



**Universidade de São Paulo**

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

“Estudo computacional dos [2,2]ciclofanos”.

Rafael Martinez Madeira

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

RIBEIRÃO PRETO -SP

2023



**Universidade de São Paulo**

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

“Estudo computacional dos [2,2]ciclofanos”.

**Rafael Martinez Madeira**

*Tese de Doutorado*

**Prof. Dr. Sérgio Emanuel Galembeck**

*Orientador*

RIBEIRÃO PRETO -SP

2023

## FICHA CATALOGRÁFICA

Madeira, Rafael Martinez

Estudo Computacional dos [2,2]Ciclofanos – SP,  
Ribeirão Preto, 2022  
70 p. : il. ; 30cm

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

1. Cyclophanes. 2. through bond interaction. 3. through  
space interaction. 4. Non-covalent Interaction 5. Interacting  
Quantum Atoms (IQA).

## *Agradecimentos*

*Ao professor Dr. Sérgio Emanuel Galembeck, por sua orientação nesse trabalho, pelos ensinamentos e sua paciência que contribuíram para o meu crescimento como pesquisador.*

*Ao professor Dr. Ricardo Vessechi pela amizade e as longas horas de café conversando e por todo seu conhecimento que contribuiu para minha formação*

*Aos meus pais Gilmar e Lúcia pro todo suporte, amor e carinho.*

*À minha avó Eulalia por todo amor e carinho.*

*Aos meus irmãos e primos: Gustavo, Ulisses, Giovani e Leonardo pela amizade e boas conversas.*

*Aos meus padrinhos: Mauricio e Glaucia por sempre estarem do meu lado.*

*Aos meus amigos do DQ: Carolina Victal, Bruno, Douglas, Gilberto, Luan, Jéssica, Leticia, Jonas, Eduardo, Fábio, Priscilla e Vânia pelas conversas e bons momentos.*

*Ao Danilo Martins por toda amizade ao longo dos últimos 10 anos e todo seu conhecimento.*

*Ao Ali pelo suporte com os computadores e amizade.*

*Aos meus amigos: Murilo Masalskas, Anésio, Guilherme Jurgac, Rafaela, Crocetti, Gustavo Aranha, Karen, João Paulo, Fabi, Artur e Anah por toda paciência, amizade e boas conversas.*

*À Rafaela Hirosi por todo apoio e compreensão do mundo.*

*À Nágela por toda amizade.*

*Aos meus amigos: Giovani Fracaro, Marcelo Goes, Vitor Santos, Emerson por toda amizade e noites de jogatina.*

*À CAPES pela bolsa concedida*

*Aos professores Dr. Antônio Sampaio, Luis Gustavo e ao demais professores do Departamento de Química pelos ensinamentos e aulas sempre cheias de conhecimento.*

*A todas as pessoas que de forma direta ou indiretamente contribuíram para a execução desse projeto.*

Dedico este trabalho a todas as pessoas que sempre estiveram do meu lado durante o processo de doutoramento. Em especial aos meus avós Josué e Amelia Madeira que não puderam ver o fim dele.

*To know, is to know that you know nothing. That is the meaning of true knowledge.*

*Socrates.*

*Everybody is ignorant, only on different subjects.*

*Will Rogers*

## Abstract

Madeira, R. M. Estudo computacional dos [2,2]ciclofanos. 2022. Tese (Doutorado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2022.

The interpretation of electronic distribution distortions in [2,2]cyclophanes is controversial. Some studies indicate that there is an accumulation of electron density ( $\rho$ ) outside their cavity. The nature of interaction across space (ts) is still under debate. The relative importance of ts and through-bond (tb) is an open question. In an attempt to clarify these points, we investigated five compounds and their corresponding toluene dimers by molecular orbital analysis, electron density difference analysis, some topological analysis of  $\rho$  (quantum theory of atoms in molecules (QTAIM), electron localization function (ELF) and non-covalent interactions (NCI)),  $\rho$  is concentrated within the interring region. All analyzes indicated that ts is predominant. The ts is composed of attractive dispersion and Pauli repulsion, with a small covalent contribution. With the exception of 1 and 6, all compounds have binding paths between the rings. The study of these radical species in the form of anions and cations was also investigated and showed, in both species, that interaction through space is predominant. The study of the aromaticity of these compounds for the radicals was carried out and the results classified them as non-aromatic.

Keyword: [2,2]cyclophanes, through bond interaction, through space interaction, non-covalent interaction, interacting quantum atoms (IQA)



## Resumo

Madeira, R. M. Estudo computacional dos [2,2]ciclofanos. 2022. Tese (Doutorado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2022.

A interpretação das distorções da distribuição eletrônica em [2,2]ciclofanos é controversa. Alguns estudos indicam que há um acúmulo de densidade eletrônica ( $\rho$ ) fora da cavidade dos mesmos. A natureza da interação através do espaço ( $t_s$ ) ainda está em debate. A importância relativa de  $t_s$  e através da ligação química ( $t_b$ ) é uma questão em aberto. Na tentativa de esclarecer esses pontos, investigamos cinco compostos e seus dímeros de tolueno correspondentes por análise de orbitais moleculares, análise de diferença de densidade eletrônica, alguma análise topológica de  $\rho$  (teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM), função de localização de elétrons (ELF) e interações não covalentes (NCI)).  $\rho$  está concentrado dentro da região inter-anéis. Todas as análises indicaram que  $t_s$  é predominante. O  $t_s$  é composto por dispersão atrativa e repulsão de Pauli, com pequena contribuição covalente. Com exceção de 1 e 6, todos os compostos apresentam caminhos de ligação entre os anéis. Também foram averiguado o estudo dessas espécies radicais na forma de ânions e cátions e mostraram, em ambos as espécies que a interação pelo espaço é predominante. O estudo da aromaticidade desses compostos para os radicais foi realizado e os resultados os classificaram como não aromático.

Palavras Chave: Ciclofano, Interações não covalentes, Interação de átomos quânticos (IQA), interação por ligação, interação pelo espaço.

## Sumário

1. Introdução.....	1
1.1 Objetivo.....	6
1.2 Apresentação da tese .....	6
2 Métodos computacionais.....	8
3 Resultado e discussão.....	12
3.1 Estudo das interações pelo espaço e pela ligação química dos [2.2] ciclofanos.....	12
3.2 Estudo da aromaticidade dos [2.2] Ciclofanos e seus dímeros.....	37
3.3 Estudo de cátions e ânions radicais derivados dos [2.2] ciclofano.....	46
4 Conclusão.....	58
5 Referências.....	59

## Índice de figuras

Figura 1.1-1: Ciclofanos estudados.....	6
Figura 3.1-1: Dímeros modelos dos ciclofanos estudados.....	19
Figura 3.1-2: Ciclofanos estudados e suas estruturas de ressonância .....	20
Figura 3.3.1-3: ELF para o ciclofano 1 .....	28
Figura 3.3.1-4: Análise de DORI para o ciclofano 1 .....	28
Figura 3.1-5: Gráficos moleculares para os ciclofanos 1 - 5 .....	34
Figura 3.2-1: A direita o composto 4 com suas cargas pontuais para realização do NICSscanzz e a esquerda o composto 1 com suas cargas pontuais para o cálculo do NICSZZ(0) e NICSZZ(1).....	39
Figura 3.2-2: Gráfico da varredura do NICSZZ para o anel 1 do composto 3. .	43
Figura 3.3-1: Mapa de densidade de spin para o ânion do ciclofano 1. Em azul temos as maiores densidades de spin. ....	47
Figura 3.3-2: Gráficos moleculares resultante do QTAIM das espécies catiônicas .....	54
Figura 3.3-3: Figura 3.11: Gráficos moleculares resultante do QTAIM das espécies aniônicas .....	55
Figura 3.3-4: Gráfico da varredura do NICSZZ para o anel 1 do composto aniônico 2.....	57

## Índice de Tabelas

Tabela 1: Parâmetros geométricos para o composto 1 .....	13
Tabela 2: Parâmetros geométricos para o composto 2: .....	14
Tabela 3: Parâmetros geométricos para o composto 3 .....	15
Tabela 4: Parâmetros geométricos para o composto 4 .....	16
Tabela 5: Parâmetros geométricos para o composto 5 .....	18
Tabela 6: Energia de segunda ordem dos NBOs do p-[2,2]-ciclofanos .....	21
Tabela 7: Energia de segunda ordem dos NBOs do dímero do p-[2,2]- ciclofanos .....	23
Tabela 8: Polarização dos NBOs do [2,2]-ciclofano dada pelo NBBP para os compostos 1 e 1' .....	24
Tabela 9: Polarização dos NBOs do dímero 1 e 1' do [2,2]-ciclofano dada pelo NBBP. ....	26
Tabela 10: População e desvio padrão das bacias dissinápticas para o dímero [2,2]-ciclofano (1).....	29
Tabela 11: Energias relativas do SAPT0 para o dímero do [2,2]-ciclofano (1)	31
Tabela 12: Índice de deslocalização $\delta(A,B)/a.u$ e componentes de energia derivados do IQA ( $E_{int}^{AB}$ , $E_{cl}^{AB}$ e $E_{xc}^{AB}$ ) para os ciclofanos de 1 a 5 .....	32
Tabela 13: Índice de deslocalização $\delta(A,B)/a.u$ e componentes de energia derivados do IQA ( $E_{int}^{AB}$ , $E_{cl}^{AB}$ e $E_{xc}^{AB}$ ) para os dímeros de 1' a 5' .....	33
Tabela 14: Parâmetros dos BCP entre os anéis para os compostos 2 a 5 .....	36
Tabela 15: NICS (ppm) dos sistemas aromáticos estudados.....	39

Tabela 16: Componentes do tensor NICS <sub>zz</sub> (ppm) para os ciclofanos estudados.....	41
Tabela 17: Componentes do tensor NICS <sub>scanzz</sub> (ppm) para os ciclofanos estudados.....	41
Tabela 18: Componentes do tensor NICS <sub>scanzz</sub> (ppm) para os dímeros dos ciclofanos estudados .....	43
Tabela 19: Componentes, em Hz, da constante de acoplamento J e constante de acoplamento J em Hz para os ciclofanos de 1 a 5 estudados.....	45
Tabela 20: Energia de ionização e afinidade eletrônica para os cátions e ânions para os radicais dos ciclofanos de 1 a 5 .....	48
Tabela 21: Parâmetros geométricos para o composto neutro, ânion e o cátion do [2.2]paraciclofano utilizando o nível de teoria PW6B95-D3BJ/def2-TZVP. .	49
Tabela 22: Parâmetros geométricos para o ânion e o cátion do [2.2]syn-metaciclofano utilizando o nível de teoria PW6B95-D3BJ/def2-TZVP. ....	49
Tabela 23: Parâmetros geométricos para o ânion e o cátion do [2.2]ant-metaciclofano utilizando o nível de teoria PW6B95-D3BJ/def2-TZVP. ....	50
Tabela 24: Parâmetros geométricos para o ânion e o cátion do [2.2]metaparaciclofano utilizando o nível de teoria PW6B95-D3BJ/def2-TZVP. ....	51
Tabela 25: Parâmetros geométricos para o ânion e o cátion do [2.2]ortociclofano utilizando o nível de teoria PW6B95-D3BJ/def2-TZVP. ....	52
Tabela 26: Parâmetros dos BCP entre os anéis para os compostos iônicos de 2 a 5 .....	56
Tabela 27: Componentes do tensor NICS <sub>scanzz</sub> (ppm) para as espécies iônicas radicais.....	57

## 1. Introdução

Os ciclofanos foram estudados pela primeira vez em 1949. Originalmente, ciclofanos eram definidos como compostos químicos sintéticos formados por anéis aromáticos, os andares, ligados por pontes, ou cadeias alifáticas.<sup>1</sup> Recentemente esta definição foi ampliada para se abranger sistemas cíclicos compostos por anéis que apresentem o máximo número de duplas ligações conjugadas não cumulativas<sup>1,2</sup>.

As propriedades do ciclofanos são definidas por sua geometria e suas propriedades eletrônicas, além do padrão de substituição dos anéis aromáticos<sup>1,2</sup>. Com a química de ciclofanos se popularizando, algumas regras foram definidas, como, por exemplo, o sufixo “fano”, que diz que o composto em questão possui pelo menos um anel aromático e pelo menos uma ponte<sup>1,2</sup>. Espécies com mais de dois anéis e mais pontes também são alvo de estudos e, recebem o nome de superfanos<sup>2</sup>, sugerido por Gleiter e Hopf, essas estruturas possuem pelo menos dois anéis aromáticos e seis pontes de etano conectando os anéis.

Outras importantes características dos ciclofanos são suas interações pelas ligações (*through-bond*) e as pelo espaço (*through-space*). A primeira acontece nas pontes carbono-carbono dos ciclofanos enquanto a segunda acontece pelo espaço através dos orbitais utilizadas dos anéis aromáticos. O efeito e a força dessas interações já foram estudados<sup>3-5</sup> e a interação pelo espaço se destacou como mais forte. Essas interações trans anulares tem um papel importante no estudo dos ciclofanos e são para explicar fenômenos de

estabilidade, como, por exemplo, a estabilidade de compostos iônicos. Contudo, estudos mostram que em alguns casos a interação pela ligação química apresenta mais efeitos estabilizadores em ciclofanos.<sup>5</sup>

Dessa forma, a química dos ciclofanos, ou superfanos, vem sendo explorada e novas aplicações vem sendo alvos de estudos. Um exemplo disso são estudos de ciclofanos em diversas áreas da química. Como na química sintética<sup>3</sup>, em alguns casos até em síntese enantioseletiva<sup>6-8</sup>; na química de polímeros sintéticos<sup>9,10</sup>; polímeros receptores seletivos de ânions<sup>11</sup> e de moléculas neutras<sup>11,12</sup>; e na complexação específica de moléculas de interesse biológico. O uso de ciclofanos pode ser utilizado na detecção da atividade enzimática<sup>12-14</sup> e como fase estacionária quiral em cromatografia líquida de alta eficiência<sup>15</sup>. Verificou-se que alguns ciclofanos possuem atividade contra a lechimaniose.<sup>16,17</sup> Alguns destes compostos são até mesmo encontrados na natureza como produtos naturais vegetais<sup>18</sup>.

Uma das áreas na qual os ciclofanos apresentam um grande potencial é na nanotecnologia. Ciclofanos foram usados como portas em fios moleculares<sup>18</sup>, em materiais ópticos não lineares<sup>19</sup>, em foto catálise com o uso de pontos quânticos<sup>20</sup>, para a emissão de luz branca por efeito Foster<sup>7</sup>.

Além de todas essas áreas de estudos, ainda falando em compostos fotossensíveis, os ciclofanos também podem ser encontrados como peças de máquinas e motores moleculares. Como, por exemplo, catenanos e rotaxanos que são conhecidos por terem a função de interruptores moleculares, capazes de desligar ou ligar processos químicos e bioquímicos utilizando luz<sup>2,6,21-23</sup>. Esses biomotores funcionam como os filamentos de miosina e actina, responsáveis pela contração muscular. Máquinas moleculares são complexos

multicomponentes que exercem trabalho e são controlados por fatores externos. Hopf, em seu livro *Modern Cyclophane Chemistry* mostra a síntese desses ciclofanos que são fotossensíveis e são capazes de operar como interruptor molecular. Outra forma de máquina molecular que o ciclofano pode realizar é a capacidade de reconhecer e receber íons. Além de Hopf<sup>2</sup>, Caramori<sup>3,24–26</sup> e colaboradores realizam amplos estudos onde os ciclofanos são utilizados para reconhecimento de íons em solução. Esse reconhecimento pode se dar por meio de interações entre o hospedeiro-visitante (*host-guest*) onde o ciclofano será o *host* (hospedeiro), responsável por “abrigar” o íon em sua cavidade e, dessa forma, o íon passa ser o *guest* (visitante). Esse tipo de interação serve para estudos de reconhecimento de propriedades moleculares. Esses complexos que formam através do hospedeiro e sua molécula visitante proveem um melhor entendimento de fatores termodinâmicos e como controlar o meio onde está o complexo.

A grande maioria dos estudos sobre reconhecimento iônico envolvendo os ciclofanos são realizados em meio aquoso ou polar-prótico. Dessa forma podemos separar os receptores em duas formas: as ciclo dextrinas e ciclofanos solúveis em água. A atividade de reconhecimento molecular do ciclofano é importante para entender melhor as forças intermoleculares que determinam processos químicos e biológicos. Uma dessas forças importantes para a compreensão da relevância dos ciclofanos são as interações  $\pi$ -*stacking* que também estão presentes, não só em ciclofanos, mas também em interações do mesmo com as moléculas hospedeiras, como reportado por Dougherty e colaboradores<sup>27</sup>. Essa interação cátion- $\pi$  são amplamente observadas em trabalhos<sup>24,27,28</sup> de bio-estruturas e sua descoberta influenciou



em uma melhoria na química medicinal levando a um entendimento melhor de sua importância farmacológica que vindo sendo cada mais vez mais estudadas<sup>29-31</sup>.

Além do estudo dos mais variados campos de estudo dos ciclofanos, podemos explorar a aromaticidade dessa classe de compostos. Aromaticidade é um termo que está cada vez mais sendo utilizado em publicações. Inúmeros compostos orgânicos possuem pelo menos um fragmento aromático<sup>32,33</sup>. Existem diferentes espécies de aromaticidades, como a aromaticidade  $\pi$ , a  $\sigma$  e a  $\delta$ . Nesse trabalho iremos estudar a aromaticidade  $\pi$ . A definição de aromaticidade é determinada por vários critérios de propriedades específicas de um ciclo ou policíclicos contendo elétrons  $\pi$ . Alguns fatores aceitáveis para definir se uma molécula é ou não aromática é dado pela presença de ciclos; os comprimentos de ligação mostram uma alternância em seu comprimento muito baixa; deve ser mais estável do que seu análogo acíclico; são mais suscetíveis a reações de substituição do que a reações de adição; e, deve-se considerar, também, as características magnéticas e eletrônicas que é como os elétrons  $\pi$  irão se comportar frente a um campo magnético<sup>34</sup>. Devido ao grande número de critérios para definir se uma molécula é ou não aromática ser tão grande gerou os índices de aromaticidade, diferentes formas de calcular o quão aromático é um composto e podemos classifica-los como aromático, não aromático ou anti aromático. Com o avanço da química supramolecular, surgiram novos compostos biologicamente ativos ou materiais funcionais que apresentam ligações não-covalentes em compostos orgânicos<sup>32,33,35</sup>. Essas descobertas fazem o estudo da aromaticidade e de todos os seus critérios

relevantes e classifica-los de acordo com sua aromaticidade passa ser essencial<sup>32,33,35</sup>.

Os derivados de benzeno, como os ciclofanos, são considerados uma das classes mais importantes dentro da química orgânica. Os ciclofanos, com suas pontes, garantem um lugar proeminente para entendermos repulsão estérica e interações  $\pi$ - $\pi$ <sup>2,36,37</sup>. Devido as inúmeras possibilidades em mudanças estruturais que podem ser feitas para os ciclofanos, desde o mesmo sozinho até o ciclofano sendo o hospedeiro para algum íon, vem a necessidade de uma melhor elucidação estrutural. Dessa forma, uma das melhores técnicas que temos para essa caracterização é a ressonância magnética nuclear (RMN)<sup>2,38</sup>. Quando em solução, é possível observar o valor de deslocamento químico (em ppm) dos átomos frente a um campo magnético. Os elementos mais comuns na literatura e nas análises experimentais são os espectros de hidrogênio (<sup>1</sup>H) e carbono 13 (<sup>13</sup>C). Em síntese orgânica uma elucidação estrutural por RMN é fundamental, portanto, análises computacionais de confiança são necessárias para que essa elucidação molecular seja cada vez mais precisa<sup>36</sup>.

## 1.1 Objetivo

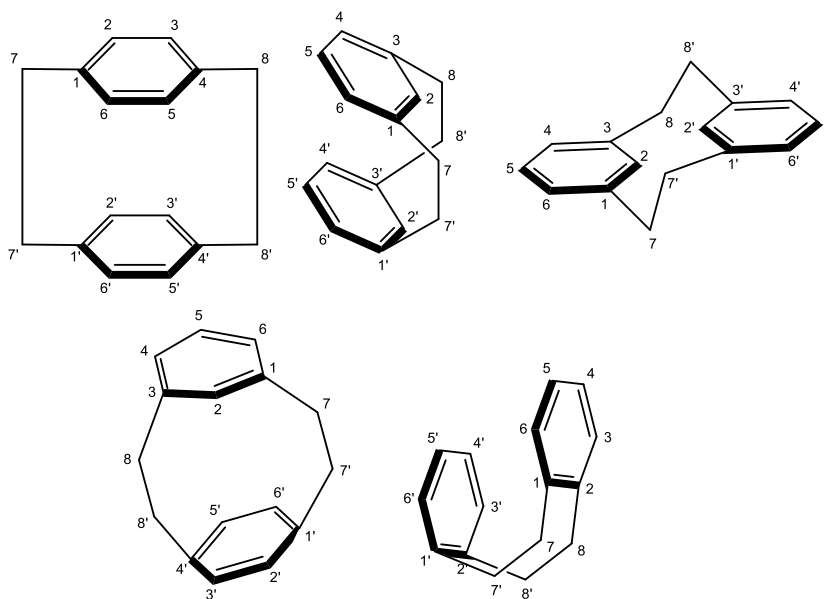


Figura 1.1-1: Ciclofanos estudados

Este trabalho tem como objetivo investigar a estrutura eletrônica dos [2,2]-ciclofanos (figura 1.1-1) para entender melhor as interações eletrônicas dos ciclofanos; investigar mais a fundo seu caráter magnético por meio de cálculos de ressonância magnética nuclear (RMN) e aromaticidade; e investigar melhor o efeito das pontes em suas já conhecidas interações *through-bond* ( interação dada através das pontes C-C ) e *through-space* ( interação direta e espacial entre os orbitais dos anéis).

## 1.2 Apresentação da tese

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

Na primeira parte encontram-se os métodos computacionais utilizados. Na sequência, serão apresentados os [2,2]ciclofanos não-substituídos. Serão discutidos os aspectos geométricos, como a existência de

confômeros e as principais diferenças estruturais entre os principais isômeros. Também serão avaliados os aspectos energéticos, como as diferenças de energia entre os principais isômeros, tensão nos anéis e nas pontes. As modificações na aromaticidade em função das diferenciações geométricas serão investigadas e comparadas com seus respectivos dímeros. A presença de interações trans anulares será abordada através de diferentes métodos.

E, por fim, será apresentada a conclusão desse trabalho de doutoramento.

## 2 Métodos computacionais.

Os compostos tiveram sua geometria otimizada utilizando o programa Orca 4.04<sup>39</sup> no modelo computacional PW6B95-D3BJ/def2-TZVP<sup>40-42</sup>.

Os cálculos de RMN foram feitos com o método B3LYP<sup>43</sup>/6-311+G(d,p)-J<sup>44</sup> utilizando o programa Gaussian 09<sup>45</sup> interfaciado com o Gausview<sup>46</sup>.

As modificações na aromaticidade foram avaliadas através da técnica NICS<sup>47-49</sup> (*Nucleus Independent Chemical Shift*). Trata-se de um critério magnético, pelo qual são medidos os valores da blindagem magnética isotrópica nas coordenadas de átomos com funções de bases, mas sem elétrons, átomo fantasma (*ghost atom*). Para átomos posicionados no centro dos anéis tem-se o NICS(0), para átomos dispostos 1 Å acima do átomo central, têm-se os denominados NICS(1). Os deslocamentos químicos e o critério de aromaticidade NICS foram calculados utilizando-se o método GIAO (*Gauge-independent Atomic Orbital*), empregando-se os modelos B3PW91<sup>50</sup>/6-311++G(3df,3pd)<sup>51,52</sup>

O cálculo de SAPT0 foi performedo com a base jun-cc-pvdz<sup>53,54</sup>.

As análises das estruturas eletrônicas foram realizadas através dos seguintes métodos:

1-) NBO<sup>55</sup> (*Natural Bond Orbitals*) que localiza os orbitais canônicos e os transforma em orbitais de um centro, orbitais de ligação, orbitais de caroço e de pares isolados, de acordo com a visão de estrutura química de Lewis. Ainda

são encontrados os orbitais de Rydberg, difusos, quando a função de base é maior que a base mínima. Os NBOs são compostos de orbitais naturais híbridos, NHOs, os quais são combinações lineares de orbitais atômicos naturais NAOs em um dado centro. A transformação geral para orbitais naturais de ligação também conduz à formação de orbitais antiligantes, formalmente desocupados. Pela análise NBO, a interação entre um orbital natural ocupado (i) e um antiligante vazio (j) é mensurável através da determinação de  $\Delta E^2$ , que representa a estabilização do sistema por uma interação de segunda ordem.

2-) NBBP<sup>55-57</sup>, (*Natural Bond Bond polarization*), Técnica muito parecida com o NBO, descrito acima, entretanto, pela análise do NBBP é possível observar como orbitais ligantes são polarizados por outros orbitais ligantes.

3-) QTAIM<sup>58</sup>, (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*) que se baseia na análise topológica da densidade eletrônica, fornecendo um conjunto de ferramentas práticas para a análise da estrutura eletrônica de uma dada molécula. A ideia central da teoria QTAIM é que a topologia da densidade eletrônica  $\rho(r)$  contém informações sobre a situação das ligações químicas, que pode ser elucidada através da análise matemática de  $\rho(r)$ . A análise de qualquer função escalar, como  $\rho(r)$ , consiste na determinação de pontos em que as primeiras derivadas da função,  $\nabla\rho(r)$ , são nulas. No caso da densidade eletrônica, estes pontos são denominados pontos críticos, CPs. De acordo com a teoria de Bader, a condição necessária e suficiente para dois átomos estarem ligados é a presença de um ponto crítico de ligação, BCP, e de um caminho de ligação (linha que conecta dois átomos, na qual a densidade eletrônica é maior do que em qualquer outra linha vizinha) entre os mesmos. Além disso, os valores da densidade eletrônica  $\rho(r)$ , do laplaciano  $\nabla^2\rho(r)$  e da elipticidade em

um BCP são utilizados para avaliar as variações da densidade eletrônica e a natureza da ligação química.

4-ELF<sup>59</sup> {*Electron Localization Function*} Como o par de elétrons ocupa um lugar central na química, veremos neste método que, a partir de uma dada função de onda, define uma região do espaço que pode ser associada a um par de elétrons. A função que vamos tratar é chamada de função de localização de elétrons (ELF), e foi introduzido por Becke e Edgecombe em 1990. Talvez a melhor maneira de abordar o ELF seja imaginar um sistema hipotético, em cujo espaço é particionado em um número de regiões (regiões de localização) igual a o número de pares de elétrons. Além disso, em cada uma dessas regiões, há um, e apenas um par de elétrons.<sup>2)</sup> Se escolhermos tal região do espaço, estaremos tendo a certeza de encontrar um e apenas um par de elétrons nele. (A probabilidade de encontrar um par de elétrons em uma região do espaço é máximo, igual a um, quando escolhemos seja a região de localização definida antes. Para esse estudo foi utilizada a região entre os andares do ciclofano). Para este sistema hipotético, se a função de onda é descrita por um único determinante de Slater, o ELF é igual a um dentro destas regiões estudadas, é igual a 0 em sua fronteira. Para um sistema realista, a probabilidade de encontrar um par de elétrons pode não atingir seu valor máximo, e o ELF pode não atingir esses valores limites. No entanto, por definição, a função ELF assume em cada ponto do espaço um valor  $\eta$  que se situa entre 0 e 1. Identificaremos as regiões onde  $\eta$  é grande. Estas são as regiões associadas aos pares de elétrons. Além disso, regiões onde  $\eta$  é baixo serão consideradas como pertencentes às regiões fronteiriças.

5-) SAPT (*Symmetry-adapted perturbation theory*) fornece um meio de calcular diretamente a interação não covalente entre duas moléculas, ou seja, a energia de interação é determinada sem calcular a energia total dos monômeros ou dímeros. Além disso, SAPT nos mostra uma decomposição da energia de interação em componentes fisicamente significativos, os seja os termos de energia eletrostática, de troca e correlação, indução e dispersão.

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados com os conjuntos de programas Gaussian 09 e ORCA. As análises de NBO E NBBP foram realizadas com o programa NBO 6.0<sup>60-62</sup> acoplado ao Gaussian09. As análises QTAIM foram realizadas com o programa AIMALL<sup>63</sup>. Os orbitais moleculares foram visualizados com o auxílio do programa JMol<sup>64</sup>. O SAPT0 foi obtido pelo programa Psi4.



### 3 Resultado e discussão

#### 3.1 *Estudo das interações pelo espaço e pela ligação química dos [2,2]-ciclofanos*

Nos trabalhos de Caramori,<sup>3,5,65</sup> as densidades eletrônicas dos [2,2]-ciclofanos, figura 3.1, ciclofanos de 1 a 5, foram analisadas pelos métodos QTAIM, NBO, além da isosuperfície dos orbitais moleculares ocupados de fronteira. Estes dados foram complementados pelos métodos NBBP (*natural bond-bond polarizability*), IQA (*interacting quantum atoms*), SAPT (*Symmetry-adapted perturbation theory*), e ELF (*electron localization function*), além do mapa de superfície DORI (*density overlap regions indicator*). O método NBBP permite que se identifiquem efeitos de deslocalização eletrônica, desde os mais intensos até aqueles provenientes de interações intra ou intermoleculares. O IQA, através da análise energética entre dois átomos, permite que se elucide a natureza da interação entre átomos não ligados formalmente, o que não se pode concluir pela existência ou não de pontos críticos de ligação. O SAPT faz uma análise de decomposição energética da molécula afim de descobrir qual a principal tipo de interação entre os anéis dos dímeros. O ELF e do mapa de superfície DORI contribuem para o entendimento das interações intra e intermoleculares pela análise da densidade de energia cinética de excesso devido à repulsão de Pauli.

De acordo com trabalhos anteriores<sup>3</sup>– [2,2] paraciclofano (1) apresenta apenas uma estrutura, porém, as distorções nas pontes entre os anéis são capazes de reduzir o grupo de ponto de  $D_{2h}$  para  $D_2$ . Por muitos anos essa distorção foi motivo de debate no meio acadêmico. Para o metaciclofano é possível ter dois confôrmeros, o syn[2,2] metaciclofano (2) e o anti[2,2]

metaciclofano (3) ambos com uma pequena diferença de energia entre eles<sup>3,5</sup>. Nossos resultados de otimização<sup>3</sup> das estruturas foram comparados com os da literatura mostrando-se concordantes, como podemos ver pelas tabelas 1 e 4, para os compostos 1 e 4, mostrando que nosso nível de teoria é adequado para trabalhar com esses sistemas. Os demais compostos têm seus parâmetros de geometria mostrados nas tabelas 2, 3 e 5 para os respectivos ciclofanos. Como citado também em trabalho anterior<sup>3</sup> os ciclofanos possuem estruturas de ressonância, ou seja, suas duplas podem estar sobrepostas ou alternadas, como mostrado na figura 3.1-2.

Tabela 1: Parâmetros geométricos para o composto 1

	PW6B95-D3(BJ)/def2-TZVP	Experimental <sup>4,5</sup>
Comprimento de ligação (Å)		
C1 - C2	1,388	1,401
C1 - C7	1,501	1,509
C2 - C3	1,383	1,395
C7 - C7'	1,588	1,593
C2 - H2	1,081	1,076
C7 - H7	1,088	1,085
Ângulo de ligação (graus)		
C1 - C2 - C3	120,4	120,4
C1 -C7 -C7'	112,9	-
C2 - C1 - C6	117,0	117,2
C2- C1 -C7	121,3	121,1
C1 - C7 - H7	110,3	109
C2 - C3 - H3	119,2	119,6
C1 - C2 - H2	119,6	119,1
Ângulos diedros(graus)		
C1 - C2 - C3 - C4	0,5	-
C1 - C7 -C7 - C1'	16,7	12,8
C2 - C3 -C4 - C5	14,2	-
C4 - C3 -C2 - H2	170,7	-

Tabela 2: Parâmetros geométricos para o composto 2:

	PW6B95-D3(BJ)/def2-TZVP	Experimental
Comprimento de ligação (Å)		
C1 - C2	1,387	
C1 - C7	1,500	
C1 - C6	1,388	
C2 - C3	1,386	
C3 - C4	1,386	
C4 - C5	1,386	
C5 - C6	1,383	
C3 - C8	1,504	
C2 - C2'	2,676	
C2 - H2	1,080	
C4 - H4	1,080	
C8 - C8'	1,574	
C8 - H8	1,088	
Ângulo de ligação (graus)		
C1 - C2 - C3	122,0	
C1 - C6 - C5	120,1	
C2 - C1 - C6	118,0	
C2 - C1 - C7	117,9	
C6 - C5 - C4	120,2	
C3 - C8 - C8'	113,4	
C8 - C8' - C3'	120,0	
Ângulo diedro (graus)		
C1 - C2 - C3 - C4	13,6	
C3 - C4 - C5 - C6	5,8	
C1 - C7 - C7' - C1'	28,7	
C3 - C8 - C8' - C3'	28,7	

Tabela 3: Parâmetros geométricos para o composto 3

	PW6B95-D3(BJ)/def2-TZVP	Experimental
Comprimento de ligação (Å)		
C1 - C6	1,388	-
C1 - C2	1,389	-
C1 - C7	1,498	-
C6 - C5	1,384	-
C3 - C4	1,388	-
C4 - C5	1,384	-
C2 - C3	1,389	-
C3 - C8	1,498	-
C2 - C2'	2,624	-
C8 - C8'	1,561	-
C6 - H	1,080	-
C5 - H	1,079	-
C4 - H	1,080	-
C2 - H	1,082	-
C8 - H	1,089	-
C8' - H	1,089	-
Ângulo de ligação (graus)		
C1 - C6 - C5	120,4	-
C1 - C2 - C3	121,6	-
C6 - C1 - C2	118,2	-
C4 - C5 - C6	120,1	-
C3 - C8 - C8'	110,4	-
C2 - C1 - C7	119,0	-
Ângulo diedro (graus)		
C3 - C4 - C5 - C6	4,7	-
C3 - C8 - C8' - C3'	59,6	-
C2 - C1 - C7 - C7'	78,5	-
C1 - C2 - C3 - C4	10,5	-
C1 - C6 - C5 - C4	4,7	-

Tabela 4: Parâmetros geométricos para o composto 4

	PW6B95-D3(BJ)/def2-TZVP	Experimental <sup>4,5</sup>
Comprimento de ligação (Å)		
C7 - C7'	1,566	1,59
C1' - C7'	1,498	1,49
C1 - C7	1,507	1,52
C1 - C6	1,388	1,41
C1 - C2	1,380	1,39
C5 - C6	1,384	1,38
C4 - C5	1,384	1,36
C3 - C4	1,382	1,39
C3 - C8	1,507	1,53
C2 - C3	1,388	1,38
C8 - C8'	1,566	1,55
C4' - C8'	1,498	1,53
C3' - C4'	1,388	1,37
C4' - C5'	1,389	1,37
C2' - C3'	1,386	1,38
C1' - C2'	1,388	1,43
C1' - C6'	1,389	1,38
C5' - C6'	1,379	1,39

---

Ângulo de ligação (graus)

---

C7 - C7' - C1'	108,2	108
C1 - C7 - C7'	112,2	112
C2 - C1 - C7	119,3	121
C7 - C1 - C6	122,0	121
C2 - C1 - C6	117,9	118
C4 - C5 - C6	120,5	121
C3 - C4 - C5	120,3	120
C2 - C3 - C4	117,9	120
C2 - C3 - C8	119,3	120
C4 - C3 - C8	122,0	120
C1 - C2 - C3	122,4	121
C8 - C8' - C4'	108,2	110
C8' - C4' - C3'	120,9	121
C8' - C4' - C5'	118,7	119
C4' - C3' - C2'	120,3	125
C5' - C4' - C3'	117,7	118
C1' - C2' - C3'	120,3	116
C7' - C1' - C2'	120,9	122
C7' - C1' - C6'	118,7	119
C2' - C1' - C6'	117,7	118
C1' - C6' - C5'	120,5	121

C4' - C5' - C6'	120,5	120
Ângulo diedro (graus)		
C7' - C1 - C6 - C5	-167,5	-168
C5 - C4 - C3 - C8	167,5	170
C3 - C8 - C8' - C4'	-38,4	-35
C8' - C4' - C3' - C2'	147,3	146
C3' - C2' - C1' - C7'	-147,3	-150
C1' - C7' - C7 - C1	38,6	37

*Tabela 5: Parâmetros geométricos para o composto 5*

	PW6B95-D3(BJ)/def2-TZVP	Experimental
Comprimento de ligação		
C1 - C2	1,396	-
C2 - C3	1,386	-
C3 - C4	1,382	-
C4 - C5	1,382	-
C5 - C6	1,383	-
C1 - C7	1,505	-
C7 - C7'	1,547	-
Ângulo de ligação		
C1 - C2 - C3	119,4	-
C1 - C7 - C7'	116,4	-
C2 - C8 - C8'	113,1	-
C4 - C5 - C6	119,6	-
C1' - C7' - C7	116,4	-
C1' - C2' - C3'	118,7	-
Ângulo diedro		
C1 - C2 - C3 - C4	-0,4	-
C4 - C5 - C6 - C1	-0,1	-
C1 - C7 - C7' - C1'	-29,0	-
C2 - C8 - C8' - C2'	-29,0	-

C1' - C2' - C3' -C4'	-0,3	-
C4' - C5' - C6' - C1'	0,0	-

A fim de entender melhor a influência das 'pontes' nas interações *through space* entre os anéis aromáticos dos ciclofanos, as mesmas análises foram realizados para os dímeros de toluenos superpostos, figura 3.1-1, a fim de tentar entender se a interação mais forte é *through space* (através do espaço) ou *through bond* (pelas ligações das pontes), uma vez que esses dímeros representam um modelo dos [2,2]-ciclofanos sem as pontes.

Apesar dos NBOs dos ciclofanos já terem sido alvo de estudos<sup>3,5,66</sup>, em nosso trabalho buscamos interações de NBOs entre os anéis aromáticos, para comparar com os dímeros buscando entender o comportamento das interações, uma vez que não há ponte. Através da tabela 6 é possível observar que os NBOs dos anéis possuem interações de orbitais doadores para orbitais receptores de anéis diferentes.

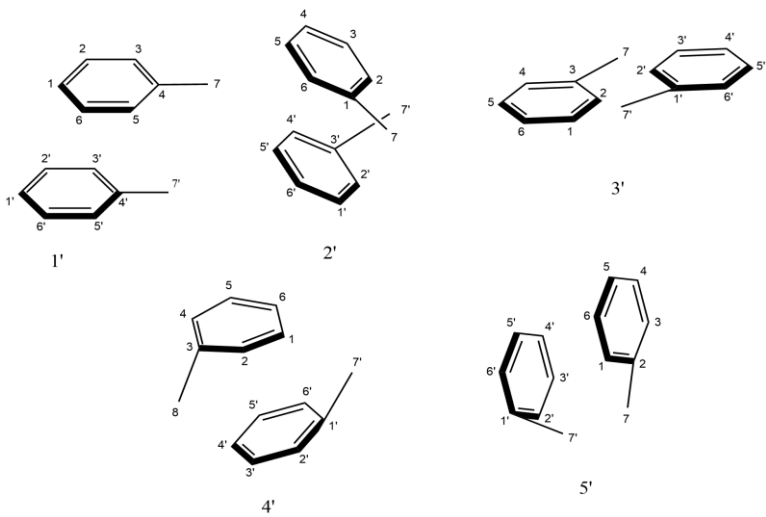
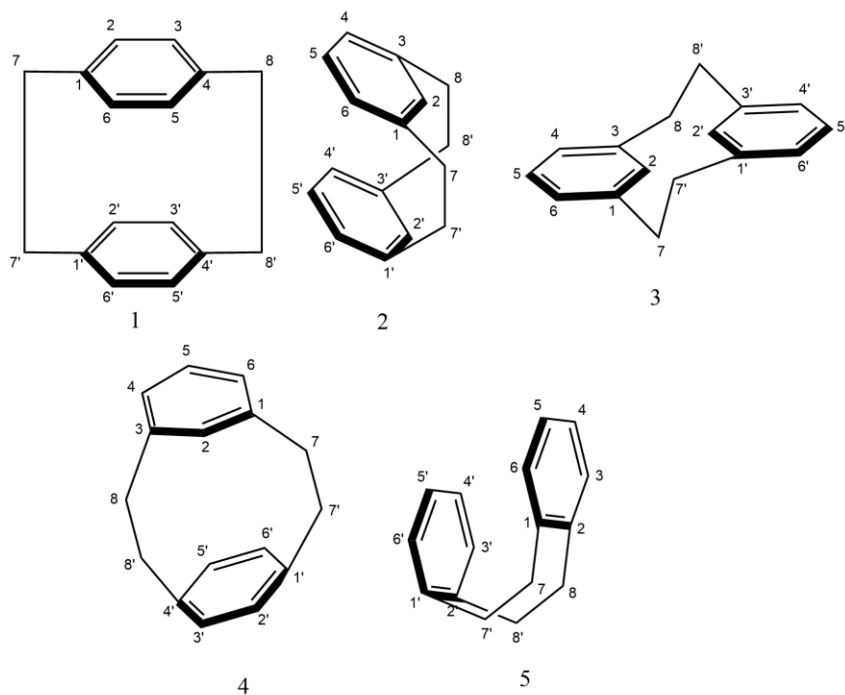


Figura 3.1-1: Dímeros modelos dos ciclofanos estudados



[2,2]Ciclofanos com dupla sobreposta



[2,2]Ciclofanos com dupla alternada

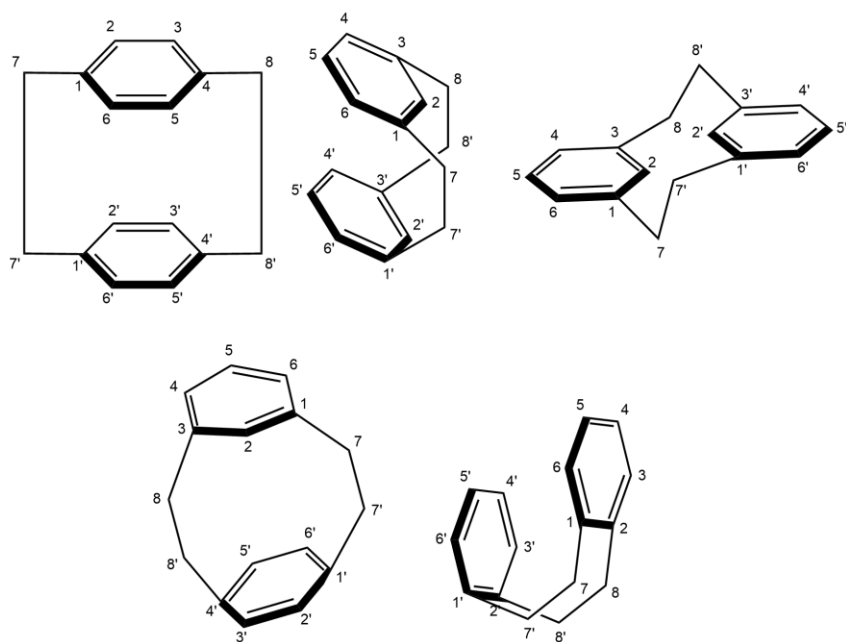


Figura 3.1-2: Ciclofanos estudados e suas estruturas de ressonância

Tabela 6: Energia de segunda ordem dos NBOs do p-[2,2]-ciclofanos

Interações	$\Delta E(\text{kcal/mol})$									
	1	1'	2	2'	3	3'	4	4'	5	5'
$\pi\text{C4C5} \rightarrow \pi^*\text{C4}'\text{C3}$	- 1,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi\text{C4C5} \rightarrow \pi^*\text{C5}'\text{C6}'$	- 0,51	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi\text{C2C3} \rightarrow \pi^*\text{C2}'\text{C3}'$	- 0,53	-	-	-	-	-	0,8	-	-	-
$\pi\text{C1C6} \rightarrow \pi^*\text{C1}'\text{C2}'$	- 1,13	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi\text{C3C4} \rightarrow \pi^*\text{C2}'\text{C3}$	-	-	-	1,49	-	-	-	-	-	-
$\pi\text{C2C3} \rightarrow \pi^*\text{C1}'\text{C2}'$	-	-	0,7	-	2,63	-	-	-	-	-
$\pi\text{C3C4} \rightarrow \pi^*\text{C1}'\text{C6}'$	-	-	-	-	0,51	-	-	-	-	-
$\pi\text{C1C2} \rightarrow \pi^*\text{C3}'\text{C2}'$	-	-	1,93	-	-	-	-	-	-	-
$\pi\text{C1C2} \rightarrow \pi^*\text{C3}'\text{C4}'$	-	-	1,23	-	-	-	-	-	-	-
$\pi\text{C3C4} \rightarrow \pi^*\text{C3}'\text{C4}'$	-	-	-	-	-	-	0,62	-	-	-
$\pi\text{C3C4} \rightarrow \pi^*\text{C5}'\text{C6}'$	-	-	-	-	-	-	0,92	-	-	-
$\pi\text{C1C2} \rightarrow \pi^*\text{C1}'\text{C2}'$	-	-	-	-	-	-	0,8	-	-	-
$\pi\text{C1C6} \rightarrow \pi^*\text{C5}'\text{C6}'$	-	-	-	-	-	-	-	0,92	-	-
$\pi\text{C1C6} \rightarrow \pi^*\text{C1}'\text{C2}'$	-	-	-	-	-	-	-	0,62	-	-
$\pi\text{C2C3} \rightarrow \pi^*\text{C1}'\text{C2}'$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,57

Através da tabela é possível observar que os doadores e receptores dos NBOs de diferentes anéis são os orbitais  $\pi \rightarrow \pi^*$  e são predominantemente encontrados em interações trans anulares, quando as duplas ligações do anel aromático estão alternadas, como mostrado na figura 3.1. Isso mostra que as interações *through-space* são fracas, o que sugere e já visto por Caramori, Galembeck e Laaila<sup>13,66</sup> e Galembeck e colaboradores<sup>66</sup> que a interação *through-bond* é mais estabilizadora para os ciclofanos, devido as pontes. E, a fim de entender melhor como as pontes influenciam nas interações *through space* do ciclofano, foi realizado também o cálculo NBO para os dímeros. Os NBOs estão demonstrados na figura 3.2 e os resultados dos NBOs estão dispostos na tabela 7. Pelos valores da tabela 7, pode observar que o número

de interações *through space* aumentou ligeiramente, apresentando até algumas envolvendo orbitais, entretanto, sua energia de segunda ordem continua de mesma intensidade. Isso mostra que, apesar das pontes terem uma maior influência para a estabilização *through-bond* a interação *through-space*, apesar da menor intensidade nos NBOs, ainda é presente e de forte relevância para a molécula. O maior número de interações  $\sigma$  doando para orbitais  $\pi^*$  e de orbitais  $\pi$  doando para  $\pi^*$  é maior, isso pode ser explicado devido à ausência das pontes uma vez que, sem a interação *through bond*, as interações *through space* ganham uma maior expressão nos NBO. Outro resultado observado é que para os dímeros, diferentemente dos ciclofanos, onde estes possuíam um maior número de interações entre anéis quando as duplas ligações estavam alternadas tendo o maior número de interações entre os anéis (*through-space*). Esse maior número de interações é proveniente da ausência das pontes que possibilita os anéis terem uma maior interação embora esta ainda seja bem pequena.

Para entender melhor a interação *through-space* também foram realizadas análises NBBP- *natural bond-bond polarization*, dispostas na tabela 8 para o [2.2]paraciclofano(1), para as duas estruturas de ressonância, assim como na tabela 9 para os dímeros do [2.2]paraciclofano(1'). Devido à similaridade dos resultados, está disposta em texto apenas as tabelas para esses compostos cuja estrutura de ressonância mais estável<sup>3</sup>.

Tabela 7: Energia de segunda ordem dos NBOs do dímero do p-[2,2]-ciclofanos

Interações	$\Delta E$ (kcal/mol)									
	1	1'	2	2'	3	3'	4	4'	5	5'
$\pi C_1C_2 \rightarrow \pi^*C_2C_3$	0,49	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi C_1C_2 \rightarrow \pi^*C_1C_6'$	1,19	-	-	-	0,49	-	-	-	-	-
$\sigma C_3C_4 \rightarrow \pi^*C_4C_5$	0,16	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi C_3C_4 \rightarrow \pi^*C_4C_5$	1,32	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi C_5C_6 \rightarrow \pi^*C_1C_6$	0,57	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi C_5C_6 \rightarrow \pi^*C_2C_3$	0,43	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi C_4C_5 \rightarrow \pi^*C_4C_5'$	-	0,19	-	-	-	-	-	-	-	-
$\pi C_1C_6 \rightarrow \pi^*C_1C_6$	-	0,26	0,58	-	-	-	-	-	-	-
$\pi C_1C_2 \rightarrow \pi^*C_2C_3'$	-	-	-	2,11	2,66	-	-	-	-	-
$\pi C_1C_2 \rightarrow \pi^*C_1C_2'$	-	-	-	0,97	-	-	-	-	-	-
$\pi C_3C_4 \rightarrow \pi^*C_2C_3$	-	-	-	0,8	-	-	-	-	-	-
$\pi C_1C_6 \rightarrow \pi^*C_2C_3$	-	-	-	-	-	1,45	-	-	-	-
$\pi C_4C_5 \rightarrow \pi^*C_3C_4$	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-
$\pi C_2C_3 \rightarrow \pi^*C_2C_3$	-	-	-	-	-	-	-	-	0,52	-
$\pi C_1C_2 \rightarrow \pi^*C_2C_3'$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,21
$\pi C_1C_2 \rightarrow \pi^*C_5C_6$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8
$\pi C_5C_6' \rightarrow \pi^*C_1C_2$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,59
$\pi C_5C_6' \rightarrow \pi^*C_1C_6$	-	-	-	-	-	-	-	-	0,53	-
$\pi C_1C_2' \rightarrow \pi^*C_1C_6$	-	-	-	-	-	-	-	1,62	-	-
$\pi C_1C_2' \rightarrow \pi^*C_1C_2$	-	-	-	-	-	-	0,78	-	-	-
$\pi C_2C_3' \rightarrow \pi^*C_2C_3$	-	-	-	-	-	1,48	-	-	-	-
$\pi C_2C_3' \rightarrow \pi^*C_3C_4$	-	-	-	-	0,53	-	-	-	-	-
$\pi C_2C_3' \rightarrow \pi^*C_3C_4$	-	-	-	1,00	-	-	-	-	-	-
$\pi C_2C_3' \rightarrow \pi^*C_1C_2$	-	-	-	2,11	2,63	-	-	-	-	-
$\pi C_1C_6' \rightarrow \pi^*C_1C_6$	-	-	-	-	-	-	-	1,62	-	-
$\pi C_1C_6' \rightarrow \pi^*C_1C_2$	-	-	0,28	-	-	-	-	-	-	-
$\pi C_2C_3' \rightarrow \pi^*C_2C_3$	-	-	0,48	-	-	-	-	-	-	-
$\pi C_5C_6' \rightarrow \pi^*C_1C_2$	-	-	-	-	-	-	1,11	-	-	-
$\pi C_5C_6' \rightarrow \pi^*C_2C_3$	-	-	-	-	-	-	-	1,16	-	-
$\pi C_3C_4 \rightarrow \pi^*C_3C_4$	-	-	-	-	-	-	1,49	-	-	-

Tabela 8: Polarização dos NBOs do [2.2]-ciclofano dada pelo NBBP para os compostos 1 e 1'

Interações	Polarização	
	1	1'
$\pi C_1C_2-\pi C_4C_5'$	-0,0124	-
$\pi C_1C_2-\pi C_5C_6'$	-0,0101	-
$\pi C_1C_2-\pi C_1'C_2'$	-0,0176	-
$\pi C_3C_4-\pi C_3'C_4'$	-0,174	-
$\pi C_3C_4-\pi C_5C_6'$	-0,0098	-
$\pi C_3C_4-\pi C_1'C_2'$	-0,0107	-
$\pi C_5C_6-\pi C_3'C_4'$	-0,0095	-
$\pi C_5C_6-\pi C_5C_6'$	-0,0054	-
$\pi C_5C_6-\pi C_1'C_2'$	-0,0093	-
$\sigma C_7C_7'-\pi C_1'C_2'$	0,0444	-
$\sigma C_8C_8'-\pi C_3'C_4'$	0,0482	-
$\pi C_1C_6-\pi C_3'C_4'$	-	0,0101
$\pi C_1C_6-\pi C_5C_6'$	-	0,0105
$\pi C_1C_6-\pi C_1'C_2'$	-	0,0195
$\pi C_2C_3-\pi C_3'C_4'$	-	0,0116
$\pi C_2C_3-\pi C_5C_6'$	-	0,0043
$\pi C_2C_3-\pi C_1'C_2'$	-	0,0105

$\pi C_4C_5-\pi C_3C_4'$	-	0,0191
$\pi C_4C_5-\pi C_5C_6'$	-	0,0116
$\pi C_4C_5-\pi C_1C_2'$	-	0,0101
$\sigma C_7C_7'-\pi C_3C_4'$	-	0,0482
$\sigma C_8C_8'-\pi C_1C_6$	-	0,0444

---

Pelo NBBP pode-se observar a polarizabilidade de um orbital frente a outro orbital. Novamente foi realizado o cálculo para as duas estruturas de ressonância do ciclofano e dos dímeros. Pelas tabelas observa-se que a polarização dos orbitais do anel ainda é mais forte nos orbitais das pontes, o que ainda mostra uma interação *through-bond* bem significativa, mas ainda são observadas polarizações entre os anéis com uma grande similaridade em algum dos ciclofanos, dando uma maior importância a interação *through-space* mostrando que pelo NBBP ela pode ser mais bem analisada do que pelo NBO. E diferentemente do NBO, o NBBP, não tem uma diferença, significativa, como nos NBOs, em relação às estruturas de ressonância dos ciclofanos, uma vez que, os resultados são observados em ambas as estruturas com uma grandeza relativa parecida. Para os dímeros, assim como no NBO, observamos a polarizações diferentes dos [2.2]ciclofanos. Um pequeno aumento entre as polarizações dos orbitais pode ser observado mostrando que as pontes não interferem de maneira significativa nas interações *through-space* e que ela sempre estará presente mesmo que de maneira menos expressiva, ou seja, será de uma intensidade menor que uma interação *through space*.

Tabela 9: Polarização dos NBOs do dímero 1 e 1' do [2,2]-ciclofano dada pelo NBBP.

Interações	Polarização	
	1	1'
$\pi C_1 C_2 - \pi C_4' C_5'$	0,0199	-
$\pi C_1 C_2 - \pi C_5 C_6'$	0,0289	-
$\pi C_1 C_2 - \pi C_1' C_2'$	0,026	-
$\pi C_3 C_4 - \pi C_3' C_4'$	0,0278	-
$\pi C_3 C_4 - \pi C_5 C_6'$	0,0292	-
$\pi C_3 C_4 - \pi C_1' C_2'$	0,0223	-
$\pi C_5 C_6 - \pi C_3' C_4'$	0,0316	-
$\pi C_5 C_6 - \pi C_5' C_6'$	0,0223	-
$\pi C_5 C_6 - \pi C_1' C_2'$	0,0326	-
$\sigma C_7 C_7' - \pi C_1' C_2'$	-	-0,023
$\sigma C_8 C_8' - \pi C_3' C_4'$	-	0,0238
$\pi C_1 C_6 - \pi C_3' C_4'$	-	0,0284
$\pi C_1 C_6 - \pi C_5 C_6'$	-	-0,029
$\pi C_1 C_6 - \pi C_1' C_2'$	-	0,0243
$\pi C_2 C_3 - \pi C_3' C_4'$	-	0,0253
$\pi C_2 C_3 - \pi C_5 C_6'$	-	-0,024
$\pi C_2 C_3 - \pi C_1' C_2'$	-	-0,036

Para compreender mais sobre as interações entre os anéis também foram realizados cálculos ELF e o mapa de superfície DORI em três dimensões, que mostra como a nuvem eletrônica está distribuída e se tem um caráter mais covalente ou iônico. Pelo ELF não foi possível observar interações entre os anéis, nem a formação de bacias discinéticas, a como mostrado na figura 3.3, para o composto (1), onde temos, na direita um ELF bidimensional mostrando como a localização dos elétrons estão de um anel ao outro e, na esquerda um ELF tridimensional mostrando as bacias dissinápticas de toda a molécula. Ainda ao composto (1), na figura 3.3.1-4 é mostrado o mapa de superfície DORI que mostra as interações covalentes, mostradas no ELF e as não covalentes. E é possível confirmar que no centro do anel apenas há interações mostradas no ELF e as não covalentes. E é possível confirmar que no centro do anel apenas há interações não covalentes e mostra como a nuvem eletrônica está distribuída.

Para todos os sistemas estudados, o ELF indicou que não há nenhuma bacia dissinaptica entre os carbonos em anéis diferentes, como mostrado na figura 2.3. Devido as bacias do núcleo, C(C), do anel, os carbonos não são deformados e a fusão de C(C) situadas em regiões diferentes temos  $\eta < 0,1$  ( $\eta$ :ELF), isso mostra que as interações entre os anéis são do tipo de van der Walls<sup>67</sup>. Todos os sistemas aromáticos apresentam bacias dissinápticas (V(C,C)) com uma variação muito pequena na sua população, o que sugere uma aromaticidade relativa alta, como pode ser observado em trabalhos de Galembeck<sup>66</sup>.



Na tabela 10 é mostrado a população e o desvio padrão de cada bacia sináptica dos [2.2]-ciclofanos elétrons gerada a partir do cálculo do ELF, é possível observar, que, assim como no ELF não possui bacias entre anéis, e, portanto, esses dados de população corroboram com o ELF, figura 3.3.1-3, e através do DORI, uma vez que não é encontrado covariância entre as populações, ou seja, as populações de elétrons agem de forma independente uma da outra, não são codependentes, e, não são encontradas bacias de ligação entre os anéis

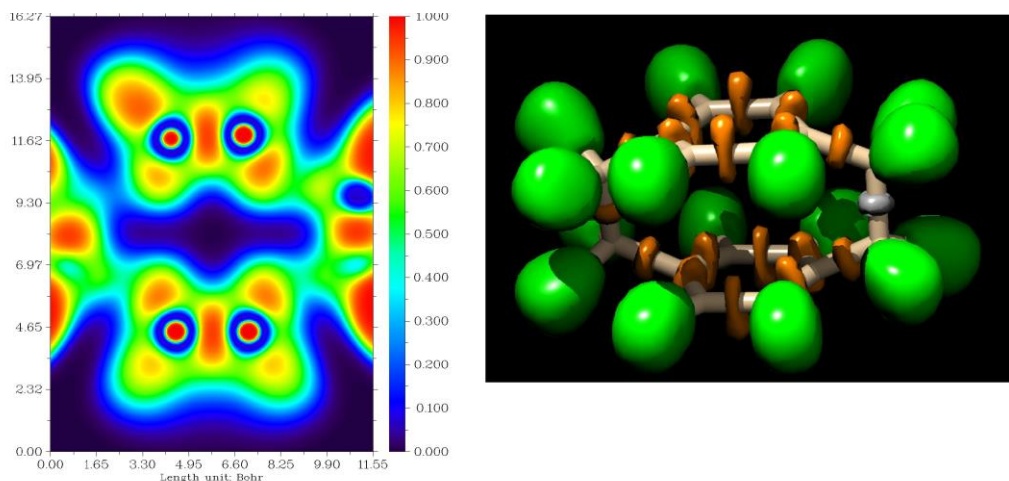


Figura 3.3.1-3: ELF para o ciclofano 1

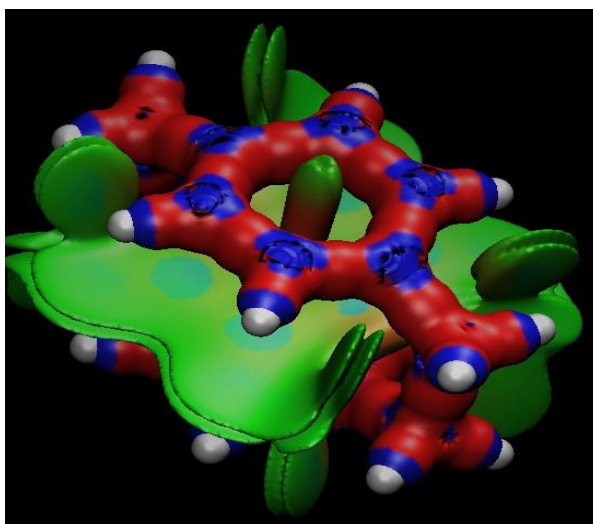


Figura 3.3.1-4: Análise de DORI para o ciclofano 1

Foi calculada também a covariância entre as bacias dissinápicas entre os anéis e observou-se que é igual a zero. O fato da covariância entre as bacias dissinápicas,  $V(C,C')$  (entre os anéis dos [2-2]-ciclofanos), ser zero mostra que as nuvens eletrônicas difusas mostradas no mapa de superfície DORI, figura 2.4, são independentes e não exercem uma interação entre si. Nos dímeros, também não foi encontrada nenhuma bacia no ELF entre os anéis, como se pode observar nas figuras 2.3, onde mostra-se o ELF e na figura 2.4 onde é mostrado o DORI, onde é mostrado as superfícies provenientes de interações não-covalentes, e, como dito, não dependentes uma da outra assim como no [2.2]-ciclofanos.

Tabela 10: População e desvio padrão das bacias dissinápicas para o dímero [2.2]-ciclofano (1)

Bacias	População	Desvio Padrão
C(C1)	2,43	0,75
C(C2)	2,44	0,75
C(C3)	2,43	0,75
C(C4)	2,44	0,75
C(C5)	2,44	0,75
C(C6)	2,43	0,75
C(C7')	2,45	0,76
C(C7)	2,45	0,76
C(C4')	2,43	0,75
C(C5')	2,44	0,75
C(C3')	2,44	0,75
C(C6')	2,43	0,75
C(C2')	2,44	0,75
C(C1')	2,44	0,75
V(H1,C2)	1,73	0,73

V(H2,C3)	1,73	0,73
V(H3,C5)	1,73	0,73
V(H4,C6)	1,73	0,74
V(H5,C7')	1,59	0,71
V(H6,C7')	1,61	0,73
V(H7,C7)	1,58	0,75
V(H8,C7)	1,58	0,71
V(H9,C5')	1,73	0,74
V(H2',C3')	1,73	0,73
V(H4',C6')	1,73	0,73
V(H1',C2')	1,73	0,73
V(H5',C1')	1,73	0,79
V(H6,C7)	1,62	0,72
V(H5,C4)	1,73	0,79
V(H8',C7')	1,59	0,75
V(C1,C2)	1,88	1,18
V(C1,C6)	1,88	1,19
V(C1,C7)	1,4	0,91
V(C2,C3)	1,96	1,22
V(C3,C4)	1,87	1,18
V(C4,C5)	1,88	1,18
V(C5,C6)	1,95	1,21
V(C7',C4')	1,4	0,91
V(C4',C3')	1,88	1,18
V(C4',C5')	1,88	1,18
V(C5',C6')	1,96	1,22
V(C3',C2')	1,95	1,22
V(C6',C1')	1,88	1,18
V(C2',C1')	1,88	1,18

---

Também foram realizadas análises de decomposição energética para buscar entender mais sobre essas interações (*through bond* e *through space*), utilizou-se, para isso, dois métodos, o IQA, fazendo a decomposição átomo por átomo e o SAPT0 que faz a análise de decomposição intermolecular dos dímeros. Os resultados estão dispostos na tabela 11. para obter os resultados relativos foi somado o valor de cada uma das energias atrativas e depois dividido pela sua parcela, dessa forma é possível saber qual a contribuição de cada uma das energias. É possível ver a decomposição das energias de indução, dispersão e eletrostática. O resultado mostrado na coluna da direita é dado pelas energias atrativas (indução, dispersão e eletrostática) e da energia de troca e correlação dividido pela soma da energia atrativa total, mostrando quão significativa é cada uma dessas energias. E é possível notar que a maior parte vem da energia eletrostática e a menor vem da parte da indução. Esse resultado é, provavelmente, devido à ausência das pontes que são responsáveis pela interação *through-bond*.

Tabela 11: Energias relativas do SAPT0 para o dímero do [2,2]-ciclofano (1)

Energia	kcal/mol	%
ESAPT0	62,63	-
EEXC/SAPT0	2,57	-
Edispersão	0,3249	32,49
E <sub>indução</sub>	0,1632	16,33
E <sub>eletrostática</sub>	0,5118	51,18

As tabelas 12 e 13 mostram, respectivamente os DIs e os parâmetros do IQA para os átomos de carbonos de diferentes anéis nos ciclofanos e nos dímeros, respectivamente.

As análises de IQA mostraram um resultado parecido com o do SAPTO e foi analisado também o índice de deslocalização (DI,  $\delta(A,B)$ ) afim de tentar entender a natureza dessas interações entre carbonos de diferentes anéis.

Tabela 12: Índice de deslocalização  $\delta(A,B)/a.u$  e componentes de energia derivados do IQA ( $E_{int}^{AB}$ ,  $E_{cl}^{AB}$  e  $E_{xc}^{AB}$ ) para os ciclofanos de 1 a 5

	Átomos	$\delta(A,B)/a.u.$	$E_{int}^{AB}/a.u.$	$E_{cl}^{AB}/a.u.$	$E_{xc}^{AB}/a.u.$
1	C1 - C1'	0,033	-0,0053	0,0009	-0,0062
	C2 - C2'	0,029	-0,0038	0,0015	-0,0053
	C1 - C2 <sup>b</sup>	1,340	-0,3651	0,0429	-0,4079
	C1 - C7 <sup>b</sup>	1,008	-0,2883	0,0229	-0,3112
	C1 - C7 <sup>b</sup>	0,045	-0,0062	0,0007	-0,0069
	C7 - C7'	0,926	-0,2574	0,0144	-0,2717
2	C1 - C1'	0,030	-0,0043	0,0009	-0,0052
	C2 - C2'	0,060	-0,0110	0,0017	-0,0127
	C4 - C4'	0,012	-0,0006	0,0011	-0,0017
3	C1 - C1'	0,016	-0,0021	0,0002	-0,0023
	C2 - C2'	0,074	-0,0142	0,0015	-0,0157
4	C1 - C1'	0,031	-0,053	0,0006	-0,0059
	C2 - C2'	0,024	-0,037	0,0003	-0,0040
	C3 - C3'	0,009	-0,011	-0,0002	-0,0010
	C4 - C5'	0,021	-0,026	0,0009	-0,0034
5	C1 - C1'	0,029	-0,0041	0,0012	-0,0053
	H'(C7) - H'(C8) <sup>c</sup>	0,019	-0,0038	0,0002	-0,0039
	H'(C7) - H'(C8) <sup>c</sup>	0,011	-0,0018	0,0001	-0,0019

a Apenas valores de DI (A,B) > 0,001 estão apresentados. b são resultados similares para todos os compostos. c H' são hidrogênios que estão dentro do anel  $E_{int}^{AB}$  componente de total de interação,  $E_{cl}^{AB}$  componente de energia clássica e  $E_{xc}^{AB}$  componente de energia de troca e correlação

O índice de deslocalização e os parâmetros do IQA não têm diferença do ciclofano para seu respectivo dímero, assim como nas análises apresentadas até aqui o que reforça ainda mais a pequena participação da interação pelas

pontes de carbonos presentes no ciclofano e deixando evidente a importância da interação pelo espaço. Os DIs dos carbonos em anéis diferentes são duas ordens de grandeza menor do que os DIs para carbonos em ligação covalente e da mesma ordem de grandeza da fraca interação entre C1 – C7'. Todas essas interações são estabilizadoras devido a energia total de interação ( $E_{int}^{A,B}$ ) ser negativa e pequena o que sugere que essa interação seja do tipo de van der Waals<sup>68</sup>. O componente responsável pela energia de troca e correlação ( $E_{xc}^{AB}$ ) é muito maior do que o componente de energia clássica ( $E_{cl}^{AB}$ ).  $E_{xc}$  é um componente deixa o composto mais estável, enquanto o componente de energia clássica é desestabilizante, ou seja, tem um valor positivo, o que sugere um caráter covalente em interações C – C entre os anéis do ciclofano<sup>58</sup>.

Tabela 13: Índice de deslocalização  $\delta(A,B)/a.u$  e componentes de energia derivados do IQA ( $E_{int}^{AB}$ ,  $E_{cl}^{AB}$  e  $E_{xc}^{AB}$ ) para os dímeros de 1' a 5'

	Átomos	$\delta(A,B)/a.u.$	$E_{int}^{AB}/a.u.$	$E_{cl}^{AB}/a.u.$	$E_{xc}^{AB}/a.u.$
1'	C1 - C1'	0,035	-0,0061	0,0011	-0,0072
	C2 - C2'	0,029	-0,0038	0,0014	-0,0051
	C1 - C2 <sup>b</sup>	1,362	-0,3676	0,0435	-0,4112
	C4 - C8 <sup>b</sup>	1,002	-0,2858	0,0226	-0,3084
2'	C1 - C1'	0,031	-0,0049	0,0010	-0,0060
	C2 - C2'	0,055	-0,0098	0,0021	-0,0119
	C4 - C4'	0,012	-0,0004	0,0012	-0,0016
3'	C1 - C1'	0,017	-0,023	0,0030	-0,0026
	C2 - C2'	0,070	-0,0134	0,0017	-0,0151
4'	C1 - C2'	0,031	-0,0053	0,0006	-0,0059
	C3 - C3'	0,024	-0,0037	0,0003	-0,004
	C3 - C4'	0,009	-0,0011	-0,0002	-0,0010
5'	C1 - C1'	0,030	-0,0044	0,0013	-0,0057

a Apenas valores de DI (A,B) > 0,001 estão apresentados. b são resultados similares para todos os compostos.  $E_{int}^{AB}$  componente de total de interação,  $E_{cl}^{AB}$  componente de energia clássica e  $E_{xc}^{AB}$  componente de troca e correlação

Essa indicação de caráter covalente entre C – C deve ser vista com certo cuidado, pois existem poucos trabalhos que classificam ligação química

utilizando IQA. Átomos que se envolvem nessa característica de ligação química possuem camada fechada e seu caráter covalente é muito pequeno ou quase ausente, como mostrado pelo QTAIM, apresentado na sequência. A natureza estabilizante dessas interações indica que entre os anéis existe uma interação atrativa periférica, porém, as interações internas entre o *stacking* é repulsiva devido a conformação de barco para os anéis do composto 1<sup>69,70</sup> e pelo fato que o empilhamento de elétrons dos dímeros de benzeno são um estado de transição.

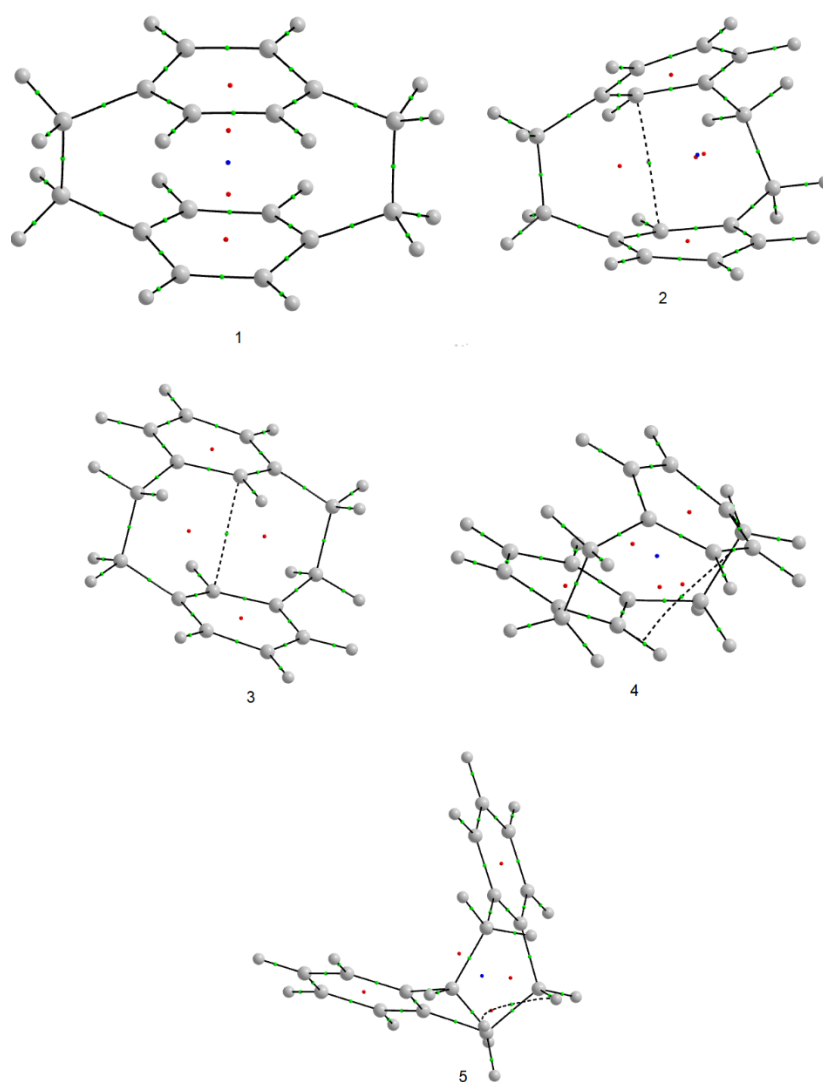


Figura 3.1-5: Gráficos moleculares para os ciclofanos 1 - 5

Considerando trabalhos anteriores de Caramori<sup>5</sup>, onde foi publicado um estudo sobre os caminhos de ligação (BP) e ponto crítico de ligação (BCP) entre os anéis, figura 3.1-5, à ausência de BCP nesses sistemas pode indicar a não existência de interações atrativas, como alguns autores<sup>69,71</sup> interpretam essa ausência como uma falta de interação entre os anéis. Alguns autores acharam evidências de que o BP é o preferido pelo caminho de troca e correlação<sup>72,73</sup>. Os compostos 2 e 3 apresentam um BCP entre os anéis nos carbonos C2 – C2'. Em ambos os casos, é observado uma energia de troca e correlação ( $E_{xc}^{inter}$ ), pode ser visto na tabela 12 muito maior do que as demais interações C – C', dessa forma podemos explicar o aparecimento desse BP. No composto 4 determinar  $E_{xc}^{inter}$  é difícil devido pois o BP está vinculado a dois pontos críticos. Esse vínculo pode estar indicando um conflito estrutural, que pode ser explicado pelo alto valor de sua elipticidade  $\epsilon_b(r)$ , tabela 14. O composto 5 apresenta um BP curvado ligando duas pontes de hidrogênio, H(C7) – H(C8'). Essa curvatura pode indicar uma estrutura topologicamente instável. Comparando as energias de troca e correlação entre H(C7) – H(C8') com H(C7) – H(C8), o primeiro apresenta um valor maior apesar da distância ser menor do que o segundo, o que reforça a relação entre BP e a energia de troca e correlação. Como no caso das interações C – C entre os anéis, essas interações H – H podem ser classificadas como interações de van der Waals com um caráter covalente<sup>3</sup>.



Tabela 14: Parâmetros dos BCP entre os anéis para os compostos 2 a 5

	BCP	$\rho(r)$ /a.u.	$\nabla^2\rho(r)$ /a.u.	$\epsilon(r)$ /a.u.	$V(r)$ /a.u.	$G(r)$ /a.u.	$-Gb(r)/Vb(r) /$ a.u
2	C2 - C2'	0,02	0,059	0,207	-0,013	0,014	1,069
3	C2 - C2'	0,022	0,064	0,164	-0,014	0,015	1,058
4	C2 - C2'	0,012	0,038	1,472	-0,007	0,009	1,143
5	H'(C7) - H(C8)	0,013	0,047	0,107	-0,009	0,002	1,179

Nas bacias com uma baixa densidade eletrônicas no BCP ( $\rho(r)$ ), um valor positivo de  $\nabla^2\rho(r)$  (laplaciano da densidade eletrônica), nós podemos concluir que as interações entre os BCPs dos diferentes anéis são de camada fechada naturalmente<sup>2</sup>. De acordo com as análises de QTAIM e IQA, podemos observar que essas interações entre os anéis são de pequeno caráter covalente, o que corrobora o estudo feito por Grimme<sup>74,75</sup>.

Até essa parte do estudo diversos pontos controversos foram analisados sobre a estrutura eletrônica dos [2.2] ciclofanos<sup>3</sup>. Como pode ser observado, o estudo dos orbitais mostrou que a interação pelo espaço é mais importante do que as interações por ligação química<sup>3</sup>. A análise de IQA indicou que as interações C – C entre anéis diferentes possuem características típicas de interações de van der Waals com um caráter muito pequeno de ligação covalente e isso corrobora com os dados obtidos pelas análises de DORI e ELF.

Todas essas análises mostram que os ciclofanos e os seus dímeros têm o mesmo comportamento, o que reforça a ideia de uma interação pelo espaço ser muito mais importante do que as interações pelas pontes.

### 3.2 *Estudo da aromaticidade dos [2.2] Ciclofanos e seus dímeros.*

O estudo da aromaticidade de moléculas é considerado um dos mais importantes dentro dos conceitos da química orgânica. Sem dúvida, o termo aromaticidade, é um dos mais utilizados no estudo de compostos orgânicos. Nas últimas décadas vem sendo utilizado os termos aromaticidade e caráter aromático e ambos são aceitos. Dentre uma das características da aromaticidade estão associados a estados ao estado fundamental de ciclos com elétrons  $\pi$ .

As propriedades aromáticas estão, mais frequentemente, ligadas aos sistemas de elétrons  $\pi$  pois os mesmos são polarizáveis, quando comparados, por exemplo, ao núcleo ou elétrons  $\sigma$ . É possível observar os sistemas de elétrons  $\pi$  passando por deslocalização eletrônica, o que não é comum quando se fala de ligação simples (elétrons  $\sigma$ )<sup>1733,76,77</sup>. O termo deslocalização pode ser compreendido de duas maneiras:

A primeira é como resultado da ressonância como resultado de várias estruturas canônicas que nos dão a equalização dos comprimentos de ligação e a segunda que seria o resultado de uma interação forte entre elétrons  $\pi$  entre os substituintes de um composto.<sup>33,78-80</sup>

Dentro das características magnéticas, existem, também, alguns meios de se obter resultados da aromaticidade, como por exemplo, através da susceptibilidade magnética ou através de ressonância magnética nuclear (RMN) onde é possível obtermos os valores de NICS (do inglês *nucleus-independent Chemical shift*), introduzido por Schleyer e colaboradores.<sup>48,79-81</sup>

A NICS é definida como o valor negativo da blindagem absoluta calculada para o centro de um anel aromático ou de algum sistema em estudo. Anéis com valores negativos de NICS são classificados como aromáticos e, quanto mais negativo for o valor de NICS mais aromático é o sistema. Dessa forma, sistemas com valores positivos de NICS são classificados como não aromático.<sup>48,81,82</sup>

O estudo de NICS com DFT (*do inglês density functional theory*) vem sendo alvo de estudo nas últimas décadas, e recebe grande parte de atenção devido a sua grande precisão dos resultados. Como resultado de bons rendimentos do DTF, testes com diferentes níveis de teoria são realizados para obtermos cada vez mais valores preciso de energia, geometria e, claro, propriedades magnéticas<sup>48,83,84</sup>.

Caramori<sup>3</sup> mostrou resultados com NICS(0) e NICS(1) para critérios magnéticos aromaticidade e resultados com HOMA para critérios geométricos. Dessa forma, os cálculos de aromaticidade foram performados com os compostos de 1 a 5 e com seus átomos fantasmas para poder estudar o tensor magnético na direção zz, que é o princípio do NICS<sub>zz</sub>, conforme é mostrado na figura 3.6, onde na direita nós temos o modelo do NICS<sub>scanzz</sub> para o composto 4 e na direita é possível ver a distribuição dos átomos fantasmas para o cálculo do NICS<sub>zz</sub>(0) e NICS<sub>zz</sub>(1). E também o cálculo de NICS(0) e NICS(1).

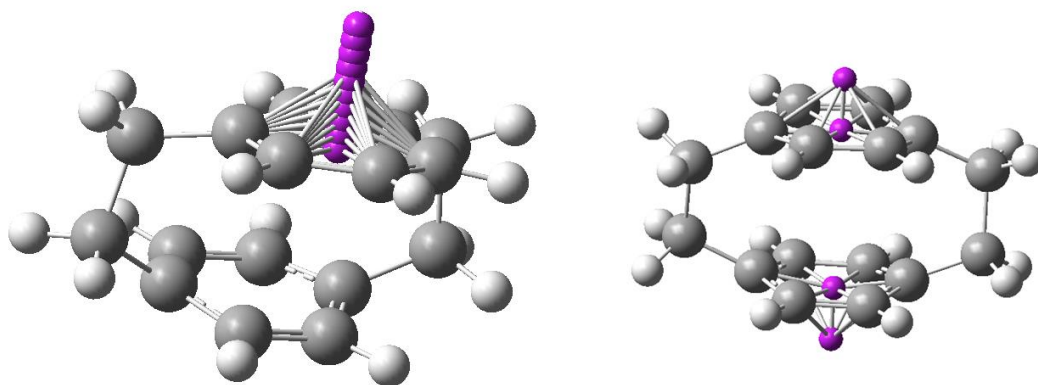


Figura 3.2-1: A direita o composto 4 com suas cargas pontuais para realização do NICSscanzz e a esquerda o composto 1 com suas cargas pontuais para o cálculo do NICSZZ(0) e NICSZZ(1)

Os dados de NICS(0) e NICS(1) estão dispostos na tabela 15. Como o ciclofano possui dois anéis aromáticos, estudamos os NICS para ambos anéis e nomeamos anel 1 e anel 2 como mostrado na figura 3.2-1

Apenas NICS(1) foram analisados pelo fato de serem mais adequados para se avaliar a aromaticidade em anéis aromáticos de seis membros, pois sofrem menor influência dos elétrons  $\sigma$ .<sup>66</sup> A proximidade de dois anéis aromáticos, como no caso dos dímeros, leva a um aumento do NICS(1).

Tabela 15: NICS (ppm) dos sistemas aromáticos estudados

Compostos	Anel(1)		Anel(2)		
	NICS(0)	NICS(1)	NICS(0)	NICS(1)	
<b>benzeno</b>	-8,24	-10,39	-	-	
<b>1</b>	-8,71	-9,56	-8,71	-9,56	om
<b>2</b>	-9,03	-9,42	-8,90	-9,47	
<b>3</b>	-8,79	-9,58	-8,70	-9,58	rel
<b>4</b>	-10,31	-10,70	-9,70	-9,17	
<b>5</b>	-8,34	-10,90	8,70	9,43	açã
<b>1'</b>	-6,92	-10,16	-7,20	-10,42	
<b>2'</b>	-7,26	-10,15	-7,35	-10,35	o
<b>3'</b>	-7,08	-9,09	-7,05	-9,04	aos
<b>4'</b>	-10,13	-10,80	-10,80	-10,98	
<b>5'</b>	-8,54	-10,23	8,509	-10,04	dí

C

meros 3 e 4, o NICS(1) decresce com a formação dos dímeros. Esta diferença pode ser ocasionada pela disposição espacial das fenilas desses compostos, de modo que a interação entre os anéis não seja tão forte como no caso dos outros dímeros. O NICS(1) diminui para os ciclofanos, com exceção do composto 4, que varia muito pouco, então, permanece, praticamente constante. Comparando os NICS dos dímeros com os correspondentes ciclofanos, observa-se que as presenças das pontes diminuem os NICS(1) para os dímeros dos compostos de 1 a 3 e 5. Para 4', o NICS(1) permanece constante. NICS(1) aumenta para 2 e 4, e para o anel 2 de 4'. O decréscimo de NICS com o empilhamento é resultante do acoplamento entre os campos magnéticos totais, originados das correntes de densidade eletrônica de ambos os anéis, quando os mesmos são dispostos um sobre o outro, o que modifica as tendências locais de aromaticidade podemos ver pela tabela 16 que os dímeros dos ciclofanos apresentam um comportamento análogo ao ciclofano quando se trata dos NICS(0) e NICS(1).

Estes resultados apresentam boa concordância com os já obtidos para ciclofanos<sup>3</sup>. Além desses resultados, o NICS<sub>zz</sub>, a componente do tensor NICS que correspondente ao eixo principal, perpendicular ao plano do anel (eixo-z), foi analisado. Já foi demonstrado na literatura que o NICS<sub>zz</sub> é uma excelente medida para a caracterização de sistemas  $\pi$  cíclicos. Para [2,2]ciclofanos, NICS<sub>zz</sub> pode caracterizar melhor o sistema  $\pi$  do que o NICS isotrópico, pois NICS<sub>zz</sub> corresponde mais diretamente às densidades de correntes induzidas nos anéis. As contribuições do tensor NICS foram computadas ao longo do eixo-z, no centro do anel, e a 1 Å acima (+1) do plano do anel, onde  $z = 0$ .

Tabela 16: Componentes do tensor NICSzz(ppm) para os ciclofanos estudados

Compostos	d (Å)	NICSzz
Benzeno	0	-13,60
	1	-29,00
1 (anel 1)	0	-20,90
	1	-28,90
2 (anel 1)	0	-14,30
	1	-25,00
3 (anel 1)	0	-14,30
	1	-25,00
4 (anel 1)	0	-16,20
	1	-24,30
5 (anel 1)	0	-14,77
	1	-27,19

De acordo com a tabela 16, os valores de NICSzz(0) apresentam pequenas diferenças de um composto para outro, pois NICS no plano do anel é muito afetado pelos elétrons  $\sigma$ . Os valores de NICSzz são similares para 2 e 3. Os valores de NICSzz(1) são parecidos para todos os isômeros, indicando o comportamento igual na parte externa dos anéis, de acordo com os dados anteriormente reportados. Para poder demonstrar melhor o comportamento da aromaticidade na parte externa do ciclofano um cálculo de varredura da aromaticidade foi realizado. Para isso, seis cargas puntiformes foram adicionadas e separadas por 0,2 Å de distância partindo do plano do anel. Essa varredura foi realizada para todos os ciclofanos e seus respectivos dímeros e para ambos anéis. Os resultados dessa varredura estão dispostos na tabela 17.

Tabela 17: Componentes do tensor NICSscanzz(ppm) para os ciclofanos estudados

Distancia (Å)	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	4 (anel 1)	4 (anel 2)	5 <sup>a</sup>
0,0	-20,70	-16,53	-13,79	-19,44	-17,33	-13,75
0,2	-21,06	-16,31	-14,50	-18,38	-17,82	-15,46
0,4	-24,18	-19,16	-18,13	-20,48	-21,17	-19,80
0,6	-27,24	-23,10	-22,60	-23,87	-25,28	-24,51
0,8	-28,85	-26,18	-25,98	-26,63	-28,27	-27,73
1,0	-29,90	-27,50	-27,38	-27,75	-29,30	-28,53

*a devido à similaridade dos resultados nos anéis esse é o resultado apresentado para o anel 1*

É possível observar a similaridade do campo magnético presente no ciclofano conforme afastamos a carga de prova do anel aromático. Com exceção de 4, todos os compostos apresentaram idênticos valores de NICS<sub>zz</sub> ao longo de um angstrom. Essa não similaridade entre os anéis pode estar relacionada com a substituição de cada anel. No anel 1, onde o composto 4 é para-para substituído pode ser observado um perfil muito similar ao composto 2, para-para substituído e, no anel 1, onde temos as substituições em meta, temos o mesmo perfil dos compostos 2 e 3. Os dímeros dos ciclofanos apresentaram o mesmo perfil observado para seus respectivos compostos e pode ser visto na tabela 18.

Foi realizado, também, varreduras até dois angstroms para os ciclofanos, para realizar um perfil de como o campo magnético vai diminuindo ao longo do eixo Z. É possível notar em todos os compostos um decréscimo do valor do componente zz para o NICS a partir de 1,2 angstroms. É possível observar o perfil de decréscimo do valor dessa componente para o anel 1 do composto 3 a partir do gráfico mostrado na figura 3.8, onde no eixo x tem-se a distância em angstroms e no eixo y nós temos os valores do tenso do NICS na direção Z. Esse comportamento é observado para todos os ciclofanos e seus respectivos dímeros em ambos anéis

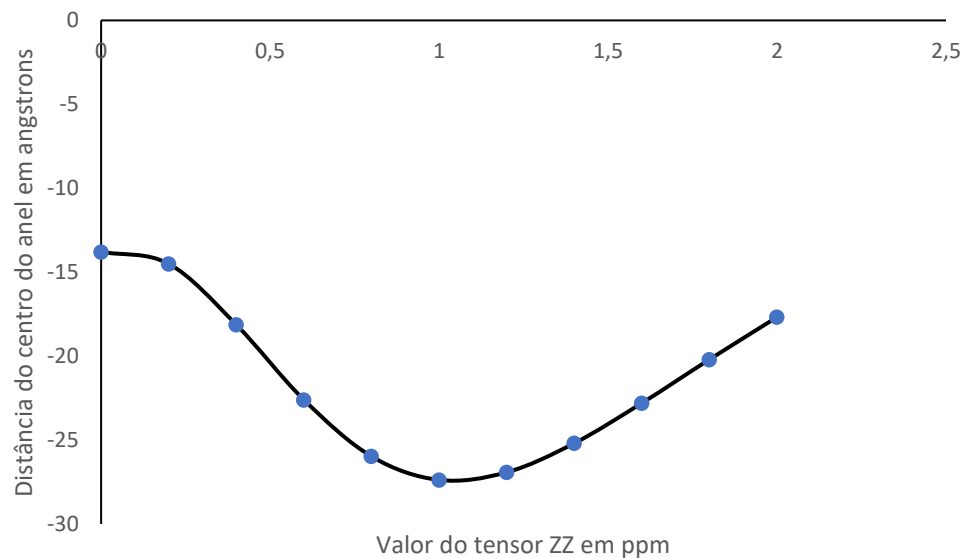


Figura 3.2-2: Gráfico da varredura do NICSZZ para o anel 1 do composto 3.

Tabela 18: Componentes do tensor NICSscanzz(ppm) para os dímeros dos ciclofanos estudados

Distancia (Å)	1'	2'	3'	4' (anel 1)	4' (anel 2)	5'
0,00	-22,18	-17,54	-15,78	-17,57	-17,78	-13,80
0,20	-20,67	-17,02	-16,27	-17,87	-18,56	-15,70
0,40	-22,44	-19,70	-19,93	-21,00	-20,28	-15,58
0,60	-25,62	-23,60	-23,53	-25,11	-23,49	-20,00
0,80	-28,23	-26,68	-26,61	-28,18	-26,23	-24,81
1,00	-29,22	-27,95	-28,44	-29,32	-27,42	-28,01

Stanger e colaboradores<sup>34,85-89</sup> fizeram uma série de varreduras de NICS para caracterizar um perfil de composto aromático baseado em varreduras. Os autores observaram que todos os compostos aromáticos possuem um mesmo perfil o mesmo que podemos observar na figura 3.2-2 e o mesmo observado em todos os ciclofanos e seus respectivos dímeros estudados. É possível observar um aumento na aromaticidade até 1Å onde o campo magnético começa a deixar de fazer efeito e a aromaticidade começa a decair. Então, dessa forma, podemos considerar os ciclofanos e os dímeros



como aromático, não só pelo NICS como mostrado em estudos como de Caramori e Galembeck<sup>13,5</sup>, mas também pelo seu perfil de varredura em relação a componente tensor zz obtido pelo cálculo de NICS, confirmado pelos autores citados.

Juntamente com o estudo de aromaticidade por NICS foi realizado o cálculo do espectro de ressonância magnética nuclear (RMN), técnica que extrema importância de elucidação estrutural para compostos. Essa técnica baseia-se no spin nuclear. Núcleos que possuem um número pares de prótons tem um spin nuclear igual a zero, dessa forma, não é viável essa técnica. Núcleos com número ímpar de prótons acaba funcionando como pequenos imãs rotativos onde será possível utilizar a técnica. Durante a RMN, um campo magnético é aplicado e faz com que os núcleos atômicos, que tem diferentes momentos magnéticos em vários níveis de energia absorvam uma radiofrequência e ao voltarem ao estado inicial os estados menos energéticos transferem de volta a energia. O processo de relaxação do spin nuclear pode ser feito de duas formas, através de um processo chamado “relaxamento de magnetização longitudinal” e “relaxamento spin-spin” e esses tempos de relaxamento do spin são os resultantes responsáveis pelo espectro de RMN.

Dessa forma, foi realizado o espectro de RMN para que possamos observar acoplamento nuclear (J) entre os andares do ciclofano bem como seu espectro.

Mesmo sendo uma constante muito baixa, em todos os compostos é possível observar um valor de J para os hidrogênios em andares diferentes do ciclofano. Em um trabalho de Jansa e colaboradores<sup>90</sup> os autores reportam valores de acoplamento entre os anéis com valores de 0,36 a 0,38Hz e o

mesmo valor pode ser observado em cálculo teórico e experimental para [2.2]paraciclofano substituídos. Bifulco<sup>91</sup> e Mangoni<sup>92</sup> fizeram estudos teóricos e práticos afim e reportaram valores de 0,3 e 0,4Hz para hidrogênios em andares diferentes do ciclofano. Dessa forma, nosso valor para o composto 1, [2.2]paraciclofano não substituído de 0,44Hz está de acordo com a literatura, como visto na tabela 19 e está diretamente liado a distância dos hidrogênios em questão.

Tabela 19: Componentes, em Hz, da constante de acoplamento J e constante de acoplamento J em Hz para os ciclofanos de 1 a 5 estudados.

	Acoplamento	Fermi Contact (FC)	Spin Dipolar (SD)	Paramagnetic Spin-orbit (PSO)	Diamagnetic spin-orbit(DSO)	Total nuclear spin-spin (J) <sup>a</sup>
1	H2 - H2'	0,39	0,01	-1,53	1,56	0,44
1	H3 - H3'	0,39	0,01	-1,53	1,57	0,44
1	H5 - H5'	0,39	0,01	-1,53	1,57	0,44
1	H6 - H6'	0,39	0,01	-1,53	1,56	0,44
2	H2 - H2'	0,79	0,02	-3,80	3,94	0,88
2	H4 - H4'	0,08	< 0,01	-0,71	0,75	0,11
2	H5 - H5'	0,06	0,01	-0,04	0,04	0,07
2	H6 - H6'	0,08	< 0,01	-0,71	0,73	0,11
3	H2 - H2'	0,29	0,02	0,08	-0,04	0,27
3	H2 - H6'	0,06	<0,01	-0,30	0,29	0,05
3	H2 - H5'	-0,02	<0,01	-0,15	0,13	-0,04
3	H2 - H4'	0,06	<0,01	-0,30	0,29	0,05
4	H2 - H2'	0,08	0,01	-1,35	1,39	0,13
4	H2 - H3'	0,08	0,01	-1,35	1,39	0,13
4	H4 - H5'	0,10	<0,01	-1,05	1,08	0,14
4	H5 - H5'	-0,01	<0,01	-3,11	3,13	-0,01
4	H5 -H6'	-0,01	<0,01	-3,11	3,13	0,01
4	H6 - H5'	0,10	<0,01	-1,05	1,08	0,14
4	H6 - H6'	0,02	<0,01	3,29	-3,54	-0,01
5	H3 - H3'	0,03	<0,01	-0,58	0,60	0,05
5	H6 - H6'	0,03	<0,01	-0,58	0,60	0,05

a valores selecionados para constantes de acoplamento (J) > 0,01Hz em modulo.

É possível, também, decompor a constante de acoplamento J em vários componentes, como mostrado na tabela 19. Os valores de J foram decompostos em contato de Fermi (FC), spin-dipolo (SD), spin-orbita

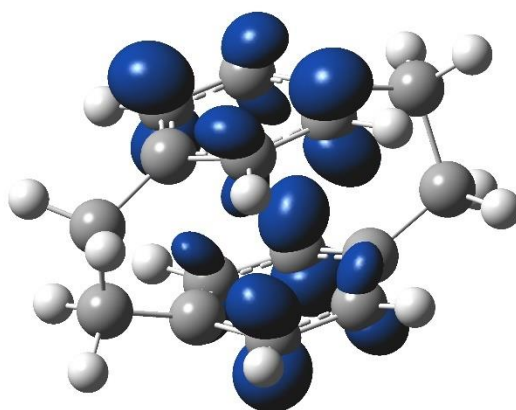
paramagnético (PSO) e spin-orbita diamagnético (DSO).<sup>90,92–94</sup> Geralmente o componente FC é dominante e é responsável pelos acoplamentos covalentes<sup>90,94</sup> e costuma ser pequeno em acoplamentos pelo espaço quando se comparado aos termos PSO e DSO que são os termos de maior valor e costumam ser de sinais opostos, dessa forma, se cancelando.<sup>90</sup>

Como é possível notar, no caso dos ciclofanos ocorrem acoplamentos pelo espaço e suas componentes com valor mais expressivo são os PSO e DSO, porém eles quase se cancelam devido aos valores quase iguais e de sinais opostos e o valor de FC é bem menos expressivo quando comparamos constantes de acoplamentos com ligação covalente envolvida. Os valores de SD são muito próximos a zero, dessa forma é praticamente irrelevante para o estudo da constante de acoplamento, mesmo que essa também seja muito próximo de zero, SD é em torno de 100 vezes menor do que a constante de acoplamento. Dessa forma, FC acaba sendo um dos valores responsáveis pelo acoplamento J nos ciclofanos, juntamente com PSO e DSO<sup>26</sup>.

### 3.3 *Estudo de cátions e ânions radicais derivados dos [2.2] ciclofano*

Nessa parte do trabalho iremos avaliar a estrutura eletrônica dos [2.2] ciclofanos em espécies radicais de cátions e ânions para ver se existe alguma diferença entre elas. Ciclofanos são materiais que podem ser utilizados como um condutor ótico não linear (NLO). Materiais com propriedades de um NLO tem sido muito estudado nos últimos 40 anos experimentalmente e teoricamente. Um composto NLO tem a capacidade de transferir carga através de transferência de elétrons, podendo ser compostos orgânicos, inorgânicos ou organometálicos por meio de ressonância ou pela da difusão da densidade eletrônica. Dessa forma podemos entender melhor o caso do ciclofano. Os

cátions e ânions tiveram sua geometria otimizada no mesmo nível de teoria que os ciclofanos de 1 a 5. Foi observado um aumento na energia das estruturas em relação ao composto neutro. Para o cátion o ciclofano passou a ser cerca de 170kcal/mol mais instável, mostrando uma alta energia de ionização, como mostrado na tabela 20 com as energias de ionização calculadas pelo método adiabático, considerando a energia da molécula neutra e das suas espécies oxidadas e reduzidas. Ainda na tabela 20 pode ser visto os valores de energia para os ânions radicais que, por sua vez, são bem mais estáveis que os cátions. Os ânions, de forma geral, são apenas 14 kcal/mol mais instáveis que os ciclofanos neutros. Essa baixa afinidade eletrônica dos ânions de espécie radical é explicada uma vez que os ciclofanos são compostos condutores de ótica não linear e ficam, de certo modo, estáveis na forma de ânions radicais conseguindo estabilizar de forma eficaz o elétron a mais que é recebido para que aja a formação dessa espécie iônica radical. Em comparação as espécies iônicas radicais, o ânion se mostrou, em média, 160kcal/mol mais estável que a espécie catiônica.



*Figura 3.3-1: Mapa de densidade de spin para o ânion do ciclofano 1. Em azul temos as maiores densidades de spin.*

Tabela 20: Energia de ionização e afinidade eletrônica para os cátions e ânions para os radicais dos ciclofanos de 1 a 5

Espécies radicais	1	2	3	4	5
Ânion	-8,67	-11,11	-16,47	-14,41	-18,42
Cátion	172,46	172,97	174,61	178,21	183,75

Devido a mudança no número de elétron, um elétron a mais no caso os ânions e um a menos para o estudo dos cátions, notou-se uma mudança na geometria dos compostos. Ambos as espécies tiveram mudanças em seus comprimentos de ligação e distorção nos ângulos diedros, tanto das pontes quanto em relação a planaridade do anel aromático. Para os ânions foi observado um aumento no comprimento de ligação de forma que o composto pudesse melhor estabilizar o elétron a mais e, para o cátion, essas ligações duplas nos anéis tiveram um encurtamento, provavelmente, para também estabilizar melhor a falta do elétron retirado fazendo com que os átomos consigam ficar mais próximos uns aos outros. Para entender melhor esse aumento no comprimento de ligação dos ânions, foi feito um mapa de densidade de spin para o ânion radical do ciclofano 1, o [2.2]paraciclofano e foi possível observar, como mostra a figura 3.3-1 que nos carbonos dos anéis aromáticos onde tiveram um aumento no comprimento de ligação química é a região com maior densidade de spin. As mudanças na geometria que mais destacam-se estão dispostas nas tabelas de 21 a 25.

Tabela 21: Parâmetros geométricos para o composto neutro, ânion e o cátion do [2.2]paraciclofano utilizando o nível de teoria PW6B95-D3BJ/def2-TZVP.

	Neutro	Ânion	Cátion
Comprimento de ligação (angstroms)			
C1 - C2	1,388	1,397	1,403
C1 - C7	1,501	1,499	1,505
C2 - C3	1,383	1,406	1,368
C7 - C7'	1,588	1,582	1,599
C2 - H2	1,081	1,081	1,080
C7 - H7	1,088	1,092	1,085
Ângulo de ligação (graus)			
C1 - C2 - C3	120,4	119,3	120,1
C1 - C7 - C7'	112,9	111,9	109,8
C2 - C1 - C6	117,0	117,7	117,5
C2 - C1 - C7	121,3	119,7	120,0
C1 - C7 - H7	110,3	111,8	111,3
C2 - C3 - H3	121,3	119,3	120,0
C1 - C2 - H2	119,6	119,7	119,5
Ângulo diedro (graus)			
C1 - C2 - C3 - C4	0,5	-2,6	0,1
C1 - C7 - C7' - C1	16,7	20,4	21,4
C2 - C3 - C4 - C5	14,2	-10,4	-17,5
C4 - C3 - C2 - H2	170,7	-170,4	-172,3
Distância entre anéis (angstroms)			
	2,976	2,945	2,767

Tabela 22: Parâmetros geométricos para o ânion e o cátion do [2.2]syn-metaciclofano utilizando o nível de teoria PW6B95-D3BJ/def2-TZVP.

	Ânion	Cátion
Comprimento de ligação (angstroms)		
C1 - C2	1,407	1,411
C1 - C7	1,497	1,499
C1 - C6	1,378	1,372
C2 - C3	1,403	1,413
C3 - C4	1,377	1,375
C4 - C5	1,401	1,395
C5 - C6	1,397	1,398
C3 - C8	1,498	1,495
C2 - C2'	2,611	2,332
C2 - H2	1,081	1,081
C4 - H4	1,083	1,079
C8 - C8'	1,572	1,561
C8 - H8	1,090	1,085
Ângulo de ligação		
C1 - C2 - C3	120,3	122,7
C1 - C6 - C5	121,3	120,2

C2 - C1 - C6	118,5	117,2
C2 - C1 - C7	118,3	119,0
C6 - C5 - C4	118,7	121,7
C3 - C8 - C8'	112,5	109,5
C8 - C8' - C3'	113,3	111,9
Ângulo diedro		
C1 - C2 - C3 - C4	-11,5	-10,7
C3 - C4 - C5 - C6	7,8	3,9
C1 - C7 - C7' - C1'	14,3	29,7
C3 - C8 - C8' - C3'	14,3	29,7
Distância entre anéis (angstroms)		
	3,230	3,274

Tabela 23: Parâmetros geométricos para o ânion e o cátion do [2.2]ant-metaciclofano utilizando o nível de teoria PW6B95-D3BJ/def2-TZVP.

	Ânion	Cátion
Comprimento de ligação (angstroms)		
C1 - C6	1,377	1,374
C1 - C2	1,408	1,421
C1 - C7	1,498	1,491
C3 - C4	1,384	1,374
C4 - C5	1,403	1,394
C2 - C3	1,408	1,421
C3 - C8	1,498	1,491
C2 - C2'	2,413	2,199
C8 - C8'	1,555	1,553
C6 - H6	1,084	1,079
C5 - H5	1,080	1,078
C4 - H4	1,084	1,079
C2 - H2	1,080	1,081
C8 - H8	1,091	1,088
C8 - H8'	1,092	1,085
Ângulo de ligação		
C1 - C2 - C3	120,9	121,7
C1 - C6 - C5	121,1	120,3
C6 - C1 - C2	118,6	118,0
C4 - C5 - C6	118,9	121,5
C3 - C8 - C8'	113,4	109,2
C2 - C1 - C7	117,2	118,5
Ângulo diedro		
C3 - C4 - C5 - C6	6,4	3,4
C3 - C8 - C8' - C3	55,3	53,3
C2 - C1 - C7 - C7'	68,5	70,7
C1 - C2 - C3 - C4	-7,6	-5,8
C1 - C6 - C5 - C4	-6,4	-3,4

Distância entre anéis (angstroms)		
C2 – C2'	2,413	2,199

Tabela 24: Parâmetros geométricos para o ânion e o cátion do [2.2]metaparaciclofano utilizando o nível de teoria PW6B95-D3BJ/def2-TZVP.

	Ânion	Cátion
Comprimento de ligação (angstroms)		
C7 - C7'	1,578	1,556
C1' - C7'	1,485	1,492
C1 - C7	1,497	1,510
C1 - C6	1,384	1,403
C1 - C2	1,396	1,387
C5 - C6	1,393	1,381
C4 - C5	1,393	1,381
C3 - C4	1,384	1,403
C3 - C8	1,497	1,510
C2 - C3	1,396	1,387
C8 - C8'	1,578	1,556
C4' - C8'	1,485	1,492
C3' - C4'	1,419	1,417
C4' - C5'	1,416	1,409
C2' - C3'	1,372	1,361
C1' - C2'	1,419	1,417
C1' - C6'	1,416	1,409
C5' - C6'	1,364	1,366
Ângulo de ligação		
C7 - C7' - C1'	111,8	106,2
C1 - C7 - C7'	113,5	109,0
C2 - C1 - C7	118,4	118,5
C7 - C1 - C6	122,9	119,6
C2 - C1 - C6	118,2	118,5
C4 - C5 - C6	119,9	119,6
C3 - C4 - C5	120,6	120,6
C2 - C3 - C4	118,2	118,5
C2 - C3 - C8	118,4	119,9
C4 - C3 - C8	122,9	120,9
C1 - C2 - C3	121,9	120,9
C8 - C8' - C4'	111,8	106,2
C8' - C4' - C3'	123,3	120,3
C8' - C4' - C5'	117,5	120,1
C4' - C3' - C2'	120,5	119,6
C5' - C4' - C3'	116,6	118,4
C1' - C2' - C3'	120,5	119,6
C7' - C1' - C2'	123,3	120,3
C7' - C1' - C6'	117,5	120,1



C2' - C1' - C6'	116,6	118,4
C1' - C6' - C5'	120,7	119,6
C4' - C5' - C6'	120,7	119,6
Ângulo diedro		
C7' - C1 - C6 - C5	171,1	167,5
C5 - C4 - C3 - C8	-171,1	167,5
C3 - C8 - C8' - C4'	36,3	37,6
C8' - C4' - C3' - C2'	-144,2	-149,9
C3' - C2' - C1' - C7'	144,2	-149,9
C1' - C7' - C7 - C1	-36,3	-37,6
Distância entre anéis (angstroms)		
	3,355	3,170

Tabela 25: Parâmetros geométricos para o ânion e o cátion do [2.2]ortociclofano utilizando o nível de teoria PW6B95-D3BJ/def2-TZVP.

	Ânion	Cátion
Comprimento de ligação (angstroms)		
C1 - C2	1,387	1,428
C2 - C3	1,394	1,391
C3 - C4	1,408	1,373
C4 - C5	1,375	1,406
C5 - C6	1,394	1,374
C1 - C6	1,410	1,390
C1 - C7	1,495	1,503
C7 - C7'	1,548	1,539
C2 - C2'	2,808	2,641
Ângulo de ligação		
C1 - C2 - C3	120,1	118,9
C1 - C7 - C7'	113,0	108,8
C2 - C8 - C8'	113,7	111,7
C4 - C5 - C6	119,6	120,0
C1' - C7' - C7	113,7	108,8
C1' - C2' - C3'	119,5	118,9
Ângulo diedro		
C1 - C2 - C3 - C4	-1,0	0,4
C4 - C5 - C6 - C1	-1,2	1,0
C1 - C7 - C7' - C1'	-26,3	-23,5
C2 - C8 - C8' - C2'	-26,3	-23,5
C1' - C2' - C3' - C4'	1,9	-1,6
C4' - C5' - C6' - C1'	1,7	-1,1
Distância entre anéis (angstroms)		
	4,007	3,624

Os estudos dos orbitais moleculares por meio das análises de NBO e NBBP realizadas para os ciclofanos neutros não foi possível realizar para as espécies radicais, uma vez que eles possuem camada aberta e os orbitais gerados pelo NBO mostram um resultado que não é fidedigno sabendo-se a estrutura correta de Lewis. Foram realizadas as análises de QTAIM para tentar entender melhor as interações do ciclofano, e o resultado mostrado na tabela 26 mostra que não existe nenhuma diferença significativa entre as análises de QTAIM para os ciclofanos e suas espécies radicais aniônicas e catiônicas nos BCPs entre os anéis do ciclofano, isso pode explicar porque os ciclofanos são bons condutores óticos não lineares. Os gráficos moleculares gerados pelo QTAIM para os cátions e os ânions com os BCPs estão dispostos nas figuras 3.3-2 e 3.3-3 respectivamente. Também, pela tabela 26, podemos observar, que, assim como nos ciclofanos neutros, a maior interação nas espécies radicais são as interações pelo espaço. As interações pela ligação química das pontes de C-C não possuem uma influência tão significativa para as espécies radicais e podemos caracterizar essas interações como interações de Van Der Waals com caráter covalente<sup>3</sup>

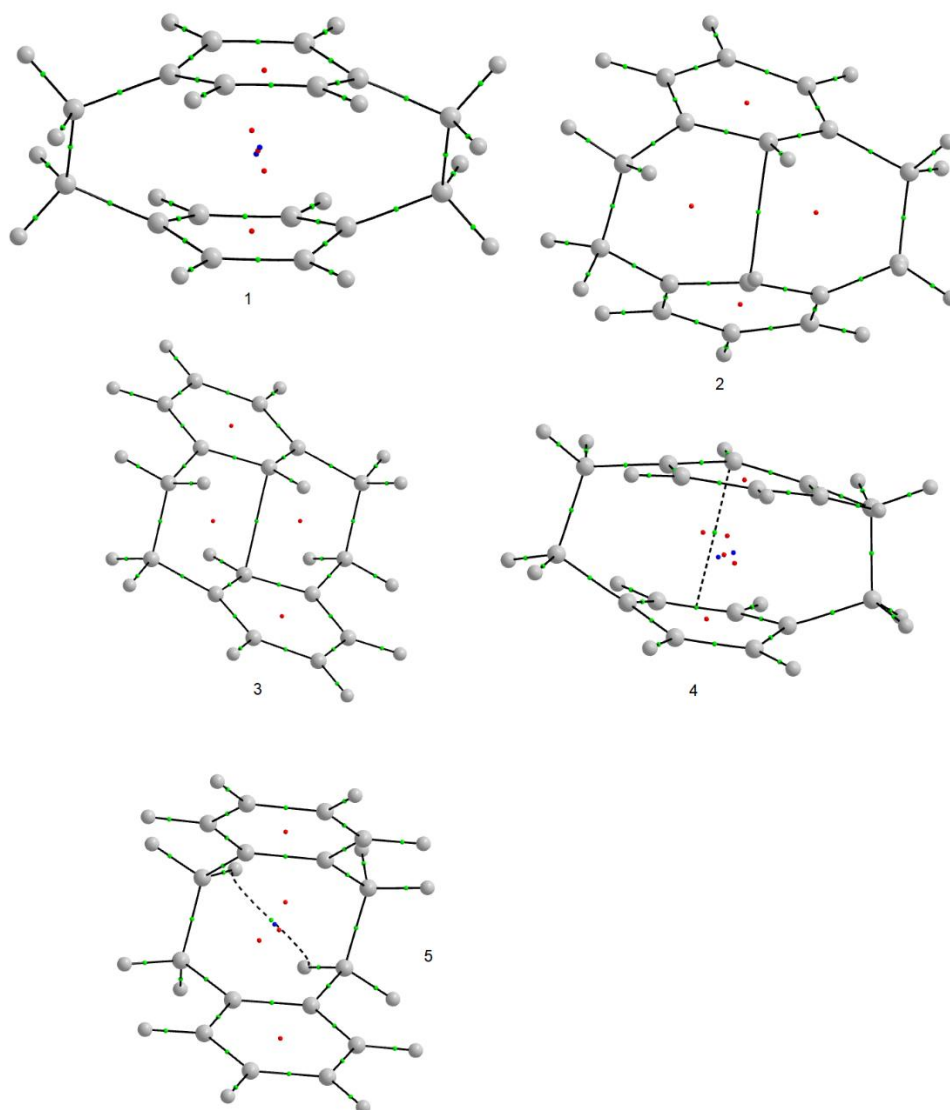


Figura 3.3-2: Gráficos moleculares resultante do QTAIM das espécies catiônicas

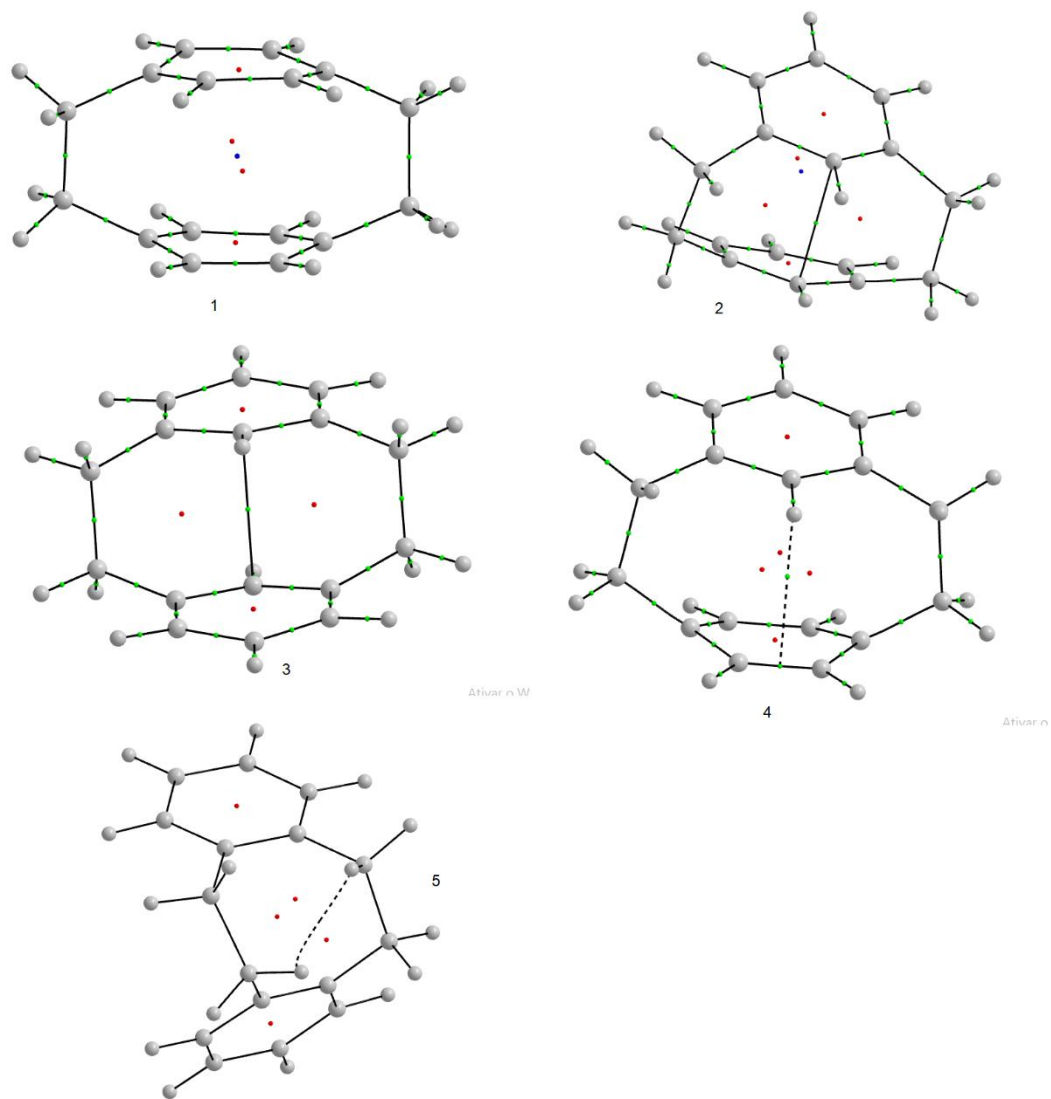


Figura 3.3-3: Figura 3.11: Gráficos moleculares resultante do QTAIM das espécies aniônicas

Tabela 26: Parâmetros dos BCP entre os anéis para os compostos iônicos de 2 a 5

Ciclofano		$\rho(r)/a.u.$	$\nabla^2\rho(r)/a.u.$	$\epsilon(r)/a.u.$	$V(r)/a.u.$	$G(r)/a.u.$
cátion						
2	C2 – C2'	0,040	0,071	0,158	-0,024	0,021
3	C2 – C2'	0,052	0,071	0,007	-0,032	0,025
4	H(C2) – C2'	0,012	0,037	4,434	-0,001	0,099
5	H(C7) – H(C8')	0,012	0,046	0,142	-0,008	0,010
ânion						
2	C2 – C2'	0,026	0,055	0,132	-0,015	0,014
3	C2 – C2'	0,037	0,071	0,176	-0,023	0,020
4	H(C2) – C2'	0,012	0,041	1,313	-0,008	0,009
5	H(C7) – H(C8')	0,014	0,051	0,101	-0,009	0,011

Para continuar o estudo das espécies radicais foi realizado, também, estudo de sua aromaticidade para classificar a sua aromaticidade de acordo com os critérios do NICSzz. Dessa forma, foi realizado o mesmo procedimento para os ciclofanos fazendo o scan de 0 a 1 angstrom. O resultado do scan de aromaticidade pode ser visto na tabela 27 e o gráfico para o composto 2 da espécie aniônica está disposto na figura 3.3-4.

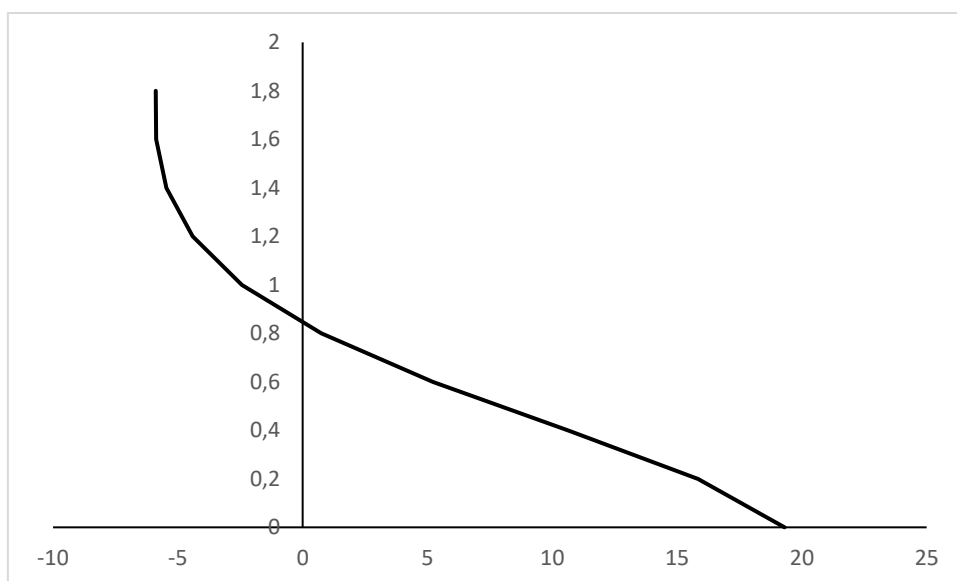


Figura 3.3-4: Gráfico da varredura do NICSZZ para o anel 1 do composto aniônico 2.

Tabela 27: Componentes do tensor NICSscanzz(ppm) para as espécies iônicas radicais

Distância	Cátion					Ânion				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
0,0	20,55	13,73	14,91	24,41	31,07	55,93	19,31	35,49	20,03	52,60
0,2	17,54	11,76	12,95	22,53	29,66	51,23	15,83	30,85	18,97	50,41
0,4	14,52	8,31	9,04	19,53	26,39	44,30	10,62	24,63	15,02	45,55
0,6	10,25	3,60	4,95	15,14	20,86	36,41	5,02	18,23	9,56	39,39
0,8	5,53	-1,16	2,68	10,07	14,14	28,75	0,75	12,62	4,22	32,99
1,0	1,19	-5,04	1,14	5,19	7,64	20,42	-2,44	8,20	-0,03	27,31

Os gráficos obtidos pelas varreduras de um angstrom mostram que as espécies radicais iônicas não possuem um comportamento aromático, primeiro porque os valores da componente ZZ precisam ser menores do que zero para que possa ser aromático e, segundo, pelo gráfico não é possível observar o mesmo comportamento proposto por Stanger<sup>85-89</sup>.

#### 4 Conclusão

Após analisar pontos controversos sobre estruturas eletrônicas dos [2.2] ciclofanos, pelas análises de estruturas eletrônicas, foi possível observar que as interações com maior importância são as que interação pelo espaço e, foi possível indicar que as espécies radicais também possuem o mesmo comportamento. Os valores de EI e AE também foram os esperados sabendo-se que o ciclofano é um composto extremamente estável e seus valores energéticos de energia de ionização é consideravelmente alto e, por outro lado, possui uma afinidade eletrônica relativamente baixa, quando por exemplo, comparamos com a AE do cloro que é de 83,41kcal/mol não foge ao esperado.

## 5 Referências

1. A. D. McNaught and A. Wilkinson. *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2019). doi:10.1351/goldbook.
2. Gleiter, R. Hopf, H. *Modern Cyclophane Chemistry*. (Wiley-VCH Verlag, 2004).
3. Caramori, G. F., Galembeck, S. E. & Laali, K. K. A Computational Study of [2.2]Cyclophanes. *J Org Chem* **70**, 3242–3250 (2005).
4. Seferos, D. S., Trammell, S. A., Bazan, G. C. & Kushmerick, J. G. Probing  $\pi$ -coupling in molecular junctions. *Proc Natl Acad Sci U S A* **102**, 8821–8825 (2005).
5. Caramori, G. F. & Galembeck, S. E. Computational study about through-bond and through-space interactions in [2.2]cyclophanes. *Journal of Physical Chemistry A* **111**, 1705–1712 (2007).
6. Dale, E. J. *et al.* Cooperative Reactivity in an Extended-Viologen-Based Cyclophane. *J Am Chem Soc* **138**, 3667–3670 (2016).
7. Young, R. M. *et al.* Ultrafast Two-Electron Transfer in a CdS Quantum Dot-Extended-Viologen Cyclophane Complex. *J Am Chem Soc* **138**, 6163–6170 (2016).
8. Barnes, J. C. *et al.* Semiconducting single crystals comprising segregated arrays of complexes of C<sub>60</sub>. *J Am Chem Soc* **137**, 2392–2399 (2015).



9. Mugishima, N., Kanomata, N., Akutsu, N. & Kubota, H. Remote steric effects of C<sub>2</sub>-symmetric planar-chiral terpyridine ligands on copper-catalyzed asymmetric cyclopropanation reactions. *Tetrahedron Lett* **56**, 1898–1903 (2015).
10. Navale, T. S. *et al.* Charge delocalization in self-assembled mixed-valence aromatic cation radicals. *Langmuir* **28**, 71–83 (2012).
11. Canard, G. *et al.* 1,3-Alternate Tetraamido-Azacalix[4]arenes as Selective Anion Receptors. *Chemistry - A European Journal* **22**, 5756–5766 (2016).
12. Hayashida, O., Kojima, M. & Kusano, S. Biotinylated Cyclophane: Synthesis, Cyclophane-Avidin Conjugates, and Their Enhanced Guest-Binding Affinity. *Journal of Organic Chemistry* **80**, 9722–9727 (2015).
13. Hayashida, O., Harada, Y. & Kojima, M. Synthesis of coumarin-appended cyclophanes and evaluation of their complexation with myoglobin. *J Incl Phenom Macrocycl Chem* **83**, 111–117 (2015).
14. Hayashida, O., Matsushita, K. & Kusano, S. Synthesis and effect of linker length on guest-binding affinity of water-soluble tetraazacyclophane dimers. *J Incl Phenom Macrocycl Chem* **84**, 237–243 (2016).
15. Komarova, E., Bogomolova, A. & Aldissi, M. Conjugated fluorescent polymer sensor for proteolytic activity detection with designed specificity. *Polym Int* **64**, 1451–1457 (2015).
16. Hu, K. *et al.* Development of a decaaza-cyclophane stationary phase for high-performance liquid chromatography. *J Sep Sci* **38**, 60–66 (2015).

17. Gómez-Pérez, V. *et al.* Design, synthesis and anti-leishmanial activity of novel symmetrical bispyridinium cyclophanes. *Eur J Med Chem* **89**, 362–369 (2015).
18. Ungeheuer, F. & Fürstner, A. Concise Total Synthesis of Ivorenolide B. *Chemistry - A European Journal* **21**, 11387–11392 (2015).
19. Lo, W. Y., Bi, W., Li, L., Jung, I. H. & Yu, L. Edge-on gating effect in molecular wires. *Nano Lett* **15**, 958–962 (2015).
20. Zhang, X., Wu, H. Q., Xu, H. L., Sun, S. L. & Su, Z. M. Modulating the charge transfer of D-S-A molecules: Structures and NLO properties. *Journal of Physical Chemistry A* **119**, 767–773 (2015).
21. Sun, J. *et al.* An Electrochromic Tristable Molecular Switch. *J Am Chem Soc* **137**, 13484–13487 (2015).
22. Ikeda, T. & Stoddart, J. F. Electrochromic materials using mechanically interlocked molecules. *Sci Technol Adv Mater* **9**, 014104 (2008).
23. Hu, W. B. *et al.* A [2]rota[2]catenane, constructed from a pillar[5]arene-crown ether fused double-cavity macrocycle: Synthesis and structural characterization. *Chemical Communications* **51**, 13882–13885 (2015).
24. Ortolan, A. O., Caramori, G. F., Parreira, R. L. T. & Muñoz-Castro, A. Helicenes as Molecular Tweezers in the Formation of Cation- $\pi$  Complexes. Bonding and Circular Dichroism Properties from Relativistic DFT Calculations. *ChemPhysChem* **19**, 2321–2330 (2018).
25. Caramori, G. F., Ortolan, A. O., Parreira, R. L. T. & da Silva, E. H. Ruthenium nitrosyl complexes containing pyridine-functionalized

- carbenes – A theoretical insight. *J Organomet Chem* **799–800**, 54–60 (2015).
26. Galembeck, S. E., Caramori, G. F., Misturini, A., Garcia, L. C. & Orenha, R. P. Metal-Ligand Bonding Situation in Ruthenophanes Containing Multibridged Cyclophanes. *Organometallics* **36**, 3465–3470 (2017).
27. Dougherty, K. J., Mague, J. T., Wilson, L. J., Kraml, C. M. & Pascal, R. A. A chiral, bis-anthraquinone-bridged cyclophane with a large specific rotation. *Tetrahedron Asymmetry* **27**, 768–772 (2016).
28. Stauffer, D. A., Barrans, R. E. & Dougherty, D. A. vO. 2762–2767 (1990).
29. Matsuiwa, K., Hayashi, S. & Nakanishi, W. Dynamic and Static Behavior of Intramolecular  $\pi$ - $\pi$  Interactions in [2.2]- and [3.3]Cyclophanes, Elucidated by QTAIM Dual Functional Analysis with QC Calculations. *ChemistrySelect* **2**, 1774–1782 (2017).
30. Sato, K. *et al.* Supramolecular Mechanosensitive Potassium Channel Formed by Fluorinated Amphiphilic Cyclophane. *J Am Chem Soc* **144**, 11802–11809 (2022).
31. Sugiyama, R. *et al.* The Biosynthetic Landscape of Triceptides Reveals Radical SAM Enzymes That Catalyze Cyclophane Formation on Tyr- and His-Containing Motifs. *J Am Chem Soc* **144**, 11580–11593 (2022).
32. Krygowski, T. M., Cyrański, M. K., Czarnocki, Z., Häfelinger, G. & Katritzky, A. R. Aromaticity: A theoretical concept of immense practical importance. *Tetrahedron* **56**, 1783–1796 (2000).

33. Krygowski, T. M. & Szatyłowicz, H. Aromaticity: what does it mean? *ChemTexts* **1**, 1–10 (2015).
34. Gershoni-Poranne, R. & Stanger, A. Magnetic criteria of aromaticity. *Chem Soc Rev* **44**, 6597–6615 (2015).
35. Kupka, T., Pasterna, G., Lodowski, P. & Szeja, W. GIAO-DFT prediction of accurate NMR parameters in selected glucose derivatives. *Magnetic Resonance in Chemistry* **37**, 421–426 (1999).
36. Demissie, T. B. *et al.* Structure, NMR and Electronic Spectra of [m.n]Paracyclophanes with Varying Bridges Lengths (m, n = 2-4). *Journal of Physical Chemistry A* **120**, 724–736 (2016).
37. Pechlivanidis, Z., Hopf, H., Ernst, L., Grunenberg, J. & Ernst, L. Paracyclophanes: Extending the Bridges. Synthesis. *European J Org Chem* **2009**, 238–252 (2009).
38. Demissie, T. B. *et al.* Structure, NMR and Electronic Spectra of [m.n]Paracyclophanes with Varying Bridges Lengths (m, n = 2-4). *Journal of Physical Chemistry A* **120**, 724–736 (2016).
39. Neese, F. The ORCA program system. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2**, 73-78. (2012).
40. Zhao, Y. & Truhlar, D. G. Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry. *Acc Chem Res* **41**, 157–167 (2008).
41. Grimme, S., Ehrlich, S. & Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J Comput Chem* **32**, 1456–65 (2011).

42. Weigend, F. & Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valences, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **7**, 3297 (2005).
43. Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior derivatives. *J Chem Phys* **38**, 3098–3100 (1988).
44. Kjær, H. & Sauer, S. P. A. Pople Style Basis Sets for the Calculation of NMR Spin–Spin Coupling Constants: the 6-31G-J and 6-311G-J Basis Sets. *J Chem Theory Comput* **7**, 4070–4076 (2011).
45. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Had, and D. J. F. Gaussian 09 (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009). **09**, 2009 (2009).
46. Frisch, M. J. *et al.* Gaussian 09, Revision B.01. *Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT* 1–20 (2009).
47. Foroutan-Nejad, C. How to calculate NICS ( Nucleus Independent Chemical Shift )? 2–4 (1995).
48. Fallah-Bagher-Shaidaei, H., Wannere, C. S., Corminboeuf, C., Puchta, R. & Schleyer, P. V. R. Which NICS aromaticity index for planar  $\pi$  rings is best? *Org Lett* **8**, 863–866 (2006).

49. Foroutan-Nejad, C. Is NICS a reliable aromaticity index for transition metal clusters? *Theor Chem Acc* **134**, 8 (2015).
50. Perdew, J. P., Burke, K. & Wang, Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys Rev B* **54**, 16533–16539 (1996).
51. Krishnan, R., Binkley, J. S., Seeger, R. & Pople, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J Chem Phys* **72**, 650–654 (1980).
52. Frisch, M. J., Pople, J. A. & Binkley, J. S. Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. *J Chem Phys* **80**, 3265–3269 (1984).
53. Dunning, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J Chem Phys* **90**, 1007–1023 (1989).
54. Papajak, E. & Truhlar, D. G. Convergent Partially Augmented Basis Sets for Post-Hartree–Fock Calculations of Molecular Properties and Reaction Barrier Heights. *J Chem Theory Comput* **7**, 10–18 (2011).
55. Carpenter, J. E. & Weinhold, F. Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the “different hybrids for different spins” natural bond orbital procedure. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **169**, 41–62 (1988).

56. Zimmerman, H. E. & Weinhold, F. Use of Hückel Methodology with ab Initio Molecular Orbitals: Polarizabilities and Prediction of Organic Reactions. *J Am Chem Soc* **116**, 1579–1580 (1994).
57. Zimmerman, H. E. & Weinhold, F. Natural bond-bond polarizability: A hückel-like electronic delocalization index. *Journal of Organic Chemistry* **78**, 1844–1850 (2013).
58. Bader, R. F. W. *‘Atoms in Molecules: A Quantum Theory (International Series of Monographs on Chemistry) Clarendon Press.’* . (Clarendon press , 1994).
59. Silvi, B. & Savin, A. Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions. *Nature* **371**, 683–686 (1994).
60. Glendening ED, Badenhop JK, Reed AE, Carpenter JE, Bohmann JA, Morales CM, Landis CR, W. F. NBO 6.0. program. *Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison* 2013 (2013).
61. Glendening, E. D., Landis, C. R. & Weinhold, F. NBO 6.0: Natural bond orbital analysis program. *J Comput Chem* **34**, 1429–1437 (2013).
62. Natural Bond Orbitals (NBO) in Organic Chemistry. <http://chemgplus.blogspot.com.br/2013/08/jmol-nbo-visualization-helper.html>. Accessed may 6th 2019.
63. Todd A. Keith. AIMAll . Preprint at (2019).
64. Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://jmol.org/>. Accessed in May 6th 2019.

65. Caramori, G. F. & Galembeck, S. E. A computational study of tetrafluoro-[2.2]cyclophanes. *Journal of Physical Chemistry A* **112**, 11784–11800 (2008).
66. Galembeck, S. E., Orenha, R. P., Madeira, R. M., Peixoto, L. B. & Parreira, R. L. T. Through-bond and through-space interactions in [2.2]cyclophanes. *J Braz Chem Soc* **32**, 1447–1455 (2021).
67. R. Exelby, R. G. Phototropy (or Photochromism). *Chem Rev* **65**, 247 (1965).
68. Lu, T. & Chen, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J Comput Chem* **33**, 580–592 (2012).
69. Majerz, I. & Dziembowska, T. Aromaticity and Through-Space Interaction between Aromatic Rings in [2.2]Paracyclophanes. *Journal of Physical Chemistry A* **120**, 8138–8147 (2016).
70. Meitei, O. R. & He??elmann, A. On the Stability of Cyclophane Derivates Using a Molecular Fragmentation Method. *ChemPhysChem* **17**, 3863–3874 (2016).
71. Lyssenko, K. A., Antipin, M. Y. & Antonov, D. Y. The transannular interaction in [2.2]Paracyclophane: Repulsive or attractive? *ChemPhysChem* **4**, 817–823 (2003).
72. Wolf, H. *et al.* Phase transition of [2,2]-paracyclophane - An end to an apparently endless story. *Chemistry - A European Journal* **20**, 7048–7053 (2014).



73. Mei, X. & Wolf, C. Highly congested no distorted diheteroarylnaphthalenes: Model compounds for the investigation of intramolecular  $\pi$ -stacking interactions. *Journal of Organic Chemistry* **70**, 2299–2305 (2005).
74. Grimme, S. On the importance of electron correlation effects for the  $\pi$ - $\pi$  interactions in cyclophanes. *Chemistry - A European Journal* **10**, 3423–3429 (2004).
75. Grimme, S. & Mück-Lichtenfeld, C. Accurate computation of structures and strain energies of cyclophanes with modern DFT methods. *Isr J Chem* **52**, 180–192 (2012).
76. Cyrański, Michał K. & Krygowski, T. M. Separation of the energetic and geometric contribution to aromaticity. Part X. The case of benzene rings in fused polycyclic benzenoid hydrocarbons. *Tetrahedron* **54**, 14919–14924 (1998).
77. Cyranski, M. K., Krygowski, T. M. & Bird, C. W. Separation of the energetic and geometric contributions to aromaticity. Part VIII. Changes in aromaticity and the evidence for the multi- dimensionality of the aromatic character of benzene rings in para- and meta- cyclophanes. *Tetrahedron* **54**, 9711–9720 (1998).
78. Information, S. *et al.*  $\alpha$ - and  $\alpha'$ -Lithiation–Electrophile Trapping of *N*-Thiopivaloyl and *N*-*tert*-Butoxythiocarbonyl  $\alpha$ -Substituted Azetidines: Rationalization of the Regiodivergence Using NMR and Computation. *J Org Chem* 150924153958001 (2015) doi:10.1021/acs.joc.5b01804.

79. von Ragué Schleyer, P. Aromaticity: Introduction. *Chem Rev* **101**, 1115–1117 (2001).
80. von Ragué Schleyer, P. & Puhlhofer, F. Recommendations for the evaluation of aromatic stabilization energies. *Org Lett* **4**, 2873–2876 (2002).
81. Schleyer, P. V. R., Maerker, C., Dransfeld, A., Jiao, H. & van Eikema Hommes, N. J. R. Nucleus-independent chemical shifts: A simple and efficient aromaticity probe. *J Am Chem Soc* **118**, 6317–6318 (1996).
82. Chen, Z. *et al.* Nucleus-independent chemical shifts (NICS) as an aromaticity criterion. *Chem Rev* **105**, 3842–3888 (2005).
83. Odermatt, S., Alonso-Gómez, J. L., Seiler, P., Cid, M. M. & Diederich, F. Shape-persistent chiral alleno-acetylenic macrocycles and cyclophanes by acetylenic scaffolding with 1,3-diethynylallenes. *Angewandte Chemie - International Edition* **44**, 5074–5078 (2005).
84. Alonso, M. & Herradón, B. Neural networks as a tool to classify compounds according to aromaticity criteria. *Chemistry - A European Journal* **13**, 3913–3923 (2007).
85. Stanger, A. Obtaining Relative Induced Ring Currents Quantitatively from NICS. *J Org Chem* **75**, 2281–2288 (2010).
86. Stanger, A. Nucleus-independent chemical shifts (NICS): Distance dependence and revised criteria for aromaticity and antiaromaticity. *Journal of Organic Chemistry* **71**, 883–893 (2006).

87. Stanger, A. Obtaining relative induced ring currents quantitatively from NICS. *Journal of Organic Chemistry* **75**, 2281–2288 (2010).
88. Stanger, A. Nucleus-independent chemical shifts (NICS): Distance dependence and revised criteria for aromaticity and antiaromaticity. *Journal of Organic Chemistry* **71**, 883–893 (2006).
89. Gershoni-Poranne, R. & Stanger, A. The NICS-XY -Scan: Identification of Local and Global Ring Currents in Multi-Ring Systems. *Chemistry - A European Journal* **20**, 5673–5688 (2014).
90. Dračínský, M., Jansa, P. & Bouř, P. Computational and experimental evidence of through-space NMR spectroscopic J coupling of hydrogen atoms. *Chemistry - A European Journal* **18**, 981–986 (2012).
91. Chini, M. G., Riccio, R. & Bifulco, G. Computational NMR Methods in the Stereochemical Analysis of Organic Compounds: Are Proton or Carbon NMR Chemical Shift Data More Discriminating? *European J Org Chem* **2015**, 1320–1324 (2015).
92. Bifulco, G. & Mangoni, A. <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H scalar coupling across two stacked aromatic rings: DFT calculations and experimental proof. *Magnetic Resonance in Chemistry* **46**, 199–201 (2008).
93. Ramsey, N. F. Electron Coupled Interactions between Nuclear Spins in Molecules. *Physical Review* **91**, 303–307 (1953).
94. Sychrovský, V., Gräfenstein, J. & Cremer, D. Nuclear magnetic resonance spin–spin coupling constants from coupled perturbed density functional theory. *J Chem Phys* **113**, 3530–3547 (2000).

