

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
DE SANTA CATARINA**

**ESTUDO TEÓRICO SOBRE O EFEITO DO NÚMERO DE  
CAMADAS NA INTERAÇÃO CÁTION- $\pi$  EM RUTENOFANOS**

**DÉBORA INÊZ CATÂNEO**

**São José**

**2014**

DÉBORA INÊZ CATÂNEO

**ESTUDO TEÓRICO SOBRE O EFEITO DO NÚMERO DE CAMADAS NA INTERAÇÃO  
CÁTION- $\pi$  EM RUTENOFANOS**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado ao Curso de Licenciatura em Ciências da Natureza com habilitação em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Campus São José, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciada em Ciências da natureza com habilitação em Química, sob orientação do Prof. Mestre Leone Carmo Garcia.

**SÃO JOSÉ**

**2014**

Trabalho de conclusão de curso sob o título **“ESTUDO TEÓRICO SOBRE O EFEITO DO NÚMERO DE CAMADAS NA INTERAÇÃO CÁTION- $\pi$  EM RUTENOFANOS”** defendida por Débora Inêz Catâneo e aprovada em 06 de março de 2014, em São José, Santa Catarina, pela banca examinadora assim constituída:

---

Prof. Me. Leone Carmo Garcia  
Orientador

---

Prof<sup>a</sup>. Ma. Franciele Drows de Souza

---

Prof<sup>a</sup>. Ma. Lúcia Müller

**Ao meu marido Mauricio que,  
sempre com poucas palavras, me fez  
conquistar um semestre de cada vez.  
Aos meus filhos, Isabella e Caio, por  
eu ser exemplo não me deixaram  
desistir.**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pela oportunidade desta vida, pela oportunidade de convivência com outros, pelas conquistas e o aprendizado contínuo.

Ao meu marido e aos meus filhos, pois sempre vi neles e por eles a chance de levantar e continuar.

Ao Professor Leone Carmo Garcia que aceitou gentilmente desenvolver este trabalho sendo ao mesmo tempo dedicado e muito paciente.

Às minhas colegas de graduação que usaram de sua aptidão para ensinar e não me recusaram auxílio pedagógico, em especial Monise, Pamela, Patrícia Lúcia, Priscila, Suellen e Viviane e não foi a toa que nos chamavam de “a casa das sete mulheres”.

Aos meus professores, os que foram dedicados, pacientes, empolgados e mesmo resilientes.

Às pessoas que convivi neste espaço de tempo no Instituto Federal e que sempre me acolheram e dirimiram minhas necessidades.

Ao Professor Dr. Giovanni Finoto Caramori, coordenador do grupo de Estrutura Eletrônica Molecular da UFSC (GEEM) pela disponibilização dos recursos computacionais para o desenvolvimento deste trabalho.

“Transformar a fraqueza em força só é dado àqueles que têm uma energia absoluta e uma autoridade ilimitada. Pela palavra “força” não se deve entender “dominação”, mas sim a faculdade que permite que se transforme em ato tudo aquilo que se propõe.” **(Sun tzu)**

## RESUMO

Este trabalho compreende um estudo teórico, visando investigar a magnitude e a natureza da interação cátion- $\pi$  em rutenofanos constituídos de paraciclofanos multicamadas. Avaliou-se a estrutura eletrônica de três compostos: **1-** ( $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\eta^6\text{-C}_{16}\text{H}_{16})]^{2+}$ ); **2-** ( $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\eta^6\text{-C}_{26}\text{H}_{26})]^{2+}$ ); **3-** ( $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\eta^6\text{-C}_{36}\text{H}_{36})]^{2+}$ ). Para tanto empregou-se o modelo BP86/def2-SVP em conjunção com o requerido ECP para o rutênio na obtenção das geometrias; as frequências vibracionais foram calculadas com o emprego do nível de teoria BP86/SDD. As energias das interações cátion- $\pi$  destes compostos foram investigadas aplicando-se o esquema de decomposição da energia proposto por Su e Li (Su-Li EDA) no nível de teoria MP2/def2-SVP. Observou-se que a interação cátion- $\pi$  nos rutenofanos estudados é fortalecida pelo incremento do número de camadas aromáticas. Além disso, tal interação apresenta um grande caráter covalente em sua natureza, ao passo que a contribuição eletrostática é bastante significativa.

Palavras-chave: Interações cátion-  $\pi$ , Rutenofanos, Su-Li EDA

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE TABELAS.....	10
LISTA DE ABREVIATURAS.....	11
1. INTRODUÇÃO.....	12
1.1 MÉTODOS COMPUTACIONAIS .....	18
1.1.1 MÉTODO HARTREE-FOCK.....	19
1.1.2 MÉTODO PÓS-HARTREE-FOCK.....	20
1.1.3 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE.....	22
1.1.4 DECOMPOSIÇÃO DA ENERGIA DE SU-LI(EDA).....	24
2. OBJETIVOS.....	26
3. METODOLOGIA.....	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
4.1 GEOMETRIAS.....	28
4.2 ANÁLISE DA DECOMPOSIÇÃO DA ENERGIA (SU-LI EDA).....	33
5. CONCLUSÕES.....	36
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	37



## **LISTA DE FIGURAS**

<b>Figura 1.</b> Alguns $[2_n]$ ciclofanos .....	<b>13</b>
<b>Figura 2.</b> Paraciclofanos multicamadas.....	<b>14</b>
<b>Figura 3.</b> Um exemplo de complexo contendo rutênio e ciclofanos como ligantes (rutenofano).....	<b>14</b>
<b>Figura 4.</b> Representação genérica de um polímero alternando metais e [2.2] paraciclofanos.....	<b>15</b>
<b>Figura 5.</b> Um exemplo de fragmentação usada para a análise da decomposição da energia.....	<b>25</b>
<b>Figura 6.</b> Estruturas otimizadas dos rutenofanos estudados neste trabalho.....	<b>26</b>
<b>Figura 7.</b> Numeração empregada na discussão sobre as geometrias dos compostos 1-3.....	<b>28</b>
<b>Figura 8.</b> Exemplos das duas conformações adotadas pelos anéis dos compostos analisados .....	<b>30</b>
<b>Figura 9.</b> Fragmentação utilizada para se realizar a análise da decomposição da energia proposta por Su e Li.....	<b>33</b>

## **LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1.</b> Parâmetros geométricos selecionados para os compostos 1-3.....	<b>28</b>
<b>Tabela 2.</b> Análise Su-Li (kcal mol <sup>-1</sup> ) para os compostos 1-3.....	<b>34</b>

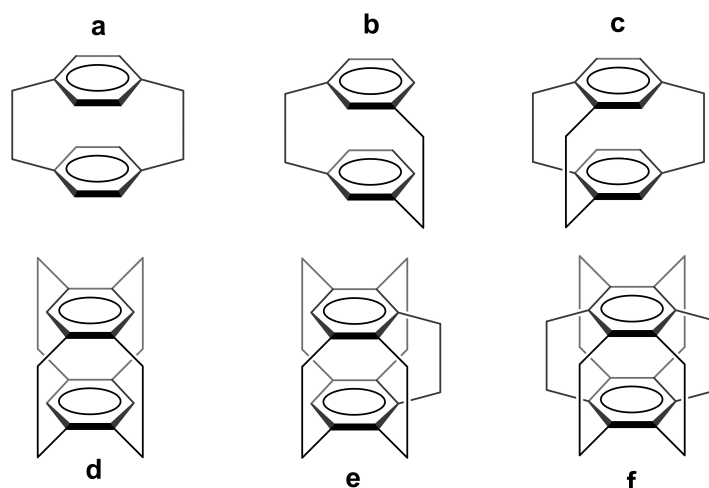
## **LISTA DE ABREVIATURAS**

BSSE	Basis Set Superposition Error
DFT	Density Functional Theory
ECP	Effective Core potencial
EDA	Energy Decomposition Analysis
HF	Hartree-Fock
MP2	Second Order Møller-Plesset Perturbation Theory
SU-LI EDA	Energy Decomposition Analysis by Su and Li
ZORA	Zero Order Relativistic Aproximation

## 1.INTRODUÇÃO

Compostos envolvendo o elemento carbono são encontrados aos milhares, formando estruturas e funções em organismos ou em materiais sintéticos; associam-se aos mais diversos elementos químicos, ou simplesmente a átomos de hidrogênio. O estudo de suas funcionalidades é amplo e contempla muitos segmentos da vida terrestre. Uma classe especial destes compostos, são os hidrocarbonetos aromáticos, encontrados em combustíveis fósseis como petróleo e carvão, que têm como precursor um anel de benzeno como parte de sua estrutura; anel este onde seis átomos de carbono combinam-se entre si e fazem ligações simples e duplas alternadas, também chamados de anéis aromáticos. Atualmente usa-se o termo aromático reportando-se a esta classe de compostos que possuem comportamento químico diferenciado de outros compostos orgânicos, como hibridizações de orbitais  $sp^2$ , ângulos de ligação formados em  $120^\circ$ , com número de elétrons  $\pi$  que se enquadram na regra de Hückel; diferenças essas que estão associadas principalmente à sua estrutura, contribuindo para o desenvolvimento de fármacos, combustíveis alternativos com a queima mais limpa, fertilizantes etc, (ATKINS, JONES, 2012; McMURRY, 2012 ).

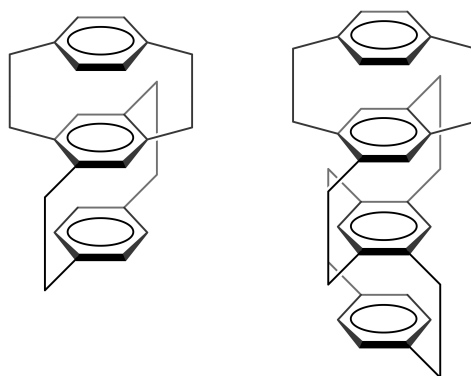
Anéis aromáticos também podem ser empilhados face a face e conectados entre si através de pontes etilênicas, recebendo o nome de ciclofanos. Conforme o Compendium IUPAC, os ciclofanos são compostos contendo: 1) um ou mais anéis aromáticos e 2) cadeias saturadas ou insaturadas e/ou átomos como componentes alternados de um anel maior. As pontes etilênicas forçam os anéis a manterem-se a uma distância incomparavelmente próxima. Dessa forma obtém-se oportunidades não usuais para a investigação do papel da interação entre os sistemas  $\pi$  dos anéis e as propriedades espectroscópicas desses compostos, como por exemplo os espectros UV.(CRAM, STEINBERG, 1951). Além disso, estas pontes fazem com que os anéis sejam distorcidos em relação à planaridade, ainda que retenham a aromaticidade (CARAMORI, 2006), contrastando com o que é mencionado em livros textos clássicos de química orgânica, ou seja, um composto pode ser aromático e não ser planar (MCMURRY, NOGUEIRA, BAGATIN, 2005). É oportuno mencionar que a aromaticidade é um fenômeno multidimensional e vai muito além da regra de Hückel (CARAMORI, OLIVEIRA, 2009).



**Figura 1:** Alguns  $[2_n]$  ciclofanos (sendo: **a**-[2.2]paraciclofano; **b**-[2.2]metaciclofano; **c**-[2<sub>3</sub>](1,2,4)-ciclofano; **d**-[2<sub>4</sub>](1,2,4,5)-ciclofano; **e**-[2<sub>5</sub>](1,2,3,4,5)-ciclofano; **f**-[2<sub>6</sub>](1,2,3,4,5,6)-ciclofano)

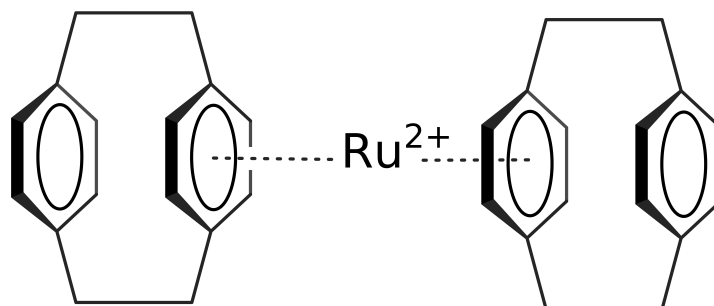
Considera-se que o grande interesse pelos ciclofanos começou em 1949 com os trabalhos de Brown e Farthing. Estes pesquisadores sintetizaram o [2.2]paraciclofano (figura 1, composto **a**) via acoplamento de Wurtz do dibrometo de p-xilileno (BROWN, FARTHING, 1949). O número de anéis empilhados em um ciclofano não se limita a dois como ilustra a figura 1. Muitos trabalhos relatam a síntese e a exploração das propriedades de representantes multicamadas (figura 2), (FUJITSUKA, *et al.* 2011.; KOHDA, MISUMI, 1980.; LAGANIS, FINKE, BOEKELHEIDE, 1980.; MISUMI, OTSUBO, 1978.; MASUHARA, *et al.* 1977.; MURANAKA, *et al.* 2008.; OTSUBO, KOHDA, MISUMI, 1978.; OTSUBO, KOHDA, MISUMI, 1980.; OTSUBO, *et al.* 1973.; SHIBAHARA, *et al.* 2008.; SHIBAHARA, *et al.*, 2011.; TANIGUCHI, *et al.* 1998.; TSUJI, YOSHIZAWA, 2012.; WATANABE, *et al.*, 2010.;).

Desde a inauguração da “era ciclofano” no final da década de 40, os ciclofanos são compostos intensamente investigados e ainda encontra-se diversas aplicações para os mesmos, tais como: detecção seletiva de RNA em células vivas (BAHAREH, *et al.* 2013), catalisadores para polímeros (POPENEY, ZHIBIN 2009), interruptores moleculares (KANAZAWA, HIGUCHI, YAMAMOTO, 2005), receptores moleculares (DIEDERICH, 1988), ciência dos materiais (HOPF 2008), entre outras. Sob o ponto de vista teórico, os ciclofanos também têm atraído a atenção dos pesquisadores, tanto no que diz respeito à elucidação das interações existentes entre seus anéis (CARAMORI, 2006), quanto as promissoras aplicações dos mesmos como retificadores moleculares de corrente. (TSUJI, YOSHIZAWA, 2012).



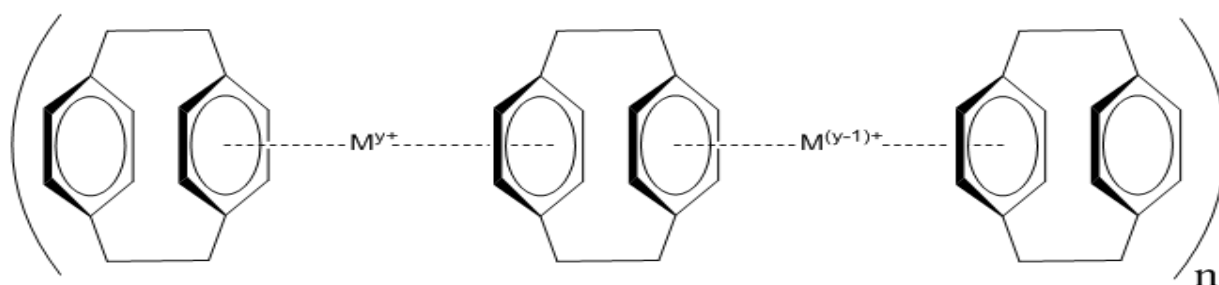
**Figura 2:** Paraciclofanos multicamadas

Da mesma forma que em outros compostos dotados de sistemas  $\pi$ , os ciclofanos são conhecidos pela sua capacidade em formar complexos com metais, ligando-se a estes através de suas faces aromáticas (DYSON, JOHNSON, MARTIN, 1998.). Neste contexto é importante citar a contribuição do grupo do professor Virgil Boekelheide, especialmente nas décadas de 80 e 90. Naquelas ocasiões, os pesquisadores estavam interessados na obtenção de polímeros condutores constituídos por complexos envolvendo ciclofanos e metais de transição. Verificou-se que o rutênio interage fortemente com os sistemas  $\pi$  dos anéis (figura 3), além de os processos de síntese apresentarem melhores rendimentos quando empregava-se este metal.(BOEKELHEIDE, 1986.; FINKE, *et al.*1983.; LAGANIS, FINKE, BOEKELHEIDE,1980.; LAGANIS, *et al.*1982.; PLITZKO, *et al.*1990. ;ROHRBACH, BOEKELHEIDE,1983.; SWANN, BOEKELHEIDE,1984.; SWANN, HANSON, BOEKELHEIDE,1984.; SWANN, HANSON, BOEKELHEIDE,1986.; VOEGELI, *et al.*1986.).



**Figura 3:** Um exemplo de complexo contendo rutênio e ciclofanos como ligantes (rutenofano)

Entre os metais, o Rutênio é um elemento muito reativo, por sua forte característica de receptor de elétrons, seu número de oxidação pode variar de +2 a +8, formando um grande número de complexos ou compostos de coordenação que são utilizados em vários setores produtivos como: catalisadores, na eletrônica molecular; ligas metálicas que conferem maior resistência aos desgastes de metais; em associação com o Molibdênio forma liga supercondutora. Conforme Silva (2012, apud PLATINUM TODAY,2010,sp.), no período que compreendeu os anos de 2005 a 2010, os maiores consumidores de Rutênio foram as indústrias de materiais eletroeletrônicos, eletroquímicos e químicos. Para o refino de petróleo são usados catalisadores que facilitam a quebra de longas cadeias carbônicas, fracionando-as em diversos produtos, como gasolina, diesel, entre outros; segundo Duarte (2001,p.23), “muitos catalisadores baseiam-se em metais nobres como Paládio (Pd), Ródio (Rh) e Rutênio (Ru) e [...] esta é uma área de intensa pesquisa na área da química experimental e crescente na área de química teórica”. Mediante a estas funcionalidades, grande quantidade de rutenofanos (complexos de Rutênio constituído de  $[2_n]$ paraciclofanos) já foram sintetizados e polímeros constituídos por esses compostos possuem propriedades únicas tais como deslocalização eletrônica, logo, é possível empregar os rutenofanos (figura 4) como materiais condutores.



**Figura 4:** Representação genérica de um polímero alternando metais e  $[2.2]$ paraciclofanos

Complexos metálicos de ciclofanos envolvendo os elementos Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Cu, Ag, e U são muito conhecidos.(GARCIA,2013) De interesse especial são os complexos metálicos dos  $[2_n]$ ciclofanos, pois a interação entre os elétrons- $\pi$  de seus anéis é forte o suficiente para que estes compostos comportem-se como um sistema  $\pi$  único no que diz respeito às suas propriedades químicas e físicas. Trabalhos experimentais demonstram que o aumento do número de camadas nos ciclofanos intensifica a comunicação eletrônica  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis resultando desse modo em uma maior constante de associação entre os ciclofanos e compostos deficientes de elétrons. Encontra-se com frequência trabalhos que exploram teoricamente as interações cátion- $\pi$  de sistemas que contém metais alcalinos, amônio ou alcalinos terrosos, porém são poucos os trabalhos que envolvem as presenças de metais de transição e ciclofanos. Uma característica dos ciclofanos é o seu forte caráter  $\pi$ -doador devido à interação  $\pi$ - $\pi$  de seus anéis e, por esse motivo, são úteis como ligantes- $\pi$  para metais de transição (GARCIA,2013).

As interações cátion- $\pi$ . são promovidas a partir da densidade eletrônica formada pelos sistemas  $\pi$  nos anéis aromáticos com sistemas deficientes de elétrons chamados cátions. Segundo Mahadevi, as interações cátion- $\pi$  são onipresentes em temas de grande relevância como ciência dos materiais, nanosistemas e nanotecnologia e que são importantes na determinação de estruturas e funções de estruturas supramoleculares, catálise na biologia e na química (MAHADEVI SASTRY, 2013.). Tais interações são tidas como ligações não-covalentes com robusta contribuição eletrostática e são as mais fortes deste tipo; a intensidade desta força pode aumentar ou diminuir dependendo de qual espécie interage com os sistemas aromáticos, podendo ser metais alcalinos, alcalinos terrosos, metais de transição, etc (MA, DOUGHERTY, 1997.;MAHADEVI , SASTRY , 2013).

É comum encontrar na literatura trabalhos explorando as interações cátion- $\pi$  em DNA, RNA, receptores sintéticos, etc, todavia estudos envolvendo estas interações em compostos combinando a presença de metais do bloco *d* e ciclofanos são raros (GARCIA, 2013).

A ligação química é um tópico intrínseco a qualquer tentativa de compreender um fenômeno químico, leitura de um artigo da área ou ainda o mecanismo de ação de um fármaco. Este assunto é cercado de “unicórnios” tais como ressonância, conjugação, hiperconjugação, orbitais de fronteira, entre outros (FRENKING, KRAPP, 2006.). Esta analogia com as criaturas místicas, os unicórnios (todos sabem como eles são, embora ninguém viu um), é bastante pertinente, uma vez que vários conceitos usados intensamente pelos químicos são baseados em modelos simplificados e que datam



de uma época anterior à mecânica quântica, por exemplo, os trabalhos de Lewis, publicados entre 1916 e 1923. (LEWIS, 1923.) Um rápido exemplo de um destes modelos heurísticos é aquele que classifica uma ligação em iônica ou covalente. Desde que a mecânica quântica foi fundada por volta de 1927, com os trabalhos de Schrödinger e Heisenberg, e a aplicação da mesma na descrição da ligação química no mesmo ano por Heitler e London, têm ficado claro que os enlaces entre átomos e moléculas são fenômenos que só podem ser corretamente descritos e compreendidos mediante esta nova teoria que surgira.(HEITLER, LONDON, 1927). Sabe-se que a ligação química é o resultado do balanço entre várias componentes. Mesmo uma ligação extremamente simples como aquela existente entre dois átomos de hidrogênio para formar o  $H_2$  e que muitos classificariam simplesmente como covalente, possui contribuição eletrostática (SU, LI, 2009.).

## 1.1 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

A equação de Schrödinger (equação 1) é o ponto de partida para a descrição de propriedades envolvendo entidades tão pequenas quanto átomos e seus constituintes, moléculas etc. Nesta equação  $H$  é o operador Hamiltoniano eletrônico,  $\Psi$  é a função de onda do sistema de interesse e  $E$  é a energia. O objetivo central da química quântica é resolver esta equação. (MORGON, COUTINHO, 2007.). Quando isto é feito obtém-se as funções de onda do sistema. Em outras palavras, este é um dos postulados da mecânica quântica. Para resgatar tal propriedade, aplica-se na função de onda do sistema o operador correspondente.

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

O operador Hamiltoniano eletrônico pode ser descrito como mostra a equação abaixo:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2)$$

Sendo que  $m$  é a massa do elétron,  $N$  o número de elétrons,  $M$  é o número de núcleos,  $Z_A$  é o número atômico do núcleo  $A$ ,  $r_{iA}$  é a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$  e  $r_{ij}$  é a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$  (o último termo representa a repulsão entre os elétrons  $i$  e  $j$ , sendo responsável pela necessidade de se utilizar métodos aproximados para solucionar a equação).

Ao aplicarmos esta equação a sistemas monoelétrônicos, como o átomo de hidrogênio por exemplo, as funções de onda resultantes são conhecidas como orbitais. Um orbital é composto por uma parte radial e outra angular. O que conhecemos como orbitais de formas esféricas ou halteres, são apenas uma representação gráfica da parte angular. Importante citar o fato de que esta equação é exata para sistemas monoelétrônicos, para outros sistemas que fogem a esta regra, há métodos de aproximação para a resolução da equação 1.

### 1.1.1 MÉTODO HARTREE-FOCK

Um destes métodos de aproximação muito utilizado como ponto de partida é o método de Hartree-Fock (MORGON, COUTINHO, 2007.). A idéia central deste método é escrever a função de onda multieletrônica como um conjunto de funções monoelétrônicas arranjadas na forma de um determinante de Slater (equação 3).

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3)$$

Os  $\chi$ 's são as funções monoelétrônicas as quais dependem das coordenadas espaciais e de spin do elétron em questão (spin-orbitais). Dessa forma substitui-se o problema de se encontrar uma função de onda que dependa das coordenadas dos  $N$  elétrons pelo problema de se obter  $N$  funções de um elétron. Cada spin-orbital deve ser obtido variacionalmente e de forma auto-consistente. Para isto deve-se resolver a equação de Hartree-Fock (equação 4) para cada spin-orbital  $\chi_a$ .

$$F(1) \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \quad (4)$$

Sendo  $F(1)$  o operador de Fock. Tal operador depende dos spin-orbitais e existe uma equação semelhante a 3 para cada spin-orbital as quais dependem dos outros spin-orbitais através do operador de Fock. A resolução da equação 4 é viável para sistemas contendo poucos elétrons. Uma alternativa proposta por Slater (SLATER, 1929.) e posteriormente formalizada por Roothaan, (ROOTHAAN, 1951.) é expandir a parte espacial dos spin-orbitais em um conjunto de funções-base conhecidas (isto dentro da equação 5):

$$\phi_p(r) = \sum_{v=1}^k C_{vp} g_v(r) \quad (5)$$

onde  $k$  é o número de funções utilizadas na expansão e os  $C_{vp}$ 's são coeficientes a serem determinados. Salienta-se que a maioria dos pacotes de estrutura eletrônica disponíveis empregam esta abordagem de expandir os orbitais em um conjunto de funções de base.

Entretanto há algumas limitações do método de Hartree-Fock destacando-se o fato de que a

função de onda eletrônica monodeterminantal acarreta em atribuir a cada elétron um potencial efetivo, considerando suas interações com os outros elétrons através de uma média, mas os detalhes das interações entre cada par de elétrons são perdidos (MORGON, COUTINHO, 2007.). Com isto, a correlação eletrônica não é observada de modo satisfatório para problemas de interesse químico, como por exemplo as interações  $\pi$ - $\pi$  em ciclofanos (GRIMME, 2004), interações fracas em sistemas pequenos (CHALASINSKI, GUTOWSKI, 1988.) e interações cátion- $\pi$ . (CHALASINSKI, SZCZESNIAK, 1994.). A obtenção da correlação eletrônica é a grande motivação do desenvolvimento atual em química quântica, e duas abordagens têm avançado neste sentido, por um lado os métodos *ab initio* pós-Hartree-Fock e por outro os métodos DFT.

### 1.1.2 MÉTODOS PÓS-HARTREE-FOCK

Como o método de Hartree-Fock considera a interação entre os elétrons de forma média, a correlação eletrônica não é obtida satisfatoriamente para um grande número de fenômenos de interesse para a química e vários outros ramos da ciência. Uma forma de obter a correlação eletrônica emprega os chamados métodos perturbativos. Inicialmente pode-se definir a energia de correlação como a diferença entre a energia exata (não relativística) e a energia obtida via método de Hartree-Fock (como mostra a equação 6).

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (6)$$

A idéia central dos métodos perturbativos é dividir o Hamiltoniano eletrônico em uma parte perturbada e outra não perturbada (com autofunções conhecidas). Opta-se por considerar a função de onda e energias Hartree-Fock como as entidades não perturbadas. A energia exata é escrita como uma soma de infinitas contribuições, as chamadas ordens de perturbação (SZABO, OSTLUND, 1996.). Optando-se por escrever o Hamiltoniano como mostra a equação 7, onde  $F(i)$  é o operador de Fock do  $i$ -ésimo elétron, obtém-se o esquema perturbativo proposto por Møeller-Plesset (MPn), o qual é muito popular, especialmente o MP2 (MØLLER, PLESSET, 1934.).

$$H^{(0)} = \sum_{i=1}^N F(i) \quad (7)$$

Evidentemente a função de onda Hartree-Fock é autofunção do operador Hamiltoniano não perturbado, como mostra a equação 8 :

$$H^{(0)}\Phi_0 = \sum_c \varepsilon_c \Phi_0 \quad (8)$$

sendo a soma em  $c$  referente aos spin-orbitais presentes no determinante de Slater (como mostra a equação 3 ). O formalismo de Møller-Plesset utiliza o conceito de determinantes substituídos, ou seja, em um cálculo SCF utilizando  $k$  funções de base, obtém-se um conjunto de  $2k$  spin-orbitais, dos quais  $N$  spins-orbitais de menor energia são incluídos no determinante de HF, ao passo que os restantes  $2k-N$  spins-orbitais são virtuais e entram na constituição dos determinantes substituídos:

$\Phi_a^r$  denota um determinante de HF simplesmente substituído, no qual um spin-orbital ocupado  $a$  foi substituído por um spin-orbital virtual  $r$ .

$\Phi_{ab}^{rs}$  denota um determinante de HF duplamente substituído, no qual dois spins-orbitais ocupados  $a$  e  $b$  foram substituídos, respectivamente, pelos spins-orbitais virtuais  $r$  e  $s$ . E assim por diante.

É importante notar que os determinantes substituídos são também autofunções do Hamiltoniano não perturbado  $H^{(0)}$ , ou seja, o conjunto completo das autofunções do operador  $H^{(0)}$  é constituído pelos determinantes não substituídos (HF) e substituídos. Portanto, as correções perturbativas na energia e função de onda podem ser obtidas a partir destes determinantes. Convenientemente, a perturbação pode ser escrita de acordo com as equações (9) e (10):

$$V = H - H^{(0)} = \sum_i h(i) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i F(i) \quad (9)$$

$$V = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v^{HF}(i) \quad (10)$$

O primeiro termo de  $V$  na equação 9, fornece a interação elétron-elétron de forma exata, ao passo que o segundo por meio de uma média, além de contar tal interação duas vezes, portanto a perturbação dá uma descrição detalhada da interação elétron-elétron e corrige a contagem dupla. A energia MP2 (correção até a segunda ordem) para um sistema pode ser obtida através das

expressões (11) e (12):

$$E_{MP2} = E_{HF} + E_o^{(2)} \quad (11)$$

Sendo

$$E_o^{(2)} = \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{|\langle \Phi_0 | V | \Phi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_{ab}^{rs}} \quad (12)$$

Conclui-se assim que o método MP2 envolve correção de segunda ordem na energia HF bem como correção na função de onda HF (através do determinante duplamente substituído).

### 1.1.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Os métodos DFT (*Density Functional Theory*) compõe um conjunto de funcionais da densidade eletrônica destinados a descrever as propriedades dos sistemas de interesse (COHEN, MORI-SÁNCHEZ, YANG, 2012.). Nos métodos *ab initio* a entidade central é a função de onda ( $\Psi$ ), ao passo que nos métodos DFT tal entidade é a densidade eletrônica ( $\rho$ ). É importante ressaltar que a densidade eletrônica é uma observável física, o que contrasta com a função de onda, a qual não é uma observável física. Os métodos DFT são bastante populares, pois seu custo computacional normalmente é inferior aos dos métodos *ab initio*. Isto permite tratar sistemas com centenas de átomos a um custo computacional moderado. Os métodos DFT baseiam-se nos dois teoremas de Hohenberg-Kohn:

1) A densidade eletrônica, unicamente, determina o operador Hamiltoniano e portanto todas as propriedades do sistema (por exemplo energias cinética, potencial e total), o que permite escrever a energia total como:

$$E[\rho] = E_{Ne}[\rho] + T[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (13)$$

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{Ne}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho] \quad (14)$$

$$F_{HK}[\rho]=T[\rho]+E_{ee}[\rho] \quad (15)$$

Nas equações anteriores  $E_{Ne}[\rho]$ ,  $T[\rho]$ ,  $E_{ee}[\rho]$  são respectivamente os funcionais das energias de interações núcleo-elétrons, cinética e de repulsão intereletrônicas. O funcional  $F_{HK}[\rho]$  é o santo graal dos métodos DFT. Se sua forma fosse exatamente conhecida teríamos, desse modo, as informações necessárias (energia cinética e energia de repulsão elétron-elétron) para resolver exatamente a equação de Schrödinger. Embora não se conheça a forma explícita desses funcionais é possível extrair a componente clássica da repulsão intereletrônica.

$$E_{ee}[\rho]=\frac{1}{2}\iint\frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}}d\vec{r}_1d\vec{r}_2+E_{ncl}=J[\rho]+E_{ncl}[\rho] \quad (16)$$

Na equação (16),  $E_{ncl}$  é a contribuição não clássica para as interações intereletrônicas: correção para as auto-interações, troca e correlação de Coulomb. As formas funcionais explícitas de  $T[\rho]$  e  $E_{ncl}[\rho]$  são os maiores desafios da DFT(ZHAO, TRUHLAR, 2008.).

2) O funcional  $F_{HK}[\rho]$  que fornece a energia do estado fundamental do sistema, fornecerá a menor energia se, e somente se, a densidade eletrônica em questão for verdadeiramente aquela do estado fundamental. Logo, aplicando o princípio variacional (COHEN, MORI-SÁNCHEZ, YANG, 2012.).

$$E_0\leq E[\tilde{\rho}]=T[\tilde{\rho}]+E_{Ne}[\tilde{\rho}]+E_{ee}[\tilde{\rho}] \quad (17)$$

Ou seja, para qualquer densidade tentativa,  $\tilde{\rho}$ , a energia obtida através da equação 17 (E) será um valor superior ao da energia do estado fundamental ( $E_0$ ). A energia (E) somente será igual à energia do estado fundamental ( $E_0$ ) se a densidade tentativa for igual à densidade do estado fundamental.

Kohn e Sham propuseram em 1965 (HOHENBERG,KOHN,1964.;KOHN, SHAM, 1965.) calcular a energia cinética exata de um sistema de elétrons não interagentes (sistema de referência, subscrito s nas equações 18 e 19) com a mesma densidade do sistema real:

$$T_s=-\frac{1}{2}\sum_i^N\langle\psi_i|\nabla^2|\psi_i\rangle \quad (18)$$

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho(\vec{r}) \quad (19)$$

onde  $\psi_i$  são os orbitais do sistema não interagente. Naturalmente,  $T_s$  não é igual a energia cinética do sistema real. Kohn e Shan resolveram esta questão através da seguinte proposta para o funcional da densidade:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (20)$$

onde a  $E_{xc}$ , a energia de troca e correlação, é definida como:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (21)$$

O funcional de troca e correlação,  $E_{xc}[\rho]$ , contém tudo que é desconhecido. A obtenção dos orbitais do sistema não interagente é alcançada através da resolução das equações de Kohn-Shan:

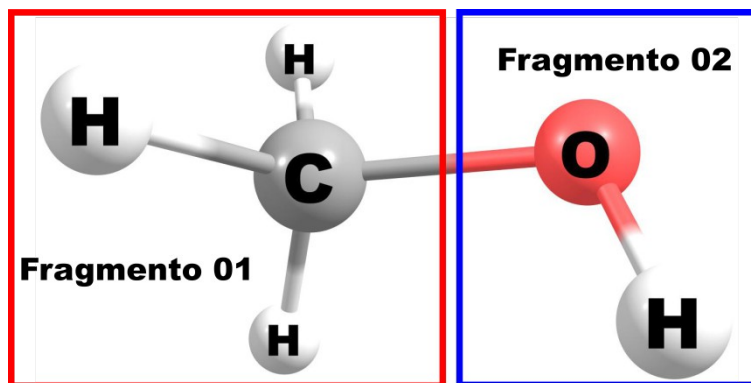
$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}_1) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (22)$$

Uma vez que não se conhece a forma exata do funcional de troca e correlação, muitas propostas surgiram desde os primórdios da DFT.

### 1.1.4 DECOMPOSIÇÃO DA ENERGIA DE SU - LI (SU-LI EDA)

A idéia central dos métodos de decomposição de energia é separar a energia total de interação entre duas espécies químicas em suas componentes, por exemplo: troca, repulsão, polarização, eletrostática, etc. Vários esquemas de decomposição já foram propostos. Inicialmente deve-se definir os fragmentos de interesse. Por exemplo, se estivermos interessados na interação entre os grupos  $-CH_3$  e  $-OH$  no caso do metanol, deve-se proceder com a fragmentação indicada na figura 5.





**Figura 5:** Um exemplo de fragmentação usada para a análise da decomposição da energia. Neste caso seria analisada a interação entre os grupos  $-\text{CH}_3$  e  $-\text{OH}$ .

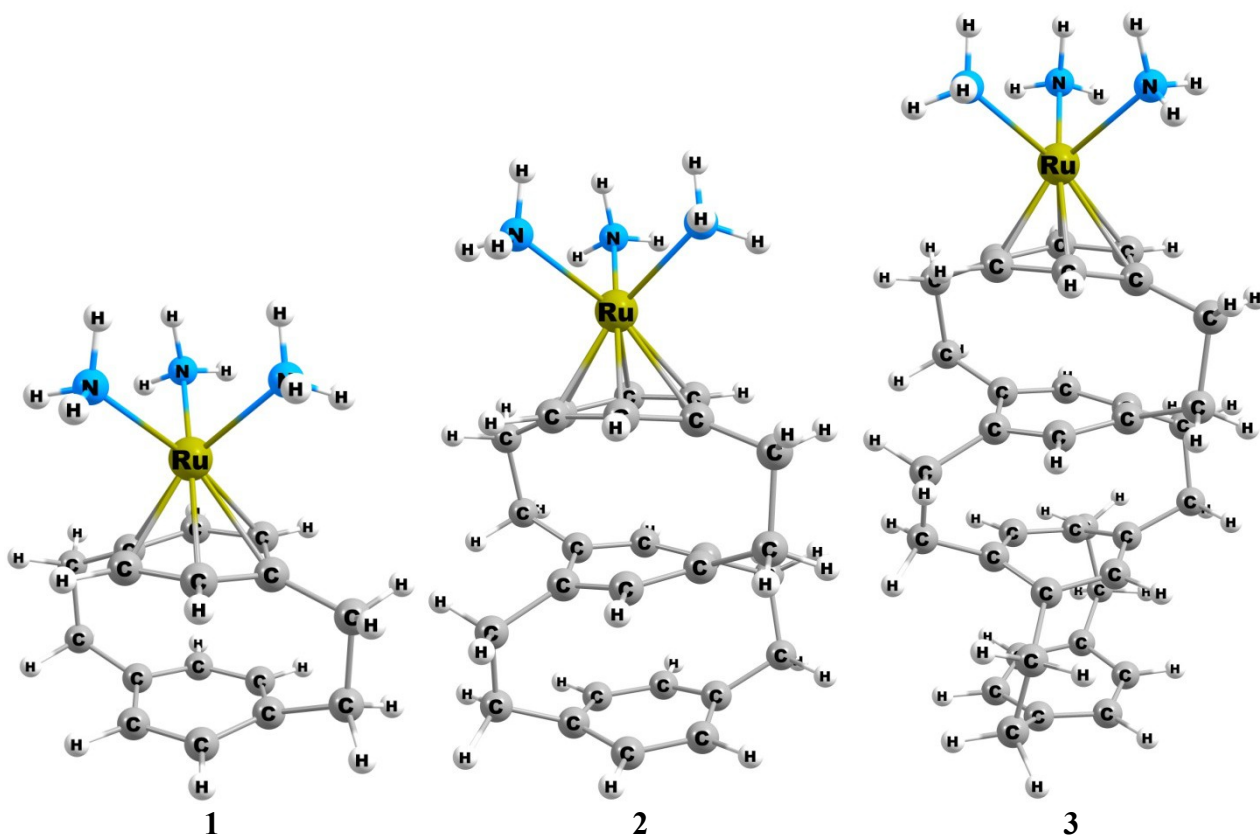
É oportuno comentar que o resultado do cálculo será dependente do estado de spin dos fragmentos, ou seja, pode-se ter fragmentos de camada aberta ou fechada. Desse modo constará como resultado da análise de Su-li (SU, LI, 2009) que a energia de interação total entre os fragmentos será decomposta de acordo com a equação 23.

$$\Delta E^{int} = \Delta E^{ele} + \Delta E^{ex} + \Delta E^{rep} + \Delta E^{pol} + \Delta E^{disp} \quad (23)$$

Como mostra a equação 23, o método de Su-Li decompõe a energia de interação entre os fragmentos em suas componentes eletrostática, troca (exchange), repulsão, polarização e dispersão.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal investigar a influência do número de camadas na interação de paraciclofanos com o cátion  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  (este cátion foi escolhido devido ao fato de o rutênio interagir fortemente com os ciclofanos, como demonstrado pelos trabalhos de Boekelheide e colaboradores). Para isto será empregada a análise da decomposição da energia desenvolvida por Su e Li. Três compostos serão estudados (figura 6). Será possível checar se ambos, magnitude e natureza da interação cátion- $\pi$  nestes compostos, são influenciados pelo número de camadas dos ciclofanos.



**Figura 6:** Estruturas otimizadas dos rutenofanos estudados neste trabalho. Nível de teoria empregado: BP86/def2-SVP.

### 3. METODOLOGIA

As geometrias de todos os compostos foram otimizadas sem qualquer restrição empregando-se o nível de teoria DFT (HOHENBERG, KOHN,1964.; KOHN, SHAM,1965.) não local usando o funcional de troca de Becke (BECKE, 1988.), o funcional de correlação de Perdew (BP86) (PERDEW,1986) e as funções de base de Ahlrich (def2-SVP) (WEIGEND, AHLRICHS,2005.). O modelo BP86/def2-SVP foi empregado em conjunção com o requerido ECP (ANDRAE ,*et al.*1990.) para o rutênio, além dos efeitos escalares relativísticos serem levados em conta através do uso da aproximação ZORA (PANTAZIS, *et al.*2008.), como implementado no pacote ORCA (NEESE, 2008).

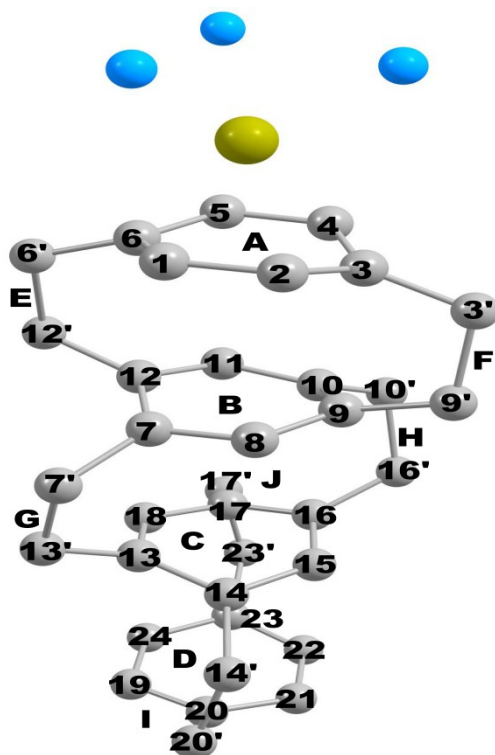
A fim de comprovar estruturas de mínimo na superfície de energia potencial, realizou-se o cálculo das frequências vibracionais para as estruturas otimizadas empregando-se o modelo BP86/SDD (SCHAEFER, 1977) como implementado no pacote Gaussian03(FRISCH, *et al.* 2004.).

A energia de interação cátion- $\pi$  dos complexos foi decomposta utilizando o esquema de decomposição de energia desenvolvido por Su e Li, Su-Li EDA(SU, LI, 2009.), como implementado no pacote GAMESS-US (GORDON, SCHMIDT, 2013.) e empregando-se o modelo MP2/def2-SVP (MAYER, VALIRON, 1998). Todas as estruturas moleculares foram visualizadas fazendo-se uso do software ChemCraft (CHEMCRAFT, 2013). Todos os softwares foram executados na plataforma Linux como implementado na distribuição Debian (DEBIAN, 2013). Redigiu-se este trabalho fazendo-se uso do Writer, o qual é parte integrante da suíte LibreOffice (LIBREOFFICE, 2013).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 GEOMETRIAS

O modelo empregado para obter as estruturas otimizadas dos compostos **1-3** (BP86/def2-SVP) foi validado por Garcia (2013, p.30) em estudo prévio. O mesmo relatou que o modelo mencionado se mostra satisfatório ao que tange à descrição geométrica de sistemas semelhantes ao deste estudo. A figura 7 fornece a numeração utilizada na discussão dos parâmetros geométricos selecionados e a tabela 1 apresenta tais dados. Ressalta-se que a figura 6 mostra cada uma das estruturas otimizadas dos compostos em estudo e além disso, todas as estruturas obtidas correspondem a pontos de mínimo na superfície de energia potencial, fato demonstrado pela ausência de valores negativos para as frequências vibracionais.

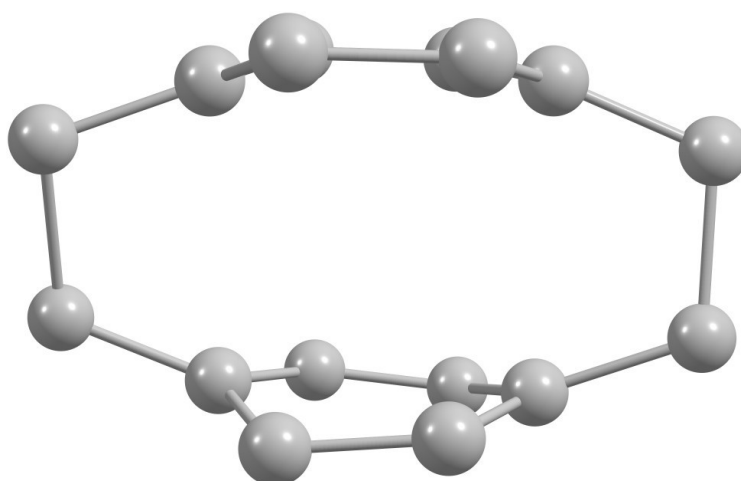


**Figura 7:** Numeração empregada na discussão sobre as geometrias dos compostos **1-3**. Os hidrogênios foram omitidos. A, B, C e D denotam anéis. E, F, G, H, I e J são as pontes unindo as porções aromáticas. Os números de 1-24 representam os átomos de carbono. Números com linha (') representam os átomos de carbono das pontes. A numeração adotada é a mesma para todos os compostos. Nota-se que nem todos os compostos possuem todos os itens elencados nesta figura. Por exemplo, o composto **1** possui somente os anéis A e B.

**Tabela 1:** Parâmetros geométricos selecionados para os compostos **1-3**. A numeração empregada é aquela indicada na figura 7. Dados obtidos via modelo BP86/def2-SVP.

Parâmetro Geométrico	Compostos		
	1	2	3
Distâncias (Å)			
Ru - Anel A	1,735	1,739	1,749
Anel A - Anel B	2,900	2,891	2,913
Anel B - Anel C	-	2,995	3,002
Anel C - Anel D	-	-	2,993
Média C-C Anel A	1,431	1,430	1,432
Média C-C Anel B	1,411	1,415	1,414
Média C-C Anel C	-	1,410	1,414
Média C-C Anel D	-	-	1,410
C(3') - C(9')	1,622	1,606	1,598
Ângulos (°)			
C(3)C(3')C(9')	107,82	107,14	108,07
C(1)C(2)C(3)	119,83	119,52	119,75
Ângulos Diedros (°)			
C(6)C(6')C(12')C(12) (Ponte E)	-0,37	12,46	13,43
C(3)C(3')C(9')C(9) (Ponte F)	0,04	11,45	12,74
C(7)C(7')C(13')C(13) (Ponte G)	-	20,40	23,58
C(10)C(10')C(16')C(16) (Ponte H)	-	20,76	23,71
C(14)C(14')C(20')C(20) (Ponte I)	-	-	19,31
C(17)C(17')C(23')C(23) (Ponte J)	-	-	19,24
C(1)C(6)C(5)C(4) (Anel A)	13,79	13,16	14,35
C(8)C(7)C(12)C(11) (Anel B)	13,00	23,28	22,75
C(15)C(14)C(13)C(18) (Anel C)	-	14,37	24,82
C(21)C(20)C(19)C(24) (Anel D)	-	-	-12,62

Verifica-se inicialmente que todos os compostos adotam a configuração de “banco de piano” com o cátion  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  exibindo geometria tetraédrica distorcida. Observa-se que os anéis dos compostos adotam uma de duas configurações: “bote” ou “torcida”. A figura 8 exhibe estas duas situações. O anel superior está na conformação “bote”(como se fosse um bote de ponta-cabeça), ao passo que o anel inferior está na conformação “torcida”.



**Figura 8:** Exemplos das duas conformações adotadas pelos anéis dos compostos analisados. O anel superior está na conformação “bote”, já o inferior na conformação “torcida”.

Salienta-se que a conformação bote é adotada por todos os anéis “externos” dos compostos analisados. Tal conformação é reflexo do fato de os anéis aromáticos serem mantidos próximos pelas pontes conectando as porções aromáticas. Esta proximidade leva a uma repulsão entre os sistemas de elétrons  $\pi$ , o que faz com que a densidade eletrônica se acumule na região externa do anel. Este acúmulo somado a tensão introduzida pelo par de pontes forçam o anel a adotar a configuração de bote. De forma semelhante, a configuração torcida (anéis internos) é reflexo da repulsão  $\pi$  e tensão introduzida pelas pontes, porém neste caso existem dois pares de pontes conectando as porções aromáticas, o que acarreta na distorção bastante pronunciada dos anéis. Estes resultados estão em total consonância com o que é reportado experimentalmente para os ciclofanos multicamadas (LAGANIS, FINKE, BOEKELHEIDE, 1980.; MISUMI, OTSUBO, 1978.; OHNO, *et al* 1977.; OTSUBO, KOHDA, MISUMI, 1978.; OTSUBO, KOHDA, MISUMI, 1980.; OTSUBO, *et al.* 1973.).

Pode-se quantificar a distorção dos anéis mediante análise dos ângulos diedros entre os seguintes carbonos: C(1)C(6)C(5)C(4), C(8)C(7)C(12)C(11), C(15)C(14)C(13)C(18) e C(21)C(20)C(19)C(24). Isto respectivamente para os anéis A, B, C e D, como mostra a tabela 1. Dessa forma verifica-se que os anéis A dos compostos **1** e **2** estão igualmente distorcidos (ângulo diedro por volta de  $13^\circ$ ), ao passo que o do composto **3** é ligeiramente mais distorcido (ângulo diedro por volta de  $14^\circ$ ). Nota-se uma diferença considerável entre os anéis B dos compostos. Para o composto **1** o ângulo diedro é cerca de  $13^\circ$ , ao passo que para os compostos **2** e **3** tal ângulo é

cerca de 23°, ou seja, o anel B nos compostos **2** e **3** é consideravelmente mais distorcido. Esta grande diferença é reflexo da tensão adicionada pelas pontes. No caso do composto **1** têm-se duas pontes conectadas ao anel B, já para os demais compostos têm-se 4. Esta mesma discrepância é observada para o anel C, 14° para **2** e 25° para **3**, ocasionadas pelo número de pontes.

Por fim têm-se o anel D para o composto **3**, onde nota-se um anel menos distorcido do que os demais para este mesmo composto (ângulo diedro próximo de 12°), porque o menor número de pontes distorce menos o anel e somando-se a isso nota-se que esta face aromática não é complexada, o que também contribui para a menor distorção do anel.

Outro parâmetro geométrico importante é o ângulo diedro das pontes etilênicas (figura 7 e tabela 1), observa-se que tal ângulo é reflexo da repulsão  $\pi$  entre os sistemas aromáticos, ou seja, as pontes adotam uma configuração eclipsada quando a repulsão é mínima. A distorção é uma “tentativa” de minimizar a repulsão (CARAMORI, GALEMBECK, 2007.; CARAMORI, GALEMBECK, LAALI, 2005.; CARAMORI, 2006.; CARAMORI, G. F.; GALEMBECK, 2008.).

O ângulo diedro das pontes E e F para o composto **1** é muito próximo de zero, ou seja, elas estão praticamente eclipsadas. Quando o paraciclofano não está complexado, estas pontes não ficam eclipsadas, ou seja, a repulsão entre as camadas aromáticas é maior quando o cátion  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  não está presente (GARCIA, 2013). Em outras palavras o cátion  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  atua no sentido de “drenar” a densidade eletrônica do sistema  $\pi$  com conseqüente redução na repulsão entre os anéis.

Estas mesmas pontes (E e F) são consideravelmente mais distorcidas nos compostos **2** e **3** (entre 11° e 13°), nada surpreendente, haja visto que um número maior de sistemas  $\pi$  está presente e tal fato leva a uma maior repulsão, o que “obriga” as pontes experimentarem uma maior distorção. Isto está em pleno acordo com o que é relatado na literatura, o que mostra que existe uma comunicação entre os sistemas  $\pi$  nestes compostos multicamadas (LAGANIS, FINKE, BOEKELHEIDE, 1980.; MISUMI, OTSUBO, 1978.; OHNO, HORITA, OTSUBO *et al*, 1977.; OTSUBO, KOHDA, MISUMI, 1978.; OTSUBO, KOHDA, MISUMI, 1980.; OTSUBO, MIZOGAMI, OTSUBO *et al*, 1973.).

As pontes G e H no composto **3** (em torno de 23°) são um pouco mais distorcidas que no composto **2** (em torno de 20°). Novamente isto pode ser atribuído ao maior número de sistemas  $\pi$  interagentes no composto **3**. As pontes I e J apresentam ângulo diedro por volta de 19° e são pontes que conectam um anel externo (Anel D) ao resto do sistema. Nota-se que as pontes E e F (ângulo diedro por volta de 13°, composto **3**) também conectam um anel externo ao resto do sistema (Anel A), sendo portanto curioso o fato de as mesmas possuírem ângulos diedros diferentes. Isto pode ser atribuído novamente à presença do cátion  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ , o qual através do seu efeito “retirador” de

densidade eletrônica, minimiza a repulsão entre o anel A e o restante do sistema. Esta discrepância entre diedros de pontes que conectam anéis externos ao resto do sistema também é observada para o composto **2**.

Quanto à distância Ru-Anel A (Ru-Centro do Anel A) nota-se segundo a tabela 1, que em todos os casos tal distância fica em torno de 1,7 Å, o que demonstra que este parâmetro geométrico é pouco afetado pelo número de camadas do composto. Salienta-se ainda que esta distância é comparável a muitos relatos encontrados na literatura (BARABOTTI, *et al*,1990.; BATES, BEGLEY, WRIGHT, 1990.; GARCIA, *et al*,1987.; McCORMICK, GLEASON, 1988.;MORRISON, PALMER, TOCHER, 1988.;THORBURN, RETTIG, JAMES, 1985).

A distância entre os anéis fica muito próxima de 3 Å, independentemente do número de camadas ou referência (anel interno-anel interno ou anel interno-anel externo) que está de acordo com os resultados experimentais de compostos multicamadas (OTSUBO, MIZOGAMI, OTSUBO, *et al*.1973.).

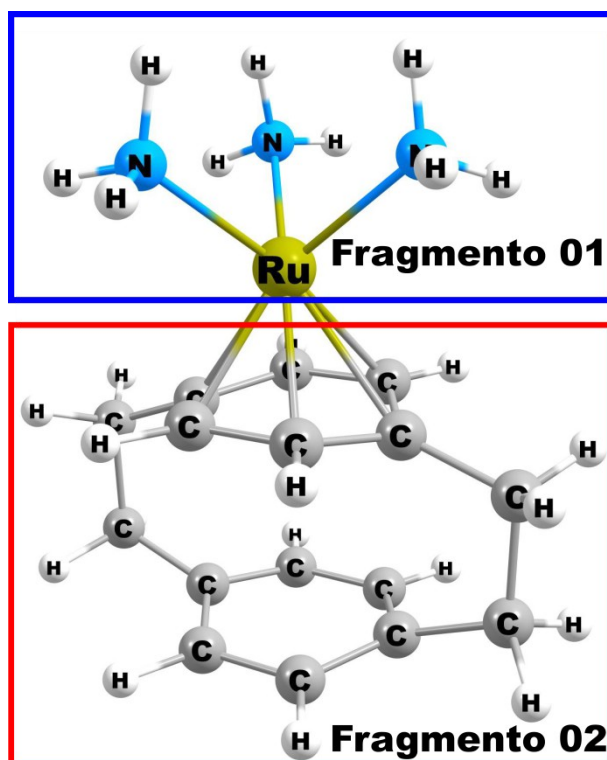
Quanto a média das distâncias de ligação C-C dos anéis nota-se que invariavelmente as mesmas são aproximadamente 1,4 Å, independentemente do anel ou número de camadas do composto analisado. Nota-se porém que em média as ligações do anel A são ligeiramente mais longas que as dos demais anéis em decorrência da complexação com o cátion  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ , ou seja, têm-se o ciclofano como um doador  $\pi$  o que acarreta uma redução do caráter de ligação dupla dos carbonos, causando o alongamento das ligações C-C do anel. É oportuno mencionar que um estudo prévio envolvendo orbitais naturais de ligação revelou que a complexação de paraciclofanos com o cátion  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  provoca um rearranjo na estrutura eletrônica tal que as ligações  $\pi$  do anel complexado deixam de existir e cedem lugar principalmente para interações do tipo  $4d(\text{Ru}) \rightarrow p_z(\text{C})$  (GARCIA, 2013). Logo os resultados referentes ao alongamento das ligações C-C do anel A obtidos neste trabalho estão de acordo com estudos prévios. Já a distância de ligação C(3') – C(9') fica próxima de 1,6 Å independentemente do composto. Este valor está dentro do esperado para uma ligação simples C-C, sendo oportuno mencionar que o método teórico de escolha reproduz bem estes parâmetros geométricos. Por fim têm-se os ângulos entre os carbonos C(3)C(3')C(9') o qual encontra-se entre 107° e 108° e aquele entre os carbonos C(1)C(2)C(3) próximo a 119°. Estes valores estão de acordo com o que é amplamente abordado na química, ou seja, no primeiro caso têm-se um carbono  $sp^3$  com ângulos entre as suas ligações de aproximadamente 109° e no segundo caso nota-se um carbono  $sp^2$  com ângulos entre suas ligações de aproximadamente 120°



(McMURRY, 2012).

#### 4.2 ANÁLISE DA DECOMPOSIÇÃO DA ENERGIA (SU-LI EDA)

Com o intuito de se verificar a influência do número de camadas na interação cátion- $\pi$  dos compostos estudados, bem como obter indícios sobre a natureza desta interação, utilizou-se a análise da decomposição da energia de Su e Li. Para tal procedeu-se com a fragmentação indicada na figura 9.



**Figura 9:** Fragmentação utilizada para se realizar a análise da decomposição da energia proposta por Su e Li. Apresentou-se aqui o composto **1** como exemplo. Porém para os demais compostos a fragmentação é semelhante. Considerou-se o cátion  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  como fragmento 01 em todas as ocasiões. O fragmento 02 corresponde ao restante do composto. Os dois fragmentos possuem camada fechada, ou seja, a fragmentação é tal que não há elétrons desemparelhados.

Dessa forma a energia de interação ( $\Delta E^{\text{int}}$ ) entre o cátion  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  e o respectivo ciclofano é decomposta em suas diversas componentes: Eletrostática ( $\Delta E^{\text{ele}}$ ), troca ( $\Delta E^{\text{ex}}$ ), repulsão ( $\Delta E^{\text{rep}}$ ), polarização ( $\Delta E^{\text{pol}}$ ) e dispersão ( $\Delta E^{\text{disp}}$ ). A tabela 2 sumariza estes resultados.

**Tabela 2.** Análise Su-Li (kcal mol<sup>-1</sup>) para os compostos **1-3**. Dados obtidos via modelo MP2/def2-SVP sem a inclusão de BSSE. Para as componentes negativas encontram-se entre parênteses as contribuições percentuais. Tais contribuições são obtidas mediante a seguinte fórmula

$$\% \Delta E^y = \frac{\Delta E^y}{\Delta E^{\text{ele}} + \Delta E^{\text{ex}} + \Delta E^{\text{pol}} + \Delta E^{\text{disp}}} \times 100$$

Compostos	$\Delta E^{\text{int}}$	$\Delta E^{\text{ele}}$	$\Delta E^{\text{ex}}$	$\Delta E^{\text{rep}}$	$\Delta E^{\text{pol}}$	$\Delta E^{\text{disp}}$
<b>1</b>	- 151,24	- 126,64 (20,31%)	- 230,04 (36,89%)	472,30	- 194,63 (31,21%)	- 72,22 (11,58%)
<b>2</b>	- 158,38	- 129,16 (20,71%)	- 227,81 (36,54%)	467,60	- 198,13 (31,78%)	- 70,88 (11,37%)
<b>3</b>	- 161,50	- 131,27 (21,05%)	- 227,74 (36,52%)	468,40	- 200,97 (32,23%)	- 69,91 (11,21%)

A componente eletrostática reflete todas as contribuições eletrostáticas clássicas (interações íon-dipolo, interações envolvendo momentos de quadrupolo da face aromática (WILLIAMS,1993.), etc. Já o termo de troca resulta de fenômenos não clássicos envolvendo elétrons de mesmo spin. O termo de polarização descreve a deformação dos orbitais dos fragmentos com seus arranjos como entidades isoladas até a formação do composto como um todo, tal termo fornece uma indicação da contribuição covalente para a interação em questão (SU, LI, 2009.). A dispersão decorre da correlação mútua entre elétrons de diferentes fragmentos. O termo de repulsão está ligado ao princípio de Pauli (repulsão entre elétrons de mesmo spin).

Os dados da tabela 2 revelam que a interação entre os ciclofanos e o cátion  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  torna-se mais forte (energia de interação mais negativa) com o incremento do número de camadas do areno. Nota-se que a energia da interação cátion- $\pi$  quando duas camadas estão presentes (composto **1**) é cerca de 151 kcal mol<sup>-1</sup>, sendo incrementada em 7 kcal mol<sup>-1</sup> para o composto **2** decorrente da adição de uma camada aromática. Com o acréscimo posterior de uma unidade aromática a interação passa a ser de aproximadamente 161 kcal mol<sup>-1</sup> para o composto **3**.

Estes valores negativos para  $\Delta E^{\text{int}}$  (energia de interação), mostram que a interação do cátion  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  com o ciclofano em questão é favorecida e estabiliza o sistema como um todo. Isto está em total acordo com experimentos de espectroscopia: eletrônica, absorção, emissão e absorção de transferência de carga. Tais experimentos mostram que ciclofanos multicamadas exibem interações transanulares  $\pi$ -eletrônicas que são incrementadas pelo aumento do número de camadas.

Em outras palavras é esperado que a basicidade destes compostos seja tão maior quanto maior o número de camadas do ciclofano, resultado ratificado pelos dados da tabela 2.

Um ponto bastante útil das análises de decomposição da energia é a obtenção de indícios da natureza da interação em questão. Têm-se a oportunidade de se verificar que uma ligação química é um complicado balanço entre várias componentes. A ligação química é um fenômeno quântico, portanto, categorizar a mesma em iônica ou covalente nos remete aos modelos simplificados e muito conhecidos. Por exemplo, como abordado em química geral, a ligação entre os íons cloreto e potássio é comumente classificada como iônica, ou seja, os íons em questão se ligam exclusivamente via interações eletrostáticas. Tais forças eletrostáticas seriam as responsáveis pela coesão interiônica na rede cristalina. Com certeza interações de natureza diferente das eletrostáticas estão presentes.

Classificar esta ligação como iônica é bastante simplificador. Como é um modelo, torna-se uma abstração da realidade. Neste sentido, como mostram os dados da tabela 2, nota-se que as componentes eletrostática, troca, polarização e dispersão contribuem para a estabilização da interação pois são negativas. Em contrapartida a repulsão, como esperado, contribui para a desestabilização da interação cátion-areno. Como é possível notar, sob uma perspectiva comparativa entre os compostos, verifica-se que o “peso” de cada componente é bastante semelhante, ou seja, a componente eletrostática é responsável por contribuir com aproximadamente 20% para a estabilização da interação, o termo de troca 36%, a polarização próximo de 30% e a dispersão cerca de 11%. Isto mostra que o número de camadas não afeta a natureza da interação.

Comparando o termo eletrostático, o qual reflete o caráter iônico, com o termo de polarização, o qual caracteriza o caráter covalente, infere-se que a interação cátion- $\pi$  nos compostos estudados é majoritariamente covalente em sua natureza. Porém nota-se que a contribuição eletrostática é bastante significativa. Sendo a polarização bastante considerável, têm-se que os orbitais dos fragmentos (cátion  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  e o ciclofano) sofrem uma significativa deformação ao saírem de suas configurações isoladas para aquela do complexo. É importante mencionar também o papel da dispersão para interações intermoleculares como o é a interação cátion- $\pi$ . Uma contribuição de 11% é bastante relevante para uma interação. Um método que descreva a dispersão corretamente é crucial para a obtenção de resultados adequados (CHALASINSKI, SZCZESNIAK, 1994).

## 5. CONCLUSÕES

Investigou-se a influência do número de camadas na interação cátion- $\pi$  em rutenofanos. Para isto, analisou-se a estrutura eletrônica de compostos contendo o cátion  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  e paraciclofanos multicamadas. O modelo teórico empregado para a descrição geométrica dos compostos (BP86/def2-SVP) forneceu dados consistentes com aqueles relatados na literatura. Tal modelo é capaz de evidenciar questões relativas a distâncias entre os anéis, ângulos diedros de pontes, ângulos de ligações, conformações dos anéis, entre outros, sendo todos muito relevantes para uma descrição correta de compostos contendo ciclofanos. Os resultados da análise da decomposição da energia de Su e Li (Su-Li-EDA) são consistentes com constatações experimentais, ou seja, o aumento do número de camadas leva a uma maior basicidade do ciclofano em questão: quanto maior o número de camadas maior a energia de interação cátion- $\pi$ . Isto é um reflexo das interações  $\pi$ - $\pi$  transanulares. Além disso, notou-se que a interação cátion- $\pi$  nos rutenofanos investigados é predominantemente covalente em sua natureza, porém a contribuição eletrostática é significativa. Tais constatações corroboram com o fato de que ligações químicas apresentam maior complexidade do que necessariamente sua designação como iônica ou covalente, as mesmas são resultados de fenômenos quânticos, um complexo balanço entre várias componentes.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRAE, D. *et al.* **Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements.** *Theoretica Chimica Acta*, v. 77, n. 2, p. 123–141, 1990.

ARRUDA, Priscilla M. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas Programa de Pósgraduação em Física. **Algumas considerações sobre conjuntos de bases para cálculos de propriedades elétricas.** Disponível em: <http://www.cce.ufes.br/pgfis/Disserta%C3%A7%C3%B5es/D-Priscilla%20Mendes%20Arruda.pdf>. Acesso em 11/11/2013.

ATKINS, Peter. JONES Loretta. **Princípios de química, questionando a vida moderna e o meio ambiente.** ed. Bookman. Porto Alegre, 2012. 1026 p.

BATES, R. S.; BEGLEY, M. J.; WRIGHT, A. H. *Polyhedron* 1990, 9, 1113–1118.

MORRISON, E. C.; PALMER, C. A.; TOCHER, D. A. *Journal of Organometallic Chemistry* 1988, 349, 405–411.

BARABOTTI, P. *et al.* *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 1990, 179–186.

BECKE, A. D. **Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior.** *Physical Review A*, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988.

BETTEGA, M. H. F. Universidade Federal do Paraná. Departamento de Física. **Introdução ao Método de Hartree Fock.** CF352 Fundamentos de Física Atômica Molecular. Disponível em: <http://fisica.ufpr.br/bettega/CF352-IntroHF.pdf>. Acesso em 10/11/2013.

BOEKELHEIDE, V. **[2n]Cyclophanes: paracyclophane to superphane.** *Acc. Chem. Res.*, v. 13, n. 3, p. 65–70, 1980.

BRAGA, A. A. C. **Technical aspects of beowulf cluster construction**. Química Nova, v. 26, n. 3, p. 401–406, 2003.

BROWN, Theodore L. *et al.* **Química a ciência central**. São Paulo.ed.Pearson Prentice Hall, 2005. 972 p.

CARAMORI, Giovani F. **Estudo computacional d e [2.2]Cyclophanes**. Universidade de São Paulo Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de ribeirão Preto . Departamento de Química . Ribeirão Preto, 2006.Disponível em: [www.teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59138](http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59138) Acesso em:10/06/2013.

CARAMORI, G. F.; GALEMBECK, S. E. **Computational Study about Through-Bond and Through-Space Interactions in [2.2]Cyclophanes**. J. Phys. Chem. A, v. 111, n. 9, p. 1705–1712, 2007.

CARAMORI, G. F.; GALEMBECK, S. E. **A Computational Study of Tetrafluoro-[2.2]Cyclophanes**. J. Phys. Chem. A, v. 112, n. 46, p. 11784–11800, 2008.

CARAMORI, G. F.; GALEMBECK, S. E.; LAALI, K. K. A. **Computational Study of [2.2]Cyclophanes**. J. Org. Chem., v. 70, n. 8, p. 3242–3250, 2005.

CARAMORI, G. F.; OLIVEIRA, K. T. de. **Aromaticidade – evolução histórica do conceito e critérios quantitativos**. Química. Nova. Vol. 32, No. 7, 1871-1884, 2009. Disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2009/vol32n7/33-RV08416.pdf> acesso em 17/11/2013.

CHALASINSKI, G.; SZCZESNIAK, M. M. **Origins of Structure and Energetics of van der Waals Clusters from ab Initio Calculations**. Chem. Rev., v. 94, n. 7, p. 1723–1765, 1994.

CHALASINSKI, G. GUTOWSKI, M. **Weak interactions between small systems. Models for studying the nature of intermolecular forces and challenging problems for ab initio**

**calculations.** Chem. Rev., v. 88, n. 6, p. 943–962, 1988.

CHRISTOPHER, J.B.; SCHAEFER, H. F. **Quantum chemistry in the 21<sup>st</sup> century.** pp. v72, issue 8, p.1405-1423. Disponível em: <http://www.iupac.org/publications/pac/special/>. Acessado em 10/06/2013.

COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Challenges for Density Functional Theory. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 1, p. 289–320, 11 jan 2012.).

CRAM, D. J.; STEINBERG, H. **Macro Rings. I. Preparation and Spectra of the Paracyclophanes.** J. Am. Chem. Soc., v. 73, n. 12, p. 5691–5704, 1951.

CHEMCRAFT - **Graphical program for visualization of quantum chemistry computations.** Disponível em: <<http://www.chemcraftprog.com/>>. Acesso em: 4 fev. 2013.

DEBIAN -- **The Universal Operating System.** Disponível em: <<http://www.debian.org/>>. Acesso em: 4 fev. 2013.

DUARTE, Hélio A. **Ligações químicas: ligação iônica, covalente e metálica.** Cadernos Temáticos de Química Nova na escola, n4, p.14-23, 2001. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/04/ligacoes.pdf>. Acesso em: 17/11/2013.

DYSON, P. J.; JOHNSON, B. F. G.; MARTIN, C. M. **Ruthenium cluster–[2.2]paracyclophane complexes.** Coordination Chemistry Reviews, v. 175, n. 1, p. 59–89, 1 ago 1998.

FARIAS, R.F de. **Química de coordenação, fundamentos e atualidades.** Campinas: ed Átomo, 2009. 420 p.

FINKE, R. G. *et al.* **Multielectron-transfer electrochemistry. Two-electron reduction of bis(.eta.6-hexamethylbenzene)ruthenium(2+) and (.eta.6-hexamethylbenzene)(.eta.6-**

**cyclophane)ruthenium(2+) complexes**. *Organometallics*, v. 2, n. 2, p. 347–350, 1983.

FRENKING, K A. **Unicorns in the world of chemical bonding models**. *Journal of Computational Chemistry*, v. 28, n. 1, p. 15–24, 15 jan 2006.

FRISCH, M. J. *et al.* **Gaussian 03, Revision D.01**. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2004

FRONTERA, A. *et al.* **Ab Initio Study of [n.n]Paracyclophane (n = 2, 3) Complexes with Cations: Unprecedented Through-Space Substituent Effects**. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, n. 15, p. 5144–5148, 2006.

GARCIA, Leone C. **Estudo teórico sobre o efeito de substituintes na interação cátion- $\pi$  em rutenofanos**. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de pós-graduação em química. Florianópolis, 2013.

GARCIA, M. P. *et al.* *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, 322, 111–120.

GOMES, A. S.; MARTINS, L. R.; VAZQUEZ, P. A. **Techniques for the execution profile analysis and optimization of computational chemistry programs**. *Química Nova*, v. 25, n. 3, p. 465–469, 2002.

GORDON, M. S.; SCHMIDT, M. W. Chapter 41 - Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later. **Theory and Applications of Computational Chemistry**. Amsterdam: Elsevier, 2005. p. 1167–1189. 2. **Gordon Group/GAMESS Homepage**. Disponível em: <<http://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/>>. Acesso em: 28 jun. 2013.)

GRIMME, S. **On the Importance of Electron Correlation Effects for the  $\pi$ - $\pi$  Interactions in**



**Cyclophanes.** Chemistry - A European Journal, v. 10, n. 14, p. 3423–3429, 2004.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. **Inhomogeneous Electron Gas.** Physical Review, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.

HOME » LibreOffice. Disponível em: <<http://www.libreoffice.org/>>. Acesso em: 4 fev. 2013.

KOHN, W.; SHAM, L. J. **Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.** Physical Review, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.

KOVAC, B. *et al.* **Photoelectron spectra of the cyclophanes.** J. Am. Chem. Soc., v. 102, n. 13, p. 4314–4324, 1980.

LARA, Karen O. *et al.* **Complexation of dicarboxylates and phosphates by a semisynthetic alkaloid-based cyclophane in water.** Journal of Physical Organic Chemistry, v. 14, n. 7, p. 453–462, 1 jul 2001.

LAGANIS, E. D.; FINKE, R. G.; BOEKELHEIDE, V. **Multilayered transition metal complexes of cyclophanes.** v. 21, n. 46, p. 4405–4408, 1980.

LAGANIS, E. D.; FINKE, R. G.; BOEKELHEIDE, V. **Multilayered iron complexes of [2,2]para cyclophane.** Proc.Natl.Acad. Sci. USA, v. 78, n. 5, p. 2657–2658, 1981.

LAGANIS,E.D. *et al.* **A study of the synthesis and properties of ruthenium complexes of [2n]cyclophanes.** Organometallics, v. 1, n. 11, p. 1415–1420, 1982.

LENTHE, E. VAN; BAERENDS, E. J.; SNIJDERS, J. G. **Relativistic regular two-component Hamiltonians.** The Journal of Chemical Physics, v. 99, p. 4597, 1993.

LEWIS, G. N. **Valence and the Structure of Atoms and Molecules;** American Chemical Society Monograph Series, New York, 1923.

MA, J. C.; DOUGHERTY, D. A. **The Cation- $\pi$  Interaction**. *Chem. Rev.*, 97, 1303–1324, 1997.

MAHADEVI, A.S.; SASTRY, N.G. **Cation- $\pi$  Interaction: Its Role and Relevance in Chemistry, Biology, and Material Science**. *Chemical Reviews.*, v. 113, p. 2100–2138, 2013.

MAYER, I.; VALIRON, P. **Second order MØller-Plesset perturbation theory without basis set superposition error**. *The Journal of Chemical Physics*, v. 109, p. 3360, 1998.

MASUHARA, H. *et al.* **The fluorescent state of cyano-substituted layered cyclophanes**. *J. Phys. Chem.*, v. 81, n. 9, p. 879–883, 1977.

McMURRY, J. **Química Orgânica**. ed. Cengage Learning. São Paulo, 2012. 1141 p.

McMURRY, J.; NOGUEIRA, A. F., BAGATIN, I. A. **Química orgânica**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.

McCORMICK, F. B.; GLEASON, W. B. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* 1988, 44, 603–605.

McNAUGHT.; WILKINSON, A. BLACKWELL. **IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")**. Compiled by A. D. Scientific Publications, Oxford (1997).

MISUMI, S.; OTSUBO, T. **Chemistry of multilayered cyclophanes**. *Acc. Chem. Res.*, v. 11, n. 6, p. 251–256, 1978.

MØLLER, C.; PLESSET, M. S. **Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems**. *Physical Review*, v. 46, n. 7, p. 618–622, 1 out 1934.

MORGON, Nelson H.. **Computação em química teórica: informações técnicas.** *Quím. Nova* [online]. 2001, vol.24, n.5, pp. 676-682. ISSN 0100-4042. Disponível em: <http://www.spq.pt/publicacoes/>

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

NEESE, F. **ORCA – an ab initio, Density Functional and Semiempirical program package.** University of Bonn: [s.n.], 2008.

NEVES, A. R.; FERNANDES, P. A.; RAMOS, M. J. **The Accuracy of Density Functional Theory in the Description of Cation- $\pi$  and  $\pi$ -Hydrogen Bond Interactions.** *J. Chem. Theory Comput.*, v. 7, n. 7, p. 2059–2067, 2011.

OHNO, H. *et al.* **Layered compounds. XLI. Tricarbonylchromium complexes of multilayered [2.2]paracyclophanes.** *Tetrahedron Letters*, v. 18, n. 3, p. 265–268, 1977.

OTSUBO, T.; KOHDA, T.; MISUMI, S. **Layered compounds. LIV. Syntheses of triple-layered [m.m] [n.n]paracyclophanes.** *Tetrahedron Letters*, v. 19, n. 28, p. 2507–2510, 1978.

OTSUBO, T.; KOHDA, T.; MISUMI, S. **Layered Compounds. LXII. Triple-layered Paracyclophanes: Syntheses and Spectra.** *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 53, n. 2, p. 512–517, 1980

OTSUBO, T. *et al.* **Layered Compounds. VII Sixfold-Layered Cyclophane.** *Tetrahedron Letters*, n. 29, p. 2927–2930, 1972.

OTSUBO, T. *et al.* **Layered Compounds. XV. Synthesis and Properties of Multilayered Cyclophanes.** *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 46, n. 11, p. 3519–3530, 1973.

PANTAZIS, D. A. *et al.* **All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third-Row Transition Metal Atoms.** *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 4, n. 6, p. 908–919, 2008.

PERDEW, J. P. **Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas.** *Physical Review B*, v. 33, n. 12, p. 8822–8824, 1986.

PLITZKO, K. D. *et al.* **Bis(.eta.6-hexamethylbenzene)(.eta.6,.eta.6-polycyclic aromatic)diruthenium(II,II) complexes and their two-electron reduction to cyclohexadienyl anion complexes.** *J. Am. Chem. Soc.*, v. 112, n. 18, p. 6556–6564, 1990.

POWELL, W. H. **Phane nomenclature – I. Phane parent names** (IUPAC Recommendations 1998). *Pure and Applied Chemistry*, v. 70, n. 8, p. 1513–1545, 1998.

REVISTA INFOESCOLA. Química. Disponível em: <http://www.infoescola.com/quimica/quesaohidrocarbonetos/>. Acesso em 29/10/2013.

ROHRBACH, W. D.; BOEKELHEIDE, V. **Syntheses of [22](1,4)cyclophane-ruthenium(II) complexes via the mono-Birch reduction product of 4,5,7,8-tetramethyl[22](1,4)cyclophane.** *J. Org. Chem.*, v. 48, n. 21, p. 3673–3678, 1983.

SATO, T.; NISHIYAMA, K. **Medium-sized cyclophanes. XIII. Highly selective cycloisomerization reaction of [2.2]metacyclophanes to 1,2,3,3a,4,5-hexahydropyrenes induced by iodine.** *J. Org. Chem.*, v. 37, n. 21, p. 3254–3260, 1972.

SAYYED, F. B.; SURESH, C. H. **Quantitative Assessment of Substituent Effects on Cation– $\pi$  Interactions Using Molecular Electrostatic Potential Topography.** *J. Phys. Chem. A*, v. 115, n. 33, p. 9300–9307, 2011.

SCHAEFER, H. F. **Methods of electronic structure theory**. New York: Plenum Press, 1977.

SHIBAHARA, M. *et al.* **Structural properties of charge-transfer complexes of four- and five-layered [3.3]metacyclophanes**. *Tetrahedron Letters*, v. 52, n. 39, p. 5012–5015, 28 set 2011.

SHIBAHARA, M. *et al.* **Synthesis, Structure, and Transannular  $\pi$ – $\pi$  Interaction of Three- and Four-Layered [3.3]Paracyclophanes(1)**. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 73, n. 12, p. 4433–4442, 1 jun 2008.

SILVA, P. P. GUERRA W. **Rutenio**. *Quimica Nova na Escola*, v.34, p. 99-100, 2012. Disponível em: [qnesc.sbq.org/online/qnesc34\\_2/08-EQ-07-11](http://qnesc.sbq.org/online/qnesc34_2/08-EQ-07-11) Acesso em: 15/08/2013.

SU, P.; LI, H. **Energy decomposition analysis of covalent bonds and intermolecular interactions**. *The Journal of Chemical Physics*, v. 131, p. 014102, 2009.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory**. Mineola, N.Y.: Dover Publications, 1996.

TANIGUCHI, M. *et al.* **The Study of  $\pi$ – $\pi$  Interaction in Layered [3.3]Orthocyclophanes. Charge-Transfer Complexes of [3.3]Orthocyclophanes with Tetracyanoethylene**. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 71, n. 11, p. 2661–2668, 1998.

THORBURN, I. S.; RETTIG, S. J.; R. JAMES, B. *Journal of Organometallic Chemistry* 1985, 296, 103–114.

TSUJI, Y.; YOSHIZAWA, K. **Current Rectification through  $\pi$ – $\pi$  Stacking in Multilayered Donor–Acceptor Cyclophanes**. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 50, p. 26625–26635, 20 dez 2012.

VIANNA, J.D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos, simulação**

**computacional.** São Paulo: ed Livraria da Física, 2004.

VÖGTLE, F.; NEUMANN, P. **Zur nomenklatur der phane—II.** Tetrahedron, v. 26, n. 24, p. 5847–5873, 1970.

TSUZUKI, S.*et al.* **The Origin of the Cation/ $\pi$  Interaction: The Significant Importance of the Induction in Li<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> Complexes.** J. Phys. Chem. A, v. 105, n. 4, p. 769–773, 2001.

WATANABE, M.*et al.* **Synthesis, Structure, and Electronic and Photophysical Properties of Two- and Three-Layered [3.3]Paracyclophane-Based Donor–Acceptor Systems(1).** The Journal of Organic Chemistry, v. 75, n. 18, p. 6104–6114, 17 set 2010.

WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. **Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy.** Phys. Chem. Chem. Phys., v. 7, n. 18, p. 3297–3305, 4 ago 2005.

WILLIAMS, J. H. **The molecular electric quadrupole moment and solid-state architecture.** Acc. Chem. Res., v. 26, n. 11, p. 593–598, 1993.

WÖRSDÖRFER, U. *et al.* **A New Planar Chiral Bipyridine Ligand.** Synthesis, v. 1999, n. 04, p. 597–602, abr 1999.

YAMAMURA, K.; TABUSHI, I. **Cyclophanes I.** Topics in Current Chemistry. Guildford ; Mitcham, VIC, Australia :: Springer London; Central Book Services New Zealand [distributor], 1983. v. 113.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. **Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry.** Acc. Chem. Res., v. 41, n. 2, p. 157–167, 2008

