	83
4.1	Efeitos da Substituição na Estrutura Eletrônica do [2.2]paraciclofano	83
4.1.1	Geometrias	83
4.1.2	Reações Isodésmicas	89
4.1.3	Aromaticidade	92
4.1.4	Cargas Atômicas	95
4.1.5	Deslocamentos Químicos	96
4.1.6	Estruturas de Ressonância – NRT	99
4.1.7	Interações Atrativas – NBO	101
4.1.8	Interações Repulsivas – NSA	108
4.1.9	Orbitais Moleculares – MOs	110
4.1.10	Propriedades Topológicas da Densidade Eletrônica – AIM	111
4.2	Efeitos da Protonação na Estrutura Eletrônica do [2.2]paraciclofano	121
4.2.1	Geometria	121
4.2.2	Aromaticidade	124
4.2.3	Cargas Atômicas	126
4.2.4	Estruturas de Ressonância – NRT	127
4.2.5	Interações Atrativas – NBO	128
4.2.6	Interações Repulsivas – NSA	131
4.2.7	Propriedades Topológicas da Densidade Eletrônica – AIM	133
4.3	Conclusões	135
Capítulo 5 		
	Considerações Finais	136
Referências Bibliográficas		138
Material suplementar		144

Índice de Tabelas

Tabela	Título	Página
2.1.	Parâmetros Geométricos de 1	13
2.2	Parâmetros Geométricos de 2a	16
2.3	Parâmetros Geométricos de 2b	17
2.4	Parâmetros Geométricos de 3a	18
2.5	Análise estatística dos comprimentos de ligação C-C dos [2.2]ciclofanos (Å)	19
2.6	Energias eletrônicas (E), correção do ponto zero (ZPE), energia total (Hartree); e energias relativas, ΔE (kcal.mol ⁻¹), dos [2.2]ciclofanos	20
2.7	Reações isodésmicas dos [2.2]ciclofanos	21
2.8	Energias de tensão e particionamento em componentes (kcal.mol ⁻¹)	23
2.9	NICS (ppm) dos sistemas aromáticos	24
2.10	NICS e componente do tensor NICS (NICS _{zz}) (ppm)	26
2.11	HOMA, EN e GEO para os sistemas aromáticos	27
2.12	Análise NRT para os isômeros 1-3a , mostrando o peso de suas estruturas de ressonância, W_{α} (%) e as degenerescências, Deg.	31
2.13	Análise NRT para benzeno, xilenos e respectivos dímeros, mostrando o peso de suas estruturas de ressonância, W_{α} (%) e as degenerescências, Deg	32
2.14	Ordens de ligação dos [2.2]ciclofanos e dímeros de benzeno e respectivos xilenos.	33
2.15	Energia de estabilização de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, para as principais estruturas de ressonância dos isômeros dos [2.2]ciclofanos (kcal.mol ⁻¹).	35

Tabela	Título	Página
2.16	Energia de estabilização de segunda ordem $\Delta E^{(2)}$ em kcal.mol ⁻¹ ; diferenças de energia entre orbitais aceitadores e doadores ($\epsilon_j - \epsilon_i$) e elementos da matriz de Fock, $F(i,j)$, (Hartree).	35
2.17	Análise NSA para as principais ER dos isômeros dos [2.2]ciclofanos (kcal.mol ⁻¹)	37
2.18	Propriedades dos BCPs, RCPs e CCPs dos [2.2]ciclofanos (u.a.)	41
2.19	Dados dos pontos críticos (ζ e BCP _{anel}) em (u.a.), energias de estabilização das interações C-C (kcal.mol ⁻¹) e r_b-r_r , BL, e BPL (a.u.) para os conformeros 2a e 2b .	43
3.1	Parâmetros geométricos de 9	50
3.2	Parâmetros geométricos de 10a	51
3.3	Parâmetros geométricos de 10b	52
3.4	Parâmetros geométricos de 11a	53
3.5	Parâmetros geométricos de 11b	54
3.6	Energias eletrônicas (E), correção do ponto zero (ZPE), energia total (E+ZPE) Hartree; e energias relativas, ΔE (kcal.mol ⁻¹), dos [2.2]ciclofanos 1-3a e 9-11b	55
3.7	Reações isodésmicas dos F ₄ [2.2]ciclofanos	56
3.8	Energias de tensão e particionamento em componentes (kcal.mol ⁻¹)	58
3.9	NICS e componente do tensor NICS (NICS _{zz}) (ppm) dos isômeros fluorados dos [2.2]ciclofanos (9-11b)	60
3.10	HOMA, EN e GEO para os ciclofanos fluorados e não-fluorados	62
3.11	Deslocamentos químicos ¹ H (ppm), calculados e experimentais, dos isômeros dos F ₄ [2.2]ciclofanos	67
3.12	Deslocamentos químicos ¹³ C (ppm), calculados e experimentais, dos isômeros dos F ₄ [2.2]ciclofanos.	67
3.13	Análise NRT para os isômeros 9-11b , mostrando o peso de suas estruturas de ressonância, W_α (%) e as degenerescências, Deg.	68

Tabela	Título	Página
3.14	Energia de estabilização de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, para as principais estruturas de ressonância dos [2.2]ciclofanos fluorados	70
3.15	Energia de estabilização de segunda ordem $\Delta E^{(2)}$ em kcal.mol ⁻¹ ; diferença de energia entre orbitais aceitadores e doadores ($\epsilon_j - \epsilon_i$) e elementos da matriz de Fock, $F(i,,j)$, (Hartree)	73
3.16	Análise NSA para as principais ER dos isômeros dos F ₄ [2.2]ciclofanos (kcal.mol ⁻¹).	75
3.17	Propriedades dos BCPs, RCPs e CCPs dos F ₄ [2.2]ciclofanos (u.a.)	81
3.18	Dados dos pontos críticos (ζ e BCP _{anel}) em (u.a.), $\rho_b - \rho_r$, $r_b - r_r$, BL, e BPL (u.a.) para os confôrmeros 10a e 10b	82
4.1.1	Parâmetros geométricos dos compostos 1-17b	85
4.1.2	Reações Isodésmicas para os compostos 1-17b	90
4.1.3	Energias de tensão (SE/kcal mol ⁻¹) e componentes da partição (kcal mol ⁻¹).	91
4.1.4	HOMA, EN e GEO para os compostos 1 - 17b	94
4.1.5	Deslocamentos químicos $\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	98
4.1.6	Estruturas de Ressonância dos compostos 12-17b	99
4.1.7	Energia de estabilização de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, para as principais estruturas de ressonância dos isômeros dos [2.2]ciclofanos (kcal.mol ⁻¹).	102
4.1.8	Energia de estabilização de segunda ordem $\Delta E^{(2)}$ em kcal.mol ⁻¹ ; diferença de energia entre orbitais aceitadores e doadores ($\epsilon_j - \epsilon_i$) e elementos da matriz de Fock, $F(i,,j)$, (Hartree).	107
4.1.9	Análise NSA para as principais ER dos isômeros dos derivados 12-17b , (kcal.mol ⁻¹)	109
4.1.10	Propriedades dos BCPs, RCPs e CCPs de 1-17b (u.a.)	113
4.1.11	Dados dos pontos críticos (ζ e BCP _{anel}), $\rho_b - \rho_r$, $r_b - r_r$, BL, BPL (u.a.) para 13 , 15 e 17a	116

Tabela	Título	Página
4.1.12	Cargas AIM $q(\Omega)$, NPA $q(\text{NPA})$, momentos $M(\Omega)$ e volumes atômicos $v(\Omega)$, médias [] de $M(\Omega)$ e $v(\Omega)$ para os átomos não interagentes e a diferenças de energia atômica ΔE em relação à média (u.a.).	117
4.2.1	Parâmetros geométricos de 18	123
4.2.2	HOMA, EM e GEO de 18	125
4.2.3	NICS(0), NICS(1) e NICS(-1) de 18	125
4.2.4	Cargas atômicas NPA de 18	126
4.2.5	Interações entre NBOs das principais estruturas de ressonância de 18	128
4.2.6	Interações entre NLMOs das principais estruturas de ressonância de 18	131
4.2.7	Propriedades dos BCPs, RCPs e CCPs de 18 (u.a.)	134

Índice de Esquemas

Esquema	Título	Página
1.1	Reações de acoplamento e eliminação-1,6	2
1.2	Reação de Diels-Alder, utilizada para obtenção de derivados do [2.2]paraciclofano	2
1.3	Contração de anel fotodeselenativa	3
1.4	Interação <i>through-space</i> em reações de acilação	4

Índice de Figuras

Figura	Título	Página
1.1	[2.2]ciclofanos	1
1.2	Outros [2.n]ciclofanos	1
2.1	Vistas superior e lateral das geometrias eclipsada (D_{2h}) e distorcida (D_2) de 1	11
2.2	Numeração do [2,2]paraciclofano (1)	12
2.3	Confôrmeros do [2.2]metaciclofano e do [2.2]metaparaciclofano	14
2.4	(a) Esquema de distribuição dos pontos de NICS, (b) gráfico de NICS para os compostos 1 , 4 e 5	25
2.5	Cargas atômicas MK, NPA e GAPT dos [2.2]ciclofanos, em unidades de elétron	28
2.6	Dependência linear entre deslocamentos químicos ^{13}C , calculados e experimentais, dos isômeros dos [2.2]ciclofanos: (a) B3LYP/6-31+G(d,p) e (b) B3PW91/6-31+G(d,p)	29
2.7	Interações <i>through-bond</i> e <i>through-space</i> entre NBOs	36
2.8	Algumas interações <i>through-space</i> e <i>through-bond</i> entre os NLMOs de 1 e 2a	37
2.9	Orbitais de fronteira dos [2.2]ciclofanos	38

Figura	Título	Página
2.10	Gráficos moleculares de 1-3a , nos quais os pontos críticos (CPs) são denotados por pontos e os átomos por esferas. Os pontos críticos de ligação (BCPs) são denotados por pontos vermelhos, os pontos críticos de anel (RCPs) por pontos amarelos e os pontos críticos de gaiola (CCPs) por pontos verdes	40
2.11	Propriedades atômicas médias, obtidas por integração sobre as bacias atômicas de 1-3a	45
3.1	Estruturas dos F ₄ [2.2]ciclofanos	49
3.2	-SE(IR) dos isômeros dos [2.2]ciclofanos (1-3a) e dos F ₄ [2.2]ciclofanos (9-11b)	57
3.3	Pontos utilizados na determinação dos valores de NICS	59
3.4	Comportamento de NICS(in), NICS(out) e NICS _{zz} (ppm) para os [2.2]ciclofanos não-substituídos e fluorados (1-11b)	61
3.5	Variações dos termos EN e GEO [2.2]ciclofanos não-substituídos e fluorados	63
3.6	Cargas atômicas MK, NPA e GAPT dos F ₄ [2.2]ciclofanos, em unidades de elétron	64
3.7	Interações <i>through-space</i> , <i>through-bond</i> e interações envolvendo os pares de elétrons isolados do F para as ER 9A' (a) e 10A' (b)	73
3.8	Interações repulsivas <i>through-space</i> , <i>through-bond</i> e interações envolvendo os pares de elétrons isolados do F para as ER 9A (a) e 10A' (b)	74
3.9	Orbitais de fronteira dos F ₄ [2.2]ciclofanos	76
3.10	Gráficos moleculares de 9-11b , nos quais os pontos críticos (CPs) são denotados por pontos e os átomos por esferas. Os pontos críticos de ligação (BCPs) são denotados por pontos vermelhos, os pontos críticos de anel (RCPs) por pontos amarelos e os pontos críticos de gaiola (CCPs) por pontos verdes	80
4.1.1	Derivados do [2.2]paraciclofano.	84
4.1.2	(a) comprimentos de ligação C-C médios, (b) distâncias interanelares, (c) ângulos de ligação e (d) ângulos diedros.	87

Figura	Título	Página
4.1.3	Gráfico de NICS para os compostos 1-17b	92
4.1.4	Esquema adotado para análise das cargas NPA	95
4.1.5	Cargas atômicas NPA de 1-17b , em unidades de elétron	96
4.1.6	Principais interações <i>through-space</i> para 12-17b	107
4.1.7	Orbitais de fronteira dos derivados substituídos 12-17b	110
4.1.8	Gráficos moleculares de 1-17b , nos quais os pontos críticos (CPs) são denotados por pontos e os átomos por esferas. Os pontos críticos de ligação (BCPs) são denotados por pontos vermelhos, os pontos críticos de anel (RCPs) por pontos amarelos e os pontos críticos de gaiola (CCPs) por pontos verdes	112
4.1.9	Propriedades atômicas médias, obtidas por integração sobre as bacias atômicas de 1-17b .	120
4.2.1	Estrutura otimizada de 18 e numeração utilizada nos parâmetros geométricos	121
4.2.2	Principais estruturas de ressonância de 18 e respectivos pesos	127
4.2.3	Principais interações entre NBOs de 18	130
4.2.4	Interações repulsivas que envolvem o orbital σ_{C-H} de 18	132
4.2.5	Gráfico molecular de 18 , no qual os pontos críticos (CPs) são denotados por pontos e os átomos por esferas. Os pontos críticos de ligação (BCPs) são denotados por pontos vermelhos, os pontos críticos de anel (RCPs) por pontos amarelos e os pontos críticos de gaiola (CCPs) por pontos verdes	133

Lista de Abreviaturas

AIM	Atoms in molecules
AMBER	Assisted model building and energy refinement
BCP	Bond critical point
BL	Bond length
BP	Bond path
BPL	Bond path length
B3LYP	Becke's three-parameter hybrid functional for exchange combined with Lee-Yang-Parr correlation functional
B3PW91	Becke's three-parameter hybrid functional for exchange combined with Perdew and Wang's 1991 gradient-corrected correlation functional
cc-pVDZ	Correlation consistent-polarized valence double zeta basis set
CCP	Cage critical point
CP	Critical point
CVD	Chemical vapor deposition
DFT	Density-functional theory
EN	Bond alternation term of HOMA
ER	Estrutura de ressonância
FMO	Frontier molecular orbital
GAPT	Generalized atomic polar tensors
GEO	Bond elongation term of HOMA
HF	Hartree-Fock method
HOMA	Harmonic oscillator model of aromaticity
HOMO	Highest occupied molecular orbital
IR	Isodesmic reactions
MK	Merz-Singh-Kollman scheme
MMFF	Merk molecular force field
MM3	Molecular mechanics – force field for hydrocarbons
MP2	Second-order MØller-Plesset perturbation theory
NBO	Natural bond orbital
NICS	Nucleus independent chemical shift
NRT	Natural resonance theory

NA	Nuclear attractor
NAO	Natural atomic orbital
NHO	Natural hybrid orbital
NLMO	Natural localized molecular orbital
NPA	Natural population analysis
NSA	Natural steric analysis
OM	Orbital molecular
RCP	Ring critical point
SE	Strain energy
SE(IR)	Strain energy obtained through isodesmic reactions
SE(br)	Strain energy of bridge
SE(bb)	Strain energy of rings
SE(rep)	It is the difference between SE(sum) and SE(IR)
SE(sum)	It is the sum of the terms SE(br) and SE(bb)
SUMM	Systematic unbounded multiple minimum search
TMS	Tetrametilsilane
ZPE	Zero-point energy

1 | Introdução, Objetivos, Apresentação da Tese e Métodos Computacionais.

1.1 Introdução

Os [2.2]ciclofanos constituem-se como a classe mais simples dos [2n]ciclofanos, os quais apresentam dois anéis benzênicos, andares, conectados por n pontes etilênicas, sendo $2 \leq n \leq 6$.¹ Estes ciclofanos são classificados de acordo com a localização das pontes $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ e com a orientação dos anéis benzênicos (*anti* e *sin*). Desse modo, podem ser citados o [2₂](1,4)-ciclofano, também denominado [2.2]paraciclofano (**1**), o *anti*-[2.2]metaciclofano (**2a**), o *sin*-[2.2]metaciclofano (**2b**) e o [2.2]metaparaciclofano (**3**), (figura 1.1). Outras combinações podem surgir quando se aumenta o número de pontes ou quando as mesmas estão conectas em posições diferentes, (figura 1.2). Desde os trabalhos pioneiros, realizados por Cram e colaboradores,² não apenas a busca por novos métodos sintéticos para a obtenção de [2.2]ciclofanos, bem como as diversas aplicações desses compostos apresentaram um crescimento exponencial nas últimas três décadas.

Figura 1.1 [2.2]ciclofanos

Figura 1.2 Outros [2.n]ciclofanos

As metodologias sintéticas, empregadas na preparação de [2.2]ciclofanos, estendem-se desde reações de acoplamento de Wurtz, empregadas pela primeira vez por Pellegrin em

1899,³ até as reações de fotodescarbonilação de [3.3]ciclofano-2,11-dionas, que fornecem os [2.2]ciclofanos com altos rendimentos.⁴ Dentre os principais métodos sintéticos, destacam-se : 1-) As reações de acoplamento, seguidas de eliminações-1,6, que permitem a preparação de di-tiaciclofanos e posterior obtenção de quaisquer ciclofanos, fornecendo rendimentos acima de 80%, através da extrusão de enxofre (esquema 1.1).^{5,6}

Esquema 1.1 Reações de acoplamento e eliminação-1,6

2-) As Reações de Diels-Alder, empregadas inicialmente por Hopf,^{7,8} na década de 70, para a obtenção de [2.2]ciclofanos substituídos, cujo processo é compreendido por duas etapas, sendo a primeira a reação de Diels-Alder entre os cumulenos e acetilenos, originando intermediários *p*-xililenos, que se dimerizam, dando origem aos [2.2]ciclofanos substituídos (esquema 1.2). Os rendimentos globais dessas reações são em torno de 60%.

Esquema 1.2 Reação de Diels-Alder, utilizada para obtenção de derivados do [2.2]paraciclofano.

Além dos métodos de preparação acima mencionados, é importante citar, os procedimentos como contrações de anel fotodeselenativa de [3.3]di-selêniociclofanos,⁹ que origina [2.2]ciclofanos e derivados, com rendimentos que podem variar de 25 a 95% (esquema 1.3), bem como as reduções extrusivas de nitrogênios de diazo-[3.3]ciclofanos.¹⁰

Esquema 1.3 Contração de anel fotodeselenativa.

Nos últimos anos, os ciclofanos apresentaram inúmeras aplicações importantes: eles podem atuar como auxiliares em sínteses assimétricas¹¹ e também como catalisadores que simulam funções enzimáticas, mostrando seletividade em relação ao substrato.¹² Os ciclofanos possuem aplicações não apenas em química supramolecular,¹³ mas também em áreas biomédicas. Polímeros preparados a partir de ciclofanos por deposição química em fase de vapor (CVD),¹⁴ podem compor camadas biomiméticas com grupos funcionais incorporados (proteínas, antígenos, receptores celulares), os quais permitem controlar as interações entre biomateriais e organismos.¹⁵ Estes compostos podem atuar como receptores sintéticos seletivos de ânions que exibem funções biológicas, como por exemplo, carboxilatos e fosfatos.¹⁶

Diversos trabalhos mostram que cátions metálicos podem se combinar com sistemas aromáticos para formarem complexos π .¹⁷ Este tipo de complexação é muito efetiva em vários tipos de ciclofanos, por exemplo, o [2.2.2]paraciclofano é empregado na preparação de complexos endoédricos com metais leves e de complexos exoédricos com metais pesados, como cromo (0),¹⁸ arsênio (III), antimônio (III), bismuto (III)¹⁹ e prata (I).²⁰ A complexação de metais com ciclofanos possui grande aplicação na preparação de polímeros condutores, que são constituídos por unidades que alternam metal e ciclofano.²¹ Este tipo de aplicação só é possível devido ao fato de os ciclofanos apresentarem uma característica especial que é a interação entre os anéis aromáticos, que fornece um sistema de elétrons π delocalizados por toda a molécula, conforme observado por estudos de espectroscopia de fotoelétrons²² e ressonância de spin eletrônico.²³⁻²⁴

Os mesmos estudos que empregam ressonância de spin eletrônico também mostram que as interações transanulares que o [2.2]paraciclofano (**1**) e seus derivados apresentam, podem ocorrer diretamente entre orbitais pertencentes a anéis diferentes *through-space* ou envolvendo os orbitais dos anéis e das pontes *through-bond*.²³⁻²⁴ Não apenas a presença das interações transanulares, mas também as tensões nas pontes e anéis [2n]ciclofanos são decorrentes da proximidade entre os anéis aromáticos (figura 1).

As interações transanulares possuem um importante papel na química dos ciclofanos. Elas são utilizadas para explicar diversas reações químicas. Por exemplo, o comportamento diferenciado do [2.2]paraciclofano (**1**) em relação à reação de formilação, pode ser explicado em termos da estabilidade adicional de alguns intermediários catiônicos, que surge de interações *through-space*.²⁵ Uma explicação análoga também foi atribuída para acilação dos 8,16-[2.2]metaciclofano-dissubstituídos (esquema 1.4).²⁶

Esquema 1.4 Interação *through-space* em reações de acilação.

Fedyanin e colaboradores, através da análise AIM (Atoms in Molecules), mostraram que as interações *through-space* promovem a estabilização de ânions radicais de **1**.²⁷ Um outro exemplo de como a presença de interações transanulares e a proximidade dos anéis aromáticos conferem um caráter especial à química dos ciclofanos é com relação à constante de velocidade da reação de complexação do [2.2]paraciclofano (**1**) com o crômo-hexacarbonil, a qual é 25% maior do que em uma reação análoga com o *p*-xileno.²⁸ Bond e colaboradores²⁹ mostraram, através de medidas eletroquímicas (voltametria cíclica), que as interações transanulares afetam de maneira expressiva os potenciais redox de complexos (η^6 -[2.2]ciclofano)tricarbonilcromo(0)). Um outro fato bastante curioso, é que os potenciais de oxidação de complexos (η^6 dimetil benzeno)tricarbonilcromo(0)) são bastante parecidos com complexos análogos de ciclofanos, indicando que a influência indutiva das interações transanulares *through-bond* são equivalentes em ambos os casos. Propriedades ópticas não-lineares, como a hiperpolarizabilidade quadrática, também têm fornecido fortes evidências sobre a ocorrência de interações *through-space* significativas nos derivados de **1**.³⁰⁻³¹

Apesar dos métodos de síntese para obtenção de ciclofanos, dos mais simples aos mais complexos, serem muito estudados, bem como suas características físico-químicas, estudos computacionais com esta classe de compostos que contribuam para elucidar as alterações na estrutura eletrônica das porções aromáticas e alifáticas são pouco encontrados na literatura.

O estudo computacional dos ciclofanos deverá contribuir para se esclarecer qual a natureza das interações entre os anéis aromáticos. Apesar dos estudos experimentais e computacionais, ainda há dúvidas sobre os arranjos mais estáveis entre os anéis e sobre as forças envolvidas nestas interações.³² Para o dímero do benzeno é bem conhecido que no mínimo global os monômeros encontram-se perpendiculares entre si. Outros mínimos locais foram encontrados, incluindo-se uma forma onde as moléculas estão paralelas, mas levemente deslocadas.³²

Contudo, dependendo dos substituintes, outros arranjos podem ser observados.³³⁻³⁴ Vários tipos de interações são responsáveis pela estabilização ou desestabilização das chamadas interações π - π , as forças de dispersão, interações dipolo-dipolo, quadrupolo-quadrupolo e de transferência de carga.³³ Um balanço entre essas interações levará ao arranjo geométrico mais favorável e a ordem de estabilidade entre os vários mínimos locais. Outros tipos de interação, como aquelas entre as moléculas de um solvente e os compostos aromáticos também podem modificar a disposição espacial entre os anéis aromáticos.³⁵ Dessa maneira, o estudo da estrutura eletrônica dos [2.2]ciclofanos não apenas esclarecerá os mecanismos de ocorrência de interações transanulares, como também possibilitará que sejam investigados, as tensões estéricas anel-anel ou ponte-anel e os efeitos da perda de planaridade dos anéis aromáticos sobre a aromaticidade.

1.2 Objetivos

Este trabalho tem por objetivo investigar a estrutura eletrônica dos [2.2]ciclofanos e derivados, abordando principalmente as interações eletrônicas entre as porções aromáticas.

A presença de diferentes substituintes bem como a protonação do [2.2]paraciclofano serão avaliadas, com o objetivo de verificar alterações eletrônicas e estruturais e, como estas afetam as interações transanulares.

Pretende-se verificar a existência das interações transanulares e, qual o principal mecanismo de ocorrência: através de interações espaciais diretas entre orbitais, *through-space*, ou acopladas pelas ligações C-C das pontes, *through-bond*.

Efetuar buscas conformacionais para os ciclofanos que possuem ligações com maior número de graus de liberdade, com o intuito de obter os confôrmeros mais estáveis para um dado isômero.

1.3 Apresentação da Tese

Com o intuito de abranger todos os objetivos anteriormente mencionados, a presente tese foi subdividida em três partes principais, as quais serão apresentadas nos seguintes capítulos:

No capítulo 2 serão apresentados os [2.2]ciclofanos não-substituídos. Serão discutidos os aspectos geométricos, como a existência de confôrmers e as principais diferenças estruturais entre os principais isômeros. Também serão avaliados os aspectos energéticos, como as diferenças de energia entre os principais isômeros, tensão nos anéis e nas pontes. As modificações na aromaticidade em função das diferenciações geométricas serão investigadas e comparadas com benzeno, xilenos e seus respectivos dímeros. A presença de interações transanulares será abordada através de diferentes métodos (cap. 1, seção 1.4). Também serão analisados os diferentes tipos de cargas atômicas e os deslocamentos químicos ^1H e ^{13}C . Uma parte desses resultados encontra-se publicada³⁶. no Journal of The Organic Chemistry e o restante foi submetido recentemente para publicação.

No capítulo 3 serão apresentados os resultados referentes à perfluoração de um dos anéis dos [2.2]ciclofanos. Todas as análises realizadas no capítulo 2 serão estendidas para os derivados perfluorados, com o intuito de se investigar não apenas os efeitos desse tipo de substituição na geometria ou aromaticidade, mas principalmente sobre as interações transanulares, pois a persubstituição de hidrogênio por flúor em um dos anéis deve incrementar os efeitos transanulares.

No capítulo 4 será apresentada uma análise sistemática dos efeitos de diferentes substituintes sobre a estrutura eletrônica dos [2.2]paraciclofano (**1**). Serão avaliados os efeitos de substituintes como: Cl, F, CN, NH_2 , C=O e NO_2 . Também serão analisados os efeitos da protonação sobre a estrutura eletrônica de **1**.

Finalmente será apresentada uma conclusão geral, que correlaciona todos os resultados, anteriormente obtidos.

1.4 Métodos Computacionais

As otimizações de geometria foram realizadas com os métodos B3LYP,³⁷ B3PW91,³⁸ HF³⁹ e MP2⁴⁰ e empregando-se as funções de base 6-31G(d),⁴¹ 6-31+G(d,p),⁴² 6-31G-(d; 0,25) (funções padrão d de átomos pesados foram substituídas por funções mais difusas com expoentes 0,25)⁴³ e cc-pVDZ.⁴⁴ As análises conformacionais dos compostos **2** e **3** foram realizadas com os métodos SUMM⁴⁵ e Low-Mode-Search,⁴⁶ empregando-se os campos de força AMBER,⁴⁷ MMFF⁴⁸ e MM3.⁴⁹

Três cargas atômicas diferentes foram empregadas:

1-) As cargas GAP, *Generalized Atomic Polar Tensors*,⁵⁰ que baseiam-se no traço do tensor atômico polar (tensor de derivadas do momento de dipolo em relação às coordenadas atômicas cartesianas) e são extraídas diretamente dos cálculos de frequência vibracional, conforme listado nos arquivos de saída do programa Gaussian98.

2-) As cargas MK, *Merz-Singh-Kollman Scheme*,⁵¹ que são ajustadas para reproduzirem o potencial eletrostático molecular em vários pontos em torno da molécula.

3-) As cargas NPA, *Natural Population Analysis*,⁵² que representam as ocupações (diagonal da matriz densidade de uma partícula) dos orbitais atômicos naturais NAO, de uma dada molécula em um conjunto arbitrário de funções de bases atômicas.

As modificações na aromaticidade foram avaliadas através de dois critérios diferentes, o primeiro, NICS *Nucleus Independent Chemical Shift*,⁵³ trata-se de um critério magnético, pelo qual são medidos os valores da blindagem magnética isotrópica nas coordenadas de átomos com funções de bases, mas sem elétrons “ghost atoms”. Para átomos posicionados no centro dos anéis tem-se o NICS(0). Para átomos dispostos 1 Å acima e 1 Å abaixo do átomo central, têm-se os denominados NICS(1) e NICS(-1) respectivamente. Os deslocamentos químicos e o critério de aromaticidade NICS foram calculados utilizando-se o método GIAO (*Gauge-independent Atomic Orbital*)⁵⁴, empregando-se os modelos B3LYP/6-31+G(d,p) e B3PW91/6-31+G(d,p). O segundo critério empregado, HOMA, *Harmonic Oscillator Model of Aromaticity*,⁵⁵ trata-se de um critério geométrico que utiliza os comprimentos de ligação de átomos situados em um mesmo anel, e os compara com um dado raio ótimo de ligação. Este critério separa em dois os termos que contribuem para a variação da aromaticidade. Um primeiro termo refere-se à elongação dos comprimentos de ligação, denominado EN e um

segundo termo refere-se à alternância nos comprimentos de ligação, denominado GEO. O critério HOMA foi calculado para as estruturas obtidas com o modelo B3PW91/6-31+G(d,p).

A estrutura eletrônica foi analisada através de quatro métodos diferentes:

1-) NRT, *Natural Resonance Theory*,⁵⁶ que provê uma análise da densidade eletrônica molecular em termos das estruturas de ressonância e de seus pesos. Esta também calcula as ordens de ligação e valências, as quais são intrinsecamente relacionadas com os conceitos clássicos da teoria de ressonância.

2-) NBO, *Natural Bond Orbitals*,⁵⁷ que localiza os orbitais canônicos e os transforma em orbitais de centro, orbitais de ligação, orbitais de caroço e de pares isolados, de acordo com a visão de estrutura química de Lewis. Ainda são encontrados os orbitais de Rydberg, difusos, quando a função de base é maior que a base mínima. Os NBOs são compostos de *orbitais naturais híbridos*, NHOs, os quais são combinações lineares de orbitais atômicos naturais NAOs em um dado centro. A transformação geral para orbitais naturais de ligação também conduz à formação de orbitais antiligantes, formalmente desocupados. Pela análise NBO, a interação entre um orbital natural ocupado (i) e um antiligante vazio (j) é mensurável através da determinação de ΔE^2 , que representa a estabilização do sistema por uma interação de segunda ordem.

3-) NSA, *Natural Steric Analysis*,⁵⁸ que expressa as repulsões de troca, como a diferença de energia devido à ortogonalização orbital, em concordância com uma visão física bem estabelecida de contato estérico. Nessa análise são utilizados os NLMOs, *Natural Localized Molecular Orbitals*, ao invés dos NBOs, de modo que as repulsões estéricas são analisadas levando-se em conta efeitos de delocalização, o que implica numa melhora significativa na descrição de efeitos estéricos em sistemas fortemente delocalizados, já que os NLMOs não são tão localizados quanto os NBOs. Dessa maneira, esta técnica permite identificar interações entre orbitais ocupados ou parcialmente ocupados que desestabilizam os compostos em questão.

4-) AIM, *Atoms in Molecules*,⁵⁹ que baseia-se na análise topológica da densidade eletrônica, fornecendo um conjunto de ferramentas práticas para a análise da estrutura eletrônica de uma dada molécula. A idéia central da teoria AIM é que a topologia da densidade eletrônica $\rho(r)$ contém informações sobre a situação das ligações químicas, que pode ser elucidada através da análise matemática de $\rho(r)$. A análise de qualquer função escalar, como $\rho(r)$, consiste na determinação de pontos em que as primeiras derivadas da

função, $\nabla\rho(r)$, são nulas. No caso da densidade eletrônica, estes pontos são denominados pontos críticos CPs. De acordo com a teoria de Bader, a condição necessária e suficiente para dois átomos estarem ligados é a presença de um ponto crítico de ligação, BCP, e de um caminho de ligação (linha que conecta dois átomos, na qual a densidade eletrônica é maior que em qualquer outra linha vizinha) entre os mesmos. Além disso, os valores da densidade $\rho(r)$, do laplaciano $\nabla^2\rho(r)$ e da elipticidade, ϵ , em um BCP são utilizados para avaliar as variações da densidade eletrônica e a natureza da ligação química.

Todos os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados com o conjunto de programas G98.⁶⁰ As análises NRT, NBO e NSA foram realizadas com o programa NBO5.0,⁶¹ acoplado ao Gaussian98.⁶⁰ As análises AIM foram realizadas utilizando-se os programas AIM2000⁶² e Morphy98.⁶³ Os orbitais moleculares foram visualizados com o programa Molekel4.3.⁶⁴ Os NBOs e os NLMOS foram visualizados com o programa NBOview1.0.⁶⁵ Para construção e visualização de estruturas moleculares foram utilizados os programas Chem-Drawn-Ultra5.0⁶⁶ e Jmol9.0,⁶⁷ respectivamente. As análises conformacionais foram realizadas com o programa Macromodel7.2.⁶⁸

2 | [2.2]Ciclofanos não-substituídos.

2.1 Geometrias

Inicialmente, foram testados diferentes modelos, com o intuito de se encontrar o que melhor descreve-se a geometria dos [2.2]ciclofanos. Para isso, escolheu-se o [2.2]paraciclofano (**1**) (figura 1.1), que pelo fato de ser mais rígido que os demais, **2a**, **2b** e **3**, não tornou necessária a realização de busca conformacional. Apesar de **1** possuir uma estrutura rígida, suas pontes etilênicas podem apresentar distorções em relação à disposição paralela (eclipsada), que surgem em função das repulsões entre os hidrogênios das pontes. O grupo de ponto é reduzido de D_{2h} para D_2 (figura 2.1).

Figura 2.1 Vistas superior e lateral das geometrias eclipsada (D_{2h}) e distorcida (D_2) de **1**.

Durante muitos anos, as distorções nas pontes de **1** têm sido foco de discussão entre os químicos estruturais. Recentemente, dados teóricos mostraram que **1** pertence ao grupo de ponto D_2 .⁶⁹ No entanto, alguns dados experimentais indicam que este sistema é desordenado.⁷⁰ Um outro fato importante com relação à geometria de **1** é que o mesmo não apenas possui pontes distorcidas, mas também anéis aromáticos na conformação bote. Um modelo confiável deve, desse modo, descrever simultaneamente estes dois efeitos. Através da

análise dos comprimentos de ligação de **1** (tabela 1, figura 2.2), observa-se que o modelo MP2/6-31G(d; 0,25) superestima estas variáveis. Os resultados das demais funções de base são similares e estão em boa concordância com os resultados experimentais. Com relação aos ângulos de ligação, todos os modelos apresentaram resultados próximos aos experimentais.⁷⁰ No entanto, os ângulos diedros das pontes etilênicas, C(1)C(7)C(7')C(1') e C(4)C(8)C(8')C(4'), mostraram-se muito dependentes do modelo empregado. Por exemplo, os métodos MP2 e B3LYP com ambas as funções de base 6-31G(d) e 6-31+G(d,p) e o modelo HF/cc-pVDZ forneceram estruturas com a simetria correta. Apesar do teste realizado com o modelo HF/cc-pVDZ, este não foi empregado nos estudos pelo fato de o método HF não incluir correlação eletrônica, o que é fundamental para a descrição deste tipo de sistema. É interessante notar, que o método MP2 superestima e os métodos B3LYP e HF subestimam as distorções das pontes etilênicas, o que pode indicar que o método MP2 superestima as repulsões interanelares, anel-ponte ou entre átomos de hidrogênio das pontes, enquanto que os outros dois métodos (B3LYP e HF) subestimam estas repulsões. Otimizações de geometria utilizando a função de base cc-pVDZ com quaisquer métodos, bem como o modelo MP2/6-31G(d;0,25), forneceram apenas estruturas pertencentes ao grupo de ponto D_{2h} . Além disso, o método B3LYP forneceu estruturas com diedros das pontes muito próximos aos da forma eclipsada. De um modo geral, os modelos B3PW91/6-31+G(d,p) e MP2/6-31+G(d,p) forneceram estruturas que apresentaram as melhores concordâncias com os resultados experimentais.⁷⁰

Figura 2.2 Numeração do [2,2]paraciclofano (**1**)

Tabela 2.1. Parâmetros Geométricos de 1.

Parâmetros	HF	B3LYP			B3PW91			MP2				Exp(Å) ⁷⁰
	cc-pVDZ	cc-pVDZ	6-31G(d)	6-31+G(d,p)	cc-pVDZ	6-31G(d)	6-31+G(d,p)	cc-pVDZ	6-31G(d)	6-31+G(d,p)	6-31G*(0,25)	
Distâncias de ligação (Å)												
C(1)C(2)	1,393	1,404	1,402	1,404	1,402	1,400	1,402	1,412	1,403	1,405	1,425	1,386
C(1)C(7)	1,517	1,514	1,514	1,515	1,509	1,511	1,510	1,512	1,508	1,508	1,524	1,511
C(2)C(3)	1,387	1,396	1,394	1,396	1,394	1,393	1,394	1,404	1,395	1,398	1,419	1,387
C(3)C(4)	1,392	1,404	1,402	1,404	1,402	1,400	1,401	1,412	1,402	1,404	1,425	1,385
C(7)C(7')	1,598	1,611	1,613	1,614	1,601	1,600	1,602	1,603	1,585	1,586	1,625	1,593
C(2)H(9)	1,083	1,094	1,088	1,088	1,094	1,089	1,088	1,097	1,090	1,086	1,103	1,00
C(3)H(10)	1,084	1,094	1,088	1,088	1,094	1,089	1,088	1,097	1,090	1,086	1,103	-
C(7)H(13)	1,092	1,101	1,096	1,095	1,101	1,097	1,096	1,104	1,097	1,094	1,109	1,02
C(7)H(14)	1,091	1,101	1,096	1,095	1,101	1,096	1,095	1,104	1,096	1,093	1,109	1,08
Ângulos de ligação (°)												
C(1)C(2)C(3)	120,8	120,7	120,7	120,7	120,8	120,9	120,9	120,7	120,9	120,9	120,7	120,7
C(2)C(3)C(4)	120,5	120,7	120,7	120,7	120,7	120,5	120,6	120,7	120,2	120,3	120,7	120,7
C(1)C(7)H(13)	110,8	110,1	110,3	110,2	110,1	111,1	110,9	110,1	112,1	112,0	110,5	112,0
C(1)C(7)H(14)	109,2	110,1	110,1	110,0	110,1	109,4	109,4	110,1	108,7	108,6	110,5	107,0
C(3)C(2)H(9)	118,9	119,1	119,1	119,1	119,1	119,1	119,1	119,4	119,2	119,2	119,5	118,8
C(2)C(3)H(10)	118,9	119,1	119,2	119,1	119,1	119,2	119,2	119,4	119,4	119,3	119,5	-
C(1)C(7)C(7')	113,8	113,6	113,6	113,7	113,4	113,3	113,4	112,4	112,0	112,0	111,7	112,6
C(2)C(1)C(7)	120,6	121,0	120,9	120,9	121,0	120,4	120,6	120,7	120,1	120,2	120,7	120,9
C(6)C(1)C(7)	121,4	121,0	121,0	121,0	121,0	121,4	121,3	120,7	121,1	121,2	120,7	120,9
C(2)C(1)C(6)	116,8	116,8	116,9	116,8	116,8	116,9	116,8	117,3	117,3	117,2	117,3	117,0
H(13)C(7)H(14)	106,6	106,8	106,8	106,9	106,7	106,7	106,8	107,2	106,9	107,1	107,1	109,0
Ângulos Diedros (°)												
C(1)C(7)C(7')C(1')	10,9	0,0	1,2	1,2	0,4	10,7	8,7	0,0	21,8	22,2	0,0	16,10
C(4)C(8)C(8')C(4')	10,9	0,0	1,2	1,2	0,4	10,7	8,7	0,0	21,8	22,2	0,0	16,10
H(13)C(7)C(7')H(13')	12,7	0,0	1,5	1,4	0,5	12,6	10,3	0,0	25,8	26,2	0,0	19,40
C(1)C(7)C(7')H(13')	110,7	122,4	121,2	121,1	112,0	110,8	112,9	122,0	98,4	97,8	122,0	139,0
C(1)C(7)C(7')H(14')	134,3	122,4	121,2	123,7	122,8	134,1	131,9	122,0	145,9	146,2	122,0	103,5
C(4)C(8)C(8')H(16')	110,7	122,4	121,2	121,1	112,0	110,8	112,9	122,0	98,4	97,8	122,0	139,0
C(4)C(8)C(8')H(15')	134,3	122,4	121,2	123,7	122,8	134,1	131,9	122,0	145,9	146,2	122,0	103,5
C(1)C(2)C(3)C(4)	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,3	0,0	0,8	0,9	0,0	0,0
C(2)C(3)C(4)C(5)	15,7	14,9	14,6	14,9	14,9	14,9	15,0	13,4	14,5	14,9	12,7	14,6
C(4)C(3)C(2)H(9)	170,2	171,2	171,0	171,0	171,3	170,8	170,9	171,9	170,9	170,4	172,2	169,7
C(1)C(2)C(3)H(10)	170,6	171,2	171,0	171,1	171,3	171,1	171,2	171,9	171,7	171,3	172,2	-
Distâncias, Anel (Å)												
C(1)C(1')	2,833	2,823	2,827	2,832	2,800	2,806	2,808	2,757	2,765	2,771	2,752	2,782
C(2)C(2')	3,170	3,148	3,149	3,157	3,124	3,126	3,132	3,051	3,071	3,086	3,032	3,096

Os confôrmeros do [2.2]metaciclofano (**2**) e do [2.2]metaparaciclofano (**3**) foram obtidos através de buscas conformacionais, realizadas pelo fato de ambos possuírem estruturas menos rígidas que a do [2.2]paraciclofano. Dois confôrmeros foram obtidos para o [2.2]metaciclofano (figura 2.3): **2a**, denominado *anti*-[2.2]metaciclofano, que é o mais estável, cuja energia estérica é de $150,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e **2b**, denominado *sin*-[2.2]metaciclofano, o menos estável, com energia estérica de $200,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. A baixa estabilidade de **2b** em relação ao **2a** pode ser atribuída à repulsão eletrônica entre as nuvens π , originária do empilhamento dos anéis fenílicos. Com relação ao [2.2]metaparaciclofano, dois confôrmeros degenerados foram obtidos, **3a** e **3b** (figura 2.3). De acordo com estes resultados, existem dois confôrmeros, **2a** e **2b** para o isômero **2** e um único confôrmero, **3a**, para o isômero **3**. Os confôrmeros e as energias estéricas reportadas foram obtidas com o campo de força MM3, pois foi o único dentre os testados (AMBER e MMFF) que forneceu apenas parâmetros de alta qualidade.

Figura 2.3 Confôrmeros do [2.2]metaciclofano e do [2.2]metaparaciclofano

Os parâmetros geométricos dos confôrmeros **2a**, **2b** e **3a** foram calculados com as combinações B3LYP/6-31+G(d,p), B3PW91/6-31+G(d,p) e MP2/6-31+G(d,p). A escolha desses modelos é justificável pelo fato de que os mesmos forneceram bons resultados de geometria para o isômero **1**. O modelo MP2/6-31+G(d;0,25) também foi testado para estes confôrmeros, para se explorar os efeitos de funções de polarização na descrição dos parâmetros geométricos de moléculas grandes. As tabelas 2.2 e 2.3 apresentam os parâmetros geométricos e experimentais⁷¹⁻⁷² dos confôrmeros **2a** e **2b**, respectivamente. O funcional B3PW91 forneceu os comprimentos de ligação mais próximos dos experimentais, em comparação aos métodos B3LYP e MP2. Além disso, o modelo MP2/6-31+G(d;0,25) teve a tendência de superestimar as distâncias de ligação C-C. As distâncias C-H foram superestimadas por ambos os métodos DFT e pelo modelo MP2/6-31+G(d;0,25). Os cálculos com MP2/6-31+G(d,p) forneceram os melhores ângulos de ligação em relação aos demais métodos empregados. Também para esses confôrmeros, os modelos B3PW91/6-31+G(d,p) e MP2/6-31+G(d,p) foram os que apresentaram a melhor concordância com os parâmetros geométricos experimentais.

O mesmo tratamento foi utilizado para avaliar os parâmetros geométricos do confôrmero **3a**. Nesse caso, apenas os comprimentos de ligação C-C e os ângulos de ligação puderam ser comparados, pois os dados experimentais referentes às ligações C-H não foram encontrados na literatura. Os resultados sumarizados na tabela 2.4 mostram os comprimentos de ligação obtidos com os modelos B3PW91/6-31+G(d,p) e MP2/6-31+G(d,p) são menores os obtidos pelos modelos B3LYP/6-31+G(d,p) e MP2/6-31+G(d;0,25). Desse modo, pudemos notar que o modelo MP2/6-31+G(d;0,25) não é adequado para cálculos de propriedades estruturais de ciclofanos, pois o mesmo superestimou todos os comprimentos de ligação. Apesar dos resultados obtidos, foi possível se observar que os ângulos de ligação são as grandezas menos sensíveis aos modelos empregados. Novamente pôde ser observado que os melhores modelos para cálculos de ciclofanos são B3PW91/6-31+G(d,p) e MP2/6-31+G(d,p). Para todos compostos, derivados dos [2.2]ciclofanos, que serão apresentados nos próximos capítulos (3 e 4), o modelo B3PW91/6-31+G(d,p) será empregado nas otimizações de geometria, cálculos de frequências vibracionais e cálculos “single-point”, devido ao fato dos resultados já obtidos e do menor custo computacional exigido, quando comparado com o modelo MP2/6-31+G(d,p). Tal procedimento se fez necessário em função dos recursos computacionais disponíveis.

Tabela 2.2 Parâmetros Geométricos de 2a.

	B3LYP	B3PW91	MP2		Exp (Å) ⁷¹
	6-31+G(d,p)	6-31+G(d,p)	6-31+G(d,p)	6-31G(d,0.25)	
comprimentos de ligação (Å) [$d_{\text{calc}} - d_{\text{exp}}$ (m Å)]					
C(1)C(2)	1,402 [+06]	1,400 [+04]	1,403 [+07]	1,423 [+27]	1,396
C(1)C(6)	1,403 [+04]	1,401 [+02]	1,405 [+06]	1,426 [+27]	1,399
C(1)C(8)	1,514 [+08]	1,508 [+02]	1,505 [-01]	1,523 [+19]	1,506
C(2)C(3)	1,399 [+05]	1,397 [+03]	1,400 [+06]	1,421 [+27]	1,394
C(3)C(4)	1,399 [+05]	1,397 [+03]	1,400 [+06]	1,421 [+27]	1,394
C(4)C(5)	1,402 [+06]	1,400 [+04]	1,403 [+07]	1,423 [+27]	1,396
C(5)C(6)	1,403 [+04]	1,401 [+02]	1,405 [+06]	1,426 [+27]	1,399
C(5)C(7)	1,514 [+05]	1,508 [-01]	1,505 [-04]	1,523 [+14]	1,509
C(6)C(6')	2,669 [+36]	2,636 [+03]	2,611 [-22]	2,582 [-51]	2,633
C(7)C(7')	1,583 [+15]	1,574 [+06]	1,567 [-01]	1,593 [+25]	1,568
C(2)H(9)	1,088 [+78]	1,088 [+78]	1,086 [+76]	1,102 [+92]	1,010
C(3)H(10)	1,087 [+87]	1,087 [+87]	1,084 [+84]	1,100 [+100]	1,000
C(4)H(11)	1,088 [+88]	1,088 [+88]	1,086 [+86]	1,102 [+102]	1,000
C(6)H(12)	1,086 [+56]	1,087 [+57]	1,087 [+57]	1,104 [+74]	1,030
C(7)H(15)	1,096 [+96]	1,096 [+96]	1,094 [+84]	1,110 [+100]	1,010
C(7)H(16)	1,096 [+56]	1,097 [+57]	1,094 [+54]	1,111 [+71]	1,040
C(7')H(15')	1,096 [+66]	1,096 [+66]	1,094 [+64]	1,110 [+80]	1,030
C(7')H(16')	1,096 [+56]	1,097 [+57]	1,094 [+54]	1,111 [+71]	1,040
ângulos de ligação (°)					
C(1)C(2)C(3)	120,3	120,3	120,4	120,5	118,2
C(1)C(6)C(5)	122,0	121,8	121,6	121,7	120,3
C(1)C(2)H(9)	119,8	119,8	119,6	119,5	118,5
C(1)C(6)H(12)	118,7	118,7	118,9	119,8	120,0
C(2)C(1)C(6)	118,0	118,0	118,3	118,3	120,4
C(2)C(1)C(8)	122,0	122,0	121,0	121,0	121,5
C(2)C(3)C(4)	120,3	120,3	120,0	120,0	120,3
C(2)C(3)H(10)	119,8	119,8	119,9	120,0	119,1
C(3)C(4)C(5)	120,3	120,3	120,4	120,5	120,4
C(3)C(4)H(11)	119,8	119,8	119,9	120,0	120,0
C(4)C(5)C(6)	118,0	118,0	118,3	118,3	118,2
C(4)C(3)H(10)	119,8	119,8	119,9	120,0	120,0
C(5)C(7)C(7')	111,9	111,5	110,1	109,0	110,3
C(5)C(4)H(11)	119,8	119,8	119,6	119,5	119,0
C(5)C(6)H(12)	118,7	118,7	118,9	119,0	118,5
C(5)C(7)H(15)	110,6	110,6	110,8	111,1	112,1
C(5)C(7)H(16)	110,8	110,9	110,9	111,3	112,1
C(5')C(7')H(15')	110,9	110,9	110,9	111,3	110,3
C(6)C(1)C(8)	118,8	118,7	119,1	119,2	118,9
C(7)C(7')H(15')	107,8	108,1	108,7	109,1	108,6
C(7)C(7')H(16')	108,1	108,2	108,4	108,8	108,6
ângulos diedros (°)					
C(1)C(2)C(3)C(4)	4,6	4,6	5,0	5,0	-
C(2)C(3)C(4)C(5)	4,6	4,0	5,0	5,0	-
C(4)C(5)C(6)C(1)	12,9	12,9	11,1	11,1	-

Tabela 2.3 Parâmetros Geométricos de 2b.

	B3LYP	B3PW91	MP2		Exp ⁷²
	6-31+G(d,p)	6-31+G(d,p)	6-31+G(d,p)	6-31G*(0,25)	
comprimentos de ligação (Å) [$d_{\text{calc}} - d_{\text{exp}}$ (m Å)]					
C(1)C(2)	1,402 [+06]	1,399 [+03]	1,403 [+07]	1,424 [+28]	1,396
C(1)C(6)	1,402 [+03]	1,399 [00]	1,403 [+04]	1,423 [+24]	1,399
C(1)C(8)	1,515 [+09]	1,510 [+04]	1,506 [00]	1,523 [+17]	1,506
C(2)C(3)	1,398 [+04]	1,396 [+02]	1,399 [+05]	1,420 [+26]	1,394
C(3)C(4)	1,400 [+06]	1,396 [+02]	1,401 [+05]	1,422 [+28]	1,394
C(4)C(5)	1,402 [+06]	1,399 [+03]	1,402 [+06]	1,423 [+27]	1,396
C(5)C(6)	1,401 [+02]	1,399 [00]	1,402 [+03]	1,424 [+25]	1,399
C(5)C(7)	1,519 [+10]	1,514 [+05]	1,511 [+02]	1,527 [+18]	1,509
C(6)C(6')	2,715 [+82]	2,691 [+58]	2,683 [+50]	2,662 [+29]	2,633
C(7)C(7')	1,597 [+29]	1,587 [+19]	1,581 [+13]	1,614 [+46]	1,568
C(2)H(9)	1,088 [+78]	1,088 [+88]	1,086 [+86]	1,102 [+92]	1,010
C(3)H(10)	1,087 [+87]	1,087 [+87]	1,084 [+84]	1,100 [+100]	1,000
C(4)H(11)	1,087 [+87]	1,088 [+88]	1,085 [+85]	1,102 [+102]	1,000
C(6)H(12)	1,085 [+55]	1,086 [+56]	1,085 [+55]	1,102 [+72]	1,030
C(7)H(16)	1,095 [+55]	1,095 [+55]	1,093 [+53]	1,110 [+70]	1,040
C(7')H(15')	1,096 [+66]	1,096 [+66]	1,093 [+63]	1,110 [+80]	1,030
C(7')H(16')	1,096 [+56]	1,096 [+56]	1,093 [+53]	1,109 [+69]	1,040
ângulos de ligação (°)					
C(1)C(2)C(3)	120,1	120,1	120,1	120,2	118,2
C(1)C(6)C(5)	122,1	122,1	121,8	118,2	120,3
C(1)C(2)H(9)	120,0	120,0	119,6	119,6	118,5
C(1)C(6)H(12)	118,5	118,5	118,6	119,6	120,0
C(2)C(1)C(6)	117,9	117,9	118,2	118,2	120,4
C(2)C(1)C(8)	122,7	122,7	121,7	121,7	121,5
C(2)C(3)C(4)	120,2	120,2	120,0	120,0	120,3
C(2)C(3)H(10)	119,8	119,8	119,9	120,0	119,1
C(3)C(4)C(5)	120,5	120,5	120,6	120,6	120,4
C(3)C(2)H(9)	119,9	119,4	120,0	120,1	119,4
C(3)C(4)H(11)	119,7	119,7	119,8	119,9	120,0
C(4)C(5)C(6)	117,5	117,5	117,8	117,8	118,2
C(4)C(5)C(7)	121,8	121,8	121,4	121,4	121,3
C(5)C(7)C(7')	114,7	114,5	113,0	112,2	110,3
C(5)C(4)H(11)	119,8	119,7	119,6	119,4	119,0
C(5)C(6)H(12)	118,7	118,7	118,9	118,8	118,5
C(5)C(7)H(15)	111,4	111,4	111,8	111,7	112,1
C(5)C(7)H(16)	108,2	108,2	108,2	108,9	112,1
C(5')C(7')H(15')	109,0	109,0	109,0	109,5	110,3
C(6)C(1)C(8)	118,0	117,9	118,0	118,4	118,9
C(6)C(5)C(7)	119,7	119,6	119,5	119,5	119,2
C(7)C(7')C(5')	113,4	113,1	111,4	110,8	110,7
C(7)C(7')H(15')	108,3	108,6	108,9	108,8	108,6
C(7')C(7)H(15)	107,1	107,3	108,0	108,1	107,1
ângulos diedros (°)					
C(1)C(2)C(3)C(4)	5,2	5,3	6,1	6,1	-
C(2)C(3)C(4)C(5)	5,3	5,4	6,1	6,8	-
C(4)C(5)C(6)C(1)	13,9	13,8	13,4	13,5	-
C(5)C(7)C(7')C(5')	30,7	30,7	25,9	25,9	-

Tabela 2.4 Parâmetros Geométricos de 3a.

	B3LYP	B3PW91	MP2		Exp ⁷²
	6-31+G(d,p)	6-31+G(d,p)	6-31+G(d,p)	6-31G*(0,25)	
comprimentos de ligação (Å) [d _{calc} – d _{exp} (m Å)]					
C(1)C(2)	1,586 [-24]	1,577 [-33]	1,570 [-40]	1,597 [-13]	1,610
C(1)C(14)	1,513 [+13]	1,508 [+08]	1,505 [+05]	1,523 [+23]	1,500
C(2)C(3)	1,522 [+12]	1,517 [+07]	1,512 [+02]	1,531 [+21]	1,510
C(3)C(4)	1,402 [+02]	1,400 [00]	1,404 [+04]	1,424 [+24]	1,400
C(3)C(8)	1,403 [+13]	1,401 [+11]	1,404 [+14]	1,425 [+35]	1,390
C(4)C(5)	1,399 [+29]	1,397 [+27]	1,400 [+30]	1,421 [+51]	1,370
C(5)C(6)	1,399 [+19]	1,397 [+17]	1,400 [+20]	1,421 [+41]	1,380
C(6)C(7)	1,402 [+32]	1,400 [+30]	1,404 [+34]	1,424 [+54]	1,370
C(7)C(8)	1,403 [+13]	1,401 [+11]	1,404 [+14]	1,425 [+35]	1,390
C(7)C(9)	1,522 [-18]	1,517 [-23]	1,512 [-28]	1,531 [-09]	1,540
C(9)C(10)	1,586 [+16]	1,577 [+07]	1,570 [00]	1,597 [+27]	1,570
C(10)C(11)	1,513 [-07]	1,508 [-12]	1,505 [-15]	1,523 [+03]	1,520
C(11)C(12)	1,404 [+34]	1,401 [+31]	1,404 [+34]	1,424 [+54]	1,370
C(11)C(16)	1,403 [+23]	1,400 [+20]	1,404 [+24]	1,425 [+25]	1,380
C(12)C(13)	1,399 [+19]	1,397 [+17]	1,400 [+20]	1,422 [+42]	1,380
C(13)C(14)	1,404 [-06]	1,401 [-09]	1,404 [-0 6]	1,424 [+14]	1,410
C(14)C(15)	1,403 [+03]	1,400 [00]	1,404 [+04]	1,425 [+25]	1,400
C(15)C(16)	1,394 [+14]	1,392 [+12]	1,396 [+16]	1,416 [+36]	1,380
ângulos de ligação (°)					
C(1)C(2)C(3)	113,6	113,2	111,6	110,6	112,0
C(1)C(14)C(13)	121,2	121,3	120,8	120,7	121,0
C(1)C(14)C(15)	118,9	118,8	118,7	118,6	117,0
C(2)C(3)C(8)	119,3	119,3	119,4	119,8	121,0
C(2)C(3)C(4)	122,5	122,4	121,9	121,5	121,0
C(8)C(3)C(4)	177,7	117,7	118,0	118,0	118,0
C(3)C(4)C(5)	120,8	120,3	120,4	120,5	120,0
C(4)C(5)C(6)	120,5	120,5	120,3	120,2	121,0
C(6)C(7)C(8)	117,7	117,7	118,0	118,0	119,0
C(6)C(7)C(9)	122,5	122,4	121,9	121,5	121,0
C(8)C(7)C(9)	119,3	119,3	119,4	119,8	119,0
C(7)C(9)C(10)	113,6	113,2	111,6	110,6	113,0
C(9)C(10)C(11)	109,7	109,2	109,1	106,8	109,0
C(10)C(11)C(12)	121,2	121,3	120,9	120,7	122,0
C(10)C(11)C(16)	118,9	118,8	118,7	118,6	117,0
C(11)C(12)C(13)	120,3	120,3	120,3	120,4	124,0
C(12)C(11)C(16)	117,3	117,4	117,8	118,0	118,0
C(14)C(1)C(2)	109,7	109,2	108,1	106,8	108,0
C(14)C(15)C(16)	120,5	120,5	120,4	120,5	119,0
ângulos diedros (°)					
C(3)C(4)C(5)C(6)	4,4	4,2	5,2	4,4	-
C(3)C(2)C(1)C(14)	37,7	38,0	37,9	37,7	-
C(7)C(9)C(10)C(11)	37,7	38,0	37,9	37,7	-
C(11)C(12)C(13)C(14)	0,0	0,0	0,0	0,0	-

Uma análise estatística sobre a capacidade que cada um dos modelos possui para reproduzir os comprimentos de ligação C-C foi realizada individualmente para cada um dos [2.2]ciclofanos e para todos os compostos (tabela 2.5). De acordo com a tabela 2.5, os comprimentos de ligação calculados com os modelos B3LYP/6-31+G(d,p), B3PW91/6-31+G(d,p) e MP2/6-31+G(d,p) são similares. Por outro lado, MP2/6-31+G(d;0,25) apresentou freqüentemente os maiores erros. De maneira geral, as geometrias, obtidas com métodos DFT e conjuntos de bases que incluam funções de polarização e difusas, são as mais adequadas para os [2.2]ciclofanos. Os resultados obtidos estão em plena concordância com os resultados descritos por Pascal,⁷³ o qual mostra que combinações como: B3PW91/6-31+G(d,p), B3PW91/6-31G(d), B3LYP/6-31+G(d,p), B3LYP/6-31G(d) apresentam melhores geometrias para moléculas grandes com alta simetria do que combinações como: B3PW91/cc-pVDZ, MP2/cc-pVDZ ou MP2/6-31G(d).

Tabela 2.5 Análise estatística dos comprimentos de ligação C-C dos [2.2]ciclofanos (Å).

Modelo	1				
	MD	MPE	MNE	RMS	σ
B3LYP/6-31+G(d,p)	0,015	0,018	-	1,400	0,016
B3PW91/6-31+G(d,p)	0,013	0,016	-	1,400	0,015
MP2/6-31+G(d,p)	0,016	0,019	-	1,390	0,021
MP2/6-31G(d; 0,25)	0,037	0,039	-	1,420	0,008
	2a				
	MD	MPE	MNE	RMS	σ
B3LYP/6-31+G(d,p)	0,058	0,143	-0,041	1,448	0,056
B3PW91/6-31+G(d,p)	0,057	0,134	-0,043	1,444	0,062
MP2/6-31+G(d,p)	0,053	0,127	-0,040	1,444	0,052
MP2/6-31G(d; 0,25)	0,047	0,153	-0,019	1,466	0,069
	2b				
	MD	MPE	MNE	RMS	σ
B3LYP/6-31+G(d,p)	0,004	0,006	-	1,401	0,001
B3PW91/6-31+G(d,p)	0,002	0,003	-	1,398	0,001
MP2/6-31+G(d,p)	0,005	0,007	-	1,402	0,001
MP2/6-31G(d; 0,25)	0,026	0,027	-	1,422	0,001
	3a				
	MD	MPE	MNE	RMS	σ
B3LYP/6-31+G(d,p)	0,058	0,149	-0,043	1,449	0,068
B3PW91/6-31+G(d,p)	0,058	0,140	-0,045	1,445	0,066
MP2/6-31+G(d,p)	0,054	0,133	-0,041	1,446	0,062
MP2/6-31G(d; 0,25)	0,047	0,160	-0,021	1,468	0,063
	Global				
	MD	MPE	MNE	RMS	σ
B3LYP/6-31+G(d,p)	0,056	0,180	-0,040	1,463	0,243
B3PW91/6-31+G(d,p)	0,055	0,168	-0,042	1,459	0,242
MP2/6-31+G(d,p)	0,051	0,152	-0,038	1,460	0,241
MP2/6-31G(d; 0,25)	0,044	0,191	-0,018	1,481	0,245

$$DA = \Delta X = |X_i - \langle X_{\text{exp}} \rangle|$$

$$MPE = \text{Maior DA positivo}, MD = \sum_{i=1}^n \frac{|X_i - \langle X_{\text{exp}} \rangle|}{n}, RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n X^2}{n}}$$

$$MNE = \text{Menor DA negativo}$$

DA = Desvio absoluto, MD = desvio médio e RMS = desvio quadrático médio

2.2 Energias

A tabela 2.6 sumariza as energias relativas dos vários confôrmeros dos [2.2]ciclofanos. Todas as tentativas de realização de cálculos de frequências vibracionais, utilizando-se o método MP2, foram infrutíferas, o que é justificável pelos recursos computacionais que o grupo dispunha na época em que os cálculos foram realizados. Os resultados da tabela 2.6 mostram que a ordem de estabilidade é sempre a mesma, **2a** > **3a** > **2b** > **1**, e que não muda com as correções do ZPE. A maior estabilidade do confôrmero **2a** é atribuída à disposição antiparalela dos anéis aromáticos, que minimiza a repulsão eletrônica entre as nuvens π . Por outro lado, **1** possui a menor estabilidade, devido à intensa repulsão eletrônica entre as nuvens π das fenílas. Esta forte repulsão pode ainda ser notada através da distorção da planaridade de seus anéis aromáticos. Os confôrmeros **3a** e **2b** possuem estabilidades intermediárias, o que é justificável pela disposição espacial de seus anéis, que também possuem distorções de seus planos, as quais são menos intensas que em **1**. A disposição relativa dos anéis aromáticos é portanto, um fator preponderante na determinação das energias relativas dessa classe de compostos, conforme já apresentado por estudos teóricos dos dímeros do benzeno, que mostram que as conformações mais estáveis são as que possuem os anéis aromáticos dispostos paralelamente ou perpendicularmente.⁷⁴

Tabela 2.6 Energias eletrônicas (E), correção do ponto zero (ZPE), energia total (Hartree); e energias relativas, ΔE (kcal.mol⁻¹), dos [2.2]ciclofanos.

Compostos	B3LYP/6-31+G(d,p)			
	E(hartree)	ZPE(hartree)	E°=E+ZPE	ΔE (kcal.mol ⁻¹)
1	-619,3426021	0,273428	-619,069174	19,81
2a	-619,3764982	0,275753	-619,100746	0,00
2b	-619,3585782	0,274272	-619,084306	10,32
3a	-619,3601063	0,274284	-619,085822	9,36
	B3PW91/6-31+G(d,p)			
	E(hartree)	ZPE(hartree)	E°=E+ZPE	ΔE (kcal.mol ⁻¹)
1	-619,1073766	0,274267	-618,833109	20,58
2a	-619,1417279	0,275815	-618,865912	0,00
2b	-619,123083	0,275012	-618,848071	11,20
3a	-619,1255004	0,275023	-618,850477	9,68
	MP2/6-31+G(d,p)			
	E(hartree)	ZPE(hartree)	E°=E+ZPE	ΔE (kcal.mol ⁻¹)
1	-617,3959223	-	-617,3959223	17,85
2a	-617,4243725	-	-617,4243725	0,00
2b	-617,4073738	-	-617,4073738	10,67
3a	-617,4144263	-	-617,4144263	6,24
	MP2/6-31G(d; 0,25)			
	E(hartree)	ZPE(hartree)	E°=E+ZPE	ΔE (kcal.mol ⁻¹)
1	-616,8375365	-	-616,8375365	17,00
2a	-616,8646429	-	-616,8646429	0,00
2b	-616,8476648	-	-616,8476648	10,65
3a	-616,8556276	-	-616,8556276	5,66

2.3 Reações Isodésmicas

A energias de clivagem das pontes etilênicas, obtidas através de reações isodésmicas, foram utilizadas como um meio de se avaliar as interações transanulares entre os anéis aromáticos e as tensões induzidas pelas pontes. As reações isodésmicas têm sido regularmente aplicadas para se avaliar as tensões em compostos orgânicos cíclicos.⁷⁵ A tabela 2.7 apresenta as energias de tensão, SE(IR), obtidas através de reações isodésmicas e as diferenças de energia, ΔE , entre os isômeros, corrigidas pela energia do ponto zero e calculadas com o modelo B3PW91/6-31+G(d,p). Os valores SE(IR) indicam que as pontes etilênicas no isômero **1** são as mais tencionadas. As pontes menos tencionadas são as de **2a**. Por outro lado, **2b** e **3a** apresentam tensões nas pontes etilênicas parecidas. Esta similaridade pode ser atribuída ao fato desses isômeros apresentarem similaridade nas disposições relativas de seus anéis aromáticos (figura 2.3). Um fato interessante é que as energias das reações isodésmicas, SE(IR), possuem a mesma ordem que as energias relativas, ΔE , (tabelas 2.6 e 2.7), indicando que a repulsão entre os anéis aromáticos e a tensões impostas pelas pontes são os principais fatores que determinam a estabilidade dos [2.2]ciclofanos.

Tabela 2.7 Reações isodésmicas dos [2.2]ciclofanos

Reações Isodésmicas					SE(IR) (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)
(1) + 4 CH ₄	→	2	+ 2 CH ₃ —CH ₃		-29,72	20,58
(2a) + 4 CH ₄	→	2	+ 2 CH ₃ —CH ₃		-9,27	0,00
(2b) + 4 CH ₄	→	2	+ 2 CH ₃ —CH ₃		-20,46	11,20
(3a) + 4 CH ₄	→	+	+ 2 CH ₃ —CH ₃		-18,90	9,68

Com o intuito de separar as deformações nos comprimentos de ligação e as interações não-ligadas que afetam as energias de tensão na aproximação anterior, um tratamento particionado das energias de tensão foi considerado.⁷⁶ Nesta aproximação, as pontes foram desconectadas, enquanto que os anéis fenílicos foram mantidos na geometria original. As valências livres dos anéis e das pontes foram preenchidas com átomos de hidrogênio. Cálculos de energia eletrônica foram então realizados para ambos: o dímero do benzeno e as pontes, mantendo ambos nas conformações do ciclofano correspondente. Os valores de energia obtidos foram comparados com as energias de compostos de referência otimizados, no caso, o dímero do benzeno (mantendo a distância interanelar idêntica a do ciclofano original) e o butano em duas conformações diferentes *anti* (a) e *eclipsada* (e). As diferenças de energia obtidas forneceram respectivamente as energias estéricas do dímero do benzeno torcido SE(bb) e das pontes SE(br). SE(br) foi particionada em dois diferentes termos de acordo com a conformação do butano empregada, ou seja, SE(br-a) indica a energia de tensão das pontes quando se usa o confôrmero *anti* do butano e SE(br-e) a energia de tensão das pontes quando a conformação eclipsada do butano é considerada. A soma dessas componentes SE(bb) e SE(br-a) ou SE(br-e) é denotada SE(sum).

De acordo com a tabela 2.8, os valores de SE(bb) são menores que SE(br-a), o que significa que as modificações nas energias de torção das pontes são maiores, enquanto que os anéis são mais rígidos. Por outro lado, quando se considera a conformação eclipsada do butano, os resultados são opostos, os valores de SE(bb) são maiores que SE(br-e), indicando que os anéis aromáticos absorvem mais tensão que as pontes etilênicas, quando estas se encontram em conformações equivalentes às dos ciclofanos. Pode se então concluir que os anéis fenílicos são absorvedores de tensão, conforme observado por Eis e colaboradores.⁷⁶

A natureza repulsiva das interações entre anéis e pontes é computada pela componente SE(rep), a qual é a diferença entre os termos SE(sum) e SE(IR). Considerando a conformação *anti*, os valores de SE(rep-a) são similares para os isômeros **1**, **2a** e **3a**, mas **2b** apresenta o menor valor de SE(rep-a), o que sugere uma inversão na ordem de estabilidade de **2b** e **3a** quando SE(sum-a) e SE(IR) são comparados. Além disso, os valores de SE(rep-e) mostraram a mesma tendência que SE(rep-a), mas com valores bem menores que SE(rep-e), indicando que a repulsão nas pontes é muito pequena quando se considera a conformação *eclipsada* do butano como referência. Um outro fato importante, é que a ordem de estabilidade (tabela 2.7) se correlaciona com as energias estéricas particionadas SE(bb) e SE(br). Por exemplo, **1** possui os maiores valores de SE(bb) e SE(br), mostrando que **1** é o sistema mais tensionado.

No entanto, **2a**, **2b** e **3a** apresentam pequenos valores de SE(bb) mas elevados SE(br-a), indicando que as pontes são mais tencionadas que os anéis quando o confôrmero *anti* do butano é considerado no cálculo. Por outro lado, quando o confôrmero *eclipsado* é considerado, observa-se que os anéis absorvem mais tensão que as pontes etilênicas. Os coeficientes SE(bb)/SE(sum) fornecem informação adicional sobre a distribuição das energias de tensão. De acordo com os valores SE(bb)/SE(sum-a), os anéis de **1** e **3a** suportam mais tensão que os anéis de **2a** e **2b**. Por outro lado, considerando-se a conformação *eclipsada*, SE(bb)/SE(sum-e) indica que a tensão suportada pelos anéis é similar em todos os isômeros, sendo os anéis de **1** os mais tencionados.

Em suma, dois resultados diferentes podem ser relatados: Quando a conformação *anti* do butano é considerada na determinação de SE(br), os resultados mostram que as pontes suportam mais tensão que os anéis. No entanto, quando a conformação *eclipsada* do butano é considerada, os resultados apresentam excelente concordância com aqueles, obtidos para ciclofanos de pontes longas e apenas um anel, que sugerem que os anéis devem absorver mais tensão que as pontes.⁷⁶

Tabela 2.8 Energias de tensão e particionamento em componentes (kcal.mol⁻¹).

Compostos	SE(IR)	SE(bb)	Anti				Eclipsada			
			SE(br-a)	SE(rep-a)	SE(sum-a)	SE(bb)/ SE(Sum-a)	SE(br-e)	SE(rep-e)	SE(sum-e)	SE(bb)/ SE(Sum-e)
1	29,72	17,85	25,90	14,03	43,75	0,408	14,54	2,67	32,39	0,551
2a	9,27	5,88	16,74	13,35	22,62	0,260	5,26	1,87	11,14	0,528
2b	20,46	6,40	21,05	7,00	27,45	0,233	9,56	-4,50	15,96	0,401
3a	18,90	9,83	20,53	11,46	30,36	0,323	9,05	-0,02	18,88	0,521

2.4 Aromaticidade

A aromaticidade foi calculada através de dois critérios diferentes, NICS⁵³ e HOMA.⁵⁵ O primeiro é um critério magnético, e o segundo um critério geométrico, com termos (EN e GEO) que descrevem mudanças energéticas e geométricas da aromaticidade, respectivamente. O critério NICS foi computado para os [2.2]ciclofanos, benzeno, *p*-xileno, *m*-xileno, e para o dímeros do benzeno e respectivos xilenos. Para o dímeros, a posição relativa dos anéis aromáticos foi mantida idêntica à dos [2.2]ciclofanos. Para se evitar confusões, a nomenclatura usual, NICS(0) e NICS(-1), foi substituída por NICS(out) e NICS(in), os quais se referem ao NICS calculado a uma distância de 1Å do centro do anel e direcionado para a parte externa e interna da cavidade, respectivamente. Desse modo, a notação adotada para o NICS de um determinado anel foi NICS(in/out, anel). Por exemplo, NICS (in, I) refere-se ao

NICS(in) para o anel I. Os resultados obtidos com os funcionais B3PW91 e B3LYP com a função de base 6-31+G(d,p) foram idênticos e, portanto apenas o primeiro será apresentado (tabela 2.9).

Tabela 2.9 NICS (ppm) dos sistemas aromáticos

Compostos	Anel(I)			Anel(II)		
	NICS(0)	NICS(out)	NICS(in)	NICS(0)	NICS(out)	NICS(in)
benzeno	-8,24	-10,39	-10,39	-	-	-
<i>p</i> -xileno	-8,24	-9,93	-9,93	-	-	-
<i>m</i> -xileno	-8,26	-9,95	-9,95	-	-	-
1	-8,71	-9,56	-12,90	-8,71	-9,56	-12,90
2a	-8,79	-9,58	-11,14	-8,70	-9,58	-11,13
2b	-9,03	-9,42	-13,25	-8,90	-9,47	-13,37
3a	-10,31	-10,70	-14,28	-9,70	-9,17	-15,25
4	-7,53	-10,62	-9,35	-7,49	-10,55	-9,38
5	-6,92	-10,16	-7,68	-7,20	-10,42	-7,90
6	-7,08	-9,09	-8,27	-7,05	-9,04	-8,32
7	-7,26	-10,15	-8,33	-7,35	-10,35	-8,60
8	-10,13	-10,80	-14,41	-10,80	-10,98	-15,20

Apenas NICS(in) e NICS(out) foram analisados, pelo fato de serem mais adequados para se avaliar a aromaticidade em anéis aromáticos de seis membros,⁷⁷ pois sofrem menor influência dos elétrons σ . O empilhamento de dois benzenos ou dois xilenos, como em **4**, **5** e **7**, leva a um aumento de NICS(out) e um decréscimo de NICS(in). Com relação a **6** e **8**, tanto NICS(in) quanto NICS(out) decrescem com a formação do dímero. Esta diferença pode ser ocasionada pela disposição espacial das fenílas de **6** e **8**, de modo que a interação entre os anéis não seja tão intensa como no caso dos outros dímeros. Ambos, NICS(in) e NICS(out), diminuem com a substituição de grupos metila em cada um dos anéis de **4**. Comparando NICS dos xilenos com os correspondentes ciclofanos, observa-se que a presença das pontes

diminuem NICS(in) para **5-7**. Para **8**, tanto NICS(in), quanto NICS(out,I) permanecem constantes. NICS(out) aumenta para **3a**, **2b**, e para o anel II de **8**. O decréscimo de NICS com o empilhamento é resultante do acoplamento entre os campos magnéticos totais, originados das correntes de densidade eletrônica de ambos os anéis, quando os mesmos são dispostos um sobre o outro, o que modifica as tendências locais de aromaticidade quando comparadas com outros critérios de aromaticidade.⁷⁸⁻⁷⁹ Para melhor explorar o comportamento de NICS, nas partes interna e externa dos ciclofanos, este foi computados em pontos perpendiculares ao centro dos anéis de **1**, **4** e **5** (figura 2.4)

Figura 2.4 (a) Esquema de distribuição dos pontos de NICS, (b) gráfico de NICS para os compostos **1**, **4** e **5**

Na parte externa dos anéis aromáticos, o comportamento é análogo para os três compostos; as curvas de **4** e **5** são coincidentes, enquanto que a de **1** apresenta valores ligeiramente maiores quando comparados com os dois últimos. Por outro lado, o comportamento de NICS no interior da cavidade é completamente diferente, sendo os valores de **5** maiores e os de **1** muito menores que os de **4**, o que indica que a presença de substituintes e pontes afeta as correntes de densidade de elétrons, ocasionando dessa maneira efeitos opostos nos campos magnéticos gerados no interior da cavidade. Estes resultados apresentam boa concordância com os já obtidos para superfanos, que mostram que a delocalização eletrônica não está restrita apenas aos anéis, mas por toda a molécula.⁸⁰

Além desses resultados, NICS_{zz} , a componente do tensor NICS correspondente ao eixo principal, perpendicular ao plano do anel (eixo-z), foi analisado. Já foi demonstrado na

literatura, que NICS_{zz} é uma excelente medida para a caracterização de sistemas π cíclicos.⁸¹ Para [2.2]ciclofanos, NICS_{zz} pode caracterizar melhor o sistema π do que o NICS isotrópico, pois, NICS_{zz} corresponde mais diretamente às densidades de correntes induzidas nos anéis. As contribuições do tensor NICS foram computadas ao longo do eixo-z, no centro do anel, e a 1 Å acima (+1) e abaixo (-1) do plano do anel, onde $z = 0$ (tabela 2.10)

Tabela 2.10 NICS e componente do tensor NICS (NICS_{zz}) (ppm).

Compostos	d (Å)	NICS	NICS_{zz}
Benzeno	0	-8,20	-13,60
	1	-10,40	-29,00
1 (anel I)	0	-8,30	-20,90
	1(out)	-9,60	-26,90
	-1(in)	-12,90	-46,10
2a (anel I)	0	-7,10	-14,30
	1(out)	-9,10	-25,00
	-1(in)	-8,30	-27,10
2b (anel I)	0	-7,30	-14,30
	1(out)	-10,20	-25,00
	-1(in)	-8,30	-27,20
3a (anel I)	0	-11,00	-16,20
	1(out)	-10,80	-24,30
	-1(in)	-14,40	-31,90
3a (anel II)	0	-10,80	-17,90
	-1(out)	-11,00	-25,30
	1(in)	-15,20	-40,70

De acordo com a tabela 2.10, os valores de $\text{NICS}_{zz}(0)$ apresentam grandes diferenças de um isômero para outro, pois NICS no plano do anel é muito afetado pelo elétrons σ . Os valores de NICS_{zz} são similares para **2a** e **2b**. Por outro lado, NICS_{zz} de **1** e **3a** são maiores que $\text{NICS}_{zz}(\text{in})$ de **2a** e **2b**, indicando um aumento da aromaticidade para estes sistemas. Os valores de $\text{NICS}_{zz}(\text{out})$ são parecidos para todos os isômeros (25,0 ppm), indicando o comportamento equivalente na parte externa dos anéis, de acordo com os dados anteriormente reportados (tabela 2.9, figura 2.4). Apesar do fato de os valores de NICS indicarem um aumento da blindagem magnética no interior da cavidade dos [2.2]ciclofanos, os valores de NICS_{zz} não apenas sugerem um aumento generalizado da aromaticidade para estes sistemas, mas também indicam que o aumento da blindagem magnética ocorre preferencialmente dentro das cavidades de **1** e **3a** ($\text{NICS}_{zz}(\text{in}) = -46,1, -31,9$ e $-40,7$) respectivamente.

HOMA e seus componentes, EN e GEO foram calculados utilizando-se geometrias otimizadas com três modelos diferentes: B3PW91/6-31+G(d,p), B3LYP/6-31+G(d,p) e

MP2/6-31+G(d,p). Como todos apresentaram a mesma tendência qualitativa, apenas os resultados, obtidos com o primeiro modelo, serão apresentados (tabela 2.11).

Tabela 2.11 HOMA, EN e GEO para os sistemas aromáticos.

Compostos	Anel(I)			Anel(II)		
	HOMA	EN	GEO	HOMA	EN	GEO
benzeno	0,978	0,021	0,000	-	-	-
<i>p</i> -xileno	0,972	0,025	0,003	-	-	-
<i>m</i> -xileno	0,976	0,022	0,001	-	-	-
1	0,945	0,053	0,003	0,945	0,053	0,003
2a	0,972	0,028	0,001	0,972	0,028	0,001
2b	0,966	0,033	0,001	0,966	0,033	0,001
3a	0,966	0,032	0,001	0,969	0,031	0,001

Os valores de HOMA são determinados principalmente pelo termo EN, uma vez que o termo GEO é aproximadamente zero para todos os composto, o que indica que os comprimentos de ligação C-C dos anéis aromáticos ou são maiores ou menores que o comprimento de ligação padrão, proposto pelo método, e que também não existem alterações significativas nos comprimentos de ligação C-C, conforme pode ser observado nas tabelas que contêm comprimentos de ligação (tabelas 2.1- 2.4). Apesar do fato de os [2.2]ciclofanos apresentarem anéis benzênicos com conformações do tipo bote, estes compostos são aromáticos. A aromaticidade segue a ordem de estabilidade, indicando que deformações, tanto no plano quanto fora do plano, contribuem para a estabilidade desses compostos. Um fato bastante curioso e que deve ser salientado, é que os [2.2]ciclofanos apresentam valores de HOMA ligeiramente inferiores aos do benzeno, *p*-xileno e *m*-xileno. Esta ligeira diminuição se deve principalmente ao aumento do termo de elongação EN. Isto indica, que não apenas a presença das pontes etilênicas, mas também o empilhamento dos anéis aromáticos faz com que a elongação dos comprimentos de ligação C-C seja ligeiramente intensificada.

2.5 Cargas Atômicas

Três tipos diferentes de cargas foram avaliados: MK, NPA e GAPT para os átomos de carbono dos [2.2]ciclofanos (figura 2.5, tabela S1 – material suplementar). As cargas atômicas foram calculadas utilizando-se dois modelos atômicos diferentes: B3PW91/6-31+G(d,p) e B3LYP/6-31+G(d,p). Ambos forneceram resultados análogos, desse modo apenas os dados obtidos com o primeiro modelo serão discutidos (numeração adotada é a mesma das tabelas 2.1 – 2.4). Para todos os [2.2]ciclofanos, o perfil de distribuição das cargas atômicas é muito parecido. Nota-se que todas as cargas dos átomos localizados nas junções de anel (C(1) e C(4) de **1**; C(1), C(1'), C(5) e C(5') de **2a**; C(1), C(1'), C(5) e C(5') de **2b** e C(3), C(7), C(11) e C(14) de **3a**) são sempre muito próximas de zero. Por outro lado, para os carbonos dos anéis, as cargas NPA e MK são sempre mais negativas que as cargas GAPT. Com relação às cargas das pontes etilênicas, observa-se que as NPA são muito negativas e as GAPT positivas, enquanto que as MK são ligeiramente negativas ou nulas. Portanto, as cargas NPA indicam concentração eletrônica sobre as pontes etilênicas, enquanto que as cargas GAPT mostram que a densidade está mais concentrada nos anéis aromáticos.

Figura 2.5 Cargas atômicas MK, NPA e GAPT dos [2.2]ciclofanos, em unidades de elétron.

2.6 Deslocamentos Químicos

Os deslocamentos químicos foram calculados com os modelos B3LYP/6-31+G(d,p) e B3PW91/6-31+G(d,p). Estes deslocamentos foram obtidos, computando-se as diferenças entre as blindagens magnéticas absolutas dos [2.2]ciclofanos e do tetrametilsilano, TMS, que é utilizado como referência. A tabela S2 (material suplementar) apresenta os deslocamentos químicos calculados (B3PW91/6-31+G(d,p)) e experimentais de ^1H e ^{13}C dos isômeros **1**, **2a**, e **3a**. Os deslocamentos químicos experimentais do conformero **2b** não foram encontrados na literatura. Segundo Mitchell⁸² e colaboradores, uma variação de 0,62-0,65 ppm ocorre nos deslocamentos químicos dos prótons dos anéis aromáticos, quando se comparam os conformeros *anti* (**2a**) e *sin* (**2b**). Suspeita-se que a forma *sin* isomerize-se facilmente na forma *anti*, apenas com simples aquecimento da amostra. Os dados de RMN encontrados são para a forma *sin* substituída com SMe, uma vez que a mesma não sofre isomerizações da forma *sin* para *anti*. O método B3PW91/6-31+G(d,p) forneceu valores de deslocamentos químicos de ^{13}C com melhor correlação com os dados experimentais que B3LYP/6-31+G(d,p) (figura 2.6). Todos os deslocamentos químicos calculados apresentam boa concordância com os valores experimentais.^{83,84}

Figura 2.6 Dependência linear entre deslocamentos químicos ^{13}C , calculados e experimentais, dos isômeros dos [2.2]ciclofanos: (a) B3LYP/6-31+G(d,p) e (b) B3PW91/6-31+G(d,p)

De maneira geral, os carbonos localizados nos anéis aromáticos apresentaram deslocamentos químicos em região de maior frequência para **1** que em **2a** e **2b**.

Os carbonos localizados nas pontes etilênicas de **2a** são mais blindados que os carbonos dos outros isômeros. Em relação aos deslocamentos químicos ^1H , os prótons dos anéis de **1** e **3a** são mais blindados que os de **2a**. Por outro lado, os prótons das pontes etilênicas de **2a** e **3a** são mais blindados que os de **1**. Estes resultados sugerem que a anisotropia diamagnética é mais intensa em **1** do que nos demais isômeros.

2.7 Estruturas de Ressonância – NRT

O método NRT fornece uma análise da densidade eletrônica em termos das estruturas de ressonância, ER e de seus respectivos pesos. Duas ER duplamente degeneradas foram obtidas para cada um dos isômeros. Por exemplo, no caso de **1**, estas estruturas são denominadas **1A** e **1A'** e possuem pesos de 16,47% e de 11,58% respectivamente (tabela 2.12). Para os confôrmeros **1-2b** também foram obtidas estruturas dipolares, e de baixo peso, que foram descartadas. De acordo com a tabela 2.12, **3A** e **3A'** possuem pesos muito próximos, por outro lado, **2a** apresenta ER com pesos muito diferentes, enquanto que as ER de **1** e **2b** possuem pesos relativamente parecidos. Estes resultados sugerem que os pesos das ER são afetados principalmente pela disposição relativa dos anéis aromáticos do que pela posição das pontes etilênicas. Apesar das diferenças nos pesos das estruturas de ressonância, a delocalização π dos sistemas considerados é muito alta, o que está de acordo com as ordens de ligação $b_{cc} \approx 1,479$, (tabela 2.14), o que está em excelente concordância com o valor ($1 \frac{1}{2}$), estimado através dos conceitos usuais de teoria de ressonância.^{56c} Portanto, o empilhamento, “stacking” dos anéis aromáticos afeta o peso das estruturas de ressonância mas não modifica a delocalização π dos [2.2]ciclofanos, conforme já observado através das análises NICS e HOMA.

Para se avaliar os efeitos da presença das pontes e do empilhamento dos anéis aromáticos sobre os pesos das ER (tabela 2.13) e sobre as ordens de ligação (tabela 2.14) foi realizada respectivamente a análise NRT do benzeno, *p*-xileno, *m*-xileno e respectivos dímeros. Comparando-se os pesos do benzeno e *p*-xileno (tabela 2.13), observa-se que não há perda na degenerescência, mas uma ligeira diminuição do peso das ER ocorre. Por outro lado, para o *m*-xileno observa-se uma perda de degenerescência e estruturas com pesos próximos. Isto mostra que a modificação na posição de substituição provoca efeitos diferenciados sobre o peso das ER. Comparando-se o dímero do benzeno (**4**) com o benzeno, observa-se que o empilhamento dos anéis provoca não apenas uma redução dos pesos das ER degeneradas, mas também uma maior diferenciação entre os mesmos. Para os dímeros de xileno, **5**, **6**, **7** e **8**,

observa-se que o empilhamento não apenas reduz o peso das ER, mas quebra a degenerescência. Um fato curioso, é que todas as ER dos dímeros de xilenos possuem pesos relativamente parecidos. Portanto, não apenas a posição relativa dos anéis aromáticos, mas também as posições de substituição afetam a degenerescência e o peso das ER dos dímeros dos xilenos. Desse modo, podemos inferir que os pesos observados para as ER dos [2.2]ciclofanos é resultante de ambos os fatores.

Tabela 2.12 Análise NRT para os isômeros **1-3a**, mostrando o peso de suas estruturas de ressonância, W_{α} (%) e as degenerescências, Deg.

Comp.	Estrutura α	Deg	W_{α} (%)	Comp.	Estrutura α	Deg	W_{α} (%)
1		2	16,47	2b		2	16,94
	1A				2B
	2	11,58			2	11,89
	1A'				2B'		
2a		2	20,99	3a		2	15,48
	2A				3A
	2	8,10			2	13,37
	2A'				3A'		

Tabela 2.13 Análise NRT para benzeno, xilenos e respectivos dímeros, mostrando o peso de suas estruturas de ressonância, W_{α} (%) e as degenerescências, Deg.

Comp.,	Estrutura α	Deg	W_{α} (%)	Comp.,	Estrutura α	Deg	W_{α} (%)	
Benzeno		2	41,01	m-xileno		1	41,65	
p-xileno		2	40,32			1	38,81	
4		2	23,93	5		1	29,89
	2	16,24			1	27,83

6		1	23,67	7		1	25,36
	1	22,69			1	22,84

8		1	22,31

		1	21,62					

As ordens de ligação naturais, que são resultantes da soma das ordens de ligação covalente e iônica, foram determinadas tanto para os isômeros dos [2.2]ciclofanos, quanto para o benzeno, xilenos e respectivos dímeros (tabela 2.14). Nota-se que as ordens de ligação C-C para os anéis não varia, mantendo-se em torno de 1,48 e que o caráter iônico é praticamente nulo. Com relação às ordens de ligação C-C das pontes etilênicas, observa-se que os valores são sempre de 1,02, indicando o caráter de ligação simples. Nesse caso, o caráter iônico também é aproximadamente nulo. Por outro lado, as ordens de ligação C-H, tanto para os anéis quanto para as pontes são sempre em torno de 0,98 e o caráter iônico também é baixo, cerca de 25%. Estes resultados mostram que a delocalização eletrônica nos [2.2]ciclofanos não é afetada pela posição das pontes ou pela disposição relativa dos anéis aromáticos.

Tabela 2.14 Ordens de ligação dos [2.2]ciclofanos e dímeros de benzeno e respectivos xilenos.

Comp.	Átomo x	Ordens de ligação NRT					
		anéis			pontes/CH ₃		
		b _{CX}	b _{CX} ^(cov)	b _{CX} ^(ion)	b _{CX}	b _{CX} ^(cov)	b _{CX} ^(ion)
benzeno	C	1,4836	1,4580	0,0256	-	-	-
	H	0,9851	0,7340	0,2511	-	-	-
m-xileno	C	1,4760	1,4335	0,0425	1,0162	0,9659	0,0503
	H	0,9842	0,7390	0,2452	0,9914	0,7382	0,2532
p-xileno	C	1,4763	1,4471	0,0292	1,0160	0,9659	0,0501
	H	0,9843	0,7391	0,2452	0,9896	0,7361	0,2535
1	C	1,4799	1,4485	0,0314	1,0027	0,9702	0,0325
	H	0,9826	0,7377	0,2449	0,9852	0,7303	0,2549
2a	C	1,4784	1,4462	0,0322	1,0024	0,9664	0,0360
	H	0,9837	0,7335	0,2502	0,9841	0,7276	0,2565
2b	C	1,4778	1,4415	0,0363	1,0016	0,9698	0,0318
	H	0,9835	0,7388	0,2447	0,9886	0,7273	0,2613
3a	C	1,4793	1,4468	0,0315	1,0024	0,9677	0,0347
	H	0,9830	0,7351	0,2479	0,9847	0,7299	0,2548
4	C	1,4973	1,4823	0,0150	-	-	-
	H	0,9850	0,7373	0,2477	-	-	-
5	C	1,4759	1,4471	0,0288	1,0109	0,9705	0,0404
	H	0,9839	0,7422	0,2417	0,9836	0,7410	0,2426
6	C	1,4741	1,4305	0,0436	1,0182	0,9688	0,0494
	H	0,9839	0,7365	0,2474	0,9665	0,7205	0,2460
7	C	1,4735	1,4228	0,0507	1,0182	0,9703	0,0479
	H	0,9838	0,7420	0,2418	0,9650	0,7260	0,2390
8	C	1,4685	1,4179	0,0506	1,0254	0,9705	0,0549
	H	0,9830	0,7388	0,2442	0,9726	0,7273	0,2453

2.8 Interações Atrativas entre NBOs

A análise dos Orbitais Naturais de Ligação, NBOs, foi aplicada às principais ER dos isômeros dos [2.2]ciclofanos, **1-3A'** (tabela 2.12), para se avaliar as principais interações estabilizadoras, que ocorrem entre os NBOs tipicamente ocupados e desocupados. Por razões didáticas, a numeração dos átomos de carbono, empregada na análise NBO é a mesma apresentada na tabela 2.12. Para as estruturas de ressonância **1A**, **2A**, **2B** e **3A**, as principais interações observadas são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, envolvendo orbitais pertencentes a um mesmo anel aromático. Estas interações possuem energias de estabilização de aproximadamente 20,0 kcal.mol⁻¹ (tabela 2.15). Algumas interações *through-bond* são observadas, envolvendo orbitais π dos anéis e σ^* das pontes ou orbitais σ das pontes e π^* dos anéis. Por exemplo, **1A** possui uma interação *through-bond* $\sigma \rightarrow \pi^*$, que promove uma estabilização de aproximadamente 3,4 kcal.mol⁻¹. Além disso, as estruturas **2A**, **2B** e **3A** apresentam diversas interações *through-bond*, cujas estabilizações variam de 3-4 kcal.mol⁻¹. As interações *through-space* (grafadas em negrito), que envolvem orbitais π e π^* pertencentes a anéis diferentes, não foram observadas para este grupo de ER.

Para as estruturas de ressonância **1A'**, **2A'**, **2B'** e **3A'**, o comportamento, com relação às interações estabilizadoras, é muito semelhante ao do primeiro conjunto de ER (**1A**, **2A**, **2B** e **3A**). As interações que conferem maior estabilização (cerca de 20,0 kcal.mol⁻¹) são as que envolvem orbitais π e π^* , pertencentes a um mesmo anel aromático. As magnitudes das interações *through-bond* também são similares. O número de interações *through-bond* é maior para o conjunto **1A-3A** que para **1A'-3A'**, indicando que este último conjunto é menos estabilizado por este tipo de interação. As interações *through-space* foram observadas apenas para as ER **1A'**, **2A'** e **2B'**, que apresentaram energias de estabilização de 0,61; 1,87 e 2,35 kcal.mol⁻¹, respectivamente. De acordo com os a análise de energia de estabilização de segunda ordem, para todas as ER, o número de interações *through-space* é sempre menor que o número de interações *through-bond*. Estes resultados indicam que os isômeros dos [2.2]ciclofanos são estabilizados principalmente por interações *through-bond* (figura 2.7). Além disso, os resultados mostram que a delocalização dos elétrons π confere as maiores estabilizações, para os sistemas considerados, de acordo com as interações $\pi \rightarrow \pi^*$ entre NBOs de um mesmo anel aromático.

Os diferentes valores de $\Delta E^{(2)}$ podem ser explicados em termos da diferença de energia entre os NBOs doadores e aceitadores, $\epsilon(j)-\epsilon(i)$ e do elemento da matriz de Fock ou (Kohn-Sham), $F(i,j)$, através da seguinte expressão: $\Delta E^{(2)} = q_i \frac{F(i,j)^2}{e_j - e_i}$, na qual q_i é a ocupação do orbital doador. De acordo com a tabela 2.16, as interações envolvendo orbitais π e π^* , apresentam valores constantes de $\epsilon(j)-\epsilon(i)$, (0,28 Hartree) e valores de $F(i,j)$ que variam de 0,01 a 0,07 Hartree, indicando que a estabilização é proporcional ao recobrimento entre os orbitais. Por outro lado, as interações $\sigma \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \sigma^*$ possuem valores de $\epsilon(j)-\epsilon(i)$ idênticos, mas os valores de $F(i,j)$ que variam bastante, e são responsáveis pelas alterações observadas nos valores de $\Delta E^{(2)}$. Também é interessante se notar que para a interação *through-space* $\pi_{C(2)-C(3)} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(2')}$, a magnitude de $\Delta E^{(2)}$ é diretamente relacionada com $F(i,j)$, enquanto que os valores de $\epsilon(j)-\epsilon(i)$ são constantes. Portanto, as diferenças nos valores de $\Delta E^{(2)}$ podem ser explicadas em termos das variações de $F(i,j)$, que é proporcional à integral de recobrimento, $S(i,j)$, de acordo com as teorias qualitativas de orbitais moleculares.⁸⁵

Com relação à hibridização dos orbitais naturais híbridos, NHOs, os quais compõem os NBOs, nenhuma mudança foi observada, ou seja, NHOs pertencentes aos carbonos de anel ou cabeça de ponte apresentam sempre hibridização sp^2 , enquanto que NHOs pertencentes aos carbonos das pontes etilênicas possuem hibridização sp^3 .

Tabela 2.15 Energia de estabilização de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, para as principais estruturas de ressonância dos isômeros dos [2.2]ciclofanos (kcal.mol^{-1}).

Interações	$\Delta E^{(2)}$							
	1A	1A'	2A	2A'	2B	2B'	3A	3A'
$\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(2)-C(3)}$	19,05	19,05	18,62	18,50	18,82	21,05	19,65	19,65
$\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(4)-C(5)}$	21,87	21,87	21,55	21,48	21,13	18,68	22,11	22,11
$\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \sigma^*_{C(7)-C(7')}$			3,11	3,13	3,34	3,35	3,89	3,89
$\pi_{C(1')-C(2')} \rightarrow \pi^*_{C(2)-C(3)}$		0,61		1,87		2,35		
$\pi_{C(1')-C(2')} \rightarrow \pi^*_{C(3)-C(4')}$		21,87		21,08		21,77		21,54
$\pi_{C(1')-C(2')} \rightarrow \pi^*_{C(5)-C(6')}$		19,06		19,95		19,06		17,86
$\pi_{C(1')-C(2')} \rightarrow \sigma^*_{C(7)-C(7')}$				3,53		3,90		
$\pi_{C(1')-C(6')} \rightarrow \pi^*_{C(2)-C(3')}$	19,03		18,64		18,84		19,46	
$\pi_{C(1')-C(6')} \rightarrow \sigma^*_{C(7)-C(7')}$					3,36		3,80	
$\pi_{C(2)-C(3)} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(2')}$		0,61		1,87		2,35		
$\pi_{C(2)-C(3)} \rightarrow \sigma^*_{C(8)-C(8')}$			3,52	3,53	3,90	3,89		
$\pi_{C(2)-C(3)} \rightarrow \pi^*_{C(4)-C(5)}$	19,08	19,08	19,98	19,95	19,09	19,06	18,85	18,85
$\pi_{C(2')-C(3')} \rightarrow \pi^*_{C(1)-C(6')}$	19,08		21,13		21,77		18,57	
$\pi_{C(2')-C(3')} \rightarrow \sigma^*_{C(8)-C(8')}$					2,64			
$\pi_{C(3')-C(4')} \rightarrow \pi^*_{C(1)-C(2')}$		21,58		18,51		21,06		21,54
$\pi_{C(3')-C(4')} \rightarrow \sigma^*_{C(8)-C(8')}$		3,12		3,13		3,34		2,91
$\pi_{C(4)-C(5)} \rightarrow \pi^*_{C(1)-C(6)}$	21,58	21,58	18,96	18,91	19,61	19,91	18,26	18,26
$\pi_{C(4)-C(5)} \rightarrow \sigma^*_{C(8)-C(8')}$							3,17	3,17
$\pi_{C(4')-C(5')} \rightarrow \pi^*_{C(1)-C(6')}$	21,87		18,97		18,82		22,36	
$\pi_{C(4')-C(5')} \rightarrow \sigma^*_{C(8)-C(8')}$							3,80	
$\pi_{C(5')-C(6')} \rightarrow \pi^*_{C(1)-C(2')}$		18,85		19,85		19,93		19,35
$\sigma_{C(7)-C(7')} \rightarrow \pi^*_{C(1)-C(6)}$	3,41	3,41	4,30	4,18	2,80	2,81	3,38	3,38
$\sigma_{C(8)-C(8')} \rightarrow \pi^*_{C(2)-C(3)}$			4,10	4,06		3,83		
$\sigma_{C(8)-C(8')} \rightarrow \pi^*_{C(3)-C(4')}$				4,19		2,80		4,58

Tabela 2.16 Energia de estabilização de segunda ordem $\Delta E^{(2)}$ em kcal.mol^{-1} ; diferenças de energia entre orbitais aceitadores e doadores ($\epsilon_j - \epsilon_i$) e elementos da matriz de Fock, $F(i,j)$, (Hartree).

Interações	ER	$\Delta E^{(2)}$	$\epsilon(i) - \epsilon(j)$	$F(i,j)$
$\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(4)-C(5)}$	2B'	18,68	0,28	0,065
	3A	22,11	0,28	0,070
$\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \sigma^*_{C(7)-C(7')}$	2A	3,11	0,59	0,042
	2B	3,34	0,58	0,044
	3A	3,89	0,58	0,046
$\pi_{C(2)-C(3)} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(2')}$	1A'	0,61	0,28	0,012
	2A'	1,87	0,28	0,021
	2B'	2,35	0,28	0,023
$\sigma_{C(7)-C(7')} \rightarrow \pi^*_{C(1)-C(6)}$	1A'	3,41	0,60	0,044
	2A	4,30	0,61	0,050
	2B	2,80	0,61	0,040

Figura 2.7 Interações *through-bond* e *through-space* entre NBOs.

2.9 Interações Repulsivas – NSA

A análise NSA foi aplicada a todas as estruturas de ressonância **1A-3A'**. As ER **1A**, **2A**, **2B**, e **3A** apresentaram algumas interações estéricas típicas (tabela 2.17). As principais interações que são observadas são as que ocorrem entre NLMOs de um mesmo anel aromático, como por exemplo, as interações $\pi_{\text{C}(1)\text{-C}(6)} \Leftrightarrow \pi_{\text{C}(2)\text{-C}(3)}$ e $\pi_{\text{C}(1)\text{-C}(6)} \Leftrightarrow \pi_{\text{C}(4)\text{-C}(5)}$, que são comuns a todas as ER. Além disso, um grande número de interações *through-bond*, envolvendo orbitais π dos anéis e σ das pontes é observado. A magnitude dessas interações varia de 5,7 a 10,4 kcal.mol⁻¹. Apesar dessa faixa de valores, os mais comuns são sempre em torno de 8,0 kcal.mol⁻¹, como por exemplo, no caso das interações $\pi_{\text{C}(1')\text{-C}(6')} \Leftrightarrow \sigma_{\text{C}(7)\text{-C}(7')}$ e $\sigma_{\text{C}(7)\text{-C}(7')} \Leftrightarrow \pi_{\text{C}(1')\text{-C}(6')}$.

Com relação às interações *through-space* envolvendo NLMOs, todas as ER apresentaram este tipo de interação, exceto as estruturas **3A** e **3A'**. Além disso, as estruturas **1A'**, **2A'** e **2B'** apresentaram comportamentos similares às ER **1A**, **2A**, e **2B**, (tabela 17). Portanto, não apenas interações repulsivas do tipo *through-bond*, mas também interações do tipo *through-space* podem ocorrer entre os NLMOs dos [2.2]ciclofanos, indicando que as interações estéricas que desestabilizam estes compostos ocorrem por ambos os mecanismos (figura 2.8).

Tabela 2.17 Análise NSA para as principais ER dos isômeros dos [2.2]ciclofanos (kcal.mol⁻¹).

NLMO(i) $\leftrightarrow$ NLMO(j)	dE							
	1A	1A'	2A	2A'	2B	2B'	3A	3A'
$\pi_{C(1)-C(2)} \leftrightarrow \pi_{C(1')-C(2')}$						2,88		
$\pi_{C(1)-C(6)} \leftrightarrow \pi_{C(2)-C(3)}$	9,10	9,10	9,39	9,48	9,02	9,79	9,44	9,48
$\pi_{C(1)-C(6)} \leftrightarrow \pi_{C(2')-C(3')}$			1,03					
$\pi_{C(1)-C(6)} \leftrightarrow \pi_{C(4)-C(5)}$	8,03	8,04	8,59	8,57	8,69	8,44	9,13	9,13
$\pi_{C(1)-C(6)} \leftrightarrow \sigma_{C(7)-C(7')}$	8,59	8,63	8,16	7,93	8,38	5,68		
$\pi_{C(1)-C(6)} \leftrightarrow \pi_{C(1')-C(6')}$	6,75							
$\pi_{C(1')-C(6')} \leftrightarrow \sigma_{C(7)-C(7')}$			8,17		8,75		10,39	
$\pi_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \pi_{C(1')-C(2')}$				7,94		9,43		
$\pi_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \pi_{C(2')-C(3')}$	7,44		8,90		11,71			
$\pi_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \pi_{C(3')-C(4')}$		5,15				2,88		
$\pi_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \sigma_{C(8)-C(8')}$			8,72	8,23	8,86	8,76		
$\pi_{C(3)-C(4)} \leftrightarrow \sigma_{C(8)-C(8')}$		7,60		8,23		7,90		10,36
$\pi_{C(4)-C(5)} \leftrightarrow \pi_{C(4')-C(5')}$	6,75							
$\pi_{C(4)-C(5)} \leftrightarrow \pi_{C(5')-C(6')}$		5,15						
$\pi_{C(4)-C(5)} \leftrightarrow \sigma_{C(8)-C(8')}$	8,59						7,00	6,75
$\sigma_{C(7)-C(7')} \leftrightarrow \pi_{C(1')-C(2')}$		8,63		8,24		7,55		
$\sigma_{C(7)-C(7')} \leftrightarrow \pi_{C(1)-C(6)}$							7,60	7,59
$\sigma_{C(7)-C(7')} \leftrightarrow \pi_{C(1')-C(6')}$	7,64		8,72		8,42			
$\sigma_{C(8)-C(8')} \leftrightarrow \pi_{C(2)-C(3)}$			8,74	8,23	8,11			
$\sigma_{C(8)-C(8')} \leftrightarrow \pi_{C(3)-C(4)}$						5,67

Figura 2.8 Algumas interações *through-space* e *through-bond* entre os NLMOs de 1 e 2a.

2.10 Orbitais Moleculares – OMs

Com o objetivo de investigar com maiores detalhes os mecanismos das interações transanulares, as formas dos OMs foram analisadas. De acordo com Salcedo,⁸⁶ a forma dos OMs, principalmente daqueles situados próximos dos orbitais de fronteira, pode indicar a presença de efeitos transanulares (figura 2.9)

Figura 2.9 Orbitais de fronteira dos [2.2]ciclofanos

Esta análise é muito útil para se elucidar quais os caminhos mais prováveis que os elétrons devem seguir quando uma interação transanular ocorre. Apenas os orbitais ocupados, a partir de HOMO-5 apresentaram uma densidade eletrônica que sugere a existência de interações transanulares pelo mecanismo *through-space*.

Os orbitais de fronteira de **1**, **2a**, e **2b** mostram forma e orientação adequada dos lobos dos OMs para uma interação *through-space*. Com relação ao isômero **3a**, nenhum MO apresentou lobos com a devida orientação, o que está em plena concordância com a análise NBO, que não apresentou nenhuma interação *through-space* para **3a**.

2.11 Propriedades Topológicas da Densidade Eletrônica – AIM

A teoria AIM⁵⁹ foi aplicada para se analisar a densidade eletrônica em todos os pontos críticos dos isômeros dos [2.2]ciclofanos considerados, **1-3a**. As densidades eletrônicas foram determinadas com o modelo MP2/6-31+G(d,p). As topologias obtidas estão em total concordância com a regra de Poincaré-Hopf. Com relação aos pontos críticos de anel, RCPs, apenas os não-equivalentes foram considerados nesta análise. Em termos de teoria AIM, uma interação transanular é identificada pela presença de um ponto crítico de ligação BCP, que conecte dois átomos que pertençam a anéis benzênicos diferentes, como por exemplo, C(1)···C(1'), C(2)···C(2'), C(3)···C(3'), dentre outros.⁸⁷ A numeração adotada para os átomos é a mesma apresentada na tabela 2.12.

De acordo com o gráfico molecular de **1** (figura 2.10), não existem BCPs entre carbonos de anéis diferentes, indicando que nesse caso, a presença de interação transanular não é observada através do método AIM. Contudo, os isômeros **2a** e **2b** apresentaram os BCPs ζ , que conectam átomos de carbono anéis diferentes, sugerindo a existência de interações transanulares. Estes resultados concordam com as análises dos NBO e dos OMs. Com relação ao isômero **3a**, existe um BCP entre os dois anéis fenílicos, mas este se conecta a dois outros BCPs. Isto significa que um mecanismo de conflito está ocorrendo. Esta estrutura de conflito é energeticamente e topologicamente instável, o que significa que uma mudança conformacional, por mínima que seja, irá modificar a distância entre as fenílas e, portanto este BCP desaparecerá.⁸⁸

De acordo com a tabela 2.18, a densidade eletrônica ρ_b concentra-se principalmente nos BCPs das ligações C-C dos anéis aromáticos que nos BCPs das ligações C-C das pontes etilênicas, indicando que a concentração de carga eletrônica ocorre preferencialmente nos anéis. Também é curioso se notar, que ρ_b é muito similar para BCPs equivalentes, o que mostra que de acordo com a teoria AIM, a densidade eletrônica dos anéis e das pontes não é afetada pelas mudanças conformacionais. Porém, a densidade eletrônica é reduzida nos RCPs, CCPs e ζ .

Figura 2.10 Gráficos moleculares de **1-3a**, nos quais os pontos críticos (CPs) são denotados por pontos e os átomos por esferas. Os pontos críticos de ligação (BCPs) são denotados por pontos vermelhos, os pontos críticos de anel (RCPs) por pontos amarelos e os pontos críticos de gaiola (CCPs) por pontos verdes.

O laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho_b$, mostra onde esta é localmente concentrada ($\nabla^2\rho_b < 0$) e onde esta é localmente diminuída ($\nabla^2\rho_b > 0$). Observa-se que os valores de $\nabla^2\rho_b$ são mais negativos para as ligações C-C dos anéis fenílicos que das pontes etilênicas. Além disso, os valores positivos de $\nabla^2\rho_b$ indicam que nos RCPs há sempre uma depleção de densidade eletrônica em comparação com os BCPs (figura 2.10, tabela 2.18). A elipticidade ϵ_b , que descreve o caráter π de uma ligação química, mostra que as ligações C-C dos anéis apresentam elevado caráter π , enquanto que as ligações químicas das pontes etilênicas apresentam uma distribuição de densidade eletrônica mais cilíndrica, mostrando que a delocalização eletrônica é restrita aos anéis aromáticos. Portanto, a análise AIM correlaciona-se muito bem com os resultados da análise NBO, no que se refere à presença de interações transanulares, pois ambas mostram que as interações *through-space* ocorrem principalmente nos isômeros **2a** e **2b**, conforme indicado pela presença do BCP ζ .⁸⁷

Tabela 2.18 Propriedades dos BCPs, RCPs e CCPs dos [2.2]ciclofanos (u.a.).

Pontos críticos	Propriedades	Compostos			
		1	2a	2b	3a
BCPs					
C(1)-C(2)	ρ_b	0,305	0,306	0,306	0,305
	$\nabla^2\rho_b$	-0,814	-0,817	-0,819	-0,816
	ε	0,205	0,208	0,204	0,205
C(1)-C(6)	ρ_b	0,306	0,305	0,306	0,306
	$\nabla^2\rho_b$	-0,819	-0,813	-0,816	-0,817
	ε	0,202	0,202	0,209	0,204
C(1)-C(7)	ρ_b	0,253	0,256	0,255	0,252
	$\nabla^2\rho_b$	-0,602	-0,614	-0,608	-0,599
	ε	0,031	0,038	0,034	0,030
C(2)-C(3)	ρ_b	0,307	0,307	0,308	0,307
	$\nabla^2\rho_b$	-0,820	-0,831	-0,830	-0,828
	ε	0,223	0,211	0,214	0,211
C(7)-C(7')	ρ_b	0,217	0,225	0,219	0,224
	$\nabla^2\rho_b$	-0,444	-0,471	-0,451	-0,471
	ε	0,012	0,008	0,011	0,009
RCPs					
1	ρ_b	0,021	0,021	0,021	0,021
	$\nabla^2\rho_b$	0,162	0,159	0,160	0,158
2	ρ_b	0,010	0,014		0,021
	$\nabla^2\rho_b$	0,028	0,064		0,163
3	ρ_b			0,015	0,012
	$\nabla^2\rho_b$			0,058	0,039
5	ρ_b			0,003	0,010
	$\nabla^2\rho_b$			0,009	0,034
CCP					
	ρ_b	0,005		0,003	0,009
	$\nabla^2\rho_b$	0,019		0,011	0,036

Com o intuito de caracterizar as interações transanulares de **2a** e **2b**, as propriedades de ambos os BCPs ζ foram analisadas e comparadas com as dos BCPs de ligações químicas C-C de anéis aromáticos, BCP_{anel} . Os resultados obtidos mostram que as interações transanulares de **2a** e **2b** exibem características de interações de camada fechada⁸⁹ (tabela 2.19), ou seja, em ζ , os valores de ρ_b são próximos de zero, os valores de $\nabla^2\rho_b$ são positivos e próximos de zero e a densidade de energia total, H_b , apresenta um valor positivo e muito próximo de zero. Todavia, os pontos críticos das ligações covalentes dos anéis aromáticos, BCP_{anel} , exibem maiores ρ_b e valores negativos de $\nabla^2\rho_b$ e H_b , indicando alto caráter covalente.⁹⁰ Comparando-se os valores das densidade de energias cinética G_b e potencial V_b em ζ e em BCP_{anel} , nota-se que ambos os valores são muito reduzidos em ζ . A elipticidade ε indica que as curvaturas da densidade eletrônica são muito pequenas em ζ quando comparadas com as dos BCP_{anel} . Empregando-se um procedimento análogo ao utilizado por

Matta e colaboradores no estudo de interações hidrogênio-hidrogênio em hidrocarbonetos polibenzênicos,⁹¹ uma interação transanular C-C estável deve apresentar uma grande distância entre BCP e RCP (r_b-r_r), uma grande diferença entre as densidades eletrônicas nesses CPs, $\rho_b-\rho_r$ e a diferença entre o caminho de ligação BPL em relação aos comprimentos de ligação BL deve ser pequena, indicando que o caminho de ligação, BP, não é curvado e ε apresenta apenas pequenos valores. Todos estes critérios indicam que o BCP não colapsa com o RCP com pequenas alterações na geometria. Também as energias de estabilização $\Delta E(C)$, que são obtidas pela diferença entre as energias atômicas dos átomos de carbono envolvidos nestas interações e a energia média dos átomos de carbono que não apresentam esta interação indicam que a mesma é estabilizadora. De acordo com os resultados reportados na tabela 2.19, o BPL não é curvado, apesar de os valores de $\rho_b-\rho_r$ serem pequenos, as diferenças r_b-r_r são grandes e a elipticidade ε é pequena, indicando que as interações são estáveis. As energias de estabilização avaliadas, $\Delta E(C)$, mostram que cada interação C-C confere uma estabilização de $30,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para as energias de **2a** e **2b**, ou seja três vezes maiores que as energias das interações H---H reportadas por Matta e colaboradores.⁹¹ Apesar de estas interações serem estabilizadoras segundo Matta, alguns autores contestam tal afirmação dizendo que a presença de um caminho de ligação com um ponto crítico não é uma condição suficiente para a presença de interações estabilizadoras.^{92,93} Além disso, Poater e colaboradores^{94,95} contestam a idéia da presença de interações estabilizadoras entre os hidrogênios em posição *orto* de compostos bifenílicos, principalmente devido às forças de repulsão de Pauli. Por outro lado, Bader⁹⁶ afirma que as considerações de Poater e colaboradores são infundadas. Bader afirma ainda que apenas as forças de Ehrenfest e de Feynman são necessárias para descrever as forças que atuam em uma molécula,⁹⁷ através do teorema virial, e que a idéia de repulsões de troca ou de Pauli não existem. Segundo Haaland e colaboradores,⁹⁸ a presença da energia de estabilização atômica, através da análise AIM, não implica necessariamente de uma interação ligante. Esta polêmica encontra-se em curso e está longe de ser resolvida.

Tabela 2.19 Dados dos pontos críticos (ζ e BCP_{anel}) em (u.a.), energias de estabilização das interações C-C (kcal.mol^{-1}) e r_b-r_r , BL, e BPL (a.u.) para os conformêros **2a** e **2b**.

Compostos	CPs	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ϵ	G_b	V_b	H_b	$\rho_b-\rho_r$	r_b-r_r	BL	BPL	E(C-C)
2a	ζ	0,023	0,067	0,043	0,016	-0,016	0,000	0,009	1,863	4,934	4,940	30,06
	BCP_{anel}	0,306	-0,817	0,208	0,106	-0,417	-0,310	0,285	2,294	2,655	2,655	
2b	ζ	0,020	0,061	0,080	0,014	-0,014	0,001	0,005	1,725	5,070	5,082	30,75
	BCP_{anel}	0,306	-0,819	0,204	0,107	-0,417	-0,312	0,285	2,294	2,651	2,651	

Além das propriedades topológicas dos CPs, um conjunto de propriedades atômicas, como: carga atômica, $q(\Omega)$, primeiro momento de dipolo da distribuição de carga atômica, $M(\Omega)$, volume atômico, $v(\Omega)$, e o negativo da energia atômica total, $E(\Omega)$, foram obtidos por meio de integração sobre as bacias atômicas dos átomos não relacionados por simetria. A figura 2.11 apresenta os gráficos das propriedades atômicas médias, para determinados grupos de átomos, como por exemplo: átomos de carbono e hidrogênio dos anéis **A** e **B** (figura 1.1) e átomos de carbono e hidrogênio das pontes etilênicas. De acordo com a figura 2.11 e com a tabela S3 – material suplementar, as cargas atômicas são mais negativas nos carbonos dos anéis que nos carbonos das pontes etilênicas. As cargas dos carbonos aumentam de **1** para **3a**, principalmente as cargas dos carbonos das pontes. Como consequência, as cargas atômicas dos átomos de hidrogênio, localizados tanto nas pontes quanto nos anéis, diminuem de **1** para **3a**. Também é interessante notar que as maiores variações são observadas de **1** para **2**. Estes resultados mostram que a distribuição de cargas atômicas, obtidas pela análise AIM, é afetada não apenas pelas mudanças conformacionais, mas também pela posição das pontes etilênicas. Quando as pontes estão localizadas na posição *para*, **1**, as cargas dos átomos de carbono e hidrogênio são ligeiramente negativas e positivas, respectivamente, mas quando as pontes localizam-se nas posições *meta* ou *meta-para*, um comportamento contrário é observado.

O primeiro momento de dipolo, $M(\Omega)$, surge da polarização da nuvem eletrônica em um dado átomo, ou seja, descreve o quanto a densidade eletrônica é distorcida em um dado átomo.⁹⁹ De acordo com a figura 2.11b, $M(\Omega)$ dos carbonos do anel **B** diminui de **1** para **2a**, e aumenta de **2a** para **3a**. Um comportamento diferente é observado para o anel **A**, o decréscimo de $M(\Omega)$ é observado de **2b** para **3a**. Portanto, carbonos de anéis que possuem pontes em posição *para* apresentam maiores valores de $M(\Omega)$ que carbonos de anéis com pontes em posição *meta*. Além disso, os valores de $M(\Omega)$ dos carbonos das pontes são reduzidos, em comparação com os momentos dos carbonos dos anéis, o que indica uma pequena distorção da esfericidade da densidade eletrônica dos átomos dos anéis, o que é justificável pela presença de orbitais p_π . Os primeiros momentos dos átomos de hidrogênio

são similares, indicando, que a distorção das cargas não é afetada pela posição das pontes etilênicas.

Os volumes atômicos, $v(\Omega)$ são descritos como uma medida da região do espaço confinada pela intersecção de suas superfícies interatômicas e de um envelope da densidade de carga, (neste caso 0,001 a.u.).¹⁰⁰ Os [2.2]ciclofanos considerados apresentaram valores elevados de $v(\Omega)$ para os carbonos dos anéis, o que é atribuído ao fato de a densidade eletrônica ser mais difusa nesta região, o que reflete as diferenças de hibridização, em comparação com átomos de carbono e hidrogênio das pontes. Além disso, $v(\Omega)$, para os carbonos das pontes, decresce de **1** para **2a** e mantém-se constante de **2a** a **3a**, conforme já observado para as cargas atômicas. Com relação aos átomos de hidrogênio dos anéis, todos os compostos apresentaram volumes atômicos similares, exceto dos hidrogênios de **3a**.

As energias atômicas $E(\Omega)$ praticamente não variam, todos os carbonos apresentam - $E(\Omega)$ de 38,0 u.a. e os hidrogênios possuem - $E(\Omega)$ sempre em torno de 0,60 u.a.. Desse modo, podemos concluir que as propriedades atômicas $q(\Omega)$, $M(\Omega)$, e $v(\Omega)$ são afetadas pelas diferentes conformações e pela modificação nas posições das pontes, enquanto que $E(\Omega)$ mantém-se sempre constante.

Figura 2.11 Propriedades atômicas médias, obtidas por integração sobre as bacias atômicas de 1-3a.

2.12 Conclusões

As otimizações de geometria forneceram uma estrutura D_2 para **1**, dois confôrmers (**2a** e **2b**) para o [2.2]metaciclofano e um único confômero, **3a**, para o [2.2]metaparaciclofano. As melhores geometrias foram obtidas empregando-se os modelos MP2/6-31+G(d,p), B3PW91/6-31+G(d,p) e B3LYP/6-31+G(d,p).

As reações isodésmicas, utilizadas na clivagem das pontes etilênicas, e as energias relativas apresentaram a mesma ordem de estabilidade, indicando que os dois fatores principais na determinação da estabilidade são: a repulsão das nuvens eletrônicas dos anéis aromáticos e a tensão imposta pelas pontes etilênicas. O tratamento particionado das energias de tensão, aplicado aos [2.2]ciclofanos, sugere que quando a conformação *anti* do butano é considerada para se determinar SE(br), as pontes podem suportar mais tensão que os anéis, mas quando a conformação *eclipsada* do butano é considerada, são os anéis que absorvem mais tensão.

A aromaticidade, descrita por NICS, mostra que há um acoplamento entre os campos magnéticos totais, originados das correntes de densidade eletrônica de ambos os anéis, quando estes são empilhados, o que modifica as tendências locais de aromaticidade, quando comparadas com outros critérios de aromaticidade. Além disso, NICS_{zz} indicou que o aumento da blindagem magnética ocorre preferencialmente dentro das cavidades de **1** e **3a**. Os decréscimos de HOMA seguiram a mesma tendência que a estabilidade relativa, indicando que as deformações dos anéis fora do plano contribuem para a estabilidade dos [2.2]ciclofanos.

A análise das cargas atômicas nos permite concluir que existe delocalização de cargas entre os anéis e as pontes. As cargas NPA indicaram concentração eletrônica sobre as pontes etilênicas, enquanto que as cargas GAPT mostram que a densidade está mais concentrada nos anéis aromáticos. Os deslocamentos químicos computados estão em excelente concordância com os valores experimentais. Os resultados obtidos sugerem que a anisotropia diamagnética é mais intensa em **1** que nos outros isômeros. Portanto, atuam como uma importante ferramenta para a análise dos efeitos dos substituintes sobre a estrutura eletrônica dos [2.2]ciclofanos.

De acordo com a análise NRT, a disposição relativa dos anéis aromáticos pode afetar as contribuições das estruturas de ressonância ER. A análise NBO não apenas mostrou que todos os isômeros possuem interações *through-bond*, mas também evidenciou que apenas **2a** e **2b** apresentam interações *through-space*, e que a ER **1A'** exibe apenas uma interação

through-space muito pequena. Contudo, os resultados NSA mostraram que as interações desestabilizadoras podem ocorrer através de ambos os mecanismos *through-bond* e *through-space*. Portanto, os [2.2]ciclofanos são estabilizados principalmente por interações *through-bond*. Apenas os OMs de **1**, **2a** e **2b** apresentaram formas que sugerem a presença de interações *through-space*.

Em boa concordância com as análises NBO e OM, a teoria AIM mostrou que as interações *through-space* de **2a** e **2b** exibem características de interações de camada fechada. Além disso, as propriedades dos BCPs que conectam os carbonos pertencentes a diferentes anéis mostram que as interações transanulares são estáveis e que elas contribuem com aproximadamente $30,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para as energias de **2a** e **2b**. As propriedades atômicas, computadas sobre as bacias atômicas, mostraram, que a posição das pontes e disposição relativa dos anéis aromáticos, podem afetar as cargas atômicas, os primeiros momentos e os volumes atômicos. Conseqüentemente, de acordo com as análises realizadas, todos os isômeros dos [2.2]ciclofanos são estabilizados por interações *through-bond*, mas apenas os confôrmeros do [2.2]metaciclofano (**2a** e **2b**) apresentam estabilizações *through-space* significantes.

O material contido nas seções 2.1 – 2.6 já se encontra publicados no *Journal of Organic Chemistry*.³⁶ Além disso, devemos salientar que os resultados das seções subsequentes do capítulo 2 já foram submetidos para publicação no *Journal Physical Chemistry A*.

3 | [2.2]Ciclofanos Fluorados.

3.1 Geometrias

A escolha do substituinte flúor justifica-se pelo fato de que o mesmo é um elemento bastante eletronegativo e dessa maneira, pode ocasionar uma redução da densidade eletrônica no anel substituído e uma conseqüente transferência de carga do anel não-substituído para o substituído, fornecendo, desse modo, um sistema extremamente adequado para o estudo das interações *through-space* e *through-bond*. Além disso, este sistema permite avaliar a importância dos efeitos de interação eletrônica do flúor, ou seja, qual efeito é predominante, o efeito elétron-receptor σ ou elétron-doador π . Estudos que utilizam espectroscopia UV sugerem a presença de interações transanulares atrativas do tipo doador-aceitador entre os anéis fluorado e não-fluorado do [2.2]paraciclofano ocorrem com prováveis estabilizações eletrostáticas, por forças de dispersão ou por transferência de carga.¹⁰¹ Além do mais, a química do tetrafluoro-[2.2]paraciclofano (**9**) (figura 3.1), apresenta características não usuais. Relatos na literatura mostram que a inserção de átomos de flúor em um dos anéis de **1** ocasiona um decréscimo na reatividade do anel não-substituído acilação de Friedel-Crafts, indicando a presença de interação transanular, que retira elétrons do anel não-substituído.¹⁰² Outros testes, que evidenciam os rearranjos de **1** sob determinadas condições (AlCl_3 / HCl), mostraram-se inertes no caso de **9**. Tentativas de acilação e bromação de **9** também falharam. Testes que investigavam a troca de hidrogênio por deutério (DCl / AlCl_3) em **9**, mostraram que apenas eventualmente todos os hidrogênios eram trocados por deutério.¹⁰³ Dessa maneira, os derivados fluorados dos [2.2]ciclofanos (figura 3.1) formam um conjunto de compostos, bastante adequado, para a investigação dos mecanismos de ocorrência das interações transanulares, (*through-bond* ou *through-space*), uma vez que estas interações são de certa maneira intensificadas pela presença dos átomos de flúor.

As geometrias foram otimizadas e as frequências vibracionais calculadas através do modelo B3PW91/6-31+G(d,p). A escolha deste modelo é justificada em função dos resultados obtidos previamente para os isômeros dos [2.2]ciclofanos não-substituídos.

Figura 3.1 Estruturas dos F₄[2.2]ciclofanos

Primeiramente foram determinados os parâmetros geométricos para o F₄[2.2]paraciclofano, (**9**). Através da tabela 3.1, observa-se que os comprimentos de ligação C-C do anel fluorado diminuem, se comparados aos comprimentos de ligação do anel não-substituído, o que indica um pequeno aumento do caráter p das ligações C-C dos anéis substituídos. Por exemplo, o comprimento médio das ligações C-C nos anéis de **1** é de 1,46 Å, enquanto que no anel substituído de **9** é de 1,40 Å. Além disso, os valores das distâncias interanelares sofreram apenas pequenas variações entre esses compostos. Assim, C(2)C(9) e C(1)C(14) são semelhantes para ambos os compostos. Também os comprimentos de ligação C-C das pontes etilênicas não foram afetadas, em ambos os casos de **1** e **9** os valores são de 1,6 Å. Quanto aos ângulos de ligação, observam-se apenas ligeiras variações de um anel para outro, por exemplo: C(2)C(3)C(4) = 121,0° e C(9)C(10)C(11) = 121,8°. Uma observação interessante é quanto aos ângulos diedros das pontes metilênicas, que se alteraram em relação aos valores obtidos para o [2.2]paraciclofano. Para **1** foi obtido um diedro de 8,7° e para **9** um diedro de 6,4°. Esta diminuição do ângulo diedro sugere uma menor repulsão entre as porções aromáticas, caracterizando desse modo um possível efeito elétron-sacador do átomo de flúor.

Tabela 3.1 Parâmetros geométricos de **9**.

Distâncias (Å)		Ângulos de ligação (°)		Ângulos diedros (°)	
C(1)C(2)	1,401	C(1)C(2)C(3)	117,0	C(1)C(2)C(3)C(4)	-14,0
C(1)C(14)	3,068	C(1)C(2)C(7)	121,6	C(2)C(3)C(4)C(5)	0,4
C(2)C(3)	1,403	C(2)C(3)C(4)	121,0	C(2)C(3)C(4)H(26)	-172,0
C(2)C(7)	1,512	C(2)C(7)C(8)	112,4	C(2)C(7)C(8)C(9)	6,4
C(2)C(9)	2,779	C(2)C(7)H(31)	109,0	C(2)C(7)C(8)H(29)	128,6
C(3)C(4)	1,395	C(2)C(7)H(32)	112,2	C(5)C(4)C(3)H(25)	171,3
C(3)C(10)	3,039	C(3)C(2)C(7)	120,1	C(9)C(10)C(11)F(18)	170,6
C(7)C(8)	1,588	C(3)C(4)C(5)	120,5	C(9)C(10)C(11)C(12)	0,2
C(8)C(9)	1,513	C(7)C(8)C(9)	111,9	C(12)C(11)C(10)F(17)	-169,9
C(9)C(10)	1,391	C(8)C(9)C(10)	121,5	C(14)C(9)C(10)C(11)	11,0
C(10)C(11)	1,392	C(8)C(9)C(14)	120,7	C(5)C(16)C(15)C(12)	6,4
C(11)C(12)	1,394	C(9)C(8)H(29)	111,6	H(25)C(3)C(4)H(26)	-0,3
C(10)F(17)	1,348	C(9)C(8)H(30)	108,3	H(26)C(4)C(5)C(6)	174,2
C(1)H(28)	1,088	C(9)C(10)C(11)	121,8	H(32)C(7)C(8)H(29)	-100,7
C(7)H(31)	1,094	C(11)C(12)C(13)	115,5	F(17)C(10)C(11)F(18)	0,6
C(7)H(32)	1,096	H(25)C(3)C(4)	119,0	F(18)C(11)C(12)C(13)	178,5
C(8)H(29)	1,094	F(17)C(10)C(9)	119,2	-	-
C(8)H(30)	1,092	F(17)C(10)C(11)	118,3	-	-
-	-	F(20)C(14)C(9)	119,8	-	-

A tabela 3.2 apresenta os parâmetros geométricos para o isômero substituído **10a**. De acordo com os valores reportados, não foram observadas grandes variações nos comprimentos de ligação C-C do anel substituído, o comprimento médio das ligações C-C para este anel é de 1,4 Å, valor idêntico ao obtido para o isômero sem substituição **2a**. Quanto às distâncias interanelares, estas também não são afetadas, por exemplo, a distância interanelar para **10a** é de 2,6 Å, valor idêntico ao de **2a**. Quanto às distâncias C-C das pontes etilênicas de **10a**, também não se observaram variações, ambos, **2a** e **10a** com distâncias em torno de 1,6 Å. Em relação aos ângulos diedros dos anéis, não se observaram variações significativas, todos os valores são em torno de 120°. Quanto aos diedros das pontes etilênicas, estes apresentaram um ligeiro aumento, para **10a** o diedro é de 59,5° e para **2a** este valor é de 57,2°, no entanto, este valor não pode ser considerado diretamente como uma medida da repulsão interanelar, uma vez que os anéis estão em orientação antiperiplanar, o que minimiza esta repulsão. Dessa maneira, temos que a geometria de **10a** é menos afetada pela substituição que a geometria de **9**.

Tabela 3.2 Parâmetros geométricos de **10a**.

Distâncias (Å)		Ângulos de ligação (°)		Ângulos diedros (°)	
C(1)C(2)	1,405	C(1)C(2)C(3)	118,3	C(1)C(2)C(3)C(4)	-1,6
C(1)C(14)	2,611	C(1)C(6)C(16)	119,1	C(2)C(1)C(6)C(5)	-8,8
C(1)F(20)	1,087	C(2)C(3)C(4)	120,4	C(2)C(3)C(4)C(5)	-5,3
C(2)C(3)	1,403	C(2)C(1)F(20)	118,9	C(2)C(7)C(8)C(9)	59,5
C(2)C(7)	1,505	C(2)C(3)F(19)	119,6	C(2)C(7)C(8)H(25)	61,8
C(4)F(18)	1,084	C(3)C(4)C(5)	120,0	C(6)C(16)C(15)C(13)	59,5
C(5)F(17)	1,086	C(5)C(6)C(16)	121,0	C(7)C(2)C(1)F(20)	15,2
C(7)C(8)	1,567	C(6)C(1)C(2)	121,6	C(7)C(2)C(3)F(19)	-15,3
C(7)H(24)	1,094	C(9)C(10)H(29)	119,6	C(8)C(9)C(10)H(29)	-15,2
C(11)C(12)	1,400	C(9)C(14)H(30)	118,9	C(10)C(9)C(14)C(13)	9,0
C(11)H(28)	1,084	C(10)C(9)C(14)	118,3	C(10)C(11)C(12)C(13)	5,3
C(12)C(13)	1,403	C(11)C(12)C(13)	120,4	C(11)C(10)C(9)C(14)	-1,8
C(13)C(14)	1,405	C(12)C(13)C(15)	121,0	F(17)C(5)C(4)F(18)	2,5

A tabela 3.3 apresenta os parâmetros geométricos do isômero **10b**. De acordo com os valores reportados, não foram observadas variações para os comprimentos de ligação C-C dos anéis aromáticos, ambos **2b** e **10b** apresentaram valores de 1,4 Å. Analogamente, os valores das distâncias interanelares não se alteram, mantêm-se sempre em torno de 2,7 Å. Em relação aos ângulos de ligação, estes também não se alteram. Quanto aos diedros das pontes etilênicas, observa-se uma redução do diedro de **10b** (20,0°), quando comparado com o diedro de **2b** (30,7°), o que sugere uma diminuição na repulsão eletrônica interanelar. No caso de **10b** e **2b** é possível correlacionar a repulsão eletrônica interanelar com os diedros das pontes, pois os anéis aromáticos se encontram em posição *sin*-periplanar (aproximadamente superpostos), desse modo, quaisquer variações da densidade eletrônica dos anéis, em função da substituição, que afetem a repulsão eletrônica interanelar podem ser observadas indiretamente pelas alterações dos diedros das pontes etilênicas.

Tabela 3.3 Parâmetros geométricos de **10b**.

Distâncias (Å)		Ângulos de ligação (°)		Ângulos diedros (°)	
C(1)C(2)	1,399	C(1)C(2)C(3)	117,9	C(1)C(2)C(3)C(4)	3,7
C(1)C(14)	2,711	C(1)C(2)C(7)	118,0	C(2)C(3)C(4)C(5)	5,8
C(1)H(20)	1,086	C(2)C(1)C(6)	122,1	C(2)C(7)C(8)C(9)	19,5
C(2)C(3)	1,400	C(2)C(1)H(20)	118,5	C(2)C(7)C(8)H(25)	142,8
C(2)C(9)	2,836	C(2)C(3)H(19)	120,1	C(2)C(7)C(8)H(26)	-101,2
C(2)C(7)	1,510	C(2)C(3)C(4)	120,0	C(3)C(2)C(7)C(8)	81,26
C(3)C(4)	1,396	C(2)C(7)C(8)	113,5	C(3)C(4)C(5)C(6)	-6,3
C(4)C(11)	4,189	C(2)C(7)H(24)	111,3	C(7)C(8)C(9)C(10)	-105,6
C(4)H(18)	1,087	C(3)C(4)C(5)	120,4	C(7)C(8)C(9)C(14)	59,2
C(5)H(17)	1,088	C(7)C(8)C(9)	113,6	C(8)C(9)C(10)F(29)	-15,2
C(7)C(8)	1,590	C(8)C(9)C(10)	122,2	C(9)C(10)C(11)C(12)	-5,7
C(7)H(23)	1,094	C(9)C(10)C(11)	122,2	C(9)C(10)C(11)F(28)	179,2
C(8)C(9)	1,510	C(9)C(10)F(29)	120,1	C(10)C(11)C(12)C(13)	5,5
C(8)H(25)	1,094	C(9)C(14)C(13)	125,3	C(12)C(13)C(14)C(9)	-13,8
C(9)C(10)	1,394	C(9)C(1)F(30)	116,4	H(17)C(5)C(4)H(18)	-3,5
C(9)C(14)	1,395	C(9)C(8)H(25)	110,7	H(17)C(5)C(6)C(1)	179,5
C(10)C(11)	1,392	C(9)C(8)H(26)	108,0	H(23)C(7)C(8)H(25)	21,5
C(10)F(29)	1,344	C(10)C(11)C(12)	118,9	H(23)C(7)C(8)H(26)	137,6
C(11)F(28)	1,339	C(10)C(11)F(28)	120,4	F(27)C(12)C(11)F(28)	3,8
C(14)F(30)	1,358				

De acordo com os resultados reportados na tabela 3.4, não foram observadas variações para os comprimentos das ligações C-C dos anéis aromáticos de **11a** em comparação com os de **3a** os valores médios são de 1,45 e 1,46 Å respectivamente. Quanto às distâncias de ligação das pontes etilênicas, não se observam grandes variações, em ambos os casos, a menor distância é de 2,84 Å. Os ângulos de ligação de **11a** também não apresentam grandes modificações em relação aos ângulos de ligação de **3a**, o valor médio observado é de 120° para ambos isômeros. Quanto aos diedros das pontes, **11a** e **3a** apresentaram valores próximos: 37,6° e 37,7° respectivamente. Isso mostra também que a geometria de **11a** não é afetada de maneira considerável pela substituição.

Tabela 3.4 Parâmetros geométricos de **11a**.

Distâncias (Å)		Ângulos de ligação (°)		Ângulos diedros (°)	
C(1)C(2)	1,402	C(1)C(2)C(3)	117,8	C(1)C(2)C(3)C(4)	-2,8
C(1)H(22)	1,087	C(1)C(2)C(7)	119,6	C(1)C(2)C(7)C(8)	36,21
C(2)C(3)	1,399	C(2)C(3)C(4)	120,4	C(2)C(3)C(4)C(5)	-4,4
C(2)C(7)	1,517	C(2)C(7)C(8)	113,2	C(2)C(3)C(4)H(24)	179,2
C(3)C(4)	1,396	C(2)C(7)H(27)	109,3	C(2)C(7)C(8)C(9)	-38,6
C(3)H(21)	1,088	C(3)C(4)C(5)	120,5	C(2)C(7)C(8)H(25)	80,9
C(4)H(24)	1,087	C(3)C(4)H(24)	119,7	C(2)C(7)C(8)H(26)	-161,1
C(7)C(8)	1,577	C(7)C(8)C(9)	108,9	C(7)C(8)C(9)C(10)	90,8
C(7)H(27)	1,095	C(7)C(8)H(26)	109,0	C(7)C(8)C(9)C(14)	-67,2
C(8)C(9)	1,509	C(8)C(9)C(10)	120,1	C(8)C(9)C(10)F(20)	24,8
C(8)H(26)	1,093	C(8)C(9)C(14)	121,0	C(8)C(9)C(14)F(17)	-22,2
C(9)C(10)	1,395	C(9)C(10)C(11)	121,6	C(9)C(10)C(11)C(12)	0,0
C(10)C(11)	1,390	C(9)C(10)F(20)	119,7	C(10)C(11)C(12)C(13)	-13,1
C(10)F(20)	1,345	C(10)C(9)C(14)	115,5	H(21)C(3)C(4)H(24)	-2,6
C(11)F(19)	1,345	C(10)C(11)C(12)	121,6	F(19)C(11)C(10)F(20)	0,0
C(14)F(17)	1,348	C(10)C(11)F(19)	118,2	F(17)C(14)C(13)F(18)	0,0

A tabela 3.5 apresenta os parâmetros geométricos do isômero **11b**. Da mesma maneira que os isômeros **10a**, **10b** e **11a**, o isômero **11b** também não apresentou variações em dos parâmetros geométricos em relação ao isômero não-substituído **3a**. Apesar de pequenas, o único isômero substituído que apresentou algumas variações foi **9**. Este fato pode ser explicado em função da grande aproximação entre os anéis aromáticos e, dessa maneira, a geometria do sistema é mais afetada pelas mudanças de estrutura eletrônica provocadas pela substituição.

Tabela 3.5. Parâmetros geométricos de **11b**.

Distâncias, (Å)		Ângulos de ligação (°)		Ângulos diedros (°)	
C(1)C(2)	1,402	C(1)C(2)C(3)	115,1	C(1)C(2)C(3)C(4)	2,80
C(1)F(22)	1,348	C(1)C(2)C(7)	121,8	C(1)C(2)C(7)C(8)	87,2
C(2)C(3)	1,400	C(2)C(3)C(4)	122,3	C(2)C(3)C(4)C(5)	4,41
C(2)C(7)	1,517	C(2)C(7)C(8)	112,2	C(2)C(3)C(4)F(24)	178,8
C(3)C(4)	1,396	C(2)C(7)H(27)	108,4	C(2)C(7)C(8)C(9)	37,4
C(3)F(21)	1,348	C(3)C(4)C(5)	118,9	C(2)C(7)C(8)H(25)	83,2
C(4)F(24)	1,348	C(3)C(4)F(24)	120,5	C(2)C(7)C(8)H(26)	160,3
C(7)C(8)	1,577	C(7)C(8)C(9)	109,4	C(7)C(8)C(9)C(10)	90,5
C(7)H(27)	1,095	C(7)C(8)H(26)	107,9	C(7)C(8)C(9)C(14)	71,7
C(8)C(9)	1,509	C(8)C(9)C(10)	119,5	C(8)C(9)C(10)H(20)	22,6
C(8)H(26)	1,094	C(8)C(9)C(14)	120,8	C(8)C(9)C(14)H(17)	23,2
C(9)C(10)	1,396	C(9)C(10)C(11)	120,4	C(9)C(10)C(11)C(12)	1,0
C(10)C(11)	1,390	C(9)C(10)H(20)	119,7	C(10)C(11)C(12)C(13)	15,6
C(10)H(20)	1,080	C(10)C(9)C(14)	117,4	F(21)C(3)C(4)F(24)	2,7
C(11)H(19)	1,080	C(10)C(11)C(12)	120,4	H(19)C(11)C(10)H(20)	1,0
C(14)H(17)	1,080	C(10)C(11)H(19)	119,3	H(17)C(14)C(13)H(18)	1,0

3.2 Energias

As energias reportadas na tabela 3.6 foram obtidas com o modelo B3PW91/6-31+G(d,p). De acordo com os resultados, os isômeros fluorados, **9-11b**, apresentam ordem de estabilidade semelhante à dos isômeros não-substituídos **1-3a**. Em ambos os casos, o isômero mais estável é o que possui os anéis aromáticos dispostos antiperiplanarmente, (**10a** e **2a**). Contudo, o menos estável sempre possui os anéis com pontes etilênicas conectadas na posição *para*, o que confere maior tensão, independente da substituição. Nesse caso, tanto **9** quanto **1** são os mais tencionados e conseqüentemente apresentam menor estabilidade. Esta tensão, é resultante da repulsão eletrônica interanelar. No entanto, quanto à ordem de estabilidade de **10b**, **11a** e **11b** notam-se algumas diferenças quando esta mesma ordem é comparada com a dos isômeros não-substituídos **2b** e **3a**.

Conforme já relatado, **3a** e **2b** apresentam energias relativas próximas, sendo **3a** um pouco mais estável que **2b**. Por outro lado, nota-se que **10b** é mais estável que **11b**. Além disso, **11a** é mais estável que **10b** e **11b**. Isso mostra que a substituição afeta, de certa maneira, a ordem de estabilidade. No primeiro caso, com os isômeros não-substituídos, observa-se que o isômero que possui os anéis ligados em *meta* e disposição *sin*-periplanar **2b** é menos estável do que o isômero que possui anéis ligados em posições *meta-para* **3a**. No entanto, após a substituição com flúor, o isômero que possui as pontes conectadas em posição *meta-para* e substituição por flúor no anel com pontes em *meta*, **11b**, é menos estável que **10b**. Esse fato evidencia que a substituição, independente do isômero afeta a estrutura eletrônica da molécula, podendo inverter a ordem de estabilidade observada para um conjunto de isômeros.

Tabela 3.6 Energias eletrônicas (E), correção do ponto zero (ZPE), energia total (E+ZPE) Hartree; e energias relativas, ΔE (kcal.mol⁻¹), dos [2.2]ciclofanos **1-3a** e **9-11b**.

Isômeros	E(hartree)	ZPE(hartree)	E + ZPE(hartree)	ΔE (hartree)	ΔE (kcal.mol ⁻¹)
9	-1015,9110588	0,242467	-1015,668592	0,0244032	15,31
10a	-1015,9361110	0,243116	-1015,692995	0,0000000	0,00
10b	-1015,9231776	0,244255	-1015,678923	0,0140724	8,83
11a	-1015,9228701	0,243033	-1015,679837	0,0131579	8,26
11b	-1015,9208906	0,242839	-1015,678052	0,0149434	9,38
1	-619,1073766	0,274267	-618,833109	0,0328030	20,58
2a	-619,1417279	0,275815	-618,865912	0,0000000	0,00
2b	-619,123083	0,275012	-618,848071	0,0178410	11,20
3a	-619,1255004	0,275023	-618,850477	0,0154350	9,68

3.3 Reações Isodésmicas

Os efeitos da substituição por flúor sobre as energias de clivagem das pontes etilênicas, foram determinadas através de reações isodésmicas. A tabela 3.7 apresenta as energias de tensão, SE(IR), obtidas através de reações isodésmicas e as diferenças de energia, ΔE , entre os isômeros, corrigidas pela energia do ponto zero e calculadas com o modelo B3PW91/6-31+G(d,p). Os resultados mostram que a tensão das pontes etilênicas apresentou similaridade quanto à ordem observada para os ciclofanos não-substituídos, sendo **9** o mais tencionado, **10a** o de menor tensão e **10b**, **11a** e **11b** com tensões intermediárias. As semelhanças nos comportamentos de SE(IR) e de ΔE são ilustradas através da figura 3.2. Comparando-se **9** e **1**, observa-se que a presença dos átomos de flúor diminuíram não apenas os valores de SE(IR), mas também ΔE . Nos demais isômeros substituídos, os valores de ΔE sofrem maiores diminuições que SE(IR), quando comparados aos dos isômeros não-substituídos.

Tabela 3.7 Reações isodésmicas dos F₄[2.2]ciclofanos

Reações Isodésmicas				SE(IR) (kcal/mol)	ΔE(kcal/mol)
(9) + 4 CH ₄	→			-26,40	15,31
(10a) + 4 CH ₄	→			-10,83	0,00
(10b) + 4 CH ₄	→			-19,66	8,83
(11a) + 4 CH ₄	→			-19,42	8,26
(11b) + 4 CH ₄	→			-20,14	9,38

Figura 3.2 $-SE(IR)$ dos isômeros dos [2.2]ciclofanos (1-3a) e dos F_4 [2.2]ciclofanos (9-11b)

Os resultados obtidos através das reações isodésmicas apresentam a mesma inversão de ordem, já observada para as energias relativas de **10b**, **11a** e **11b**, sendo **10b** ligeiramente mais estável que **11b**, conforme observado (tabela 3.7). De um modo geral, as reações isodésmicas mostram que a presença de átomos de flúor afeta de maneira considerável as energias de clivagem das pontes etilênicas dos compostos (**9-11b**) e causam uma diminuição nos valores absolutos das energias relativas desses isômeros, apesar da ordem de estabilidade entre eles ser análoga à dos isômeros não substituídos (**1-3a**).

Para se analisar as tensões suportadas pelas pontes e pelos anéis optou-se por uma análise particionada das reações isodésmicas dos isômeros substituídos, assim como foi realizado para os isômeros não-substituídos (seção 2.3). Um tratamento análogo foi empregado nos cálculos de $SE(br)$. Foram consideradas as conformações *anti* (*a*) e *eclipsada* (*e*) do butano.

Analisando-se inicialmente os valores de $SE(bb)$ observa-se uma pequena redução para **9** em relação aos valores de **1** (tabelas 3.8 e 2.8). Já os demais isômeros, **10a** – **11b** todos apresentaram aumentos nos valores de $SE(bb)$. Este resultado é bastante interessante, pois apesar de os parâmetros geométricos não indicarem grandes mudanças na geometria em função da substituição, os valores de $SE(bb)$ mostram que os anéis aromáticos estão mais tensionados por conta da substituição.

Quanto aos valores de SE(br), estes são bastante intensos quando se considera a conformação (*a*) do butano e, fornecem valores de SE(br-a) muito próximos aos dos isômeros não-substituídos. No entanto, considerando-se SE(br-e), observa-se que os valores são bem pequenos se comparados aos de SE(br-a). Além disso, os valores de SE(br-e) para os isômeros substituídos e para os não-substituído apresentam grande similaridade, indicando uma diminuição para **9** em relação a **1** e aumento para os demais. Quanto aos termos de repulsão entre anéis e pontes (SE-rep), tem-se que **9** apresenta menor valor de SE(rep-a) e **11b** apresenta o maior valor. Com relação aos valores de SE(rep-e), o mesmo se observa, ou seja, a repulsão ponte-anel é mais intensa para **11b**. No entanto, em relação os isômeros não-substituídos, o oposto se observa, **1** é o isômero que apresenta maiores valores de SE(rep-a) e SE(rep-e). Quanto aos valores de SE(bb)/SE(sum), observa-se que os anéis de **9** são os que mais absorvem tensão quando o confôrmero (*a*) do butano é considerado, no entanto, quando (*e*) é considerado, os anéis que absorvem mais tensão são os de **10a**. De uma maneira geral observa-se que os anéis aromáticos dos isômeros substituídos estão absorvendo mais tensão que os anéis dos isômeros não-substituídos, conforme se observa pelos valores de SE(bb)/SE(sum-a) e SE(bb)/SE(sum-e).

Tabela 3.8 Energias de tensão e particionamento em componentes (kcal.mol⁻¹).

Comp.	SE(IR)	SE(bb)	Anti				Eclipsada			
			SE(br-a)	SE(rep-a)	SE(sum-a)	SE(bb)/ SE(sum-a)	SE(br-e)	SE(rep-e)	SE(sum-e)	SE(bb)/ SE(sum-e)
9	26,40	15,89	22,05	11,54	37,94	0,419	10,57	0,06	26,46	0,601
10a	10,83	8,32	16,48	13,97	24,80	0,335	5,00	2,49	13,32	0,624
10b	19,66	9,37	22,62	12,33	31,99	0,293	11,14	0,85	20,51	0,456
11a	19,42	10,96	21,41	12,95	32,37	0,339	9,93	1,47	20,89	0,524
11b	20,14	12,27	22,13	14,26	34,40	0,356	10,65	2,78	22,92	0,535

3.4 Aromaticidade

As modificações na aromaticidade em função da fluoração foram analisadas através de dois critérios: NICS e HOMA. A tabela 3.9 reporta os valores de NICS 0, 1, -1 e NICS_{zz} para os anéis perfluorado e não-substituído dos [2.2]ciclofanos. O anel não-substituído foi denominado anel (I) e o substituído anel (II) de acordo com as figuras 3.1 e 3.3.

Figura 3.3 Pontos utilizados na determinação dos valores de NICS

Para se evitar, confusão, os valores de NICS computados no interior da cavidade serão denominados NICS (in) e no exterior da cavidade NICS (out), dessa maneira, a notação: NICS(in, I) indica NICS 1 computado no interior da cavidade, a 1 Å abaixo do anel II. De acordo com a tabela 3.9, observa-se que NICS (0), ou seja, NICS computado no centro dos anéis aromáticos é bastante afetado pela substituição, observa-se que os valores de NICS (0) se tornam mais negativos. Sabe-se que quanto mais negativo o valor de NICS mais aromático é o sistema, no entanto, segundo o próprio Schleyer,¹⁰⁴ NICS(0) não é um critério confiável para se estimar a aromaticidade, uma vez que este é muito afetado pelos elétrons σ dos anéis aromáticos, bem como pelos grupos substituintes.

Tabela 3.9 NICS e componente do tensor NICS (NICS_{zz}) (ppm) dos isômeros fluorados dos [2.2]ciclofanos (**9-11b**).

Compostos	Posição	NICS	NICS _{zz}
9 (anel I)	0	-8,98	-27,42
	(in)	-13,57	-43,10
	(out)	-9,65	-29,25
9 (anel II)	0	-15,05	-21,26
	(in)	-14,55	-41,22
	(out)	-10,24	-24,49
10a (anel I)	0	-9,06	-15,15
	(in)	-11,33	-31,37
	(out)	-10,04	-28,92
10a (anel II)	0	-14,30	-14,39
	(in)	-10,92	-23,54
	(out)	-10,06	-22,40
10b (anel I)	0	-8,82	-15,09
	(in)	-12,97	-27,67
	(out)	-9,34	-19,47
10b (anel II)	0	-14,99	-17,25
	(in)	-13,80	-32,40
	(out)	-10,22	-22,81
11a (anel I)	0	-9,39	-16,47
	(in)	-12,29	-32,40
	(out)	-10,20	-26,72
11a (anel II)	0	-14,77	-19,18
	(in)	-13,89	-35,38
	(out)	-9,94	-21,92
11b (anel I)	0	-9,13	-18,07
	(in)	-13,25	-38,22
	(out)	-8,98	-25,92
11b (anel II)	0	-15,90	-19,24
	(in)	-13,84	-31,74
	(out)	-11,33	-24,16

Os valores de NICS(in) no anel (II) são sempre mais negativos que os respectivos valores de NICS(in) no anel (I), exceto para **10a**. Desse modo, este critério de aromaticidade indica que a presença dos átomos de flúor afeta a densidade de corrente de elétrons, ocasionando, dessa maneira, um aumento do campo magnético no interior da cavidade, nas proximidades do anel substituído (II), sugerindo desse modo um aumento na aromaticidade. Também se observam pequenas variações nos valores de NICS no exterior da cavidade. Os valores de NICS(out, II) são sempre ligeiramente mais negativos que os valores de NICS(out, I), exceto para **11b**. Estes resultados contrariam os resultados propostos por Krygowski,¹⁰⁵ que afirma que os substituintes não afetam a aromaticidade, mas apenas a barreira energética envolvida na formação de um intermediário reativo, quando uma substituição eletrofílica ocorre. Estes resultados concordam com os observados pelo método NBO, que apresentaram uma intensa conjugação dos pares isolados dos átomos de flúor com os orbitais antiligantes do anel substituído, a qual promove um acréscimo da densidade de corrente de elétrons no anel fluorado (seção 3.8).⁷⁸⁻⁷⁹

A figura 3.4 compara o valores de NICS(in), NICS(out), bem como os valores de suas respectivas componentes $-z$, NICS_{zz} , para cada um dos isômeros dos [2.2] ciclofanos, fluorados ou não. Comparando as figuras 3.4(a) e 3.4(b), nota-se que NICS(in) sofre maiores variações quando comparado com NICS(out). Observa-se também que NICS(in) para (9-11b) são mais negativos que para (1-2b). Por outro lado esta diferenciação não é observada com relação a NICS(out). Analogamente, observa-se que NICS_{zz} sofre maiores variações na parte interna da cavidade do que na parte externa. De maneira geral, os valores de NICS_{zz} na figura 3.4(a) apresentam-se mais negativos que os da figura 3.4(b), evidenciando, dessa maneira, que a soma dos campos magnéticos, gerados pela densidade de corrente de elétrons, é afetada pela substituição e, que a mesma varia principalmente na parte interna da cavidade do ciclofanos substituídos. Ainda com relação à figura 3.4(a), deve se salientar que nem sempre os valores de NICS_{zz} são mais negativos nas proximidades do anel substituído (II), isso ocorre devido ao fato de que o valor calculado reflete a influência, não apenas da substituição, como também do empilhamento dos anéis aromáticos. Os valores de NICS_{zz} na parte externa dos anéis aromáticos sofrem maiores variações para o anel(I) que para o anel (II). De modo geral, a análise NICS mostra que a substituição por flúor afeta a aromaticidade dos [2.2]ciclofanos.

Figura 3.4 Comportamento de NICS(in), NICS(out) e NICS_{zz} (ppm) para os [2.2]ciclofanos não-substituídos e fluorados (1-11b).

Através dos critérios geométricos: HOMA, EN e GEO, nota-se que alguns dos valores de HOMA no anel (II) sofrem ligeiros aumentos com a substituição por flúor, indicando desse modo um aumento da aromaticidade pela substituição (tabela 3.10). Além

disso, esse aumento é justificado pelo grande decréscimo do termo EN, o qual descreve o decréscimo da aromaticidade devido à elongação dos comprimentos de ligação, ou seja, a elongação dos comprimentos de ligação é drasticamente reduzida pela substituição (figura 3.5). Por outro lado, o termo que descreve o decréscimo da aromaticidade pela alternância dos comprimentos de ligação, GEO, se mantém constante. Em suma, a substituição por flúor provoca um decréscimo na elongação dos comprimentos das ligações C-C do anel e, dessa maneira provoca um aumento na aromaticidade no anel substituído. Comparando-se os valores de HOMA, EN e GEO para os isômeros não substituídos, observa-se que os mesmos possuem maiores valores do termo EN, em relação aos isômeros substituídos, tanto em relação ao anel (I) quanto ao anel (II). E no caso de **9**, observa-se que a substituição não apenas diminui os valores de EN do anel em que se realiza a substituição, mas também diminui EN no anel não-substituído (figura 3.5).

Dessa maneira, ambos critérios: NICS e HOMA sugerem que a substituição por flúor, provoca um aumento da aromaticidade dos [2.2]ciclofanos. Este aumento pode estar relacionado com a diminuição nos valores de SE(IR) e de ΔE , conforme observado na seção anterior

Tabela 3.10 HOMA, EN e GEO para os ciclofanos fluorados e não-fluorados.

Compostos	Anel (I)			Anel (II)		
	HOMA	EN	GEO	HOMA	EN	GEO
9	0,962	0,035	0,003	0,992	0,006	0,001
10a	0,970	0,029	0,001	0,987	0,011	0,002
10b	0,972	0,028	0,000	0,992	0,007	0,001
11a	0,965	0,033	0,002	0,992	0,007	0,001
11b	0,967	0,030	0,003	0,987	0,010	0,003
1	0,945	0,053	0,003	0,945	0,053	0,003
2a	0,972	0,028	0,001	0,972	0,028	0,001
2b	0,966	0,033	0,001	0,966	0,033	0,001
3a	0,966	0,032	0,001	0,969	0,031	0,001

Figura 3.5. Variações dos termos EN e GEO [2.2]ciclofanos não-substituídos e fluorados.

3.5 Cargas Atômicas

Nesta seção serão comparadas as cargas atômicas GAPT, NPA e MK dos [2.2]ciclofanos fluorados. Serão consideradas apenas as cargas dos átomos de carbono e flúor. Com a finalidade de tornar a análise prática e de fácil compreensão, foi empregada a seguinte terminologia na classificação dos átomos de carbono: C(AI-n), AI indica que carbono que pertence ao anel (I) não-substituído e o índice n é o número do átomo, de acordo com a numeração empregada na descrição das geometrias (tabelas 3.1-3.5, seção 3.1), C(AII-n) indica que o carbono pertence ao anel (II) fluorado, C(API-n) designa os carbonos do anel (I), em que as pontes se ligam, C(APII-n) é análogo a C(API-n), referindo-se ao anel(II), C(PI-n) descreve os carbonos das pontes que se ligam aos C(API-n) e C(PII-n) descreve os carbonos das pontes que se ligam aos C(AP-n). Dessa maneira, será possível compreender qual o efeito da substituição sobre a distribuição de cargas nas diferentes partes da molécula, como nas pontes etilênicas e nos anéis aromáticos.

De acordo com a figura 3.6, observa-se um determinado padrão na distribuição das cargas atômicas, que de certo modo é parecido para todos os F₄[2.2]ciclofanos. Nota-se que todos os átomos de flúor apresentam cargas negativas, principalmente as GAPT. Por outro lado, os carbonos de pontes etilênicas, sejam do tipo C(PI-n) ou C(PII-n), apresentam cargas MK e NPA negativas mas cargas GAPT ligeiramente positivas. Os carbonos dos anéis aromáticos apresentam uma diferenciação bastante evidente, ou seja, carbonos do tipo C(AI-n), pertencentes aos anéis (I) não-substituídos, sempre apresentam cargas negativas, sendo as MK as mais negativas. Contudo, os carbonos dos anéis (II) substituídos, C(AII-n), apresentam sempre cargas positivas, exceto algumas cargas MK. Este resultado está relacionado com o

intenso efeito elétron-sacador σ dos átomos de flúor. Com relação aos átomos dos anéis que se conectam com as pontes, C(API-n) e C(APII-n), observa-se que as cargas NPA e GAPT são mais negativas para os C(APII-n) que para os C(API-n). Nesse caso, as cargas MK são sempre muito positivas.

Figura 3.6 Cargas atômicas MK, NPA e GAPT dos $F_4[2.2]$ ciclofanos, em unidades de elétron.

Comparando-se os $F_4[2.2]$ ciclofanos, **9-11b**, com os $[2.2]$ ciclofanos, **1-3a** (figura 2.5), nota-se que a distribuição das cargas atômicas nas pontes e nos anéis não-substituídos não se alteram.

De maneira geral, a análise das cargas atômicas confirma que a presença dos átomos de flúor ocasiona uma deficiência de carga no anel substituído.

3.6 Deslocamentos Químicos

Foram determinados os deslocamentos químicos dos átomos de carbono e hidrogênio, utilizando-se o método GIAO e o modelo B3PW91/6-31+G(d,p). Os deslocamentos químicos dos isômeros substituídos **9-11b** foram comparados com os deslocamentos dos isômeros não-substituídos **1-3a**. Analogamente aos isômeros não-substituídos, o padrão interno utilizado foi o tetrametilsilano, TMS. A numeração adotada é a mesma empregada na descrição das geometrias (tabelas 3.1-3.5, seção 3.1)

Comparando-se inicialmente os deslocamentos químicos dos hidrogênios de **9** (tabela 3.11), nota-se que os hidrogênios pertencentes ao anel aromático, H(25), H(26), H(27) e H(28), possuem deslocamentos químicos característicos. Os valores dos deslocamentos químicos obtidos para estes hidrogênios são de 7,2 ppm, enquanto **1** apresentou deslocamentos de 6,8 ppm, o que indica que os átomos de flúor estão aumentando a desblindagem dos prótons aromáticos. Esse aumento na desblindagem dos hidrogênios aromáticos sugere a ocorrência de uma transferência transanular de elétrons π do anel (I) para o anel perfluorado (II). Esse efeito mostra que a densidade eletrônica, da molécula como um todo, é perturbada pela substituição. Por outro lado, aos hidrogênios das pontes etilênicas, estes não apresentaram variações consideráveis em relação a **1**. Quanto aos deslocamentos químicos dos átomos de carbono (tabela 3.12), um fato bastante interessante foi observado em relação aos carbonos das pontes etilênicas. Em **1**, todos carbonos de ponte apresentam deslocamentos químicos de 39,3 ppm, enquanto **9** exibe uma diferenciação entre os mesmos. Os carbonos ligados ao anel substituído apresentam deslocamento químico de 25,6 ppm, enquanto que os carbonos ligados ao anel sem substituinte apresentam deslocamento de 37,1 ppm, ou seja, ambos estão se tornando mais blindados em relação aos respectivos deslocamentos de **1**, sendo a blindagem mais efetiva nos carbonos ao anel (I), isto se justifica pela presença de hiperconjugação dos CH₂ das pontes. Além disso, observa-se que os deslocamentos químicos dos carbonos do anel (II) de **9** (145 ppm) são sempre maiores que os de **1** (129-138 ppm), o que também é atribuído à alta eletronegatividade dos átomos de flúor. Por outro lado os carbonos do anel (II), conectados às pontes, também apresentam menores deslocamentos químicos (118,3 ppm), o que também é justificado pela hiperconjugação dos grupos CH₂.

Os deslocamentos químicos dos hidrogênios de **10a** não apresentam variações consideráveis em relação aos deslocamentos químicos dos hidrogênios de **2a**. Apenas H(30), o qual está direcionado no sentido do anel substituído. Este hidrogênio apresenta-se mais desblindado (4,6 ppm) do que o correspondente hidrogênio no composto **2a** (4,3 ppm), o que está relacionado com os efeitos dos átomos de flúor sobre a anisotropia do anel substituído. Igualmente, observa-se que os carbonos ligados aos halogênios são mais desblindados do que os demais, apresentando maiores deslocamentos químicos, conforme já observado para **9**. Com relação aos outros carbonos, as mesmas variações observadas entre **9** e **1** foram notadas entre **10a** e **2a**. Com relação aos deslocamentos químicos de **10b**, observa-se que os hidrogênios que estão direcionados no sentido do anel substituído, H(17), H(18) e H(19), são mais blindados que os átomos de hidrogênio H(27), H(28) e H(29) em **10a**. Para os demais átomos de hidrogênio de **10b** e **10a** não são observadas grandes variações entre os deslocamentos químicos. As diferenças observadas podem ser atribuídas não apenas à substituição mas também às diferenças na disposição dos anéis aromáticos, o que ocasiona modificações da anisotropia diamagnética. Por outro lado, os carbonos das pontes, ligados ao anel substituído são mais blindados, devido à hiperconjugação das pontes com os anéis. Quanto aos demais átomos de carbono, não foram observadas grandes variações entre os deslocamentos químicos em **10b** e **10a**.

Analisando os deslocamentos de **11a**, nota-se uma variação considerável no deslocamento químico do hidrogênio que está direcionado para o anel substituído, H(22), cujo deslocamento químico é de 6,3 ppm, enquanto que o deslocamento do mesmo átomo em **3a** é de 5,7 ppm. Nota-se também que os carbonos das pontes que estão diretamente ligados ao anel substituído C(8) e C(15) são mais blindados ($\delta = 29,4 - 29,0$ ppm), enquanto que os carbonos ligados ao anel não-substituído são mais desblindados ($\delta = 36,2 - 36,6$ ppm), ou seja, possuem maior deslocamento químico que os carbonos ligados ao anel substituído. No entanto, os mesmos carbonos em **3a** eram mais desblindados ($\delta = 40,0$ ppm). Com relação aos carbonos ligados diretamente aos átomos de flúor, observa-se que C(10) e C(11) são mais blindados que C(13) e C(14). Esta diferenciação pode ser atribuída ao fato de que C(10) e C(11), devido à disposição espacial em que possuem, são mais afetados pelas anisotropias do anel não-substituído. Para o isômero **11b**, o comportamento dos deslocamentos químicos é bastante parecido com o observado para **11a**. Os deslocamentos químicos calculados apresentam boa correlação com os experimentais. As comparações foram realizadas apenas para os isômeros **9** e **11a**, em função dos dados encontrados na literatura.

Tabela 3.11 Deslocamentos químicos ^1H (ppm), calculados e experimentais, dos isômeros dos $\text{F}_4[2.2]\text{ciclofanos}$.

Comp.	(B3PW91/6-31+G(d,p))				Experimental ^{103,106}			
	Anel (I)		Pontes		Anel (I)		Pontes	
9	H(25)	7,23	H(21)	3,01	H(25)	6,84	H(21)	2,98
	H(26)	7,23	H(22)	3,00	H(26)	6,84	H(22)	2,98
	H(27)	7,23	H(23)	2,99	H(27)	6,84	H(23)	3,07
	H(28)	7,22	H(24)	3,11	H(28)	6,84	H(24)	3,07
10a	H(27)	7,46	H(23)	3,18				
	H(28)	7,60	H(24)	2,39				
	H(29)	7,44	H(25)	2,39				
	H(30)	4,62	H(26)	2,91				
10b	H(17)	6,90	H(23)	2,97				
	H(18)	7,17	H(24)	3,01				
	H(19)	6,98	H(25)	2,91				
	H(20)	7,43	H(26)	3,02				
11a	H(21)	7,26	H(25)	3,04	H(21)	6,82	H(25)	-
	H(22)	6,26	H(26)	3,08	H(22)	5,78	H(26)	-
	H(23)	7,27	H(27)	2,61	H(23)	6,82	H(27)	-
	H(24)	7,40	H(28)	2,85	H(24)	7,01	H(28)	-
11b	H(17)	6,46	H(25)	2,71				
	H(18)	6,48	H(26)	3,08				
	H(19)	7,62	H(27)	2,69				
	H(20)	7,64	H(28)	2,74				

Tabela 3.12 Deslocamentos químicos ^{13}C (ppm), calculados e experimentais, dos isômeros dos $\text{F}_4[2.2]\text{ciclofanos}$.

(B3PW91/6-31+G(d,p))												Experimental ^{103,106}												
Comp.	Anel (I)				Anel (II)				Pontes				Anel (I)				Anel (II)				Pontes			
9	C(1)	127,06	C(9)	118,34	C(7)	37,14	C(1)	129,62	C(9)	118,80	C(7)	32,92	C(1)	129,62	C(9)	118,80	C(7)	32,92	C(1)	129,62	C(9)	118,80	C(7)	32,92
	C(2)	137,01	C(10)	145,43	C(8)	25,62	C(2)	139,05	C(10)	146,40	C(8)	21,99	C(2)	139,05	C(10)	146,40	C(8)	21,99	C(2)	139,05	C(10)	146,40	C(8)	21,99
	C(3)	127,63	C(11)	147,77	C(15)	25,62	C(3)	129,62	C(11)	146,40	C(15)	21,99	C(3)	129,62	C(11)	146,40	C(15)	21,99	C(3)	129,62	C(11)	146,40	C(15)	21,99
	C(4)	127,07	C(12)	118,34	C(16)	37,14	C(4)	129,62	C(12)	118,80	C(16)	32,92	C(4)	129,62	C(12)	118,80	C(16)	32,92	C(4)	129,62	C(12)	118,80	C(16)	32,92
	C(5)	137,03	C(13)	145,34			C(5)	139,05	C(13)	146,40			C(5)	139,05	C(13)	146,40			C(5)	139,05	C(13)	146,40		
	C(6)	127,63	C(14)	145,68			C(6)	129,62	C(14)	146,40			C(6)	129,62	C(14)	146,40			C(6)	129,62	C(14)	146,40		
10a	C(9)	136,12	C(1)	154,48	C(7)	31,21		-						-										
	C(10)	123,61	C(2)	112,22	C(8)	41,84																		
	C(11)	126,12	C(3)	147,37	C(15)	41,61																		
	C(12)	123,61	C(4)	136,87	C(16)	31,20																		
	C(13)	136,22	C(5)	147,33																				
	C(14)	127,01	C(6)	112,63																				
10b	C(1)	129,37	C(9)	111,47	C(7)	35,14																		
	C(2)	136,98	C(10)	148,14	C(8)	27,20																		
	C(3)	123,02	C(11)	135,76	C(15)	26,09																		
	C(4)	125,51	C(12)	148,21	C(16)	38,20																		
	C(5)	124,94	C(13)	111,64																				
	C(6)	138,08	C(14)	154,98																				
11a	C(1)	127,55	C(9)	117,46	C(7)	36,58	C(1)	131,30	C(9)	118,10	C(7)	33,30	C(1)	131,30	C(9)	118,10	C(7)	33,30	C(1)	131,30	C(9)	118,10	C(7)	33,30
	C(2)	136,19	C(10)	147,39	C(8)	29,40	C(2)	138,50	C(10)	146,00	C(8)	34,90	C(2)	138,50	C(10)	146,00	C(8)	34,90	C(2)	138,50	C(10)	146,00	C(8)	34,90
	C(3)	123,36	C(11)	147,61	C(15)	28,99	C(3)	126,30	C(11)	146,00	C(15)	24,90	C(3)	126,30	C(11)	146,00	C(15)	24,90	C(3)	126,30	C(11)	146,00	C(15)	24,90
	C(4)	125,07	C(12)	116,55	C(16)	36,23	C(4)	127,00	C(12)	118,10	C(16)	33,30	C(4)	127,00	C(12)	118,10	C(16)	33,30	C(4)	127,00	C(12)	118,10	C(16)	33,30
	C(5)	123,75	C(13)	149,46			C(5)	126,30	C(13)	146,00			C(5)	126,30	C(13)	146,00			C(5)	126,30	C(13)	146,00		
	C(6)	135,39	C(14)	148,43			C(6)	138,50	C(14)	146,00			C(6)	138,50	C(14)	146,00			C(6)	138,50	C(14)	146,00		
11b	C(9)	135,35	C(1)	156,16	C(7)	26,71																		
	C(10)	124,20	C(2)	112,73	C(8)	37,99																		
	C(11)	124,21	C(3)	148,29	C(15)	38,14																		
	C(12)	135,46	C(4)	136,77	C(16)	26,67																		
	C(13)	127,70	C(5)	148,48																				
	C(14)	127,73	C(6)	112,00																				

3.7 Estruturas de Ressonância – NRT

Através da análise NRT foi possível se verificar que a perfluoração de um dos anéis dos [2.2]ciclofanos provoca alterações na distribuição dos pesos das ER. Comparando-se as ER de **9** e **1** (tabelas 3.13 e 2.12), observa-se que ocorre um aumento no peso da ER **9A** em relação à **1A** e diminuição do peso de **9A'** com relação à **1A'**, apesar da inversão dos pesos, as multiplicidades mantêm-se constantes. No caso de **10a** e **2a**, um comportamento oposto ao de **9** e **1** é observado, ou seja, a perfluoração aumenta e diminui os pesos das ER **10A'** e **10A** com relação às ER **2A'** e **2A** respectivamente. Por outro lado, a presença de flúor aumentou os pesos de ambas as ER de **10b**, quando comparados aos de **2b**, mantendo-se ainda a mesma multiplicidade. O composto **11a** apresenta diferenciação nos pesos de suas ER, quando estes são comparados com os de **3a**, observa-se um aumento e diminuição nos pesos de **11A** e de **11A'** quando comparados com os pesos de **3A** e **3A'**. No entanto, as ER **11B** e **11B'** apresentaram pesos bem maiores que **3A** e **3A'**, mas ocorreu perda da degenerescência. De maneira geral, observa-se que a perfluoração de um dos anéis dos [2.2]ciclofanos ocasiona modificações diversificadas nos pesos da ER originais, apresentando tendências diferenciadas.

Tabela 3.13 Análise NRT para os isômeros **9-11b**, mostrando o peso de suas estruturas de ressonância, W_{α} (%) e as degenerescências, Deg.

Comp.	Estrutura α	Deg	W_{α} (%)	Comp.	Estrutura α	Deg	W_{α} (%)
9		2	27,67	10b		2	19,40
	2	8,20			2	19,39

Tabela 3.13 Continuação.

Comp.	Estrutura α	Deg	W_{α} (%)	Comp.	Estrutura α	Deg	W_{α} (%)
10a		2	19,28	11a		2	29,82
		2	19,23			2	7,62
		1	35,73			1	34,55

Apesar das diferenças nos pesos das ER, a delocalização π nos isômeros **9-11b** é alta, pois as ordens de ligação C-C dos anéis fluorados são praticamente idênticas às dos anéis fenílicos dos ciclofanos não-substituídos, **1-3a**. O fato de as ordens de ligação não variarem com a substituição pode ser atribuído às pequenas perturbações no sistema π que ocorrem com a substituição dos [2.2]ciclofanos.

3.8 Interações Atrativas entre NBOs

A análise dos Orbitais Naturais de Ligação, NBOs, foi aplicada às principais ER dos isômeros dos F₄[2.2]ciclofanos, **9A-11B'** (tabela 3.13), para se avaliar as principais interações estabilizadoras, que ocorrem entre os NBOs tipicamente ocupados e vazios. A numeração dos átomos, empregada na análise NBO é a que está apresentada na tabela 3.13. A tabela 3.14 apresenta os valores das interações *through-space* e *through-bond* grafados em negrito e em itálico respectivamente, com o intuito de facilitar a visualização e discussão.

Tabela 3.14 Energia de estabilização de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, para as principais estruturas de ressonância dos [2.2]ciclofanos fluorados.

Interações	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)									
	9A	9A'	10A	10A'	10B	10B'	11A	11A'	11B	11B'
$\pi_{C(1)-C(2)} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(2')}$	-	-	-	-	-	-	-	-	0,54	-
$\pi_{C(1')-C(2')} \rightarrow \pi^*_{C(1)-C(6)}$	-	1,11	-	-	-	0,80	-	-	-	0,76
$\pi_{C(1')-C(2')} \rightarrow \pi^*_{C(2)-C(3)}$	-	-	-	2,40	-	1,84	-	-	-	-
$\pi_{C(1)-C(2)} \rightarrow \pi^*_{C(3)-C(4)}$	-	-	-	-	-	-	19,43	21,28	22,53	-
$\pi_{C(1)-C(2)} \rightarrow \pi^*_{C(5)-C(6)}$	-	-	-	-	-	-	21,28	19,44	19,04	-
$\pi_{C(1)-C(2)} \rightarrow \sigma^*_{C(7)-C(7')}$	-	-	-	-	-	-	3,95	3,94	3,83	-
$\pi_{C(1')-C(2')} \rightarrow \sigma^*_{C(7)-C(7')}$	-	3,66	-	3,34	-	3,71	3,30	-	3,61	3,61
$\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(2')}$	-	1,12	-	-	-	0,57	-	-	-	-
$\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(5')-C(6')}$	-	0,65	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi_{C(1')-C(6')} \rightarrow \pi^*_{C(1)-C(6)}$	-	-	-	-	0,54	-	-	-	-	-
$\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(2)-C(3)}$	19,21	19,12	18,99	18,87	19,04	18,94	-	-	-	18,35
$\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(4)-C(5)}$	21,66	21,10	21,23	21,16	21,13	21,05	-	-	-	21,13
$\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \sigma^*_{C(7)-C(7')}$	4,10	4,10	3,32	3,34	3,28	3,29	-	-	-	3,10
$\pi_{C(1')-C(6')} \rightarrow \sigma^*_{C(7)-C(7')}$	3,77	-	3,00	-	3,36	-	-	2,67	-	-
$\pi_{C(2)-C(3)} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(2')}$	-	0,56	-	2,23	-	1,73	-	-	-	-
$\pi_{C(2)-C(3)} \rightarrow \pi^*_{C(2')-C(3')}$	-	-	1,36	-	-	-	-	-	-	-
$\pi_{C(2')-C(3')} \rightarrow \pi^*_{C(2)-C(3)}$	-	-	1,53	-	-	-	-	-	-	-
$\pi_{C(2)-C(3)} \rightarrow \pi^*_{C(3')-C(4')}$	-	0,58	-	-	-	1,02	-	-	-	-
$\pi_{C(2)-C(3)} \rightarrow \sigma^*_{C(8)-C(8')}$	-	-	3,47	3,48	4,15	4,14	-	-	-	-
$\pi_{C(3)-C(4)} \rightarrow \pi^*_{C(2')-C(3')}$	-	-	-	-	-	-	-	0,55	-	-
$\pi_{C(3')-C(4')} \rightarrow \pi^*_{C(2)-C(3)}$	-	-	-	-	-	0,57	-	-	-	0,67
$\pi_{C(3)-C(4)} \rightarrow \pi^*_{C(3')-C(4')}$	-	-	-	-	-	-	-	-	1,06	-
$\pi_{C(3')-C(4')} \rightarrow \pi^*_{C(3)-C(4)}$	-	-	-	-	-	-	1,09	-	-	-
$\pi_{C(3')-C(4')} \rightarrow \pi^*_{C(4)-C(5)}$	-	1,06	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi_{C(4)-C(5)} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(2')}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,72
$\pi_{C(4)-C(5)} \rightarrow \pi^*_{C(3')-C(4')}$	-	1,09	-	-	-	-	-	-	-	0,82
$\pi_{C(4)-C(5)} \rightarrow \sigma^*_{C(8)-C(8')}$	4,25	4,25	-	-	-	-	-	-	-	3,10
$\pi_{C(5)-C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(2')}$	-	-	-	-	-	-	-	-	0,65	-
$\sigma_{C(7)-C(7')} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(2')}$	-	3,93	-	4,13	-	3,85	5,19	-	3,59	3,59
$\sigma_{C(7)-C(7')} \rightarrow \pi^*_{C(1)-C(2)}$	-	-	-	-	-	-	3,12	3,16	4,57	-
$\sigma_{C(7)-C(7')} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(6')}$	4,07	-	4,38	-	3,92	-	-	4,48	-	-
$\sigma_{C(7)-C(7')} \rightarrow \pi^*_{C(1)-C(6)}$	3,53	3,52	3,79	3,69	2,61	2,55	-	-	-	4,09
$\pi_{F(9)p(xz)} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(2')}$	-	18,42	-	19,84	-	18,31	18,86	-	18,83	18,85
$\pi_{F(9)p(xz)} \rightarrow \pi^*_{C(2)-C(3')}$	18,57	-	19,81	-	18,05	-	-	18,85	-	-
$\pi_{F(11)p(xz)} \rightarrow \pi^*_{C(4')-C(5')}$	18,42	-	18,92	-	18,86	-	-	18,40	-	-
$\pi_{F(11)p(xz)} \rightarrow \pi^*_{C(5')-C(6')}$	-	18,58	-	18,92	-	18,95	18,45	-	18,80	18,80
$\pi_{F(11)p(xy)} \rightarrow \sigma^*_{C(5')-C(6')}$	7,39	7,39	7,69	7,69	7,63	7,63	7,35	7,35	7,62	7,62

Para todas as ER, **9A-11B'**, as interações mais estabilizadoras que foram observadas são entre orbitais π vicinais de um mesmo anel, como por exemplo, as interações $\pi_{C(1)C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(4)C(5)}$ e $\pi_{C(1)C(2)} \rightarrow \pi^*_{C(5)C(6)}$, cujas energias de estabilização são em torno de 20 kcal.mol⁻¹. Essas interações indicam a ressonância dos anéis fenílicos. Outro grupo importante de interações é o que envolve interações entre orbitais π dos anéis aromáticos e orbitais σ^* das pontes etilênicas, ou orbitais σ das pontes etilênicas e orbitais π^* dos anéis aromáticos, denominadas *through-bond*, como por exemplo, as interações: $\pi_{C(1)C(6)} \rightarrow \sigma^*_{C(7)C(7')}$, $\pi_{C(1)C(2)} \rightarrow \sigma^*_{C(7)C(7')}$, $\sigma_{C(7)C(7')} \rightarrow \pi^*_{C(1')C(6')}$ e $\sigma_{C(7)C(7')} \rightarrow \pi^*_{C(1')C(2')}$. Essas interações promovem estabilizações que variam de 2,5 a 5,2 kcal.mol⁻¹. Um fato bastante curioso foi que as magnitudes das diversas interações não sofreram variações com a substituição, ou seja, os valores das principais interações de **9** são bastante semelhantes com as equivalentes em **1**. Além desse fato, a substituição por flúor promoveu o aparecimento de interações estabilizadoras bastante intensas, que ocorrem entre os pares isolados do átomo de flúor, que são orbitais do tipo p, e os orbitais σ^* e π^* das ligações C-C de anel, caracterizando uma conjugação. As interações mais intensas são as que ocorrem entre os para isolados do flúor e os orbitais π^* , que são em torno de 19.0 kcal.mol⁻¹, como por exemplo, as interações: $n_{F(11)p(xz)} \rightarrow \pi^*_{C(4')C(5')}$ e $n_{F(11)p(xz)} \rightarrow \pi^*_{C(5')C(6')}$. Já as interações envolvendo os pares isolados do flúor e os orbitais σ^* são sempre em torno de 6.4 ou 7.7 kcal.mol⁻¹, como por exemplo a interação $n_{F(11)p(xy)} \rightarrow \sigma^*_{C(5')C(6')}$. As notações (xz) e (xy) foram introduzidas para melhor descrever a orientação dos pares isolados, seguindo o sistema de coordenadas cartesianas apresentado na figura 3.1.

Apesar desses vários tipos de interações, não se observaram interações diretas entre orbitais pelo espaço, *through-space* para a ER **9A**. Contudo, a ER **9A'** apresenta várias interações *through-space* com magnitudes que variam de 0,6 a 1,1 kcal.mol⁻¹. Quanto às demais interações, estas possuem valores muito próximos aos da ER **9A**. Estes resultados mostram que no caso de **9** as interações *through-space* contribuem pouco para a estabilização do sistema, se comparadas aos demais tipos de interação, além do fato de ocorrerem apenas na ER **9A'**. Para o composto **10a**, o número de interações *through-space* é menor que em **9a**, no entanto estas são mais intensas, e ocorrem nas duas ER **10A** e **10A'**, com energias de estabilização que variam de 1.4 a 2.4 kcal.mol⁻¹. Por outro lado, as demais interações não sofrem variações, quando comparadas às de **9a**. O composto **10b** também apresentou interações *through-space*, sendo estas predominantes na ER **10B'**. O composto **11a** foi o que apresentou o menor número de interações *through-space*, sendo apenas uma para cada ER.

Contudo, **11b** contém interações *through-space* em número e magnitudes razoáveis, que variam de 0,7 a 1,1 kcal.mol⁻¹. Um fato importante é que para algumas estruturas de ressonância, as interações *through-space* não ocorrem de maneira majoritária para uma dada direção, ou seja, podem ocorrer interações envolvendo orbitais π do anel não-substituído e orbitais π^* do anel substituído, bem como, interações entre orbitais π e π^* do anel substituído e não-substituído respectivamente. Por exemplo, para as ER **9A'**, **10B**, **11B** e **11B'** as principais interações *through-space* envolvem orbitais π do anel não-substituído e π^* do anel substituído. Para as ER **11A** e **11A'** ocorrem apenas interações entre orbitais π e π^* do anel substituído e não-substituído respectivamente. Já no caso de **10A** e **10A'** estes números são equivalentes.

De maneira geral, a análise NBO revelou que as interações que mais contribuem para a estabilização dos isômeros são as interações que ocorrem entre orbitais π e π^* de um mesmo anel, as retrodoações que ocorrem entre os pares isolados dos átomos de flúor e com orbitais π^* e σ^* dos anéis e as interações *through-bond*, envolvendo orbitais dos anéis e das pontes etilênicas. Por outro lado, também evidenciou que a substituição por flúor provocou um aumento considerável no número das interações *through-space*, apesar destas interações ainda serem conferirem estabilizações pouco significativas. A figura 3.7 apresenta algumas das interações estabilizadoras mais importantes dos isômeros dos F₄[2.2]ciclofanos

Da mesma maneira que os [2.2]ciclofanos, observa-se para os F₄[2.2]ciclofanos que as diferenças nos valores de $\Delta E^{(2)}$ para cada um dos tipos de interações presentes são devidos principalmente a $F(i,j)$ do que a $\epsilon(j)-\epsilon(i)$. De acordo com a tabela 3.15, as interações envolvendo orbitais π e π^* de um mesmo anel aromático, apresentam valores constantes de $\epsilon(j)-\epsilon(i)$, (0,28 Hartree) e valores de $F(i,j)$ que variam de 0,01 a 0,07 Hartree, indicando que a estabilização é proporcional ao recobrimento entre os orbitais. Por outro lado, as interações *through-space*, apresentam maiores valores de $\epsilon(j)-\epsilon(i)$ (0,32 u.a.) quando o $\epsilon(j)$ pertence ao anel não substituído e $\epsilon(i)$ pertence ao substituído. Este fato explica o menor número de interações *through-space* entre orbitais ocupados pertencentes a anéis substituídos e orbitais vazios dos anéis não substituídos. Para as demais interações apresentadas na tabela 3.15, as diferenças nos valores de $\Delta E^{(2)}$ são devidas principalmente ao termo $F(i,j)$, que é proporcional à integral de recobrimento, $S(i,j)$.

Tabela 3.15 Energia de estabilização de segunda ordem $\Delta E^{(2)}$ em kcal.mol⁻¹; diferença de energia entre orbitais aceitadores e doadores ($\epsilon_j - \epsilon_i$) e elementos da matriz de Fock, $F(i,j)$, (Hartree).

Interações	ER	$\Delta E^{(2)}$	$\epsilon(i) - \epsilon(j)$	$F(i,j)$	Interações	ER	$\Delta E^{(2)}$	$\epsilon(i) - \epsilon(j)$	$F(i,j)$
$\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(4)-C(5)}$	9A	21,66	0,28	0,069	$\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \sigma^*_{C(7)-C(7')}$	9A	4,10	0,56	0,047
	9A'	21,10	0,28	0,067		9A'	4,10	0,56	0,047
	10A	21,23	0,28	0,069		10A	3,32	0,58	0,043
	10A'	21,16	0,28	0,069		10A'	3,34	0,58	0,043
	10B	21,13	0,28	0,069		10B	3,28	0,57	0,042
	10B'	21,05	0,28	0,069		10B'	3,29	0,57	0,042
	11B'	21,13	0,28	0,069		11B'	3,10	0,58	0,041
$\pi_{C(1)-C(2)} \rightarrow \pi^*_{C(5)-C(6)}$	11A	21,28	0,28	0,069	$\pi_{C(1)-C(2)} \rightarrow \sigma^*_{C(7)-C(7')}$	11A	3,95	0,57	0,046
	11A'	19,44	0,28	0,066		11A'	3,94	0,58	0,046
	11B	19,04	0,28	0,066		11B	3,83	0,57	0,046
$\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(2')}$	9A'	1,12	0,25	0,015	$n_{F(11)p(xz)} \rightarrow \pi^*_{C(4')-C(5')}$	9A	18,42	0,43	0,088
$\pi_{C(2')-C(3')} \rightarrow \pi^*_{C(2)-C(3)}$	10A	1,53	0,32	0,020		10A	18,92	0,42	0,088
$\pi_{C(1')-C(2')} \rightarrow \pi^*_{C(2)-C(3)}$	10A'	2,40	0,32	0,025		10B	18,86	0,42	0,088
$\pi_{C(1')-C(6')} \rightarrow \pi^*_{C(1)-C(6)}$	10B	0,54	0,32	0,012		11A'	18,40	0,43	0,088
$\pi_{C(1')-C(2')} \rightarrow \pi^*_{C(2)-C(3)}$	10B'	1,84	0,32	0,022	$n_{F(11)p(xz)} \rightarrow \pi^*_{C(5')-C(6')}$	9A'	18,58	0,43	0,089
$\pi_{C(3')-C(4')} \rightarrow \pi^*_{C(3)-C(4)}$	11A	1,09	0,32	0,017		10A'	18,92	0,42	0,088
$\pi_{C(3)-C(4)} \rightarrow \pi^*_{C(2')-C(3')}$	11A'	0,55	0,25	0,011		10B'	18,95	0,42	0,088
$\pi_{C(3)-C(4)} \rightarrow \pi^*_{C(3')-C(4')}$	11B	1,06	0,25	0,015		11A	18,45	0,43	0,087
$\pi_{C(4)-C(5)} \rightarrow \pi^*_{C(3')-C(4')}$	11B'	0,82	0,25	0,013		11B	18,80	0,42	0,088
$n_{F(11)p(xy)} \rightarrow \sigma^*_{C(5')-C(6')}$	9A	7,39	0,96	0,075		11B'	18,80	0,42	0,088
	10A	7,69	0,95	0,076					
	10B	7,63	0,96	0,076					
	11A	7,35	0,95	0,075					
	11B	7,62	0,96	0,076

Figura 3.7 Interações *through-space*, *through-bond* e interações envolvendo os pares de elétrons isolados do F para as ER 9A' (a) e 10A' (b)

3.9 Interações Repulsivas – NSA

A análise NSA foi aplicada a todas as estruturas de ressonância **9A-11B'**, apresentaram algumas interações estéricas típicas (tabela 3.16). As principais interações que são observadas são as que ocorrem entre NLMOs de um mesmo anel aromático, como por exemplo, as interações $\pi_{C(1')-C(2')} \Leftrightarrow \pi_{C(3')-C(4')}$ e $\pi_{C(2)-C(3)} \Leftrightarrow \pi_{C(4)-C(5)}$, que são comuns a todas as ER. Além disso, um grande número de interações *through-bond*, envolvendo orbitais π dos anéis e σ das pontes é observado. A magnitude dessas interações varia de 1,0 a 10,0 kcal.mol⁻¹, como por exemplo, no caso das interações $\pi_{C(1)-C(2)} \Leftrightarrow \sigma_{C(7)-C(7')}$, $\sigma_{C(8)-C(8')} \Leftrightarrow \pi_{C(2)-C(3)}$ e $\sigma_{C(8)-C(8')} \Leftrightarrow \pi_{C(2')-C(3')}$. Além dessas interações, a análise NSA apresentou um importante grupo de interações desestabilizadoras que ocorrem por meio de overlap direto de NLMOs pelo espaço, interações *through-space*, como por exemplo, as interações: $\pi_{C(2)-C(3)} \Leftrightarrow \pi_{C(3')-C(4')}$, $\pi_{C(2)-C(3)} \Leftrightarrow \pi_{C(1')-C(2')}$, $\pi_{C(1)-C(6)} \Leftrightarrow \pi_{C(1')-C(6')}$, dentre outras. No geral as interações *through-space* dos F₄[2.2]ciclofanos são menos desestabilizadoras que as dos [2.2]ciclofanos, fato este que responsável pela menor deformação dos planos dos anéis aromáticos dos F₄[2.2]ciclofanos. Outras interações desestabilizadoras observadas são as que ocorrem entre orbitais π ou σ dos anéis com os pares isolados dos átomos de flúor, como as interações: $\pi_{C(3')-C(4')} \Leftrightarrow n_{F(10)p(xz)}$ e $\sigma_{C(5')-C(6')} \Leftrightarrow n_{F(20)p(xy)}$, cujas desestabilizações são variam de 8,0 a 15,0 kcal.mol⁻¹. A análise NSA mostrou que as interações repulsivas ocorrem pelos dois mecanismos: *through-bond* e *through-space* e, que os pares isolados dos átomos de flúor também apresentam interações repulsivas com orbitais σ e π dos anéis aromáticos. Algumas das principais interações desestabilizadoras estão exemplificadas nas figura 3.8.

Figura 3.8 Interações repulsivas *through-space*, *through-bond* e interações envolvendo os pares de elétrons isolados do F para as ER **9A** (a) e **10A'**

Tabela 3.16 Análise NSA para as principais ER dos isômeros dos F₄[2.2]ciclofanos (kcal.mol⁻¹).

NLMO(i) ⇌ NLMO(j)	dE(kcal/mol)									
	9A	9A'	10A	10A'	10B	10B'	11A	11A'	11B	11B'
$\pi_{C(1)C(2)} \leftrightarrow \pi_{C(1')C(2')}$	-	-	-	-	-	-	4,50	-	5,02	-
$\pi_{C(1)C(2)} \leftrightarrow \pi_{C(1')C(6')}$	-	-	-	-	-	-	-	4,29	-	-
$\pi_{C(1')C(2')} \leftrightarrow \pi_{C(1)C(6)}$	-	-	-	0,84	-	-	-	-	-	-
$\pi_{C(1')C(2')} \leftrightarrow \pi_{C(2)C(3)}$	-	-	-	5,20	-	-	-	-	-	-
$\pi_{C(1)C(2)} \leftrightarrow \pi_{C(2')C(3')}$	-	-	-	-	-	-	-	3,14	-	-
$\pi_{C(1)C(2)} \leftrightarrow \pi_{C(3)C(4)}$	-	-	-	-	-	-	2,11	-	-	-
$\pi_{C(1)C(2)} \leftrightarrow \pi_{C(4)C(5)}$	-	-	-	-	-	-	-	2,00	-	-
$\pi_{C(1')C(2')} \leftrightarrow \pi_{C(3)C(4)}$	-	10,46	-	8,47	-	8,51	7,63	-	8,08	8,05
$\pi_{C(1)C(2)} \leftrightarrow \sigma_{C(7)C(7')}$	-	-	-	-	-	-	7,28	7,36	9,70	-
$\pi_{C(1')C(2')} \leftrightarrow \sigma_{C(7)C(7')}$	-	8,40	-	8,95	-	8,87	9,49	-	8,12	8,05
$\pi_{C(1)C(6)} \leftrightarrow \pi_{C(1')C(2')}$	-	3,59	-	-	-	2,56	-	-	-	3,33
$\pi_{C(1)C(6)} \leftrightarrow \pi_{C(1')C(6')}$	6,25	-	-	-	2,66	-	-	-	-	-
$\pi_{C(1')C(6')} \leftrightarrow \pi_{C(2)C(3)}$	-	-	1,31	-	1,63	-	-	-	-	-
$\pi_{C(1)C(6)} \leftrightarrow \sigma_{C(7)C(7')}$	8,41	8,38	7,31	7,20	5,35	5,27	-	-	-	9,90
$\pi_{C(1')C(6')} \leftrightarrow \pi_{C(2)C(3)}$	7,47	-	8,46	-	7,94	-	-	7,06	-	-
$\pi_{C(1')C(6')} \leftrightarrow \sigma_{C(7)C(7')}$	8,42	-	8,72	-	8,75	-	-	9,95	-	-
$\pi_{C(1')C(6')} \leftrightarrow n_{F(12)} p(xz)$	12,30	-	11,98	-	12,06	-	-	12,27	-	-
$\pi_{C(2)C(3)} \leftrightarrow \pi_{C(1')C(2')}$	-	3,63	-	-	-	6,79	-	-	-	4,28
$\pi_{C(2)C(3)} \leftrightarrow \pi_{C(2')C(3')}$	6,02	-	-	-	8,77	-	-	-	-	-
$\pi_{C(2')C(3')} \leftrightarrow \pi_{C(2)C(3)}$	-	-	5,84	-	-	-	-	-	-	-
$\pi_{C(2)C(3)} \leftrightarrow \pi_{C(3')C(4')}$	-	3,29	-	1,60	-	3,32	-	-	-	2,36
$\pi_{C(2)C(3)} \leftrightarrow \pi_{C(4)C(5)}$	10,57	10,58	9,21	9,18	9,09	9,08	-	-	-	9,81
$\pi_{C(2')C(3')} \leftrightarrow n_{F(9)} p(xz)$	12,71	-	11,27	-	11,69	-	-	12,91	-	-
$\pi_{C(3)C(4)} \leftrightarrow \pi_{C(2')C(3')}$	-	-	-	-	-	-	-	1,18	-	-
$\pi_{C(3)C(4)} \leftrightarrow \pi_{C(3')C(4')}$	-	-	-	-	-	-	2,94	-	4,36	-
$\pi_{C(3)C(4)} \leftrightarrow \pi_{C(4')C(5')}$	-	-	-	-	-	-	-	1,97	-	-
$\pi_{C(4)C(5)} \leftrightarrow \pi_{C(1)C(6)}$	7,68	7,58	8,39	8,36	8,34	8,30	-	-	-	8,20
$\pi_{C(4)C(5)} \leftrightarrow \sigma_{C(8)C(8')}$	7,79	7,76	1,41	1,41	1,43	1,44	-	-	-	9,96
$\pi_{C(4)C(5)} \leftrightarrow \pi_{C(3')C(4')}$	-	3,11	-	-	-	0,53	-	-	-	2,33
$\pi_{C(4)C(5)} \leftrightarrow \pi_{C(4')C(5')}$	6,31	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi_{C(4)C(5)} \leftrightarrow \pi_{C(5)C(6)}$	-	3,48	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi_{C(4')C(5')} \leftrightarrow \pi_{C(1')C(6')}$	10,55	-	8,17	-	7,94	-	-	-	-	-
$\pi_{C(4')C(5')} \leftrightarrow \sigma_{C(8)C(8')}$	8,53	-	0,55	-	-	-	-	9,99	-	-
$\pi_{C(3')C(4')} \leftrightarrow n_{F(10)} p(xz)$	-	12,30	-	11,94	-	12,09	12,85	-	12,16	12,23
$\pi_{C(4')C(5')} \leftrightarrow n_{F(11)} p(xz)$	12,27	-	14,70	-	14,55	-	-	12,29	-	-
$\pi_{C(5')C(6')} \leftrightarrow n_{F(11)} p(xz)$	-	13,10	-	14,71	-	14,57	12,86	-	14,53	14,54
$\sigma_{C(3')C(4')} \leftrightarrow n_{F(10)} p(xy)$	7,65	7,66	7,73	7,74	7,65	7,65	7,72	7,67	7,73	7,73
$\sigma_{C(5')C(6')} \leftrightarrow n_{F(11)} p(xy)$	8,97	8,91	8,30	8,30	8,30	8,30	8,91	8,91	8,29	8,29
$\sigma_{C(8)C(8')} \leftrightarrow \pi_{C(2)C(3)}$	1,56	1,58	8,00	7,80	8,03	7,98	-	-	-	-
$\sigma_{C(8)C(8')} \leftrightarrow \pi_{C(2')C(3')}$	0,86	-	9,34	-	8,02	-	-	0,90	-	-
$\sigma_{C(8)C(8')} \leftrightarrow \pi_{C(3)C(4)}$	-	8,25	-	8,39	-	6,90	9,49	-	7,59	7,34

3.10 Orbitais Moleculares – OMs

Com o intuito de explorar o efeito da substituição por flúor nas interações transanulares, foram analisados os orbitais moleculares, principalmente os orbitais de fronteira ocupados. Assim com nos isômeros não-substituídos, alguns orbitais sugerem a possibilidade de ocorrência desse tipo de interação transanular, indicando um caráter ligante na região interanelar.¹⁰⁷ A figura 3.9 apresenta alguns dos orbitais moleculares para os isômeros **9-11b**. Observa-se que os orbitais HOMO-3 sugerem a ocorrência de interações *through-space* para **9**, apesar do fato de a análise NBO ter mostrado que no caso de **9** há ocorrência de interações transanulares *through-space* apenas para uma das ER, sendo estas de baixo peso. Além disso, a análise dos OMs não mostra a presença deste tipo de interação para **9**. Observa-se também que **10a** possui interações *through-space*, resultado que está de acordo com a análise AIM e NBO. No caso de **11a** e **11b**, os orbitais moleculares indicam a possibilidade de interações *through-space*, concordando com os resultados obtidos através da análise NBO.

Figura 3.9 Orbitais de fronteira dos F₄[2.2]ciclofanos

3.11 Propriedades Topológicas da Densidade Eletrônica – AIM

De maneira análoga à seção 2.11, realizou-se a análise da densidade eletrônica nos diversos pontos críticos dos $F_4[2.2]$ ciclofanos, **9-11b**. As densidades eletrônicas foram determinadas com o modelo MP2/6-31+G(d,p). A numeração adotada para os átomos é a mesma apresentada na tabela 3.13. As topologias obtidas também se encontram em concordância com a regra de Poincaré-Hopf. De acordo com os gráficos moleculares dos isômeros **9-11b** (figura 3.10), apenas **10a** e **10b** apresentam pontos críticos, ζ , que caracterizam interações transanulares *through-space*, assim como já relatado para os isômeros não-substituídos **2a** e **2b**. Também é observado que **10b** apresenta não apenas um ponto crítico que conecta carbonos pertencentes a anéis diferentes, ζ_2 , mas também um BCP que está localizado entre um átomo de flúor e um átomo de hidrogênio, ζ_1 . Os parâmetros para ζ_1 estão dentro dos limites estabelecidos para a ocorrência de ligação de hidrogênio, sendo $\rho_b = 0,017$ e $\nabla^2\rho_b = 0,072$, além disso, este BCP apresentou um valor consideravelmente alto de elipticidade, $\varepsilon_b = 0,493$, o que indica uma instabilidade topológica para esta ligação de hidrogênio.¹⁰⁸ Por outro lado, os valores de ε_b em ζ_1 e a distância entre ζ_1 e o RCP 3 encontram-se dentro dos limites de ocorrência de estabilidade para interações H-H de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos,⁹¹ indicando que apesar da aparente instabilidade topológica esta ligação de hidrogênio possui um caráter estabilizador. De maneira análoga ao isômero **3a**, **11a** e **11b** apresentam um BCP entre os dois anéis fenílicos, sendo que o de **11a** se conecta a dois outros BCPs e o de **11b** conecta um atrator nuclear (NA), no caso o átomo de flúor e um outro BCP. Isto significa que mecanismos de conflito estão ocorrendo. Estas estruturas de conflito são energeticamente e topologicamente instáveis, o que significa que uma mudança conformacional, por mínima que seja, irá modificar a distância entre as fenílas e, portanto estes BCPs desaparecerão.¹¹⁵

De acordo com a tabela 3.17, observa-se que os maiores valores de densidade eletrônica ocorrem para os BCPs de ligações C-C (ρ_b em torno 0,31 u.a.) de anéis, indicando um acúmulo preferencial de densidade eletrônica e conseqüente aumento da ordem de ligação. Observa-se também que a densidade eletrônica é menor para as ligações C-C das pontes, C-H e C-F, sendo estas em torno 0,21, 0,28 e 0,25 u.a.. Além disso, nota-se que as densidades dos BCPs da ligação C-C dos anéis substituídos são ligeiramente maiores que dos anéis não-substituídos, o que concorda com os resultados obtidos pelo método NBO, que sugerem uma conjugação de elétrons dos pares isolados dos átomos de flúor para os orbitais das ligações C-C do anel substituído. Não ocorrem variações da densidade eletrônica nos RCPs dos anéis

substituído e não-substituído, ambos os valores são de 0,02 u.a., indicando que a densidade no centro do anel não é afetada pela substituição. Além disso, a densidade eletrônica apresenta uma maior redução nos RCPs do macrociclos e nos pontos críticos de gaiola CCPs.

Os valores dos laplacianos da densidade eletrônica estão de acordo com o previsto pelo método de Bader,⁵⁹ o qual indica que o laplaciano é negativo nos CPs onde a densidade eletrônica é mais concentrada localmente e positivo onde a densidade eletrônica não está localmente concentrada. Nota-se que os valores mais negativos de $\nabla^2\rho_b$ são para as ligações C-C de anéis e que as ligações C-F apresentam valores positivos do laplaciano, indicando que a ligação C-F exibe polaridade considerável, apesar da conjugação já mencionada. O valor positivo do laplaciano indica depleção de densidade nos RCPs e nos CCPs. As ligações C-C dos anéis fluorados sempre apresentam maiores elipticidades, ϵ , que nas ligações C-C de anéis não substituídos, o que confere o aumento do caráter π das ligações C-C substituídas, o que está de acordo com as alterações na geometria (seção 3.1) e com a análise NBO (seção 3.8), que mostrou a presença de retrodoações dos pares isolados dos átomos de flúor para o anel substituído, apesar da análise NRT (seção 3.7) não ter apresentado modificações consideráveis nas ordens de ligação C-C dos anéis fluorados em relação às dos anéis não-fluorados. Por outro lado, os valores de elipticidade das ligações C-C das pontes e das ligações C-H e C-F são baixos.

De maneira análoga aos resultados obtidos dos BCPs de **2a** e **2b** que caracterizam as interações transanulares desses compostos como sendo de camada fechada, as propriedades dos BCPS, ζ , de **10a** e **10b** mostram que as interações transanulares nos derivados fluorados também são do tipo camada fechada (tabela 3.18), exibindo valores de ρ_b próximos de zero em ζ , valores positivos e próximos de zero para $\nabla^2\rho_b$ e um valor positivo para a densidade de energia total, H_b , a qual é muito próxima de zero. Todavia, os pontos críticos das ligações covalentes dos anéis aromáticos fluorados, $\text{BCP}_{\text{anel(F)}}$, exibem maiores valores de ρ_b e valores negativos de $\nabla^2\rho_b$ e H_b , em comparação com os respectivos BCP_{anel} de **2a** e **2b** (tabela 2.19), confirmando a presença de conjugação dos pares isolados nos anéis fluorados, conforme observado através do método NBO. Comparando os valores das densidade de energias cinética G_b e potencial V_b em ζ_1 , ζ_2 e nos $\text{BCP}_{\text{anel(F)}}$, nota-se que ambos os valores são muito reduzidos em ζ_1 e ζ_2 . A elipticidade ϵ indica que as curvaturas da densidade eletrônica são muito pequenas em ζ_1 e ζ_2 quando comparadas com as dos $\text{BCP}_{\text{anel(F)}}$. Além disso, nota-se que os valores de G_b , V_b e H_b são sempre mais negativos nos $\text{BCP}_{\text{anel(F)}}$ do que nos BCP_{anel} .

Empregando-se um procedimento análogo ao utilizado por Matta e colaboradores⁹¹ no estudo de interações hidrogênio-hidrogênio em hidrocarbonetos polibenzênicos, nota-se que de acordo com os resultados reportados na tabela 3.18, o BPL não é curvado, apesar dos valores de $\rho_b - \rho_r$ serem pequenos, as diferenças $r_b - r_r$ são grandes e a elipticidade ε é pequena, indicando que as interações são estáveis. No entanto, observa-se uma exceção com relação a elipticidade em ζ_1 de **10b**, que se trata de uma ligação de hidrogênio intramolecular com baixa estabilidade, conforme discutido anteriormente. De maneira análoga a **2a** e **2b**, os mesmos critérios, quando aplicados em **10a** e **10b**, indicam que o BCP não colapsa com o RCP com pequenas mudanças na geometria. O cálculo de energias de estabilização $\Delta E(C)$ não foram aqui considerados, pois os cálculos das integrações sobre as bacias atômicas foram realizados apenas para **9**, em função do tempo de computacional despendido e das discussões na literatura em torno da validade destas energias.^{94,95} Os resultados das integ

rações de **9** serão discutidos no próximo capítulo, onde serão considerados sistematicamente os efeitos de diferentes substituintes e da protonação sobre a estrutura eletrônica do [2.2]paraciclofano.

Figura 3.10 Gráficos moleculares de 9-11b, nos quais os pontos críticos (CPs) são denotados por pontos e os átomos por esferas. Os pontos críticos de ligação (BCPs) são denotados por pontos vermelhos, os pontos críticos de anel (RCPs) por pontos amarelos e os pontos críticos de gaiola (CCPs) por pontos verdes.

Tabela 3.17 Propriedades dos BCPs, RCPs e CCPs dos F₄[2.2]ciclofanos (u.a.).

Pontos críticos	Propriedades	Compostos				
		9	10a	10b	11a	11b
BCPs						
C(1)-C(2)	ρ_b	0,307	0,307	0,309	0,307	0,308
	$\nabla^2\rho_b$	-0,827	-0,823	-0,834	-0,821	-0,828
	ε	0,203	0,207	0,202	0,208	0,200
C(1')-C(2')	ρ_b	0,314	0,312	0,313	0,314	0,311
	$\nabla^2\rho_b$	-0,867	-0,856	-0,859	-0,869	-0,848
	ε	0,281	0,277	0,282	0,280	0,284
C(1)-C(6)	ρ_b	0,308	0,308	0,308	0,308	0,309
	$\nabla^2\rho_b$	-0,828	-0,831	-0,831	-0,830	-0,832
	ε	0,201	0,208	0,210	0,206	0,204
C(1')-C(6')	ρ_b	0,313	0,313	0,313	0,313	0,314
	$\nabla^2\rho_b$	-0,862	-0,863	-0,868	-0,862	-0,869
	ε	0,283	0,288	0,284	0,276	0,284
C(1)-C(7)	ρ_b	0,252	0,254	0,251	0,250	0,253
	$\nabla^2\rho_b$	-0,596	-0,604	-0,592	-0,587	-0,599
	ε	0,029	0,035	0,029	0,028	0,033
C(1')-C(7')	ρ_b	0,248	0,249	0,248	0,248	0,246
	$\nabla^2\rho_b$	-0,575	-0,582	-0,576	-0,575	-0,568
	ε	0,024	0,032	0,026	0,029	0,025
C(7)-C(7')	ρ_b	0,211	0,223	0,217	0,221	0,221
	$\nabla^2\rho_b$	-0,420	-0,464	-0,441	-0,459	-0,460
	ε	0,020	0,012	0,019	0,016	0,016
C(2')-F(9)	ρ_b	0,253	0,252	0,245	0,252	0,249
	$\nabla^2\rho_b$	0,215	0,193	0,187	0,207	0,187
	ε	0,019	0,042	0,038	0,020	0,036
C(6')-F(12)	ρ_b	0,253	0,255	0,254	0,254	0,254
	$\nabla^2\rho_b$	0,215	0,206	0,210	0,207	0,208
	ε	0,019	0,011	0,011	0,013	0,015
RCPs						
1	ρ_b	0,022	0,021	0,022	0,021	0,020
	$\nabla^2\rho_b$	0,164	0,160	0,160	0,160	0,152
2	ρ_b	0,009	0,013	0,014	0,012	0,009
	$\nabla^2\rho_b$	0,028	0,056	0,056	0,040	0,032
3	ρ_b	0,009	0,013	0,015	0,009	0,009
	$\nabla^2\rho_b$	0,028	0,056	0,072	0,028	0,032
4	ρ_b	0,021	0,020	0,014	0,012	0,008
	$\nabla^2\rho_b$	0,156	0,152	0,056	0,040	0,028
5	ρ_b	-	-	0,020	0,020	0,022
	$\nabla^2\rho_b$	-	-	0,152	0,152	0,164
CCP						
	ρ_b	0,005	-	-	0,009	0,008
	$\nabla^2\rho_b$	0,020	-	-	0,032	0,028

Tabela 3.18 Dados dos pontos críticos (ζ e BCP_{anel}) em (u.a.), $\rho_b-\rho_r$, r_b-r_r , BL, e BPL (u.a.) para os confôrmers **10a** e **10b**.

Compostos	CPs	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ε	G_b	V_b	H_b	$\rho_b-\rho_r$	r_b-r_r	BL	BPL
10^a	ζ_1	0,020	0,060	0,169	0,014	-0,014	0,001	0,008	1,832	5,044	5,076
	$\text{BCP}_{\text{anel(F)}}$	0,313	-0,863	0,288	0,114	-0,444	-0,330	0,293	2,324	2,634	2,634
10^b	ζ_1	0,017	0,072	0,493	0,017	-0,015	0,001	0,002	0,967	4,181	4,315
	ζ_2	0,018	0,056	0,146	0,013	-0,012	0,001	0,004	1,228	5,122	5,174
	$\text{BCP}_{\text{anel(F)}}$	0,313	-0,863	0,289	0,114	-0,444	-0,330	0,293	2,324	2,634	2,634

3.12 Conclusões

Nos isômeros fluorados dos [2.2]ciclofanos observa-se que as alterações de geometria são predominantes apenas para os diedros das pontes e dos anéis. Os comprimentos de ligação e as distâncias interanelares sofreram poucas variações. As reações isodésmicas mostraram que, dentre os isômeros fluorados, **9** é o mais tencionado. Além disso, o tratamento particionado das reações isodésmicas permitiu-nos concluir que os anéis aromáticos substituídos, estão de uma forma geral absorvendo mais tensão do que os anéis dos isômeros não-substituídos. As análises NBO e NSA permitiram-nos observar a conjugação dos pares isolados dos átomos de flúor com o sistema π , aumentando a densidade eletrônica do anel substituído. Por outro lado, estas análises também evidenciaram que a substituição por flúor provocou um aumento, não apenas do número, mas também da intensidade das interações *through-space*. Contudo, estas interações continuaram restritas aos análogos fluorados de **2a** e **2b**, ou seja, **10a** e **10b**. Conforme observado, apenas alguns isômeros apresentaram interações *through-space*, no entanto, estas promovem estabilizações pouco significativas. Ambos os critérios: NICS e HOMA sugerem que a substituição por flúor provoca um aumento da aromaticidade dos [2.2]ciclofanos. Este aumento pode estar relacionado com a diminuição nos valores de SE(IR) e de ΔE .

A análise AIM forneceu dados que confirmam a conjugação dos pares isolados dos átomos de flúor. Além disso, mostrou que a substituição não aumentou o número de interações *through-space* ou *through-bond*. Contudo, apenas alguns orbitais de fronteira de **9**, **10a** e **10b** sugeriram a possibilidade de ocorrência de interações *through-space*.

Contrastando com as análises NBO, NSA e AIM, as cargas atômicas mostram que a presença dos átomos de flúor ocasiona uma deficiência de carga no anel substituído, apesar das retrodoações π dos átomos de flúor. Isso indica que o efeito sacador σ é predominante nesses compostos. A análise dos deslocamentos químicos mostrou que a substituição afeta a anisotropia diamagnética da molécula como um todo.

4 | Substituição e Protonação do [2.2]paraciclofano.

4.1 Efeitos da Substituição na Estrutura Eletrônica do [2.2]paraciclofano.

Em função dos resultados obtidos para **1** e **9**, anteriormente relatados, optou-se por analisar não apenas os efeitos de diferentes substituintes, mas também os efeitos da protonação sobre a estrutura eletrônica do [2.2]paraciclofano, que foi escolhido pelo fato de apresentar anéis aromáticos com disposição espacial adequada para a ocorrência de maiores interações transanulares. Por razões didáticas, a substituição e a protonação serão abordadas separadamente no presente capítulo. A seção 4.1 apresentará os resultados das diferentes substituições, enquanto que a seção 4.2 apresentará os resultados referentes à protonação. Este tipo de abordagem sistemática se faz importante, primeiramente pelo fato de as interações transanulares terem sido estudadas principalmente para estados excitados do [2.2]paraciclofano,^{109(a)} enquanto que há poucos estudos que consideram este tipo de interação para derivados do [2.2]paraciclofano no estado fundamental.¹¹⁰ Além disso, conforme já mostrado na literatura, a substituição de sistemas aromáticos afeta a delocalização eletrônica, a qual é responsável diretamente pelas propriedades físico-químicas desta classe de compostos.^{111,112} Outro fato importante, é que este tipo de procedimento faz com que os anéis do [2.2]paraciclofano se tornem não-equivalentes, possibilitando um aumento na ocorrência das interações transanulares, conforme já observado através de estudos que utilizam métodos semi-empíricos (CNDO/S)^{109(b)} ou através de técnicas experimentais como dicroísmo circular,¹¹³ que indicam que as interações transanulares ocorrem tanto no estado fundamental quanto no estado excitado.

4.1.1 Geometrias

Em função dos resultados observados em relação à substituição de hidrogênios por átomos de flúor (capítulo anterior), buscou-se estender tal tratamento utilizando-se [2.2]paraciclofano com outros substituintes sacadores de elétrons como ciano (**12**), cloro (**13**) carbonila (**14**) e nitro (**15**). Além disso, foram testadas as substituições com dois grupos elétron-doadores NH₂ (**16**) e a presença simultânea de grupos ciano e amina em diferentes posições, (**17a**) e (**17b**) (figura 4.1.1). Para os derivados **14-17b**, foram utilizados apenas dois substituintes por anel, dispostos linearmente, para se minimizar a influência de efeitos estéricos entre os grupos. Para todos os compostos considerados no presente capítulo, na

otimização de geometria e no cálculo das frequências vibracionais, bem como todas as demais propriedades utilizando-se o modelo B3PW91/6-31+G(d,p). Todos os compostos são mínimos na superfície de energia potencial.

Figura 4.1.1 Derivados do [2.2]paraciclofano.

Foram determinados os principais parâmetros geométricos não apenas para **1**, mas também para todos os seus derivados substituídos **9-17b**, (figura 4.1.1). Dessa maneira, optou-se em realizar-se uma numeração genérica, que pôde ser utilizada em todos os casos, ou seja, para os compostos **1-17b**. Conforme observado pela tabela 4.1.1, nota-se que alguns comprimentos de ligação permanecem constantes, ou sofrem pequenas variações com a substituição. Podemos citar, por exemplo, a ligação A-B nos compostos **1-14**. Algumas pequenas variações são observadas em relação aos ângulos dos anéis aromáticos, bem como em relação às distâncias interanelares e das pontes etilênicas. As maiores variações são observadas em relação aos diedros das pontes etilênicas e para ângulos de ligação dos anéis de **14-17b**.

Tabela 4.1.1 Parâmetros geométricos dos compostos 1-17b

Parâmetros	Compostos								
Distâncias (Å)	1	9	12	13	14	15	16	17a	17b
A-B	1,401	1,402	1,402	1,401	1,402	1,401	1,407	1,399	1,408
A-I	2,808	2,779	2,776	2,778	2,739	2,804	2,803	2,800	2,784
B-C	1,394	1,394	1,395	1,395	1,396	1,395	1,399	1,401	1,400
C-1	1,088	1,088	1,088	1,088	1,088	1,088	1,090	1,397	1,089
C-D	1,402	1,402	1,402	1,402	1,400	1,402	1,399	1,410	1,399
D-E	1,401	1,402	1,402	1,401	1,402	1,401	1,407	1,399	1,408
D-Q	1,510	1,511	1,510	1,511	1,511	1,512	1,513	1,514	1,513
F-N	3,132	3,067	3,113	3,106	3,073	3,151	3,120	3,159	3,107
G-H	1,602	1,599	1,605	1,600	1,593	1,587	1,591	1,597	1,592
G-5	1,096	1,095	1,094	1,095	1,094	1,096	1,097	1,094	1,095
H-6	1,096	1,092	1,093	1,091	1,094	1,090	1,097	1,094	1,096
K-7	1,088	1,347	1,431	1,738	1,088	1,473	1,089	1,432	1,432
L-M	1,402	1,395	1,407	1,404	1,496	1,398	1,401	1,393	1,394
M-N	1,394	1,390	1,413	1,401	1,480	1,392	1,394	1,393	1,403
N-8	1,088	1,347	1,430	1,738	1,088	1,473	1,089	1,432	1,432
N-I	1,401	1,394	1,407	1,403	1,348	1,406	1,401	1,413	1,411
I-H	1,510	1,509	1,505	1,510	1,502	1,514	1,511	1,508	1,509
P-4	1,096	1,092	1,093	1,091	1,094	1,094	1,097	1,094	1,095
P-L	1,510	1,509	1,505	1,510	1,502	1,514	1,511	1,508	1,509
Q-3	1,096	1,095	1,094	1,095	1,094	1,096	1,097	1,097	1,096
Q-P	1,602	1,600	1,605	1,600	1,592	1,587	1,591	1,597	1,592
Ângulos (°)									
ABC	120,6	120,6	120,6	120,5	121,0	120,4	118,2	122,9	118,3
AGH	113,4	113,2	113,4	113,3	112,1	112,6	113,0	113,5	114,8
BCD	120,9	120,8	120,6	120,7	120,5	121,0	122,7	117,6	122,5
BC1	119,1	119,1	119,2	119,2	119,2	119,0	118,2	120,2	118,3
CDE	116,8	117,0	117,1	117,1	117,2	116,9	117,4	117,8	117,6
CDQ	120,6	120,6	120,9	120,6	121,2	120,1	119,3	122,0	119,1
DQP	113,4	113,2	113,4	113,3	112,1	112,6	113,0	113,5	112,9
GHI	113,4	112,6	112,2	112,4	111,9	112,3	112,3	111,9	111,9
QPL	113,4	112,6	112,2	112,4	111,9	112,2	112,3	111,9	111,9
LMN	120,9	121,8	121,0	121,0	117,2	122,3	120,8	121,1	121,0
LKJ	120,6	121,8	121,0	121,0	122,3	121,8	120,5	120,9	120,8
LK7	119,7	119,3	119,2	119,0	122,0	121,6	119,7	120,6	120,0
MNI	120,6	121,8	121,0	121,2	122,3	121,8	120,5	120,8	120,8
MN8	119,2	118,2	119,4	119,5	117,2	116,1	119,1	118,2	118,6
NIJ	116,8	115,2	116,0	115,9	117,1	113,8	117,0	115,9	116,3
Diedros (°)									
ABCD	0,3	0,2	0,0	0,1	2,0	0,6	1,1	2,2	0,1
ABC1	170,9	171,4	172,1	171,5	173,2	171,2	168,1	177,4	169,3
AGHI	8,7	6,4	0,8	5,4	13,1	24,4	21,2	19,0	19,8
AGH6	131,9	128,6	122,7	127,6	107,1	149,7	144,7	102,7	143,2
BCDE	14,8	14,4	14,7	14,7	13,9	14,5	14,4	15,5	14,2
BCDQ	152,5	153,4	153,3	153,2	152,7	152,2	151,8	150,5	152,0
CDEF	15,0	14,5	14,7	14,8	12,0	15,1	15,1	13,7	14,0
DEF2	170,9	171,4	172,1	171,5	173,2	171,2	168,1	177,3	169,3
DQPL	8,7	6,0	0,6	5,8	13,1	24,4	21,2	18,9	19,8
IJKL	0,3	0,0	0,0	0,1	4,9	1,9	0,80	1,1	1,0
IKJ7	171,2	169,8	172,4	173,0	164,3	173,9	171,3	174,6	172,1
PLMN	152,5	152,7	153,3	152,9	150,7	151,5	152,2	152,7	152,8
LMNI	0,3	0,0	0,0	0,0	4,9	1,9	0,8	1,1	1,0
LMN8	171,2	169,9	172,4	173,0	164,3	174,0	171,3	174,6	172,0

Conforme se observa na tabela 4.1.1, as distâncias interanelares, (AI) e (FN), bem como, os comprimentos das pontes etilênicas (GH) não sofrem variações com as substituições, sejam estas por grupos elétron-sacadores ou elétron-doadores, no entanto, há uma grande variação no diedro das pontes etilênicas, ocorrendo uma diminuição nos valores dos diedros de **9**, **12** e **13** em relação ao diedro de **1**, para os demais se observa um aumento desses diedros, sendo o maior para **15**. As modificações nos diedros das pontes são uma consequência direta das interações repulsivas entre as nuvens π dos anéis aromáticos.^{69, 110} Além disso, se observam variações consideráveis do diedro dos planos dos anéis não-substituídos. Os valores de ABCD são pequenos nos casos de **9**, **12**, **13** e **15**, no entanto, observa-se que os valores de **14** e **17a** são maiores. Além disso os valores do diedro DQPL variam de maneira análoga a AGHI.

Com o intuito de avaliar as modificações estruturais, ocasionadas pelas substituições, foram lançados em gráfico alguns parâmetros geométricos fundamentais, tais como as distâncias de ligações C-C dos anéis aromáticos e das pontes, as distâncias interanelares, ângulos de ligação e ângulos diedros. Devemos salientar que os valores lançados são valores médios, obtidos para cada composto, a partir da tabela 1. Para os comprimentos de ligação do anel não-substituído (I) não se observam variações, com exceção de apenas **17a** e **17b**, que apresentam pequenas variações devido, nesse caso, à presença de grupos NH_2 . Cabe salientar que para **17a** e **17b** o anel considerado como (I) é o anel que contem os grupos NH_2 e o anel (II) é o que contém os grupos CN. No entanto, os comprimentos de ligação do anel substituído (II) apresentam algumas pequenas variações. Por exemplo, uma ligeira diminuição dos comprimentos C-C é observada para o anel substituído com flúor **9** e, um pequeno aumento é observado com relação ao anel substituído com grupos ciano **12**. Também é observado um aumento considerável dos comprimentos de ligação do anel substituído por $\text{C}=\text{O}$, **14**, isso se deve principalmente à maior alternância entre as ligações simples e duplas do anel. Quanto às substituições por grupos NH_2 e CN observa-se que a variação é pequena em relação aos comprimentos de ligação de **1**. A distância GH apresenta uma ligeira diminuição para **9**, **14**, **16** e **17b**, sendo que para os demais os valores são muito próximos aos de **1** (figura 4.1.2-a).

Figura 4.1.2 (a) comprimentos de ligação C-C médios, (b) distâncias interanelares, (c) ângulos de ligação e (d) ângulos diedros.

A figura 4.1.2-b mostra que a variação dos valores das distâncias interanelares (AI) e (FN) dos derivados substituídos em relação a **1** são pequenas. De maneira geral, os valores de (AI) para **9-17b** são ligeiramente menores que para **1**. Analogamente, também se observa diminuição nos valores de (FN), exceto para **15** e **17a**. As diminuições de (AI) e (FN) não podem ser interpretadas diretamente como uma diminuição da repulsão eletrônica interanelar, pois existem casos em que se observam valores elevados dos diedros das pontes (Figura 4.1.2-c), mas que apresentam respectivamente pequenos valores de (AI) e (FN), como é o caso do compostos **14** e **17b**.

Também foram lançados em gráfico alguns ângulos de ligação pertencentes aos anéis não substituídos, (ABC) e (CDE), bem como, um ângulo pertencente ao anel substituído (LMN) e o ângulo (AGH), o qual pertence a uma ponte etilênica, (figura 4.1.2-c). Observa-se que o ângulo (CDE), que contém um carbono cabeça de ponte, e que é pertencente ao anel não-substituído, praticamente não varia em relação a **1**, exceto nos casos de **17a** e de **17b**, pois nesses casos o anel contém grupos NH_2 . Com relação ao ângulo (ABC), observavam-se

apenas pequenas variações para **1-15**. No entanto, **16** e **17b** apresentam uma considerável diminuição, enquanto **17a** mostra um aumento para este ângulo, se comparados com **1**. Com relação ao ângulo (LMN) observa-se que todos os valores são bastante próximos ao de **1**, exceto **9**, **14** e **15**, que apresentaram variações. Para o ângulo da ponte etilênica (AGH), observa-se que **1**, **12**, **13**, **16**, e **17a** apresentam valores muito próximos. No entanto, uma ligeira diminuição é observada para **14** e **15**, enquanto um pequeno aumento é observado no caso de **17b**. Esses resultados mostram que a substituição influencia de maneira diferenciada um mesmo parâmetro geométrico, ou seja, um dado parâmetro geométrico pode ser afetado por um dado substituinte, mas pode permanecer inalterado no caso de outro substituinte.

Três ângulos diedros diferentes foram lançados em gráfico, sendo um pertencente ao anel (I), (ABCD), outro pertencente ao anel (II), (IJKL) e o ângulo diedro de uma das pontes etilênicas (AGHI). Quanto aos diedros dos anéis, podemos observar, que além de não variarem, estes apresentam valores coincidentes para os compostos **1-13**. Observa-se, no entanto, um aumento no caso de **14**, principalmente para o diedro (IJKL), pertencente ao anel que contem grupos C=O. Um fato interessante é que o diedro (ABCD) sofre aumento no caso de **14**, apesar de pertencer a um anel que não apresenta substituição. Os diedros (ABCD) e (IJKL) apresentam apenas pequenas variações para os compostos **16-17b**. As maiores alterações são observadas para o diedro da ponte etilênica (AGHI). Nota-se que **9**, **12** e **13** apresentam os menores valores de (AGHI), evidenciando dessa maneira o caráter sacador dos substituintes F, CN e Cl, responsável pela diminuição da repulsão eletrônica entre os anéis aromáticos. Para **14**, o diedro (AGHI) apresenta um valor maior que o obtido para **1** e muito próximo do experimental, que é de 11,4 graus,¹¹⁰ sugerindo dessa maneira, que apesar do efeito sacador dos grupos carbonila, há repulsão eletrônica entre os anéis aromáticos e entre a nuvem π do anel (I) e os elétrons π dos grupos C=O. Os maiores valores de (AGHI) foram observados para os derivados que possuem grupos NO₂, **15**, NH₂, **16**, e a presença simultânea de grupos CN e NH₂, **17a** e **17b**. Dessa, maneira nota-se que os diversos substituintes apresentam efeitos diferenciados sobre os vários parâmetros geométricos do sistema [2.2]paraciclofano.

4.1.2 Reações Isodésmicas

Foram determinadas as tensões das pontes e dos anéis do [2.2]paraciclofano, **1**, e de seus derivados substituídos, **9-17b**, através de reações isodésmicas. Além disso, empregou-se a análise particionada das energias de tensão das pontes e dos anéis. A tabela 4.1.2 apresenta as tensões SE(IR) obtidas para os diferentes compostos, bem como as reações isodésmicas empregadas. De acordo com os valores de SE(IR), a seguinte ordem de tensão é observada: **1** > **16** $\equiv$ **17a** > **13** > **12** > **9** > **15** > **17b** > **14**. Estes resultados mostram claramente que a substituição afeta consideravelmente a tensão do [2.2]paraciclofano **1** e, que os substituintes C=O e CN são os que mais contribuem para essa redução de SE(IR). O fato de **16** possuir tensão elevada é consequência das interações repulsivas entre os grupos amina e o sistema π do anel substituído, de acordo com o método NSA (seção 4.1.8). Com o intuito de se separar as deformações dos comprimentos de ligação e as interações não-ligadas, fatores estes que afetam os valores de SE(IR), realizou-se um tratamento particionado das energias de tensão.⁷⁶ Nessa aproximação, as pontes dos ciclofanos foram desconectadas, enquanto as estruturas dos anéis foram mantidas na geometria original. As valências livres dos anéis foram preenchidas com átomos de hidrogênio e, realizaram-se cálculos de single point separadamente para os dímeros e para as pontes, mantendo-se sempre a conformação original dos correspondentes ciclofanos. Os valores de energia obtidos foram comparados com as energias dos compostos de referência otimizados, no caso, o dímero do composto substituído (mantendo-se constantes as distâncias entre os anéis fenílicos) e duas diferentes conformações do butano: *anti* (*a*) e *eclipsada* (*e*). Estas diferenças forneceram as energias estéricas para os dímeros distorcidos, SE(bb), e para as respectivas pontes, SE(br-a) e SE(br-e). A soma das componentes SE(bb) e SE(br-a) ou SE(bb) e SE(br-e) são denotadas SE(sum). (tabela 4.1.3).

Tabela 4.1.2 Reações Isodésmicas para os compostos 1-17b.

Reações Isodésmicas		SE(IR) (kcal/mol)
(1) + 4 CH ₄ →		-29,72
(9) + 4 CH ₄ →		-26,40
(12) + 4 CH ₄ →		-25,52
(13) + 4 CH ₄ →		-26,77
(14) + 4 CH ₄ →		-22,29
(15) + 4 CH ₄ →		-26,35
(16) + 4 CH ₄ →		-27,98
(17a) + 4 CH ₄ →		-27,87
(17b) + 4 CH ₄ →		-23,38

Tabela 4.1.3 Energias de tensão (SE/kcal mol⁻¹) e componentes da partição (kcal mol⁻¹).

	-SE(IR)	SE(bb)	Anti				Eclipsada			
			SE(br-a)	SE(rep-a)	SE(sum-a)	SE(bb)/ SE(sum-a)	SE(br-e)	SE(rep-e)	SE(sum-e)	SE(bb)/ SE(sum-e)
1	29,72	17,85	25,90	14,03	43,75	0,41	14,54	2,67	32,39	0,55
9	26,40	15,89	14,26	3,75	30,15	0,53	8,52	-1,99	24,41	0,65
12	25,52	16,31	13,88	4,67	30,19	0,54	8,14	-1,08	24,45	0,67
13	26,77	16,52	13,64	3,38	30,16	0,55	7,90	-2,36	24,42	0,68
14	22,29	18,50	19,09	15,30	37,59	0,49	13,35	9,56	31,85	0,58
15	26,35	12,55	10,03	-3,77	22,58	0,56	4,29	-9,51	16,84	0,75
16	27,98	9,14	12,73	-6,11	21,86	0,42	6,99	-11,85	16,13	0,57
17a	27,87	9,93	10,42	-7,51	20,36	0,49	4,68	-13,25	14,61	0,68
17b	23,38	10,33	14,95	1,90	25,28	0,41	9,21	-3,84	19,54	0,53

De acordo com a tabela 4.1.3, os valores de SE(bb) podem ser maiores, menores ou próximos de SE(br-a), dependendo do substituinte empregado, o que significa que diferentes substituintes modificam não apenas as energias de torção das pontes mas também a torções dos anéis. Contudo, quando se considera a conformação eclipsada do butano, os resultados são opostos, os valores de SE(bb) são maiores que SE(br-e), indicando que os anéis aromáticos absorvem mais tensão que as pontes etilênicas, quando estas se encontram em conformações equivalentes às dos ciclofanos. Pode se concluir então que os anéis fenílicos são absorvedores de tensão, conforme observado por Eis e colaboradores.⁷⁶ A natureza repulsiva das interações entre anéis e pontes é computada pela componente SE(rep), a qual é a diferença entre os termos SE(sum) e SE(IR). Quanto ao termo de repulsão, um fato curioso é observado, **15**, **16** e **17a** apresentam valores negativos de SE(rep-a), o que indica que a repulsão entre anéis e pontes é extremamente minimizada (tabela 4.1.3). Além disso, quando a conformação eclipsada do butano é considerada, observa-se um aumento no número de compostos que apresentam termo de repulsão negativo, exceto **1** e **14**. Por outro lado, os valores de SE(sum-a) se apresentam na seguinte ordem: **1** > **14** > **12** $\cong$ **13** $\cong$ **9** > **17b** > **15** > **16** > **17a**, o que indica que não apenas a natureza, mas também uma simples mudança na posição de dois substituintes pode modificar consideravelmente as interações repulsivas intramoleculares. Uma ordem análoga foi observada para os valores de SE(sum-e). Um outro fato muito importante é quanto ao termo SE(bb)/SE(sum), que fornece informação adicional sobre a distribuição das energias de tensão. De acordo com os valores SE(bb)/SE(sum-a), os anéis de **9**, **12**, **13** e **15** suportam as maiores tensões, seguidos por **14** e **17a**. Nota-se também que os anéis de **1** e **17b** absorvem menor tensão. Uma tendência parecida também é observada para SE(bb)/SE(sum-e), mas com valores maiores. De maneira geral, os termos SE(bb)/SE(sum-a) e SE(bb)/SE(sum-e) mostram que os anéis dos derivados do [2.2]paraciclofano absorvem maiores tensões que as pontes, exceto para **17b**.

4.1.3 Aromaticidade

A aromaticidade foi analisada utilizando-se dois critérios diferentes, NICS e HOMA. No caso do critério NICS foram analisadas as variações dos valores de NICS, dentro e fora das cavidades de **1-17b**. Para isso, foram computados pontos perpendiculares aos centros dos anéis, conforme, mostrado na figura 2.4 (a) do capítulo 2. Os gráficos a seguir indicam os valores de NICS versus a distância em relação ao centro da cavidade (figuras 4.1.3 (a) e (b)). Foram lançados os dados em dois gráficos para melhor clareza e visualização das curvas. De acordo com o esquema adotado, quando se parte de zero para a direção positiva, caminha-se no sentido do anel não-substituído de **1-16** e substituídos com NH_2 para **17a** e **17b**. No entanto, quando se parte de zero para a direção negativa, caminha-se no sentido do anel substituído de **1-16** e substituídos com CN para **17a** e **17b**. Observa-se em ambos os gráficos que fora da cavidade do anel não-substituído ou substituído com NH_2 , como em **17a** e **17b**, todos os compostos apresentaram valores de NICS muito próximos aos de **1**. Este resultado fornece duas informações diferentes: (a) a substituições em um dos anéis de **1** pouco afetam a aromaticidade do anel não-substituído e (b) a substituição por dois grupos NH_2 afeta pouco a aromaticidade de ambos os anéis.

Figura 4.1.3 Gráficos de NICS para os compostos **1-17b**

No interior da cavidade, próximo aos anéis substituídos, nota-se que as linhas dos gráficos não são exatamente coincidentes como as que descrevem NICS na parte externa aos anéis não substituídos. É curioso notar que no centro das cavidades ($x = 0$), os valores de NICS são muito próximos, sendo **12**, **13**, **16** e **17b** ligeiramente mais negativos que **1**, para **14** o valor é bem mais positivo, os valores de **15** e **17a** coincidem com o de **1** e, **9** possui o valor

mais negativo. Isso indica que **9**, **12**, **13**, **15**, **16** e **17b** afetam as correntes de densidade de elétrons, ocasionando dessa maneira efeitos opostos nos campos magnéticos gerados no interior da cavidade. Variações drásticas são observadas quando se analisam os valores de NICS do centro da cavidade em direção dos anéis substituídos de **9-16** e substituídos com CN em **17a** e **17b**. Observa-se nesse caso, que os valores de NICS para **9** se tornam muito negativos em relação aos demais compostos, fato este que confirma a ocorrência de um aumento da densidade eletrônica nas proximidades do anel substituído com flúor, ou seja, há uma conjugação dos pares isolados dos átomos de flúor, o que confirma os resultados obtidos pelas análises NBO e AIM, que indicaram para este sistema uma doação de elétrons π por parte dos átomos de flúor. Um comportamento parecido, mas bem menos intenso é observado nos casos **16** e **17b**. Outro ponto importante é observado quando se analisam os valores de NICS na direção dos anéis não-substituídos. Nota-se que os valores de NICS se tornam mais negativos para **9**, **12**, **13**, **16** e **17b** em relação a **1**. Além disso, os mesmos possuem valores semelhantes. Isso ilustra a magnitude do efeito da substituição, ou seja, a substituição afeta as correntes de densidade eletrônica, fazendo que os efeitos dos campos gerados sobre os pontos onde NICS é computado sejam ainda mais afetados. Por outro lado, o composto **14** apresenta um comportamento totalmente diferente, ou seja, quando se caminha no sentido do anel quinonóide, observa-se um aumento drástico dos valores de NICS, o que mostra que de acordo com este critério, o anel substituído de **14** é antiaromático, também em concordância com a regra de Hückel e critério HOMA (tabela 4.1.4). Cabe salientar que apesar de NICS ser uma ferramenta útil para a determinação de aromaticidade local, o mesmo deve ser utilizado de maneira criteriosa, pois em sistemas que possuem sistemas aromáticos superpostos, como no caso dos ciclofanos ou helicenos.⁷⁸

A tabela 4.1.4 apresenta os valores de HOMA, EN e GEO para os anéis não-substituídos (anel (I)) e substituído (anel (II)) de **1-16**, bem como para os anéis substituídos com NH₂ (anel (I)) e com CN (anel (II)) de **17a** e **17b**. Observa-se que a aromaticidade no anel não-substituído (I) aumenta com a substituição em (II), se comparada à de **1**, principalmente devido à diminuição do termo EN. Este aumento ocorre em **9-16**, já para **17a** e **17b**, há uma ligeira redução devido à presença de grupos NH₂.

Tabela 4.1.4 HOMA, EN e GEO para os compostos **1** - **17b**.

Compostos	Anel (I)			Anel (II)		
	HOMA	EN	GEO	HOMA	EN	GEO
1	0,945	0,053	0,003	0,945	0,053	0,053
9	0,962	0,035	0,003	0,992	0,006	0,001
12	0,967	0,030	0,003	0,889	0,108	0,003
13	0,966	0,032	0,002	0,944	0,055	0,000
14	0,965	0,033	0,002	-0,866	0,733	1,133
15	0,964	0,033	0,002	0,962	0,029	0,008
16	0,968	0,029	0,003	0,948	0,048	0,004
17a*	0,934	0,061	0,006	0,925	0,058	0,017
17b*	0,943	0,053	0,004	0,930	0,057	0,013

* Para **17a** e **17b**: anel (I) subst. com NH₂ e anel (II) subst. Com CN

Em relação à aromaticidade no anel substituído (II), observa-se que para **9** há um aumento da aromaticidade devido à diminuição tanto do termo EN como do termo GEO, ou seja, a substituição por flúor provoca diminuição dos alongamentos das ligações e também da alternância dos comprimentos de ligação. Por outro lado, observa-se uma diminuição da aromaticidade em **12** devido ao aumento do termo EN, que varia de 0,030 para 0,108. Com relação a **13**, observa-se uma ligeira diminuição da aromaticidade, também devida a aumento do termo EN, ou seja, há uma redução da aromaticidade em razão de um aumento na elongação dos comprimentos de ligação. Esses resultados mostram que diferentes substituintes sejam receptores ou doadores de elétrons, alteram a estrutura eletrônica de maneira diversa. Além disso, o aumento da aromaticidade do anel (II) de **9** correlaciona-se com o resultado obtido pelo critério magnético NICS, mostrando que ocorre um aumento da densidade eletrônica local deste anel. No caso de **14** observa-se que o anel quinonóide é antiarômático, conforme já verificado com NICS. Para os compostos **12**, **15**, **16**, **17a** e **17b**, os valores de HOMA no anel (II) ou são muito próximos aos de **1** ou ligeiramente menores. Dessa maneira, observa-se que a substituição não afeta apenas a aromaticidade do anel substituído, mas também a do anel não-substituído, evidenciando que a substituição afeta a estrutura eletrônica do ciclofano como um todo.

4.1.4 Cargas Atômicas

Nesta seção serão comparadas apenas as cargas NPA dos derivados substituídos do [2.2]paraciclofano. Ao invés da determinação das cargas atômicas para átomos individuais, foram escolhidos e agrupados determinados átomos (figura 4.1.4), de modo a permitir uma análise direta de como a distribuição de cargas é afetada pela substituição. De acordo com o esquema adotado, tem-se que **A'** refere-se à soma das cargas dos carbonos de **A**, e **B'** à soma das cargas dos carbonos de **B**. Este procedimento foi realizado para se determinar as variações das cargas atômicas por grupos principais que constituem os derivados do [2.2]paraciclofano, ou seja, anéis substituídos e não-substituídos e as pontes etilênicas.

Figura 4.1.4 – Esquema adotado para análise das cargas NPA

Analisando-se inicialmente as cargas do grupo **A'** (figura 4.1.4), que correspondem à soma das cargas dos átomos de carbono do anel não-substituído para os compostos **1-16** e anéis substituídos com NH₂ para os compostos **17a-17b**, nota-se que estas são sempre negativas e muitas próximas, apenas as de **17a-17b** menos negativas, (Figura 4.1.5). Observa-se que as cargas das pontes, **C**, mantêm-se praticamente constantes, com valores positivos e próximas de zero, sendo ligeiramente maiores para os compostos **9**, **12**, e **15**. Entretanto, as cargas do grupo **B'** são as que apresentam as maiores variações com relação a **1**. Nota-se que para **9** o valor é bastante positivo, o que confirma o caráter eletronegativo do flúor. Para os demais derivados, os valores de **B'** são sempre menos positivos que **9** e **14** e mais positivos que o de **1**.

Um fato curioso que deve ser mencionado é que o valor de **B'** para os composto **16** é mais positivo que para **1**, apesar de o grupo NH_2 ser doador π de elétrons. Com relação às cargas totais de cada um dos anéis, observa-se que o anel **A**, não-substituído para **9-16** e substituído com NH_2 para **17a** e **17b**, possui cargas muito próximas de zero, enquanto que o anel **B** apresenta cargas mais negativas, principalmente para os compostos **9**, **12**, **13**, **14**, **15**, **17a** e **17b**, o que se justifica pelo acúmulo adicional de carga negativa provocado pelos substituintes. Novamente, os resultados confirmam que a substituição afeta a estrutura eletrônica como um todo, pois conforme observado, diferentes substituintes provocam diferentes modificações, muitas vezes em porções da molécula em que não estejam diretamente correlacionados.

Figura 4.1.5 Cargas atômicas NPA de 1-17b, em unidades de elétron

4.1.5 Deslocamentos Químicos

Com o objetivo de investigar o efeito dos substituintes na estrutura eletrônica do [2.2]paraciclofano, foram determinados os deslocamentos químicos dos átomos de carbono, empregando-se o modelo B3PW91/6-31+G(d,p). O mesmo esquema da figura 4.1.4 foi utilizado, o que possibilitou a análise dos deslocamentos químicos para os carbonos dos anéis não-substituídos **A'**, substituídos **B'**, e para as pontes **C**. A tabela 4.1.5 apresenta os deslocamentos químicos para os compostos **1-17b**. Os carbonos C(5), C(6), C(13) e C(14) estão ligados diretamente nas pontes etilênicas. O composto de referência utilizado foi o tetrametilsilano (TMS). Conforme esperado, **9** apresenta carbonos no anel substituído mais

desblindados, $\delta = 145$ ppm, devido à alta eletronegatividade do flúor. No entanto, os átomos do anel substituído que estão conectados à ponte, C(13) e C(14), aparecem mais blindados, $\delta = 118$ ppm, em relação aos correspondentes em **1**, $\delta = 140$ ppm. Por outro lado, o anel não-substituído de **9** apresentou poucas modificações nos deslocamentos químicos. Para os carbonos das pontes, ocorre uma maior desblindagem do carbono ligado ao anel substituído, devido também à alta eletronegatividade do flúor. No composto **12**, observa-se que em **B'**, os carbonos estão ligeiramente mais blindados, $\delta = 122$ ppm, do que no composto de referência **1**, $\delta = 130$ ppm. Isso se justifica pela anisotropia diamagnética do grupo CN, pois o cone de blindagem está direcionado no mesmo sentido que a ligação CN. No entanto, os deslocamentos químicos para **A'** e **C** apresentaram apenas pequenas variações. De maneira análoga a **9**, o composto **13** apresentou os carbonos de **B'** mais desblindados, $\delta = 139$ ppm, que os carbonos de **A'**, $\delta = 126$ ppm, e que os deslocamentos observados para **1**, o que da mesma maneira é justificado pela eletronegatividade dos átomos de cloro. Outro fato curioso, é que os deslocamentos químicos dos carbonos do anel substituído que estão ligados às pontes, não apresentam diferenças em relação aos demais carbonos do mesmo anel, $\delta = 137$ ppm. Além disso, não se observa variação para os deslocamentos químicos dos carbonos das pontes. Os deslocamentos dos carbonos de anel ligados à pontes e dos carbonos das pontes, praticamente não variaram. No composto **15**, os carbonos mais desblindados são os que estão ligados aos grupos NO₂. Os deslocamentos químicos dos carbonos de **B'**, que se conectam às pontes, sofrem poucas variações quando comparados aos do composto **1**. Todos os deslocamentos dos carbonos de **A'** encontram-se ligeiramente mais blindados que os de **1**. Quanto aos carbonos das pontes, no composto **16**, observa-se que os carbonos do anel substituído que estão ligados aos grupos NH₂ são ligeiramente mais desblindados que os demais, $\delta = 133$ ppm. Para o anel não-substituído, é interessante se notar que os carbonos ligados às pontes estão bem mais desblindados que os demais. Quanto aos carbonos das pontes, **C**, nota-se que o carbono conectado ao anel substituído é mais blindado do que aquele conectado ao anel não-substituído. Para os compostos **17a** e **17b**, conforme já esperado, nota-se que os carbonos ligados aos grupos NH₂, C(1) e C(2), são mais desblindados e os ligados aos grupos CN, C(9) e C(10), são mais blindados. Um comportamento contrário é observado em relação aos carbonos dos respectivos anéis (substituídos com NH₂ ou com CN) que se ligam às pontes, ou seja, carbonos do anel que contém CN e que estão diretamente ligados às pontes apresentam-se mais desblindados e os que se localizam nos anéis substituídos por NH₂ são mais blindados. Esses resultados mostram que a substituição pode não apenas afetar as

propriedades eletrônicas dos átomos diretamente ligados aos substituintes, bem como seus vizinhos, mas também a molécula como um todo. Vale salientar que os resultados calculados, apresentam boa concordância com os dados experimentais do composto **9**.¹¹⁴

Tabela 4.1.5 – Deslocamentos químicos $\delta^{13}\text{C}$ (ppm).

Comp.	A'		B'		C	Comp.	A'		B'		C
1	C(1)	129,51	C(9)	129,51	C(7) 39,72	9	C(1)	127,56	C(9)	145,86	C(7) 37,14
	C(2)	133,14	C(10)	133,14	C(8) 39,72		C(2)	127,26	C(10)	145,38	C(8) 25,91
	C(3)	129,51	C(11)	129,51			C(3)	127,70	C(11)	145,59	
	C(4)	133,14	C(12)	133,14			C(4)	127,17	C(12)	145,48	
	C(5)	140,21	C(13)	140,21			C(5)	136,97	C(13)	118,30	
	C(6)	140,21	C(14)	140,21			C(6)	137,44	C(14)	118,27	
12	C(1)	128,33	C(9)	122,71	C(7) 36,61	13	C(1)	125,72	C(9)	139,01	C(7) 37,10
	C(2)	128,26	C(10)	122,08	C(8) 37,23		C(2)	126,06	C(10)	139,36	C(8) 36,43
	C(3)	128,30	C(11)	122,74			C(3)	125,71	C(11)	139,05	
	C(4)	128,26	C(12)	122,07			C(4)	125,97	C(12)	138,82	
	C(5)	137,97	C(13)	153,30			C(5)	136,44	C(13)	137,56	
	C(6)	137,63	C(14)	153,62			C(6)	136,19	C(14)	137,30	
14	C(1)	125,72	C(9)	139,36	C(7) 37,10	15	C(1)	125,67	C(9)	145,79	C(7) 38,42
	C(2)	126,06	C(10)	138,82	C(8) 36,43		C(2)	125,78	C(10)	145,72	C(8) 34,66
	C(3)	125,71	C(11)	139,01			C(3)	125,68	C(11)	130,20	
	C(4)	125,97	C(12)	139,05			C(4)	125,76	C(12)	130,20	
	C(5)	136,67	C(13)	137,56			C(5)	135,95	C(13)	136,02	
	C(6)	136,68	C(14)	137,30			C(6)	135,99	C(14)	136,05	
16	C(1)	128,69	C(9)	133,63	C(7) 37,50	17a	C(1)	136,74	C(9)	114,88	C(7) 33,88
	C(2)	126,78	C(10)	133,58	C(8) 36,48		C(2)	136,97	C(10)	113,27	C(8) 35,57
	C(3)	128,65	C(11)	121,46			C(3)	120,60	C(11)	136,33	
	C(4)	126,77	C(12)	121,51			C(4)	120,57	C(12)	136,26	
	C(5)	136,51	C(13)	123,76			C(5)	119,47	C(13)	144,79	
	C(6)	136,29	C(14)	123,96			C(6)	119,73	C(14)	144,62	
17b	C(1)	134,96	C(9)	116,43	C(7) 33,98						
	C(2)	134,70	C(10)	115,72	C(8) 34,07						
	C(3)	118,74	C(11)	133,02							
	C(4)	118,84	C(12)	133,05							
	C(5)	124,31	C(13)	144,26							
	C(6)	125,12	C(14)	143,96							

4.1.6 Estruturas de Ressonância – NRT

Nesta seção serão analisadas as estruturas de ressonância, ER, dos derivados substituídos do [2.2]paraciclofano, **12-17b**. As estruturas de ressonância dos compostos **1** e **9** foram discutidas e apresentadas nas seções 2.6 e 3.5. Para o composto **12**, observa-se uma distribuição das ER muito parecida com a de **9**, sendo cada ER duplamente degenerada, com pesos diferenciados de 23,50 e 9,67 respectivamente (tabela 4.1.6). Também se observam algumas estruturas dipolares com pesos menores que 2%.

Tabela 4.1.6 Estruturas de Ressonância dos compostos **12-17b**.

Comp.	Estrutura α	Deg	W_{α} (%)	Comp.	Estrutura α	Deg	W_{α} (%)
12		2	23,50	12		2	9,67
13		2	20,65	13		2	14,06
14		2	49,00	15		1	100,00
16		2	33,69	16		4	3,33

Tabela 4.1.6 Continuação.

Comp.	Estrutura α	Deg	W_{α} (%)	Comp.	Estrutura α	Deg	W_{α} (%)
17a		2	13,39	17a		2	11,60
17b		2	27,00				

Um comportamento análogo também é observado para o composto **13**, com pesos de 20,65 e 14,06. Para o composto **14** observa-se uma diminuição no número de estruturas de ressonância, pois são observadas duas ER equivalentes com pesos de 49%. Para o composto **15**, apenas uma única ER foi obtida, foram testados diferentes parâmetros, inclusive os sugeridos pelo próprio autor do método,⁵⁶ no entanto, o método não forneceu as demais ER. Portanto apenas a ER **15A** foi considerada nas análises NBO e NSA. As ER do composto **16** evidenciam o alto efeito mesomérico do grupo NH_2 , pois foram observadas uma estrutura duplamente degenerada com peso de 33,69% e outra estrutura dipolar quádruplamente degenerada com peso de 3,33%. Um fato curioso é observado para as ER dos compostos **17a** e **17b**, nota-se que **17a** apresenta duas ER duplamente degeneradas com pesos de 13,39% e 11,60%, por outro lado, **17b** apresenta apenas uma ER, duplamente degenerada, demonstrando que há uma redução na ressonância. Isto mostra que, de acordo com o método NRT, a modificação da posição relativa dos substituintes NH_2 e CN influencia na distribuição dos pesos das estruturas de ressonância de **17a** e **17b**.

De maneira geral, a análise NRT mostrou que a substituição ocasiona uma diminuição na ressonância do [2.2]paraciclofano, pois a distribuição dos pesos das ER não é uniforme e ocorre geralmente aumento nos pesos de uma ER e diminuição no peso de outras ER.

4.1.7 Interações Atrativas entre NBOs

Foram determinadas as interações estabilizadoras para as principais ER de **12-17b** (tabela 4.1.6), pois os valores de **1** e de **9** encontram-se listados nas tabelas 2.15 e 3.14, respectivamente.

De acordo com a tabela 4.1.7, nota-se as interações que promovem maior estabilização de **12A** são aquelas que ocorrem entre orbitais π e π^* de um mesmo anel aromático, como a interação $\pi_{C(1)-C(2)} \rightarrow \pi^*_{C(3)-C(4)}$, que é de 20 kcal.mol⁻¹. Também são observadas interações envolvendo orbitais π dos anéis aromáticos e orbitais π^* de ligações CN, as quais são da ordem de 14,6 a 16,6 kcal.mol⁻¹. Estas interações evidenciam não somente o caráter elétron-sacador do grupo CN, bem como uma extensão da ressonância do anel aromático para o grupo CN. Dentre estas interações podemos citar algumas como: $\pi_{C(3')C(4')} \rightarrow \pi^*_{C(10)N(14)}$ e $\pi_{C(5')C(6')} \rightarrow \pi^*_{C(12)N(16)}$. Interações envolvendo orbitais π dos anéis e orbitais σ^* das pontes etilênicas ($\pi_{C(1)-C(2)} \rightarrow \sigma^*_{C(7)-C(7')}$), bem interações entre orbitais σ das pontes e π^* dos anéis ($\sigma_{C(7)-C(7')} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(2')}$) também são observadas. Estas interações possuem energias de estabilização que variam de 3,0 a 5,0 kcal.mol⁻¹, ou seja da mesma magnitude que as obtidas para os compostos **1** e **9**, enquadrando-se como interações *through-bond*, com magnitudes que recaem numa mesma faixa que os demais derivados substituídos de **1**. Um outro tipo de interação com alta energia de estabilização são as que envolvem os pares isolados (sp) dos N e orbitais σ^* , localizados entre o carbono da nitrila (C_{sp}) e o carbono do anel (C_{sp}^2), por exemplo, $n_{N(15)sp(xy)} \rightarrow \pi^*_{C(5')-C(11)}$ e $n_{N(16)sp(xy)} \rightarrow \pi^*_{C(6')-C(12)}$, que têm energia de estabilização em torno de 13,0 kcal.mol⁻¹. Também são observadas interações entre orbitais π das ligações CN com orbitais π^* de ligações dos anéis aromáticos, as quais apresentam fortes energias de estabilização (8,0 kcal.mol⁻¹). Da mesma maneira que para **1A** e **9A** (tabelas 2.15 e 3.14), não se observam interações transanulares *through-space*, apesar do forte caráter elétron-sacador do grupo CN. Nesse caso, esperava-se que o grupo CN retirasse densidade eletrônica do anel substituído, deixando-o com uma deficiência eletrônica em relação ao anel não substituído, o que deveria promover uma transferência de carga do anel não-substituído para o anel substituído. No entanto, o que se observa para a ER **12A** é que as interações entre orbitais π de um mesmo anel aromático são intensas, mostrando que a ressonância prevalece em comparação com uma possível transferência de carga *through-space*.

Tabela 4.1.7 Energia de estabilização de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, para as principais estruturas de ressonância dos isômeros dos [2.2]ciclofanos (kcal.mol^{-1}).

Interações	$\Delta E^{(2)}$									
	12A	12A'	13A	13A'	14A	15A	16A	17a-A	17a-A'	17b-A
$\pi_{C(1)-C(2)} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(6')}$	-	-	1,28	-	-	-	-	-	1,34	-
$\pi_{C(1')-C(2')} \rightarrow \pi^*_{C(1)-C(6)}$	-	0,97	-	-	-	0,92	-	-	-	0,95
$\pi_{C(1)-C(2)} \rightarrow \pi^*_{C(2')-C(3')}$	-	-	0,67	-	-	-	-	-	-	-
$\pi_{C(1)-C(2)} \rightarrow \pi^*_{C(3)-C(4)}$	20,96	-	21,56	-	21,30	-	-	-	21,46	-
$\pi_{C(1)-C(2)} \rightarrow \pi^*_{C(5)-C(6)}$	19,15	-	19,28	-	19,42	-	-	-	21,03	-
$\pi_{C(1)-C(2)} \rightarrow \sigma^*_{C(7)-C(7')}$	4,36	-	4,28	-	3,69	-	-	-	4,04	-
$\pi_{C(1')-C(2')} \rightarrow \sigma^*_{C(7)-C(7')}$	3,22	3,22	-	-	3,93	2,42	3,55	-	-	2,83
$\pi_{C(1')-C(2')} \rightarrow \pi^*_{C(6')-O(10')}$	-	-	-	-	16,91	-	-	-	-	-
$\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(2')}$	-	1,36	-	-	-	1,17	-	-	-	1,37
$\pi_{C(1')-C(6')} \rightarrow \pi^*_{C(1)-C(2)}$	-	-	0,98	-	-	-	-	-	0,84	-
$\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(2)-C(3)}$	-	19,25	-	19,17	-	19,09	19,61	17,48	-	19,51
$\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(4)-C(5)}$	-	21,51	-	21,01	-	21,28	20,75	18,79	-	20,48
$\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(5')-C(6')}$	-	0,56	-	-	-	0,64	-	-	-	-
$\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \sigma^*_{C(7)-C(7')}$	-	4,38	-	4,13	-	3,33	3,96	4,55	-	3,67
$\pi_{C(1')-C(6')} \rightarrow \sigma^*_{C(7)-C(7')}$	-	-	3,49	3,49	-	-	-	3,24	-	-
$\pi_{C(2)-C(3)} \rightarrow \pi^*_{C(3')-C(4')}$	-	-	-	-	-	0,61	-	-	-	-
$\pi_{C(2')-C(3')} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(6')}$	-	-	17,78	17,12	-	-	-	18,30	18,22	-
$\pi_{C(2')-C(3')} \rightarrow \pi^*_{C(9)-N(11)}$	-	-	-	-	-	-	-	17,95	17,95	-
$\pi_{C(3)-C(4)} \rightarrow \pi^*_{C(2')-C(3')}$	-	-	0,63	-	-	-	-	-	0,62	-
$\pi_{C(3)-C(4)} \rightarrow \pi^*_{C(4')-C(5')}$	-	-	1,40	-	1,47	-	-	-	1,11	-
$\pi_{C(3')-C(4')} \rightarrow \pi^*_{C(4)-C(5)}$	-	0,97	-	-	-	0,82	-	-	-	0,90
$\pi_{C(3')-C(4')} \rightarrow \pi^*_{C(10)-N(14)}$	16,41	16,42	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi_{C(4)-C(5)} \rightarrow \pi^*_{C(3')-C(4')}$	-	1,41	-	-	-	1,00	-	-	-	1,08
$\pi_{C(4')-C(5')} \rightarrow \pi^*_{C(3)-C(4)}$	-	-	1,02	-	0,84	-	-	-	0,82	-
$\pi_{C(4')-C(5')} \rightarrow \pi^*_{C(10)-N(12)}$	-	-	-	-	-	-	-	17,48	-	17,93
$\pi_{C(5')-C(6')} \rightarrow \pi^*_{C(12)-N(16)}$	14,67	14,67	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi_{C(5)-C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(6')}$	-	-	0,56	-	-	-	-	-	0,56	-
$\pi_{C(5)-C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(4')-C(5')}$	-	-	0,53	-	0,65	-	-	-	-	-
$\pi_{C(5')-C(6')} \rightarrow \pi^*_{N(10)-O(14)}$	-	-	-	-	-	27,35	-	-	-	-
$\sigma_{C(7)-C(7')} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(2')}$	4,80	4,83	-	-	4,70	4,25	3,57	-	-	4,11
$\sigma_{C(7)-C(7')} \rightarrow \pi^*_{C(1)-C(2)}$	3,56	-	3,60	-	3,52	-	-	-	3,62	-
$\sigma_{C(7)-C(7')} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(6')}$	-	-	4,30	4,24	-	-	-	4,01	3,96	-
$\sigma_{C(7)-C(7')} \rightarrow \pi^*_{C(1)-C(6)}$	-	3,57	-	3,52	-	3,32	3,19	3,26	-	3,95
$\pi_{C(11)p(xz)} \rightarrow \pi^*_{C(4')-C(5')}$	-	-	13,03	13,03	-	-	-	-	-	-
$\pi_{N(10)sp(xy)} \rightarrow \pi^*_{C(5')-C(6')}$	-	-	-	-	-	-	19,26	-	-	-
$\pi_{N(12)sp(xy)} \rightarrow \sigma^*_{C(5')-C(10')}$	-	-	-	-	-	-	-	13,48	13,49	13,41
$\pi_{N(13)sp(xy)} \rightarrow \pi^*_{C(2)-C(3)}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20,12
$\pi_{N(15)sp(xy)} \rightarrow \pi^*_{C(5')-C(11')}$	13,76	13,73	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi_{N(14)sp(xy)} \rightarrow \pi^*_{C(4)-C(5)}$	-	-	-	-	-	-	-	27,62	-	-
$\pi_{N(14)sp(xy)} \rightarrow \pi^*_{C(5)-C(6)}$	-	-	-	-	-	-	-	-	46,42	-
$\pi_{C(10)-N(12)} \rightarrow \pi^*_{C(4')-C(5')}$	-	-	-	-	-	-	-	7,46	7,46	-
$\pi_{C(12)-N(16)} \rightarrow \pi^*_{C(5')-C(6')}$	8,97	8,97	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi_{C(6')-O(10')} \rightarrow \pi^*_{C(4')-C(5')}$	-	-	-	-	5,79	-	-	-	-	-

A segunda ER de **12**, **12A'**, que possui as duplas ligações de um anel em posições alternadas em relação ao segundo anel, também apresentou interações importantes, como as que ocorrem entre NBOs, envolvendo orbitais π e π^* , pertencentes a um mesmo anel aromático, que apresentam $\Delta E^{(2)}$ de aproximadamente $20,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$, (tabela 4.1.7).

Conforme já observado para a estrutura **12A**, interações *through-bond* envolvendo orbitais π

dos anéis e orbitais σ das pontes ocorrem, com energias de interação entre 3,0-5,0 kcal.mol⁻¹. Em oposição à estrutura **12A**, em **12A'** são observadas duas interações *through-space*, as quais envolvem os orbitais $\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(2')}$ e $\pi_{C(3')-C(4')} \rightarrow \pi^*_{C(4)-C(5)}$, e que promovem estabilizações de 1,36 e 0,97 kcal.mol⁻¹ respectivamente. De maneira análoga **12A**, observam-se interações que envolvem orbitais π de ligações C-C de anéis aromáticos com orbitais π^* de ligações CN. As magnitudes das energias de estabilização são análogas às observadas em **12A**.

Para **13A** destacam-se as interações estabilizadoras entre orbitais π e π^* de um mesmo anel aromático, como por exemplo, $\pi_{C(1)-C(2)} \rightarrow \pi^*_{C(3)-C(4)}$. Um fato curioso é que as interações do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel substituído possuem magnitudes menores ($\pi_{C(2')-C(3')} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(6')}$, 17,8 kcal.mol⁻¹) do que as análogas do anel não-clorado, mostrando que a presença dos átomos de cloro enfraquecem a delocalização eletrônica do anel aromático. Também são observadas para **13A** interações *through-bond*, envolvendo ora orbitais π dos anéis e σ^* das pontes e ora orbitais σ das pontes e orbitais π^* dos anéis. São observadas também interações *through-space* em grande número, apesar da baixa magnitude. É interessante notar que a maioria destas interações ocorre entre orbitais π do anel não-substituído e orbitais π^* do anel substituído, indicando que a transferência de carga ocorre preferencialmente para o anel perclorado, possivelmente devido ao fato de os átomos de cloro serem mais eletronegativos e retirarem densidade eletrônica do anel substituído. Dentre este tipo de interação, podem-se destacar, $\pi_{C(3)-C(4)} \rightarrow \pi^*_{C(4')-C(5')}$ e $\pi_{C(1)-C(2)} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(6')}$, cujas estabilizações são de 1,40 e 1,28 kcal.mol⁻¹, respectivamente. Também vale salientar que há interações entre orbitais de pares isolados dos átomos de cloro com orbitais π^* do anel substituído, caracterizando, dessa maneira, doações, as quais estão em menor número e menor magnitude se comparadas com as obtidas em **9**, o que indica o caráter elétron-doador e elétron-sacador do Cl são respectivamente reduzidos e acentuados em comparação com os observados para F, devido ao melhor recobrimento do orbital 2p_π(F) com o orbital π^* do anel aromático.

Para a ER **13A'**, foram observados três principais tipos de interações entre NBOs. 1) interações entre orbitais π e π^* de um mesmo anel aromático, como $\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(4)-C(5)}$. 2) interações *through-bond*, que ocorrem orbitais π ou π^* dos anéis e orbitais σ e σ^* das pontes, como por exemplo, as interações $\sigma_{C(7)-C(7')} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(6')}$ e $\pi_{C(1')-C(6')} \rightarrow \sigma^*_{C(7)-C(7')}$. 3) interações entre pares de elétrons isolados dos átomos de cloro e orbitais π^* de ligações C-C dos anéis, como por exemplo, a interação $n_{Cl(11)p(xz)} \rightarrow \pi^*_{C(4')-C(5')}$. Além disso, nenhuma interação *through-space* foi observada. Estes resultados reforçam a importância de uma

análise pormenorizada, considerando-se as diferentes estruturas de ressonância de um composto, pois uma dada interação pode aparecer em uma determinada estrutura de ressonância, mas em outra não.

Para a ER **14A**, as principais interações estabilizadoras são as que ocorrem entre orbitais π do anel aromático, como por exemplo, as interações $\pi_{C(1)-C(2)} \rightarrow \pi^*_{C(3)-C(4)}$ e $\pi_{C(1)-C(2)} \rightarrow \pi^*_{C(5)-C(6)}$. Com relação ao anel quinonóide, são observadas interações entre orbitais π do anel e da carbonila. Dentre estas podemos destacar as que envolvem orbitais π do anel e π^* da carbonila $\pi_{C(1')-C(2')} \rightarrow \pi^*_{C(6')O(10)}$, bem como as que ocorrem entre o orbital π da carbonila e π^* do anel. Também são observadas interações *through-bond*, $\pi_{C(1)-C(2)} \rightarrow \sigma^*_{C(7)-C(7')}$ e $\sigma_{C(7)-C(7')} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(2')}$. Ocorrem também interações transanulares *through-space*, que envolvem orbitais π dos anéis aromático e quinonóide. Estas interações são de pequena magnitude, variando de 0,7 a 1,5 kcal.mol⁻¹. Elas são observadas predominantemente entre orbitais π do anel aromático com orbitais π^* do anel quinonóide ou da carbonila $\pi_{C(5)-C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(4')-C(5')}$ e $\pi_{C(3)-C(4)} \rightarrow \pi^*_{C(4')-C(5')}$. Uma única interação ocorre entre um orbital π do anel quinonóide e um orbital π^* do anel aromático ($\pi_{C(4')-C(5')} \rightarrow \pi^*_{C(3)-C(4)}$). Portanto, observa-se um direcionamento na possível transferência de carga, ou seja, do anel fenílico para o anel quinonóide.

Para a ER **15A**, um grande número de interações *through-space* foi observado, o que está relacionado diretamente com o forte caráter elétron-sacador dos grupos NO₂, que favorece o aparecimento deste tipo de interação. Além disso, observa-se que estas interações apresentam um sentido bem definido, ou seja, dos NBOs ligantes do anel não-substituído, para os NBOs anti-ligantes do anel substituído. Além disso, observa-se forte conjugação entre o anel aromático e o grupo nitro, conforme evidenciado pela interação $\pi_{C(5')-C(6')} \rightarrow \pi^*_{N(10)-O(14)}$. As demais interações são análogas às dos outros compostos.

Para o composto **16**, serão apresentadas apenas as interações estabilizadoras, obtidas para a ER **16A**, pois a estrutura **16A'** apresentou alguns NBOs com ocupação simples, caracterizando uma estrutura de ressonância radicalar, em total desacordo com a estrutura **16A**. De acordo com a tabela 4.1.7, não se observam interações *through-space*, envolvendo orbitais π e π^* ou o par isolado do N com orbitais π^* do anel não-substituído. As principais interações observadas ocorrem entre orbitais π e π^* de um mesmo anel aromático, as quais denotam a conjugação. No entanto, observam-se interações *through-bond*, envolvendo orbitais π dos anéis e σ^* das pontes ou o contrário. Em ambos casos, as estabilizações são em torno de 4,0 kcal.mol⁻¹. Também ocorrem interações entre o par isolado dos nitrogênios com

orbitais π^* e σ^* , as quais fornecem estabilizações de 20,0 e 1,2 kcal.mol⁻¹ respectivamente. Estabilizações envolvendo orbitais π e σ^* das ligações N-H ocorrem e, promovem pequenas estabilizações de aproximadamente 1,4 kcal.mol⁻¹. Estes resultados mostram que para **16**, a conjugação do par isolado do grupo NH₂ com o anel aromático prevalece em relação a uma interação transanular pelo espaço. O elevado valor de $\Delta E^{(2)}$ para este tipo de interação mostra que a conjugação do par isolado com o sistema π é bastante intensa.

Para a ER **17a-A**, observam-se fortes interações entre orbitais π de uma mesmo anel aromático $\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(2)-C(3)}$. Interações *through-bond* são observadas entre orbitais dos anéis e das pontes, como $\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \sigma^*_{C(7)-C(7')}$ e $\sigma_{C(7)-C(7')} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(6')}$. Para o anel substituído com grupos CN, observam-se interações entre orbitais π do anel aromático e o orbital π^* da tripla ligação CN, $\pi_{C(4')C(5')} \rightarrow \pi^*_{C(10)N(12)}$, cuja estabilização é de aproximadamente 18,0 kcal.mol⁻¹. Para este mesmo anel observam-se interações entre o par de elétrons isolados do átomo de N do grupo CN com o orbital σ^* da ligação simples entre o carbono do anel e do grupo CN, $n_{N(12)sp(xy)} \rightarrow \sigma^*_{C(5')-C(10)}$, cujas estabilizações são de 13,5 kcal.mol⁻¹. Estas duas interações indicam a presença de conjugação entre o grupo ciano e o sistema π do anel aromático. Além disso, observa-se forte conjugação entre o par de elétrons de cada grupo amino com o sistema π , $n_{N(14)sp(xy)} \rightarrow \pi^*_{C(4)-C(5)}$, cujas estabilizações estão entre 26,0 e 28,0 kcal.mol⁻¹. Contudo, não se observam interações *through-space*, de modo que para a ER **17a-A** a conjugação prevalece em relação às interações transanulares.

Por outro lado, a ER **17a-A'** não apenas apresentou as interações já mencionadas para a ER **17a-A**, mas também interações *through-space*, que envolvem orbitais π de anéis diferentes, como por exemplo, as interações: $\pi_{C(1)-C(2)} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(6')}$ e $\pi_{C(3)-C(4)} \rightarrow \pi^*_{C(2')-C(3')}$, cujas estabilizações variam 0,5 a 1,3 kcal.mol⁻¹. Um fato curioso, é que as interações *through-space* que envolvem doações de orbitais do anel substituído com NH₂ para o anel substituído com CN são mais intensas que as doações de orbitais do anel substituído com CN para o substituído com NH₂, o que indica que a transferência de carga se dará preferencialmente do anel substituído com NH₂ para o anel substituído com CN. O caráter de elétron-sacador π do grupo CN é evidenciado pela interação $\pi_{C(2')-C(3')} \rightarrow \pi^*_{C(9)-N(11)}$, cuja estabilização de aproximadamente 18,0 kcal.mol⁻¹. Em contrapartida, doações da ligação tripla CN para o sistema π são bem menos intensas, como por exemplo, $\pi_{C(10)N(12)} \rightarrow \pi^*_{C(4')C(5')}$ que é de 7,5 kcal.mol⁻¹. Além disso, pode-se verificar que o par de elétrons do grupo NH₂ apresenta forte conjugação com o sistema aromático, o que é evidenciado pela interação $n_{N(14)sp(xy)} \rightarrow \pi^*_{C(5)-$

$C(6)$, cuja estabilização é de 46,42 kcal.mol⁻¹. Além disso, nota-se que interações envolvendo doações por parte dos pares de elétrons do N do grupo CN são bem menos intensas, como por exemplo, a interação: $n_{N(12)sp(xy)} \rightarrow \sigma^*_{C(5')-C(10)}$ que é de 13,5 kcal.mol⁻¹.

Para a ER **17b-A**, observam-se interações que ocorrem entre NBOs de um mesmo anel aromático, bem como as que envolvem orbitais dos anéis e das ponte *through-bond*. Deve ser destacada a presença de interações *through-space*, como por exemplo, $\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(2')}$, e $\pi_{C(1')-C(2')} \rightarrow \pi^*_{C(1)-C(6)}$, cujas estabilizações são de 0,95 e 1,36 kcal.mol⁻¹ respectivamente. O efeito sacador do grupo CN é evidenciado pela interação $\pi_{C(4')C(5')} \rightarrow \pi^*_{C(10)N(12)}$ com estabilização de 17,93 kcal.mol⁻¹. Da mesma maneira que para **17a**, observa-se a forte conjugação do par de elétrons do N do grupo NH₂ em comparação com o par isolado do N do grupo CN.

Algumas das principais interações *through-space* são apresentadas na figura 4.1.6. Da mesma maneira que para os [2.2]ciclofanos e os F₄[2.2]ciclofanos, as diferenças nos valores de $\Delta E^{(2)}$ para cada um dos principais tipos de interações, presentes nos derivados substituídos **12-17b** são devidas principalmente a termo $F(i,j)$ e não à diferença de energia $\epsilon(j)-\epsilon(i)$, (tabela 4.1.8). Nota-se que a menor magnitude das interações *through-space*, em relação às interações *through-bond* e interações entre orbitais π e π^* de um mesmo anel, se devem principalmente aos menores valores do termo $F(i,j)$.

Em suma, a análise NBO mostrou que a presença de grupos elétron-sacadores provoca, não apenas um aumento do número de interações *through-space*, bem como uma aumento da magnitude das mesmas, (tabelas 2.15, 3.14 e 4.1.7). Além disso, observou-se a presença de grupos elétron-sacadores diminui a magnitude das interações entre os orbitais π e π^* do anel substituído, indicando que estes substituintes reduzem a densidade eletrônica do anel, o que está de acordo com as cargas atômicas NPA e com a análise HOMA.

Figura 4.1.6 Principais interações *through-space* para 12-17b.

Tabela 4.1.8 Energia de estabilização de segunda ordem $\Delta E^{(2)}$ em kcal.mol⁻¹; diferença de energia entre orbitais aceitadores e doadores ($\epsilon_j - \epsilon_i$) e elementos da matriz de Fock, $F(i,j)$, (Hartree).

Interações	ER	$\Delta E^{(2)}$	$\epsilon(i) - \epsilon(j)$	$F(i,j)$	Interações	ER	$\Delta E^{(2)}$	$\epsilon(i) - \epsilon(j)$	$F(i,j)$
$\pi_{C(1)-C(2)} \rightarrow \pi^*_{C(3)-C(4)}$	12A	20,96	0,28	0,068	$\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(4)-C(5)}$	12A'	21,51	0,28	0,069
	13A	21,56	0,28	0,069		13A'	21,01	0,28	0,068
	14A	21,30	0,28	0,069		15A	21,28	0,28	0,069
	17a-A'	21,46	0,28	0,068		16A	20,75	0,28	0,068
						17a-A	18,79	0,28	0,068
						17b-A	20,48	0,28	0,069
$\pi_{C(1')-C(2')} \rightarrow \sigma^*_{C(7)-C(7')}$	12A	3,22	0,59	0,043	$\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \sigma^*_{C(7)-C(7')}$	12A'	4,38	0,56	0,048
	12A'	3,22	0,59	0,043		13A'	4,13	0,55	0,047
	14A	3,93	0,60	0,045		15A	3,33	0,57	0,043
	15A	2,42	0,60	0,038		16A	3,96	0,56	0,046
	16A	3,55	0,57	0,044		17a-A	4,55	0,56	0,049
	17b-A	2,83	0,58	0,040		17b-A	3,67	0,56	0,045
$\pi_{C(1)-C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(1')-C(2')}$	12A'	1,36	0,23	0,016	$\pi_{C(3)-C(4)} \rightarrow \pi^*_{C(4')-C(5')}$	13A	1,40	0,24	0,017
	15A	1,17	0,24	0,015		14A	1,47	0,28	0,020
	17b-A	1,37	0,25	0,017		17a-A'	1,11	0,24	0,015

4.1.8 Interações Repulsivas – NSA

A análise NSA foi aplicada às estruturas de ressonância, dos derivados substituídos do [2.2]paraciclofano, **12A-17b-A** (tabela 4.1.9). As análises NSA para os compostos **1** e **9** foram apresentadas nas tabelas 2.17 e 3.16, respectivamente. As principais interações que são observadas são as que ocorrem entre NLMOs de um mesmo anel aromáticos, como por exemplo, as interações $\pi_{C(1')-C(2')} \Leftrightarrow \pi_{C(3')-C(4')}$ e $\pi_{C(2)-C(3)} \Leftrightarrow \pi_{C(4)-C(5)}$, que são comuns a quase todas as ER. Além disso, um grande número de interações *through-bond*, envolvendo orbitais π dos anéis e σ das pontes é observado. A magnitude delas varia de 7,0 a 9,0 kcal.mol⁻¹, como por exemplo, no caso das interações $\pi_{C(1')-C(2')} \Leftrightarrow \sigma_{C(7)-C(7')}$, $\pi_{C(1)-C(6)} \Leftrightarrow \sigma_{C(8)-C(8')}$ e $\pi_{C(3)-C(4)} \Leftrightarrow \sigma_{C(8)-C(8')}$, cujos valores encontram-se na mesma faixa de magnitude que as ER de **1** e **9**. Além dessas interações, a análise NSA apresentou um importante grupo de interações desestabilizadoras que ocorrem por meio de overlap direto de NLMOs pelo espaço, interações *through-space*, como por exemplo, as interações: $\pi_{C(2)-C(3)} \Leftrightarrow \pi_{C(1')-C(2')}$, $\pi_{C(2)-C(3)} \Leftrightarrow \pi_{C(2')-C(3')}$, $\pi_{C(2)-C(3)} \Leftrightarrow \pi_{C(3')-C(4')}$, dentre outras. No geral as interações estéricas *through-space* apresentam valores variáveis, assim como já observado para as ER de **1** e **9**. Um fato curioso é observado para a ER **16A**, que possui os maiores valores de dE para as interações *through-space*, denotadas em negrito na tabela 4.1.9. Este aumento da energia estérica é atribuído ao fato de que entre os NLMOs interagentes, os que pertencem ao anel substituído são mais delocalizados, o que é atribuído ao forte efeito mesomérico do grupo NH₂. Outras interações desestabilizadoras observadas são as que ocorrem entre orbitais. Outras interações bastante intensas que devem ser destacadas, são as que envolvem orbitais π dos anéis aromáticos substituídos e pares isolados dos substituintes, como por exemplo, as interações: $\pi_{C(1')C(2')} \Leftrightarrow n_{N(9) p(xz)}$, $\pi_{C(3')C(4')} \Leftrightarrow \pi_{C(10)N(14)}$, $\pi_{C(4')C(5')} \Leftrightarrow n_{Cl(11) p(xz)}$ e $\pi_{C(4)C(5)} \Leftrightarrow n_{N(14) p(xz)}$, cujas energias variam de 10,0 a 16,0 kcal.mol⁻¹.

Tabela 4.1.9 Análise NSA para as principais ER dos isômeros dos derivados **12-17b**, (kcal.mol⁻¹).

NLMO(i) $\leftrightarrow$ NLMO(j)	dE									
	12A	12A'	13A	13A'	14A	15A	16A	17a-A	17a-A'	17b-A
$\pi_{C(1)C(2)} \leftrightarrow \pi_{C(1')C(6')}$	-	-	2,64	-	-	-	-	-	3,28	-
$\pi_{C(1')C(2')} \leftrightarrow \pi_{C(1)C(2)}$	-	6,00	-	-	6,53	-	-	-	-	-
$\pi_{C(1')C(2')} \leftrightarrow \pi_{C(2)C(3)}$	3,37	3,37	-	-	-	3,32	6,46	-	-	3,78
$\pi_{C(1')C(2')} \leftrightarrow \pi_{C(3')C(4')}$	8,92	8,93	-	-	-	8,21	6,58	-	-	8,19
$\pi_{C(1')C(2')} \leftrightarrow \sigma_{C(7)C(7')}$	7,66	8,53	-	-	8,05	7,06	8,10	-	-	7,94
$\pi_{C(1')C(2')} \leftrightarrow \pi_{N(9) p(xz)}$	-	-	-	-	-	-	12,37	-	-	-
$\pi_{C(1)C(2)} \leftrightarrow \pi_{N(13) p(xz)}$	-	-	-	-	-	-	-	-	16,02	-
$\pi_{C(1)C(6)} \leftrightarrow \pi_{C(1')C(2')}$	-	2,83	-	-	-	3,04	6,33	-	-	3,29
$\pi_{C(1')C(6')} \leftrightarrow \pi_{C(1)C(6)}$	-	-	-	6,07	-	-	-	5,75	-	-
$\pi_{C(1)C(6)} \leftrightarrow \pi_{C(5)C(6')}$	-	3,52	-	-	-	2,56	6,33	-	-	2,83
$\pi_{C(1)C(6)} \leftrightarrow \sigma_{C(7)C(7')}$	-	7,83	-	8,24	-	8,24	8,20	7,87	-	8,63
$\pi_{C(2')C(3')} \leftrightarrow \pi_{C(2)C(3)}$	-	-	-	6,45	-	-	-	6,12	-	-
$\pi_{C(2)C(3)} \leftrightarrow \pi_{C(3')C(4')}$	-	3,92	-	-	-	3,39	6,46	-	-	3,32
$\pi_{C(2)C(3)} \leftrightarrow \pi_{C(4)C(5)}$	-	9,92	-	10,73	-	10,65	9,47	6,35	-	11,53
$\pi_{C(2)C(3)} \leftrightarrow \pi_{N(13) p(xz)}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,27
$\pi_{C(2')C(3')} \leftrightarrow \pi_{C(1)C(2)}$	-	-	3,99	-	-	-	-	-	2,83	-
$\pi_{C(2')C(3')} \leftrightarrow \pi_{C(3)C(4)}$	-	-	3,13	-	-	-	-	-	3,99	-
$\pi_{C(2')C(3')} \leftrightarrow \pi_{C(4')C(5')}$	-	-	9,90	9,86	-	-	-	8,63	8,65	-
$\pi_{C(2')C(3')} \leftrightarrow \pi_{C(9)N(11)}$	-	-	-	-	-	-	-	8,93	8,92	-
$\pi_{C(3')C(4')} \leftrightarrow \pi_{C(3)C(4)}$	6,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi_{C(3)C(4)} \leftrightarrow \pi_{C(4')C(5')}$	-	-	2,96	-	3,02	-	-	-	2,62	-
$\pi_{C(3)C(4)} \leftrightarrow \pi_{C(5)C(6)}$	9,96	-	9,10	-	10,03	-	-	-	11,61	-
$\pi_{C(3')C(4')} \leftrightarrow \pi_{C(4)C(5)}$	-	3,37	-	-	-	2,08	5,98	-	-	2,85
$\pi_{C(3')C(4')} \leftrightarrow \pi_{C(5')C(6')}$	8,91	8,93	-	-	-	9,60	9,49	-	-	9,50
$\pi_{C(3')C(4')} \leftrightarrow \pi_{C(10)N(14)}$	9,27	9,27	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi_{C(3)C(4)} \leftrightarrow \sigma_{C(8)C(8')}$	7,95	-	8,41	-	8,22	-	-	-	7,96	-
$\sigma_{C(3)C(4)} \leftrightarrow \pi_{O(9) p(xy)}$	-	-	-	-	15,66	-	-	-	-	-
$\pi_{C(4')C(5')} \leftrightarrow \pi_{C(4)C(5)}$	-	-	-	6,25	-	-	-	5,71	-	-
$\pi_{C(4')C(5')} \leftrightarrow \pi_{C(5)C(6)}$	-	-	3,69	-	4,83	-	-	-	3,93	-
$\pi_{C(4)C(5)} \leftrightarrow \sigma_{C(8)C(8')}$	-	7,91	-	7,84	-	7,38	8,78	7,31	-	8,04
$\pi_{C(4)C(5)} \leftrightarrow \pi_{C(5')C(6')}$	-	3,54	-	-	-	4,00	5,90	-	-	4,51
$\pi_{C(4')C(5')} \leftrightarrow \pi_{C(6')O(10)}$	-	-	-	-	6,67	-	-	-	-	-
$\pi_{C(4')C(5')} \leftrightarrow \pi_{Cl(11) p(xz)}$	-	-	10,31	10,32	-	-	-	-	-	-
$\pi_{C(4)C(5)} \leftrightarrow \pi_{N(14) p(xz)}$	-	-	-	-	-	-	-	12,83	-	-
$\pi_{C(5)C(6)} \leftrightarrow \pi_{C(6')O(10)}$	-	-	-	-	1,26	-	-	-	-	-
$\pi_{C(5')C(6')} \leftrightarrow \pi_{N(10)O(14)}$	-	-	-	-	-	5,09	-	-	-	-
$\sigma_{C(5')N(10)} \leftrightarrow \pi_{O(13) p(xx)}$	-	-	-	-	-	13,39	-	-	-	-

4.1.9 Orbitais Moleculares – OMs

Conforme já relatado nos capítulos anteriores, os compostos **1** e **9** apresentaram orbitais moleculares de fronteira (FMOs), que indicavam a presença de interações transanulares. Dessa maneira, esta análise foi estendida para os demais compostos substituídos. De acordo com a figura 4.1.7, apenas os (OMs) de **13**, **14** e **16** apresentaram lóbulos que podem sugerir a presença de interações transanulares. No entanto, este resultado, apresenta apenas concordância parcial com as análises NBO e AIM, pois a primeira apresentou interações *through-space* para todos os derivados, exceto para **16**, salvo dependência no tipo de estrutura de ressonância sob consideração. Da mesma forma a análise AIM sugere que **17a** possui interações transanulares, o que, no entanto, não foi observado na análise dos MOs.

Figura 4.1.7 Orbitais de fronteira dos derivados substituídos **12-17b**.

4.1.10 Propriedades Topológicas da Densidade Eletrônica – AIM

A presente seção realiza uma discussão da topologia da densidade eletrônica dos derivados substituídos, considerando não apenas **12-17b**, mas também o próprio [2.2]paraciclofano, **1**, e o derivado fluorado **9**, anteriormente discutidos (seções 2.11 e 3.11). As densidades eletrônicas foram determinadas com o modelo MP2/6-31+G(d,p). Serão discutidas nesta seção não apenas as propriedades topológicas dos pontos críticos de **1-17b**, mas também as propriedades obtidas através da integração sobre as bacias atômicas, como: carga atômica, $q(\Omega)$, primeiro momento de dipolo da distribuição de carga atômica, $M(\Omega)$, volume atômico, $v(\Omega)$, e o negativo da energia atômica total, $E(\Omega)$, dos átomos não relacionados por simetria. A numeração adotada para os átomos é a mesma apresentada nas tabelas 2.12, 3.13 e 4.1.6.

Conforme os gráficos moleculares de **1-17b**, cujas topologias estão de acordo com a regra de Poincaré-Hopf (figura 4.1.8), não se observam BCPs que conectem carbonos pertencentes a anéis diferentes, que seriam uma possível indicação de interação transanulares. Contudo, o derivado **17a** possui BCPs, denotados respectivamente como ζ_1 e ζ_2 , entre o nitrogênio do grupo amina e o carbono do grupo ciano, o que é uma possível indicação da ocorrência de uma interação transanular entre ambos os grupos. Além disso, observa-se para os derivados **13** e **15** interações que sugerem a presença de ligação de hidrogênio intramolecular.

Os resultados apresentados na tabela 4.1.10 mostram que a densidade eletrônica, ρ_b , concentra-se preferencialmente nos BCPs das ligações C-C dos anéis aromáticos que nos BCPs das ligação C-C das pontes etilênicas, indicando um acúmulo preferencial de densidade nos anéis. Um fato importante que deve ser destacado é quanto aos valores de ρ_b nos anéis não-substituído (I) e substituído (II) (figura 4.1.1). Nota-se para todos os compostos, com exceção de **9** e **14**, que as densidades eletrônicas nos BCPs das ligações C-C do anel (II) são sempre menores que no anel (I). No caso de **9**, o valor é maior, indicando a conjugação dos pares isolados dos átomos de flúor, conforme já observado pelo método NBO. Contudo, **14** apresenta valores distintos de ρ_b para diferentes BCPs do anel quinonóide, ou seja, para o BCP de C(1')-C(2') ρ_b é de 0,314 u.a., e para a ligação C(2')-C(3'), ρ_b é de 0,273 u.a., o que mostra a forte alternância das duplas ligações no anel quinonóide, conforme já observado através dos métodos HOMA e NBO. Além disso, observa-se que ρ_b nos BCPs das pontes etilênicas não é influenciada pela substituição, apresentando valores sempre em torno de 0,25-0,26 u.a.

Figura 4.1.8 Gráficos moleculares de 1-17b, nos quais os pontos críticos (CPs) são denotados por pontos e os átomos por esferas. Os pontos críticos de ligação (BCPs) são denotados por pontos vermelhos, os pontos críticos de anel (RCPs) por pontos amarelos e os pontos críticos de gaiola (CCPs) por pontos verdes.

Tabela 4.1.10 Propriedades dos BCPs, RCPs e CCPs de **1-17b** (u.a.).

CPs	Propriedades	Compostos								
		1	9	12	13	14	15	16	17a	17b
BCPs										
C(1)-C(2)	ρ_b	0,305	0,307	0,307	0,308	0,309	0,307	0,308	0,303	0,306
	$\nabla^2\rho_b$	-0,814	-0,827	-0,826	-0,828	-0,835	-0,825	-0,830	-0,801	-0,814
	ε	0,205	0,203	0,202	0,202	0,202	0,203	0,202	0,231	0,231
C(1')-C(2')	ρ_b	0,306	0,314	0,304	0,305	0,338	0,304	0,305	0,300	0,301
	$\nabla^2\rho_b$	-0,816	-0,867	-0,808	-0,804	-0,974	-0,813	-0,815	-0,788	-0,794
	ε	0,202	0,281	0,200	0,239	0,294	0,203	0,232	0,195	0,194
C(1)-C(7)	ρ_b	0,253	0,252	0,253	0,252	0,252	0,251	0,252	0,249	0,250
	$\nabla^2\rho_b$	-0,602	-0,596	-0,597	-0,595	-0,598	-0,592	-0,595	-0,577	-0,580
	ε	0,031	0,029	0,028	0,029	0,028	0,030	0,030	0,036	0,035
C(1')-C(7')	ρ_b	0,253	0,248	0,253	0,249	0,256	0,248	0,250	0,252	0,252
	$\nabla^2\rho_b$	-0,602	-0,575	-0,600	-0,581	-0,614	-0,580	-0,580	-0,598	-0,598
	ε	0,031	0,024	0,025	0,027	0,022	0,027	0,036	0,028	0,027
C(2')-C(9)	ρ_b	-	-	0,283	-	-	-	-	0,280	0,281
	$\nabla^2\rho_b$	-	-	-0,780	-	-	-	-	-0,777	-0,781
	ε	-	-	0,059	-	-	-	-	0,060	0,060
C(2')-Cl(9)	ρ_b	-	-	-	0,200	-	-	-	-	-
	$\nabla^2\rho_b$	-	-	-	-0,288	-	-	-	-	-
	ε	-	-	-	0,049	-	-	-	-	-
C(2')-F(9)	ρ_b	-	0,253	-	-	-	-	-	-	-
	$\nabla^2\rho_b$	-	0,215	-	-	-	-	-	-	-
	ε	-	0,019	-	-	-	-	-	-	-
C(2')-N(9)	ρ_b	-	-	-	-	-	0,261	0,292	-	-
	$\nabla^2\rho_b$	-	-	-	-	-	-0,747	-0,932	-	-
	ε	-	-	-	-	-	0,108	0,073	-	-
C(2)-N(13)	ρ_b	-	-	-	-	-	-	-	0,298	-
	$\nabla^2\rho_b$	-	-	-	-	-	-	-	-0,941	-
	ε	-	-	-	-	-	-	-	0,081	-
C(3')-O(9)	ρ_b	-	-	-	-	0,392	-	-	-	-
	$\nabla^2\rho_b$	-	-	-	-	0,213	-	-	-	-
	ε	-	-	-	-	0,068	-	-	-	-
C(3)-N(13)	ρ_b	-	-	-	-	-	-	-	-	0,293
	$\nabla^2\rho_b$	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,939
	ε	-	-	-	-	-	-	-	-	0,073
C(7)-C(7')	ρ_b	0,217	0,211	0,207	0,210	0,214	0,216	0,215	0,212	0,214
	$\nabla^2\rho_b$	-0,444	-0,420	-0,404	-0,415	-0,430	-0,437	-0,434	-0,422	-0,430
	ε	0,012	0,020	0,021	0,021	0,014	0,016	0,015	0,019	0,017
C(9)-N(11) ou C(9)-N(13)	ρ_b	-	-	0,458	-	-	-	-	0,457	0,458
	$\nabla^2\rho_b$	-	-	0,264	-	-	-	-	0,226	0,226
	ε	-	-	0,026	-	-	-	-	0,014	0,018
RCPs										
1	ρ_b	0,021	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022	0,021	0,021
	$\nabla^2\rho_b$	0,162	0,164	0,165	0,165	0,164	0,165	0,165	0,159	0,159
2	ρ_b	0,010	0,009	0,009	0,009	0,008	0,009	0,009	0,009	0,009
	$\nabla^2\rho_b$	0,028	0,028	0,026	0,027	0,025	0,024	0,026	0,025	0,026
3	ρ_b	0,010	0,009	0,009	0,009	0,008	0,009	0,009	0,009	0,009
	$\nabla^2\rho_b$	0,028	0,028	0,026	0,027	0,025	0,024	0,026	0,025	0,026
4	ρ_b	0,021	0,021	0,021	0,022	0,019	0,023	0,021	0,022	0,022
	$\nabla^2\rho_b$	0,162	0,156	0,155	0,154	0,137	0,164	0,160	0,161	0,161
5	ρ_b	-	-	-	0,014	-	0,014	-	0,006	-
	$\nabla^2\rho_b$	-	-	-	0,068	-	0,062	-	0,019	-
6	ρ_b	-	-	-	0,014	-	0,014	-	0,006	-
	$\nabla^2\rho_b$	-	-	-	0,068	-	0,062	-	0,019	-
CCP										
	ρ_b	0,005	0,005	0,004	0,005	0,005	0,004	0,004	0,005	0,005
	$\nabla^2\rho_b$	0,019	0,020	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018

A tabela 4.1.10 mostra que a densidade eletrônica sofre pequenas variações nos BCPs das ligações C-R (ligação entre um carbono da fenila e substituinte R), em comparação com o valor de referência da ligação C-H de **1**, o qual é de 0,282 u.a.. Nota-se que as maiores diminuições são observadas para os BCPs de **9** e **13** ($\rho_b = 0,253$ e $\rho_b = 0,200$) respectivamente. Por outro lado, o composto **14** apresenta um considerável aumento da densidade em C-R, por se tratar da dupla ligação do grupo carbonila. Os demais valores apresentam-se muito próximos aos da ligação C-H de **1**. Além disso, a densidade eletrônica mostra-se bastante reduzida nos RCPs, CCPs e ζ (BCP indicativo de interação entre dois átomos em anéis diferentes).⁵⁹

Quanto ao laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho_b$, que indica onde a densidade encontra-se localmente concentrada ($\nabla^2\rho_b < 0$) e onde esta é localmente diminuída ($\nabla^2\rho_b > 0$), observa-se que os valores de $\nabla^2\rho_b$ são mais negativos nos BCPs das ligações C-C dos anéis aromáticos que nos BCPs das ligações C-C das pontes etilênicas. Para o anel não-substituído (I), são sempre em torno de -0,82 a -0,84 u.a. Contudo o anel substituído (II), apresenta ligações com valores de $\nabla^2\rho_b$ menos negativos que (I), (exceto para o composto **9** e para a dupla ligação do anel quinonóide de **14**), o que é atribuído à natureza eletronegativa dos substituintes. O valor mais negativo de $\nabla^2\rho_b$ para o BCP da ligação C-C do anel (II) de **9** em comparação com o anel (I), se justifica pela conjugação dos pares isolados dos átomos de flúor com o sistema π . Quanto às ligações C-R, observam-se em alguns casos, valores de $\nabla^2\rho_b$ bastante negativos, apesar das densidades serem pequenas, como é o caso dos BCPs das ligações C(2')-N(9) e C(2)-N(13) dos compostos **15**, **16** e **17a**, o que indica que apesar de pequena, a densidade eletrônica é localmente concentrada. Por outro lado, também se observam ligações C-R, cujos valores de $\nabla^2\rho_b$ são menos negativos ou até positivos, em comparação com o valor de referência da ligação C-H, $\nabla^2\rho_b = -1,014$, como é observado para as ligações C(2')-C(9), C(2')-Cl(9), C(2')-F(9) e de **9**, **12**, **13**. Um fato curioso, é que estas ligações possuem valores de ρ_b menores ou próximos ao da ligação de referência C-H, o que significa que tais ligações possuem polarizações consideráveis. Para os BCPs das ligações C-C das pontes etilênicas, os valores de $\nabla^2\rho_b$ são negativos, mas menores em módulo, quando comparados com os das ligação C-C dos anéis aromáticos, o que é resultante das menores densidades nestes pontos. Para os RCPs, CCPs e ζ , $\nabla^2\rho_b$ é positivo ou próximo de zero, o que é um indicativo de depleção eletrônica nesses pontos.

A elipticidade, ε_b , que em um BCP pode não apenas ser interpretada como um indicador da estabilidade estrutural na presença de um RCP, bem como um índice quantitativo

do caráter π das ligações químicas.¹¹⁵ Os resultados reportados mostram que a elipticidade é sempre maior nos BCPs das ligações C-C dos anéis aromáticos que nos BCPs das ligações C-c das pontes etilênicas. Comparando-se os valores de ϵ_b dos anéis (I) e (II), nota-se que para os compostos **1**, **12**, e **15** não se observam alterações, os valores de ϵ_b são sempre em torno de 0,200 u.a.. Por outro lado, para os compostos **9**, **13** e **16** observa-se aumento de ϵ_b para os anéis substituídos (II) em relação aos não-substituídos (I), o que é um indicativo do aumento do caráter π desses anéis, o qual é resultado da conjugação dos pares isolados dos átomos flúor, cloro e nitrogênio, conforme observado pela análise NBO. Por outro lado, o composto **14**, conforme já mencionado, possui o anel quinonóide com ligação duplas e simples alternadas, o que é confirmado pelos valores de ϵ_b , ou seja, as duplas ligações possuem $\epsilon_b = 0,294$ e as simples ligações $\epsilon_b = 0,091$, o que também é confirmado pelos valores de $\nabla^2\rho_b$ anteriormente mencionados. Um resultado curioso é observado para os compostos **17a** e **17b**, pois se nota que os valores de ϵ_b são maiores nas ligações do anel substituído com NH_2 do que no anel substituído com CN , o que é um indicativo indireto do considerável efeito mesomérico do grupo NH_2 , em comparação com CN , confirmando as observações realizadas com o método NBO. Para as ligações C-R, observam-se que os valores são muito próximos aos de uma ligação simples, conforme observado para o butano.¹¹⁵

Com o intuito de melhor caracterizar as interações intramoleculares dos compostos **13**, **15** e **17a**, as propriedades dos ambos BCPs ζ_1 e ζ_2 foram analisadas e comparadas com as dos BCPs das ligações químicas C-C dos respectivos anéis aromáticos substituídos: $\text{BCP}_{\text{anel}(\text{Cl})}$, $\text{BCP}_{\text{anel}(\text{NO}_2)}$ e $\text{BCP}_{\text{anel}(\text{CN})}$ (tabela 4.1.11). Os resultados obtidos mostram que as interações exibem características de interações de camada fechada,⁸⁹ ou seja em ζ_1 e ζ_2 os valores de ρ_b são próximos de zero, $\nabla^2\rho_b$ são sempre positivos e próximos de zero e a densidade de energia total, H_b , é positiva e muito próxima de zero. Contudo, os valores de ρ_b e $\nabla^2\rho_b$, para as interações intramoleculares de **13** e **15**, encontram-se dentro dos limites da ocorrência de ligação de hidrogênio, segundo os critérios de Koch e Popelier,¹¹⁶ ou seja, o valor de ρ_b encontra-se entre [0,002 – 0,04] u.a., $\nabla^2\rho_b$ está entre [-0,08 – 0,60] u.a., além disso, os resultados das integrações mostram que os átomos de hidrogênio interagentes apresentam desestabilização de energia atômica, $E(\Omega)$, em relação à energia média dos hidrogênios não interagentes e decréscimos nos valores do primeiro momento, $M(\Omega)$, e do volume atômico, $v(\Omega)$, também com relação à média dos valores obtidos para os átomos não-interagentes (tabela 4.1.12).

Além disso, nota-se que os valores de G_b e V_b em ζ_1 e ζ_2 possuem pequenas magnitudes quando comparados com os respectivos valores nos $\text{BCP}_{(\text{anel})}$. Os valores elevados da elipticidade em ζ_1 e ζ_2 , em comparação com os de $\text{BCP}_{(\text{anel})}$ são devidos aos pequenos valores de r_b-r_r , ou seja, quanto menor r_b-r_r maior a possibilidade do BCP se colapsar com o RCP, aumentando a elipticidade, o que é um indicativo de uma instabilidade topológica. Além disso, não apenas os valores de $\rho_b-\rho_r$, que são nulos, bem como os valores BL e BPL, que indicam que os caminhos de ligação são curvos, sugerem que as interações observadas em **13**, **15** e **17a** são instáveis, e conseqüentemente, os BCPs ζ_1 e ζ_2 e os caminhos de ligação desaparecerão quando mudanças conformacionais, por menores que sejam, ocorrerem. Portanto, apesar dos critérios indicativos da presença de ligação de hidrogênio em **13** e **15** se encontrarem dentro dos limites aceitáveis,¹¹⁶ os demais parâmetros como r_b-r_r , $\rho_b-\rho_r$, BPL e BL, indicam que as interações em **13**, **15** e **17a** não são topologicamente instáveis. Apesar desses resultados, deve ser salientado que de acordo com o método de Bader, a presença de um BCP e de um BP implicam na estabilização da interação.⁵⁹ Além disso, nenhuma das interações observadas em **13**, **15** e **17a** foram observadas na análise NBO. Junte-se a estes resultados, os valores das diferenças das energias atômicas, ΔE , que indicam desestabilizações dos átomos interagentes em relação à energia média dos átomos equivalentes não-interagentes. Para o composto **17a** não foram computados os valores de ΔE pelo fato de a estrutura não possuir átomos equivalentes não-interagentes.

Tabela 4.1.11 Dados dos pontos críticos (ζ e $\text{BCP}_{(\text{anel})}$), $\rho_b-\rho_r$, r_b-r_r , BL, BPL (u.a.) para **13**, **15** e **17a**.

Comp.	CPs	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ε	G_b	V_b	H_b	$\rho_b-\rho_r$	r_b-r_r	BL	BPL
13	ζ_1	0,015	0,061	1,444	0,013	-0,010	0,003	0,000	0,392	4,874	5,092
	ζ_2	0,015	0,061	1,348	0,013	-0,010	0,003	0,000	0,374	4,880	5,108
	$\text{BCP}_{(\text{anel})}(\text{Cl})$	0,305	-0,804	0,239	0,110	-0,421	-0,311	0,284	2,312	2,652	2,653
15	ζ_1	0,016	0,061	0,554	0,014	-0,012	0,002	0,002	1,079	4,428	4,726
	ζ_2	0,016	0,060	0,548	0,014	-0,012	0,001	0,002	1,075	4,431	4,724
	$\text{BCP}_{(\text{anel})}(\text{NO}_2)$	0,304	-0,813	0,203	0,106	-0,415	-0,309	0,281	2,341	2,660	2,658
17a	ζ_1	0,007	0,018	0,686	0,004	-0,004	0,000	0,000	1,051	6,288	6,317
	ζ_2	0,007	0,018	0,686	0,004	-0,004	0,000	0,000	1,097	6,286	6,313
	$\text{BCP}_{(\text{anel})}(\text{CN})$	0,300	-0,788	0,195	0,103	-0,403	-0,300	0,278	2,310	2,670	2,671

Tabela 4.1.12 Cargas AIM $q(\Omega)$, NPA, $q(\text{NPA})$, primeiros momentos, $M(\Omega)$, e volumes atômicos, $v(\Omega)$, médias [] de $M(\Omega)$ e $v(\Omega)$ para os átomos não interagentes e a diferenças de energia atômica ΔE em relação à média (u.a.).

Compostos	átomos	$q(\Omega)$	$q(\text{NPA})$	$M(\Omega), [M(\Omega)]$	$v(\Omega), [v(\Omega)]$	ΔE
13	H	-0,1688	0,2766	0,1358 {0,1440}	45,54 [49,98]	-1,00
	Cl	0,0091	0,0474	0,2462 [0,2600]	205,68 [207,55]	25,10
15	H	0,0365	0,2968	0,1301 [0,1410]	43,30 [49,98]	-8,79
	O	-0,4616	-0,3749	0,3191 [0,3268]	120,92 [116,81]	25,11
17a	C	0,9245	0,2818	-	-	-
	N	-1,2095	-0,8725	-	-	-

Além das propriedades topológicas dos CPs dos compostos **1-17b**, as propriedades atômicas como: carga atômica, $q(\Omega)$, primeiro momento de dipolo da distribuição de carga atômica, $M(\Omega)$, volume atômico, $v(\Omega)$ e o negativo da energia atômica total, $E(\Omega)$, foram obtidas por meio da integração sobre as bacias atômicas (Ω). A figura 4.1.9 apresenta os gráficos das propriedades atômicas médias para os seguintes grupos de átomos dos compostos **1-17b**: carbonos dos anéis (I) e (II) (figura 4.1.1), carbonos e hidrogênios das pontes. Nota-se através da figura 4.1.9 (a) que as cargas atômicas, $q(\Omega)$, dos carbonos das pontes são sempre mais positivas que as cargas dos carbonos do anel não-substituído (I), com exceção dos compostos **17a** e **17b**, para os quais as cargas são mais positivas devido à presença dos grupos NH_2 , que provocam diminuição da densidade eletrônica nos carbonos em que se ligam (tabela S4 material suplementar), fato este justificável pela desblindagem que grupos NH_2 causam no carbono *ipso* de anéis benzênicos (incrementos no deslocamento químico de 18,2 ppm).¹¹⁷ Além disso, as cargas dos carbonos das pontes de **9-17b** tornam-se mais positivas que as de **1** e se mantêm aproximadamente constantes com as modificações dos substituintes. Contudo, um comportamento oposto é observado para os hidrogênios das pontes, ou seja, a substituição faz com que as cargas dos derivados **9-17b** sejam ligeiramente menores que as de **1**. Para os carbonos do anel substituído (II), nota-se que os pertencentes ao anel fluorado de **9** e ao anel quinonóide de **14** são os que apresentam os maiores valores de $q(\Omega)$, indicando que os substituintes F e C=O são fortes sacadores de densidade eletrônica, principalmente dos carbonos em que se ligam (tabela S4). Por outro lado, as cargas dos carbonos do anel (II) de **12**, **13** e **15** são ligeiramente próximas, indicando que estes substituintes apresentam efeitos parecidos quanto à depleção de densidade eletrônica que causam sobre este anel. Ao mesmo tempo, os compostos **16**, **17a** e **17b** apresentam uma importante diferenciação quanto às cargas do anel substituído: **16** possui maior carga média para os carbonos do anel (II) que os compostos **17a** e **17b**, isso se deve ao fato de que o carbono em que o NH_2 está ligado em **16**

apresenta uma carga mais positiva ($q(\Omega) = 0,398$ u.a.) que os carbonos em que estão ligados os grupos CN em **17a** e **17b**, que apresentam cargas positivas e muito próximas de zero.

Os carbonos do anel não-substituído (I) e os hidrogênios das pontes apresentam valores de primeiro momento de dipolo, $M(\Omega)$, muito semelhantes, seja quanto às variações com a substituição ou quanto à intensidade. As únicas exceções que se observam são para **17a** e **17b**, que apresentam valores mais elevados de $M(\Omega)$ no anel (I), devido à presença dos grupos NH_2 . O comportamento de $M(\Omega)$ para os carbonos das pontes é análogo ao dos hidrogênios das pontes, a única diferença é que de maneira geral os momentos dos carbonos das pontes são ligeiramente menores que o momento dos hidrogênios. Além disso, tanto os momentos dos carbonos de ponte quanto dos hidrogênios são ligeiramente menos intensos que os de **1**. As maiores variações de $M(\Omega)$ são observadas para os carbonos do anel substituído dos derivados **9**, **14**, **15** e **16**, que apresentam os valores mais elevados em comparação a **1**. Esse aumento da média de $M(\Omega)$ é atribuído principalmente ao aumento de $M(\Omega)$ no átomo em que o substituinte se liga (tabela S4). Além disso, deslocamentos químicos de ^{13}C para benzeno substituído, mostram que os substituintes F, NO_2 e NH_2 provocam incrementos de deslocamento químico no carbono *ipso* de 34,8; 19,9 e 18,2 ppm, respectivamente,¹¹⁷ o que justifica os valores de $M(\Omega)$ observados para **9**, **15** e **16**. Para **14**, o aumento de $M(\Omega)$ no anel quinonóide se deve à presença do grupo carbonila. Contudo, **12**, **13**, **17a** e **17b** apresentam valores de $M(\Omega)$ no anel substituído muito próximos com os de **1**, ou seja, os substituintes CN e Cl pouco afetam $M(\Omega)$, principalmente no carbono em que se realiza a substituição.

Os volumes atômicos $v(\Omega)$ dos carbonos das pontes são sempre menores que os volumes dos átomos de ambos os anéis, devido ao fato de a densidade eletrônica ser mais concentrada nos andares. Contudo, observa-se que entre todos carbonos, os do anel substituído com flúor possuem os menores valores de $v(\Omega)$, que mostram a forte eletronegatividade do flúor, que também é evidenciado pelos valores de $q(\Omega)$ e $M(\Omega)$. Os derivados substituídos apresentam os carbonos das pontes, com volumes menores que os de **1**. Além disso, não apenas os volumes dos carbonos de ponte, mas também dos hidrogênios sofrem poucas alterações com a modificação dos substituintes. Por outro lado, as maiores modificações são observadas para os carbonos dos anéis (I) e (II). Indiscutivelmente, em todos os compostos substituídos foi observada diminuição de $v(\Omega)$ para os carbonos do anel não-substituído (I) em relação aos volumes de **1**, sendo as maiores diminuições observadas para **17a** e **17b**. Estes resultados mostram claramente que para sistemas como o

[2.2]paraciclofano, independentemente do substituinte empregado, a substituição afeta as propriedades eletrônicas tanto do anel substituído quanto do não-substituindo. Com relação à substituição no anel (II), nota-se que a maior diminuição de $v(\Omega)$ é observada para **9**, enquanto que para **12**, **13** e **14** os valores são parecidos. As menores diminuições são observadas para **15-17b**.

As energias atômicas, $E(\Omega)$, sofrem poucas modificações frente à substituição, ou seja, os carbonos sempre apresentam $E(\Omega)$ de -38,0 u.a. e os hidrogênios $E(\Omega)$ de -0,60 u.a.. Os resultados das propriedades atômicas sugerem que efeitos eletrônicos ocasionados pela substituição se transmitem pelo espaço, pois poucas modificações são observadas nas propriedades atômicas dos átomos das pontes etilênicas, mas as principais variações ocorrem nos anéis (I) e (II).

Figura 4.1.9 Propriedades atômicas médias, obtidas por integração sobre as bacias atômicas de 1-17b.

4.2 Efeitos da Protonação na Estrutura Eletrônica do [2.2]paraciclofano.

4.2.1 Geometria

Com o intuito de se estudar os efeitos de um dos anéis ser muito deficiente de elétrons estrutura do [2.2]paraciclofano **1**, foi realizada a protonação em um dos carbonos da junção anel-ponte, carbono *ipso*, de **18**. A preparação de **18**, já conhecida, é realizada mediante o tratamento de **1** com FSO₃H/SO₂ClF a -80°C, que fornece o íon mono-areno **18**, protonado apenas no carbono *ipso*.¹¹⁸ Os átomos de hidrogênio do anel protonado são mais blindados que os hidrogênios de íons análogos de metil-benzeno e os hidrogênios do anel não protonado são mais desblindados que os correspondentes em **1**.¹¹⁸ As modificações de deslocamentos químicos são atribuídas possivelmente à ocorrência de transferências de cargas e alterações das anisotropias dos anéis. Desse modo, **18** pode ser considerado como um íon bastante interessante para se explorar o mecanismo de ocorrência das interações transanulares. Além disso, o fato de **18** ser protonado no carbono *ipso* permite que os efeitos da protonação possam ser estudados tanto na estrutura eletrônica dos anéis quanto na das pontes etilênicas.

A geometria de **18** (figura 4.2.1) foi otimizada utilizando-se o modelo B3PW91/6-31+G(d,p). A análise vibracional indicou que a molécula é um mínimo na superfície de energia potencial. Os vários parâmetros geométricos obtidos estão descritos na tabela 4.2.1.

Figura 4.2.1 Estrutura otimizada de **18** e numeração utilizada nos parâmetros geométricos

Comparando-se as geometrias de **18** e **1**, observa-se que os comprimentos de ligação do anel não-protonado de **18** são muito parecidos com os de **1**. No entanto, no anel protonado, nota-se que há uma certa alternância entre os comprimentos de ligação, ou seja, enquanto que em **1** todos os comprimentos de ligação de anel são em torno de 1,40 Å, para o anel protonado de **18** os valores alternam entre 1,38 e 1,48 Å. Estas alterações são responsáveis pela intensa redução da aromaticidade, de acordo com o método HOMA. Também foi observada uma ligeira redução no comprimento de ligação das pontes etilênicas, de 1,61 para 1,57 Å. A protonação de **1** alterou as distâncias interanelares, em função da mudança na hibridização do carbono *ipso* de sp^2 para sp^3 , o que, portanto, afeta a planaridade e a disposição relativa dos anéis aromáticos de **18**, conforme destacado na tabela 4.2.1, em negrito. Por exemplo, as distâncias C(1)-C(9) e C(4)-C(12) aumentam de 1,81 Å para 3,00 e 2,66 Å respectivamente. Quanto aos ângulos de ligação do anel não-protonado, os valores obtidos para **18** seguem a mesma tendência que em **1**. Entretanto, para o anel protonado algumas modificações foram observadas. Por exemplo, os ângulos das ligações deste anel sofrem um ligeiro aumento, o que também é observado para os ângulos das pontes etilênicas. Além disso, observa-se um aumento nos diedros das pontes etilênicas, o qual está relacionado com torção gerada pela alteração de hibridização de C(9). Desse modo, pode-se concluir que a protonação afeta diretamente os parâmetros geométricos do anel protonado e das pontes etilênicas, mas pouco influencia na geometria do anel não-protonado.

Tabela 4.2.1 Parâmetros geométricos de **18**.

Distâncias (Å)		Ângulos de ligação (°)		Ângulos diedros (°)	
C(1)-C(2)	1,408	C(1)C(2)C(3)	120,1	C(1)C(2)C(3)C(4)	1,0
C(1)-C(6)	1,404	C(1)C(6)C(5)	120,3	C(1)C(2)C(3)H(18)	172,0
C(1)-C(15)	1,501	C(1)C(15)C(16)	114,6	C(1)C(6)C(5)C(4)	0,2
C(2)-C(3)	1,391	C(1)C(2)H(17)	119,9	C(1)C(6)C(5)H(19)	172,0
C(2)-H(17)	1,088	C(2)C(3)C(4)	120,0	C(1)C(15)C(16)C(9)	27,2
C(3)-C(4)	1,401	C(2)C(3)H(18)	119,6	C(4)C(7)C(8)C(12)	23,1
C(3)-H(18)	1,087	C(3)C(4)C(5)	117,8	C(9)C(10)C(11)C(12)	5,1
C(4)-C(5)	1,404	C(3)C(4)C(7)	120,6	C(9)C(10)C(11)H(26)	178,5
C(4)-C(7)	1,516	C(4)C(7)C(8)	107,9	C(9)C(14)C(13)C(12)	3,7
C(5)-C(6)	1,388	C(7)C(8)C(12)	111,5	C(9)C(14)C(13)H(27)	177,8
C(5)-H(19)	1,088	C(7)C(8)H(23)	109,6	C(10)C(11)C(12)C(13)	13,6
C(6)-H(20)	1,087	C(9)C(10)C(11)	123,1	C(11)C(12)C(13)C(14)	13,0
C(7)-C(8)	1,573	C(9)C(10)H(25)	117,3	C(11)C(12)C(13)H(27)	172,9
C(7)-H(21)	1,095	C(9)C(16)C(15)	118,1	H(21)C(7)C(8)H(23)	25,5
C(8)-H(23)	1,093	C(9)C(16)H(31)	105,5	H(21)C(7)C(8)H(24)	92,0
C(8)-C(12)	15,13	C(10)C(9)H(33)	104,4	H(30)C(15)C(16)H(31)	144,0
C(9)-C(10)	1,475	C(10)C(11)C(12)	120,4	H(30)C(15)C(16)H(32)	28,4
C(9)-C(14)	1,475	C(10)C(11)H(26)	120,0		
C(9)-C(16)	1,581	C(11)C(12)C(13)	118,2		
C(9)-H(33)	1,113	C(12)C(13)C(14)	121,1		
C(10)-C(11)	1,367	C(12)C(13)H(27)	118,8		
C(10)-H(25)	1,088	C(13)C(14)C(9)	122,3		
C(11)-C(12)	1,418	C(13)C(14)H(28)	118,8		
C(11)-H(26)	1,086				
C(12)-C(13)	1,425				
C(13)-C(14)	1,367				
C(13)-H(27)	1,086				
C(14)-H(28)	1,088				
C(15)-H(29)	1,097				
C(16)-H(31)	1,095				
C(1)-C(9)	3,004				
C(2)-C(10)	3,096				
C(3)-C(11)	2,993				
C(4)-C(12)	2,655				
C(5)-C(13)	3,090				
C(6)-C(14)	3,209				

4.2.2 Aromaticidade

As modificações na aromaticidade de **1** devido a protonação foram investigadas através dos critérios HOMA e NICS. A tabela 4.2.2 apresenta os valores de HOMA, EN e GEO para **18**. Nota-se que a aromaticidade do anel protonado diminui drasticamente em função da protonação. Essa diminuição da aromaticidade é devida ao aumento dos termos de alongação, EN, e de alternância, GEO, principalmente devido a este último, que sofre um acréscimo substancial no anel protonado, quando comparado com o não-protonado. Esse aumento dos termos EN e GEO está relacionado com a diminuição da delocalização eletrônica dos elétrons π . Esses resultados estão de acordo com os parâmetros geométricos de **18**. Um fato curioso é que o anel não-protonado é ligeiramente mais aromático que os anéis do [2.2]paraciclofano **1**, devido principalmente ao fato de EN, no anel não-protonado de **18**, ser menor do que em **1**. Dessa maneira, a protonação perturba a estrutura eletrônica do anel não-protonado.

Em concordância com o critério HOMA, NICS também mostrou que a aromaticidade é muito reduzida no anel protonado (tabela 4.2.3). Para a análise NICS, foram consideradas apenas as posições: no centro do anel NICS(0), distando 1 Å do centro do anel e direcionado para o interior da cavidade NICS(in) e distando 1 Å do centro do anel e direcionado para a parte externa à cavidade NICS(out) e as respectivas componentes z, NICS_{zz}. No caso de **18**, não foi possível a realização da análise NICS em toda a extensão, ou seja, dentro e fora da cavidade, conforme realizado para os [2.2]paraciclofanos substituídos, (seção 4.1.2), pois a disposição espacial relativa dos anéis protonado e não-protonado se tornaram inadequadas para a realização desta análise. De acordo com NICS, há uma grande redução na aromaticidade do anel protonado, e NICS (in) do anel não-protonado é mais negativo que os de **1** e do próprio benzeno, o que confirma o que já observado anteriormente pelo critério HOMA, ou seja, a protonação provoca um ligeiro aumento na aromaticidade do anel não-protonado. Os valores de NICS_{zz} também confirmam este resultado, pois a componente -z de NICS(0) do anel protonado é positiva e, o valor mais negativo desta componente foi encontrado para NICS(in) do anel não protonado de **18**.

Tabela 4.2.2 HOMA, EM e GEO **18**.

Compostos	HOMA	EN	GEO
18			
(Anel protonado)	0,214	0,283	0,502
(Anel não-protonado)	0,958	0,029	0,013
1	0,945	0,053	0,003
Benzeno	0,978	0,021	0,000

Tabela 4.2.3 NICS(0), NICS(1) e NICS(-1) de **18**.

Compostos	d (Å)	NICS	NICS _{zz}
18 (anel prot.)	0	-1,73	+1,30
	1(out)	-5,38	-13,90
	-1(in)	-9,36	-26,21
18 (anel desprot.)	0	-8,68	-15,20
	1(out)	-9,22	-25,61
	-1(in)	-14,02	-37,06
Benzeno	0	-8,20	-13,60
	1	-10,40	-29,00
1	0	-8,30	-20,90
	1(out)	-9,60	-28,90
	-1(in)	-12,90	-46,10

4.2.3 Cargas atômicas

De maneira análoga aos derivados substituídos do [2.2]paraciclofano (seção 4.1.4), apenas as cargas NPA do derivado protonado **18** foram analisadas. De acordo com os resultados obtidos, não foram observadas variações nas cargas dos hidrogênios (tabela 4.2.4). No entanto as principais modificações aparecem nas cargas dos átomos de carbono. Por exemplo, com relação ao anel não-protonado, os átomos C(2), C(3), C(5) e C(6) apresentam cargas ligeiramente negativas de aproximadamente $-0,23$ u.a., no entanto, o carbono protonado C(9) e os carbonos das pontes C(7), C(8), C(15) e C(16) apresentam cargas mais negativas que variam de $-0,4$ a $-0,5$ u.a.. Além disso, observa-se que o C(12) é o carbono mais positivo com carga $0,2$ u.a., o que está de acordo com as estruturas de ressonância obtidas pelo método NRT. Desse modo, as cargas NPA mostram que a maior concentração de carga negativa ocorre, no anel não-protonado, em C(9) do anel protonado e nos carbonos das pontes, o que também está de acordo com a análise NBO, que apresentou conjugação do orbital $\sigma_{C(9)-H(33)}$ com o sistema π do anel protonado.

Tabela 4.2.4 Cargas atômicas NPA de **18**.

átomos	Cargas NPA	Átomos	Cargas NPA
C (1)	-0,025	H (17)	0,267
C (2)	-0,228	H (18)	0,268
C (3)	-0,241	H (19)	0,268
C (4)	-0,031	H (20)	0,266
C (5)	-0,238	H (21)	0,289
C (6)	-0,232	H (22)	0,273
C (7)	-0,490	H (23)	0,278
C (8)	-0,527	H (24)	0,298
C (9)	-0,405	H (25)	0,280
C (10)	-0,041	H (26)	0,286
C (11)	-0,275	H (27)	0,286
C (12)	0,189	H (28)	0,280
C (13)	-0,272	H (29)	0,293
C (14)	-0,047	H (30)	0,272
C (15)	-0,514	H (31)	0,273
C (16)	-0,451	H (32)	0,284
		H (33)	0,369

4.2.4 Estruturas de Ressonância – NRT.

De acordo com a análise NRT, as principais estruturas de ressonância, ER, **18A** e **18B**, que apresentam pesos de 20,42% e de 15,94%, possuem a carga positiva localizada na posição *para* em relação à posição de protonação C(9). As demais estruturas, cujos pesos variam de 13.5% a 9.5% possuem a carga positiva localizada na posição *orto*. Dessa maneira, não foram detectadas cargas positivas localizadas na posição *meta*. Estes resultados estão de acordo com as cargas NPA, que sugerem que a maior deficiência de carga ocorre na posição *para* em relação a protonação.

Figura 4.2.2 Principais estruturas de ressonância de 18 e respectivos pesos.

4.2.5 Interações Atrativas – NBO.

A análise NBO foi realizada para as duas principais estruturas de ressonância, que possuem cargas positivas em *para* à protonação, **18A** e **18B** e para uma das estruturas que possui carga positiva em *orto* à protonação, **18C**. (tabela 4.2.5).

Tabela 4.2.5 Interações entre NBOs das principais estruturas de ressonância de **18**.

18A		18B		18C	
Interação	$\Delta E^{(2)}$	Interação	$\Delta E^{(2)}$	Interação	$\Delta E^{(2)}$
$\pi_{C(1)C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(2)C(3)}$	20,56	$\pi_{C(1)C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(2)C(3)}$	8,99	$\pi_{C(1)C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(2)C(3)}$	18,04
$\pi_{C(1)C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(4)C(5)}$	17,87	$\pi_{C(1)C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(4)C(5)}$	10,53	$\pi_{C(1)C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(4)C(5)}$	21,71
$\pi_{C(1)C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(10)C(11)}$	0,98	$\pi_{C(1)C(6)} \rightarrow \sigma^*_{C(15)C(16)}$	1,76	$\pi_{C(1)C(6)} \rightarrow \sigma^*_{C(15)C(16)}$	3,56
$\pi_{C(1)C(2)} \rightarrow \sigma^*_{C(15)C(16)}$	2,99	$\pi_{C(2)C(3)} \rightarrow \pi^*_{C(1)C(6)}$	9,40	$\pi_{C(2)C(3)} \rightarrow n_{p^*}C(10)$	2,72
$\pi_{C(3)C(4)} \rightarrow n_{p^*}C(12)$	8,93	$\pi_{C(2)C(3)} \rightarrow \pi^*_{C(4)C(5)}$	9,93	$\pi_{C(2)C(3)} \rightarrow \pi^*_{C(1)C(6)}$	18,90
$\pi_{C(3)C(4)} \rightarrow \pi^*_{C(1)C(2)}$	22,42	$\pi_{C(4)C(5)} \rightarrow n_{p^*}C(12)$	7,54	$\pi_{C(2)C(3)} \rightarrow \pi^*_{C(4)C(5)}$	20,03
$\pi_{C(3)C(4)} \rightarrow \pi^*_{C(5)C(6)}$	17,15	$\pi_{C(4)C(5)} \rightarrow \pi^*_{C(1)C(6)}$	10,53	$\pi_{C(2)C(3)} \rightarrow \pi^*_{C(11)C(12)}$	1,01
$\pi_{C(3)C(4)} \rightarrow \sigma^*_{C(7)C(8)}$	3,19	$\pi_{C(4)C(5)} \rightarrow \pi^*_{C(2)C(3)}$	8,64	$\pi_{C(4)C(5)} \rightarrow \pi^*_{C(1)C(6)}$	21,69
$\pi_{C(3)C(4)} \rightarrow \pi^*_{C(10)C(11)}$	1,34	$\pi_{C(4)C(5)} \rightarrow \sigma^*_{C(7)C(8)}$	1,33	$\pi_{C(4)C(5)} \rightarrow \pi^*_{C(2)C(3)}$	17,37
$\pi_{C(5)C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(1)C(2)}$	19,36	$\pi_{C(10)C(11)} \rightarrow n_{p^*}C(12)$	31,37	$\pi_{C(4)C(5)} \rightarrow \sigma^*_{C(7)C(8)}$	2,66
$\pi_{C(5)C(6)} \rightarrow \pi^*_{C(3)C(4)}$	19,29	$\pi_{C(10)C(11)} \rightarrow \sigma^*_{C(9)H(33)}$	1,04	$\pi_{C(4)C(5)} \rightarrow \pi^*_{C(11)C(12)}$	4,33
$\pi_{C(10)C(11)} \rightarrow n_{p^*}C(12)$	60,93	$\pi_{C(13)C(14)} \rightarrow n_{p^*}C(12)$	28,70	$\pi_{C(4)C(5)} \rightarrow \pi^*_{C(13)C(14)}$	0,53
$\pi_{C(13)C(14)} \rightarrow n_{p^*}C(12)$	57,64	$\pi_{C(13)C(14)} \rightarrow \sigma^*_{C(9)H(33)}$	1,11	$\pi_{C(11)C(12)} \rightarrow n_{p^*}C(10)$	113,77
$\sigma_{C(7)C(8)} \rightarrow n_{p^*}C(12)$	4,77	$\sigma_{C(7)C(8)} \rightarrow n_{p^*}C(12)$	2,35	$\pi_{C(11)C(12)} \rightarrow \pi^*_{C(13)C(14)}$	8,70
$\sigma_{C(7)C(8)} \rightarrow \pi^*_{C(3)C(4)}$	4,04	$\sigma_{C(9)H(33)} \rightarrow \pi^*_{C(10)C(11)}$	3,91	$\pi_{C(13)C(14)} \rightarrow \pi^*_{C(11)C(12)}$	81,03
$\sigma_{C(9)H(33)} \rightarrow \pi^*_{C(10)C(11)}$	8,19	$\sigma_{C(9)H(33)} \rightarrow \pi^*_{C(13)C(14)}$	3,70	$\pi_{C(13)C(14)} \rightarrow \pi^*_{C(11)C(12)}$	24,64
$\sigma_{C(9)H(33)} \rightarrow \pi^*_{C(13)C(14)}$	7,81			$\sigma_{C(7)C(8)} \rightarrow \pi^*_{C(4)C(5)}$	3,58
$\sigma_{C(9)H(33)} \rightarrow \sigma^*_{C(15)C(16)}$	3,30			$\sigma_{C(9)H(33)} \rightarrow n_{p^*}C(10)$	11,65
				$\sigma_{C(9)H(33)} \rightarrow \pi^*_{C(13)C(14)}$	7,81
				$\sigma_{C(9)H(33)} \rightarrow \sigma^*_{C(15)C(16)}$	3,30

Várias interações são observadas, sejam elas *through-bond* ou *through-space*. As interações *through-bond* promovem estabilizações de aproximadamente 4,0 kcal.mol⁻¹, dentre as quais devemos destacar a que ocorre entre o orbital σ da ponte e o orbital vazio localizado sobre C(12), ($\sigma_{C(7)C(8)} \rightarrow n_{p^*}C(12)$), cuja estabilização é de aproximadamente 5,0 kcal.mol⁻¹. Já as interações *through-space* promovem estabilizações que variam de 1,0 a 8,0 kcal.mol⁻¹. Outras interações importantes que devem ser destacadas são as que ocorrem entre o sistema π do anel não-protonado e o orbital vazio localizado sobre C(12) de **18A**, denominado $n_{p^*}C(12)$, dentre estas, três devem ser destacadas, duas que envolvem orbitais π do anel protonado e $n_{p^*}C(12)$, ($\pi_{C(10)C(11)} \rightarrow n_{p^*}C(12)$ e $\pi_{C(13)C(14)} \rightarrow n_{p^*}C(12)$) (em negrito), cujas estabilizações são de aproximadamente 60,0 kcal.mol⁻¹, e uma *through-space* ($\pi_{C(3)C(4)} \rightarrow n_{p^*}C(12)$), cuja a estabilização é de 8,9 kcal.mol⁻¹. Os valores, aparentemente elevados das duas primeiras interações refletem a grande delocalização eletrônica do sistema, e que a mesma

possivelmente pode não estar sendo devidamente descrita pelo modelo adotado (B3PW91/6-31+G(d,p)). Deve-se salientar que os mesmos resultados foram obtidos com o modelo (UB3PW91/6-31+G(d,p)). Provavelmente, a inclusão de mais correlação eletrônica fará com esses valores diminuam, no entanto, só é possível a realização de cálculos de NBOs utilizando métodos, para os quais só o hamiltoniano de um elétron seja definido, como HF e DFT e portanto, métodos pós-HF não permitem a determinação de grandezas referentes à interação de segunda ordem. Apesar desses resultados, os valores servem para mostrar a existência deste tipo de interação e, que a mesma contribui para a estabilização do sistema. Outras interações importantes que se observam são as que ocorrem entre o orbital σ da ligação C(9)-H(33) com o sistema π , indicando um caráter doador do par de elétrons envolvido na protonação ($\sigma_{C(9)H(33)} \rightarrow \pi^*_{C(10)C(11)}$ e $\sigma_{C(9)H(33)} \rightarrow \pi^*_{C(13)C(14)}$), cuja estabilização é de aproximadamente de 8,0 kcal.mol⁻¹.

Para a estrutura de ressonância **18B**, deve ser destacada a interação *through-space* que envolve um orbital π do anel não-protonado e o orbital de par isolado não-ocupado, localizado sobre o C(9), $n_{p^*C(12)}$, ($\pi_{C(4)C(5)} \rightarrow n_{p^*C(12)}$), cuja estabilização resultante é de 7,5 kcal.mol⁻¹. Ocorrem interações *through-bond* envolvendo orbitais σ das pontes e π dos anéis aromáticos, conforme já observado para os demais compostos. Dentre estas, destaca-se $\sigma_{C(7)C(8)} \rightarrow n_{p^*C(12)}$, que promove uma estabilização de 2,4 kcal.mol⁻¹, ou seja, metade da mesma interação observada em **18A**. Também se observam interações entre o orbital σ da ligação C(9)-H(33) com o sistema π , indicando o caráter doador do par de elétrons envolvido na protonação $\sigma_{C(9)H(33)} \rightarrow \pi^*_{C(10)C(11)}$ e $\sigma_{C(9)H(33)} \rightarrow \pi^*_{C(13)C(14)}$, cujas estabilizações são aproximadamente de 3.8 kcal.mol⁻¹, ou seja, menos intensas que as de **18A**.

Com relação à estrutura de ressonância **18C**, observa-se que as principais interações são as que ocorrem entre os orbitais π de um mesmo anel aromático. Também foram observadas interações *through-space* que promovem estabilizações que variam de 0,5 a 4,3 kcal.mol⁻¹, como por exemplo as interações $\pi_{C(2)C(3)} \rightarrow \pi^*_{C(11)C(12)}$ e $\pi_{C(4)C(5)} \rightarrow \pi^*_{C(13)C(14)}$. Dentre as interações *through-space*, vale destacar $\pi_{C(2)C(3)} \rightarrow n_{p^*C(10)}$, que envolve o orbital p vazio situado em C(10) $n_{p^*C(10)}$, e promove uma estabilização de 2,72 kcal.mol⁻¹. Também observam-se interações *through-bond*, cujas estabilizações são em torno de 4.0 kcal.mol⁻¹. Observam-se também interações que envolvem o orbital $\sigma_{C(9)H(33)}$, sendo $\sigma_{C(9)H(33)} \rightarrow n_{p^*C(10)}$ a mais intensa com estabilização de 11,7 kcal.mol⁻¹. O mesmo orbital também interage com o sistema π do anel protonado e com a ponte, promovendo estabilizações de 7,8 e 3,3 kcal.mol⁻¹. De maneira análoga a **18A** alguns dos valores de $\Delta E^{(2)}$, obtidos para **18C**,

apresentaram-se também muito elevados, para esse caso, a justificativa é idêntica à de **18A**. A figura 4.2.3 apresenta alguns dos NBOs envolvidos nas interações acima mencionadas.

Figura 4.2.3 Principais interações entre NBOs de **18**.

4.2.6 Interações Repulsivas – NSA.

De maneira análoga à análise NBO, a determinação das interações repulsivas entre NLMOs foi realizada para as ER **18A**, **18B** e **18C**. Com relação às interações repulsivas entre os NLMOs da ER **18A** (tabela 4.2.6), não foram observadas interações que fossem diferentes daquelas já obtidas para os [2.2]ciclofanos substituídos, ou seja, foram obtidas interações desestabilizadoras *through-bond* e *through-space*, com desestabilizações que variam respectivamente de 2,0 a 9,0 kcal.mol⁻¹. Além destas, foram observadas interações repulsivas entre o orbital σ da ligação C(9)-H(33) e os orbitais π do anel protonado e σ das pontes etilênicas ($\sigma_{C(9)H(33)} \Leftrightarrow \pi_{C(10)C(11)}$, $\sigma_{C(9)H(33)} \Leftrightarrow \pi_{C(13)C(14)}$ e $\sigma_{C(9)H(33)} \Leftrightarrow \sigma_{C(15)C(16)}$), cujas desestabilizações são respectivamente de 5,2; 3,8 e 4,4 kcal.mol⁻¹.

Tabela 4.2.6 Interações entre NLMOs das principais estruturas de ressonância de **18**.

18A		18B		18C	
Interação	dE	Interação	dE	Interação	dE
$\pi_{C(1)C(2)} \Leftrightarrow \pi_{C(3)C(4)}$	8,08	$\pi_{C(1)C(6)} \Leftrightarrow \pi_{C(2)C(3)}$	3,94	$\pi_{C(1)C(6)} \Leftrightarrow \pi_{C(2)C(3)}$	7,81
$\pi_{C(1)C(2)} \Leftrightarrow \pi_{C(5)C(6)}$	8,44	$\pi_{C(1)C(6)} \Leftrightarrow \pi_{C(4)C(5)}$	4,69	$\pi_{C(1)C(6)} \Leftrightarrow \pi_{C(4)C(5)}$	9,81
$\pi_{C(1)C(2)} \Leftrightarrow \pi_{C(10)C(11)}$	2,36	$\pi_{C(1)C(6)} \Leftrightarrow \pi_{C(13)C(14)}$	1,35	$\pi_{C(1)C(6)} \Leftrightarrow \sigma_{C(15)C(16)}$	7,15
$\pi_{C(1)C(2)} \Leftrightarrow \sigma_{C(15)C(16)}$	7,41	$\pi_{C(2)C(3)} \Leftrightarrow \pi_{C(4)C(5)}$	4,13	$\pi_{C(2)C(3)} \Leftrightarrow \pi_{C(4)C(5)}$	8,25
$\pi_{C(3)C(4)} \Leftrightarrow \pi_{C(5)C(6)}$	9,36	$\pi_{C(2)C(3)} \Leftrightarrow \sigma_{C(7)C(8)}$	0,43	$\pi_{C(2)C(3)} \Leftrightarrow \pi_{C(11)C(12)}$	6,71
$\pi_{C(3)C(4)} \Leftrightarrow \sigma_{C(7)C(8)}$	8,74	$\pi_{C(2)C(3)} \Leftrightarrow \pi_{C(10)C(11)}$	3,36	$\pi_{C(4)C(5)} \Leftrightarrow \sigma_{C(7)C(8)}$	10,84
$\pi_{C(3)C(4)} \Leftrightarrow \pi_{C(10)C(11)}$	7,44	$\pi_{C(4)C(5)} \Leftrightarrow \sigma_{C(7)C(8)}$	5,66	$\pi_{C(11)C(12)} \Leftrightarrow \pi_{C(13)C(14)}$	10,10
$\pi_{C(5)C(6)} \Leftrightarrow \sigma_{C(7)C(8)}$	2,38	$\pi_{C(4)C(5)} \Leftrightarrow \pi_{C(10)C(11)}$	1,57	$\sigma_{C(9)H(33)} \Leftrightarrow \pi_{C(11)C(12)}$	5,77
$\pi_{C(5)C(6)} \Leftrightarrow \pi_{C(13)C(14)}$	6,84	$\pi_{C(4)C(5)} \Leftrightarrow \pi_{C(13)C(14)}$	2,09	$\sigma_{C(9)H(33)} \Leftrightarrow \pi_{C(13)C(14)}$	3,17
$\pi_{C(10)C(11)} \Leftrightarrow \pi_{C(13)C(14)}$	10,64	$\pi_{C(10)C(11)} \Leftrightarrow \pi_{C(13)C(14)}$	5,32	$\sigma_{C(9)H(33)} \Leftrightarrow \sigma_{C(15)C(16)}$	4,64
$\sigma_{C(7)C(8)} \Leftrightarrow \pi_{C(10)C(11)}$	3,09	$\sigma_{C(7)C(8)} \Leftrightarrow \pi_{C(10)C(11)}$	1,44		
$\sigma_{C(7)C(8)} \Leftrightarrow \pi_{C(13)C(14)}$	1,73	$\sigma_{C(9)H(33)} \Leftrightarrow \pi_{C(10)C(11)}$	2,71		
$\sigma_{C(9)H(33)} \Leftrightarrow \pi_{C(10)C(11)}$	5,23	$\sigma_{C(9)H(33)} \Leftrightarrow \pi_{C(13)C(14)}$	1,94		
$\sigma_{C(9)H(33)} \Leftrightarrow \pi_{C(13)C(14)}$	3,77				
$\sigma_{C(9)H(33)} \Leftrightarrow \sigma_{C(15)C(16)}$	4,42				

Quanto às interações repulsivas de **18B** destacam-se não apenas interações *through-bond*, mas também interações *through-space*, como $\pi_{C(1)C(6)} \Leftrightarrow \pi_{C(4)C(5)}$, $\pi_{C(2)C(3)} \Leftrightarrow \pi_{C(4)C(5)}$ e $\pi_{C(4)C(5)} \Leftrightarrow \pi_{C(13)C(14)}$. Além destas foram observadas interações entre o orbital $\sigma_{C(9)H(33)}$, envolvido na protonação e orbitais π do anel protonado, com desestabilizações que variam de 2,0 a 2,7 kcal.mol⁻¹. De maneira geral, as interações repulsivas obtidas para esta estrutura de ressonância são ligeiramente menores que as obtidas para **18A**.

Com relação às interações repulsivas observadas para **18C**, não se observam grandes diferenças em relação às demais, ou seja, as principais repulsões são as que ocorrem entre orbitais π de um mesmo anel aromático, ou entre orbitais σ das pontes e π dos anéis. Destacam-se também não apenas as interações repulsivas entre o orbital $\sigma_{C(9)H(33)}$ e os orbitais

π do anel protonado, mas também as interações do mesmo com o orbital $\sigma_{C(15)C(16)}$. Algumas das interações repulsivas envolvendo o orbital $\sigma_{C(9)H(33)}$ são apresentadas na figura 4.2.4.

Figura 4.2.4 Interações repulsivas que envolvem o orbital σ_{C-H} de **18**

4.2.7 Propriedades Topológicas da Densidade Eletrônica – AIM

O [2.2]paraciclofano protonado, **18**, apresenta uma topologia que se encontra em concordância com a regra de Poincaré-Hopf.¹¹⁵ De acordo com o gráfico molecular de **18** (figura 4.2.5), há a presença de um BCP, ζ , entre dois carbonos pertencentes a anéis diferentes, sugerindo a presença de uma possível interação transanular.

Figura 4.2.5, Gráfico molecular de **18**, no qual os pontos críticos (CPs) são denotados por pontos e os átomos por esferas. Os pontos críticos de ligação (BCPs) são denotados por pontos vermelhos, os pontos críticos de anel (RCPs) por pontos amarelos e os pontos críticos de gaiola (CCPs) por pontos verdes.

A tabela 4.2.7 apresenta os valores de densidade eletrônica ρ_b , do laplaciano $\nabla^2\rho_b$ e da elipticidade ϵ para os BCPs, RCPs, CCP e de **18**. Os valores de ρ_b para o anel não-protonado são ligeiramente maiores que os do anel protonado, indicando que no anel protonado ocorre uma ligeira depleção na densidade eletrônica. Por outro lado, observa-se um acúmulo de densidade sobre a ligação C(9)-H(33). A alternância nos comprimentos de ligação do anel protonado também é confirmada não apenas pelos valores de $\nabla^2\rho_b$, que é mais negativo nos BCPs de ligações como C(10)-C(11) e C(13)-C(14), do que nos BCPs de C(9)-C(10) e C(9)-C(14), bem como pelos valores de ρ_b e ϵ , que são respectivamente maiores em C(10)-C(11) e C(13)-C(14) que em C(9)-C(10) e C(9)-C(14), o que está de acordo com os resultados obtidos através das análises NICS e HOMA. Além disso, o BCP da ligação C(9)-H(33) apresenta valores de ρ_b e $\nabla^2\rho_b$ que indicam uma concentração local de densidade eletrônica. Os parâmetros do BCP ζ ($\rho_b = 0,011$; $\nabla^2\rho_b = 0,028$; $\epsilon = 2,298$; $\rho_b - \rho_r = 0,000$; $r_b - r_r = 0,602$; $G(r) = 0,006$; $V(r) = 0,002$; $H(r) = 0,008$; $BL = 5,850$; $BPL = 6,158$; u.a.) mostram que esta interação possui não apenas característica de interações de camada fechada, bem como indicam que a mesma não é estabilizadora, ou seja, quaisquer mudanças

conformacionais, por menores que sejam podem ocasionar o desaparecimento de ζ . Quanto às propriedades dos RCPs e do CCP observa-se em todos os casos, seja para os RCPs (1)-(5) ou para o CCP, uma grande diminuição da densidade eletrônica nessas regiões, estando portanto em concordância com os resultados já obtidos para os ciclofanos substituídos.

Tabela 4.2.7 Propriedades dos BCPs, RCPs e CCPs de **18** (u.a.).

BCP	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ε
C(1)-C(2)	0,304	-0,815	0,186
C(1)-C(6)	0,307	-0,825	0,196
C(1)-C(15)	0,257	-0,621	0,029
C(2)-C(3)	0,311	-0,845	0,220
C(2)-H(17)	0,282	-1,028	0,016
C(3)-C(4)	0,308	-0,828	0,205
C(3)-H(18)	0,283	-1,026	0,020
C(4)-C(5)	0,306	-0,822	0,193
C(4)-C(7)	0,251	-0,592	0,019
C(5)-C(6)	0,313	-0,855	0,222
C(5)-H(19)	0,282	-1,023	0,018
C(6)-H(20)	0,283	-1,030	0,018
C(7)-C(8)	0,222	-0,467	0,013
C(7)-H(21)	0,280	-0,995	0,009
C(8)-C(12)	0,254	-0,615	0,012
C(8)-H(23)	0,281	-1,000	0,011
C(9)-C(10)	0,273	-0,686	0,058
C(9)-C(14)	0,272	-0,684	0,056
C(9)-C(16)	0,212	-0,418	0,009
C(9)-H(33)	0,258	-0,854	0,015
C(10)-C(11)	0,328	-0,944	0,221
C(10)-H(25)	0,288	-1,087	0,002
C(11)-C(12)	0,303	-0,825	0,128
C(11)-H(26)	0,287	-1,080	0,008
C(12)-C(13)	0,299	-0,806	0,124
C(13)-C(14)	0,328	-0,942	0,229
C(13)-H(27)	0,287	-1,081	0,011
C(14)-H(28)	0,287	-1,084	0,003
C(15)-C(16)	0,227	-0,487	0,020
C(15)-H(29)	0,277	-0,973	0,004
C(16)-H(31)	0,281	-1,001	0,019
ζ	0,011	0,028	2,298
RCPs			
1	0,021	0,150	
2	0,011	0,029	
3	0,009	0,027	
4	0,022	0,166	
5	0,009	0,029	
CCP			
	0,005	0,019	

4.3 Conclusões

A análise das geometrias dos compostos permitiu-nos concluir que os diferentes substituintes, sejam estes elétron-sacadores ou elétron-doadores, afetam de maneira diferenciada os parâmetros geométricos do [2.2]paraciclofano **1**. As reações isodésmicas mostraram que os substituintes C=O e CN são os que mais contribuem para a redução de SE(IR) e que **16** possui tensão elevada consequência das interações repulsivas entre os grupos amina e o sistema π do anel substituído. Além disso, a análise particionada mostrou que as tensões dos anéis e das pontes dependem não apenas do substituinte empregado bem como da posição da substituição. Também notamos que a presença de substituintes como C=O e a protonação diminuem drasticamente a aromaticidade do anel substituído, tornando-o antiarômico, devido à quebra da delocalização eletrônica. Além disso, observa-se que no caso da protonação, o anel não-protonado tem sua aromaticidade aumentada.

As análises NRT, NBO e NSA, mostraram que de maneira geral, exceto para **16**, a substituição induz a presença de interações transanulares *through-space*. No entanto, nos casos em que foram identificadas, foi necessária a realização de uma análise pormenorizada, pois para um mesmo ciclofano substituído, as interações *through-space* podem estar presentes em uma dada estrutura de ressonância, mas em outras não. As interações *through-bond*, estão sempre presentes, sejam elas estabilizadoras ou repulsivas.

A análise AIM sugeriu a presença de interação transanular apenas para **17a** e para **18**, contudo as mesmas apresentaram características típicas de interações de camada fechada. Além disso, a análise AIM permitiu um entendimento de como a densidade eletrônica se distribui pelo sistema e como esta é afetada pela substituição. As cargas atômicas e os deslocamentos químicos confirmaram os comportamentos observados pela densidade eletrônica, no que diz respeito à natureza do substituinte empregado. De maneira geral, pode-se concluir que alguns substituintes promovem o aparecimento de interações transanulares *through-space*, que podem aparecer em número considerável, mas com pequena energia de estabilização. Em contraste, a protonação apresenta um número menor desse tipo de estabilização, mas com energias de estabilização de maior intensidade.

5 | Considerações Finais

Na primeira etapa do presente trabalho (capítulo 2), foram determinados os métodos e conjuntos de funções de base mais adequados ao estudo dos [2.2]ciclofanos. Pôde-se observar que a disposição espacial relativa dos anéis aromáticos e a tensão sobre as pontes etilênicas são os fatores determinantes nas ordens de estabilidade obtidas. Através das reações isodésmicas foi possível se avaliar quais as partes que compõe a molécula (pontes ou anéis) suportam as maiores tensões. Os critérios de aromaticidade empregados mostraram que os [2.2]ciclofanos mantêm-se bastante aromáticos, apesar das perdas das planaridades dos anéis aromáticos, apresentado apenas pequenas reduções na aromaticidade, em relação ao benzeno, xilenos e respectivos dímeros. Os pesos das estruturas de ressonância mostraram-se bastante afetados pela disposição espacial dos anéis aromáticos. Além disso, as análises NBO e AIM mostraram que interações *through-space* ocorrem predominantemente para os confôrmeros **2a** e **2b**.

Os derivados fluorados, **9-11b**, apresentaram parâmetros geométricos que indicam diminuição da repulsão entre as nuvens π dos anéis substituído e não-substituído, evidenciando assim o forte efeito sacador σ dos átomos de flúor. Além disso, as cargas atômicas confirmam a deficiência de carga nos carbonos do anel fluorado, confirmando o forte efeito sacador σ do flúor. Um outro fato importante, é que os isômeros fluorados, **9-11b**, são menos tencionados que os isômeros não-substituídos, **1-3a**, conforme evidenciado através das energias relativas e das reações isodésmicas. Os critérios de aromaticidade empregados mostram que os anéis fluorados são sempre mais aromáticos que os demais. A fluoração afeta o peso das estruturas de ressonância e aumenta o número de interações estabilizadoras *through-space*, conforme mostrado pelas análises NRT e NBO respectivamente. No entanto, a mesma análise NBO evidenciou que as interações *through-space* ocorrem de maneira efetiva, principalmente em **10a** e **10b**, enquanto que as interações estabilizadoras *through-bond* ocorrem para todos os derivados fluorados. A análise AIM confirmou os resultados obtidos através do método NBO, no que diz respeito às interações *through-space*. Além disso, ambas as análises (NBO e AIM) mostraram a ocorrência de uma forte conjugação dos pares de elétrons isolados dos átomos de flúor com o sistema π dos anéis fenílicos.

Com relação aos derivados substituídos de **1**, pôde ser observado que a substituição afeta os parâmetros geométricos de ambos os anéis (substituído e não substituído). A natureza e a posição dos substituintes afetam as interações repulsivas, influenciando diretamente as

tensões de 1. Além disso, pôde ser observado que a aromaticidade de ambos anéis também é afetada pela substituição. Apesar de a análise NBO ter mostrado a presença de interações para os vários derivados substituídos, exceto **16**, a análise AIM mostrou que estes tipos de interação só são observados para **17a** e para o derivado protonado **18**. Um resultado importante é que a protonação aumenta a magnitude das interações *through-space*.

Referências Bibliográficas

- 1 Schultz, J.; Vögtle, F. *Top. Curr. Chem.* **1994**, 172, 41.
- 2 Cram, D. J.; Cram, J. M. *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 204 e referências.
- 3 Pellegrin, M. *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas*, **1889**, 18, 458.
- 4 Isaji, H.; Yasutake, M.; Takemura, H.; Sako, K.; Tatemitsu, H.; Inazu, T.; Shinmyozu, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 193, 2487.
- 5 Vögtle, F. *Chem. Zeit.* **1970**, 94, 313.
- 6 Bruhin, J.; Jenny, W. *Tetrahedron Lett.* **1973**, 14, 1215.
- 7 a-) Hopf, H. *Angew. Chem.* **1972**, 84, 471; b-) Hopf, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 419.
- 8 Hopf, H.; Lenich, F. Th. *Chem. Ber.* **1974**, 107, 1891.
- 9 Higuchi, H.; Kugimiya, M.; Otsubo, T.; Sakata, Y.; Misumi, S. *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 2593.
- 10 Takemura, H.; Shinmyozu, T.; Inazu, T. *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1031.
- 11 Wörsdöfer, U.; Vögtle, F.; Nieger, M.; Waletzke, M.; Grimme, S.; Glorius, F.; Pfalts, A. *Synthesis* **2001**, 4, 597.
- 12 Tabushi, I.; Yamamura, K. *Top. Curr. Chem.* **1983**, 113, 145.
- 13 Jones, C. J. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 289.
- 14 Popova, E.; Antonov, D.; Sergeena, E.; Vonrotsov, E.; Stash, A.; Rozenberg, V.; Hopf, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1733.
- 15 Lahann, J.; Höcker, H.; Langer, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4, 726.
- 16 Lara, K. O.; Godoy-Alcázar, C.; Rivera, I. L.; Eliseev, A. V.; Yatsimirski, A. K. *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, 14, 453.
- 17 Wadepohl, H. *Angew. Chem.* **1992**, 104, 253.
- 18 Elschenbroich, Ch.; Schneider, J.; Wünsch, M.; Pierre, J. L.; Baret, P.; Chautemps, P. *Chem. Ber.* **1988**, 121, 177.
- 19 Probst, T.; Steigelmann, O.; Riede, J.; Schmidbaur, H. *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1089.
- 20 Heirtzler, F. R.; Hopf, H.; Jones, P. G.; Bubenitschek, P.; Lehne, V. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2781.
- 21 Alexandrova, L. N.; Sochilin, V. A.; Gerasimov, G. N.; Kardash, I. E. *Polymer* **1997**, 38, 721.
- 22 Rosenblum, M.; Nugent, H. M.; Jang, K. S.; Labes, M. M.; Cahanale, W.; Klemarczyk, P.; Reiff, W. M. *Macromolecules* **1995**, 28, 6330.
- 23 Heilbronner, E.; Yang, Z. *Top. Curr. Chem.* **1984**, 115, 1.

- 24 Gerson, F. *Top. Curr. Chem.* **1984**, *115*, 57.
- 25 Yamato, T.; Furukawa, T.; Tanaka, K.; Ishi-i, T.; Tashiro, M. *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 244.
- 26 Yamato, T.; Okabe, R.; Shigekuni, M.; Furukawa, T. *J. Chem. Res. (S)* **2003**, 608.
- 27 Fedyanin, I. V.; Lyssenko, K. A.; Starikova, Z. A.; Antipin, M. Yu. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2004**, *53*, 1153.
- 28 Dyson, P. J.; Humphrey, D. G.; McGrady, J. E.; Mingos, D. M. P.; Wilson, D. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 4039.
- 29 Bond, A. M.; Dyson, P. J.; Humphrey, D. G.; Iazarev, G.; Suman, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 443.
- 30 Zyss, J.; Ledoux, I.; Volkov, S.; Chernyak, V.; Mukamel, S.; Bartholomew, G. P.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11956.
- 31 Bartholomew, G. P.; Ledoux, I.; Mukamel, S.; Bazan, G.; Zyss, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13480.
- 32 Jennings, W. B.; Farrell, B. M. and Malone, J. F. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 885.
- 33 Kim, C.; Chandra, P. P.; Jain, A. and Christianson, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9620.
- 34 Fomine, S.; Tlenkopatchev, M.; Martinez, S. and Fomina, L. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3941.
- 35 Rashkin, M. J. and Walters, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1860.
- 36 Caramori, G. F.; Galembeck, S. E.; Laali, K. K. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3242.
- 37 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- 38 Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 16533.
- 39 a-) Fock, V. Z. *Phys.* **1930**, *61*, 126. b-) Hartree, D. R.; Hartree, W. *Proc. Roy. Soc.* **1935**, *A150*, 9. c-) Slater, J. C. *Phys Rev.* **1930**, *35*, 210.
- 40 Frisch, M. J.; Gordon, M. H. ; Pople, J. A. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *166*, 275.
- 41 Petersson, G. A.; Al-Laham, M. A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081.
- 42 Petersson, G. A.; Tensfeldt, T. G.; AL-Laham, M. A.; Shirley, W. A.; Mantzaris, J. J. *Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2193.
- 43 Kroon-Batenburg, L. M. J.; Van Duijneveldt, F. B. *THEOCHEM* **1985**, *121*, 185.
- 44 Woon, D. E.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.
- 45 Goodman, J. M.; Still, W. C. *J. Comp. Chem.* **1991**, *12*, 1110.
- 46 Kolossvárry, I.; Guida, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 501161, 126.

- 47 Cornell, W. D.; Cieplack, P.; Bayly, C. I.; Gould, I. R.; Merz, Jr. K. M.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5179.
- 48 Halgren, T. A. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 490.
- 49 Allinger, N. L.; Yuh, Y. H.; Li, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8551.
- 50 Cioslowski, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8333.
- 51 Besler, B. H.; Merz, K. M., Jr.; Kollman, P. A. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 431.
- 52 Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
- 53 a-) Schleyer, P. V. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; van Eikema Hommes, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317. b-) Schleyer, P., V., R.; Manoharan, M.; Wang, Z.; Kiran, B.; Jiao, H.; Puchta, R.; Hommes, N., J., R., E. *Org. Lett.* **2001**, *16*, 2465.
- 54 Ditchfield, R. *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789.
- 55 a-) Cyrański, M. K.; Krygowski, T. M.; *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 6205. b-) Cyrański, M. K.; Krygowski, T. M.; *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1385. c-) Krygowski, T. M.; Cyrański, M. K.; Czarnocki, Z.; Häfelinger, G.; Katritzky, A. R.; *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 1783.
- 56 a-) Glendening, E. D.; Weinhold, F. *J. Comp. Chem.* **1998**, *19*, 593. b-) Glendening, E. D.; Weinhold, F. *J. Comp. Chem.* **1998**, *19*, 610. c-) Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Weinhold, F. *J. Comp. Chem.* **1998**, *19*, 628.
- 57 Carpenter, J. E.; Weinhold, F. *J. Mol. Struct.* **1988**, *169*, 41.
- 58 Badenhoop, J. K.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5406.
- 59 Bader, R. f. W. *Atoms and Molecules- A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, New York, 1994.
- 60 *Gaussian 98* (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, , T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.

- 61 NBO 5.0. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, and F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison (2001).
- 62 Biegler-König, F.; Schönbohm, J.; Bayles, D. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 545.
- 63 Popelier, P. L. A.; Bone, R. G. A. *MORPHY98*; UMIST: Manchester, U.K., 1998.
- 64 Portmann, S.; Lüthi, H. P. *MOLEKEL, An Interactive Molecular Graphics Tool. CHIMIA* **2000**, *54* 766.
- 65 NBOView 1.0, NBO Orbital Graphics, Wendt, M.; Weinhold, F.; Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, WI 53706, (2001).
- 66 CS ChemDrawn Ultra5.0, CambridgeSoftCorporation, 1999.
- 67 Jmol 9.0, An OpenScience Project, © Jmol Team, <http://jmol.sourceforge.net>, 2004
- 68 Mohamadi, F.; Richards, N. G. J.; Guida, W. C.; Liskamp, R.; Lipton, M.; Caulfield, C.; Chang, G.; Hendrickson, T.; Still, W. C.; Macromodel V7.2, *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 440.
- 69 Henseler, D.; Hohlneicher, G. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10828.
- 70 Hope, H.; Bernstein, J.; Trueblood, K. N. *Acta Cryst., Sect. B* **1972**, *28*, 1733.
- 71 Yasushi, K.; Yasuoka, N.; Kasai, N. *Acta Cryst., Sect. B* **1977**, *33*, 754.
- 72 Champion, R.; Godfrey, P. D.; Bettens, F. L. *J. Mol. Spectrosc.* **1992**, *155*, 18.
- 73 Pascal, R. A., Jr. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9040.
- 74 Jennings, W. B.; Farrel, B. M.; Mslone, J. F. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 885.
- 75 Wiberg, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 312.
- 76 Eis, M. J. V.; Wolf, W. H.; Bickelhaupt, F.; Boese, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2000**, *2*, 793.
- 77 Schulman, J. M.; Disch, R. L.; Jiao, H.; Schleyer, P. v. R. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 8051.
- 78 Poater, J.; Bofill, J. M.; Alemany, P.; Solà, M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1700.
- 79 Portella, G.; Poater, J.; Bofill, J. M.; Alemany, P.; Solà, M. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2509; Erratum **2005**, *70*, 4560.
- 80 Mireles, N.; Salcedo, R.; Sansores, L. E.; Martinez, A. *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *80*, 258.
- 81 Corminboeuf, C.; Heine, T.; Seifert, G.; Schleyer, P. V. R.; Weber, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 273.
- 82 Mitchell, R. H.; Vinod, T. K.; Bushnell, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3487.
- 83 Laali, K. K.; Houser, J. J.; Filler, R.; Kong, Z. *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, *7*, 105.

- 84 Renault, A.; Cohen, A. C.; Lajzerowicz, B. J. *Acta Cryst.* **1987**, *B43*, 480.
- 85 Rauk, A. “*Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry*” John Wiley & Sons, INC, New York, 1994.
- 86 Salcedo, R.; Mireles, N.; Sansores, L. E. *J. Theor. & Comp. Chem.* **2003**, *2* (2) 171.
- 87 Lyssenko, K. A.; Antipin, M. Y.; Antonov, D. Y. *ChemPhysChem.* **2003**, *4*, 817.
- 88 Bader, R. F. W.; Essén, H. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 1943 b-) Koritsanszky, T. S.; Coppens, P. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1583.
- 89 Cremer, D.; Kraka, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 627.
- 90 Bader, R. F. W. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2871.
- 91 Matta, C. F.; Trujillo, J. H.; Tang, T. H.; Bader, R. F. W. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1940.
- 92 Cioslowski, J.; Mixon, S. T. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 443.
- 93 Cioslowski, J.; Mixon, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4382.
- 94 Poater, J.; Solà, M.; Bickelhaupt, F. M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2889.
- 95 Poater, J.; Solà, M.; Bickelhaupt, F. M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2902.
- 96 Bader, R. F. W. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2896.
- 97 Slater, J. C., *Quantum Theory of Molecules and Solids I*, McGraw-Hill Book, Co, Inc, New York, 1963.
- 98 Haaland, A.; Shorokhov, D. J.; Tverdona, N. V. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4416; *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6210 (errata).
- 99 Bader, R. F. W.; Larouche, A.; Gatti, C.; Carrol, M. T.; MacDougall, P. J.; Wiberg, K. B. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 1142.
- 100 Bader, R. F. W.; Carrol, M. T.; Chessemann, J. R.; Chang, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7968.
- 101 Filler, R. “*Fluorine Containing Molecules, Structure, Reactivity, Synthesis and Application*” ed. Liebman, J. F.; Greenberg A.; Dolbier W. R., VCH Publishers, New York 1988.
- 102 Filler, R.; Cantrell, G. L.; Choe, E. W. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 511.
- 103 Laali, K. K.; Filler, R. *J. Fluor. Chem.* **1989**, *43*, 415.
- 104 Schleyer, P. R.; Puhlhofer, F. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2873.
- 105 Krygowski, T. M.; Cyrański, M. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 249.
- 106 Laali, K. K.; Houser, J. J.; Filler, R.; Kong, Z. *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, *7*, 105.
- 107 Grimme, S. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3423.
- 108 Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem. A.* **1998**, *102*, 1873.

- 109 (a) Canuto, S.; Zerner, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2114. (b) Wisor, A. K.; Czuchajowski, *Theor. Chim. Acta* **1988**, *74*, 445.
- 110 Fedyanin, I. V.; Lyssenko, K. A.; Vorontsova, N. V.; Rozenberg, V. I.; Antipin, M. Y. *Mendeleev. Commun.* **2003**, *13*, 15.
- 111 Krygowski, T. M.; Stepień, B. T. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3482.
- 112 Krygowski, T. M.; Stepień, B. T.; Cyrański, M. K. *Int. J. Mol. Sci.* **2005**, *6*, 45.
- 113 Furo, T.; Mori, T.; Wada, T.; Inoue, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8242. Errata: *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16338.
- 114 Ernst, L. *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spect.* **2000**, *37*, 47.
- 115 Popelier, P. "Atoms in Molecules – An introduction" Prentice Hall", 1st Ed., England, U.K., 2000.
- 116 Koch, U.; Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9747.
- 117 Pretsch, E.; Fürst, A.; Robien, W. *Anal. Chem. Acta* **1991**, *248*, 415.
- 118 Hopf, H.; Shin, J. H.; Volz, H. *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 594 (*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 564.)

Material Suplementar

Material Suplementar

Tabela S1. Cargas MK, NPA e GAPT dos [2.2]ciclofanos	146
Tabela S2. Deslocamentos químicos (ppm) dos isômeros 1 , 2a , 2b e 3a .	147
Tabela S3. Propriedades atômicas dos [2.2]ciclofanos 1-3a (u.a.)	148
Tabela S4. Propriedades atômicas dos carbonos de 1-17b .	149

Tabela S1. Cargas MK, NPA e GAPT dos [2.2]ciclofanos

Átomos	1					
	B3LYP/6-31+G(d,p)			B3PW91/6-31+G(d,p)		
	MK	NPA	GAPT	MK	NPA	GAPT
C(1)	0,011	-0,045	-0,031	-0,006	-0,046	-0,019
C(2)	-0,207	-0,228	-0,043	-0,166	-0,235	-0,048
C(2')	-0,126	-0,230	-0,037	-0,104	-0,237	-0,036
C(3)	-0,164	-0,230	-0,037	-0,161	-0,237	-0,035
C(4)	0,011	-0,045	-0,031	0,018	-0,046	-0,019
C(5)	-0,207	-0,228	-0,043	-0,235	-0,235	-0,048
C(5')	-0,126	-0,230	-0,037	-0,161	-0,237	-0,035
C(6)	-0,164	-0,230	-0,037	-0,104	-0,237	-0,035
C(6')	-0,185	-0,228	-0,043	-0,166	-0,235	-0,048
C(7)	0,044	-0,476	0,145	-0,095	-0,494	0,147
C(7')	-0,050	-0,476	0,145	-0,095	-0,494	0,147
C(8)	0,044	-0,476	0,145	-0,045	-0,494	0,147
C(8')	-0,050	-0,476	0,145	-0,045	-0,494	0,147
2a						
C(1)	-0,038	-0,028	-0,068	-0,029	-0,043	0,003
C(1')	-0,071	0,024	0,375	-0,056	-0,043	0,004
C(2)	-0,084	-0,277	0,095	-0,097	-0,255	-0,067
C(3)	-0,183	-0,035	-0,257	-0,193	-0,250	-0,008
C(3')	-0,210	-0,504	-0,671	-0,215	-0,250	-0,010
C(4)	-0,084	-0,277	0,253	-0,097	-0,255	-0,068
C(5)	-0,038	-0,028	-0,246	-0,029	-0,043	0,005
C(5')	-0,061	0,024	-0,253	-0,056	-0,043	0,005
C(6)	-0,163	-0,346	-0,396	-0,161	-0,223	-0,063
C(6')	-0,094	-0,115	0,087	-0,101	-0,223	-0,064
C(7)	-0,031	-0,512	0,295	-0,081	-0,489	0,113
C(7')	-0,038	-0,488	0,510	-0,090	-0,489	0,113
C(8)	-0,031	-0,512	-0,049	-0,081	-0,489	0,114
C(8')	-0,038	-0,488	-0,042	-0,090	-0,489	0,113
2b						
C(1)	-0,036	-0,040	-0,001	-0,031	-0,041	0,000
C(1')	0,018	-0,037	0,015	0,033	-0,039	0,015
C(2)	-0,141	-0,242	-0,071	-0,150	-0,249	-0,074
C(2')	-0,156	-0,238	-0,071	-0,169	-0,244	-0,075
C(3)	-0,105	-0,234	0,007	-0,117	-0,241	0,004
C(3')	-0,095	-0,234	0,006	-0,105	-0,241	0,002
C(4)	-0,166	-0,238	-0,073	-0,172	-0,244	-0,075
C(4')	-0,140	-0,242	-0,072	-0,156	-0,249	-0,077
C(5)	0,036	-0,037	0,015	0,039	-0,039	0,016
C(5')	-0,039	-0,039	-0,001	-0,057	-0,041	0,001
C(6)	-0,223	-0,216	-0,075	-0,220	-0,223	-0,071
C(6')	-0,222	-0,216	-0,074	-0,227	-0,224	-0,074
C(7)	-0,043	-0,475	0,131	-0,090	-0,492	0,116
C(7')	0,111	-0,476	0,147	0,051	-0,494	0,132
C(8)	0,049	-0,476	0,147	0,002	-0,494	0,129
C(8')	-0,008	-0,476	0,132	-0,072	-0,493	0,116
3a						
C(1)	-0,042	-0,472	0,168	-0,100	-0,489	0,151
C(2)	-0,015	-0,472	0,124	-0,059	-0,489	0,109
C(3)	0,033	-0,039	0,028	0,036	-0,040	0,030
C(4)	-0,147	-0,244	-0,064	-0,153	-0,251	-0,071
C(5)	-0,125	-0,240	-0,005	-0,143	-0,248	-0,012
C(6)	-0,162	-0,244	-0,064	-0,167	-0,251	-0,066
C(7)	0,051	-0,039	0,028	0,055	-0,040	0,030
C(8)	-0,273	-0,212	-0,115	-0,265	-0,218	-0,116
C(9)	-0,019	-0,472	0,125	-0,069	-0,489	0,112
C(10)	-0,084	-0,472	0,168	-0,138	-0,489	0,152
C(11)	-0,024	-0,046	-0,046	-0,007	-0,048	-0,042
C(12)	-0,131	-0,240	-0,043	-0,144	-0,247	-0,048
C(13)	-0,150	-0,240	-0,043	-0,161	-0,247	-0,044
C(14)	-0,033	-0,046	-0,046	-0,015	-0,048	-0,041
C(15)	-0,146	-0,226	-0,039	-0,155	-0,233	-0,041
C(16)	-0,150	-0,226	-0,037	-0,156	-0,233	-0,041

Tabela S2. Deslocamentos químicos (ppm) dos isômeros **1**, **2a**, **2b** e **3a**.

1						2a									
B3PW91/6-31+G(d,p)				Experimental		B3PW91/6-31+G(d,p)				Experimental					
$\delta^1\text{H}$		$\delta^{13}\text{C}$		$\delta^1\text{H}$		$\delta^{13}\text{C}$		$\delta^1\text{H}$		$\delta^{13}\text{C}$					
H9	6,78	C1	138,5	H9	6,50	C1	139,1	H9	7,36	C1	136,9	H9	-	C1	138,6
H9'	6,87	C1'	138,5	H9'	6,50	C1'	139,1	H9'	7,41	C1'	136,8	H9'	7,03	C1'	138,6
H10	6,87	C2	132,4	H10	6,50	C2	132,8	H10	7,61	C2	122,7	H10	7,03	C2	125,1
H10'	6,78	C2'	129,5	H10'	6,50	C2'	132,8	H10'	7,67	C2'	122,6	H10'	7,27	C2'	125,1
H11	6,78	C3	129,5	H11	6,50	C3	132,8	H11	7,38	C3	125,8	H11	7,27	C3	128,6
H11'	6,87	C3'	132,5	H11'	6,50	C3'	132,8	H11'	7,40	C3'	125,8	H11'	7,03	C3'	128,6
H12	6,87	C4	138,5	H12	6,50	C4	139,1	H12	4,34	C4	122,7	H12	7,03	C4	125,1
H12'	6,78	C4'	138,5	H12'	6,50	C4'	139,1	H12'	4,30	C4'	122,5	H12'	4,27	C4'	125,1
H13	3,28	C5	132,4	H13	3,10	C5	132,8	H13	2,03	C5	136,8	H13	-	C5	138,6
H13'	2,65	C5'	129,5	H13'	3,10	C5'	132,8	H13'	2,94	C5'	136,9	H13'	-	C5'	138,6
H14	2,65	C6	129,5	H14	3,10	C6	132,8	H14	2,97	C6	132,3	H14	-	C6	136,3
H14'	3,28	C6'	132,4	H14'	3,10	C6'	132,8	H14'	2,04	C6'	133,5	H14'	-	C6'	136,3
H15	3,28	C7	39,3	H15	3,10	C7	35,7	H15	2,03	C7	43,6	H15	-	C7	42,7
H15'	2,65	C7'	39,3	H15'	3,10	C7'	35,7	H15'	2,93	C7'	43,5	H15'	-	C7'	39,7
H16	2,65	C8	39,3	H16	3,10	C8	35,7	H16	2,97	C8	43,5	H16	-	C8	39,7
H16'	3,28	C8'	39,3	H16'	3,10	C8'	35,7	H16'	2,04	C8'	43,6	H16'	-	C8'	42,7
2b						3 ^a									
H9	7,11	C1	147,1	H9	-	C1	-	H17	7,55	C1	40,3	H17	7,13	C1	38,3
H9'	6,83	C1'	148,3	H9'	-	C1'	-	H18	7,60	C2	38,7	H18	7,13	C2	37,1
H10	7,22	C2	135,8	H10	-	C2	-	H19	5,96	C3	138,6	H19	5,79	C3	140,9
H10'	7,24	C2'	138,4	H10'	-	C2'	-	H20	5,96	C4	122,2	H20	5,79	C4	125,2
H11	6,86	C3	139,3	H11	-	C3	-	H21	5,69	C5	123,8	H21	5,37	C5	127,4
H11'	7,11	C3'	139,3	H11'	-	C3'	-	H22'	7,02	C6	122,0	H22'	6,70	C6	125,2
H12	7,33	C4	138,6	H12	-	C4	-	H23	7,20	C7	139,2	H23	6,90	C7	140,9
H12'	7,23	C4'	136,3	H12'	-	C4'	-	H24	7,03	C8	130,3	H24	6,70	C8	133,7
H13	3,28	C5	148,3	H13	-	C5	-	H25	1,96	C9	38,8	H25	2,15	C9	37,1
H13'	3,78	C5'	147,6	H13'	-	C5'	-	H26	2,73	C10	40,4	H26	2,73	C10	38,3
H14	3,56	C6	147,9	H14	-	C6	-	H27	3,02	C11	136,0	H27	3,12	C11	138,8
H14'	2,73	C6'	147,2	H14'	-	C6'	-	H28	2,46	C12	126,7	H28	2,51	C12	130,2
H15	3,74	C7	52,8	H15	-	C7	-	H29	2,00	C13	126,6	H29	2,15	C13	130,2
H15'	3,24	C7'	51,5	H15'	-	C7'	-	H30	2,68	C14	135,9	H30	2,73	C14	138,8
H16	2,74	C8	52,9	H16	-	C8	-	H31	3,07	C15	125,4	H31	3,12	C15	128,8
H16'	3,59	C8'	51,9	H16'	-	C8'	-	H32	2,47	C16	125,5	H32	2,51	C16	128,8

Tabela S3. Propriedades atômicas dos [2.2]ciclofanos (u.a.)

Compostos	Átomos	Propriedades atômicas (u.a)			
		$q(\Omega)$	$M(\Omega)$	$v(\Omega)$	$-E(\Omega)$
1	C ₁	-0,016	0,192	65,9	38,03
	C ₂	-0,071	0,198	79,6	38,04
	C ₃	-0,065	0,193	79,2	38,04
	C ₇	-0,020	0,124	62,7	37,96
	H ₉	0,053	0,173	49,2	0,586
	H ₁₃	0,026	0,179	48,5	0,603
2a	C ₁	-0,013	0,178	66,3	38,03
	C ₂	-0,012	0,145	69,3	38,03
	C ₅	-0,013	0,106	86,7	37,97
	C ₆	-0,020	0,081	84,1	37,99
	C ₇	0,090	0,055	58,0	37,91
	H ₉	0,005	0,136	46,2	0,631
	H ₁₀	-0,005	0,141	51,0	0,629
	H ₁₁	-0,001	0,138	50,5	0,628
	H ₁₃	-0,020	0,150	50,5	0,639
2b	C ₁	-0,006	0,209	66,2	38,03
	C ₂	-0,013	0,146	70,7	38,04
	C ₅	0,014	0,103	84,9	37,97
	C ₆	-0,017	0,099	82,9	37,99
	C ₇	0,089	0,040	58,2	37,90
	H ₉	-0,019	0,137	47,2	0,643
	H ₁₀	-0,007	0,141	51,8	0,629
	H ₁₁	-0,020	0,139	50,7	0,629
	H ₁₃	-0,031	0,148	49,9	0,647
3a	C ₁	-0,010	0,149	64,1	38,02
	C _{1'}	-0,014	0,233	66,2	38,04
	C ₂	-0,019	0,094	82,2	38,00
	C _{2'}	-0,004	0,140	75,0	38,00
	C ₃	-0,004	0,096	84,7	37,97
	C ₆	-0,005	0,138	70,4	38,02
	C _{6'}	-0,018	0,192	78,4	38,00
	C ₇	0,089	0,053	58,0	37,90
	C _{7'}	0,094	0,055	58,6	37,90
	H ₉	-0,007	0,142	51,3	0,629
	H _{9'}	0,000	0,141	50,2	0,627
	H ₁₀	-0,003	0,139	50,7	0,629
	H ₁₂	-0,007	0,140	45,9	0,637
	H _{12'}	-0,006	0,142	51,4	0,629
	H ₁₃	-0,022	0,149	51,2	0,639
	H _{13'}	-0,027	0,149	50,7	0,644
	H ₁₄	-0,027	0,149	50,1	0,644
	H _{14'}	-0,022	0,149	51,4	0,639

Tabela S4. Propriedades atômicas dos carbonos de **1-17b**, numeração dos átomos é idêntica à apresentada na tabela 4.1.6.

Comp.	Átomos.	Propriedades				Comp.	átomos	Propriedades			
		q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)			q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)
1	C(1)	-0,0158	0,1920	65,87	38,03	9	C(1)	-0,0120	0,1665	65,42	38,06
	C(2)	-0,0707	0,1982	79,64	38,04		C(2)	-0,0124	0,1268	76,46	38,03
	C(3)	-0,0654	0,1934	79,15	38,04		C(3)	-0,0124	0,1268	76,46	38,03
	C(1')	-0,0158	0,1920	65,87	38,03		C(1')	0,0454	0,2407	63,75	38,05
	C(2')	-0,0707	0,1982	79,64	38,04		C(2')	0,5621	0,7083	55,09	37,71
	C(3')	-0,0654	0,1934	79,15	38,04		C(3')	0,5621	0,7083	55,09	37,71
	C(7)	-0,0207	0,1191	62,65	37,96		C(7)	0,0869	0,0349	59,35	37,90
	C(7')	-0,0207	0,1191	62,65	37,96		C(7')	0,0968	0,1235	58,87	37,89
12	C(1)	-0,0139	0,1453	65,24	38,06	13	C(1)	-0,0124	0,1623	65,47	38,01
	C(2)	-0,0147	0,1093	76,27	38,04		C(2)	-0,0116	0,1212	76,01	37,98
	C(3)	-0,0147	0,1093	76,27	38,04		C(3)	-0,0116	0,1212	76,01	37,98
	C(1')	0,0481	0,2079	62,14	38,04		C(1')	0,0541	0,2019	61,92	37,98
	C(2')	0,1020	0,1958	62,92	37,99		C(2')	0,0771	0,1765	62,98	37,93
	C(3')	0,1020	0,1958	62,92	37,99		C(3')	0,0771	0,1765	62,98	37,93
	C(7)	0,0841	0,0339	59,47	37,90		C(7)	0,0822	0,0342	59,39	37,85
	C(7')	0,0727	0,1192	59,38	37,92		C(7')	0,0790	0,1150	58,21	37,86
14	C(1)	-0,0108	0,1690	65,15	38,06	15	C(1)	-0,0130	0,1662	65,84	38,07
	C(2)	-0,0091	0,1163	76,01	38,03		C(2)	-0,0128	0,1091	76,86	38,04
	C(3)	-0,0150	0,1050	76,99	38,02		C(3)	-0,0106	0,1159	76,87	38,04
	C(1')	-0,0234	0,1026	63,94	38,09		C(1')	0,0342	0,2124	63,52	38,04
	C(2')	-0,0263	0,1218	76,50	38,07		C(2')	0,2387	0,4594	61,79	37,95
	C(3')	1,0179	0,8372	45,39	37,35		C(3')	0,0311	0,1851	72,20	38,06
	C(7)	0,0871	0,0445	59,29	37,90		C(7)	0,0842	0,0382	58,72	37,92
	C(7')	0,0875	0,1000	58,87	37,91		C(7')	0,0957	0,1135	57,11	37,92
16	C(1)	-0,0075	0,1887	65,93	38,04	17a	C(1)	-0,011	0,1604	65,74	38,04
	C(2)	-0,0007	0,1499	75,93	38,01		C(2)	0,4291	0,5711	55,80	37,79
	C(3)	-0,0123	0,1346	77,12	38,02		C(3)	-0,0121	0,1263	75,10	38,03
	C(1')	-0,0093	0,2006	66,06	38,04		C(1')	0,0274	0,1971	63,80	38,04
	C(2')	0,3981	0,5652	57,84	37,80		C(2')	0,0796	0,2293	64,35	38,00
	C(3')	-0,0123	0,1740	76,11	38,02		C(3')	0,0295	0,1417	73,60	38,02
	C(7)	0,0904	0,0391	58,02	37,82		C(7)	0,0822	0,0224	57,63	37,90
	C(7')	0,0901	0,0366	57,32	37,89		C(7')	0,0791	0,0905	58,89	37,91
17b	C(1)	-0,0135	0,1789	65,61	38,05						
	C(2)	-0,0155	0,1585	75,28	38,04						
	C(3)	0,3991	0,5632	57,43	37,81						
	C(1')	0,0232	0,1954	63,86	38,04						
	C(2')	0,0773	0,2487	63,89	38,00						
	C(3')	0,0319	0,1673	73,43	38,02						
	C(7)	0,0862	0,0259	57,40	37,90						
	C(7')	0,0859	0,0817	57,86	37,90						