NAIDEL ANTONIO MOREIRA DOS SANTOS CATURELLO

Estudo das Propriedades de Agregados Supramoleculares
Contendo Metais de Transição

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Queiroz de Albuquerque

São Carlos

2015

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

Dedico esta dissertação e o tempo para produzi-la a meus pais, Regina A. M.
Caturello e Paulo C. Caturello

Agradeço a todos os que contribuíram para este mestrado e esta dissertação, em especial meus pais, Prof. Dr. Rodrigo Q. de Albuquerque, todos os outros membros do Laboratório de Química Supramolecular do IQSC e outros tantos amigos que me ajudaram das mais diversas formas possíveis. Agradeço à Flávia Ieneck por seu companheirismo, dedicação e amor.

“Home is where one starts from. As we grow older
the world becomes stranger, the pattern more complicated
Of dead and living. Not the intense moment
Isolated, with no before and after,
But a lifetime burning in every moment
And not the lifetime of one man only
But of old stones that cannot be deciphered.
There is a time for the evening under starlight,
A time for the evening under lamplight
(The evening with the photograph album).
Love is most nearly itself
When here and now cease to matter.
Old men ought to be explorers
Here or there does not matter
We must be still and still moving
Into another intensity
For a further union, a deeper communion
Through the dark cold and the empty desolation,
The wave cry, the wind cry, the vast waters
Of the petrel and the porpoise. In my end is my beginning.”

T. S. Eliot, *The Four Quartets*, 1943

RESUMO

O estudo das reações de agregação em sistemas automontados é de grande interesse científico pela grande variedade de aplicações que colunas supramoleculares podem desempenhar. O presente trabalho teve como objetivo investigar as propriedades gerais de colunas supramoleculares formadas por complexos de coordenação que contêm platina, paládio e zinco. Esta investigação foi feita através do método semiempírico PM7. Os agregados supramoleculares investigados tiveram suas geometrias otimizadas e foram submetidos a cálculos termoquímicos. Pôde-se investigar as influências do metal e dos ligantes nos mecanismos gerais e propriedades das colunas, uma vez que utilizaram-se dois ligantes distintos. Estudou-se compostos de coordenação cujos ligantes foram o 2,6-bis(1H-1,2,4-triazol-5-il)piridina e oligofenilenoetilenos (OPE) piridínicos. Realizou-se cálculos utilizando o modelo de solvatação contínua COSMO com água e metilciclohexano (MCH), o que permitiu avaliar os efeitos dos solventes nas energias de dimerização dos sistemas estudados.

Palavras-Chave: Colunas Supramoleculares, Cooperatividade, Metais de Transição, PM7, Química Supramolecular, Semiempírico, Sistemas automontados.

ABSTRACT

The study of aggregation reactions in self-assembled systems is of great scientific interest due to the wide range of applications which such resulting columns can play. Herein, we had the objective of investigating the general properties of supramolecular columns formed coordination complexes which contain platinum, palladium and zinc. This investigation was carried through the semiempirical method PM7. The investigated supramolecular aggregates were optimized, and their optimized geometries were subjected to thermochemical calculations. In this sense we could probe the influences of metals and ligands onto the general mechanisms and columnar properties, once were herein used two different ligands. The two ligands were 2,6-bis(1H-1,2,4-triazole-5-yl)pyridine and oligophenyleneethynediyl (OPE) pyridine derivatives. COSMO solvation model -based calculations in water and methylcyclohexane (MCH) were performed in order to evaluate solvents effects on dimerization Gibbs energies of the studied systems.

Keywords: Cooperativity, PM7, Self-assembled Systems, Semiempirical, Supramolecular Chemistry, Supramolecular Columns, Transition Metals.

Lista de Ilustrações e Tabelas

Figura 1 – Combinação de unidades monoméricas de cadeias de trisamidas que se juntam para a formação de um sistema supramolecular.....	14
Figura 2 – Ilustração, para dois sistemas hipotéticos, dos comportamentos cooperativo (linha preta) e anticcooperativo (linha vermelha) de automontagem.....	16
Figura 3 – Compostos de coordenação oligofenilenoetilnileno piridínicos (mostrados na parte de cima na figura abaixo) e compostos que contêm o ligante 2,6-bis(1H-1,2,4-triazol-5-il)piridina estudados.....	19
Figura 4 — Esquema dos mecanismos gerais de formação estudados.....	24
Figura 5 – Geometria otimizada de um monômero de 1 (diclorobis[4-(2-{4-[2-(3,4,5-trihidrofênil)etnil]fenil}etnil)fenil]zinco) pelo hamiltoniano PM7.....	36
Figura 6 – Gráfico das entalpias de formação em relação ao número de unidades monoméricas de 1 nos mecanismos I e II no vácuo a 298K.....	37
Figura 7 – Detalhe da estrutura central de duas unidades na ordenação monoméricas na ordenação face-a-face do sistema 1 interagindo.....	38
Figura 8 – Gráfico das entropias de formação em relação ao número de unidades monoméricas de 3 nos mecanismos I e II no vácuo a 298K.....	38
Figura 9 – Coluna tetramérica otimizada pelo método PM7 formada de unidades de 1	39
Figura 10 – Gráfico das energias de Gibbs de formação em relação ao número de unidades monoméricas de 1 nos mecanismos I e II no vácuo a 298K.....	40
Figura 11 – Entalpias de formação de cada coluna baseada em 1 para o mecanismo III a 298 K no vácuo.....	41

Figura 12 – Entropias de formação de cada coluna baseada em 1 para o mecanismo III a 298 K no vácuo.....	42
Figura 13 – Energias de Gibbs de formação de cada coluna baseada em 1 para o mecanismo III a 298 K no vácuo.....	43
Figura 14 – Gráfico das energias de Gibbs de dimerização em relação à temperatura em vácuo, MCH e água para 1	43
Figura 15 — Distâncias médias entre os centros metálicos de 1	44
Figura 16 — Distâncias médias entre cloretos e hidrogênios α de unidades monoméricas subjacentes.....	45
Figura 17 — Ângulos N—Zn—N para 1	46
Figura 18 — Momentos de dipolo por unidade para 1	47
Figura 19 — Gaps HOMO-LUMO para 1	48
Figura 20 – Geometria otimizada de um monômero de 2 (diclorobis[4-(2-{4-[2-(3,4,5-trihidrofênil)etnil]fenil}etnil)fenil]platina) pelo hamiltoniano PM7.....	50
Figura 21 — Entalpias de formação para 2 no vácuo a 298 K para os mecanismos I e II.....	51
Figura 22 — Entropias de formação para 2 no vácuo a 298 K para os mecanismos I e II.....	46
Figura 23 — Energias de Gibbs de formação para 2 no vácuo a 298 K para os mecanismos I e II.....	53
Figura 24 — Entalpias de formação para 2 para o mecanismo III a 298 K.....	54

Figura 25 — Entropias de formação para 2 para o mecanismo III a 298 K.....	55
Figura 26 — Energias de Gibbs de formação para 2 para o mecanismo III a 298 K.....	56
Figura 27 — Gráfico das energias de Gibbs de dimerização em relação à temperatura em vácuo, MCH e água para 2	57
Figura 28 — Coluna tetramérica de 2 otimizada pelo método PM7.....	58
Figura 29 — Distâncias médias entre monômeros para 2	59
Figura 30 — Gaps HOMO-LUMO para as colunas formadas por 2	60
Figura 31 — Momentos de dipolo por unidade para 2	61
Figura 32 — Geometria otimizada de um monômero de 3 (diclorobis[4-(2-{4-[2-(3,4,5-trihidrofénil)etnil]fenil}etnil)fenil]paládio) pelo hamiltoniano PM7.....	62
Figura 33 — Entalpias de formação para 3 para os mecanismos I e II a 298 K.....	63
Figura 34 — Entropias de formação para 3 para os mecanismos I e II a 298 K.....	64
Figura 35 — Energias de Gibbs de formação para 3 para os mecanismos I e II a 298 K.....	65
Figura 36 — Entalpias de formação para 3 para o mecanismo III a 298 K.....	66
Figura 37 — Entropias de formação para 3 para o mecanismo III a 298 K.....	67
Figura 38 — Energias de Gibbs de formação para 3 para o mecanismo III a 298 K.....	68
Figura 39 — Gráfico das energias de Gibbs de dimerização em relação à temperatura em vácuo, MCH e água para 3	69

Figura 40 — Distâncias médias entre unidades monoméricas para 3	70
Figura 41 — Gaps HOMO-LUMO para 3	71
Figura 42 — Momentos de dipolo por unidade para 3	71
Figura 43 — Geometria otimizada de um monômero de 4 (1-4(metil-1 λ^4 -piridin-1-il)-2,3,4,5,13,14,14,15,16,17 λ^4 -nonaza-1-platinopentaciclo[9.5.1.0 ^{2,6} .0 ^{7,17} .0 ^{12,16}]heptadeca-3,5,7,9,11(17),12,14-hepteno) pelo hamiltoniano PM7.....	73
Figura 44 — Coluna tetramérica de 4 otimizada pelo método PM7.....	74
Figura 45 — Entalpias de formação para 4 para os mecanismos I e II a 298 K no vácuo.....	75
Figura 46 — Entropias de formação para 4 para os mecanismos I e II a 298K no vácuo.....	76
Figura 47 — Energias de Gibbs de formação para 4 para os mecanismos I e II a 298 K no vácuo.....	77
Figura 48 — Entalpias de formação para 4 para o mecanismo III a 298 K no vácuo.....	78
Figura 49 — Entropias de formação para 4 para o mecanismo III a 298 K no vácuo.....	79
Figura 50 — Energias de Gibbs de formação para 4 para o mecanismo III a 298 K no vácuo.....	80
Figura 51 — Gráfico das energias de Gibbs de dimerização em relação à temperatura em vácuo, MCH e água para 4	81

Figura 52 — Gaps HOMO-LUMO para 4	82
Figura 53 — Distâncias metal-metal para 4	83
Figura 54 — Momentos de dipolo por unidade para 4	84
Figura 55 — Geometria otimizada de um monômero de 5 (1-4(metil-1 λ^4 -piridin-1-il)-2,3,4,5,13,14,14,15,16,17 λ^4 -nonaza-1-paladiopentaciclo[9.5.1.0 ^{2,6} .0 ^{7,17} .0 ^{12,16}]heptadeca-3,5,7,9,11(17),12,14-hepteno) pelo hamiltoniano PM7.....	85
Figura 56 — Estrutura tetramérica de 5 otimizada pelo hamiltoniano PM7.....	86
Figura 57 — Entalpias de formação para 5 para os mecanismos I e II no vácuo a 298 K.....	87
Figura 58 — Entropias de formação para 5 para os mecanismos I e II no vácuo a 298 K.....	88
Figura 59 — Energias de Gibbs de formação para 5 para os mecanismos I e II no vácuo a 298 K.....	89
Figura 59 — Energias de Gibbs de formação para 5 para os mecanismos I e II no vácuo a 298 K.....	89
Figura 60 — Entalpias de formação para 5 para o mecanismo III no vácuo a 298 K.....	91
Figura 61 — Entropias de formação para 5 no vácuo a 298 K.....	92
Figura 62 — Energias de Gibbs de formação para 5 para o mecanismo III no vácuo a 289 K.....	93

Figura 63 — Gráfico das energias de Gibbs de dimerização em relação à temperatura em vácuo, MCH e água para 5	94
Figura 64 — Gap HOMO-LUMO para 5	95
Figura 65 — Distâncias médias metal-metal para 5	96
Figura 66 — Momentos de dipolo por unidade para 5	97
Figura 67 — Comparação das energias de Gibbs de formação dos sistemas 1—3 sob os mecanismos I e II a 298 K.....	98
Figura 68 — Comparação entre os sistemas 2 e 4 sob os mecanismos I e II a 298 K...99	
Figura 69 — Comparação entre os sistemas 3 e 5 sob os mecanismos I e II a 298 K.....	101
Figura 70 — Comparação entre os sistemas 4 e 5 , sob os mecanismos I e II, a 298 K.....	102
Figura 71 — Distâncias médias entre unidades monoméricas dos sistemas 1—5	103
Figura 72 — Momentos de dipolo para os sistemas 1—5	104
Tabela 1 — Tabela das interações responsáveis pela agregação supramolecular dos sistemas estudados.....	107
Tabela 2 — Tabela comparativa entre resultados obtidos para os cinco sistemas através do método PM7 e B3LYP/6-31G*/LANL2DZ.....	108

SUMÁRIO

1 Introdução.....	14
2 Objetivos.....	18
2.1 Objetivos Gerais.....	18
2.2 Objetivos Específicos.....	18
3 Metodologia.....	19
3.1 Procedimento Teórico.....	19
3.1.1 Sistemas Estudados.....	19
3.1.2 Construção dos monômeros.....	21
3.1.3 Otimização das geometrias dos monômeros.....	21
3.1.4 Otimização das geometrias das colunas.....	23
3.1.5 Propriedades gerais e mecanismos gerais.....	23
3.2 Fundamentação Teórica.....	25
3.2.1 Métodos de Química Quântica.....	25
3.2.2 Método Hartree-Fock.....	26
3.2.3 Equações de Roothaan-Hartree-Fock.....	28
3.2.4 O Método PM7.....	30
3.2.5 O Modelo COSMO.....	35
4 Resultados e Discussão.....	36
4.1 Sistema 1.....	36
4.2 Sistema 2.....	50
4.3 Sistema 3.....	62
4.4 Sistema 4.....	73
4.5 Sistema 5.....	85
4.6 Validação do Método PM7.....	107
5 Conclusões.....	109
6 Referências Bibliográficas.....	111
7 Apêndice.....	120

1 INTRODUÇÃO

O entendimento da cooperatividade envolvida na formação de agregados supramoleculares automontados a partir de espécies monoméricas é de grande interesse científico, pois permite que seja possível o *design* de novos sistemas monoméricos propensos a se automontarem seguindo certo mecanismo e finalmente exibindo propriedades desejadas. Sistemas monoméricos podem formar agregados intermediários (=sementes) que são mais ou menos estáveis e que podem levar ou não ao crescimento de agregados maiores com propriedades físico-químicas bem definidas.

Figura 1 – Combinação de unidades monoméricas de cadeias de trisamidas que se juntam para a formação de um sistema supramolecular

Fonte: www.labsuprachem.com

O interesse científico de compostos que apresentam processos de automontagem vem do fato de ter se descoberto que sistemas deste tipo podem servir como condutores eletrônicos^{1, 2, 3, 4, 5} e têm potencial de uso como materiais optoeletrônicos.^{6, 7, 8}

Os metais de transição do bloco *d* da tabela periódica são, em sua maioria, bons condutores, maleáveis e dúcteis.^{9,10} Outra característica geral importante dos metais deste grupo é sua capacidade de formar ligas e cristais com propriedades diversas.¹¹ Ligas e cristais formados por metais de transição *d* encontram larga variedade de usos, que vão desde a construção de pontes até materiais de condução elétrica.¹²

Quando um metal se liga a outros átomos não metálicos — chamados de ligantes — a molécula resultante é chamada de composto de coordenação.^{13, 14} Uma das principais aplicações destes compostos de coordenação é em catálise.^{15, 16, 17} Compostos de coordenação também são empregados como corantes, a exemplo do azul da prússia,¹⁸ bem como a formação de alguns compostos de coordenação é responsáveis pela precipitação de metais em solução — como no processo de obtenção de cobalto, níquel e cobre através da formação de seus compostos de coordenação ligados a grupos amino.^{19, 20} Compostos de coordenação também estão presentes na natureza na forma de metaloenzimas, como a carboxipeptidase,²¹ exemplo de uma classe de compostos de coordenação que desempenha papel vital na manutenção do metabolismo de seres vivos.²²

Colunas supramoleculares baseadas em compostos de coordenação apresentam propriedades específicas que determinam seu uso em sistemas de interesse comercial e científico.^{23, 24, 25, 26, 27} É importante que se saiba, neste contexto, se a formação destas colunas supramoleculares é cooperativa ou não. Por processo cooperativo se entende o caráter cada vez mais exergônico da montagem do sistema conforme se aumenta o número de unidades monoméricas que formam a coluna, e, da mesma forma, por não cooperativo se entende o processo cada vez menos exergônico de acordo com a agregação de unidades monoméricas que formam o sistema. Processos cooperativos levam a agregados supramoleculares bastante longos (até a escala dos micrômetros) enquanto que processos anticooperativos levam a agregados pequenos.^{28, 29}

Foi mostrado^{30, 31, 32, 33, 34} que, dependendo dos grupos substituintes, natureza do anel central e forma como os substituintes estão ligados àquele anel e solventes, diferentes propriedades dos sistemas formados aparecem, e que as distâncias entre monômeros e das pontes de hidrogênio se tornam menores a medida que o agregado cresce. Nestes sistemas, a adição de um monômero a certo agregado facilita a adição de um segundo monômero, e assim por diante, o que mostra evidências de uma cooperatividade positiva.

Outro exemplo de cooperatividade positiva na agregação de monômeros formados por compostos de coordenação foi recentemente publicado por Albuquerque & Fernandez *et al.*,³⁵ que mostraram por meios de cálculos mecânico-quânticos e de experimentos que tal cooperativismo é em parte causado por interações metalofílicas do tipo Pd-Pd. O entendimento de como a natureza do metal e dos ligantes influencia a agregação supramolecular e a sua correspondente cooperatividade (positiva ou negativa) ainda não estão claros e precisam ser estudados.

Figura 2 – Ilustração, para dois sistemas hipotéticos, dos comportamentos cooperativo (linha preta) e anticcoperativo (linha vermelha) de automontagem.

A figura 2 ilustra para dois sistemas hipotéticos um processo de formação de coluna supramolecular cooperativo (linha vermelha) e um processo anticooperativo (linha preta). Nota-se que no processo cooperativo, conforme o número de unidades monoméricas que formam a coluna aumenta, o processo se torna cada vez mais exergônico. O contrário ocorre quando o processo de automontagem é cooperativo.

Os sistemas por nós estudados contêm metais de transição — nominalmente, Pt(II), Pd(II) e Zn(II) — ligados a anéis aromáticos, e estes sistemas são colunares. A forma colunar destes sistemas é estudada para que se entenda como atuam as interações intermoleculares na formação de nanofios supramoleculares que possam ser construídos tendo por base estes metais ligados a grupos laterais formados por anéis aromáticos.

Há possibilidade de se investigar experimentalmente os mecanismos de formação de agregados supramoleculares.^{36, 37, 38, 39} Porém, nem sempre há condições laboratoriais de se fazer tal acompanhamento, fazendo assim com que seja necessária a modelagem de tais sistemas para que se possa afirmar algo sobre o mecanismo geral de formação e propriedades gerais destes sistemas supramoleculares.^{40, 41}

A automontagem de espécies completamente orgânicas formadas por anéis aromáticos e alicíclicos contendo trisamidas foi recentemente investigada por Albuquerque *et al.*⁴² usando ferramentas teóricas, tais como cálculos mecânico-quânticos. Tais ganhos de informação que se obtém a partir do estudo teórico de colunas supramoleculares nos permitem entender como controlar a agregação de um sistema supramolecular e quais são as interações envolvidas na formação destes sistemas automontados, monitorando propriedades moleculares, tais como o momento de dipolo do sistema, distâncias intermoleculares e vibrações atômicas, espera-se obter uma visão geral de quais são os princípios químicos envolvidos na realização destas colunas, assim como pode-se vislumbrar qual o mecanismo geral de automontagem mais favorecido termodinamicamente.

Dos métodos de mecânica quântica que são compatíveis com a escala dos sistemas supramoleculares com os quais trabalhamos (de até 970 átomos), o método semiempírico PM6 vem sendo utilizado em ampla escala. Tal método foi empregado na modelagem de sistemas automontados, como nanoestruturas de grafeno⁴³, estruturas supramoleculares de ferrocenil⁴⁴ e estruturas supramoleculares de pireno modificado.⁴⁵ Stewart⁴⁶ reporta que sistemas supramoleculares e estruturas cristalinas não são bem descritos pelo método PM6 (como explanado em mais detalhes em 3.2.2), e foi neste sentido que houve a necessidade do desenvolvimento do método PM7. O método PM7 obteve melhoras, em relação aos métodos semiempíricos PMx anteriores, nas previsões de calores de formação e geometrias de equilíbrio em uma grande quantidade de sistemas supramoleculares e cristalinos, como demonstra o estudo em larga escala realizado por Li *et al.*⁴⁷

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Objetivamos investigar as propriedades e mecanismos gerais de formação de colunas supramoleculares formadas por compostos de coordenação que contêm Pt(II), Pd(II) e Zn(II), ligados a ligantes distintos, utilizando para isso o método semiempírico PM7.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar qual o mecanismo geral de formação das colunas supramoleculares estudadas em vácuo a 298 K.
- Entender quais são as interações envolvidas nos processos de estabilização e automontagem das colunas supramoleculares estudadas.
- Investigar a influência dos metais e das cadeias laterais sobre a estabilidade e os mecanismos gerais de formação das colunas supramoleculares estudadas.
- Analisar a influência dos solventes — aqueles aqui utilizados foram água e metilciclohexano (MCH) — e da temperatura sobre as energias de dimerização dos compostos estudados.
- Investigar a cooperatividade de crescimento das colunas supramoleculares estudadas.

3 METODOLOGIA

3.1 Procedimento Teórico

3.1.1 Sistemas estudados

Os compostos de coordenação utilizados como monômeros nas colunas supramoleculares investigadas cujos ligantes são o 2,6-bis(1H-1,2,4-triazol-5-il)piridina e oligofenilenoetilnileno (OPE) piridínicos são mostrados a seguir.

Figura 3 – Compostos de coordenação oligofenilenoetilnileno piridínicos (mostrados na parte de cima na figura abaixo) e compostos que contêm o ligante 2,6-bis(1H-1,2,4-triazol-5-il)piridina estudados.

A escolha destas moléculas se deve ao fato de que para ambos os sistemas já existem dados experimentais que mostram a capacidade de formação de nanofios supramoleculares.³⁵ O processo de otimização de monômeros e colunas é detalhado nas seções de 3.1.2 a 3.1.4. Um esquema geral daquilo que foi feito sistematicamente na análise dos sistemas aqui estudados pode ser visto no diagrama abaixo.

3.1.2 Construção dos monômeros

Os monômeros mostrados no item 3.1.1 foram desenhados no programa Avogadro.⁴⁸ Uma pré-otimização de geometria foi feita no próprio programa, utilizando-se o campo de força Universal Force Field (UFF) — um campo de mecânica molecular cuja parametrização é feita utilizando-se regras gerais elementares, hibridização e conectividade. Neste campo de força, energia potencial do sistema é descrita neste modelo através da sobreposição de energias de interação entre dois, três e quatro corpos.⁴⁹

3.1.3 Otimização das geometrias dos monômeros

Os inputs de otimização geométrica feita no MOPAC⁵⁰ foram gerados também no programa Avogadro. A linha de comando utilizada em todas as otimizações no método semiempírico foi a seguinte:

AUX LARGE GNORM=0.01 PM7 SINGLET CHARGE=0.

A palavra AUX no input serve para a geração de um arquivo auxiliar, que pode ser utilizado por programas como Avogadro e Gabedit,⁵¹ LARGE serve para que o programa entregue a versão expandida do output, GNORM é o critério de convergência do cálculo, que está ligado à norma do gradiente, PM7 indica para o programa a escolha do hamiltoniano PM7, SINGLET define a multiplicidade do sistema, e CHARGE é a carga líquida do sistema. Como todos os sistemas eram neutros, em todos eles foi usado o valor nulo para a carga.

Cálculos Termoquímicos

Posteriormente, para todos os sistemas, foi realizado o cálculo de propriedades termoquímicas, cujo output nos dá duas informações: os valores das propriedades termodinâmicas — entropia, entalpia e energia de Gibbs — de formação do sistema a partir dos elementos que os formam em uma variedade de temperaturas, além dos valores numéricos das funções de partição dos sistemas submetidos a este cálculo. Nesta etapa, foi possível se observar se os sistemas estavam em seu estado fundamental através das frequências vibracionais geradas — caso não houvesse frequências negativas, os sistemas estariam em um

estado de mínimo de energia, e, portanto, se considerava que a otimização geométrica do sistema havia sido bem sucedida. Caso se observasse alguma frequência negativa, o sistema era levemente modificado e novamente otimizado até que ele apresentasse somente frequências positivas.

A linha de comando para os cálculos termoquímicos é a seguinte:

```
AUX LARGE SINGLET CHARGE=0 GNORM=0.01 CHARGE=0 SINGLET PM7
THERMO,
```

onde THERMO indica o cálculo a ser feito.

Efeito do Solvente

O solvente foi simulado utilizando-se o modelo de solvatação contínua COSMO.⁵² Para estes cálculos a linha de comando utilizada foi:

```
AUX LARGE CHARGE=0 SINGLET PM7 GNORM=0.01 NSPA=92 EPS=n.nn,
```

onde NSPA diz respeito ao número de seguimentos geométricos da superfície poligonal por átomo gerada na superfície do sistema estudado e EPS é a constante dielétrica do solvente. No caso da água, o EPS utilizado foi de 80,2. No caso do MCH, a constante utilizada foi de 2,02. Os cálculos de THERMO para os sistemas solvatados contaram com as mesmas palavras-chave utilizadas para os sistemas no vácuo.

As estruturas otimizadas foram geradas no programa Gabedit. O MOPAC oferece os calores de formação (entalpias de formação a 298 K) e as entropias de formação dos sistemas otimizados em relação aos elementos que os compõem. No estado-padrão, as entalpias de formação elementares são nulas. Isso não é verdade para as entropias elementares no estado-padrão. As entropias utilizadas no tratamento dos dados foram somadas às entropias elementares no estado-padrão. Desta forma, aquilo que se obteve foi a entropia de dada coluna em relação aos monômeros que as formam.

A necessidade deste tratamento dos outputs dos cálculos termoquímicos de a análise necessária para este estudo não abarcar a formação de um sistema otimizado, como um monômero ou dímero, a partir dos seus elementos, e sim de uma coluna a partir dos

monômeros que a formam.

Construção das colunas

Construiu-se as colunas a partir dos monômeros otimizados. Esta construção também foi conduzida no programa Avogadro, e, para que a distância inicial entre os monômeros fosse inicialmente de 3,5 Å exatamente, utilizou-se a ferramenta de construção de supercélula deste programa.

Trabalhou-se com sistemas de até 10 monômeros (cujo número máximo de átomos atingia o valor de 970 átomos). Além deste número de monômeros, os sistemas com os quais se trabalhou não atingiram um mínimo local de energia, não sendo possível a obtenção de estruturas otimizadas de agregados supramoleculares maiores que os decaméricos.

3.1.4 Otimização das geometrias das colunas

A otimização das colunas seguiu as mesmas linhas de comando que foram feitas para suas unidades monoméricas, bem como o mesmo tratamento de output dos cálculos termoquímicos.

3.1.5 Propriedades gerais e mecanismos gerais

As propriedades gerais que pôde se obter destes cálculos foram termodinâmicas (calor de formação, entropia de formação e energia de Gibbs de formação) para os sistemas estudados, além de dados de energia interna e momentos de dipolo. Obteve-se também distâncias entre os monômeros que formavam as colunas, momentos de dipolo totais, energias internas e frequências vibracionais.

Os mecanismos gerais estudados foram três possibilidades de formação de colunas supramoleculares: a formação de uma coluna formada por n monômeros diretamente (mecanismo I), a formação de uma coluna formada por n monômeros a partir de uma coluna de $(n-1)$ monômeros (mecanismo II) e uma coluna de n unidades monoméricas formada por duas colunas com um número determinado de unidades monoméricas que era diferente de $(n-1)$, este é o mecanismo III. Os três mecanismos são esquematizados abaixo.

Figura 4 — Esquema dos mecanismos gerais de formação estudados.

O mecanismo II (nucleação-elongação) tem sido estudado tanto através de ferramentas teóricas quanto experimentalmente, e já se mostrou que por esta via se processam automontagens de sistemas supramoleculares.⁵³ O mecanismo I surge como proposta alternativa a II, que se espera ser desfavorável em relação aos outros mecanismos estudados em termos de energias de formação, uma vez que I depende de um movimento concertado entre as unidades monoméricas para a formação de uma coluna.

O mecanismo III foi colocado como possibilidade de formação de uma coluna maior a partir de colunas menores, uma vez que há, em menor ou maior grau, em dado momento, distribuição de tamanhos de colunas que são passíveis de interação para que o processo de agregação supramolecular continue.

3.2 Fundamentação Teórica

3.2.1 Métodos de Química Quântica

Desconsiderando-se efeitos relativísticos, sistemas microscópicos têm seu comportamento descrito de acordo com a equação de Schrödinger (1):^{52, 54}

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i, \quad (1)$$

onde $\hat{H}$ é o operador hamiltoniano, Ψ_i é a função de estado (ou função de onda) que descreve o nível i , e E_i é o autovalor de energia do nível i descrito.

O hamiltoniano é o operador de energia total do sistema, e, com efeito, descreve um problema de acoplamento entre núcleos e elétrons. Este operador é descrito em unidades atômicas como:

$$\hat{H} = -\sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \sum_{I,J>1}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} - \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m_i} + \sum_{i,j>1}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i,I}^{n,N} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|}, \quad (2)$$

onde o primeiro termo do lado direito de (2) representa a somatória das energias cinéticas dos N núcleos, cada um com massa M_I , que compõem o sistema; o segundo termo representa a energia de repulsão entre núcleos de carga Z_I e Z_J , que estão separados à distância R_{IJ} ; o terceiro termo representa as energias cinéticas dos n elétrons do sistema; o quarto termo representa as energias de repulsão entre elétrons do sistema que estão separados pela distância r_{ij} ; o quinto termo representa a energia de interação elétron-núcleo que estão separados pela distância $r_i - R_I$.

Nomeia-se as somatórias da equação (2) de $\hat{T}_N$, $\hat{V}_{NN}$, $\hat{T}_e$, $\hat{V}_{ee}$ e $\hat{V}_{Ne}$, respectivamente. Reescrevendo (1) segundo a notação adotada neste parágrafo, obtém-se:

$$\hat{H}\Psi_i = [\hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}]\Psi_i. \quad (3)$$

Esta equação pode ser simplificada se se admite que os núcleos estejam fixos no espaço. Admite-se isso na aproximação pelo fato de que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons. Fazendo esta aproximação, o termo T_N é negligenciado e o termo V_{NN} é

considerado uma constante. O termo V_{Ne} se torna um potencial externo, de forma que (3) se torna uma equação eletrônica. Assim obtém-se o seguinte:

$$\hat{H}\Phi_i^e = [\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}]\Phi_i^e, \quad (4)$$

onde Φ_i^e é a função de onda eletrônica. A equação (4) é chamada equação de Schrödinger eletrônica; ela surge da aproximação que foi desenvolvida no parágrafo anterior, chamada de Aproximação de Born-Oppenheimer. A importância de se resolver a equação (4) é que dela se pode obter, *inter alia*, geometrias de equilíbrio e frequências de modos normais de vibração.

O termo V_{ee} impossibilita, para a maioria dos casos, soluções analíticas da Eq. (4) — a Eq. (4) só pode ser resolvida analiticamente para três casos: o rotor rígido, o átomo de hidrogênio e o oscilador harmônico.⁵⁴

Resolve-se a equação de Schrödinger eletrônica de forma aproximada nos casos nos quais não se pode resolvê-la analiticamente. Os métodos de química quântica se baseiam na rotina de aumentar a exatidão das funções de onda utilizadas nos cálculos de maneira hierárquica.⁵⁴ Um destes métodos é o método Hartree-Fock.

3.2.2 Método Hartree-Fock

A ideia básica da teoria Hartree-Fock é a de que, se se pode resolver analiticamente a equação eletrônica de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, então é possível imaginar que, se adicionado mais um elétron ao sistema (obtendo-se assim o H^-), não haverá interação entre os elétrons do novo sistema (isto é, $V_{ee} = 0$).⁵⁴

Negligenciar a repulsão entre elétrons no sistema implica em admitir que o hamiltoniano da equação (4) é separável, fazendo com que a função de onda total seja igual ao produto das funções de onda dos elétrons que compõem o sistema. A função de onda expressa como este produto se chama produto de Hartree. Esta aproximação falha por não considerar o princípio de antissimetria — o princípio afirma que uma função de onda deve ser antissimétrica em relação à troca de qualquer conjunto de coordenadas espaciais e de spin.⁵⁴

Para que este princípio seja cumprido, a função de onda que se utiliza está na forma de uma determinante de Slater.^{54, 55} Para n elétrons, a função de onda Ψ tem a seguinte forma geral:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{pmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_{n-1}(x_1) & \chi_n(x_1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \chi_1(x_n) & \chi_2(x_n) & \cdots & \chi_{n-1}(x_n) & \chi_n(x_n) \end{pmatrix}, \quad (5)$$

onde χ_n é um orbital atômico, que depende do sistema de coordenadas $x_n = \{r, \omega\}$, ω é a coordenada de spin e r são as coordenadas espaciais. Procede-se uma divisão do hamiltoniano da Eq. (4) e define-se o hamiltoniano de um elétron ($h(i)$) como a soma da energia cinética do elétron i e sua energia de interação com o núcleo. O operador de dois elétrons ($v(i, j)$) leva em conta a energia de repulsão entre dois elétrons i e j , ou seja:

$$h(i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_N \frac{Z_N}{r_{iN}}, \quad (6)$$

$$v(i, j) = \frac{1}{r_{ij}}. \quad (7)$$

Pode-se reescrever a equação de energia eletrônica Hartree-Fock (E_{HF}) como uma soma de integrais de um ($\langle i|h|j \rangle$) e dois ($[ij|v|kl]$) elétrons.^{55, 56} Essas integrais são escritas como:

$$\langle i|h|j \rangle = \int dx_1 \chi_i^*(x_1) h(r_1) \chi_j(x_1), \quad (8)$$

$$[ij|v|kl] = \int dx_1 dx_2 \chi_i^*(x_1) \chi_j(x_1) v \chi_k^*(x_2) \chi_l(x_2). \quad (9)$$

O próximo passo feito para que se chegue às equações de Hartree-Fock é minimizar a energia de Hartree-Fock em relação a mudanças infinitesimais da função orbital ($\chi_i \rightarrow \chi_i + \delta_i$). Assumindo que os orbitais são ortonormais e utilizando o método de Lagrange, pode-se chegar às equações de Hartree-Fock:

$$h(r_1) \chi_j(x_1) + \sum_{j \neq i} \left[\int dx_2 |\chi_j(x_2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_i(x_1) - \sum_{j \neq i} \left[\int dx_2 \chi_j^*(x_2) \chi_i(x_2) r_{12}^{-1} \right] \chi_j(x_1) = \epsilon_i \chi_i(x_1), \quad (10)$$

onde ϵ_i é o autovalor de energia associado ao orbital χ_i . O primeiro termo entre colchetes na Eq. (10),

$$\left[\int dx_2 |\chi_j(x_2)|^2 r_{12}^{-1} \right],$$

é a integral de Coulomb, que em métodos semiempíricos do tipo MNDO é obtida através de ajustes entre previsões teóricas e dados espectroscópicos.⁵⁶ O termo de troca — que surge da necessidade de a função de onda ser antissimétrica — é mostrado no seguinte termo da Eq. (10):

$$\left[\int dx_2 \chi_j^*(x_2) \chi_i(x_2) r_{12}^{-1} \right],$$

que, da mesma forma que a integral de Coulomb, é calculado através de ajustes entre energias teoricamente previstas e dados espectroscópicos em métodos semiempíricos do tipo MNDO.^{56,57} As duas integrais que foram tratadas aqui recebem, na linguagem usual dos métodos semiempíricos, o nome de integrais de dois elétrons em um centro.

3.2.3 Equações de Roothaan-Hartree-Fock

A formulação matricial de Roothaan-Hartree-Fock se baseia na representação dos orbitais em termos de um conjunto de funções-base conhecidas $\{g_v(r)\}$.⁵⁴ Os orbitais moleculares são descritos como:

$$\phi_p(r) = \sum_{v=1}^k C_{vp} g_v(r), \quad (11)$$

onde k é o número de funções do conjunto e os C_{vp} são os coeficientes a serem determinados. Substituindo a equação (11) na equação de Hartree-Fock, obtém-se:

$$\mathcal{F}(1)\chi_i(1) = \epsilon_i \chi_i. \quad (12)$$

A equação (12) representa as equações de Roothaan-Hartree-Fock, nas quais $\chi_i(1)$ é o orbital χ_i centrado no átomo 1 e ε_i é o autovalor de energia deste orbital. O termo $\mathcal{F}(1)$ é o operador de Fock, definido como:

$$\mathcal{F}(1) = h(x_1) + \sum_j [J_j(x_1) - \mathcal{M}_j(x_1)], \quad (13)$$

no qual $h(x_1)$ é o operador hamiltoniano de um só elétron, J_j é a integral de troca e $\mathcal{M}_j$ é a integral de Coulomb. Substituindo a equação (12) na equação (13), obtém-se o seguinte:

$$\mathcal{F}(r_1) = \sum_v C_{vp} g_v(r_1) = \epsilon_p \sum_v C_{vp} g_v(r_1), \quad (14)$$

multiplicando por $g_\mu^*(r_1)$ e integrando (14), o que obtém-se é:

$$\sum_v C_{vp} \langle g_\mu(r_1) | \mathcal{F}(1) | g_v(r_1) \rangle = \epsilon_p \sum_v C_{vp} C_{vp} \langle g_\mu(r_1) | g_v(r_1) \rangle. \quad (15)$$

Definindo os elementos da matriz de sobreposição como:

$$S_{\mu v} = \langle g_\mu(r_1) | g_v(r_1) \rangle \quad (16)$$

e da matriz de Fock como:

$$F_{\mu v} = \langle g_\mu(r_1) | \mathcal{F}(1) | g_v(r_1) \rangle, \quad (17)$$

pode-se escrever (17) como:

$$\sum_v F_{\mu v} C_{vp} = \epsilon_p \sum_v S_{\mu v} C_{vp}. \quad (18)$$

Os métodos semiempíricos buscam resolver versões simplificadas da Eq. (18). No método de Roothaan-Hartree-Fock, assim como no método de Hartree-Fock, as soluções

dependem da função de onda adotada na descrição do sistema. Desta forma, deve-se adotar um conjunto de orbitais iniciais para descrever o sistema. Estes orbitais são refinados de maneira interativa posteriormente. O procedimento iterativo dá aos métodos citados — e consequentemente aos métodos semiempíricos — a característica de serem abordagens de campo auto-consistentes.

3.2.4 O Método PM7

O primeiro uso da expressão “semiempírico” no contexto da química teórica foi feito por Michael Polanyi e Henry Eyring⁵⁶ que, no estudo da reação $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$, tentaram combinar mecânica quântica, teoria dos elétrons de valência, termodinâmica e cinética química.^{56, 57} O método de Eyring-Polanyi teve como objetivo estabelecer uma combinação entre resultados experimentais e modelagem teórica na construção de superfícies de energia potencial. É pelo caráter desta combinação que o método recebeu o nome de semiempírico.

Estas superfícies de energia potencial são de fundamental importância na química teórica, uma vez que a partir delas pode-se saber, para um sistema, sua geometria de equilíbrio, além de suas propriedades moleculares, tais como momento dielétrico, além de caminhos reacionais, como no caso do método de Polanyi-Eyring.⁵⁶

O desenvolvimento de métodos semiempíricos vigorou nestes mais de 70 anos de história pelo pela necessidade de se lidar com três situações cujo tratamento por métodos de primeiros princípios se torna bastante custoso ou algumas vezes impossível.^{56, 58} Este três tipos de situação são tipicamente: (i) aquelas que envolvem um número muito grande de moléculas pequenas, (ii) inúmeros e repetitivos cálculos de um mesmo tipo de sistema, e (iii) para o cálculo de uma molécula muito grande.

De maneira geral, considera-se como sistemas grandes aqueles formados de biomoléculas, como proteínas — que têm número de átomos na casa das dezenas de milhares — ou sistemas que estão em estado condensado.

Pode-se circunscrever os métodos semiempíricos modernos dentro de um conjunto tendo como base duas características principais: eles se apresentam como versões simplificadas do método Roothaan-Hartree-Fock (conforme dito parágrafo que segue à apresentação da equação (18)) e por utilizarem integrais parametrizadas a partir de dados experimentais.

Desta forma, os métodos semiempíricos modernos se caracterizam em dois níveis: no nível teórico há a resolução, através de ciclos auto-consistentes, de aproximações das

equações de Roothaan-Hartree-Fock (RHF), e, no nível de resolução, o fazem através de parâmetros obtidos ou por ajustes numéricos ou por resultados experimentais.^{56, 57, 58}

O método PM7 se baseia, assim como outros métodos semiempíricos, a exemplo do RM1 e PM3, nas expressões de elementos de matriz de Fock similares àqueles utilizados no método MNDO.^{46, 56} Estes elementos matriciais para moléculas de camada fechada e para átomos que possuem este conjunto de base são escritos como:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_v^A P_{vv} \left[(\mu\mu|vv) - \frac{1}{2}(\mu v|\mu v) \right] + \sum_B \sum_{\lambda\sigma}^B P_{\lambda\sigma} (\mu\mu|\lambda\sigma), \quad (19)$$

$$F_{\mu v} = H_{\mu v} + \frac{1}{2} P_{\mu v} [3(\mu v|\mu v) - (\mu v|\mu v)] + \sum_B \sum_{\lambda\sigma}^B P_{\lambda\sigma} (\mu v|\lambda\sigma), \quad (20)$$

$$F_{\mu\lambda} = H_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_B \sum_{\lambda\sigma}^B P_{\lambda\sigma} (\mu v|\lambda\sigma), \quad (21)$$

onde $(\mu\mu|vv)$, são as integrais de Coulomb de um centro, $(\mu v|\mu v)$, são integrais de troca e $(\mu v|\lambda\sigma)$ são as integrais de repulsão de dois elétrons em dois centros. Nas equações (19), (20) e (21), $P_{\lambda\sigma} = \sum_i^{occ} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i}$ é a matriz densidade. Com o conhecimento dos elementos da matriz de Fock e da matriz densidade pode-se obter a energia total, que depois é utilizada para a obtenção de calores de formação. A equação (19) é utilizada para quando $\mu = v$, isso é, quando estes elementos estão na diagonal da matriz de Fock. A equação (20) é utilizada para orbitais μ e v centrados no mesmo átomo; a equação (21) é utilizada para orbitais μ e λ que estão localizados em centros distintos.

Os elementos de matriz em (19), (20) e (21) provêm de uma simplificação fundamental que está presente no método MNDO: a matriz sobreposição é substituída pela matriz identidade,^{46,55} o que faz com que esta aproximação considere que orbitais atômicos centrados em átomos distintos não se sobreponham — ou, mais precisamente, o método MNDO toma emprestada a consideração física presente no método NDDO de que integrais de repulsão eletrônica dependentes da sobreposição de densidades de cargas em orbitais atômicos centrados em átomos distintos é nula.⁵⁶ Tal consideração física está presente também no método PM7.⁴⁶

Diferentemente do método MNDO, que descreve repulsões caroço-caroço através de interações de multipolo, o método PM7 utiliza, assim como o método AM1 e a família dos métodos PMx,⁵⁶ funções gaussianas esféricas nas integrais de repulsão do tipo caroço-caroço (*core-core*). A palavra “caroço” designa o conjunto núcleo e elétrons que não estão na camada de valência. A função que descreve as repulsões caroço-caroço tem no método PM7 a forma da seguinte gaussiana:⁴⁶

$$Y_{AB} = \frac{1}{R} e^{-0,22(R-7)^2} + (1 - e^{-0,22(R-7)^2}) \left(R^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{G_A} - \frac{1}{G_B} \right)^2 \right)^{-1/2}, \quad (22)$$

onde Y_{AB} é a integral de dois elétrons em dois centros. Os centros são representados por A e B , R é a distância entre os centros e G_i são as integrais de dois elétrons em um centro de cada centro atômico i envolvido na interação descrita.

A expressão de (22) foi desenvolvida em razão da falha do método PM6 em descrever a repulsão em certos pares de átomos. O PM6 subestimava as repulsões interatômicas entre pares de átomos ligados como, Na—Na, I—N, Br—Br, I—O, S—S, e I—I. Como uma generalidade histórica dos métodos semiempíricos,⁴⁶ houve a necessidade do desenvolvimento de um novo método que levasse em conta essas repulsões para a descrição de sistemas formados por moléculas que não interagem através de ligações covalentes.

Assim como no CNDO e no INDO,⁵⁶ a equação (22) considera que integrais de Coulomb do tipo $(\mu\mu|vv)$ entre quaisquer orbitais atômicos nos quais a função μ esteja centralizada em um átomo e v em um átomo distinto tome um valor médio que só depende das naturezas dos átomos envolvidos.⁴⁶

A outra mudança algébrica feita no método PM7 em relação ao PM6 nos termos de energia foi dirigida para a descrição de ligações de hidrogênio e energias de dispersão. Esta mudança também busca corrigir falhas de métodos anteriores na descrição de sistemas não-ligados. A forma da energia devida à presença de ligações de hidrogênio é:⁴⁶

$$E = -2,5(\cos\theta)^4 e^{-80(R_{AB}-2,67)^2}, \quad (23)$$

onde θ é o ângulo formado entre O—H $\cdots$ OR, e R_{AB} é a distância O—O em Å. As energias de dispersão foram modificadas tendo por base os termos de dispersão desenvolvidos por Jurečka *et al.*⁴⁶ Estes termos, no entanto, apresentavam uma descontinuidade, que foi

consertada pelo uso de uma função atenuante (*damping function*), que fazia com que o termo de energia se tornasse nulo a distâncias maiores que 6,5 Å. O termo de dispersão modificado que é utilizado no método PM7 tem a seguinte forma:

$$E'_{disp} = E_{disp}(1 - e^{-(R-6,5)^2}), \quad (24)$$

onde E_{disp} é o termo de dispersão original utilizado no trabalho de Jurečka, e R é a separação entre os pares atômicos. Assim como no PM3,⁵⁹ o conjunto de parâmetros é ajustado de forma a se reproduzir dados experimentais. Em relação aos métodos PM3 e PM6, o método PM7 tem um conjunto menor de parâmetros,⁴⁶ e isso acontece porque foram introduzidos refinamentos teóricos que permitem que algumas propriedades sejam descritas de maneira direta a partir das equações. Nominalmente, o responsável por este feito foi o termo de dispersão de Jurečka.

Houve também a mudança da natureza geral da natureza dos conjuntos experimentais utilizados na parametrização do método PM7.⁴⁶ Eles incluíram sistemas cristalinos e um conjunto de parametrização específico para a descrição de barreiras energéticas.

A diminuição do conjunto de parâmetros e o aumento do conjunto de parametrização foram responsáveis pelo aumento da exatidão do método PM7 em descrever interações em sistemas supramoleculares.⁴⁶

Para a representação de interações não covalentes no PM7 foi utilizada uma função de procura (*proxy function*) que adicionou à energia de repulsão caroço-caroço uma constante de energia (c).⁴⁶ Esta constante não é calculada a partir da função de onda, mas é derivada da otimização de parâmetros, e essencialmente é um termo de energia estérea em uma distância definida — tipicamente 2–4 Å, menor distância de interação não covalente em um cristal representativo.

No processo de desenvolvimento do método PM7, as distâncias referentes ao termo constante do qual falamos no parágrafo anterior foram sendo ajustadas para a reprodução das estruturas cristalinas experimentalmente verificadas.⁴⁶

Assim, à função de Voityuk — que representa na teoria NDDO o termo de repulsão estéreo⁵⁸ — é adicionada uma constante. Esta constante pôde corrigir completamente a descrição errônea de cristais feita pelo PM6.⁴⁶

Uma modificação algébrica da matriz densidade do PM7 permitiu cálculos de minimização de energia em sistemas de níveis abertos (*open shell*). A modificação foi feita

para permitir a ocupação fracionária de elétrons em orbitais. O cálculo dos calores de formação é conduzido da mesma maneira que no método MNDO:

$$\Delta_f H^{mol} = E_{TOT} + \sum_A (\Delta_f H^A - E_{el}^A), \quad (25)$$

onde E_{el}^A é a energia eletrônica dos átomos constituintes do sistema, calculada utilizando-se parâmetros ajustados, $\Delta_f H^A$ é o calor de formação experimentalmente obtido dos elementos A , e E_{TOT} é a energia molecular total.

O processo de parametrização no PM7 consistiu na otimização de uma função-resposta (F_{resp}), que é definida em um conjunto de muitas dimensões⁵⁵ — o número de dimensões deste espaço é igual ao número de parâmetros considerados pelo método. Esta função tem a seguinte forma:

$$F_{resp} = \sum_i (c_i^{calc} - c_i^{exp})^2, \quad (26)$$

na qual c_i^{calc} é uma propriedade calculada e c_i^{exp} é a propriedade correspondente que foi obtida experimentalmente. As propriedades que são levadas em conta nesta função-resposta são funções tais como calores de formação, momentos de dipolo e dados de geometria.

Obviamente, o que se espera de um método semiempírico eficiente em suas previsões é a minimização da função-resposta. A função-resposta forma uma hipersuperfície que contém vários mínimos locais. Aquilo que se faz durante o desenvolvimento de um método semiempírico é a escolha de um mínimo local aceitável — apesar de a procura ser focada no encontro de um mínimo global que tenha sentido químico.⁵⁶

A existência de um mínimo (local ou global) nesta hipersuperfície depende de duas condições: (i) o gradiente da função-resposta em relação a todos os parâmetros deve ser o menor em grandeza possível, e (ii) todos seus autovalores devem ser positivos ou nulos. Isso implica que o número de parâmetros altera sensivelmente a hipersuperfície e seus mínimos. No método PM7 a procura por mínimos se fez através do método do gradiente conjugado.⁴⁶

3.2.5 O modelo COSMO

O modelo de solvatação COSMO (**C**Onductor-like **S**creening **M**odel) é um modelo de solvatação contínuo que gera uma estrutura poligonal no entorno das distâncias de van der Waals do sistema.⁵¹ O método introduz o fator de correção de magnitudes de cargas elétricas que depende da permissividade do solvente (ε) e que tem a seguinte forma:

$$f(\varepsilon) = \frac{(\varepsilon-1)}{(\varepsilon+1/2)}. \quad (27)$$

A equação (27) deixa explícita a forma sob a qual é tratado o solvente no modelo: como um contínuo dielétrico. Desta forma, o meio é modelado como um condutor. Desta maneira, a nova carga elétrica dos átomos que compõem o sistema (q') é dada em relação à carga original (q) por:

$$q' = f(\varepsilon)q. \quad (28)$$

A equação (28) é introduzida nas avaliações de distribuição de carga, de forma que a teoria presente no desenvolvimento do modelo COSMO pode ser estendida a constantes dielétricas finitas com pequeno erro.⁶⁰

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Sistema 1

Monômero

A geometria do monômero de **1** otimizada através do método PM7 é mostrada a seguir.

Figura 5 – Geometria otimizada de um monômero de **1** (diclorobis[4-(2-{4-[2-(3,4,5-trihidrofénil)etnil]fenil}etnil)fenil]zinco) pelo hamiltoniano PM7.

Grandezas Termodinâmicas de Formação

Foram analisadas as tendências de formação de cada coluna — o termo “formação” que é utilizado neste contexto não significa o mesmo que nas seções anteriores, pois ele se refere à formação de um sistema (como um dímero) a partir de seus monômeros correspondentes, e não a partir de seus elementos, para que se evite uma ambiguidade terminológica, todas as vezes nas quais este termo for utilizado nesta seção, deve-se entender formação da primeira maneira, e não como formação a partir dos elementos.

As colunas intermediárias cujos valores de formação foram analisados são referidos na introdução do texto como sementes. Quando aplicado nesta seção, este termo se refere às colunas formadas em cada passo de automontagem. Para as colunas formadas por unidades de **1**, obteve-se os seguintes gráficos.

Figura 6 – Gráfico das entalpias de formação em relação ao número de unidades monoméricas de **1** nos mecanismos I e II no vácuo a 298K.

A figura mostra que o primeiro mecanismo, em termos entálpicos, é muito mais favorecido em relação ao segundo. Pode-se compreender a diferença nas tendências entálpicas a partir da estrutura do sistema estudado. Uma vez que o sistema **1** é automontado de forma que as unidades monoméricas estejam com faces opostas, como mostrado na figura a seguir, nota-se que a interação entre unidades monoméricas nos sucessivos passos de montagem da coluna são muito mais efetivas no primeiro mecanismo.

O sistema estudado ter sido desenhado tendo-se por base unidades monoméricas de faces opostas é o que nesta posição o número de interações entre as unidades é maximizado, se comparado com a outra ordenação possível. A ordenação face-a-face, em princípio, é aquela que gera o sistema mais estável. Tal hipótese é corroborada por um teste feito no curso da investigação — e que encorajou a montagem do sistema de faces opostas. Aquilo que encorajou o estudo desta ordenação foi a existência de uma diferença calculada entre o dímero no qual as unidades estão face-a-face em relação a outra alternativa possível de -280 kJ/mol em termos de energia de Gibbs de formação.

Este resultado demonstra a importância das interações que são estudadas quando o sistema formado por **1** é montado da forma aqui apresentada. A representação de uma interação entre unidades monoméricas é mostrado a seguir.

Figura 7 – Detalhe da estrutura central de duas unidades na ordenação monoméricas na ordenação face-a-face do sistema **1** interagindo.

O gráfico de entropias de formação do sistema **1** é mostrado a seguir.

Figura 8 – Gráfico das entropias de formação em relação ao número de unidades monoméricas de 3 nos mecanismos I e II no vácuo a 298K.

Ambos os processos de formação apresentam variação negativa da entropia de formação, resultado que qualitativamente se explica pelos sistemas se organizarem de maneira crescente conforme as unidades monoméricas se agregam.

O mecanismo I apresenta uma queda muito mais pronunciada de entropia entre os passos de montagem da coluna que o mecanismo II. Isso ocorre porque no primeiro mecanismo há a estruturação colunar de várias unidades monoméricas em um movimento concertado, ao passo no qual esta estruturação colunar acontece de forma mais compassada no mecanismo II. De forma mais explícita, o movimento concertado que o mecanismo I exige para a formação da coluna demanda uma queda muito maior de entropia entre os passos de montagem que o mecanismo II. A estrutura de uma coluna de geometria otimizada formada por quatro monômeros de **1** é mostrada a seguir.

Figura 9 – Coluna tetramérica otimizada pelo método PM7 formada de unidades de **1**.

A Fig. 9 dá a dimensão visual daquilo que foi assertido anteriormente acerca das entropias de formação de cada coluna: quanto maior o tamanho da semente, menor a probabilidade que um movimento concertado ocorra para a formação de uma coluna maior. Obtendo-se os termos entálpicos e entrópicos pôde-se obter as energias de Gibbs de formação de cada semente. O gráfico desta grandeza em relação ao número de unidades monoméricas é mostrado a seguir.

Figura 10 – Gráfico das energias de Gibbs de formação em relação ao número de unidades monoméricas de **1** nos mecanismos I e II no vácuo a 298K.

Ambos os mecanismos são endergônicos. Compreende-se isso como a consequência das explicações das tendências observadas nas entropias e entalpias de formação somadas à conclusão de que as interações entre os monômeros para a formação da coluna não são favoráveis no vácuo a 298 K. Para o mecanismo III, obteve-se o seguinte gráfico para a entalpia de formação (vide Fig. H do apêndice).

Figura 11 – Entalpias de formação de cada coluna baseada em **1** para o mecanismo III a 298 K no vácuo.

O gráfico acima indica que somente as formações de colunas de n unidades a partir de colunas de $(n-1)$ unidades mais um monômero (o número 1 no eixo horizontal do gráfico acima) têm calores de formação negativos — estas formações são essencialmente aquelas do segundo mecanismo. Todas as outras possibilidades de colunas maiores formadas por colunas precedentes apresentam calores de formação positivos. Este resultado indica que também o encontro de colunas não é entalpicamente favorável para a formação de colunas maiores. O gráfico a seguir mostra a entropia de formação das colunas de acordo com o mecanismo III.

Figura 12 – Entropias de formação de cada coluna baseada em **1** para o mecanismo III a 298 K no vácuo.

O gráfico acima mostra que a variação de entropia acontece forma mais pronunciada na formação correspondente ao mecanismo II (primeiro conjunto de barras do gráfico). Este resultado tem sentido físico, uma vez que nas outras possibilidades já existem sistemas iniciais organizados — e com entropia associada mais baixa em relação aos produtos da montagem correspondente ao primeiro conjunto de barras. Com os valores de entropias e entalpias de formação foi possível obter os valores de energia de Gibbs de formação para o mecanismo III. O gráfico que correspondente a esta informação é mostrado abaixo.

Figura 13 – Energias de Gibbs de formação de cada coluna baseada em **1** para o mecanismo III a 298 K no vácuo.

Investigou-se a variação do valor da energia de Gibbs de dimerização em vácuo, água e MCH. O gráfico obtido para esta investigação é mostrado abaixo.

Figura 14 – Gráfico das energias de Gibbs de dimerização em relação à temperatura em vácuo, MCH e água para **1**.

No gráfico acima, as temperaturas indicadas são aquelas nas quais as energias de

dimerização são nulas; abaixo delas, obtém-se energias de dimerização negativas. estas temperaturas serão chamadas doravante de “*threshold*”. As diferenças entre os *thresholds* de vácuo e MCH, em conjunto com os dados de energia de Gibbs de formação dos mecanismos I, II e III no vácuo, mostram que o solvente tem efeito preponderante na formação de colunas supramoleculares baseadas em **1**.

As diferenças de *thresholds* entre MCH e água demonstram que a polaridade do solvente propicia a formação de colunas supramoleculares em temperaturas mais altas. Conclui-se dos resultados que um efeito solvofóbico é o principal efeito dirigente de formação de colunas supramoleculares baseadas em **1**.

Propriedades gerais e estrutura da coluna supramolecular

Foram investigadas as propriedades gerais das colunas formadas por **1**, bem como seus aspectos estruturais durante o processo de automontagem. As distâncias entre centros metálicos de Zn(II) são indicadas abaixo.

Figura 15 — Distâncias médias entre os centros metálicos de **1**.

As distâncias médias entre centros metálicos aumenta com o crescimento da coluna,

indicando que não há caráter metalofílico de interação entre as unidades de **1**. Foram medidas as distâncias entre os cloretos de uma unidade monomérica e os hidrogênios α de um monômero adjacente. O gráfico e a indicação da distância medida é mostrado abaixo.

Figura 16 — Distâncias médias entre cloretos e hidrogênios α de unidades monoméricas subjacentes.

O gráfico acima indica o crescimento das distâncias conforme ocorre o processo de automontagem, e, assim como na Fig. 15, há uma estabilização das distâncias a partir do hexâmero. Este comportamento indica, mais uma vez, que não há interações estabilizantes que possam aproximar as unidades monoméricas conforme há o crescimento da coluna; este é um indicativo de que as interações dos triângulos indicados no detalhe da Fig. 16 não são suficientemente intensas para que sejam preponderantes no processo de automontagem. Foram medidos os ângulos N—Zn—N, mostrados a seguir.

Figura 17 — Ângulos N—Zn—N para **1**.

Ter havido queda no valor deste ângulo indica um “fechamento” das unidades monoméricas conforme há o crescimento da coluna. Estes resultados estruturais reforçam a conclusão das análises termodinâmicas, de que o processo de automontagem se deve principalmente a efeitos de exclusão do solvente — ou, como se chamou anteriormente, efeitos solvofóbicos. O resultado do fechamento de ângulos indica, diferentemente das medidas de distância entre unidades monoméricas, que as interações de empilhamento π — π não têm efeito pronunciado sobre a formação da coluna.

Tomados como um todo, os resultados do vácuo indicam que a estrutura de **1** não tem a tendência intrínseca de sofrer automontagem. As tendências de momento de dipolo foram analisadas. A figura a seguir mostra a tendência obtida.

Figura 18 — Momentos de dipolo por unidade para **1**.

Os valores de momento de dipolo por unidade mostram a queda desta propriedade da coluna conforme há o processo de automontagem. Tal indicativo aponta que existe uma diminuição da polaridade eletrônica com o crescimento da coluna. Esta queda de polaridade dificulta o processo de agregação, uma vez que o aumento do momento de dipolo acima da soma dos momentos de dipolo individuais — isto é, a formação de um macrodipolo — favorece a formação de colunas supramoleculares.

A última asserção do parágrafo anterior pode ser compreendida através de um modelo simples de crescimento colunar: conforme a polaridade de certa coluna supramolecular aumenta, maior é o efeito de campo do agregado formado sobre monômeros disponíveis para a formação de uma coluna maior.

O conjunto de resultados mostrados até o momento conduz à conclusão de que o motivo principal de haver agregação do sistema **1** se deve a um efeito solvofóbico. O efeito do solvente implícito — a situação implícita é dada pelo uso do COSMO — é essencialmente o de um campo externo aplicado no sistema. Desta forma, o que se estudou foi a mudança de comportamento do sistema frente a um campo externo aplicado.

Espera-se, portanto, que para que haja mudança significativa no comportamento do sistema automontado que este sistema tenha a capacidade de sofrer grandes mudanças com a presença de um campo externo (que neste caso é o campo do solvente). Tal característica é investigada através do comportamento das diferenças de energia entre os orbitais HOMO e LUMO. Abaixo segue o gráfico dos gaps HOMO-LUMO para as colunas formadas por **1**.

Figura 19 — Gaps HOMO-LUMO para **1**.

Observa-se uma queda monotônica nas diferenças de energia HOMO-LUMO conforme a coluna supramolecular formada por **1** cresce. Esta observação indica a diminuição da dureza $\left(\eta \cong \frac{1}{2}(E_{LUMO} - E_{HOMO})\right)$ conforme se realiza o processo de automontagem. A relação entre dureza e polarizabilidade é inversamente proporcional,^{61, 62} o que faz com que o sistema **1**, que tem dureza decrescente com o processo de agregação, também seja cada vez mais polarizável.

Esta polarizabilidade crescente indica capacidade monotonicamente maior (seguindo a tendência dos *gaps* HOMO-LUMO) de o sistema ter sua nuvem eletrônica distorcida pelo campo externo do solvente. O resultado de diminuição de energias de *gap* indica que a convergência dos resultados anteriormente mostrados, que, nominalmente, são as energias de

Gibbs de formações sucessivas de coluna nos três mecanismos, as informações estruturais (fechamento de ângulo e crescente separação das unidades com o crescimento da coluna) e as energias de dimerização em solventes têm como base a crescente polarizabilidade do sistema conforme ocorre o processo de agregação.

4.2 Sistema 2

Monômero

A geometria do monômero de **2** otimizada através do método PM7 é mostrada a seguir.

Figura 20 – Geometria otimizada de um monômero de **2** (diclorobis[4-(2-{4-[2-(3,4,5-trihidrofênil)etnil]fenil}etnil)fenil]platina) pelo hamiltoniano PM7.

Observa-se da geometria do monômero de **2** a projeção dos cloretos para fora do plano das cadeias aromáticas do composto, o ângulo de torção entre o plano da molécula e o os cloretos neste monômero é de $121,2^\circ$ (vide Fig. I, apêndice). Conforme o processo de agregação entre monômeros ocorre, esta projeção fora do plano da molécula é mitigada.

O motivo desta tendência de mitigação se deve — ao que se interpretou do resultado — a uma aproximação de um ângulo (no caso, a volta dos cloretos ao plano das unidades que formam as sementes) que permite a maximização das interações estabilizantes possíveis nas estruturas moleculares, que, nominalmente, são: empilhamento $\pi-\pi$, interações metalofílicas (como comprovar-se-á através das medições de distâncias médias intermoleculares) e formação de macrodipolo durante o processo de automontagem.

Grandezas termodinâmicas de formação

O gráfico das entalpias de formação para os mecanismos I e II a 298 K no vácuo é mostrado a seguir.

Figura 21 — Entalpias de formação para **2** no vácuo a 298 K para os mecanismos I e II.

Nota-se, assim como em **1**, queda mais pronunciada da entalpia no mecanismo I em relação ao mecanismo II. Novamente, a tendência observada se justifica por haver uma mudança muito maior no número de interações entre unidades nos passos sucessivos de I em relação ao mecanismo II. O termo entálpico reflete esta característica física, pois este termo diz respeito à energia de contato entre as unidades monoméricas que formam as colunas. As entropias de formação para o vácuo a 298 K são mostradas na figura a seguir.

Figura 22 — Entropias de formação para **2** no vácuo a 298 K para os mecanismos I e II.

Mais uma vez, a queda mais pronunciada de entropia associada a cada passo de formação de semente no mecanismo I se deve à necessidade de um movimento concertado para a formação de cada coluna intermediária. Respeitando as devidas diferenças entre **1** e **2**, o resultado mostrado na Fig. 22 se explica essencialmente da mesma maneira que o resultado anterior.

Nota-se também que, apesar das diferenças estruturais entre **1** e **2**, as ordens de grandeza das entropias de formação não se modificam apreciavelmente tanto no mecanismo I quanto no mecanismo II. Este resultado sugere que as componentes de entropias de formação estão associadas às movimentações necessárias para a formação de uma semente com dado número de unidades monoméricas.

Com os termos entálpicos e entrópicos pôde-se obter os valores de energia de Gibbs de formação para colunas baseadas em **2**. A figura com os dados de energia de Gibbs de formação em relação ao número de unidades monoméricas a 298 K no vácuo é mostrada a seguir.

Figura 23 — Energias de Gibbs de formação para **2** no vácuo a 298 K para os mecanismos I e II.

Apesar da manutenção dos ligantes ao redor do átomo metálico, o sistema **2** se comporta de maneira distinta do anteriormente apresentado — de maneira antagônica, mais precisamente, quando se analisa os resultados dos cálculos termodinâmicos. Este resultado aponta invariavelmente para efeito do centro metálico no processo de agregação supramolecular.

Diferentemente de **1**, os valores de energia de Gibbs de formação das colunas são negativos durante o processo de automontagem no vácuo a 298 K, indicando que há interações intermoleculares capazes de iniciar e manter o processo de automontagem até a formação do decâmero.

Este resultado sugere que a força-motriz principal capaz de iniciar o processo de automontagem de sementes baseadas em **1** é o efeito de reorganização do solvente. Uma vez que há organização do solvente no processo de formação do dímero estudado — existe um efeito hidrofóbico que se desencadeia para a formação de colunas supramoleculares formadas por **1** — há, para que a energia de Gibbs do processo de dimerização em solvente tenha valor negativo, uma compensação entálpica da queda entrópica que resulta da organização do solvente.

O sistema anterior necessita desta compensação para que se organize em formas de colunas supramoleculares necessariamente, enquanto que o sistema baseado em **2** não depende deste efeito de reorganização do solvente para que aja no processo de automontagem.

Para o mecanismo III, as entalpias de formação são mostradas a seguir.

Figura 24 — Entalpias de formação para **2** para o mecanismo III a 298 K.

O gráfico acima mostra que as interações entre sementes para a formação de colunas supramoleculares maiores é energeticamente favorável, uma vez que, como já dito, os termos entálpicos de formação revelam fisicamente a mudança energética que surge da interação entre átomos e moléculas. As entropias de formação são mostradas a seguir.

Figura 25 — Entropias de formação para **2** para o mecanismo III a 298 K.

Como esperado, as entropias de formação de colunas supramoleculares maiores a partir de sementes menores são negativas, reflexo da diminuição de graus de liberdade conforme ocorre o processo de automontagem.

Figura 26 — Energias de Gibbs de formação para **2** para o mecanismo III a 298 K.

O mecanismo III, no vácuo a esta temperatura, é o mais desfavorecido energeticamente; o resultado indica que o mecanismo I é o mais favorecido. A princípio, julgando-se pelos estados envolvidos em cada etapa de formação, esperava-se que o mecanismo I fosse o menos energeticamente favorecido. Ter-se obtido este resultado para o mecanismo III está ligado à ordem de grandeza dos termos entrópicos, que contrabalanceiam os termos entálpicos negativos obtidos.

Diferentemente daquilo que ocorre com **1** no mecanismo III, na qual se nota linhas de tendência para as formações do decâmero, eneâmero, octâmero e heptâmero decrescentes conforme se caminha para a direita no gráfico de formação sob o mecanismo III, em **2** existe um caráter cada vez menos exergônico de formação de colunas sob III.

Esta divergência de III em relação a II (que é representado em gráficos do tipo daquele da Fig. 26 no primeiro conjunto de barras) faz esperar que conforme se crescem as colunas — se este estudo fosse feito para sementes maiores que deca méricas —, mais o mecanismo III seria desfavorável em relação a I e II.

As energias de Gibbs de dimerização em relação à temperatura também foram estudadas. Os valores destas energias em vácuo, água e MCH são mostrados a seguir.

Figura 27 — Gráfico das energias de Gibbs de dimerização em relação à temperatura em vácuo, MCH e água para **2**.

A energia de dimerização no vácuo ter o seu *threshold* em 399 K indica que um dímero formado por unidades de **2** contém interações estabilizantes que são intrínsecas à estrutura dos monômeros que formam o sistema. A diferença de 9 K que se observa entre os *thresholds* da água e do MCH pode ser explicada por as moléculas de **2** serem praticamente apolares ($\sim 0,2$ D para o monômero). Entretanto, nota-se que o efeito de exclusão do solvente não é preponderante na formação da coluna supramolecular, diferentemente do observado em **1**.

Propriedades gerais e estrutura da coluna supramolecular

As colunas supramoleculares formadas por unidades de **2** apresentam estruturas planares, como mostrado a seguir.

Figura 28 — Coluna tetramérica de **2** otimizada pelo método PM7.

Foram medidas as distâncias entre monômeros conforme o crescimento da coluna. O gráfico destas distâncias é mostrado a seguir. Observa-se da estrutura otimizada das colunas supramoleculares formadas por unidades de **2** o desaparecimento da projeção fora do plano dos anéis que os cloretos demonstraram no monômero otimizado.

Tal característica, obtida após os cálculos, uma vez que as estruturas iniciais de colunas de **2** foram desenhadas com os cloretos fora do plano dos anéis do mesmo ângulo que aqueles do monômero otimizado, sugere que a posição dos cloretos que gera as interações mais estabilizantes entre as unidades que formam as sementes deste sistema é aquela na qual cada unidade tem todos os seus ligantes em um plano paralelo em relação aos ligantes das unidades adjacentes.

Figura 29 — Distâncias médias entre monômeros para **2**.

A figura anterior indica queda na distância média entre centros metálicos de Pt(II). Esta tendência é indicativo da ação de interações π — π e de efeitos metalofílicos. Houve uma flutuação da distância média entre monômeros entre 3,80 Å e 3,75 Å entre o hexâmero e o decâmero. A exemplo da coluna formada por **1**, o sistema **2** começa a ter estabilização de distâncias médias metal-metal a partir do hexâmero. A queda das distâncias é acompanhada da queda do gap HOMO-LUMO, como mostrado a seguir.

Figura 30 — Gaps HOMO-LUMO para as colunas formadas por **2**.

Da mesma forma que em **1**, este sistema apresenta decrescente caráter de dureza; mais uma vez, os cálculos feitos descrevem um sistema que se torna cada vez mais polarizável conforme a coluna cresce, isso demonstra que o solvente desempenha grande efeito na distorção das nuvens eletrônicas de cada estágio de formação do sistema supramolecular.

Em conjunção, os resultados para **2** demonstram que o efeito do solvente reforça a tendência de formação de colunas supramoleculares formadas por monômeros desta molécula — esta asserção se fez como um análogo do que se pode sugerir do observado em **1**, a queda dos momentos de dipolo faz com que o sistema seja suscetível a mudanças de energias de Gibbs de formação de acordo com a composição do solvente. Os momentos de dipolo para **2** também foram examinados. Seus valores são mostrados no gráfico abaixo.

Figura 31 — Momentos de dipolo por unidade para **2**.

Há o indicativo de formação de um macrodipolo no processo de formação da coluna, que é cooperativo, segundo aquilo que foi obtido dos cálculos termoquímicos. Este é um indicativo de que o processo de agregação supramolecular também, a exemplo de sistemas formados por derivados de bisimida,⁶² é dirigido por interações dipolo-dipolo, além das interações de empilhamento π - π .

Ao mesmo tempo no qual existe caráter crescente de maciez, há também a diminuição das distâncias entre monômeros, cenário diferente daquele observado em **1**. A razão de a dureza diminuir apesar de os comprimentos de interação estarem diminuindo é o fato de que a Pt tem número atômico 78, enquanto que o Zn tem número atômico 30. Esta periodicidade diferencial do átomo metálico faz possível sugerir que a crescente polarizabilidade das colunas de **2** se deve aos cátions metálicos de Pt(II).

Como um todo, os resultados indicam a ação de interações intermoleculares entre anéis aromáticos, interações dipolo-dipolo e interações metalofílicas como sendo as principais contribuintes para o processo de automontagem.

4.3 Sistema 3

Monômero

A geometria do monômero de **3** otimizada através do método PM7 é mostrada a seguir

Figura 32 — Geometria otimizada de um monômero de **3** (diclorobis[4-(2-{4-[2-(3,4,5-trihidrofênil)etnil]fenil}etnil)fenil]paládio) pelo hamiltoniano PM7.

Diferentemente daquilo que ocorreu em **2**, não houve projeção dos cloretos ligados ao centro metálico para fora do plano da molécula. Esta diferença estrutural se deve à diferença do metal presente no sistema **3**.

Grandezas termodinâmicas de formação

Os gráficos das entalpias de formação para os mecanismos I e II a 298 K no vácuo são mostrados a seguir.

Figura 33 — Entalpias de formação para **3** para os mecanismos I e II a 298 K.

O mesmo padrão de tendências nos termos entálpicos que foi observado nos sistemas **1** e **2** se repetiu neste sistema. Como já notado, este resultado é esperado, uma vez que ele está ligado às variações de contato entre monômeros associadas a cada passo dos mecanismos I e II.

Os termos entálpicos de cada mecanismo se desenvolveram — assim como anteriormente — de acordo com as mudanças de interações pertinentes a cada mecanismo. Os termos entrópicos de formação são mostrados a seguir.

Figura 34 — Entropias de formação para **3** para os mecanismos I e II a 298 K.

O sistema **3** apresenta entropias de formação de sementes não apreciavelmente diferentes em valor numérico para os mecanismos I e II em relação a **1** e **2**. Este resultado é, ao mesmo tempo, esperado e aliviador. Esperado por estar ligado aos caracteres dos estados inicial e final de cada passo dos mecanismos I e II, sendo assim uma medida da irreversibilidade de cada caminho de agregação supramolecular — o ponto central para que se chame de esperado o resultado é que a própria entropia, no sentido geral, pode ser definida como a medida de irreversibilidade de um sistema. A razão do que se esperava e foi observado que nos sistemas **1** – **3** os ligantes são grandes (96 átomos por unidade) em comparação aos ligantes de **4** e **5**, fazendo assim com que o efeito da cadeia seja mais pronunciado que o do metal nos primeiros três sistemas, levando o termo entrópico conter essencialmente a informação de movimentos translacionais para a formação de dada semente. Também é aliviador que se tenha chegado ao resultado esperado, não se tendo, portanto, alcançado através dos cálculos um resultado que seja exótico à termodinâmica.

Dos termos entálpicos e entrópicos pôde-se obter os termos de energias de Gibbs de formação, que são mostrados a seguir.

Figura 35 — Energias de Gibbs de formação para **3** para os mecanismos I e II a 298 K.

O gráfico acima difere daqueles obtidos anteriormente por mostrar que ambos os mecanismos I e II não diferem em termos energéticos apreciavelmente, e que ambos são mecanismos cooperativos. Tal resultado reforça o papel do metal nas tendências de formação de colunas: o Pd(II) tem metalofilicidade já descrita na literatura,³⁵ e o resultado experimental obtido anteriormente é corroborado pelo que se observou no trabalho desta dissertação. Para o mecanismo III, as entalpias de formação obtidas são mostradas a seguir.

Figura 36 — Entalpias de formação para **3** para o mecanismo III a 298 K.

Em relação ao mecanismo I, o mecanismo III não apresenta grande compensação entálpica. O mecanismo II também é mais entalpicamente favorecido em relação a III neste sistema. Se somente os termos entálpicos fossem levados em conta, poder-se-ia dizer que não há previsão de este mecanismo estar presente no processo de formação de colunas supramoleculares baseadas em **3**.

Entretanto, a entalpia não é a grandeza termodinâmica que define a espontaneidade termodinâmica de um processo, e é por isso que durante todo este trabalho se trabalhou com a energia de Gibbs de formação para que se inferisse qual mecanismo (ou mecanismos) era o mais favorecido energeticamente.

Para que se pudesse obter as energias de Gibbs de formação de cada semente foi necessário que se obtivesse os termos entrópicos de formação. Os valores desta grandeza são mostrados a seguir.

Figura 37 — Entropias de formação para **3** para o mecanismo III a 298 K.

As entropias de formação associadas a cada passo do mecanismo III têm valores menores em módulo (mas ainda sim negativos) que aqueles obtidos para os mecanismos I e II. Já se interpretou a plausibilidade física destes resultados, e cabe notar neste ponto que as entropias de formação para o mecanismo III em **3** têm a mesma ordem de grandeza que aquelas para este mecanismo nos sistemas **1** e **2**.

Com os termos entálpicos e entrópicos de formação para **3** no mecanismo III foi possível se obter os valores das energias de Gibbs de formação, estes valores são mostrados a seguir.

Figura 38 — Energias de Gibbs de formação para **3** para o mecanismo III a 298 K.

Não há indicativo de transposição de mecanismo mais energeticamente favorecido no processo de automontagem. Isso indica que o mecanismo mais favorecido para a formação desta coluna no vácuo a 298 K é o mecanismo II.

Este resultado indica que o sistema não exibe compensação entálpica nas interações entre sementes menores para a formação de sementes maiores a partir do mecanismo III. O mecanismo I se torna cada vez mais favorável conforme ocorre o crescimento da coluna; pode-se afirmar que os cálculos indicam que existe para este composto grande tendência termodinâmica de formação de agregados grandes agregados supramoleculares (como demonstrado em Albuquerque *et al.*³⁵ pelo mecanismo I).

Para que se pudesse estudar o efeito do solvente sobre as energias de dimerização de colunas baseadas em **2** foram feitos cálculos termodinâmicos de solvatação contínua para este sistema. O gráfico dos valores dos cálculos que consideraram o COSMO é mostrado a seguir.

Figura 39 — Gráfico das energias de Gibbs de dimerização em relação à temperatura em vácuo, MCH e água para **3**.

O *threshold* do vácuo está em 355 K, indicando que para uma grande faixa de temperaturas a automontagem do sistema acontece devido, principalmente, a interações intermoleculares, sem ligação com a ação de exclusão do solvente. O *threshold* da água se apresenta com uma diferença de 16 K em relação ao do MCH se deve a **3** ter baixo momento de dipolo ($\sim 0,1$ D para o monômero).

Propriedades gerais e estrutura da coluna supramolecular

A distância média entre centros metálicos de Pd(II) decresceu com o crescimento da coluna. Este valor se estabilizou em cerca de $3,55 \text{ \AA}$, como mostrado a seguir.

Figura 40 — Distâncias médias entre unidades monoméricas para **3**.

O valor de distância média entre metais está em boa concordância com o valor experimental de 3,5 Å.³⁵ O decréscimo da distância veio acompanhado da queda do gap HOMO-LUMO, como mostrado a seguir.

Figura 41 — Gaps HOMO-LUMO para **3**.

Os momentos de dipolo conforme ocorre o processo de agregação são mostrados a seguir.

Figura 42 — Momentos de dipolo por unidade para **3**.

O aumento do momento de dipolo — que apresentou no início aparência de “zigue-zague” mais pronunciada — indica a formação de um macrodipolo, sugestão de que, além de interações metalofílicas e de empilhamento π — π , a agregação supramolecular do sistema é dirigida por formação de momento de dipolo.

A formação deste momento de dipolo é acompanhado da diminuição dos *gaps* HOMO-LUMO, significando que o sistema se torna cada vez mais polarizável conforme se aumenta o número de unidades monoméricas que formam cada semente.

4.4 Sistema 4

Monômero

A geometria do monômero de **4** otimizada através do método PM7 é mostrada a seguir.

Figura 43 — Geometria otimizada de um monômero de **4** (1-4(metil-1 λ^4 -piridin-1-il)-2,3,4,5,13,14,14,15,16,17 λ^4 -nonaza-1-platinopentaciclo[9.5.1.0^{2,6}.0^{7,17}.0^{12,16}]heptadeca-3,5,7,9,11(17),12,14-hepteno) pelo hamiltoniano PM7.

O sistema formado por monômeros de **4** foi montado de forma que as unidades que formam uma coluna estivessem torcidas umas em relação às outras de 90°, formando uma estrutura helicoidal, como indicado abaixo.

Observa-se que há um ângulo de torção de um dos anéis aromáticos em **4** em relação ao plano da molécula. Esta torção se repete também durante o processo de automontagem. O valor deste ângulo de torção é de 137,6°, e ele permanece aproximadamente constante durante o processo de formação de todas as sementes, até a coluna decamérica.

A estrutura de todos os monômeros — da estrutura mostrada na Fig. 43 até a coluna de dez unidades monoméricas — foram desenhadas sem este ângulo de torção; este padrão surgiu como resultado da otimização feita pelo PM7. Não existiu em nenhuma circunstância desvios apreciáveis dos ângulos relativos entre monômeros subjacentes (45°). Este resultado,

somado com aquele de diminuição das distâncias entre unidades monoméricas (conforme mostrar-se-á), indica que o sistema tem baixa tendência a se desmontar em suas colunas formadas. Tal afirmação é corroborada pelos resultados de propriedades termodinâmicas de formação obtidos. Na figura seguinte é mostrada uma coluna tetramérica formada por unidades de **4**.

Figura 44 — Coluna tetramérica de **4** otimizada pelo método PM7.

Observa-se, como dito anteriormente, que existe a persistência do ângulo de torção do mesmo anela aromático em relação ao plano de cada unidade, e que as unidades não desviam apreciavelmente do ângulo inicial entre unidades subjacentes de 45° .

Grandezas termodinâmicas de formação

As entalpias de formação das colunas supramoleculares baseadas em **4** para os mecanismos I e II no vácuo a 298 K são mostradas abaixo.

Figura 45 — Entalpias de formação para **4** para os mecanismos I e II a 298 K no vácuo.

A exemplo dos compostos anteriormente discutidos, há um decréscimo mais acentuado das entalpias de formação no mecanismo I em relação ao mecanismo II. A explicação deste resultado é a mesma que foi dada anteriormente, e segue um padrão que, pode-se dizer, é esperado.

Cabe notar mais uma vez que, assim como em sistemas anteriores, estas entalpias de formação são aproximadamente lineares, tanto para I quanto para II. Da mesma forma que anteriormente, foram medidas as entropias de formação das sementes para este sistema. Os resultados são mostrado a seguir.

Figura 46 — Entropias de formação para **4** para os mecanismos I e II a 298K no vácuo.

Diferentemente dos sistemas anteriores, nos quais o decréscimo de entropia entre passos sucessivos do mecanismo I eram praticamente lineares, o mecanismo I deste sistema apresenta outro tipo de comportamento de curva.

Esta curva demonstra a influência do metal no curso da agregação supramolecular. Este resultado, quando comparado com o conjunto de entropias de formação do próximo sistema, **5**, difere de ordem de grandeza. Diferentemente daquilo que foi dito sobre os sistemas **1 – 3**, a irreversibilidade desta reação não é influenciada somente pela movimentação dos compostos monoméricos como um todo, mas também há na componente entrópica o efeito pronunciado do metal.

Tendo em mãos os termos entálpicos e entrópicos, construiu-se os termos de energia de Gibbs de formação para os sistemas baseados em **4**. A figura a seguir mostra as energias obtidas.

Figura 47 — Energias de Gibbs de formação para **4** para os mecanismos I e II a 298 K no vácuo.

As entropias de formação apresentarem comportamento diverso em relação aos sistemas anteriores apresentados demonstra a influência da cadeia lateral na mudança de ordem dos mecanismos mais energeticamente favorecidos que ocorre durante o processo de agregação até o decâmero. Até o hexâmero, o mecanismo mais energeticamente favorecido é o mecanismo I; a formação de sistemas maiores tem como mecanismo mais favorecido o mecanismo II.

A previsão feita para **4** é fisicamente plausível, uma vez que o sistema desenhado é helicoidal, e se espera que quanto maior este sistema, mais difícil seja a automontagem através do mecanismo I quando comparado com o mecanismo II. Não se espera que esta dificuldade aumente linearmente com o crescimento do sistema — esta dificuldade não linear é traduzida nos dados de entropia de formação obtidos.

Para o mecanismo III, são mostradas abaixo as entalpias de formação de **4**.

Figura 48 — Entalpias de formação para **4** para o mecanismo III a 298 K no vácuo.

Os valores de entalpias de formação para o mecanismo III neste sistema indicam que as formações de colunas a partir do heptâmero pelo mecanismo I são mais favoráveis entalpicamente. Este indicativo sugere que interações entre monômeros para a formação de uma coluna maior são mais favoráveis que as interações entre colunas menores para a formação de colunas maiores. Os termos entrópicos para o mecanismo III também foram computados. As entropias de formação são mostradas no gráfico abaixo.

Figura 49 — Entropias de formação para 4 para o mecanismo III a 298 K no vácuo.

A tendência dos termos entrópicos sob III não apresenta grande variação nas formações de colunas de $n=10, 9, 8$ e 7 . Estes termos, independentemente dos tamanhos das colunas iniciais que formam uma coluna final de dado tamanho, podem ser tidos como constantes, isso indica que entropicamente este mecanismo é indiferente em relação aos estados iniciais de formação para este sistema.

Esta tendência também é observada no gráfico anterior, no qual há, de forma aproximada, invariância em relação aos estados iniciais de cada coluna formada sob III. Comparando estes resultados com o sistema 2, pode-se concluir que a mudança de ligantes induz este comportamento de menor compensação energética conforme há o crescimento das colunas intermediárias para a formação de dada coluna seguindo-se o mecanismo III.

De posse dos termos entálpicos e entrópicos, pôde-se construir um gráfico de energias de Gibbs de formação para o mecanismo III. Este gráfico é mostrado abaixo.

Figura 50 — Energias de Gibbs de formação para **4** para o mecanismo III a 298 K no vácuo.

Nota-se, pelos valores de energia de Gibbs, que o mecanismo III não é energeticamente favorecido em relação aos mecanismos I e II em todas as possibilidades de formação de colunas a partir do heptâmero.

O gráfico de energias de Gibbs de dimerização indica que para o vácuo não há um ponto no qual a dimerização passa a ser termodinamicamente espontânea, mas que em toda a faixa — de 200 a 400 K — as energias de Gibbs de dimerização são negativas; os *thresholds* para água e MCH são 398 K e 378 K, respectivamente.

Comparando-se aquilo obtido para o vácuo e para os dois solventes, o que se extrai do resultado é que os cálculos sugerem que as interações entre moléculas de **4** e os solventes, polares ou apolares, dificulta o processo de agregação em relação a um meio sem solvente. Quando se compara as diferenças entre as energias nos dois solventes estudados, o que se pode afirmar é que as interações entre solvente e **4** são mais favorecidas em um meio fortemente apolar.

Estes resultados indicam que efeitos de compensação entálpica, resultantes da reorganização do solvente em contato com **4**, são intensos o suficiente para que o soluto tenha preferência energética de não formar sementes e permanecer na forma monomérica. Desta

forma, ao contrário daquilo que ocorre em **1**, o solvente tem efeito antagônico em relação à formação de colunas baseadas em **4**. O gráfico de energias de Gibbs de dimerização é mostrado a seguir.

Figura 51 — Gráfico das energias de Gibbs de dimerização em relação à temperatura em vácuo, MCH e água para **4**.

Os resultados mostrados até agora para o presente sistema sugerem interações que *não* são motrizes para o processo de automontagem. Para que se pudesse encontrar alguma interação (ou interações) que tivesse tal papel se investigou as tendências dos *gaps* HOMO-LUMO, distâncias entre unidades e momentos de dipolo.

De posse destes parâmetros foi possível se estabelecer uma explicação de por que **4** apresenta as energias de observação para os mecanismos I, II e III mesmo tendo-se encontrado em princípio um resultado que indica a tendência maior de este sistema permanecer na forma monomérica em meios de solventes que aquela no vácuo.

Para **4**, as energias de gap HOMO-LUMO diminuem com o crescimento da coluna, conforme mostrado abaixo

Figura 52 — Gaps HOMO-LUMO para **4**.

O resultado mostra a obtenção de um sistema cada vez mais polarizável, que tem grande susceptibilidade a efeitos de campos externos. A mudança de ligante não alterou a tendência de dureza observada em **4** em relação a **2**. O efeito da coluna se mostrou nas transições de mecanismos que resultaram dos cálculos THERMO.

Não haver um comportamento qualitativamente distinto na propriedade de *gap* HOMO-LUMO entre **4** e **2** leva a análise a outro ponto para que se explique por que há duas transições de mecanismos mais energeticamente favorecidos, conforme observado na Fig. 47.

A análise deve se basear em características geométricas do sistema: o mecanismo I é mais favorecido energeticamente que o mecanismo II até a formação do hexâmero — isto é a formação de uma coluna através da montagem “concertada” dos monômeros correspondentes é favorecida em colunas supramoleculares menores, enquanto que o mecanismo II toma esta posição até o eneâmero, que tem como mecanismo mais favorecido o III.

As geometrias das colunas fazem com que a formação de um movimento concertado tal que haja a formação de uma coluna de, por exemplo, sete monômeros que interagem de forma a se obter uma coluna deptamérica de **4** seja energeticamente mais desfavorável que mudanças sucessivas de um só monômero que interagem com uma coluna de $(n-1)$

monômeros. Este movimento exige um decaimento entrópico muito maior que aquele do mecanismo II; da mesma forma, agir através do mecanismo II na formação do eneâmero exige um decaimento entrópico muito menor que aquele do mecanismo II.

Desta forma, o que se observa dos cálculos é que a automontagem de **4** se faz por dois mecanismos: até a formação do hexâmero a automontagem se processa pelo mecanismo I, as formações em diante são dominadas energeticamente pelo mecanismo de interações de colunas menores, o mecanismo III.

As distâncias entre centros metálicos conforme o crescimento da coluna ocorre diminuem, como mostrado abaixo.

Figura 53 — Distâncias metal-metal para **4**.

Assim como no sistema **2**, houve diminuição das distâncias entre centros metálicos, indicativo atrações entre os centros metálicos. A estabilização da média entre as distâncias entre centros metálicos aconteceu em cerca de 3,42 Å.

Outro parâmetro que foi sondado foi o de momento de dipolo por unidade em relação ao número de unidades monoméricas de cada semente. Tal propriedade pode somar-se aos outros fatores dos quais se falou no parágrafo anterior para a formação das colunas

supramoleculares baseadas em **4**. Os momentos de dipolo por unidades para o atual sistema são mostrados a seguir.

Figura 54 — Momentos de dipolo por unidade para **4**.

Este resultado indica que a formação de colunas supramoleculares de **4** se devem sobretudo a interações metalofílicas e a forças de empilhamento π - π , não sendo, portanto, a formação dirigida por momento de dipolo.

4.5 Sistema 5

Monômero

A geometria do monômero de **5** otimizada através do método PM7 é mostrada a seguir.

Figura 55 — Geometria otimizada de um monômero de **5** (1-4(metil-1 λ^4 -piridin-1-il)-2,3,4,5,13,14,14,15,16,17 λ^4 -nonaza-1-paladiopentaciclo[9.5.1.0^{2,6}.0^{7,17}.0^{12,16}]heptadeca-3,5,7,9,11(17),12,14-hepteno) pelo hamiltoniano PM7.

Grandezas termodinâmicas de formação

O sistema formado por monômeros de **5**, assim como em **4**, foi montado de forma que as unidades que formam uma coluna estivessem torcidas umas em relação às suas adjacentes de 45°, formando uma estrutura helicoidal. Diferentemente do sistema anterior, não houve a observação de um ângulo de torção muito diferente de 0° (vide Tab. 1 e Fig. J, apêndice) para um dos anéis aromáticos em relação ao plano dos outros anéis aromáticos molécula. Disso se conclui que este ângulo surge como influência do metal em **4**.

O padrão de ângulo de torção quase nulo se observou durante todo o processo de

automontagem. Não houve desvio apreciável dos ângulos relativos entre unidades subjacentes de 45° durante as formações de sementes baseadas em **5**. Observou-se, como será indicado posteriormente, diminuição de distâncias das unidades monoméricas conforme o processo de automontagem evoluiu. Destes dois resultados se obtém as mesmas conclusões que aquelas dos sistemas baseados em **4**: os sistemas formados por unidades de **5** não apresentam tendência de as colunas serem desmontadas por conta das interações entre as unidades que formam cada semente. Uma coluna tetramérica otimizada pelo método PM7 é mostrada a seguir.

Figura 56 — Estrutura tetramérica de **5** otimizada pelo hamiltoniano PM7.

A estrutura tetramérica de **5** mostrada acima ilustra a aparência geral das sementes obtidas as otimizações. As unidades subjacentes que formam cada semente não desviam apreciavelmente do ângulo da montagem inicial (*initial guess*), que foi de 45°.

As unidades monoméricas depois das otimizações são planares, resultado que indica que a conformação planar é aquela que proporciona a maior efetividade de interações estabilizantes das colunas formadas por monômeros de **5**.

As entalpias de formação das colunas supramoleculares baseadas em **5** para os mecanismos I e II no vácuo a 298 K são mostradas abaixo.

Figura 57 — Entalpias de formação para **5** para os mecanismos I e II no vácuo a 298 K.

A exemplo dos compostos anteriormente discutidos, há um decréscimo mais acentuado das entalpias de formação no mecanismo I em relação ao mecanismo II. Apesar da manutenção do padrão, houve uma diferença apreciável entre os valores de entalpias de

formação do mecanismo I para sementes baseadas em **5** em relação às baseadas em **4**.

A influência do metal explica esta discordância de valores que foi encontrada: como já explorado anteriormente para o sistema **3** (vide Ref. 35), aquilo que ocorre em **5** é que o carácter metalofílico de interações entre unidades que formam as sementes exploradas no gráfico acima fazem com que se obtenha um valor muito menor da componente entálpica em relação ao sistema anterior.

Este carácter metalofílico, do que se pode deduzir das diferenças entre o sistema tratado aqui daquele tratado na seção anterior, é responsável pela diferença nos valores de energias de Gibbs de formação que serão mostrados posteriormente. As entropias de formação são mostradas a seguir.

Figura 58 — Entropias de formação para **5** para os mecanismos I e II no vácuo a 298 K.

Diferentemente daquilo que aconteceu em **4**, ainda sim da mesma forma que nos sistemas **1—3**, há uma queda praticamente linear nas entropias de formação para o

mecanismo I. Este fato indica que a mudança de mecanismos mais energeticamente favorecidos em **4** se deve ao metal. As energias de Gibbs de formação são mostradas abaixo.

O padrão observado no gráfico acima se justifica da mesma forma que aquele observado anteriormente. Nota-se que, em contraste com o obtido para o sistema anterior, a queda nos valores de entropias de formação alcança um mínimo de cerca de 22 kJ/(K.mol), indicando que a irreversibilidade das formações de sementes através do mecanismo I de sistemas baseados em **5** é maior que aquelas baseadas em **4**. Uma vez que se manteve o ligante constante, esta diferença se deve à influência do metal presente em sistemas baseados em **5**.

A soma dos fatores que foram abordados para que se explicasse as componentes entálpica e entrópica de formações de sementes em **5** são responsáveis pelo resultado que é mostrado no gráfico a seguir.

Figura 59 — Energias de Gibbs de formação para **5** para os mecanismos I e II no vácuo a 298 K.

O resultado das energias de Gibbs de formação para os mecanismos I e II corrobora as explicações em separado que foram dadas para componente da grandeza termodinâmica de formação da Fig. 57: toda semente — do dímero ao decâmero — formada por **5**, nos mecanismos I e II, é mais estável que as sementes formadas por **4** sob estes mecanismos.

O caráter metalofílico da Pd(II) é o responsável pelas diferenças observadas nos dois últimos sistemas apresentados nesta dissertação nos mecanismos I e II. Pode-se, desta forma, afirmar-se que tanto **4** quanto **5** têm como fatores que levam à agregação supramolecular forças de empilhamento $\pi-\pi$ e efeitos metalofílicos, sendo que o último, mais pronunciado em **5**, é o responsável pelas diferenças quali e quantitativas observadas para as energias de Gibbs de formação para os mecanismos I e II.

Entretanto, a ordem de grandeza das energias de Gibbs de formação para **5** no mecanismo II é dez vezes maior que aquela obtida para o sistema **4**. Isto indica que a combinação do metal (Pd(II)) com o ligante de **5** é responsável pela formação de uma estrutura que tem tendência particularmente alta de formação de colunas supramoleculares.

Pode-se assertir também, baseado nos resultados obtidos, que os sistemas são suscetíveis à organização de solventes (sobretudo os polares) como fator que leva à cooperatividade do processo de agregação. Para o mecanismo III, são mostradas abaixo as entalpias de formação de **5**.

Figura 60 — Entalpias de formação para **5** para o mecanismo III no vácuo a 298 K.

Observa-se que todos os processos de formação de sementes a partir de colunas menores são entalpicamente favoráveis, isso decorre, mais uma vez, do fato de que nos sistemas baseados em **5** têm como interações metalofílicas interações favoráveis ao processo de agregação, além daqueles de interações π — π .

É esperado que haja diminuição das entropias de formação conforme ocorre o processo de formação de colunas maiores sob o mecanismo III. Esta diminuição entrópica dependerá do metal envolvido no processo. Da mesma forma que se observou menor irreversibilidade do processo — ligado ao termo entrópico — sob os mecanismos I e II para **5** em relação a **4**, espera-se também que se observe o mesmo padrão quantitativo para o mecanismo III. As entropias de formação do mecanismo III para **5** são mostradas a seguir.

Figura 61 — Entropias de formação para **5** no vácuo a 298 K.

Em nenhuma das possibilidades de formação de colunas maiores a partir de colunas menores houve valores negativos de entalpia de formação. Da mesma forma, não se observou nenhum valor positivo de entropia de formação para o mecanismo III. Nota-se a confirmação do padrão quantitativo esperado para os valores de entropias de formação associados a este mecanismo.

Para que se possa afirmar se existe preferência energética do mecanismo III em relação aos mecanismos I e II na formação de sementes de n 7—10 é necessário que se tenha os valores de energia de Gibbs de formação destas colunas nos três mecanismos. De posse dos termos entálpicos e entrópicos, pôde-se construir um gráfico de energias de Gibbs de formação para o mecanismo III. Este gráfico é mostrado abaixo.

Figura 62 — Energias de Gibbs de formação para **5** para o mecanismo III no vácuo a 289 K.

Pela observação dos valores obtidos para o mecanismo III é possível notar-se que o mecanismo I é o mais energeticamente favorecido para a formação de sementes em relação aos mecanismos I e II. Assim como em **4**, o atual sistema mostrou atenuação de tendências em relação ao seu correspondente OPE. No caso de **5**, houve inversão além de atenuação: enquanto que o OPE baseado em Pd(II) apresentou crescente compensação energética conforme se aumentava os tamanhos das colunas que formavam dado agregado final sob III, o sistema **5** mostrou tênue descompensação energética indo-se no mesmo sentido de escalonamento de colunas formadoras.

Os resultados dos dois últimos sistemas marcam o papel de atenuação de dependência de tamanhos de colunas formadoras sob o mecanismo III desempenhado pelo tetrazol. De forma mais abrangente, pode-se explorar esta insensibilidade em relação a condições iniciais como um caráter menos caótico de formação de colunas baseadas em tetrazol em relação às aquelas ligadas ao OPE.

Figura 63 — Gráfico das energias de Gibbs de dimerização em relação à temperatura em vácuo, MCH e água para **5**.

Assim como no sistema anterior, não existe para este um ponto no qual há uma inversão de sinal da energia de Gibbs de dimerização no vácuo, o que indica novamente que o efeito de solvatação, seja ele de um meio polar ou apolar, é antagônico ao processo de automontagem.

Este indicativo sugere que o processo de automontagem se deve a fatores estruturais das moléculas que formam as colunas, mas não a uma soma de efeitos estruturais e de reorganização do solvente. A obtenção de um resultado concordante entre **4** e **5** neste aspecto indica como o ligante em comum destes sistemas age sobre o processo de interação das sementes com os solventes: ele propicia maior compensação entálpica do processo de solvatação em relação aos três primeiros sistemas.

Esta compensação entálpica é tão pronunciada que, segundo os resultados obtidos dos cálculos, faz com que as unidades de soluto tenham maior tendência termodinâmica de permanecerem em estado monomérico que em colunas quando comparados aos resultados

obtidos para os cálculos no vácuo.

Espera-se que este sistema, assim como o anterior, apresente tendência de diminuição das diferenças de energia HOMO-LUMO conforme há o crescimento da coluna. Os resultados desta propriedade do sistema são mostrados a seguir.

Figura 64 — Gap HOMO-LUMO para **5**.

A diminuição dos *gaps* HOMO-LUMO já foi interpretada anteriormente, e volta a se repetir neste sistema. Assim como nos sistemas anteriores no qual se observou através dos cálculos tal tendência, o que se extraiu de informação sobre o atual sistema é que conforme o processo de automontagem ocorre, maior é a polarizabilidade da semente, mais suscetível à ação de um campo externo é a coluna.

As distâncias médias entre monômeros aumentaram até um máximo em torno de 3,95 Å, e depois se estabilizaram em uma distância de 3,85 Å. Este comportamento indica que as interações responsáveis pelo comportamento monotônico de queda de distâncias que se observou em **3** é um efeito conjunto do metal e da cadeia lateral.

Figura 65 — Distâncias médias metal-metal para **5**.

O comportamento mostrado na figura anterior guarda com aquele obtido para **1** semelhança (afora a distância sofrer novo decréscimo a partir do pentâmero para que se estabilize a partir do heptâmero). Não haver uma queda monotônica das distâncias intermetálicas, em contraste com aquilo observado em **3**, indica efeito do ligante sobre esta propriedade do sistema.

Interpretou-se que durante o aumento das distâncias entre unidades (dímero ao pentâmero), as forças que agem predominantemente são interações π —Pd(II), interpretação justificada pelo fato de que foram obtidas estruturas até o pentâmero nas quais houve pequeno “deslizamento” entre unidades que formavam as colunas, cerca de 0,8 Å, sem alteração apreciável do ângulo relativo entre unidades subjacentes (como se observa na Fig. 55).

Posteriormente, do hexâmero ao decâmero, tal movimento de deslizar diminui em medida até que os metais passam a interagir praticamente em ângulo perpendicular em relação aos planos das moléculas que formam estas sementes. Disso concluiu-se que as interações que

agem no hexâmero ao decâmero são interações π — π e metalofílicas. Os momentos de dipolo por unidade para **5** sofreram decréscimo.

Figura 66 — Momentos de dipolo por unidade para **5**.

O sistema **5** tem diminuição do momento de dipolo conforme há o crescimento da coluna supramolecular, o que indica que não é a formação de um macrodipolo a responsável pelo processo de automontagem.

O resultado mostrado na Fig. 63 sugere que o processo de formação de sementes baseadas em **5** se faz através dirigido por interações π — π além de interações metalofílicas, mas não através de interações de dipolo.

A comparação (Fig. 64) entre os sistemas **1**—**3** nos mecanismos I e II ilustra a diferença existente entre o primeiro sistema e os sistemas **2** e **3**. Enquanto que nos dois últimos existem valores negativos de energias de Gibbs de formação de sementes, não se encontra tal característica em **1**. O gráfico abaixo explicita a influência do metal sobre as

energias de formação dos compostos estudados.

Figura 67 — Comparação das energias de Gibbs de formação dos sistemas 1—3 sob os mecanismos I e II a 298 K.

Pelo gráfico, nota-se de que os sistemas 3 nos mecanismos I e II e 2 no mecanismo II apresentam valores similares de energias de Gibbs de formação até o tetrâmero. Há também o fato de os valores de energias de dimerização de 2 e 3 no vácuo a 298 K serem próximos, indicação de que existe pouca influência do metal sobre o primeiro passo da formação de colunas maiores, e que os efeitos dos metais de cada sistema se tornam cada vez mais pronunciados conforme o processo de automontagem avança. A partir do trímero nota-se que os sistemas caminham por rotas de automontagem distintas, evidenciando, para 3, que as interações metalofílicas da Pd(II) são intensas o suficiente a ponto de darem a este sistema a possibilidade de seguir o mecanismo I ou II.

Com o resultado de diferenças diminutas entre os dois caminhos, pode-se afirmar que existe uma “mistura” de rotas de formação a 298 K para colunas baseadas em 3 até o

decâmero, enquanto que este pensamento não é verdadeiro para o sistema **2**.

A influência dos ligantes é avaliada no gráfico abaixo, no qual se compara os sistemas **2** e **4**, que são formados por monômeros contendo Pt(II). Enquanto que no sistema **2** existe um padrão recorrente de queda das energias de Gibbs de formação mais acentuado sob I em relação a II, revelando que o movimento concertado para a formação de uma coluna cada vez maior se torna cada vez mais energeticamente desfavorável conforme cresce a coluna resultante, ocorre uma transição entre I e II na formação do hexâmero de **4**.

Figura 68 — Comparação entre os sistemas **2** e **4** sob os mecanismos I e II a 298 K.

Esta transição não deve à componente entálpica de $\Delta_f G$, mas sim à componente entrópica. O efeito, já apresentado, de uma curva de entropias de formação que não apresenta queda praticamente linear para II como em **2** e **5**, compostos que têm, respectivamente, metal e ligante idênticos a **4**, é um efeito conjunto do metal e do ligante.

O efeito, pelo que se pode deduzir da comparação entre os três sistemas, é eletrônico.

Ele se deve, ao que se interpreta aqui, à entropia eletrônica, componente que se torna importante para o resultado final mostrado na figura acima. Busca-se esta explicação uma vez que não se pode atribuir a efeitos estruturais o comportamento exótico em relação aos outros compostos estudados que **4** apresentou.

O efeito da cadeia lateral nos dois sistemas que contêm Pd(II) é explicitado no gráfico a seguir. Nele, é possível observar que durante todo o processo de formação de colunas supramoleculares para os mecanismos I e II as energias de Gibbs de formação são mais energeticamente favoráveis para **5** que para **3**.

Este resultado indica que as interações pertinentes a este parâmetro (interações de empilhamento $\pi-\pi$ e interações fracas) são mais intensas que nos ligantes derivados de OPE. Há também que se notar que o derivado de OPE baseado em Pd(II) ter os mecanismos I e II praticamente coincidentes (em termos energéticos) em vários pontos do processo (além da formação do dímero) se deve ao efeito do ligante, e não primariamente do metal.

O mecanismo III foi explorado para colunas iguais ou maiores que os heptâmeros no corpo desta dissertação. Os resultados para sementes maiores que os resultados para colunas que vão do tetrâmero ao hexâmero foram omitidos do corpo da dissertação por em todos os casos renderem resultados mais desfavoráveis energeticamente até o hexâmero em relação a I e/ou II que os resultados obtidos a partir dos heptâmeros para os sistemas estudados. Os resultados para as colunas cujos números de monômeros vão de 4 a 6 em III e suas comparações com I e II constam a partir de Q, no apêndice.

Figura 69 — Comparação entre os sistemas **3** e **5** sob os mecanismos I e II a 298 K.

A figura a seguir ilustra a diferença entre as energias de Gibbs de formação de **4** e **5** sob I e II. Nela, é possível observar-se a diferença que existe entre os valores desta grandeza termodinâmica de formação para os dois sistemas expostos nesta dissertação. A diferença de valores de grandeza está contida nos termos entálpicos dos dois sistemas. Sendo assim, o que difere entre os sistemas é a energia de compensação que se segue do contato entre unidades monoméricas, e não da irreversibilidade dos passos para as formações das colunas sob I e II. O efeito de compensação, no entanto, não é demonstrado quantitativamente nas distâncias intermonoméricas dos dois sistemas. As subunidades de **4** estão mais próximas que aquelas de **5**.

Figura 70 — Comparação entre os sistemas **4** e **5**, sob os mecanismos I e II, a 298 K.

No gráfico posterior notar-se-á que os sistemas **1** e **5** guardaram, com as devidas proporções quantitativas, semelhanças de comportamento de distanciamento médio entre unidades metálicas conforme ocorre o processo de agregação supramolecular. Todos os outros sistemas apresentam queda monotônica desta propriedade até uma estabilização de distâncias entre centros metálicos a partir dos respectivos hexâmetros — a tendência de estabilização das distâncias médias intermetálicas a partir dos hexâmetros é característica ubíqua dos sistemas estudados, independentemente das curvas de tendência desta propriedade que foram calculadas.

Figura 71 — Distâncias médias entre unidades monoméricas dos sistemas 1–5.

O gráfico acima mostra que o Pd(II) ligado ao OPE apresenta caráter metalofílico, e que este caráter inexistente quando o ligante é o grupo terpiridínico. O ligante OPE também permite que a Pt(II) exiba propriedades metalofílicas. Entretanto, o grupo tetrapiridínico não funciona como uma chave “liga/desliga” em relação à metalofilicidade, uma vez que o sistema 4 não apresenta comportamento similar àqueles de 1 e 5. A presença do íon Zn(II) mitiga a capacidade de o grupo OPE permitir metalofilicidade como interação dirigente da formação de colunas supramoleculares.

Os resultados de energias de Gibbs de formação em conjunto com os resultados de distâncias intermetálicas indicam que o sistema 3 tem seu processo de agregação cooperativo e dirigido por interações metalofílicas, fato experimentalmente comprovado.³⁵ Também foi observado experimentalmente que o sistema 4 forma agregados em formas de fios,⁶³ resultado que é corroborado pelos cálculos apresentados nesta dissertação.

Também os momentos de dipolo por unidade de todos os sistemas foram plotados no

mesmo gráfico. Este resultado é mostrado a seguir. Como se pode notar do gráfico a seguir, o sistema **2** apresentou — dentre os sistemas estudados — a mais destacada tendência de formação de um macrodipolo conforme ocorre o processo de agregação supramolecular. O sistema **3** também se destaca por uma curva da mesma forma que o sistema derivado de OPE baseado em Pt(II).

O sistema **1** é aquele que apresentou a mais destacada queda de momento de dipolo por unidade em relação ao sistema monomérico. **4** e **5** seguiram esta tendência de queda da propriedade de momento de dipolo por unidade. O resultado, como um conjunto, sugere que apenas os sistemas **2** e **3** têm como interações diretoras do processo de agregação interações de dipolo, que são reconhecidas pela formação de um macrodipolo.

Figura 72 — Momentos de dipolo para os sistemas **1–5**.

Foi observado experimentalmente⁶⁵ para um sistema no qual **4** é baseado cooperatividade no mecanismo de formação de colunas baseadas neste composto. Para o

composto **2**, também se observou experimentalmente⁶⁷ tal resultado no comportamento da cooperatividade do processo de agregação supramolecular. Ambos os resultados são corroborados pelos cálculos aqui apresentados.

O composto **2** apresentou a formação de um macrodipolo, resultado que serve de base para que se afirme que a agregação das colunas deste sistema é dirigida por interações de dipolo. O sistema **4** não apresentou o mesmo comportamento, isso indica que a formação de um macrodipolo não está ligado a um só fator estrutural, como metal ou ligantes, mas sim à combinação de ambos.

Ambos os sistemas baseados em Pt(II) se tornam cada vez mais suscetíveis a efeitos de campos externos, como o campo externo gerado pela inserção de um solvente. Esta natureza indica que a inserção de um solvente, além de modificar de maneira apreciável as temperaturas nas quais os processos de dimerização se tornam termodinamicamente favoráveis, também influencia a tendência de agregação destes sistemas.

Tanto para **2** quanto para **4** houve diminuição dos *thresholds* em água e MCH em relação ao vácuo, indicando que o efeito do campo externo age contra a formação de agregados supramoleculares baseados nestes compostos em relação ao vácuo em temperaturas mais altas. A ação antagônica é inversa àquela que se apresenta em **1**, molécula que forma agregados que são primariamente dirigidos por efeitos de exclusão do solvente (efeitos solvofóbicos).

Os composto **3** apresentou *thresholds* de temperaturas superiores no vácuo em relação àqueles em ambos os solventes estudados, tal resultado indica duas coisas: que a estrutura do composto permite, pela sua composição química, a formação de agregados supramoleculares colunares e há interações energeticamente favoráveis do monômero em relação ao meio de solvatação. As diferenças de temperaturas de *threshold* em relação a cada um dos solventes se devem à polaridade de cada dos sistemas estudados.

Também neste sistema se observou tendência à capacidade de polarização — corroborando o resultado dos estudos de solventes. Esta polarização é acompanhada da formação de um macrodipolo. Este macrodipolo indica que este sistema tem seu processo de agregação supramolecular dirigido por interações de dipolo.

Cabe uma análise mais refinada das energias de *gaps* HOMO-LUMO para que se possa inferir algo mais sobre as intensidades relativas das interações $\pi-\pi$. As diferenças de energias entre HOMO e LUMO é diretamente proporcional à deslocalização eletrônica (ou, dependendo do caso, aromaticidade) do composto.⁶¹ As diferenças de energia HOMO-LUMO

para o sistema **5** variam de 7,5 – 6,5 eV, enquanto que no sistema **3** estes valores variam de 6,4 – 4,8 eV.

Baseando a análise de deslocalização eletrônica somente neste parâmetro, o que se pode inferir estritamente é que **5** é mais aromático que **3**. A diferença que existe entre os gráficos de distâncias médias entre monômeros destes dois compostos indica que as interações intermoleculares são mais intensas em **3** que em **5**. Tal resultado é indicativo de que o sistema menos localizado tem interações mais intensas de elétrons π que o sistema mais localizado.

Este resultado, apesar de à primeira análise ser inesperado, não é inédito no estudo de *stacking- π* na literatura.⁶⁶ No entanto, não se pode afirmar que esta correlação implique em um padrão, uma vez que também se pode comparar os dados de HOMO e LUMO dos sistemas **2** e **4**. Nestes sistemas, o que ocorre são variações da mesma ordem de separação que aquela entre **3** e **5**, aproximadamente. No entanto, não houve a disparidade entre tendências de distâncias intermetálicas observada em **3** e **5**.

Ter-se falado dos *gaps* e não dos valores de HOMO e LUMO nos parágrafos anteriores se deve aos resultados dos cálculos: para os compostos **2** e **3** os valores dos níveis não diferem apreciavelmente, bem como para os sistemas **4** e **5**.

O sistema **1** apresentou somente suscetibilidade a solventes — tanto MCH quanto água — como interações dirigentes do processo de automontagem. Cabe notar que experimentalmente sistemas com ligantes OPE baseados em Zn(II) apresentam formação de colunas supramoleculares.⁶⁸ O trabalho apresentado nesta dissertação concluiu através dos cálculos feitos que este processo de formação se dá dirigido por efeitos solvofóbicos.

A tabela abaixo sumariza as interações que dirigem os processos de automontagem dos sistemas estudados de acordo com os resultados que foram obtidos no curso dos cálculos aqui apresentados.

Tabela 1 — Tabela das interações responsáveis pela agregação supramolecular dos sistemas estudados.

Sistemas estudados	Interações que dirigem o processo de agregação e seus fatores de influência			
	Metal	Ligante	Metal e Ligante	
	Metalofílica	Empilhamento $\pi-\pi$	Dipolo	Polarizabilidade
1				X
2	X	X	X	
3	X	X	X	
4	X	X		
5	X	X		

4.6 Validação do Método PM7

Como exposto na Fundamentação Teórica, o método PM7 foi desenvolvido para que se pudesse aumentar a qualidade da performance de previsão de geometrias e calores de formação de sistemas que não eram corretamente descritos pelos métodos semiempíricos anteriores.

Para que se pudesse testar o poder quantitativo de previsão do método PM7, foi realizada uma validação do hamiltoniano utilizado. Comparou-se os resultados obtidos das otimizações dos monômeros por PM7 e por DFT (nível de teoria B3LYP/6-31G*/LANL2DZ), realizado no programa Gaussian 09.⁶⁴ Os resultados são mostrados na tabela abaixo.

A comparação entre as variações obtidas para as distâncias médias entre unidades monoméricas para os sistemas estudados é mostrada a seguir.

Tabela 2 — Tabela comparativa entre resultados obtidos para os cinco sistemas através do método PM7 e B3LYP/6-31G*/LANL2DZ.

	Sistema 1		Sistema 2		Sistema 3		Sistema 4		Sistema 5	
Medidas / Å	PM7	DFT	PM7	DFT	PM7	DFT	PM7	DFT	PM7	DFT
M-N	2,029	2,144	1,957	2,234	2,069	2,146	1,969	2,134	2,094	2,178
M-Cl	2,155	2,239	2,282	2,314	2,307	2,286	--	--	--	--
M- α^*	--	--	--	--	--	--	1,973	2,263	2,037	2,195
Ângulos / Gaus										
N-M-N	105,6	102,5	179,9	176,7	179,8	182,3	--	--	--	--
Cl-M-Cl**	163,4	163,0	121,2	123,6	4,6	2,8	--	--	--	--
M- α -C*	--	--	--	--			137,6	141,6	3,6	4,7

*Indicado na Fig. J, apêndice.

** Indicado na Fig. I, apêndice.

Os resultados acima indicam que o método semiempírico utilizado não exibe discrepâncias maiores que 10% em relação ao método DFT utilizado para as médias de distâncias medidas. Não houve desvios entre os métodos que fossem superiores a 6% para as previsões de ângulos.

A obtenção de previsões próximas vinda dos dois métodos indica que, comparado com o nível de teoria B3LYP/6-31G*/LANL2DZ, o método PM7 prevê com acurácia aceitável as estruturas monoméricas com as quais se trabalhou neste projeto.

4 CONCLUSÕES

O sistema **1**, formado por unidades de OPE baseadas em Zn(II) apresentou como interações dirigentes de processo de automontagem interações solvofóbicas, em contraste com os sistemas **1** e **2**, também sistemas de OPE baseados em Pt(II) e Pd(II), respectivamente, que apresentaram como principais interações dirigentes de formação de colunas supramoleculares interações de empilhamento $\pi-\pi$ (também chamadas de interações aromáticas), interações metalofílicas, que são mais intensas em centros de Pd(II) que em centros de Pt(II).

Também os compostos tetrazólicos, baseados em Pt(II) e Pd(II), apresentam interações metalofílicas e aromáticas como interações dirigentes dos processos de formação de colunas supramoleculares. O ligante OPE tem o efeito de, combinado Pt(II) e Pd(II), também fazer surgir nos sistemas o ganho do momento de dipolo como interação responsável pelas formações de colunas supramoleculares.

Desta forma, o efeito do metal é delineado do sentido de que o Zn(II), além de modificar as estruturas monoméricas de uma forma que não ocorre em mais nenhuma sistema estudado — uma vez que apenas no entorno deste íon há ambiente tetraédrico, também é responsável por não permitir às interações aromáticas serem dirigentes do processo de automontagem e nem apresenta interações metalofílicas. Ambos Pt(II) e Pd(II) não apresentam atividade supressora de direção do processo de automontagem por empilhamento $\pi-\pi$ e apresentam interações metalofílicas.

A influência do ligante tetrazólico se faz com uma modulação de tendência de aproximação entre unidades monoméricas tanto quando o centro metálico é o Pt(II) ou o Pd(II). Assim, os efeitos dos ligantes podem ser delineados em dois sentidos: o de modulação de tendências de aproximação intermonoméricas e como supressores de ganho de momento de dipolo (no caso do ligantes tetrazólico).

Os solventes, tanto água quanto o MCH, apresentaram ação antagônica em relação à formação de colunas supramoleculares de **2–4**, sendo que somente em **1** a inserção de um solvente privilegiou energeticamente a forma dimérica em relação à forma monomérica do sistema. O efeito dos solventes estudados passa a ser tido como desfavorável em relação às energias de todos os compostos à exceção do OPE de Zn(II).

Em quatro dos cinco sistemas estudados, o mecanismo de nucleação-elongação foi o mais energeticamente favorecido da formação do dímero à do decâmero. A única exceção a esta regra foi no sistema **4**, no qual o mecanismo II só foi mais energeticamente favorecido até

a formação do hexâmero, sendo depois substituído como mecanismo mais favorável pela formação de colunas através de movimento concertado. O mecanismo III (formação de colunas maiores através de colunas menores) não foi o mais energeticamente favorecido em nenhum caso.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 DRAIN, C. M. Self-organization of self-assembled photonic materials into functional devices: photo-switched conductors. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 99, n. 8, p. 5178-5182, 2002.

- 2 BOTTARI, G.; OLEA, D.; GÓMEZ-NAVARRO, C.; ZAMORA, F.; GÓMEZ-HERRERO, J.; TORRES, T. Highly conductive supramolecular nanostructures of a covalently linked phthalocyanine-C60 fullerene conjugate. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 11, p. 2026-2031, 2008.

- 3 WELTE, L.; CALZOLARI, A.; DI FELICE, R.; ZAMORA, F.; GÓMEZ-HERRERO, J. Highly conductive self-assembled nanoribbons of coordination polymers. **Nature nanotechnology**, v. 5, n. 2, p. 110-115, 2010.

- 4 KORGEL, B. A.; FITZMAURICE, D. Self-assembly of silver nanocrystals into two-dimensional nanowire arrays. **Advanced Materials**, v. 10, n. 9, p. 661-665, 1998.

- 5 WANG, T.; LIU, L.; ZHU, Z.; PAKONSTANTINO, P.; HU, J.; HONGUYN, L.; MEIXIAN, L. Enhanced electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction from self-assembled monodispersed molybdenum sulfide nanoparticles on an Au electrode. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 2, p. 625-633, 2013.

- 6 URBAN, J. J.; TALAPIN, D. V.; SHEVCHENKO, E. V.; KAGAN, C. R.; MURRAY, C. B. Synergism in binary nanocrystal superlattices leads to enhanced p-type conductivity in self-assembled PbTe/Ag₂Te thin films. **Nature materials**, v. 6, n. 2, p. 115-121, 2007.

- 7 PETROFF, P. M.; LORKE, A.; IMAMOGLU, A. Epitaxially self-assembled quantum dots. **Physics Today**, v. 54, n. 5, p. 46-52, 2001.

- 8 PERCEC, V.; GLODDE, M.; BERA, K. T.; MIURA, Y.; SHIYANOVSKAYA, I.; SINGER, K. D.; BALAGURUSAMY, V. S. K.; HEINEY, P. A.; SCHNELL, I.; RAPP, A.; SPIESS H.-W.; HUDSON, S. D.; DUAN H. Self-organization of supramolecular helical dendrimers into

complex electronic materials. **Nature**, v. 419, n. 6905, p. 384-387, 2002.

9 COTTON, A. F. **Advanced inorganic chemistry**. Wiley, 1999.

10 ATKINS, P. **Shriver and Atkins' inorganic chemistry**. Oxford University Press, 2010.

11 JOHANNESSEN, R. B. An Introduction to Transition-Metal Chemistry. Ligand-Field Theory. **Journal of the American Chemical Society**, v. 83, n. 15, p. 3354-3354, 1961.

12 ZUMDAHL, S.; DECOSTE, D. J. **Chemical principles**. Cengage Learning, 2012.

13 VON ZELEWSKY, A. **Stereochemistry of coordination compounds**. John Wiley & Sons, 1996.

14 WILKINSON, G. **Comprehensive Coordination Chemistry Synthesis Reactions: Properties & Applications Coordination Compounds Ligands**. Reader's Digest Young Families, 1987.

15 MARUSAK, R. A.; DOAN, K.; CUMMINGS, S. D. **Integrated approach to coordination chemistry: an inorganic laboratory guide**. John Wiley & Sons, 2007.

16 KAUFFMAN, G. B. Introduction to coordination chemistry, by Geoffrey A. Lawrance. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 64, n. 21, p. 3841-3842, 2011.

17 AGARWALA, B. V.; MUNSHI, K. N. (Ed.). **Facets of coordination chemistry**. World Scientific, 1993.

18 ROBIN, M. B. The color and electronic configurations of Prussian blue. **Inorganic Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 337-342, 1962.

19 AHMED, I.; PARISH, R. V. Insoluble Ligands and their Applications: IV. Polysiloxane-bis (2-aminoethyl) amine Ligands and some Derivatives. **Journal of organometallic chemistry**, v. 452, n. 1, p. 23-28, 1993

- 20 CURTIS, N. F. 507. Some cyclic tetra-amines and their metal-ion complexes. Part I. Two isomeric hexamethyltetra-azacyclotetradecanes and their copper (II) and nickel (II) complexes. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 2644-2650, 1964.
- 21 KIMURA, E. Model studies for molecular recognition of carbonic anhydrase and carboxypeptidase. **Accounts of chemical research**, v. 34, n. 2, p. 171-179, 2001.
- 22 HAAS, H. Fungal siderophore metabolism with a focus on *Aspergillus fumigatus*. **Natural product reports**, v. 31, n. 10, p. 1266-1276, 2014.
- 23 PRASAD, K.; HALDAR, R.; MAJI, T. K. Rational design of a pyrene based luminescent porous supramolecular framework: excimer emission and energy transfer. **RSC Advances**, v. 5, n. 92, p. 74986-74993, 2015.
- 24 HOEBEN, F. J.M.; JONKHEIJM, P.; MEIJER, E. W.; SCHENNING, P. H. J. About supramolecular assemblies of π -conjugated systems. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 4, p. 1491-1546, 2005.
- 25 HISSLER, M.; LESCOP, C.; RÉAU, R. Coordination chemistry of phosphole ligands: From supramolecular assemblies to OLEDs. **Comptes Rendus Chimie**, v. 11, n. 6, p. 628-640, 2008.
- 26 CHEN, D. Z.; WANG, L. Y. Supramolecular Polymers for Organic Electronics and Optoelectronics. **The Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials**, 2013.
- 27 LEE, S. J.; HUPP, J. T.; NGUYEN, S.B. T. Growth of narrowly dispersed porphyrin nanowires and their hierarchical assembly into macroscopic columns. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 30, p. 9632-9633, 2008.
- 28 DE Greef, T. F.A.; SMULDERS, M. M. J.; WOLFFS, M.; SCHENNING, A. P. H.; SIJBESMA, R. P.; MEIJER, E. W. Supramolecular polymerization. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 11, p. 5687-5754, 2009.

- 29 BESENIUS, P.; VAN DEN HOUT, K. P.; ALBERS, H. M.; DE GREEF, T. F.; OLIJVE L.L.; HERMANS, T. M.; DE WAAL, B. F.; BOMANS, P. H.; SOMMERDIJK, N. A.; PORTALE, G.; PALMANS, A. R.; VAN GENDEREN, M. H.; VEKEMANS, J. A.; MEIJER, E. W. Controlled Supramolecular Oligomerization of C₃-Symmetrical Molecules in Water: The Impact of Hydrophobic Shielding. **Chemistry-A European Journal**, v. 17, n. 18, p. 5193-5203, 2011.
- 30 REGER, D. L.; SEMENIUC, R. F.; SILAGHI-DUMITRESCU, I.; SMITH, M. D. Influences of changes in multitopic tris (pyrazolyl) methane ligand topology on silver (I) supramolecular structures. **Inorganic chemistry**, v. 42, n. 12, p. 3751-3764, 2003.
- 31 WU, Z.; MA, J. S.; YANG, G. Ratiometric Zn²⁺ sensor and strategy for Hg²⁺ selective recognition by central metal ion replacement. **Inorganic chemistry**, v. 45, n. 8, p. 3140-3142, 2006.
- 32 ENTANI, S.; KAJI, T.; IKEDA, S.; MORI, T.; KIKUZAWA, Y.; TAKEUCHI, H.; KOICHIRO, S. Fluorine Substitution of Hexa-peri-hexabenzocoronene: Change in Growth Mode and Electronic Structure. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 15, p. 6202-6207, 2009.
- 33 FRITZSCHE, M.; JESTER, S.-S.; HÖGER, S.; KLAUS, C.; DINGENOUTS, N.; LINDERS, P.; DRESCHLER, M.; ROSENFELDT, S. Self-Organization of Coil– Ring– Coil Structures into Tubular Supramolecular Polymer Brushes: Synthesis, Morphology, and Growth. **Macromolecules**, v. 43, n. 20, p. 8379-8388, 2010.
- 34 TESSA TEN CATE, A.; SIJBESMA, R. P. Coils, rods and rings in hydrogen-bonded supramolecular polymers. **Macromolecular rapid communications**, v. 23, n. 18, p. 1094-1112, 2002.
- 35 MAYORAL, M. J.; REST, C.; STEPANENKO, V.; SCHELLHEIMER, J.; ALBUQUERQUE, R. Q.; FERNÁNDEZ, G. Cooperative Supramolecular Polymerization Driven by Metallophilic Pd··· Pd Interactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 6, p. 2148-2151, 2013

- 36 LI, T.; MORRIS, K. R.; PARK, K. Influence of solvent and crystalline supramolecular structure on the formation of etching patterns on acetaminophen single crystals: A study with atomic force microscopy and computer simulation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 9, p. 2019-2032, 2000.
- 37 BESENIUS, P.; PORTALE, G.; BOMANS, P. H. H.; JANSSENN, H. M.; PALMANS, A. R. A.; MEIJER, E. W. Controlling the growth and shape of chiral supramolecular polymers in water. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 107, n. 42, p. 17888-17893, 2010.
- 38 HIRST, A. R.; ROY, S.; ARORA, M.; DAS, A. K.; HODSON, N.; MURRAY, P.; MARSHALL, S.; JAVID, N.; SEFCIK, J.; BOEKOVEN, J.; VAN ESCH, J. H.; SANTABARBARA, S.; HUNT, N. T.; ULIJIN, R. V. Biocatalytic induction of supramolecular order. **Nature chemistry**, v. 2, n. 12, p. 1089-1094, 2010.
- 39 ROSEN, B. M.; PETERCA, M.; MORIMITSU, K.; DULCEY, A.; LEOWANAWAT, P.; RESMERITA A.-M.; IMAM, M. R.; PERCEC, V. Programming the supramolecular helical polymerization of dendritic dipeptides via the stereochemical information of the dipeptide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 13, p. 5135-5151, 2011.
- 40 RUFFIEUX, P.; GRÖNING, O.; BIELMAN, M.; MÜLLEN, K.; SCHLAPBACH, L.; GRÖNING, P. Supramolecular columns of hexabenzocoronenes on copper and gold (111) surfaces. **Physical Review B**, v. 66, n. 7, p. 073409, 2002.
- 41 CIFERRI, A. Supramolecular polymerizations. **Macromolecular rapid communications**, v. 23, n. 9, p. 511-529, 2002.
- 42 ALBUQUERQUE, R. Q.; TIMME, A.; KRESS, R.; SENKER, J.; SCHMIDT, H. W. Theoretical investigation of macrodipoles in supramolecular columnar stackings. **Chemistry-A European Journal**, v. 19, n. 5, p. 1647-1657, 2013.

- 43 DESHPANDE, A., SHAM, C.-H.; ALABOSON, J. M. P.; MULLIN, M. J.; SCHATZ, G. C.; HERSAM, M. C. Self-Assembly and Photopolymerization of Sub-2 nm One-Dimensional Organic Nanostructures on Graphene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 40, p. 16759-16764, 2012.
- 44 LI, Q.-J.; ZHAO, G.-Z.; CHEN, L.-J.; TAN, H.; WANG, C.-H.; DE-XIAN, W.; LEHMAN, D. A.; MUDDIMAN, D. C.; YANG, H.-B. Coordination-driven self-assembly of charged and neutral dendritic tetrakis (ferrocenyl) rhomboids. **Organometallics**, v. 31, n. 20, p. 7241-7247, 2012.
- 45 WU, N.-W.; ZHANG, J.; CIREN, D.; HAN, Q.; CHEN, L.-J.; XU, L.; YANG, H.-B. Construction of Supramolecular Pyrene-Modified Metallacycles via Coordination-Driven Self-Assembly and Their Spectroscopic Behavior. **Organometallics**, v. 32, n. 9, p. 2536-2545, 2013.
- 46 STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. **Journal of molecular modeling**, v. 19, n. 1, p. 1-32, 2013.
- 47 LI, A.; MUDDANA, H. S.; GILSON, M. K. Quantum mechanical calculation of noncovalent interactions: A large-scale evaluation of PMx, DFT, and SAPT approaches. **Journal of chemical theory and computation**, v. 10, n. 4, p. 1563-1575, 2014.
- 48 HANWELL, Marcus D. et al. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **J. Cheminformatics**, v. 4, n. 1, p. 17, 2012.
- 49 RAPPÉ, Anthony K. et al. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 25, p. 10024-10035, 1992.
- 50 STEWART, James JP. Mopac2012. **Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO**, 2012.

51 ALLOUCHE, Abdul-Rahman. Gabedit—a graphical user interface for computational chemistry softwares. **Journal of computational chemistry**, v. 32, n. 1, p. 174-182, 2011.

52 KLAMT, Andreas; SCHÜÜRMAN, GCOSMO. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 5, p. 799-805, 1993.

53 (a) ZHAO, Dahui; MOORE, Jeffrey S. Nucleation–elongation: a mechanism for cooperative supramolecular polymerization. **Organic & biomolecular chemistry**, v. 1, n. 20, p. 3471-3491, 2003. (b) KOREVAAR, Peter A. et al. Pathway complexity in supramolecular polymerization. **Nature**, v. 481, n. 7382, p. 492-496, 2012. (c) KAISER, Theo E.; STEPANENKO, Vladimir; WÜRTHNER, Frank. Fluorescent J-Aggregates of Core-Substituted Perylene Bisimides: Studies on Structure–Property Relationship, Nucleation–Elongation Mechanism, and Sergeants-and-Soldiers Principle. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 19, p. 6719-6732, 2009. (d) ZHAO, Dahui; MOORE, Jeffrey S. Nucleation-elongation polymerization under imbalanced stoichiometry. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 52, p. 16294-16299, 2003.

54 MCQUARRIE, D. A. **Quantum chemistry**. University Science Books, 2008.

55 SCHAEFER III, H. F. **Quantum chemistry: the development of ab initio methods in molecular electronic structure theory**. Courier Corporation, 2012.

56 MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. Editora Livraria da Física, 2007.

57 STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. **Journal of Computational Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 209-220, 1989.

58 STEWART, J. J. P. Semiempirical molecular orbital methods. **Reviews in computational chemistry**, v. 1, p. 45-81, 1990.

- 59 STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: modification of NDDO approximations and application to 70 elements. **Journal of Molecular modeling**, v. 13, n. 12, p. 1173-1213, 2007.
- 60 BRYANTSEV, V. S.; DIALLO, M. S.; VAN DUIN, A. C. T.; GODDART III, W. A. Hydration of copper (II): new insights from density functional theory and the COSMO solvation model. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 38, p. 9104-9112, 2008.
- 61 CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. **Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms**. Springer Science & Business Media, 2007.
- 62 ATKINS, P.; DE PAULA, J.; FRIEDMAN, R. **Quanta, matter, and change: a molecular approach to physical chemistry**. Oxford University Press, 2009.
- 63 KULKARNI, C.; BEJAGAM, K. K.; SATYAPRASAD, P. S.; NARAYAN, K. S.; BALASUBRAMANIAN, S.; GEORGE, S. J. Dipole-Moment-Driven Cooperative Supramolecular Polymerization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 11, p. 3924-3932, 2015.
- 64 STRASSET, C. A.; CHIEN, C.-H.; LOPEZ, M. D. G.; KORKOULOS, D.; HERTEL, MEERHOLZ, K.; DE COLA, L. Switching On Luminescence by the Self-Assembly of a Platinum (II) Complex into Gelating Nanofibers and Electroluminescent Films. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 4, p. 946-950, 2011.
- 65 FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, J. A., JR.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.;

KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, Ö.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOŚŁOWSKI, J.; FOX, D. J. Gaussian 09, Rev. D. 01. Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.

66 REST, C.; MAYORAL, M. J.; FUCKE, K.; SCHELLHEIMER, J.; STEPANENKO, V.; FERNÁNDEZ, G. Self-Assembly and (Hydro) gelation Triggered by Cooperative π - π and Unconventional C $\cdots$ H $\cdots$ X Hydrogen Bonding Interactions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 3, p. 700-705, 2014.

67 BLOOM, J. W. G.; WHEELER, S. E. Taking the aromaticity out of aromatic interactions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 34, p. 7847-7849, 2011.

68 FERNÁNDEZ, G. *et al.*; **A ser publicado.**

7 APÊNDICE

Tabela A — Momentos de dipolo por unidade (em debyes) para os cinco sistemas no vácuo a 298 K.

Número de unidades monoméricas	Sistema 1	Sistema 2	Sistema 3	Sistema 4	Sistema 5
1	14,46	0,177	0,1025	3,751	6,284
2	2,772	0,1745	1,2489	1,9285	3,4225
3	1,938	0,19967	0,8616	0,443	1,07933
4	1,677	0,2038	1,019	0,4565	0,8305
5	1,2284	0,51408	1,152	0,4523	0,7908
6	1,37167	1,107	1,176	0,3456	0,7467
7	0,93171	1,2571	1,198	0,13357	0,6708
8	1,05825	1,4237	1,199	0,1243	0,8318
9	1,40311	1,73811	1,186	0,1056	0,82122
10	1,3878	1,8331	1,192	0,0987	0,2819

Tabela B — Distâncias médias entre monômeros (em Å) para os cinco sistemas no vácuo a 298 K.

Número de unidades monoméricas	Sistema 1	Sistema 2	Sistema 3	Sistema 4	Sistema 5
2	4,832	4,106	4,098	3,599	3,639
3	4,936	3,9815	3,6455	3,521	3,892
4	5,103	3,9736	3,56933	3,4563	3,728
5	5,156	3,90625	3,5735	3,44325	3,906
6	5,2016	3,8024	3,54709	3,434	3,88
7	5,2046	3,786	3,53475	3,43883	3,947
8	5,212	3,77086	3,53475	3,435428	3,821
9	5,213	3,76175	3,5376	3,41925	3,845
10	5,212	3,73625	3,5329	3,41922	3,848

Tabela C — Grandezas termodinâmicas de formação a 298 K em kJ/mol (kJ/K.mol para as entropias de formação) para os mecanismos I e II do sistema **1**.

Número de unidades monoméricas	$\Delta_f S, \text{ I}$	$\Delta_f H, \text{ I}$	$\Delta_f G, \text{ I}$	$\Delta_f S, \text{ II}$	$\Delta_f H, \text{ II}$	$\Delta_f G, \text{ II}$
2	-1,4631	-360,366	75,638	-1,4631	-360,366	75,638
3	-2,8401	-629,136	217,213	-1,37699	-268,77	141,574
4	-4,23038	-867,813	392,841	-1,39029	-238,677	175,628
5	-5,55113	-1098,87	555,364	-1,32075	-231,061	162,523
6	-6,9112	-1319,48	740,059	-1,36007	-220,606	184,694
7	-8,14563	-1547,25	880,150	-1,23443	-227,769	170,090
8	-9,45362	-1759,35	1057,825	-1,30798	-212,104	177,674
9	-10,7035	-1965,1	1224,542	-1,24988	-205,749	166,716
10	-11,9828	-2171,58	1399,294	-1,27928	-206,475	174,752

Tabela D — Grandezas termodinâmicas de formação a 298 K em kJ/mol (kJ/K.mol para as entropias de formação) para os mecanismos I e II do sistema **2**.

Número de unidades monoméricas	$\Delta_f S, \text{ I}$	$\Delta_f H, \text{ I}$	$\Delta_f G, \text{ I}$	$\Delta_f S, \text{ II}$	$\Delta_f H, \text{ II}$	$\Delta_f G, \text{ II}$
2	-1,39722	-558,16	-141,788	-1,39722	-558,16	-141,788
3	-2,73098	-1042,25	-228,415	-1,33376	-484,087	-86,626
4	-4,05462	-1510,09	-301,815	-1,29364	-464,087	-78,582
5	-5,29158	-1960,09	-383,203	-1,26695	-450,001	-72,450
6	-6,65777	-2403,1	-419,088	-1,2662	-443,01	-65,682
7	-7,92383	-2847,09	-485,793	-1,26606	-443,99	-66,703
8	-9,193	-3288,63	-549,115	-1,26918	-441,537	-63,321
9	-10,4697	-3728,39	-608,414	-1,27671	-439,76	-59,300
10	-11,7499	-4168,07	-666,611	-1,28013	-439,676	-58,197

Tabela E — Grandezas termodinâmicas de formação a 298 K em kJ/mol (kJ/K.mol para as entropias de formação) para os mecanismos I e II do sistema 3.

Número de unidades monoméricas	$\Delta_f S, I$	$\Delta_f H, I$	$\Delta_f G, I$	$\Delta_f S, II$	$\Delta_f H, II$	$\Delta_f G, II$
2	-1,52251	-539,005	-85,297	-1,52251	-539,005	-85,2975
3	-2,9154	-981,521	-112,732	-1,39289	-542,517	-127,434
4	-4,31675	-1433,97	-147,579	-1,40135	-579,918	-162,317
5	-5,68235	-1880,65	-187,305	-1,3656	-598,103	-191,154
6	-6,94255	-2300,06	-231,181	-1,2602	-634,868	-259,329
7	-8,31667	-2748,55	-270,184	-1,37412	-733,743	-324,254
8	-9,36972	-3157,23	-365,055	-1,05304	-790,99	-377,182
9	-11,8868	-3908,27	-366,000	-1,51709	-841,332	-389,239
10	-13,2076	-4364,74	-428,889	-1,32076	-874,564	-480,979

Tabela F — Grandezas termodinâmicas de formação a 298 K em kJ/mol (kJ/K.mol para as entropias de formação) para os mecanismos I e II do sistema 4.

Número de unidades monoméricas	$\Delta_f S, I$	$\Delta_f H, I$	$\Delta_f G, I$	$\Delta_f S, II$	$\Delta_f H, II$	$\Delta_f G, II$
2	-0,16993	-235,419	-184,781	-0,16993	-235,419	-184,781
3	-0,63345	-460,214	-271,446	-0,2936	-224,795	-137,304
4	-1,38209	-688,232	-276,370	-0,43191	-228,018	-99,307
5	-2,30718	-902,83	-215,289	-0,4644	-214,598	-76,206
6	-3,55715	-1123,02	-62,993	-0,67317	-220,193	-19,589
7	-5,05212	-1342,82	162,710	-0,78355	-219,799	13,697
8	-6,78323	-1562,51	458,889	-0,88908	-219,691	45,256
9	-8,79674	-1782,000	839,424	-1,04448	-219,491	91,763
10	-10,9476	-2001,39	1260,98	-1,05124	-219,391	93,879

Tabela G — Grandezas termodinâmicas de formação a 298 K em kJ/mol (kJ/K.mol para as entropias de formação) para os mecanismos I e II do sistema 5.

Número de unidades monoméricas	$\Delta_f S$, I	$\Delta_f H$, I	$\Delta_f G$, I	$\Delta_f S$, II	$\Delta_f H$, II	$\Delta_f G$, II
2	-0,69023	-1047,276	-841,587	-0,69023	-1047,276	-841,587
3	-1,27883	-2026,887	-1645,797	-0,5886	-979,611	-804,209
4	-1,89837	-3002,431	-2436,718	-0,61954	-975,543	-790,921
5	-2,46361	-3968,813	-3234,659	-0,56524	-966,382	-797,940
6	-3,06594	-4930,46	-4016,810	-0,60233	-961,646	-782,151
7	-3,64923	-5896,159	-4808,688	-0,58329	-965,698	-791,877
8	-4,22919	-6870,801	-5610,503	-0,57996	-974,642	-801,814
9	-4,79558	-7824,656	-6395,572	-0,56639	-953,854	-785,069
10	-5,30536	-8758,527	-7177,53	-0,50977	-933,87	-781,958

Figura H — Gráficos do mecanismo III: soma-se a n , número de unidades monoméricas, o número adequado para que se obtenha o tamanho da semente indicada na barra.

Figura I — Átomos utilizados para as medições dos ângulos de torção dos sistemas **2** e **3**, indicando cada átomo pelos números de 1 a 4.

Figura J — Átomos utilizados para as medições dos ângulos de torção para a Tabela 1, em Resultados e Discussão.

Tabela O — Grandezas termodinâmicas de formação a 298 K em kJ/mol (kJ/K.mol para as entropias de formação) para os mecanismos III do sistema **5**.

[illegible]

Figura P — Artigo publicado durante o mestrado: CSÓK, Z.; SZUROCZKI, P.; KOLLÁR, L.; NGO, H. M.; LEDOUX-RAK, I.; CATURELLO, N. A. M. S.; ALBUQUERQUE, R. Q. Intramolecular Cooperative Effects in Multichromophoric Cavitands Exhibiting Nonlinear Optical Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015.

Intramolecular Cooperative Effects in Multichromophoric Cavitands Exhibiting Nonlinear Optical Properties

Zsolt Csók*,[†] Péter Szuroczi,[‡] László Kollár,^{‡,§} Hoang Minh Ngo,^{||} Isabelle Ledoux-Rak,^{||,¶} Naidel A. M. S. Caturello,[†] and Rodrigo Q. Albuquerque[†]

[†]São Carlos Institute of Chemistry, University of São Paulo, Avenida Trab. São-carlense 400, 13560-970 São Carlos (SP), Brazil

[‡]Department of Inorganic Chemistry and MTA-PTE Research Group for Selective Chemical Syntheses, University of Pécs, Ifjúság 6, H-7624 Pécs, Hungary

[§]János Szentágothai Research Center, Ifjúság 20, H-7624 Pécs, Hungary

^{||}Quantum and Molecular Photonics Laboratory (LPQM-ENS), École Normale Supérieure de Cachan, 61 Avenue du Président Wilson, F-94230 Cachan, France

Supporting Information

ABSTRACT: We report on the design, synthesis, and characterization of a new class of multichromophoric cavitands based on resorcin[4]arenes. The novel compounds have exhibited high values of second-order nonlinear optical (NLO) properties, as evidenced by electric-field-induced second harmonic generation (EFISHG) measurements. Theoretical calculations indicate the presence of edge-to-face T-shaped interactions between the aromatic building blocks within these multichromophoric systems, which is further supported by the detection of hypsochromic shifts in UV-vis and upfield aromatic chemical shifts in ¹H NMR. We proved for the first time that the gain in the quadratic hyperpolarizabilities of multichromophoric NLO macrocycles, originating from the near parallel orientations of the subchromophores, can be partially suppressed if the distance between the dipolar subunits falls into a specific range, where intramolecular cooperative and/or collective effects are operative. Our finding will contribute to the better understanding of the phenomenon of cooperativity in new molecular materials with promising NLO properties.

Tabela Q – Energias de Gibbs (em kJ/mol) de formação do tetrâmero ao hexâmero nos mecanismos I, II e III para o sistema **1**.

n	4	5	6	
Inicial	2+2	3+2	4+2	3+3
$\Delta_f G$, mec. III	241,565	262,513	271,580	305,633
$\Delta_f G$, mec. II	175,628	162,523	184,694	
$\Delta_f G$, mec. I	392,841	555,364	740,059	

Tabela R – Energias de Gibbs (em kJ/mol) de formação do tetrâmero ao hexâmero nos mecanismos I, II e III para o sistema **2**.

n	4	5	6	
Inicial	2+2	3+2	4+2	3+3
$\Delta_f G$, mec. III	-18,239	-13,000	24,515	37,742
$\Delta_f G$, mec. II	-78,582	-72,450	-65,682	
$\Delta_f G$, mec. I	-301,815	-383,203	-419,088	

Tabela S – Energias de Gibbs (em kJ/mol) de formação do tetrâmero ao hexâmero nos mecanismos I, II e III para o sistema **3**.

n	4	5	6	
Inicial	2+2	3+2	4+2	3+3
$\Delta_f G$, mec. III	23,015	10,724	1,695	-5,717
$\Delta_f G$, mec. II	-162,317	-191,154	-259,329	
$\Delta_f G$, mec. I	-147,579	-187,305	-231,181	

Tabela T – Energias de Gibbs (em kJ/mol) de formação do tetrâmero ao hexâmero nos mecanismos I, II e III para o sistema **4**.

n	4	5	6	
Inicial	2+2	3+2	4+2	3+3
$\Delta_f G$, mec. III	93,192	240,938	398,158	479,899
$\Delta_f G$, mec. II	-99,307	-76,206	-19,589	
$\Delta_f G$, mec. I	-276,370	-215,289	-62,993	

Tabela V – Energias de Gibbs (em kJ/mol) de formação do tetrâmero ao hexâmero nos mecanismos I, II e III para o sistema **5**.

n	4	5	6	
Inicial	2+2	3+2	4+2	3+3
$\Delta_f G$, mec. III	-753,544	-747,275	-738,505	-725,216
$\Delta_f G$, mec. II	-790,921	-797,940	-782,151	
$\Delta_f G$, mec. I	-2436,718	-3234,659	-4016,810	