



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

Tese de Doutorado

Cálculos de Propriedades Eletrônicas, Catalíticas e Espectroscópicas de Materiais Moleculares

Marcus Vinicius Pereira dos Santos

Recife-PE, Brasil
Julho de 2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

**Cálculos de Propriedades Eletrônicas,
Catalíticas e Espectroscópicas
de Materiais Moleculares**

**Marcus Vinicius Pereira
dos Santos[®]**

*Tese apresentada ao
PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA DE MATERI-
AIS da UNIVERSIDADE
FEDERAL DE PERNAM-
BUCO como parte dos
requisitos para obtenção do
grau de Doutor em Ciência
de Materiais.*

Orientadores: Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo

Prof. Dr. Rodney J. Bartlett

Co-orientadores: Dr. Sidney Ramos de Santana

Dr. Ajith Perera

[®]Bolsista CNPq/FACEPE

**Recife-PE, Brasil
Julho de 2012**

Catálogo na fonte
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno, CRB 4-1758

Santos, Marcus Vinicius Pereira dos.

Cálculos de propriedades eletrônicas, catalíticas e espectroscópicas de materiais moleculares/ Marcus Vinicius Pereira dos Santos – Recife: O Autor, 2012. xx, 178 p.: fig.; tab.

Orientador: Ricardo Luiz Longo.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais, 2012. Inclui bibliografia e anexo.

1. Óptica não linear. 2. Catálise. 3. Coupled-Cluster I. Longo, Ricardo Luiz (orientador). II. Título.

620.11

(22. ed.)

FQ 2012-32



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

MARCUS VINICIUS PEREIRA DOS SANTOS

**“CÁLCULOS DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, CATALÍTICAS E
ESPECTROSCÓPICAS DE MATERIAIS MOLECULARES”**

A Banca Examinadora composta pelos Professores: RICARDO LUIZ LONGO, do Departamento de Química Fundamental da UFPE; PIERRE MOTHÉ ESTEVES, do Instituto de Química da UFRJ; SILMAR ANDRADE DO MONTE, do Departamento de Química da UFPB; GUSTAVO LAUREANO COELHO DE MOURA, do Departamento de Química Fundamental da UFPE; E OSCAR MANOEL LOUREIRO MALTA, do Departamento de Química Fundamental da UFPE; considera a Tese do candidato:

☒ APROVADA

() REPROVADA

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, em 17 de agosto de 2012.

PROF. RICARDO LUIZ LONGO
PRESIDENTE E 1º EXAMINADOR

PROF. PIERRE MOTHÉ ESTEVES
2º EXAMINADOR

PROF. SILMAR ANDRADE DO MONTE
3º EXAMINADOR

PROF. GUSTAVO LAUREANO COELHO DE MOURA
4º EXAMINADOR

PROF. OSCAR MANOEL LOUREIRO MALTA
5º EXAMINADOR

a Minha Família.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao meu orientador, professor Ricardo Luiz Longo, por todos esses anos de apoio e orientação neste trabalho. Pessoa que ao longo desses anos ganhou minha admiração e respeito. Seus ensinamentos, suas críticas com imparcialidade serão levadas por mim para o resto da minha vida profissional. E espero que nossa colaboração permaneça após o término desse projeto. Agradeço também ao Doutor Sidney Santana pela co-orientação e pela paciência nos ensinamentos na área de computação, compilação e instalação de programas, dentre outras coisas. Agradeço também a Doutora Ana Elizabeth de Araújo Machado pelas discussões e sugestões acerca das propriedades ópticas dos sistemas A-B-D.

Gostaria de agradecer também ao professor Rodney J. Bartlett por me receber como aluno de Doutorado visitante na Universidade da Florida. Toda a atmosfera vivida na UF, ampliou meus horizontes e enriqueceu meus saberes, não apenas do ponto de vista profissional, mas também pessoal. Agradeço a Ajith Perera e Victor Lotrich me deram suporte necessário para que o ACESIII pudessem ser instalados em diversas arquiteturas, e especial nos centros de computação do Brasil. Um agradecimento especial a Judy Parker, a secretária mais eficiente e umas das pessoas mais maravilhosas que conheci que juntamente com Dan Helm permitiram uma adaptação rápida ao estilo de vida americano. Por fim, agradeço a Tom Watson e Matthew Strasberg pela execução de alguns dos cálculos mais trabalhosos nos níveis de teoria CCSD e CCSD(T) que permitiu, dentre outras coisas, esclarecer melhor quais alcapanos com carbono central completamente plano são estáveis nesses níveis de teoria.

Agradeço também a alguns dos administradores responsáveis pelas unidades do SINAPAD espalhados por todo Brasil, em especial, aos senhores Ramiro Brito Willmersdorf do CENAPAD-UFPE, Luiz Fernando do CESUP-UFRGS, João Marcelo do CENAPAD-UFC por serem bastante atenciosos, prestativos e eficientes na solução de diversos problemas técnicos encontrados no decorrer desse processo.

Gostaria de fazer um agradecimento ao secretário da pós-graduação em ciência de materiais Carlos França que sempre se mostrou preocupado, prestativo e atencioso para com os meus problemas, assim como dos demais alunos.

Agradeço também as agências de fomento a pesquisa CNPq pela Bolsa de Doutorado, FACEPE pelas bolsas de auxílio mobilidade discente (AMD) e bolsa de finalização de Doutorado (BFD) que permitiu a conclusão deste trabalho.

A todos esses, meu muito obrigado!

*“One of the great attractions
of working with molecular
materials is the way in which
the bulk macroscopic response
of a material that can be held
in the hand can be influenced by
changes at the Angstrom level.
Thus molecular materials represent
a class of substances where
seemingly small, delicate changes
in molecular structure can change
totally the properties
of the material in bulk.”*

—DWB, YORK

Resumo

Este documento apresenta a Tese de doutorado do estudante Marcus Vinicius Pereira dos Santos ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco. Neste trabalho procurou-se avaliar propriedades eletrônicas, espectroscópicas e catalíticas de três tipos de materiais moleculares: fenestranos, alcapanos e o 1,4-benzenodimetanol.

Os fenestranos possuem uma subunidade espiroalcano e apresentam como características energéticas principais: energias de ionização da mesma ordem de metais alcalinos terrosos tais como cálcio (6,11 eV), magnésio (7,64 eV) e berílio (9,32 eV), cujos valores estão intimamente relacionados com o menor valor do ângulo torsional envolvendo o carbono central e seus carbonos vizinhos (ω). Por sua vez, o valor deste ângulo torsional está associado aos tipos de anéis, à presença ou não das ligações duplas e a quantidade de ligações duplas por anel. Isto permite um controle muito sensível não só da energia de ionização, mas também da energia de tensão do anel, o que é essencial para se propor, simultaneamente, compostos com caráter doador de elétrons e sinteticamente viáveis para aplicação em sistemas aceitador-ponte-doador (A-B-D) utilizados em óptica não-linear (NLO).

Contudo, os alcapanos são os materiais moleculares mais indicados como doadores de elétrons em sistemas A-B-D, uma vez que possuem energias de ionização menores que 5 eV, mesmo em compostos que não possuem o átomo de carbono central tetracoordenado completamente plano (ptC), e assim como os fenestranos, possuem um controle sensível das propriedades energéticas com relação ao valor de ω . A presença de ligações duplas nos anéis e de grupos laterais do tipo $-\text{CH}_2-$ permite um controle diferenciado dessas propriedades, inclusive a supressão da dependência da energia de ionização com a planaridade (valor de ω), o que permite o relaxamento da estrutura sem perder o baixo valor da energia de ionização do material. Porém, os alcapanos normalmente possuem tensões de anel e entalpias de formação maiores que os fenestranos, o que explica a dificuldade de síntese desses compostos.

A aproximação PICVib, procedimento inédito para análise da frequência de modos normais específicos, mostra-se como uma alternativa simples, geral, robusta e com excelente desempenho na previsão de frequências vibracionais, mesmo com baixas energias (100 cm^{-1}). Com seu auxílio, é possível transpor facilmente a barreira de utilização de métodos pós-Hartree-Fock mais sofisticados, com funções de base triplo zeta que incluem funções difusas e de polarização, em sistemas moleculares com cerca de 50 átomos. Já sua versão de baixo custo, a PICVib-v, requer bastante cautela para uso, uma vez que depende fortemente do quão diferente é a geometria obtida com o método *low* comparada

àquela fornecida pelo método *high*.

Existe algum alcaplano ptC estável? Ao contrário do que foi comentado e proposto na literatura, acreditamos que uma resposta definitiva não pode ser dada por metodologias baseadas no funcional da densidade ou até mesmo com a teoria de perturbação de segunda ordem, pois em vários casos estudados nesta tese esses métodos forneceram resultados discordantes e contraditórios. Com teorias mais sofisticadas, como é o caso de “coupled-cluster” (CC) aliado ao PICVib (ou PICVib-v), constata-se que dentre os quatro compostos analisados contendo ptC, o dimetilespiroalcaplano proposto por Radom apresenta uma frequência imaginária no valor de $371i\text{ cm}^{-1}$ calculada com o método CCSD, contradizendo um dos principais resultados obtidos na literatura, além dos próprios resultados obtidos neste trabalho com o método MP2 (com diferentes funções de base). Os resultados CCSD mostram ainda que dois compostos com ptC apresentam frequências reais, mas ambos apresentam instabilidade da função de onda. Assim, acreditamos que o tratamento empregado é inadequado. A nossa proposta de alcaplano com ptC é instável, pois apresenta constante de força negativa. Assim, não resta nenhum composto proposto com ptC que seja estável. Acreditamos que por causa da estrutura eletrônica exótica e pouco usual destes compostos, o uso de métodos quânticos tradicionais podem levar à conclusões equivocadas acerca da estabilidade de alcaplanos com ptC.

Entretanto, a problemática da estabilidade não afeta a proposta desta tese, pois excelentes grupos doadores de elétrons podem ser obtidos com alcaplanos contendo carbono central tetracoordenado quase-plano (quase-ptC). Desse modo, utilizando esses grupos doadores em sistemas A-B-D, obtivemos valores de polarizabilidades (α), primeira (β) e segunda (γ) hiperpolarizabilidades comparáveis aos maiores valores já relatados na literatura. Infelizmente, problemas na instabilidade da função de onda não permitem que esses cálculos sejam realizados com funções de base mais sofisticadas.

Com relação ao processo de catálise com o 1,4-benzenodimetanol (BDM), os mecanismos de reações S_N2 e E2 envolvendo o íon acetato e o cloroetano são espontâneos, mas somente são catalisados pela interação com o BDM no solvente dimetilsulfóxido (DMSO), mostrando que os efeitos do solvente são essenciais para se observar a catálise dessa reação. Mesmo com a proposição de novos caminhos reacionais S_N2 e E2, essa tendência se mantém. A modificação do BDM com a inclusão de mais um grupo $-\text{CH}_2\text{-OH}$ não favorece a catálise desses mecanismos. Contudo, do ponto de vista termodinâmico, os mecanismos de reações S_N2 são espontâneos não apenas em DMSO, mas também em fase gás. O mesmo não ocorre para os diferentes mecanismos E2, em que a espontaneidade ocorre apenas em DMSO.

Palavras-chave: Modos normais selecionados, óptica não-linear, Coupled-Cluster, organocatálise.

Abstract

This document presents the PhD Thesis of Marcus Vinicius Pereira dos Santos to the Materials Science Graduate Program of Universidade Federal de Pernambuco. In this work, it was evaluated the electronic, spectroscopic and catalytical properties of three molecular materials: fenestranes, alkaplanes and 1,4-benzenedimethanol.

The fenestranes have a spiroalkane subunit and present ionization energies close to alkaline earth metals, such as calcium (6.11 eV), magnesium (7.64 eV) and berilium (9.32 eV). These ionization energies are related to the smallest torsional angle involving central carbon atom and its neighbors (ω). On the other hand, the torsional angle is associated with the different kinds of ring, presence (or not) of double bonds and the amount of double bonds in the same ring. These relationships allow a very fine tune control not only of the ionization energies, but also the strain energies, which are essential to suggest, simultaneously, compounds with electron donor behavior and also viable in synthetic terms to be employed in Acceptor-Bridge-Donor (A-B-D) systems used in non-linear optics applications (NLO).

However, the alkaplanes are the molecular materials most indicated as electron donors in A-B-D systems, because they have ionization energies lower than 5 eV, even if these compounds do not have a planar tetracoordinate central carbon atom (ptC). As well as of fenestranes, they have a fine tune control of energetic properties in relation to ω values. The presence of methylene bridge linking the alkaplane caps and of double bond(s) in the rings allows for a special control of these properties, including the ionization energy-planarity (ω value) dependence. Thus, it is possible to design less strained structures with still very low ionization energies. However, the alkaplanes have strain energies and enthalpies of formation higher than those of fenestranes, which might explain the synthetic difficulties associated with these compounds.

The PICVib approximation, a new procedure to analyze frequencies in specific normal modes, is a straightforward, robust and general alternative procedure to obtain vibrational frequencies at high performance, even for low energy vibrations (100 cm^{-1}). With this approach, it is possible to overcome the limitations of high level post-Hartree-Fock computational methods applied to molecular systems with 50 atoms or more. Its lower cost version, PICVib-v, requires some care for its application, because it depends on similarities between the geometries obtained with *low* and *high* demand methods.

Thus, is there a stable alkaplane ptC? Contrary to the reports in the literature, we believe the final answer cannot be given by DFT or second order perturbation theory, because, in several cases, these methods provide conflicting results. With more sophisticated theories, such as coupled cluster (CC) in association with the PICVib (or PICVib-v)

procedure, we can state that the three ptC compounds based on alkapanes, one presents an imaginary frequency ($371i\text{ cm}^{-1}$) at CCSD level and other two present real frequencies, but both compounds have wavefunction instabilities. Also, our proposed ptC alkaplane is unstable, because it presents one negative force constant. Thus, there is no stable ptC compound. We believe that due to exotic and very unusual electronic structure of these compounds, traditional quantum methods can lead to wrong results about ptC alkapanes stability.

However, those stabilities issues do not affect one of main proposal of this thesis, because outstanding electron donor groups can be obtained with alkapanes having a quasi-planar tetracoordinate central carbon atom (quasi-ptC). So, using these donor groups in A-B-D systems, we obtained isotropic polarizabilities (α), first (β) and second (γ) hiperpolarizabilities that are comparable to the highest values available in the literature. Unfortunately, wavefunction instabilities prevents the use of larger basis sets.

In relation to catalytic process involving 1,4-benzenedimethanol (BDM), the S_N2 and E2 reaction mechanisms involving acetate ion and chloroethane are spontaneous processes, but these reactions are catalyzed by BDM only when the solvent (dimethyl sulfoxide - DMSO) effects are taken into account by a dielectric continuous model. Even for the new S_N2 and E2 reaction pathways discovered, the observed trends still remain. A modification of BDM that includes one more $-\text{CH}_2\text{-OH}$ group do not make the catalysis more efficient. However, from a thermodynamical point of view, the S_N2 reaction mechanisms are spontaneous not only in DMSO but also in gas phase. Whereas, the different E2 mechanisms are spontaneous only in DMSO.

Keywords: Selected Normal Modes, Non-Linear Optics, Coupled-Cluster Theory, planar carbon, and organocatalysis.

Sumário

Lista de Abreviações, Símbolos e Notações	xviii
1 Introdução	1
2 Objetivos e Estratégias	11
3 Metodologia	13
3.1 Teoria do funcional da densidade - DFT	13
3.2 Teoria de perturbação de muitos corpos - MBPT	14
3.3 Teoria Coupled Cluster (CC)	16
3.4 Método PICVib (<i>Procedure for Investigating Categories of Vibrations</i>)	18
3.5 Óptica Não Linear - NLO	29
3.6 Procedimento Computacional	33
3.6.1 Propriedades Moleculares	33
3.6.1.1 Análise Estrutural	33
3.6.1.2 Energias de Ionização	38
3.6.1.3 Energias Singleto–Tripleto e a Estabilidade da Função de Onda	39
3.6.1.4 Energias de Tensão de Anel e Entalpias de Formação	40
3.6.1.5 Determinação de Propriedades em Óptica linear e não linear	41
3.6.1.6 Cálculos das propriedades termodinâmicas em organocatálise	43
3.6.2 Recursos Computacionais	43
4 Resultados e Discussões	45
4.1 Fenestranos	45
4.1.1 Análise Estrutural	45
4.1.2 Energias de Ionização e Energias Singleto-Tripleto	53
4.1.3 Reações Homodésmicas, Energias de Tensão de Anel e Entalpias de Formação	58
4.1.4 Análise Vibracional dos Fenestranos	59
4.2 Alcaplanos	61
4.2.1 Análise Estrutural	61
4.2.2 Energias de Ionização e Energias Singleto-Tripleto	70
4.2.3 Reações Homodésmicas, Energias de Tensão de Anel e Entalpias de Formação	73
4.2.4 Análise Vibracional dos Alcaplanos	74

4.3	<i>Design</i> de um material molecular com propriedades em NLO	76
4.3.1	Escolhendo potenciais doadores para o Sistema Aceitador-Ponte-Doador	76
4.4	Organocatálise	84
5	Conclusões	89
6	Perspectivas	94
7	Tabelas com os Dados Consolidados	96
7.1	TABELAS PARTE I—Fenestranos	96
7.2	TABELAS PARTE II—Alcaplanos	118
7.3	TABELAS PARTE III—Design de um material molecular com propriedades em NLO	150
7.4	TABELAS PARTE IV—Organocatálise	158
7.5	TABELAS PARTE V—Extras	159
A	Apêndice A	162
A.1	Determinação da frequência vibracional via PICVib	162

Lista de Figuras

1.1	Estrutura do catalisador (a) BDM, participando do mecanismos de reações S_N2 e E2 .	2
1.2	Cromóforos no modelo dipolar, um dos mais comuns empregados em óptica não linear.	3
1.3	Estruturas básica dos (a) alcaplanos, (b) espiroalcaplanos e (c) dimetiles-piroalcaplanos.	5
1.4	Ilustração do orbital molecular ocupado com maior energia (HOMO) do dimetilespiroalcano.	6
1.5	Representação esquemática dos fenestranos.	9
3.1	Representação de como o (a) deslocamento da vibração ao longo do modo normal (b) cria o perfil da curva da energia do sistema.	25
3.2	Representação estrutural plana dos compostos com anéis de (a) 4 e (b) 5 membros.	34
3.3	Grupos aceitadores e pontes utilizados neste trabalho.	42
4.1	Estruturas do Grupo 1. Esses fenestranos são hidrocarbonetos contendo anéis de 4 e 5 membros fundidos. Esses anéis contém ligações saturadas e podem conter ligações insaturadas	47
4.2	Estruturas do Grupo 2. Esses fenestranos são hidrocarbonetos contendo anéis de 5 membros fundidos. Esses anéis contém ligações saturadas e podem conter ligações insaturadas	49
4.3	Estruturas do Grupo 3. Esses fenestranos são hidrocarbonetos contendo anéis de 4 e 5 membros fundidos. Esses anéis contém ligações saturadas e podem conter ligações insaturadas.	51
4.4	Comportamento da energia de ionização vertical (IE, em eV) em função do valor do menor ângulo torsional (ω) para os fenestranos do grupo 1.	54
4.5	Comportamento da energia de ionização vertical (IE, em eV) em função do valor do menor ângulo torsional (ω) para os fenestranos do grupo 2.	56
4.6	Comportamento da energia de tensão de anel (E_{Str} , em kcalmol ⁻¹) em função do valor do menor ângulo torsional (ω) para os fenestranos dos grupos 1, 2 e 3.	58
4.7	Comparativo do (a) módulo da diferença entre os valores analítico e PICVib e da (b) diferença relativa percentual entre os valores analítico e PICVib; e o gradiente b_1 .	62

4.8	Estruturas do Grupo 4. Estes alcaplanos são hidrocarbonetos com carbono central plano (D_{2h}) em que a subunidade neopentano está intercalada por dois cicloalcanos.	63
4.9	Representação do orbital molecular HOMO-2 para o composto 28.	64
4.10	Estruturas do Grupo 5. Estes alcaplanos são hidrocarbonetos com carbono central plano (D_{2h}) em que a subunidade espiropentano está intercalada por dois cicloalcanos ou cicloalquenos de seis ou oito membros cada.	65
4.11	Representação do orbital molecular HOMO-2 para o composto 39.	66
4.12	Estruturas do Grupo 6. Estes alcaplanos são hidrocarbonetos com carbono central plano (D_{2h}) em que a subunidade espiropentano está intercalada por dois cicloalcanos ou cicloalcenos de dez membros cada.	67
4.13	Estruturas do Grupo 7. Estes alcaplanos são hidrocarbonetos com carbono central plano (D_{2h}) em que a subunidade espiropentano está intercalada por dois cicloalcanos de dez membros cada, além de duas pontes de CH_2 .	68
4.14	Estruturas do Grupo 8. Estes alcaplanos são hidrocarbonetos com carbono central plano (D_{2h}) em que a subunidade espiropentano está intercalada por dois cicloalcenos de dez membros cada, além de duas pontes de CH_2 .	69
4.15	Comportamento da energia de ionização vertical (IE, em eV) em função do menor valor do ângulo torsional (ω) para os alcaplanos dos grupos 4, 5, 6, 7 e 8.	72
4.16	Comportamento da energia de tensão do anel (E_{Str} , em kcalmol $^{-1}$) em função do valor do menor ângulo torsional(ω) para os alcaplanos dos grupos 4, 5, 6, 7 e 8.	73
4.17	Estrutura do potencial candidato para sistemas A-B-D: Molécula 125 .	77
4.18	Estrutura do composto 161 .	80
4.19	Estrutura do composto 163 .	81
4.20	Representação dos orbitais (a) HOMO e (b) LUMO do composto 167	83
4.21	Composto A-B-D tendo a asperaculina A como grupo doador.	84
4.22	Representação dos reagentes, estados de transição (TS) e produtos para os caminhos de reação (a) S_N2 e (b)E2 entre o íon acetato e o cloroetano na ausência do BDM.	85
4.23	Representação dos reagentes, estados de transição (TS) e produtos para os caminhos de reação S_N2 entre o íon acetato e o cloroetano na presença do BDM.	86
4.24	Representação dos reagentes, estados de transição (TS) e produtos para os mecanismos de reação E2 entre o íon acetato e o cloroetano na presença do BDM.	88
A.1	Geometria de equilíbrio do CH_4 ptC obtida com o método <i>high</i> (CCSD(T)/6-311+G(2d,p)) em coordenadas cartesianas.	163
A.2	Modo vibracional de mais baixa energia do CH_4 ptC obtido em coordenadas cartesianas.	164
A.3	Novo conjunto de coordenadas cartesianas para o deslocamento de 0,01 Å ao longo modo normal de mais baixa energia.	165

A.4	Ajuste polinomial dos cinco pontos de energia obtidos da energia total eletrônica da Tabela A.1.	166
-----	--	-----

Lista de Tabelas

3.1	Percentual da energia de correlação eletrônica (ECE) recuperada por vários métodos no cálculo da molécula da H ₂ O na base cc-pVDZ.	35
7.1	Parâmetros estruturais para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos fenestranos do grupo 1.	96
7.2	Parâmetros estruturais para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos fenestranos do grupo 2.	99
7.3	Parâmetros estruturais para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos fenestranos do grupo 3.	101
7.4	Energias de ionização vertical (IE, em eV) e energias singleto-triplete (E(S-T)), em kcal mol ⁻¹) das geometrias de equilíbrio em fase gás dos fenestranos do grupo 1.	103
7.5	Energias de ionização vertical (IE, em eV) e energias singleto-triplete (E(S-T)), em kcal mol ⁻¹) das geometrias de equilíbrio em fase gás dos fenestranos do grupo 2.	105
7.6	Energias de ionização vertical (IE, em eV) e energias singleto-triplete (E(S-T)), em kcal mol ⁻¹) das geometrias de equilíbrio em fase gás dos fenestranos do grupo 3.	107
7.7	Energias de tensão de anel da molécula (E _{Str}), tensão de anel da molécula por átomo de carbono (E _{Str} /C) e a entalpia de formação ($\Delta_f H$) para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos fenestranos do grupo 1.	109
7.8	Energias de tensão de anel da molécula (E _{Str}), tensão de anel da molécula por átomo de carbono (E _{Str} /C) e a entalpia de formação ($\Delta_f H$) para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos fenestranos do grupo 2.	110
7.9	Energias de tensão de anel da molécula (E _{Str}), tensão de anel da molécula por átomo de carbono (E _{Str} /C) e a entalpia de formação ($\Delta_f H$) para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos fenestranos do grupo 3.	111
7.10	Frequência vibracional de menor energia (ν_1) para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos fenestranos do grupo 1.	112
7.11	Frequência vibracional de menor energia (ν_1) para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos fenestranos do grupo 2.	114
7.12	Frequência vibracional de menor energia (ν_1) para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos fenestranos do grupo 3.	116
7.13	Parâmetros estruturais para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos alcplanos do grupo 4.	118

7.14	Parâmetros estruturais para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos alcplanos do grupo 5.	120
7.15	Parâmetros estruturais para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos alcplanos do grupo 6.	122
7.16	Parâmetros estruturais para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos alcplanos do grupo 7.	124
7.17	Parâmetros estruturais para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos alcplanos do grupo 8.	125
7.18	Energias de ionização vertical (IE, em eV) e energias singleto-triplete (E(S-T)), em kcal mol ⁻¹) das geometrias de equilíbrio em fase gás dos alcplanos do grupo 4.	127
7.19	Energias de ionização vertical (IE, em eV) e energias singleto-triplete (E(S-T)), em kcal mol ⁻¹) das geometrias de equilíbrio em fase gás dos alcplanos do grupo 5.	129
7.20	Energias de ionização vertical (IE, em eV) e energias singleto-triplete (E(S-T)), em kcal mol ⁻¹) das geometrias de equilíbrio em fase gás dos alcplanos do grupo 6.	131
7.21	Energias de ionização vertical (IE, em eV) e energias singleto-triplete (E(S-T)), em kcal mol ⁻¹) das geometrias de equilíbrio em fase gás dos alcplanos do grupo 7.	133
7.22	Energias de ionização vertical (IE, em eV) e energias singleto-triplete (E(S-T)), em kcal mol ⁻¹) das geometrias de equilíbrio em fase gás dos alcplanos do grupo 8.	134
7.23	Energias de tensão de anel da molécula (E _{Str}), tensão de anel da molécula por átomo de carbono (E _{Str} /C) e a entalpia de formação ($\Delta_f H$) para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos alcplanos do grupo 4.	136
7.24	Energias de tensão de anel da molécula (E _{Str}), tensão de anel da molécula por átomo de carbono (E _{Str} /C) e a entalpia de formação ($\Delta_f H$) para os alcplanos neutros do grupo 5.	137
7.25	Energias de tensão de anel da molécula (E _{Str}), tensão de anel da molécula por átomo de carbono (E _{Str} /C) e a entalpia de formação ($\Delta_f H$) para os alcplanos neutros do grupo 6.	138
7.26	Energias de tensão de anel da molécula (E _{Str}), tensão de anel da molécula por átomo de carbono (E _{Str} /C) e a entalpia de formação ($\Delta_f H$) para os alcplanos neutros do grupo 7.	139
7.27	Energias de tensão de anel da molécula (E _{Str}), tensão de anel da molécula por átomo de carbono (E _{Str} /C) e a entalpia de formação ($\Delta_f H$) para os alcplanos neutros do grupo 8.	140
7.28	Frequência vibracional de menor energia (ν_1) para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos alcplanos do grupo 4.	141
7.29	Frequência vibracional de menor energia (ν_1) para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos alcplanos do grupo 5.	143

7.30	Frequência vibracional de menor energia (ν_1) para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos alcplanos do grupo 6.	145
7.31	Frequência vibracional de menor energia (ν_1) para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos alcplanos do grupo 7.	147
7.32	Frequência vibracional de menor energia (ν_1) para os alcplanos neutros do grupo 8.	148
7.33	Momento de dipolo elétrico (μ , em Debye), polarizabilidade estática isotrópica ($\langle\alpha\rangle$, em u.a.), primeira ($\beta_{ }$, em u.a.) e segunda ($\gamma_{ }$, em u.a.) hiperpolarizabilidades estáticas paralela ao campo calculadas para alguns sistemas A-B-D propostos.	150
7.34	Polarizabilidade estática isotrópica ($\langle\alpha\rangle$) calculada para os sistemas A-B-D propostos a partir dos grupos doadores (D) 53 ligado a três tipos de pontes, com diferentes tamanhos (unidades da ponte) e três diferentes grupos aceitadores.	151
7.35	Primeira hiperpolarizabilidade estática paralelo ao campo ($\beta_{ }$) e molecular (β_{mol}) calculada para o sistema A-B-D cujo grupos doadores é a molécula 53 ligado a três tipos de pontes, com diferentes tamanhos (unidades da ponte) e três diferentes grupos aceitadores.	152
7.36	Segunda hiperpolarizabilidade estática paralela ao campo ($\gamma_{ }$) calculadas para o sistema A-B-D cujo grupo doador (D) é a molécula 53 , que se liga a três tipos de pontes, com diferentes tamanhos (unidades da ponte) e três diferentes grupos aceitadores.	154
7.37	Polarizabilidade estática isotrópica ($\langle\alpha\rangle$, em 10^{25} cm^3), primeira ($\beta_{ }$, em $10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$) e segunda ($\gamma_{ }$, em 10^{-39} esu) hiperpolarizabilidades estáticas paralela ao campo calculadas para alguns sistemas A-B-D propostos.	156
7.38	Polarizabilidade estática isotrópica ($\langle\alpha\rangle$, em 10^{25} cm^3), primeira ($\beta_{ }$, em $10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$) e segunda ($\gamma_{ }$, em 10^{-39} esu) hiperpolarizabilidades estáticas, deslocamento químico (δ , em ppm) do tipo ^{13}C para o carbono central (C^0) e dos seus carbonos vizinhos (C^α)'s, comprimento de onda de absorção (λ , em nm) e o menor ângulo torsional (ω , em graus) envolvendo o carbono central (C^0) e seus átomos vizinhos (C^α).	157
7.39	Propriedades termodinâmicas dos mecanismos de reação $\text{S}_{\text{N}}2$ e E2 entre o íon acetato e o cloroetano na ausência de catalisador BDM.	158
7.40	Propriedades termodinâmicas dos mecanismos de reação $\text{S}_{\text{N}}2$ e E2 entre o íon acetato e o cloroetano na ausência de catalisador BDM e suas versões modificadas BDM-2A e BDM-2C.	158
7.41	Estabilidade da função de onda para as estruturas de equilíbrio dos fenestranos e alcplanos em diferentes níveis de cálculo.	159
A.1		165

Abreviação

Lista de Abreviações, Símbolos e Notações

3-21G,	
6-31G,	
6-31G(d)	
6-311+G(d)	
6-311+G(2d)	
6-311G(d,p),	
6-311G++(d,p) e	Diversos tipos de conjuntos de bases constituídos
6-311G(2d,p).	por funções gaussianas
°	Grau, unidade para ângulo
$F[\rho]$	Funcional Universal
δ	deslocamento químico
C^α	Carbono primeiro vizinho ao carbono central
C^β	Carbono segundo vizinho ao carbono central
C^γ	Carbono terceiro vizinho ao carbono central
$C^0(C^\alpha)_4$	Subestrutura central
$C(C)_4$	Subestrutura central
C^0	Carbono central do alcaplano ou fenestrano
$d(C^0-C^\alpha)$	Distância entre o carbono central e o átomo vizinho
E_{Str}	Energia de tensão do anel
μ	Momento de dipolo elétrico
μ_α	Massa reduzida do modo normal α qualquer
$RMSD_{ccsd}$	Desvio Quadrático Médio em relação aos resultados CCSD
$RMSD_{mp2}$	Desvio Quadrático Médio em relação aos resultados MP2
ω	menor ângulo torsional envolvendo o carbono central e seus átomos vizinhos
Ψ_{stb}	Estabilidade da função de onda
$\text{\AA}$	Unidade de distâncias interatômicas (10^{-10} m)
α	Polarizabilidade Linear (em u.a., $1 \text{ u.a.} = 1,6488 \times 10^{-41} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1} = 1,4819 \times 10^{-25} \text{ esu.}$)
$\langle \alpha \rangle$	Polarizabilidade linear isotrópica
β	Primeira polarizabilidade estática (em u.a., $1 \text{ u.a.} = 3,20636 \cdot 10^{-53}$)

	$C^3 \text{ m}^3 \text{ J}^{-2} = 8,63922 \times 10^{-33} \text{ esu.}$
β_{mol}	Primeira polarizabilidade Estática
$\beta_{ }$	
γ	Segunda polarizabilidade Estática (em u.a., 1 u.a. = $6,23538 \cdot 10^{-65}$ $C^4 \text{ m}^4 \text{ J}^{-3} = 5,03670 \times 10^{-40} \text{ esu.}$
$\gamma_{ }$	
A-B-D	Sistemas Aceitador (A), ponte (B) e doador (D)
B3LYP	Funcional híbrido de troca de Becke e de correlação de Lee, Yang e Parr.
BDM	1,4-benzenodimetanol
BOA	Aproximação de Born-Oppenheimer
CAS	Complete Active Space
CC	Coupled Cluster
CCSD	Coupled Cluster Simples e Duplas
CCSD(T)	Coupled Cluster Simples, Duplas e triplas desconectas
CE	Correlação eletrônica
CI	Interação de configuração (do inglês <i>Full Configuration Interaction</i>)
CPU	Unidade Central de Processamento (do inglês <i>Central Processing Unit</i>)
CPCM	do inglês <i>Conductor-like Polarizable Continuum Model</i>
D	Grupo doador
Debye	Unidade para momento de dipolo
DFT	Teoria do Funcional da densidade
DMSO	dimetil sulfóxido
ECE	Energia de correlação eletrônica
EOMCC	Equação de Movimento Coupled Cluster do inglês <i>Equations of Motion Coupled Cluster</i>
EFISH	Geração de Segundo Harmônico Induzido pelo Campo Elétrico (do inglês <i>Electric Field Induced Second-Harmonic Generation</i>)
esu	Unidades eletrostáticas
FF	Método de Campo Finito
GGA	Generalized Gradient Approximation
GiB	1 gibibyte = 2^{30} bytes = 1073741824bytes = 1024 mebibytes
GPU	Unidades Gráficas de Processamento (do inglês <i>Graphics Processing Unit</i>)
GFS	Global File System
HF	Hartree-Fock ou Hartree-Fock-Roothaan
IE	Energia de ionização vertical
IE_v	Energia de ionização vertical
IES	Energias de ionização
IVP	Região do Infravermelho Próximo
LDA	Local Density Approximation
MBPT	Teoria de Perturbação de Muitos Corpos
MBPT(2)	Teoria de Perturbação de Muitos Corpos de segunda ordem
MP2	Teoria de perturbação de Möller-Plesset de segunda ordem.

MP4	Teoria de perturbação de Möller-Plesset de quarta ordem.
MWC	Coordenadas Cartesianas Ponderadas pela Massa
NLO	Óptica Não Linear (do inglês <i>Nonlinear optics</i>)
PBE1PBE	Funcional Híbrido de Perdew, Burke e Ernzerhof
PES	Superfície de Energia Potencial (do inglês <i>Potential Energy Surface</i>)
PDES	Dietinilsilano
ptC	Carbono tetracoordenado plano
QC	Química Quântica (do inglês “Quantum Chemistry”)
RAM	Random Access Memory
RMSD	Desvio Quadrático Médio (do inglês <i>Root-Mean-Square Deviation</i>)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TDHF	<i>Time-Dependent Hartree-Fock</i>
TiB	1 tebibyte = 2^{40} bytes = 1099511627776bytes = 1024 gibibytes
TMS	Tetrametilsilano
SWNT	Nanotubos de Carbono de Paredes Simples (do inglês <i>Single-Wall Carbon Nanotubes</i>)

CAPÍTULO 1

Introdução

*“Vai boiadeiro que o dia já vem,
Leva o teu gado e vai pensando no teu bem (...)”*
—KLÉCIUS CALDAS/A.CAVALCANTI (Boiadeiro, 1950)

“So sad, so sad, sometimes she feels so sad (...)”
—PAUL McCARTNEY (Another Day, 1970)

Materiais moleculares permitem o controle da resposta de um sistema macroscópico através de mudanças e controle na dimensão molecular¹. Assim, pequenas mudanças sistemáticas na estrutura desses materiais se refletem em respostas também sistemáticas nas propriedades macroscópicas do sistema. Esse controle fino do processo vem sendo utilizado em áreas como: catálise², luminescência³, encapsulamento magnético¹, óptico, além de propriedades elétricas.

Em catálise, por exemplo, não apenas a maneira como o catalisador e reagentes interagem é fundamental para entender o mecanismo da reação, mas também efeitos de

-
1. BRUCE, D. W.; O'HARE, D.; WALTON, R. I. **Molecular Materials**. John Wiley & Sons, Inc., 2010. 374 p.
 2. SOKALSKI, W. **Molecular Materials with Specific Interactions - Modeling and Design (Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics)**. Springer, 2007. 608 p.
 3. SOKALSKI, W. **Molecular Organometallic Materials for Optics (Topics in Organometallic Chemistry)**. Springer, 2009. 240 p.

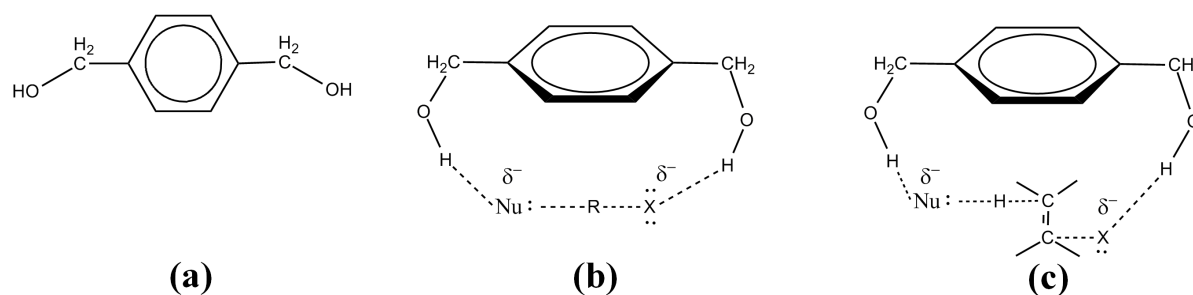


Figura 1.1: Estrutura do catalisador (a) BDM, e sua complexação com os reagentes em mecanismos de reações do tipo (b) S_N2 e (c) E2.

solvatação são relevantes. Pliego e colaboradores^{4, 5}, por exemplo, empregam o catalisador 1,4-benzenodimetanol (BDM, Figura 1.1.(a)), para acelerar reações de substituição nucleofílica (Figura 1.1.(b)) e de eliminação (Figura 1.1.(c)). Para a reação S_N2 entre o íon acetato e cloroetano, em que o oxigênio do grupo acetato ataca o carbono ligado ao cloro do cloroetano: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{Cl}^-$ os resultados indicam que na fase gás não houve catálise, mas em DMSO a energia de ativação diminui cerca de 6 kcalmol⁻¹⁵. Entretanto, da maneira como esse mecanismo está estudado, contribuições entrópicas decorrentes interação entre as espécies do reagente são desprezadas uma vez que são calculadas separadamente. Além disso, a ausência de estudos que incluem Coordenada Intrínseca de Reação (IRC do inglês *Intrinsic Reaction Coordinate*), outros caminhos de reação do tipo S_N2 e E2, bem como variantes do catalisador BDM, nos motivam a aprofundar esses estudos sobre os mecanismos desta reação e a ação deste organocatalisador.

Existem ainda duas outras classes de compostos, os fenestranos e os alcaplanos, em que a presença de carbonos tetracoordenados (quase)planos conferem energias de ionização

-
4. PLIEGO, JR., J. R. Regioselective organocatalysis: a theoretical prediction of the selective rate acceleration of the S_N2 reaction between an acetate ion and primary alkyl chlorides in DMSO solution. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v.4, n.9, p.1667–1670, 2006.
 5. PLIEGO, J. R. Design of an organocatalyst for ion-molecule S_N2 reactions: A new solvent effect on the reaction rate predicted by ab initio calculations. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.239, n.1-2, p.228–234, 2005.

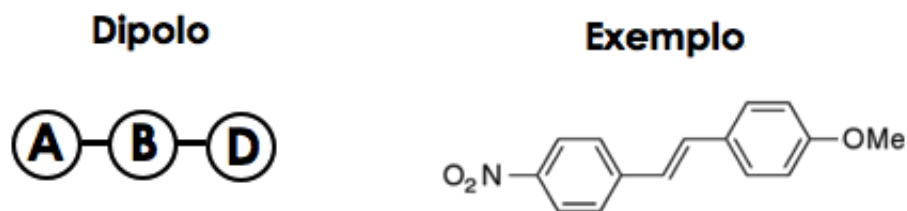


Figura 1.2: Cromóforos no modelo dipolar, um dos mais comuns empregados em óptica não linear. **A** corresponde ao grupo aceitador de elétrons (no exemplo grupo nitrofenil), **B** corresponde a ponte conjugados- π (hidrocarbonetos insaturados) e **D** corresponde ao grupo doador de elétrons (grupo metoxifenil).

muito baixas, algumas delas comparáveis aos metais alcalinos e alcalinos terrosos^{6, 7}. Essa propriedade pode ser interessante para o desenvolvimento de materiais moleculares para aplicações em óptica não linear (NLO do inglês *Nonlinear Optics*), uma vez que compostos com baixas IEs são potenciais candidatos a grupo doadores de elétrons em sistemas do tipo Aceitador-Ponte-Doador (A-B-D do inglês *Acceptor-Bridge-Donor*)¹, que é um sistema molecular, baseado na aproximação dipolar (Figura 1.2), comumente estudado em NLO. Assim, aumenta-se o fluxo de elétrons saídos da parte doadora até a parte aceitadora por meio de uma ponte que é rica em elétrons conjugados- π . Na medida que o fluxo aumenta, espera-se as propriedades NLO aumentem também.

Os fenestranos e os alcaplanos não representam apenas bons doadores de carga em sistemas A-B-D, mas representam também a quebra de um dos mais antigos paradigmas da química moderna: a proposição de que átomos de carbono em compostos orgânicos têm arranjos tetraédricos^{8, 9}. Sabemos que este paradigma representa, até os nossos dias, um impacto significativo nas ciências químicas pois é a base para a compreensão e a elucidação da estrutura molecular de um imenso número de substâncias químicas e seus materiais. De fato, a estrutura tetraédrica de átomos de carbono sistematiza e racionaliza uma imensa

-
6. RASMUSSEN, D. R.; RADOM, L. Planar-tetracoordinate carbon in a neutral saturated hydrocarbon: Theoretical design and characterization. **Angewandte Chemie International Edition**, v.38, n.19, p.2875–2878, 1999.
 7. RASMUSSEN, D. R.; RADOM, L. The planar carbon story. **Pure and Applied Chemistry**, v.70, n.10, p.1977–1984, 1998.
 8. HOFFMANN, R.; ALDER, R. W.; WILCOX, C. F. Planar tetracoordinate carbon. **Journal of the American Chemical Society**, v.92, n.16, p.4992–4993, 1970.
 9. LARDER, D. F. Historical aspects of the tetrahedron in chemistry. **Journal of Chemical Education**, v.44, n.11, p.661, 1967.

quantidade de informações, principalmente isomerias. A razão para a onipresença desse arranjo espacial deve-se ao fato do alto custo energético para a mudança da estrutura tetraédrica para a estrutura plana. Por exemplo, o metano na estrutura plana (grupo pontual D_{4h}) é cerca de 520 kJ mol^{-1} mais energético que a forma tetraédrica (grupo pontual T_d)⁶. O mesmo ocorre com o neopentano, cuja diferença energética entre a forma plana (grupo pontual C_{4h}) e a tetraédrica é da ordem de $210 \text{ kcal mol}^{-1}$. Contudo, desde as primeiras sínteses dos fenestranos^{10–15} até os nossos dias^{16–19}, fica claro que não podemos mais fechar os olhos para a realidade do “Mundo do Carbono Plano”²⁰.

Dentre as maneiras de se obter tais estruturas, a planarização da subunidade central

-
10. SKATTEBØL, L. Chemistry of gem-dihalocyclopropanes. V.1 formation of tricyclo[4.1.0.04,6]heptane and derivatives. **The Journal of Organic Chemistry**, v.31, n.9, p.2789–2794, 1966.
 11. CARPINO, L. A.; GUND, P.; SPRINGER, J. P.; GUND, T. A novel ethylene-bridged spiro[3.2]hexane. **Tetrahedron Letters**, v.22, n.5, p.371–374, 1981.
 12. WIBERG, K. B.; OLLI, L. K.; GOLEMBESKI, N.; ADAMS, R. D. Tricyclo[4.2.0.01,4]octane. **Journal of the American Chemical Society**, v.102, n.25, p.7467–7475, 1980.
 13. RAO, V. B.; GEORGE, C. F.; WOLFF, S.; AGOSTA, W. C. Synthetic and structural studies in the [4.4.4.5]fenestrane series. **Journal of the American Chemical Society**, v.107, n.20, p.5732–5739, 1985.
 14. MITSCHKA, R.; COOK, J. M.; WEISS, U. Synthesis of a tetraketone of the tetracyclo[5.5.1.04,13.010,13]tridecane (“staurane”) series. **Journal of the American Chemical Society**, v.100, n.12, p.3973–3974, 1978.
 15. GAWISH, A.; MITSCHKA, R.; COOK, J. M.; WEISS, U. General approach for the synthesis of polyquinanes: stereospecific, regiospecific entry into the tetracyclo-[6.6.0.01,5.08,12]tetradecane system. **Tetrahedron Letters**, v.22, n.3, p.211–214, 1981.
 16. INGAVAT, N.; MAHIDOL, C.; RUCHIRAWAT, S.; KITTA KOOP, P. Asperaculin a, a sesquiterpenoid from a marine-derived fungus, aspergillus aculeatus. **Journal of natural products**, v.74, n.7, p.1650–2, 2011.
 17. WEYERMANN, P.; KEESE, R. Synthesis and reactions of two stereoisomeric [4.5.5.5]fenestranes with bridgehead substituents. **Tetrahedron**, v.67, n.21, p.3874–3880, 2011.
 18. THOMMEN, M.; PREVOT, L.; EBERLE, M. K.; BIGLER, P.; KEESE, R. The quest for planarizing distortions in hydrocarbons: two stereoisomeric [4.5.5.5]fenestranes. **Tetrahedron**, v.67, n.21, p.3868–3873, 2011.
 19. WEYERMANN, P.; KEESE, R.; STOECKLI-EVANS, H. cis,trans,cis,cis-7-tert-butyl-dimethylsilyl-oxy-4,10-dimethyl-tetra-cyclo[5.4.1.0.0]dodecan-2-one. **Acta crystallographica. Section E, Structure reports online**, v.66, n.Pt 2, p.o340–o340, 2010.
 20. KEESE, R. Carbon flatland: planar tetracoordinate carbon and fenestranes. **Chemical reviews**, v.106, n.12, p.4787–808, 2006.

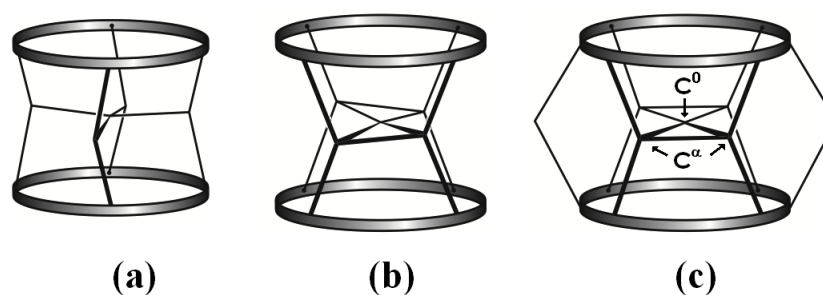


Figura 1.3: Estruturas básica dos (a) alcaplanos, (b) espiroalcaplanos e (c) dimetilespiroalcaplanos.

via restrição mecânica^{6, 7} é a que mais nos interessa por diminuir significativamente a IE do composto. Radom e colaboradores^{6, 7}, por exemplo, propuseram uma série de alcaplanos²¹ cuja estrutura base está ilustrada na Figura 1.3. Estes compostos podem ser descritos em termos de um plano equatorial que contém um carbono quaternário (quase)plano (subunidade $C(C)_4$ ou $C^0(C^\alpha)_4$) e é coberto por cima e por baixo por partes de cicloalcanos, especialmente, ciclo-hexanos e ciclo-octanos. Esses anéis também podem conter insaturações. São esses anéis (cicloalcanos e cicloalcenos) que impõem a restrição mecânica sobre o carbono tetracoordenado central. Em alguns casos, essas partes dos cicloalcanos estão interligadas por uma unidade $-CH_2-$ (Figura 1.3.(c)) o que reforça ainda mais a imposição mecânica.

Uma propriedade não usual desses compostos é a natureza de par isolado não ligante (tipo “n”) do orbital molecular ocupado de mais alta energia, HOMO (do *inglês Highest Occupied Molecular Orbital*), caracterizando-se como um par de elétrons localizado, conforme ilustrado nas Figuras 1.4.(a) e (b). Assim, resta ao átomo de carbono central apenas dois elétrons de valência para compartilhar na formação das quatro ligações com os átomos de carbono vizinhos. Isso leva a uma densidade eletrônica nas vizinhanças do átomo central muito diferente de hidrocarbonetos usuais e, logo, espera-se que tais compostos tenham propriedades pouco usuais. Ainda, a natureza das ligações químicas entre o átomo central (C^0) e seus quatro vizinhos (C^α 's) é também pouco usual e ainda não está bem estabelecida.

24. MCGRATH, M. P.; RADOM, L. Alcaplanes: a class of neutral hydrocarbons containing a potentially planar tetracoordinate carbon. **Journal of the American Chemical Society**, v.115, n.8, p.3320–3321, 1993.

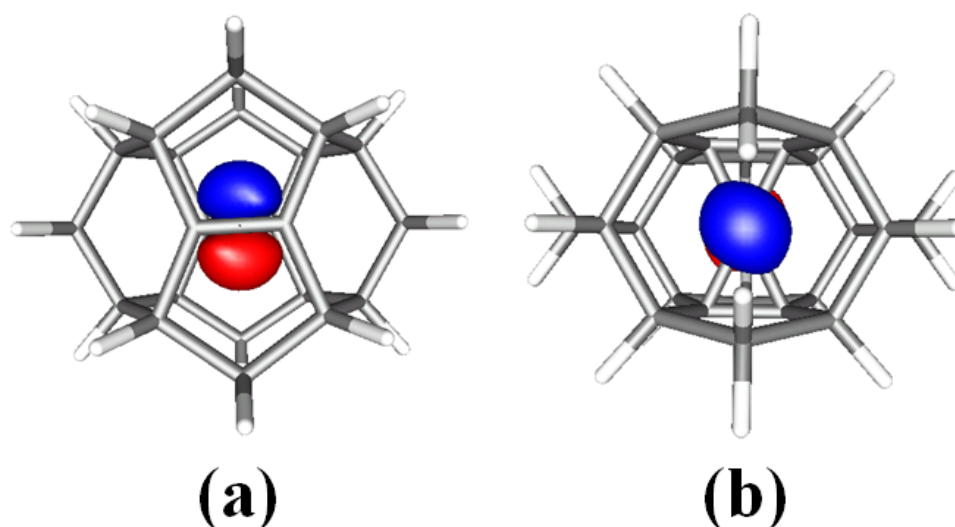


Figura 1.4: Ilustração do orbital molecular ocupado com maior energia (HOMO) do dime-tilspiroalcano publicado por Radom e colaboradores⁶ na visão (a) lateral e (b) superior. Bastões cor cinza representam átomos de carbono, bastões cor branca representam átomos de hidrogênio.

A planarização via estabilização eletrônica^{8, 22–24}, uma outra maneira de se obter ptC, propõe que o orbital HOMO do tipo “n” (par isolado) seja delocalizado por grupos substituintes aceitadores (átomos mais eletropositivos que o carbono) do tipo π ou por grupos aromáticos. Em ambos os casos, a densidade eletrônica localizada no carbono central (C^0) é parcialmente ou totalmente eliminada, e por isso o composto tende a ficar plano. No caso de compostos neutros, a carga positiva gerada pela vacância desses elétrons no C^0 é compensada pelos elétrons- π dos anéis aromáticos vizinhos levando a uma estrutura neutra.

Já os fenestranos^{†25}, espiroalcano de ponte- α, α' dupla, possuem uma subestrutura

[†]do latim *fenestra* quer dizer janela.

-
21. HOFFMANN, R. The theoretical design of novel stabilized systems. **Pure and Applied Chemistry**, v.28, n.2-3, p.181–194, 1971.
 22. ESTEVES, P. M.; FERREIRA, N. B. P.; CORRÊA, R. J. Neutral structures with a planar tetra-coordinated carbon based on spiropentadiene analogues. **Journal of the American Chemical Society**, v.127, n.24, p.8680–8685, 2005.
 23. WANG, Z.-X.; SCHLEYER, P. V. R. A new strategy to achieve perfectly planar carbon tetraco-ordination. **Journal of the American Chemical Society**, v.123, n.5, p.994–995, 2001.
 25. VENEPALLI, B. R.; AGOSTA, W. C. Fenestranes and the flattening of tetrahedral carbon. **Chemical Reviews**, v.87, n.2, p.399–410, 1987.

central do tipo $C(C)_4$ cujos ângulos de ligação opostos apresentam elevada distorção. Esta subestrutura $C(C)_4$ permite que quatro anéis sejam formados em seu entorno, sendo o C^0 vértice comum a todos esses anéis. Esses são constituídos por 4 anéis com tamanhos m , n , o e p (Figura 1.5.(a)), em que $m, n, o, p \geq 3$. Esses tamanhos ajudam a definir sua nomenclatura em termos da notação de Keese^{26, 27}. Nesta notação, o nome desse composto tem a seguinte forma: $[m.n.o.p]$ -fenestrano. Para tratar de estereoisômeros, recorre-se às regras de descrição da isomeria em termos do número de subunidades *cis*- e *trans*-biciclo $[x.y.0]$ alcano (x e y quaisquer). Assim, o composto da Figura 1.5.(b), por exemplo, que apresenta quatro *cis*-biciclo $[3.3.0]$ octano, tem seu nome *cis,cis,cis,cis*- $[5.5.5.5]$ -fenestrano. Esta ainda pode ser abreviada para *c,c,c,c*- $[5.5.5.5]$ -fenestrano ou *all-cis*- $[5.5.5.5]$ -fenestrano. Um outro fator importante na nomenclatura é que a contagem dos anéis se dá em ordem crescente de membros. Assim, o composto da Figura 1.5.(c) possui a nomenclatura *c,c,t,c*- $[4.5.5.5]$ -fenestrano, em que “t” significa *trans*, se referindo ao *trans*-biciclo presente no composto (em vermelho na Figura 1.5.(c)) e está posicionado em terceiro na ordem de contagem. As ligações duplas são contabilizadas pela palavra “eno” precedida pelos termos de contagem de origem grega (*di*-; *tri*-; *tetra*-) etc. Assim, compostos que possuem 1,2,3 e 4 anéis com uma insaturação são chamados de fenestreno, fenestradieno, fenestratrieno e fenestrateno. A presença de oxigênio acrescenta o termo “ona” ao nome fenestrano, fenestranona. Isto mostra que esta nomenclatura pode substituir satisfatoriamente a complicada nomenclatura para compostos policíclicos da IUPAC.

-
26. RASMUSSEN, D. R. **A Theoretical Approach to Molecular Design: Planar-Tetracoordinate Carbon**, 2000. 380 f. Tese (Doutorado) - Research School of Chemistry, The Australian National University, Canberra.
27. DENMARK, S. E.; MONTGOMERY, J. I.; KRAMPS, L. A. Synthesis, X-ray crystallography, and computational analysis of 1-azafenestranes. **Journal of the American Chemical Society**, v.128, n.35, p.11620–11630, 2006.

Mesmo com diversos estudos experimentais dos fenestranos^{27–33}, sobretudo de sínteses químicas, e tantos outros estudos teóricos/computacionais envolvendo fenestranos e alca-planos^{21, 32, 34–36}, muitos aspectos ainda não estão completamente elucidados. Um dos aspectos importantes ainda em aberto, diz respeito à estabilidade de um composto com ao menos um carbono tetracoordenado plano (ptC) de acordo com um caminho reacional. Embora existam resultados na literatura^{6, 7, 37} de compostos completamente planos, em nosso ponto de vista, esses resultados não são conclusivos, uma vez que, em um deles, o nível de teoria empregado é a DFT num sistema que aparentemente apresenta problemas de instabilidade da função de onda. Em outro, o nível empregado é o MP2, mas com bases mistas, levando a dúvidas se com conjuntos de função de base iguais para todos

-
28. BRUNVOLL, J.; GUIDETTI-GREPT, R.; HARGITTAL, I.; KEESE, R. Synthesis and electron-diffraction structure of all-cis-[5.5.5.5]fenestrane. **Helvetica Chimica Acta**, v.76, n.8, p.2838–2846, 1993.
 29. GEORGIAN, V.; SALTZMAN, M. Syntheses directed toward saturated “flat” carbon. **Tetrahedron Letters**, v.13, n.42, p.4315–4317, 1972.
 30. ALBER, F.; SZEIMIES, G. 6-methyltetracyclo[4.2.0.0^{1,7}.0^{5,7}]octane - a bridged [3.3.3]fenestrane. **Tetrahedron Letters**, v.35, n.24, p.4093–4096, 1994.
 31. WENDER, P. A.; DOREA, T. M.; DELONG, M. A. An arene-alkene photocycloaddition-radical cyclization cascade: The first syntheses of cis,cis,cis,trans-[5.5.5.5]-fenestranes. **Tetrahedron Letters**, v.37, n.43, p.7687–7690, 1996.
 32. FU, X.; KUBIAK, G.; ZHANG, W.; HAN, W.; GUPTA, A. K.; COOK, J. M. General approach for the synthesis of polyquinenes via the weiss reaction XV. synthesis of the [5.5.5.5]fenestrane system via the aldol approach and studies directed toward the [5.5.6.6]fenestranes. **Tetrahedron Letters**, v.49, n.8, p.1511–1524, 1993.
 33. XIAO-PING CAO, DIETER BARTH, D. K. Multiple vinylation of tribenzotriquinacenes and fenestrindanes at their aromatic peripheries by use of Nájerasquos catalyst. **European Journal of Organic Chemistry**, v.2005, n.16, p.3482–3488, 2005.
 34. MINYAEV, R.; MINKIN, V. Nonclassical carbon: From theory to experiment. **Russian Journal of General Chemistry**, v.78, n.4, p.732–749, 2008.
 35. SCHULMAN, J. M.; SABIO, M. L.; DISCH, R. L. Structure and energetics of [4.4.4.4]fenestrane. **Journal of the American Chemical Society**, v.105, n.4, p.743–744, 1983.
 36. KROGH-JESPERSEN, M. B.; CHANDRASEKHAR, J.; WUERTHWEIN, E. U.; COLLINS, J. B.; VON RAGUE SCHLEYER, P. Molecular orbital study of tetrahedral, planar, and pyramidal structures of the isoelectronic series BH_4^- , CH_4 , NH_4^+ , AlH_4^- , SiH_4 , and PH_4^+ . **Journal of the American Chemical Society**, v.102, n.7, p.2263–2268, 1980.
 37. WANG, Y. Perfect planar tetracoordinate carbon in neutral unsaturated hydrocarbon cages: a new strategy utilizing three-dimensional electron delocalization. **Journal of computational chemistry**, v.30, n.13, p.2122–6, 2009.

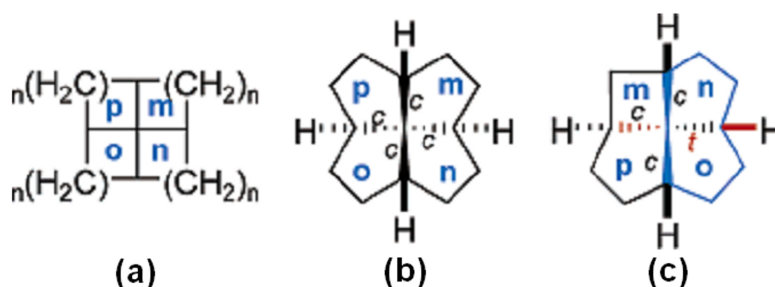


Figura 1.5: Representação esquemática dos fenestranos.

os átomos o resultado é mantido. Acreditamos que a natureza pouco usual das ligações químicas e da densidade eletrônica nas vizinhanças do C^0 para esses compostos exigem tratamentos mais sofisticados com métodos *ab initio* que incluam os efeitos de correlação eletrônica, funções de base triplo zeta, funções de polarização e funções difusas ausentes de quaisquer metodologias híbridas ou mistas que podem trazer um desbalanceamento no tratamento das diversas partes do sistema. Exemplos desses métodos incluem a Teoria de Perturbação de Möller-Plesset de ordem n (MP n , com $n = 2, 3, 4 \dots$), Coupled Cluster (CC) com substituições simples, duplas e triplas (não iterativas), CCSD(T), e métodos multi-referência com correlação dinâmica: CAS-PT2 e MR-CISD.

Infelizmente, a aplicabilidade desses métodos é ainda limitada devido à alta demanda computacional (memória RAM, espaço em disco rígido, e tempo de computação). Por exemplo, o mais simples desses métodos (MP2) apresenta uma demanda computacional que cresce, aproximadamente, com a quinta potência (N^5) do número de funções de base (N), enquanto que a teoria CC nas suas formas mais simples, CCSD e CCSD(T), apresentam demandas computacionais da ordem de N^6 e N^7 , respectivamente. Essas demandas computacionais são excessivas e requerem determinados compromissos entre modelo e teoria. Isso explica o porquê desses compostos ainda não serem tratados com níveis de teoria mais sofisticados. Por isso, o estudo desses sistemas exige o desenvolvimento de metodologias alternativas para estimar sua estabilidade com métodos de menor demanda computacional, o que não é uma tarefa trivial, justificando parcialmente o desenvolvimento do presente trabalho. Isso permite uma compreensão mais clara da natureza desses compostos, assim como direcioná-los para aplicações em ciências dos materiais, como materiais moleculares que são.

Assim, nesta tese apresentamos estudos das propriedades eletrônicas, catalíticas e espectroscópicas de 27 fenestranos, 40 alcaplanos (18 possuem ptC) e 3 tipos de organo-catalisador molecular (BDM mais duas versões modificadas). Para que isto ocorra numa

sequência lógica dividimos este trabalho em seis capítulos, iniciando por este que trata da apresentação do problema. No capítulo seguinte (seção 2), apresentamos os objetivos gerais e específicos deste projeto com intuito de situar o leitor acerca das tarefas que serão desenvolvidas nesta Tese.

No capítulo 3 apresentamos as metodologias empregadas neste trabalho. Esta divide-se em métodos de estrutura eletrônica, que incluem breves explicações sobre as teorias DFT (seção 3.1), MBPT (seção 3.2) e CC (seção 3.3); uma descrição detalhada do funcionamento do procedimento de investigação da energia de modos vibracionais específicos - PICVib (seção 3.4), além dos principais conceitos sobre algumas propriedades ópticas não lineares de primeira e segunda ordem (seção 3.4). Na segunda parte apresentamos os procedimentos computacionais utilizados nos cálculos e análises das propriedades desses materiais: análise estrutural, energias de ionização, energias singleto-triplete, tensão de anel, entalpias de formação, propriedades NLO, e propriedades termodinâmicas aplicadas na catálise com BDM e seus derivados.

No capítulo 4 apresentamos os resultados e as discussões. Neste capítulo, a exposição dos resultados é feita de maneira geral com o auxílio de figuras, embora resultados individuais detalhados se encontrem na seção 7 sob a forma de tabelas. Durante todo capítulo, empregamos diagramas de correlação entre as diversas propriedades calculadas com intuito de verificar como uma propriedade é afetada pelas mudanças geométricas (distâncias de ligação e diedros) nesses materiais moleculares.

Por fim, nos capítulos 5 e 6 apresentamos as principais conclusões e perspectivas futuras deste trabalho, onde discutiremos, dentre outras coisas, os fatores mais relevantes para construção de materiais moleculares eficientes em NLO e catálise, além das principais estratégias para o desenvolvimento de um método PICVib mais geral, amplo e de fácil utilização. As referências bibliográficas estão distribuídas pelo texto tanto sob a forma de nota de rodapé quanto no final da tese. Assim, o leitor tem a comodidade de acesso as informações bibliográfica sem a necessidade de mudar de página, e ao mesmo tempo não precisa procurar por uma referência já citada voltando as páginas.

Objetivos e Estratégias

*“Assum-Preto, o meu cantar
É tão triste como o teu (...)”*

—HUMBERTO TEIXEIRA/LUIZ GONZAGA (Assum Preto, 1950)

*“Blackbird singing in the dead of night
Take these broken wings and learn to fly (...)”*

—LENNON/McCARTNEY (Blackbird, 1968)

Dentro do contexto do que foi apresentado, temos como objetivos principais:

- ▷ Projetar novos materiais moleculares para uso em óptica não linear;
- ▷ Investigar e propor mecanismos da organocatálise de um material molecular.

E para lograr êxito nesta tarefa, os seguintes objetivos específicos devem ser realizados, a saber

- ◊ Investigação, com métodos de química quântica computacional, das propriedades estruturais, eletrônicas e espectroscópicas das duas classes de compostos contendo átomo de carbono (quase)planos: fenestranos (Figura 1.5) e os alcaplanos (Figura 1.3). Com isso teremos uma ideia mais clara sobre comportamento desses materiais moleculares frente a estas propriedades, além de indicar, baseando-se fortemente nos valores de IEs, qual(is) o(s) composto(s) candidato(s) a ser(em) aplicado(s) como grupo doador em sistemas do tipo Aceitador-Ponte-Doador (A-B-D);
- ◊ Determinação com métodos de química quântica computacional das polarizabilidades lineares, e primeira e segunda hiperpolarizabilidades de sistemas Aceitador-Ponte-Doador (A-B-D), em que certos fenestranos e alcaplanos são utilizados como grupos doadores de elétrons;

- ◇ Investigar a estabilidade estrutural dos alcaplanos que possuem ptC em níveis de teorias mais sofisticados daqueles encontrados na literatura;
- ◇ Sugerir mecanismos de reação S_N2 e E2 em que o BDM possa funcionar como organocatalisador;
- ◇ Investigar os efeitos que a funcionalização do organocatalisador geram no mecanismo da reação.

Para atingir tais objetivos específicos as seguintes estratégias são utilizadas,

- ◇ Desenvolvimento da metodologia PICVib com intuito é estimar a frequência vibracional do modo normal de mais baixa energia;
- ◇ Cálculos com métodos MP2 e CCSD com várias funções de base;
- ◇ Inclusão dos efeitos do solvente com métodos DFT que apresentem uma descrição adequada de interações de ligação de hidrogênio.

CAPÍTULO 3

Metodologia

*"Eu vou mostrar pra vocês
Como se dança o baião (...)"*

—LUIZ GONZAGA/HUMBERTO TEIXEIRA (Baião, 1946)

*"Para bailar la bamba
se necesita una poca de gracia (...)"*

—AUTOR DESCONHECIDO (La bamba, 1958)

3.1 Teoria do funcional da densidade - DFT

Na teoria do funcional da densidade (DFT do inglês *Density Functional Theory*), as propriedades moleculares do estado fundamental podem ser obtidas a partir da densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, e, ao contrário da função de onda (Ψ), é uma grandeza mensurável através de experimentos de difração de raios-X e de elétrons. Entretanto, a expressão que relaciona $\rho(\mathbf{r})$ com tais propriedades moleculares através do $F[\rho]$, funcional universal de $[\rho(\mathbf{r})]$, não é conhecida. Assim, o que se faz na prática é realizar aproximações para $F[\rho]$, de maneira que o problema seja tratável. O funcional que descreve a relação entre a energia e a densidade eletrônica ($E[\rho]$), por exemplo, pode ser escrito como:

$$E[\rho(\mathbf{r})]=T[\rho(\mathbf{r})]+V[\rho(\mathbf{r})]+J[\rho(\mathbf{r})]+E_x[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.1)$$

em que $T[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia cinética, $V[\rho(\mathbf{r})]$ interação de coulomb entre os núcleos e os elétrons, e outros dois termos relacionados com a parte de coulomb ($J[\rho(\mathbf{r})]$) e de troca ($E_x[\rho(\mathbf{r})]$) que descrevem as interações entre os elétrons.

As funções de 1-elétron de Kohn-Sham³⁸ propõe que $\rho(r)$ seja descrita por orbitais (funções de um elétron). Isto permite reescrever o termo $T[\rho(r)]$ para um sistema de elétrons não interagentes ($T_s[\rho]$), assim, como o cálculo da repulsão eletrônica média, $J[\rho(r)]$, tal que,

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + V[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (3.2)$$

em que o termo E_{xc} é chamado de energia de troca-correlação, pois inclui as correções de troca e de correlação entre os elétrons, além da correção diferencial da energia cinética para elétrons interagentes. Existem diversas maneiras de aproximar E_{xc} ³⁹. Dentre elas, os funcionais puros em que a parte de troca e correlação são apenas DFT, e os híbridos que são compostos não apenas por DFT, mas também possuem energia de troca Hartree-Fock. No presente trabalho, utilizamos os funcionais híbridos PBE1PBE^{40, 41} e B3LYP⁴².

3.2 Teoria de perturbação de muitos corpos - MBPT

Para estudar sistemas moleculares com densidades eletrônicas e ligações químicas pouco usuais como os apresentados na seção 1, é necessário utilizar uma metodologia mais flexível como os métodos ab initio correlacionados, dentre eles os baseados na Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT do inglês *Many Body Perturbation Theory*) já que introduzem boa parte dos efeitos da correlação eletrônica ausentes em cálculos quânticos menos sofisticados como o caso do Hartree-Fock-Roothaan (HF)⁴³. Assim como os demais métodos de química quântica, este resolve de maneira aproximada a seguinte equação de

-
38. KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v.140, n.4A, p.A1133–A1138, 1965.
 39. PARR, R. G.; YANG, W. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. Oxford University Press, USA, 1994. 352 p.
 40. BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v.98, n.7, p.5648–5648, 1993.
 41. LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G.; BECKE, A. D. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v.37, n.2, p.785–789, 1988.
 42. ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **The Journal of Chemical Physics**, v.110, n.13, p.6158–6158, 1999.
 43. ROOTHAAN, C. New developments in molecular orbital theory. **Reviews of Modern Physics**, v.23, n.2, p.69–89, 1951.

autovalores:

$$H\Phi = \varepsilon\Phi \Rightarrow (H_0 + V)\Phi = \varepsilon\Phi \quad (3.3)$$

em que H_0 representa um Hamiltoniano cujos autovalores e autovetores são conhecidos, e V é a perturbação do sistema. Na Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger, por exemplo, o operador H_0 na equação (3.3) possui autovalores $E^{(0)}$ e autovetores $\psi^{(0)}$ conhecidos e utiliza-se um parâmetro de ordem λ tal que o Hamiltoniano H é reescrito como,

$$H = H_0 + \lambda V \quad (3.4)$$

com isso as autofunções e autovetores de H tornam-se dependentes de λ , isto é, $\varepsilon_i(\lambda)$ e $|\Phi(\lambda)\rangle$, podendo então ser expandidas numa série de Taylor:

$$\varepsilon_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (3.5)$$

$$|\Phi_i\rangle = |\psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_i^{(2)}\rangle + \dots \quad (3.6)$$

Normalizando $|\Phi_i\rangle$ e substituindo as equações 3.5 e 3.6 na equação (3.3), e ordenando e separando em termos de λ^n teremos

$$(n=0) \Rightarrow H_0 |\psi_i^{(0)}\rangle = E_0 |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (3.7)$$

$$(n=1) \Rightarrow H_0 |\psi_i^{(1)}\rangle + V |\psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (3.8)$$

$$(n=2) \Rightarrow H_0 |\psi_i^{(2)}\rangle + V |\psi_i^{(1)}\rangle = E_i^{(0)} |\psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)} |\psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)} |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} (Em\ geral) \Rightarrow H_0 |\psi_i^{(n)}\rangle + V |\psi_i^{(n-1)}\rangle &= E_i^{(0)} |\psi_i^{(n)}\rangle + \\ E_i^{(1)} |\psi_i^{(n-1)}\rangle + E_i^{(2)} |\psi_i^{(n-2)}\rangle + \dots + E_i^{(n)} |\psi_i^{(0)}\rangle \end{aligned} \quad (3.10)$$

Protejando cada uma dessas equações em $\langle \psi_i^{(0)} |$, obtemos as energias de n -ésima ordem:

$$E_i^{(0)} \Rightarrow \langle \psi_i^{(0)} | H_0 | \psi_i^{(0)} \rangle \quad (3.11)$$

$$E_i^{(1)} \Rightarrow \langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_i^{(0)} \rangle \quad (3.12)$$

$$E_i^{(2)} \Rightarrow \langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_i^{(1)} \rangle \quad (3.13)$$

$$E_i^{(n)} \Rightarrow \langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_i^{(n)} \rangle \quad (3.14)$$

Note que a seguinte ortogonalidade $\langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(n)} \rangle = 0$ é utilizada, sem perda de generali-

dade. Para o estudo das propriedades dos alcáplanos e fenestranos desejamos as energias de segunda ordem, ou seja, precisamos determinar $E_i^{(2)}$. Para isso, é preciso resolver a equação (3.13) usando o operador de Fock como o Hamiltoniano não perturbado. Com isso, as autofunções são os orbitais moleculares $\{\varphi_n\}$ e os autovalores as energias orbitais $\{\varepsilon_n\}$. Nesta formulação, a correção de primeira ordem já está presente na equação de Hartree–Fock e a expressão para a de segunda ordem é

$$E_i^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{a,b} \sum_{r,s} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad (3.15)$$

em que “a” e “b” correspondem aos orbitais moleculares ocupados e “r” e “s” aos desocupados, e a integral $\langle ab || rs \rangle$ representa a repulsão integral de 2-elétrons (antisimetrizada).

3.3 Teoria Coupled Cluster (CC)

A teoria de “coupled cluster” (CC) foi primeiramente formulada por Cizek⁴⁴, em 1966 para problemas de estrutura eletrônica. Contudo, apenas com o pioneirismo de Bartlett e colaboradores^{45–49}, esta teoria pode ser aplicada em cálculos de estrutura eletrônica. E desse modo, a teoria CC vem fornecendo soluções altamente precisas da

-
44. CIZEK, J. On the correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wavefunction components in Ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods. **The Journal of Chemical Physics**, v.45, n.11, p.4256–4266, 1966.
 45. PURVIS III, G. D.; BARTLETT, R. J. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples. **The Journal of Chemical Physics**, v.76, n.4, p.1910–1918, 1982.
 46. BARTLETT, R. J.; PURVIS III, G. D. Molecular applications of coupled cluster and many-body perturbation methods. **Physica Scripta**, n.3-4, p.255, 1980.
 47. BARTLETT, R. J.; STANTON, J. F. **Applications of Post-Hartree-Fock Methods: A Tutorial. Reviews in Computational Chemistry 05**. VCH Publishers, Inc., 1994. 458 p.
 48. BARTLETT, R.; MUSIAL, M. Coupled-cluster theory in quantum chemistry. **Reviews of Modern Physics**, v.79, n.1, p.291–352, 2007.
 49. SHAVITT, I.; BARTLETT, R. J. **Many-Body Methods in Chemistry and Physics: MBPT and Coupled-Cluster Theory**. Cambridge University Press, 2009. 546 p.

equação de Schrödinger para inúmeras propriedades moleculares e espectroscópicas^{50–54}. O formalismo da teoria CC baseia-se na construção da função de onda exata (Ψ) como uma combinação linear de vários determinantes de Slater, obtida da aplicação do operador exponencial de cluster (exponencial de *Ansatz*[†]),

$$\Psi = e^T \Psi_{HF} \quad (3.16)$$

em que Ψ_{HF} é a função de onda mono-determinantal referência (normalmente Hartree-Fock) e T é o operador de cluster definido como,

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \cdots + T_n \quad (3.17)$$

em que n é o número de elétrons e T_i são os vários operadores que possuem i excitações com relação à referência. Por exemplo, em

$$T_2 = \sum_{i < j}^{ocup} \sum_{a < b}^{virt} t_{ij}^{ab} \psi_{ij}^{ab} \quad (3.18)$$

as amplitudes t_{ij}^{ab} são determinadas de tal maneira que a equação (3.16) seja satisfeita. Uma vez que a expansão na equação (3.17) seja feita até o n -ésimo termo, teremos o cálculo completo desse sistema, em outras palavras, teremos o CI completo (*full-CI*), isto é, o resultado exato para um determinado conjunto de funções de base.

[†]Escolha educada que não tem como ser justificada, porém tem uma lógica, uma vez que a função de onda torna-se separável e extensiva.

-
50. BARTLETT, R. J. Coupled-cluster approach to molecular structure and spectra: a step toward predictive quantum chemistry. **The Journal of Physical Chemistry**, v.93, n.5, p.1697–1708, 1989.
 51. BARTLETT, R.; SEKINO, H. Can quantum chemistry provide reliable molecular hyperpolarizabilities? **Nonlinear Optical Materials: Theory And Modeling**, v.628, p.23–57, 1996.
 52. GAUSS, J.; STANTON, J. Perturbative treatment of triple excitations in coupled-cluster. **The Journal of Chemical Physics**, v.104, n.7, p.2574–2583, 1996.
 53. GAUSS, J.; STANTON, J. Coupled-cluster calculations of nuclear magnetic resonance chemical shifts. **The Journal of Chemical Physics**, v.103, n.9, p.3561–3577, 1995.
 54. STANTON, J.; BARTLETT, R. The equation of motion coupled-cluster method – a systematic biorthogonal approach to molecular-excitation energies, transition-probabilities, and excited-state properties. **The Journal of Chemical Physics**, v.98, n.9, p.7029–7039, 1993.

$$\Psi = e^{(T_1 + T_2 + \dots + T_n)} \Psi_{HF} \quad (3.19)$$

Entretanto, se truncarmos o operador de cluster no segundo termo, $T \approx T_2$, isto é, apenas com excitações duplas ($n = 2$), e realizamos expansão em série do operador exponencial, teremos que

$$\Psi \sim e^{T_2} \Psi_{HF} = \left(1 + T_2 + \frac{T_2^2}{2!} + \frac{T_2^3}{3!} + \dots \right) \Psi_{HF} = \Psi_{CCD} \quad (3.20)$$

Dessa forma, vemos que a função de onda *Coupled-Cluster* com excitações (ou substituições) duplas envolve agregados (*clusters*) de dois, três, etc. corpos, fornecendo assim, uma renormalização (soma até o infinito) de termos de interação elétron-elétron. Isso permite que a teoria CC recupere mais correlação eletrônica com poucas excitações do que a Teoria de Perturbação⁴⁸, por exemplo. Por isso, acreditamos que esta teoria represente um resultado diferenciado em relação aos níveis de teoria DFT (seção 3.1) e MBPT (seção 3.2) para tratamento de alguns sistemas muito exóticos, como é o caso dos materiais moleculares aqui estudados.

Voltando à equação (3.20), se incluirmos o termo T_1 na expansão desta equação, teremos o método CCSD, e se incluirmos até as excitações triplas (T_3), teremos o método CCSDT, e assim por diante. Entretanto, isso se reflete num aumento expressivo na demanda computacional, já que em CCSD tem demanda N^6 , enquanto que a demanda de CCSDT aumenta para N^8 , em que N é o número de funções de base do sistema. Neste trabalho, o número máximo de funções de base que os compostos possuem é de 939, o qual é bastante elevado em relação aos recursos computacionais disponíveis neste momento, e com isso inviabiliza a utilização de metodologias mais correlacionadas.

3.4 Método PICVib (*Procedure for Investigating Categories of Vibrations*)

A espectroscopia vibracional no infravermelho (IV) é uma das técnicas mais utilizadas na identificação e caracterização de moléculas, uma vez que detecta a presença de vários grupos funcionais. Assim como outras espectroscopias, a IV depende da interação da

amostra com a radiação eletromagnética. A região espectral entre 200 e 4000 cm^{-1} é a usualmente utilizada para sondar as transições vibracionais fundamentais. E quando associados com análises computacionais, várias propriedades geométricas e eletrônicas podem ser obtidas a partir dos seus espectros vibracionais.

Do ponto de vista matemático, a energia potencial (V) pode ser expandida como uma série de potências de Taylor⁵⁵ em qualquer conjunto completo de coordenadas lineares independentes, a saber:

$$V(x_1, x_2, \dots, x_{3N}) = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right) \bigg|_{x_i^0} (x_i - x_i^0) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right) \bigg|_{x_i^0} (x_i - x_i^0)(x_j - x_j^0) + \dots \quad (3.21)$$

em que $\{x_i\}$ são as coordenadas cartesianas, V_0 é a energia potencial na geometria de equilíbrio e N é o número de átomos. Como todas as derivadas são calculadas na geometria de equilíbrio, as derivadas primeira são nulas. Uma transformação do sistema de coordenadas cartesianas para o sistema de coordenadas dos modos normais, $\{Q_\alpha\}$, torna a matriz das segundas derivadas diagonal. Excluindo-se as raízes nulas referente as vibrações rotacionais e translacionais e assumindo-se que as moléculas vibram em pequenas amplitudes, pode-se aproximar a energia potencial para

$$V(x_1, x_2, \dots, x_{3N}) \cong V_0 + \frac{1}{2} \sum_\alpha \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_\alpha^2} \right) \bigg|_{Q_\alpha^0} (Q_\alpha - Q_\alpha^0)^2 \quad (3.22)$$

Esta equação dá origem a um conjunto de osciladores harmônicos desacoplados como descrição de vibrações moleculares com as seguintes energias (E),

$$E_n(\alpha) = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu_\alpha, \quad n=0,1,2,\dots \quad (3.23)$$

em que n é o número quântico do modo normal α , h é constante de Planck e ν_α é a frequência harmônica associada, dada por

55. WILSON, E. B.; DECIUS, J.; CROSS, P. C. **Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra**. Dover publications, Inc., 1980. 388 p.

$$v_{\alpha} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k_{\alpha}}{\mu_{\alpha}} \right)^{1/2} \quad (3.24)$$

em que k_{α} e μ_{α} são a constante de força e a massa reduzida do modo normal α . Assim, para se obter o estado ou modo vibracional desejado, é preciso conhecer os valores de k_{α} e μ_{α} .

Considerando a expressão da energia potencial para um oscilador harmônico como

$$V = \frac{1}{2} k_{\alpha} Q_{\alpha}^2 \quad (3.25)$$

em que constante de força k_{α} e Q_{α} são respectivamente, o coeficiente da curva e o valor do deslocamento ao longo do modo normal α . Se positivo ($k_{\alpha} > 0$), a concavidade é voltada para “cima”, o que significa que a região é de mínimo. Caso seja negativa ($k_{\alpha} < 0$), a concavidade será pra “baixo” e consequentemente um ponto de máximo. Na medida que o valor de k_{α} aumenta em módulo, a curva parabólica torna-se mais estreita e vice-versa. Comparando-se as Equações 3.22 e 3.25, conclui-se que a constante de força k_{α} é dada pela derivada segunda da energia potencial (V), a saber

$$k_{\alpha} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_{\alpha}^2} \right) \bigg|_{Q_{\alpha}^0} \quad (3.26)$$

Em termos práticos, a constante de força k_{α} é determinada basicamente por duas vias⁵⁶: analiticamente e numericamente, e neste último a matriz Hessiana pode ser construída de duas maneiras: 1) via gradientes analíticos e 2) via gradientes numéricos. Na maior parte das vezes é desejável calcular analiticamente uma vez que são mais rápidos. Mas em algumas situações é inviável o seu emprego, pois as exigências mínimas de *Hardware* (CPU/GPU, memória RAM e sistema de discos rígidos) são as maiores dentre os métodos de determinação de k disponíveis. Por isso, métodos que constroem a Hessiana numericamente pela derivada dos pontos obtidos nos cálculos de gradiente tornam-se bastante úteis, uma vez que a demanda computacional de um cálculo de gradiente é bem inferior do que um cálculo analítico da derivada segunda. No entanto, essa tarefa pode ser bastante demorada uma vez que o número de cálculos de gradientes necessários (pontos)

56. CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry**. A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION, 2004. 596 p.

para obtenção da derivada numérica é de pelo menos, $3 \times (3N-6)$, em que N é o número de átomos do sistema. Se o gradiente, por sua vez, for obtido pela derivada numérica com três pontos da energia, o número de cálculos de energia⁴⁷ será de $2 \times (3N-6) \times (3N-5)$.

Uma alternativa para minimizar essa demanda, é a determinação dos $3[(3N)-6]$ pontos em diferentes computadores num estilo que se assemelha aos sistemas de computação em nuvem[†] em que os dados são compartilhados em diferentes máquinas, e ao término do processamento dos $3[(3N)-6]$ gradientes, os resultados são armazenados em um computador local para a construção da matriz hessiana e sua posterior diagonalização. Por exemplo, a molécula de água possui três átomos, logo $3[(3N)-6]=3[(3 \times 3)-6]=9$ cálculos de gradientes analíticos são necessários para conclusão do cálculo de frequência numérica. Se tivermos à disposição um parque computacional com nove máquinas, e cada máquina precisa de 1 (um) minuto para calcular cada gradiente, teremos todas as frequências calculadas em cerca de 1 (um) minuto, ao contrário do cálculo tradicional que realiza os nove cálculos de maneira sequencial, totalizando nove minutos. Se fizermos uso do grupo pontual desse sistema (C_{2v}), por simetria, alguns desses pontos são idênticos, assim, o número de gradientes é reduzido para cinco. Agora, se optarmos pelo uso de gradientes numéricos com os benefícios de simetria do grupo pontual C_{2v} , serão necessários apenas sete cálculos de energia (*single point*), reduzindo ainda mais a demanda computacional já que não envolvem cálculo de derivadas de primeira ordem com relação à energia. Assim, este método torna-se importante e estratégico quando deseja-se tratar sistemas moleculares pequenos (< 10 átomos) e de grupo pontual de alta simetria em níveis de teoria bastante sofisticados com significativa redução da demanda computacional.

Entretanto, em sistemas moleculares maiores (10 a 1000 átomos), que é muitas vezes o objeto de estudo em química, física e ciência de materiais, a manipulação dessas informações torna-se bastante dificultosa e às vezes impraticável devido a limitação de *Hardware* e *Software* atuais. Sem contar que um erro na manipulação desses dados comprometem todo o resultado. Além disso, em níveis de teoria mais elevados, mesmo empregando có-

[†]Método chamado de *Cloud Style* ou de *Finite Differences In Parallel*. Resultados não publicados.

digos bastante paralelizáveis^{57, 58}, esta tarefa muitas vezes é impraticável. Se tomarmos como exemplo, o dimetanoespiroalcaplano **29** ou **9** na numeração do artigo publicado por Radom e colaboradores⁷, veremos que possui 47 átomos ($C_{23}H_{24}$). Assim, o número de pontos (gradientes analíticos) a serem calculados é $3[(3 \times 47) - 6] = 270$. Como este composto pertence ao grupo pontual D_{2h} , por simetria, o número de pontos é reduzido para 159. Agora, se escolhermos o método MP2/6-311+G(2d,p) para tratamento deste sistema, teremos 765 funções de base[‡] para descrever seus elétrons. A título de informação, cada gradiente é calculado em 20 minutos utilizando 2048 núcleos do supercomputador Chinook[†] que está localizado no Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), Richland, WA. Assim, para calcular todos os 159 pontos, são precisos $20 \times 159 = 3180$ minutos = 53 horas. Mesmo utilizando gradientes numéricos, esse processo ficaria inviável, uma vez que são precisos 1646 cálculos de energia. Uma vez que nosso intuito é estimar a frequência vibracional de sistemas com tamanhos similares ao composto proposto por Radom, porém com grupo pontual C_1 , teremos incríveis 18360 cálculos de energia a serem realizados!

E uma vez que as nossas pretensões são de fazer uso de teorias mais sofisticadas, tais como CCSD⁴⁵, CCSD(T)⁵⁹ cuja a demanda computacional é de 10 a 100 vezes maior que o método MP2, conclui-se que, nestes níveis de cálculo, o emprego de metodologias baseadas em hessianas numéricas para se estimar constantes de força (k) são inviáveis.

[‡]Orbitais esféricos.

[†]Chinook é um cluster compostos por 2368 racks modelo HP 2310. Cada rack possui a seguinte configuração: 02 processadores AMD quad-core, 32 GiB de memória RAM (4 GiB por núcleo) e 350 GiB de disco rígido. O sistema todo possui 74 TiB de memória RAM e 250 TiB sistema de arquivos GFS.

-
- 57. LOTRICH, V.; FLOCKE, N.; PONTON, M.; YAU, A. D.; PERERA, A.; DEUMENS, E.; BARTLETT, R. J. Parallel implementation of electronic structure energy, gradient, and hessian calculations. **The Journal of chemical physics**, v.128, n.19, p.194104–194104, 2008.
 - 58. VALIEV, M.; BYLASKA, E.; GOVIND, N.; KOWALSKI, K.; STRAATSMA, T.; VAN DAM, H.; WANG, D.; NIEPLOCHA, J.; APRA, E.; WINDUS, T.; DE JONG, W. NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. **Computer Physics Communications**, v.181, n.9, p.1477–1489, 2010.
 - 59. RAGHAVACHARI, K.; TRUCKS, G. W.; POPLE, J. A.; HEAD-GORDON, M. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. **Chemical Physics Letters**, v.157, n.6, p.479–483, 1989.

De fato, existem diversos trabalhos que propõem procedimentos alternativos^{60–64} para determinar o conjunto completo de constantes de força para sistemas moleculares. Entretanto, diversas aplicações exigem apenas o conhecimento de algumas frequências vibracionais para identificar e caracterizar os compostos. Na literatura, existem alguns métodos que realizam análise de modos vibracionais selecionados^{65–68}. O método QCC-NCA^{65, 66} (*Quantum Chemistry Centered Normal Coordinate Analysis*) por exemplo, utiliza cálculos DFT para gerar um campo de força inicial que é refinado para sistemas modelos que contenham metais de transição. Já o algoritmo de rastreamento de modos^{67, 68} (*Mode-Tracking Algorithm*) não apresenta restrições com relação ao tipo da molécula, porém

-
60. PUZZARINI, C.; BICZYSKO, M.; BARONE, V. Accurate harmonic/anharmonic vibrational frequencies for open-shell systems: Performances of the B3LYP/N07D model for semirigid free radicals benchmarked by CCSD(T) computations. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v.6, n.3, p.828–838, 2010.
 61. WITEK, H. A.; MOROKUMA, K.; STRADOMSKA, A. Modeling vibrational spectra using the self-consistent charge density-functional tight-binding method. I. Raman spectra. **The Journal of Chemical Physics**, v.121, n.11, p.5171–5171, 2004.
 62. IVANI, I.; BAUMRUK, V.; BOUŘ, P. A Fourier transform method for generation of anharmonic vibrational molecular spectra. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v.6, n.7, p.2095–2102, 2010.
 63. SCOTT, A. P.; RADOM, L. Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree–Fock, Möller–Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. **The Journal of Physical Chemistry**, v.100, n.41, p.16502–16513, 1996.
 64. ROY, T. K.; DURGA PRASAD, M. Effective harmonic oscillator description of anharmonic molecular vibrations. **Journal of Chemical Sciences**, v.121, n.5, p.805–810, 2009.
 65. REIHER, M.; NEUGEBAUER, J. A mode-selective quantum chemical method for tracking molecular vibrations applied to functionalized carbon nanotubes. **The Journal of Chemical Physics**, v.118, n.4, p.1634–1634, 2003.
 66. NEUGEBAUER, J.; REIHER, M.; KIND, C.; HESS, B. A. Quantum chemical calculation of vibrational spectra of large molecules—raman and IR spectra for Buckminsterfullerene. **Journal of computational chemistry**, v.23, n.9, p.895–910, 2002.
 67. LEHNERT, N.; GALINATO, M. G. I.; PAULAT, F.; RICHTER-ADDO, G. B.; STURHAHN, W.; XU, N.; ZHAO, J. Nuclear resonance vibrational spectroscopy applied to [Fe(OEP)(NO)]: the vibrational assignments of five-coordinate ferrous heme-nitrosyls and implications for electronic structure. **Inorganic chemistry**, v.49, n.9, p.4133–48, 2010.
 68. HORN, K. H.; BÖRES, N.; LEHNERT, N.; MERSMANN, K.; NÄTHER, C.; PETERS, G.; TUCZEK, F. Reduction pathway of end-on terminally coordinated dinitrogen. IV. geometric, electronic, and vibrational structure of a W(IV) dialkylhydrazido complex and its two-electron-reduced derivative undergoing N–N cleavage upon protonation. **Inorganic chemistry**, v.44, n.9, p.3016–30, 2005.

os cálculos da matriz Hessiana e das constantes de força de vibrações selecionadas são obtidas por diferenciação numérica de gradientes analíticos das estruturas deslocadas ao longo do modo normal correspondente. Isso pode representar um empecilho na utilização desse procedimento uma vez que a demanda computacional de um cálculo de gradiente pode ser muito maior do que um cálculo de energia. Além disso, tanto este método quanto o QCC-NCA são de difícil implementação, com limitações na disponibilidade de metodologias e pacotes que podem ser utilizados. Portanto, dentro desse contexto é preciso encontrar maneiras alternativas para calcular k_α .

Então, se compararmos a equação (3.25), com uma equação quadrática geral do tipo:

$$E(Q_\alpha) = b_0^{(\alpha)} + b_1^{(\alpha)} Q_\alpha + b_2^{(\alpha)} Q_\alpha^2 \quad (3.27)$$

veremos que k é dado por:

$$\frac{1}{2} k_\alpha Q_\alpha^2 = b_2^{(\alpha)} Q_\alpha^2 \Rightarrow k_\alpha = 2b_2^{(\alpha)} \quad (3.28)$$

enquanto os valores ajustados para os coeficientes $b_0^{(\alpha)}$ e $b_1^{(\alpha)}$ devem ser nulos se o sistema estiver na origem e na geometria de equilíbrio. Assim, a tarefa de encontrar a constante de força resume-se à determinação de $b_2^{(\alpha)}$, e que assim como $b_0^{(\alpha)}$ e $b_1^{(\alpha)}$, são obtidos por um ajuste de pontos (valores de energia para cada valor de Q_α) a uma curva polinomial de segunda ordem. Isso é feito pelo deslocamento em valores 0 Å; $\pm 0,1$ Å; $\pm 0,01$ Å; $\pm 0,001$ Å, etc., de uma vibração molecular ao longo do seu respectivo modo normal. Na Figura 3.1, temos uma representação deste processo. Primeiramente, calculamos a energia para a geometria na posição de equilíbrio da molécula (em preto na Figura 3.1.(a)). Posteriormente, faz-se um pequeno deslocamento positivo (azul) e outro negativo (vermelho) num valor de Q ao longo do modo normal. Uma vez com as energias para seus respectivos deslocamentos, realiza-se o ajuste dos pontos a uma curva parabólica (em vermelho Figura 3.1.(b)). Para isso existem vários algoritmos e programas⁶⁹⁻⁷¹ que fazem a

69. <http://www.originlab.com>> Acesso em 01/06/2012.

70. <http://www.wolfram.com>> Acesso em 01/06/2012.

71. <http://www.mathworks.com/products/matlab/>> Acesso em 01/06/2012.

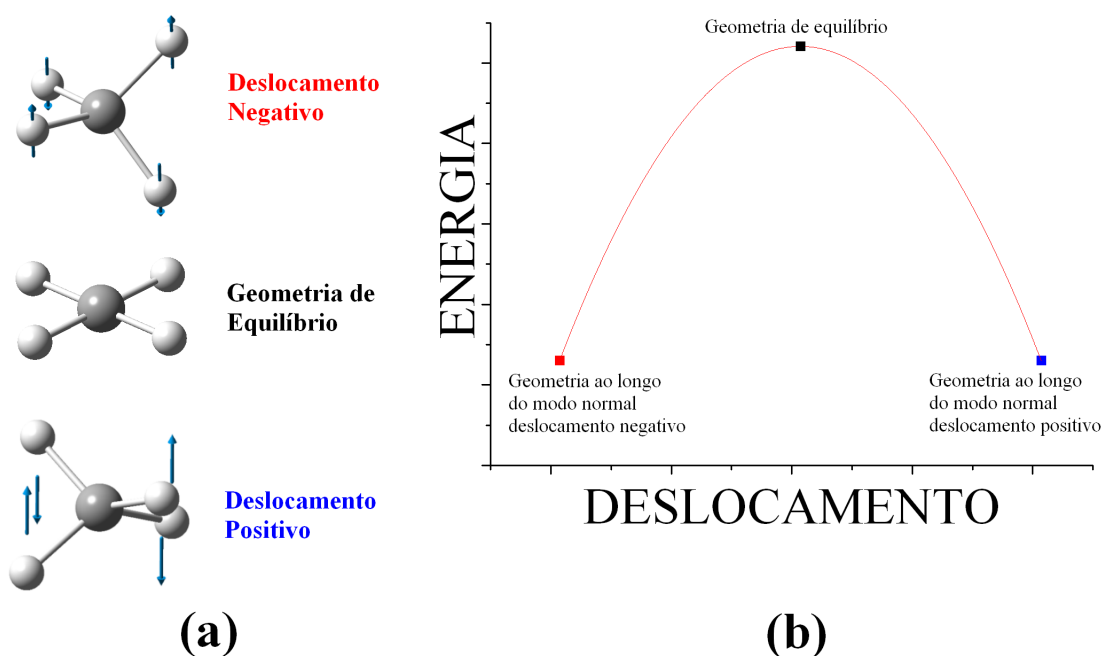


Figura 3.1: Representação de como o (a) deslocamento da vibração ao longo do modo normal (b) cria o perfil da curva da energia do sistema.

regressão polinomial baseados em modelos matemáticos bem conhecidos⁷².

Evidentemente, quanto maior é o número de pontos, melhor será a descrição do ajuste. Mas isso tem um custo computacional associado já que cada ponto significa um cálculo de energia num determinado nível de sofisticação. Na prática[†], cinco cálculos de energia (1 para a geometria de equilíbrio, 2 para os deslocamentos positivos e mais dois para deslocamentos negativos) são suficientes para descrever a curva parabólica satisfatoriamente. Para modos vibracionais que geram curvas de PES par, três pontos são suficientes para determinar a constante de força, uma vez que os deslocamentos positivos e negativos têm o mesmo valor.

Uma vez que k_α foi determinada pelo ajuste, basta substituir os valores de k_α e μ_α na equação (3.24) e obter a frequência do modo normal desejado α . É importante salientar que desta forma, cada modo vibracional tem sua frequência calculada individualmente.

[†]Testes mostram que cinco pontos são suficientes para determinar valores de frequências com diferenças de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ em relação àqueles com dez pontos.

72. PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T.; FLANNERY, B. P. **Numerical Recipes in Fortran 90: The Art of Parallel Scientific Computing**. Cambridge University Press, Inc., 1996. 576 p.

Isso é bastante interessante em casos que se deseja calcular apenas alguns modos normais como por exemplo, identificar as bandas de respiração em nanotubos de carbono. Também é bastante útil em casos de suspeita se um determinado modo vibracional apresenta frequência imaginária. Para isso, basta “escolher” ou “pegar” (em inglês *pick*) as coordenadas cartesianas do modo vibracional para aplicar o procedimento. Apresentamos no Apêndice A um exemplo de utilização do procedimento PICVib: estimativa da frequência vibracional do modo normal de mais baixa energia para a molécula de CH₄ com ptC.

Se retornarmos agora para o composto proposto por Radom e colaboradores⁷, o modo normal de mais baixa energia em questão possui a simetria b_{2u} e corresponde ao movimento de torção do diedro formado do carbono central (C⁰) e os carbonos vizinhos (C ^{α}). Para esclarecer a natureza dessa vibração, realizamos deslocamentos ao longo desse modo normal seguidos de cálculos de energia com intuito de gerar os pontos para ajustar a uma curva parabólica, bastando para isso apenas três cálculos de energia, uma vez que trata-se de um modo vibracional associado a uma função par na PES. Essa demanda é bem inferior dos métodos alternativos^{60–64} citados anteriormente devido a possibilidade de calcular as energias dos modos vibracionais individualmente.

Mas eis que surge a seguinte questão: Como gerar as coordenadas cartesianas dos modos normais utilizados nos deslocamentos Q se, do ponto de vista prático, essas coordenadas são obtidas apenas quando a matriz hessiana é diagonalizada? Bem, os modos normais, assim como μ_α são obtidos através de um cálculo de menor demanda computacional (*low*) a partir da geometria de equilíbrio no nível de cálculo desejado, que chamaremos de elevado (*high*). A aproximação PICVib supõe com isso, que os Desvios Quadráticos Médios (RMSD do inglês *Root Mean Square Deviation*) entre as coordenadas cartesianas dos modos normais obtidas pelo nível *low* e *high* sejam desprezíveis.

Aproximação PICVib-v, uma variante do PICVib, requer uma demanda computacional ainda menor que o PICVib pois considera que as diferenças entre os modos normais e as geometrias de equilíbrio obtidas com os métodos *low* e *high* são desprezíveis. Este método é sobretudo aplicável nos casos em que o cálculo de gradiente (geometria de equilíbrio) não possa ser feito com o método desejado (*high*).

Similarmente à aproximação ONIOM⁷³, adotaremos a seguinte notação para o PICVib com relação ao procedimento de cálculo empregado:

73. DAPPRICH, S.; KOMÁROMI, I.; BYUN, K.; MOROKUMA, K.; FRISCH, M. J. A new ONIOM implementation in gaussian98. part I. the calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v.461-462, p.1-21, 1999.

$$(\text{Nível } low:\text{Nível } high) \quad (3.29)$$

em que “nível *high*” e “nível *low*” denotam os métodos quânticos de maior e menor sofisticação. Para a variante do PICVib (PICVib-v), denota-se

$$(\text{Nível } low::\text{Nível } high) \quad (3.30)$$

no qual “::” é o símbolo indicativo desta variante, enquanto PICVib tradicional possui apenas “:”. Tomando-se essas informações como referência, o procedimento de utilização do PICVib resume-se a:

1. **Determinação da geometria de equilíbrio.** Cálculo de otimização de geometria no nível de teoria que se deseja obter o valor da frequência vibracional escolhida (nível *high*).
2. **Determinação dos modos normais da geometria de equilíbrio.** Cálculo da frequência vibracional escolhida com a geometria de equilíbrio determinada no item 1. Cálculo com um método factível de menor demanda (nível *low*) que aquele utilizado para encontrar a geometria de equilíbrio no item 1. Coleta das coordenadas cartesianas do modo normal desejado e sua massa reduzida μ_α . Com esses valores, realizar deslocamentos ao longo do modo normal.
3. **Determinar a energia para pequenos deslocamentos em torno da região de equilíbrio.** Uma vez de posse das coordenadas cartesianas dos deslocamentos gerados ao longo do modo normal, calcula-se a energia no nível *high*.
4. **Ajustar os pontos numa curva polinomial e determinar b_2 .** Com as energias, ajustar os pontos a um polinômio de segundo grau e determinar b_2 . Com b_2 , determinar k_α . Com k_α e μ_α (item 2), determinar v_α . Utilizar os valores de b_0 e b_1 na verificação do resultado.

Enquanto que o procedimento PICVib-v resume-se a:

1. **Determinação da geometria de equilíbrio.** Cálculo de otimização da geometria com o método de menor demanda computacional (nível *low*).

2. **Determinação dos modos normais da geometria de equilíbrio.** Cálculo completo (analítico) das frequências vibracionais com a geometria de equilíbrio determinada no item 1, utilizando o método de menor demanda (nível *low*). Coleta das coordenadas cartesianas do modo vibracional α e sua massa reduzida μ_α de interesse. Com esses valores, realizar deslocamentos ao longo do modo normal.
3. **Determinar a energia para pequenos deslocamentos em torno da região de equilíbrio.** Uma vez de posse das coordenadas cartesianas dos deslocamentos gerados ao longo do modo normal, calcular a energia com o método desejado (nível *high*).
4. **Ajustar os pontos numa curva polinomial e determinar b_2 .** Com as energias, ajustar os pontos a um polinômio de segundo grau e determinar b_2 . Com b_2 , determinar k_α , e com μ_α (item 2), determinar v_α . Utilizar b_0 e principalmente b_1 como parâmetros de verificação da qualidade dos resultados.

Note que o procedimento de uso das aproximações PICVib e PICVib-v diferem apenas no item 1. O fato do PICVib-v realizar o cálculo de otimização de geometria e frequência no nível *low* faz com que esta aproximação seja uma alternativa ao PICVib, quando o método escolhido (nível *high*) não for compatível com a disponibilidade computacional para a determinação da estrutura. Porém, esta aproximação requer certa invariância estrutural frente aos diferentes níveis de cálculo *low* e *high*. Como os fenestranos e alcaplanos são sistemas policíclicos com certo grau de simetria e rigidez, espera-se que PICVib-v seja útil para atuar em lugar do PICVib. Para melhor visualização do processo de determinação da frequência vibracional com a aproximação PICVib, apresentamos, na seção A.1, um estudo que envolve as principais etapas da determinação da frequência vibracional de mais baixa energia da molécula de metano plano (Figura 3.1.(a)).

As aproximações PICVib e PICVib-v apresentam ainda as seguintes vantagens:

- Permite a combinação de duas ou três metodologias que calculem as etapas com precisão desejada com baixo custo.
- Mescla de diferentes pacotes computacionais, de acordo com o grau de eficiência/paralelização de suas implementações para determinado tipo de cálculo.
- Estima a frequência vibracional de um método, mesmo que a opção de cálculos de constantes de força analítico ou numérico (gradientes analíticos ou numéricos) não tenha sido implementado no pacote computacional. Um bom exemplo disso são

as propriedades de primeira (gradiente) e segunda ordem (Hessiana) com relação à energia para métodos CC incluindo excitações triplas, quádruplas e quántuplas que estão implementadas em poucos pacotes computacionais^{48, 59}.

Em princípio, como se deseja determinar se os fenestranos e alcaplanos estudados nesse trabalho são estáveis, basta apenas determinar se a frequência vibracional de mais baixa energia é real. Para isso, é preciso tratar estes sistemas com níveis de teoria mais sofisticados, tais como MP2 e CC, a fim de garantir que o caráter pouco usual desses compostos seja descrito adequadamente. Infelizmente, poucos centros de computação no mundo possuem computadores que calculem frequências vibracionais no nível de teoria CC com mais de 600 funções de base. Aliado a isso, o fato que não existirem pacotes computacionais que realizem cálculos de apenas um modo vibracional em níveis de teoria bastante flexíveis são justificativas da importância da metodologia aqui apresentada.

3.5 Óptica Não Linear - NLO

Óptica não linear (NLO do inglês *Nonlinear Optics*) é o estudo de fenômenos que ocorrem como uma consequência da modificação das propriedades ópticas de materiais pela interação com a luz⁷⁴. Tal modificação é chamada de não linear pois a resposta do material ao campo elétrico aplicado depende de maneira não linear com a intensidade deste campo. Em termos práticos, apenas luz laser é suficientemente intensa para modificar de maneira perceptível tais propriedades ópticas do material.

Do ponto de vista clássico, o comportamento da luz é descrito pelas equações de Maxwell⁷⁵. Uma delas, a lei de indução de Faraday, após algumas manipulações⁷⁴ pode ser escrita como

$$\nabla \times \nabla \times E + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} \quad (3.31)$$

em que E é o campo elétrico da radiação, P é a polarização do meio, c é a velocidade da luz, t é o tempo e ∇ é a derivada espacial. Desta forma, esta equação mostra como E se propaga num meio polarizado P . Se considerarmos um material volumétrico (“*Bulk*”)

74. BOYD, R. **Nonlinear Optics**. Academic Press, 2003. 578 p.

75. HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentals of Physics, Volume 1**. Wiley, USA, 2007. 616 p.

como meio polarizado, P pode ser escrito como

$$P = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot E \cdot E + \chi^{(3)} \cdot E \cdot E \cdot E + \chi^{(4)} \cdot E \cdot E \cdot E \cdot E + \dots \quad (3.32)$$

em que os coeficientes $\chi^{(n)}$ correspondem às susceptibilidades na n -ésima ordem e é um tensor de n -ésimo grau. Se a resposta é linear, apenas o primeiro termo é considerado. Os demais termos são os chamados termos não lineares, que dão origem a não linearidade dos materiais. Os termos de susceptibilidade estão relacionados às propriedades de respostas moleculares definidas a partir da expansão da i -ésima componente do momento de dipolo (μ) na série de Taylor:

$$\mu_i(\vec{F}) = \mu_0 + \sum_j \alpha_{ij} \times F_j + \frac{1}{2!} \sum_{j,k} \beta_{ijk} \times F_j \times F_k + \frac{1}{3!} \sum_{j,k,l} \gamma_{ijkl} \times F_j \times F_k \times F_l + \dots \quad (3.33)$$

em que F_i é o vetor campo elétrico na direção i . α , β e γ são as propriedades tensoriais moleculares chamadas de polarizabilidade, primeira hiperpolarizabilidade e segunda hiperpolarizabilidade, respectivamente.

O objetivo em QC é desenvolver métodos para calcular as componentes do sistema molecular para em seguida transformar em susceptibilidades⁷⁶. Felizmente, vários experimentos são realizados em sistemas isotrópicos (líquidos puros, soluções e em fase gás) em que o vetor invariante e os componentes de α , β e γ podem ser medidos. Assim, a polarizabilidade isotrópica ($\langle \alpha \rangle$) é dada por

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (3.34)$$

isto é, a medida do traço da matriz (tensor) de α é suficiente. Para a primeira hiperpolarizabilidade, β , é mais complicado definir apenas uma quantidade uma vez que seu tensor possui 27 componentes. Contudo, experimentos de EFISH⁷⁷ (do inglês *Electric Field Induced Second-Harmonic Generation*) consideram apenas as componentes ao longo da direção do momento de dipolo. Assim β_{vec} ou $\beta_{\perp}$ é dado

76. KURTZ, H. A.; DUDIS, D. S. **Reviews in Computational Chemistry 12**. VCH Publishers, Inc., 1998. 404 p.

77. KANIS, D. R.; RATNER, M. A.; MARKS, T. J. Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects. **Chemical Reviews**, v.94, n.1, p.195–242, 1994.

$$\beta_{\perp}(-2\omega; \omega; \omega) = \sum_{i=1}^3 \frac{\mu_i \beta_i}{|\mu|} \quad (3.35)$$

em que μ_i é a i -ésima componente do momento de dipolo molecular no estado fundamental, e β_i é dado por

$$\beta_i = \beta_{iii} + \frac{1}{3} \sum_{j \neq i} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) \quad (3.36)$$

em que i e j são as componentes nas direções cartesianas x, y e z. A componente paralela à direção do momento de dipolo ($\beta_{\parallel}$) é dada por

$$\beta_{\parallel} = \frac{3}{5} \beta_{\perp} \quad (3.37)$$

uma outra possibilidade é calcular hiperpolarizabilidade quadrática intrínseca total (β_{tot} ou β_{mol}) dada por

$$\beta_{\text{mol}} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (3.38)$$

em que cada componente β_i é calculada pela equação (3.36). Por fim, o cálculo de γ também possui várias definições, dentre elas, a $\gamma_{\parallel}$ é dada por:

$$\gamma_{\parallel} = \frac{1}{5} (\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2\gamma_{xxyy} + 2\gamma_{xxzz} + 2\gamma_{yyzz}) \quad (3.39)$$

O método de campo finito (FF do inglês *Finite Field Method*) é a maneira mais simples para se obter propriedades ópticas das moléculas. A ideia básica é truncar a expansão da energia em série de Taylor e resolvê-la para os coeficientes desejados via diferenciação numérica. Por exemplo, se a expressão é truncada após o termo quadrático, o resultado

$$E(F) = E(0) - \mu_i F_i - \frac{1}{2} \alpha_{ij} F_i F_j \quad (3.40)$$

pode ser reduzido para

$$E(F_x) = E(0) - \mu_x F_x - \frac{1}{2} \alpha_{xx} F_x^2 \quad (3.41)$$

se admitirmos que um campo elétrico uniforme esteja alinhado ao longo da direção x apenas. Assim, esta expressão pode ser resolvida para μ_x e α_{xx} , a saber,

$$\mu_x = \frac{1}{2F_x} \{E(-F_x) - E(F_x)\} \quad (3.42)$$

$$\alpha_{xx} = \frac{1}{F_x^2} \{2E(0) - [E(F_x) + E(-F_x)]\} \quad (3.43)$$

Na prática, para cálculos de propriedades em óptica não linear, a expansão da energia em série de Taylor é truncada além do termo F^4 . As componentes da polarizabilidade e hiperpolarizabilidade podem também serem descritas em termos da expansão do dipolo em série de Taylor (equação (3.33)):

$$\mu_i = \frac{2}{3} [\mu_i(F_i) + \mu_i(-F_i)] - \frac{1}{6} [\mu_i(2F_i) + \mu_i(-2F_i)] \quad (3.44)$$

$$\alpha_{ii} = \left\{ \frac{2}{3} [\mu_i(F_i) - \mu_i(-F_i)] - \frac{1}{12} [\mu_i(2F_i) - \mu_i(-2F_i)] \right\} / F_i \quad (3.45)$$

$$\alpha_{ij} = \left\{ \frac{2}{3} [\mu_i(F_j) - \mu_i(-F_j)] - \frac{1}{12} [\mu_i(2F_j) - \mu_i(-2F_j)] \right\} / F_j \quad (3.46)$$

$$\beta_{iii} = \frac{1}{3} [\mu_i(2F_i) + \mu_i(-2F_i) - \mu_i(F_i) - \mu_i(-F_i)] / F_i^2 \quad (3.47)$$

$$\beta_{ijj} = \frac{1}{3} [\mu_i(2F_j) + \mu_i(-2F_j) - \mu_i(F_j) - \mu_i(-F_j)] / F_j^2 \quad (3.48)$$

$$\gamma_{iii} = \left\{ \frac{1}{2} [\mu_i(2F_i) - \mu_i(-2F_i)] - [\mu_i(F_i) - \mu_i(-F_i)] \right\} / F_i^3 \quad (3.49)$$

$$\gamma_{ijj} = \left\{ \frac{1}{2} [\mu_i(F_i, F_j) - \mu_i(-F_i, F_j) + \mu_i(F_i, -F_j) - \mu_i(-F_i, -F_j)] - [\mu_i(F_i) - \mu_i(-F_i)] \right\} / F_i F_j^2 \quad (3.50)$$

Existem outros métodos⁷⁶ que determinam as componentes dos tensores de α , β e γ , tais como soma sobre os estados (*Sum-Over-States Method*), Hartree-Fock dependente do tempo (TDHF *Time-Dependent Hartree-Fock*) e as equações de movimento coupled cluster (EOMCC do inglês *Equations of Motion Coupled Cluster*) para citar alguns. Desse modo, os cálculos de QC podem prever propriedades que estão relacionadas com os resultados obtidos de experimentos em NLO, e vice-versa, permitindo a análise e comparação dos mesmos.

3.6 Procedimento Computacional

3.6.1 Propriedades Moleculares

3.6.1.1 Análise Estrutural

Como visto na seção 2, um dos objetivos desse trabalho é avaliar se estes compostos podem ser tratados como materiais moleculares⁷⁸. Por isso, é necessário avaliar o efeito que os tipos de anéis localizados em torno do carbono central (C^0) provocam nas propriedades estudadas. Do ponto de vista geométrico[†], um anel de quatro membros tem a forma de um losango, um anel de cinco membros tem a forma de um pentágono, um anel de seis membros aromático tem a forma de hexágono e assim por diante; e cada um deles, devido a este formato, traz consigo implicações estruturais ao sistema molecular.

Supomos que se deseja construir dois fenestranos: um deles formado por quatro anéis de quatro membros (composto **X**, Figura 3.2.(a)) e um outro por quatro anéis de cinco membros (composto **Y**, Figura 3.2.(b)).

Sob o ponto de vista da estrutura eletrônica, a construção do composto **Y** envolve maior distorção dos ângulos de ligação da subestrutura central[‡]. Isto ocorre porque anéis de cinco membros possuem os ângulos de ligação opostos maiores do que aqueles com quatro apenas. Com isso, os átomos que formam esses ângulos de ligação se aproximam mais, aumentando a repulsão eletrônica. Para minimizar este efeito é necessário distorcer ainda mais os ângulos de ligação. Isso provoca a diminuição da energia de repulsão eletrônica ao custo de aumentar seus ângulos torsionais. O mesmo já não ocorre tão intensamente com o composto **X**, uma vez que seus ângulos de ligação são menores. Numa situação um pouco mais complexa, onde é preciso combinar anéis de diferentes tamanhos num mesmo composto, espera-se que os ângulos torsionais aumentem na medida que mais anéis com mais membros participem do sistema.

Um outro aspecto bastante importante, diz respeito a qualidade do tratamento da

[†]Um losango possui quatro ângulos internos, que normalmente são compostos por dois ângulos agudos (menores que 90°) e dois ângulos obtusos (maiores que 90°). A única exceção é o quadrado que possui todos os ângulos idênticos e iguais a 90°. O pentágono (regular) possui todos os cinco ângulos internos iguais a 108°. O hexágono (regular), por sua vez, possui todos os seis ângulos internos iguais a 120°.

[‡]Conforme citado anteriormente, os fenestranos possuem uma subestrutura central do tipo $C(C)_4$ cujos ângulos de ligação opostos apresentam elevada distorção do valor usual tetraédrico (109,47°). Esta subestrutura permite que quatro anéis sejam formados em seu entorno, sendo o carbono central (C^0) vértice comum a todos esses anéis.

78. BRUCE, D. W.; O'HARE, D.; WALTON, R. I. **Molecular Materials (Inorganic Materials Series)**. John Wiley & Sons, Inc., 2010. 374 p.

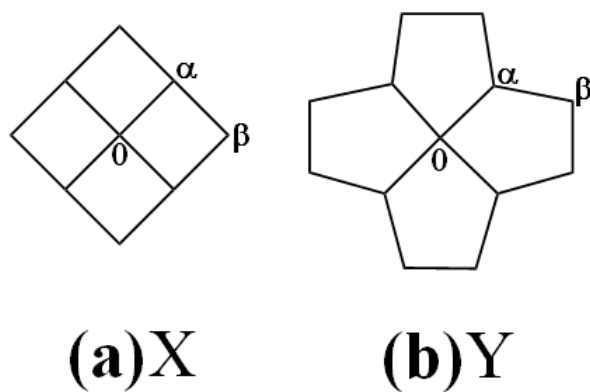


Figura 3.2: Representação estrutural plana dos compostos com anéis de (a) 4 e (b) 5 membros.

estrutura eletrônica dado para esses compostos, uma vez que são sistemas moleculares bastante exóticos. Isto deve-se à subunidade $C(C)_4$ que não possui arranjo tetraédrico, além do fato que o carbono central é vértice comum para todos os anéis nesses compostos. Por isso, faz-se necessário o tratamento em níveis de teoria que recuperem a correlação eletrônica mais eficientemente. No entanto, devido ao alto custo computacional, métodos multireferência e monodeterminantais sofisticados ainda não são possíveis de serem aplicados usualmente nos sistemas moleculares aqui estudados. Isto pode ser um entrave ao tratamento adequado que estes sistemas exóticos necessitam, sobretudo no que se refere às propriedades NLO que são bastante sensíveis sobretudo à escolha das funções de base⁷⁶ e à instabilidade da função de onda que ocorra por ventura. Por isso, o uso de métodos mais extensos com apenas uma função de onda de uma referência são uma forçosa escolha que requer cautela na interpretação dos resultados.

No que diz respeito à estrutura de equilíbrio, os métodos monodeterminantais sempre apresentam alguns desvios sistemáticos em relação ao resultado exato. Por exemplo, o determinante de Hartree-Fock (HF) normalmente prevê distâncias de ligação um pouco menores do que os resultados obtidos pelo nível Interação de Configurações Completo^{47, 56} (*Full-CI* do inglês *Full Configuration Interaction*). Isto porque a função de onda CI contém, além da função de referência (Ψ_{HF}), as configurações referentes ao estados excitados, que por sua vez, possuem orbitais cujo caráter é tipicamente antiligante. Isto faz com que os comprimentos de ligação aumentem[†] em relação ao método HF para minimizar a energia do sistema.

[†]Normalmente, os ângulos de ligação associados a essas distâncias tem comportamento inversamente proporcional.

Na medida que o tratamento da função de onda HF torna-se mais sofisticada (métodos pós-Hartree-Fock) parte da correlação eletrônica é recuperada⁴⁷ (correlação dinâmica). E na medida que mais correlação eletrônica é recuperada, maiores são os comprimentos de ligação das moléculas para o mesmo conjunto de funções de base, aproximando-se cada vez mais dos valores exatos[‡].

Métodos baseados em MBPT já recuperam boa parte da energia de correlação eletrônica (ECE), em especial, aqueles de ordem 2 (MP2), que atualmente possuem uma excelente relação custo/benefício, sendo uma excelente escolha para obtenção de estruturas de equilíbrio. De acordo com a Tabela 3.1, o cálculo da energia com o método MP2 para a molécula H₂O já recupera 94,0% da ECE. Entretanto, o seu análogo na teoria CC

Tabela 3.1: Percentual de correlação eletrônica recuperada por vários métodos no cálculo da molécula da H₂O na base cc–pVDZ.

Método	%ECE
MP2	94,0
MP3	97,0
MP4	99,5
MP5	99,8
CCSD	98,3
CCSD(T)	99,7
CISD	94,5
CISDT	95,8
CISDTQ	99,9

(CCSD) recupera 98,3% de ECE, mas com custo N^6 (custo MP2 é igual a N^5) em que N é o número de funções de base. Isso mostra que o arranjo das excitações simples e duplas em termos de operadores de cluster baseados em exponenciais (seção 3.3) recuperam mais a energia de correlação que MBPT considerando a mesma ordem. E espera-se com isso, que distâncias de ligação obtidas com a aproximação CCSD sejam um pouco maiores que MP2 com a mesma função de base.

Em relação aos métodos nível DFT, a aproximação GGA tende a superestimar comprimentos de ligação^{47, 56}. Como os métodos HF tendem a subestimá-los, espera-se que funcionais GGA que incluam HF na sua parte de troca-correlação reduzam o efeito de superestimação do comprimento de ligação.

[‡]Métodos monoconfiguracionais recuperam apenas correlação dinâmica. Correlação estática e não dinâmica são recuperadas apenas com métodos multiconfiguracionais, tais como *Complete Active Space* (CAS) e *Generalized Valence Bond* (GVB).

Por fim, a função de base é outro fator importante na análise uma vez que, sistematicamente, o aumento da qualidade do conjunto de funções de base causa diminuição das distâncias de ligação^{47, 56, 79}. Isto se deve ao fato dos métodos monodeterminantis utilizarem apenas os orbitais ocupados na obtenção da energia do sistema. Como, em geral, os orbitais ocupados têm características ligantes, o seu aprimoramento (melhoria das funções de base) causa diminuição das distâncias de ligação. Desse modo, compostos descritos por funções de base mais simples tendem a superestimar as distâncias de ligação. Por outro lado, se o aumento do número de funções de base for demasiado, as distâncias de ligações serão subestimadas. Isso nos leva às combinações entre nível de teoria e de função de base para se obter o nível de cálculo “ótimo” (ausente de subestimação e superestimação) para uma propriedade qualquer do sistema estudado. Essa combinação ideal chamamos ponto de Pauling[†]. Na prática, a tarefa de encontrar esse ponto ideal é um tanto ingrata, especialmente em casos onde não se tem um valor de referência. Nessas ocasiões, o mais adequado é se guiar por resultados de *benchmarks* espalhados na literatura^{47, 56, 79, 80} para outros compostos. Estes resultados mostram, dentre outras coisas, que o uso de funções de polarização e difusas ao menos para os átomos pesados, e funções de base com momento angular máximo igual a três para os níveis de teoria B3LYP, MP2 e CCSD são satisfatórios para estrutura molecular.

No presente trabalho, 27 fenestranos e 40 alcaplanos são agrupados em 8 grupos em termos da similaridade estrutural. Os três primeiros grupos referem-se ao fenestranos, enquanto que os demais grupos contêm apenas alcaplanos. Todos os cálculos de otimização de geometria são realizados com os métodos de cálculo B3LYP/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(2d,p) e CCSD/6-311+G(2d,p). Para os fenestranos, os métodos B3LYP/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(2d,p) são calcu-

[†]em homenagem a Linus Pauling que foi um primeiros a utilizar tais combinações em diferentes problemas.

-
- 79. HELGAKER, T.; JORGENSEN, P.; OLSEN, J. **Molecular Electronic-Structure Theory**. John Wiley & Sons, Inc., 2000. 938 p.
 - 80. JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. John Wiley & Sons Ltd., England, 2007. 599 p.

lados com o programa computacional Gaussian 03 (revisões D.02, E.01)⁸¹ e 09 (revisões A.02 e C.01)⁸² enquanto que o programa computacional ACESIII⁵⁷ (revisões 3.0.4, 3.0.5, 3.0.6 e 3.0.7) é utilizado para cálculo com o método CCSD/6-311+G(2d,p). Para os alcápanos, os cálculos B3LYP/6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G(d,p) são realizados com os programas Gaussian, enquanto que os cálculos MP2/6-311+G(2d,p) são realizados tanto com os programas Gaussian quanto com o programa ACESIII.

-
81. Gaussian 03, Revision E.01. FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY, J. A.; JR.; VREVEN, T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAM, J. M.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOX, J. E.; HRATCHIAN, H. P.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; AYALA, P. Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; ZAKRZEWSKI, V. G.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CUI, Q.; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOŚLOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C.; POPL, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
82. Gaussian 09, Revision C.01. FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, JR., J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, .; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOŚLOWSKI, J.; FOX, D. J.; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.

3.6.1.2 Energias de Ionização

A energia de ionização (IE) é a medida da quantidade energia necessária para remover um elétron de uma molécula. Esse conceito é muito importante para o desenvolvimento do presente trabalho, uma vez que deseja-se encontrar potenciais grupos doadores de elétrons para os sistemas A-B-D. Por potenciais grupos doadores, entende-se aqueles compostos, que dentre outros aspectos⁸³ (seção 1), possuam os menores valores de IEs.

Do ponto de vista teórico/computacional, embora existam metodologias mais flexíveis para se tratar o problema da IE, tais como energia de ionização adiabática⁵⁶, IP–EOM–CC⁸⁴, adotamos o cálculo da energia de ionização vertical (IE_v ou IE). Da definição de energia de ionização temos que,



em que $A_{(g)}$ é o estado fundamental (em fase gás) do sistema molecular A , $A_{(g)}^+$ é o cátion da molécula A e e corresponde ao elétron ionizado com energia cinética nula. Logo, a IE é dada pela diferença de energia entre as espécies $A_{(g)}^+$ e $A_{(g)}$, ambas na geometria de equilíbrio do estado fundamental da molécula neutra. Daí a origem do termo vertical para descrever o valor de IE obtido.

Como se tratam de dois cálculos de energia (*single point*), espera-se que métodos mais eficientes na recuperação da correlação eletrônica (Tabela 3.1), descrevam melhor esta propriedade, especialmente, o cálculo da parte catiônica ($A_{(g)}^+$) por empregar uma função de onda não restrita para descrever camada aberta (geralmente, dubleto), e por isso, está sujeita à contaminação de spin.

No presente trabalho, as IEs verticais são determinadas com os métodos B3LYP/6-311+G (d,p), MP2/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(2d,p) e CCSD/6-311+G(2d,p) para os fenestranos, e B3LYP/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G(2d,p) para os alcaplanos. Os programas Gaussian^{81, 82} são empregados para cálculos com as metodologias B3LYP/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G (2d,p). O programa computacional ACESIII⁵⁷ é empregado, além do Gaussian, para cálculos com o método

-
83. MACHADO, A. D. A.; DA GAMA, A. D. S.; DE BARROS NETO, B. Partial least squares prediction of the first hyperpolarizabilities of donor-acceptor polyenic derivatives. **Chemical Physics**, v.388, n.1-3, p.19–22, 2011.
84. MUSIAL, M.; KUCHARSKI, S. A.; BARTLETT, R. J. Equation-of-motion coupled cluster method with full inclusion of the connected triple excitations for ionized states: IP-EOM-CCSDT. **The Journal of Chemical Physics**, v.118, n.3, p.1128–1128, 2003.

CCSD/6-311+G(2d,p).

3.6.1.3 Energias Singlete–Triplete e a Estabilidade da Função de Onda

A energia de singlete-triplete ($E(S-T)$) é definida como a diferença entre a energia do estado fundamental singlete e a energia do estado triplete (camada aberta) da molécula. Assim, se o valor de ($E(S-T)$) se aproxima de zero ou é positivo, pode ser um indício de que o estado triplete seja mais favorável que o estado singlete.

Uma outra condição importante para a estrutura eletrônica é a da estabilidade da função de onda^{85, 86}, Ψ_{stb} (HF) ou $\Psi_{\text{stb}}(\text{KS})^\dagger$. Por Ψ_{stb} (HF), entende-se a situação em que quaisquer mudanças nos orbitais de 1-elétron do sistema não diminui a sua energia. Existem diferentes níveis de teste da Ψ_{stb} , a depender da escolha dos tipos de restrições impostas a Ψ . Uma delas é restringir a função de onda apenas a valores reais. Outra imposição é que os spin-orbitais α e β sejam energeticamente idênticos (funções RHF). Assim, uma função de onda que seja complexa e sem restrições dos spins-orbitais é a condição ideal para se avaliar todas as possibilidades, a chamada estabilidade externa. No entanto, em nosso estudo, apenas a estabilidade real é avaliada.

Assim, a combinação dessas duas análises ($E(S-T)$ e Ψ_{stb}) permite-nos compreender se estes compostos são passíveis de serem tratados por funções de ondas monodeterminantis restritas e reais; e quão estáveis são.

Do ponto de vista do nível de teoria empregado, as mesmas recomendações sobre o tratamento da correlação eletrônica para a energia de ionização, são válidas para a energia de singlete-triplete. Em particular, os métodos DFT descrevem precariamente energias relativas entre estados com multiplicidade de spin diferentes⁵⁶. Isto porque no DFT, o funcional de troca-correlação (E_{xc} , seção 3.1) por depender apenas da densidade eletrônica, é o responsável pela descrição de ($E(S-T)$). Como os dois estados de multiplicidade de spin surgem da mesma configuração eletrônica, as densidades eletrônicas são bem similares.

No presente trabalho, a propriedade $E(S-T)$ é calculada com os métodos B3LYP/6-

[†] Ψ na formulação de Kohn-Sham

-
- 85. SEEGER, R.; POPLER, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XVIII. Constraints and stability in Hartree-Fock theory. **The Journal of Chemical Physics**, v.66, n.7, p.3045–3045, 1977.
 - 86. BAUERNSCHMITT, R.; AHLRICHS, R. Stability analysis for solutions of the closed shell Kohn-Sham equation. **The Journal of Chemical Physics**, v.104, n.22, p.9047–9047, 1996.

311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G(2d,p). A Ψ_{stb} é calculada com os métodos HF/6-311+G(d,p) e B3LYP/6-311+G(d,p) a partir das geometrias de equilíbrio nos métodos B3LYP/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(2d,p) e CCSD/6-311+G(2d,p). Os programas utilizados são Gaussian 03⁸¹ e 09⁸².

3.6.1.4 Energias de Tensão de Anel e Entalpias de Formação

Mesmo sendo um conceito não muito preciso, a Energia de Tensão do Anel (E_{Str}) nos dá uma estimativa razoável de quão tensionado está o sistema⁸⁷. O que se procura estimar é a energia das tensões dos anéis presentes numa molécula comparando-se a energia desta molécula com a energia de um conjunto de moléculas que não são tensionadas, mas que somadas possuem o mesmo número de átomos e de ligações da molécula que se deseja determinar a tensão. Com isso é possível ter uma noção quantitativa ou até tendências semi-quantitativas a respeito de como as distorções dos ângulos de ligação, comprimentos de ligação, interações não ligadas, e efeitos torsionais de todos gêneros afetam a estabilidade do sistema.

Neste trabalho, os compostos de referência são alcanos e alcenos não tensionados: etano, neopentano, propano, isobutano, eteno, propeno, 1,3-butadieno e 2-metil-propeno, sendo os quatro últimos compostos para representar as ligações duplas dos anéis. Nos alcanos por exemplo, a hibridização da ligações químicas é predominantemente do tipo sp^3 com ângulos de ligação da ordem de $109,5^\circ$, enquanto que a subestrutura central $\text{C}(\text{C})_4$ dos fenestranos e alcaplanos tende a ser plana. Admitindo-se que a planaridade da subestrutura central $\text{C}(\text{C})_4$ cause alta tensão de anel, espera-se que existe forte correlação entre os ângulos torsionais dessas subestruturas estejam correlacionados com E_{Str} .

Para se representar a equação química homodésmica, o esquema empregado é:

composto tensionado + composto(s) não tensionado(s) $\rightarrow$ neopentano + composto(s) não tensionado(s).

Os compostos não tensionados são colocados dos dois lados da equação para garantir que a equação está balanceada. A diferença de energia entre produtos e reagentes é a E_{Str} .

87. SCHLEYER, P. V. R.; WILLIAMS, J. E.; BLANCHARD, K. R. Evaluation of strain in hydrocarbons. The strain in adamantane and its origin. **Journal of the American Chemical Society**, v.92, n.8, p.2377–2386, 1970.

A entalpia de formação do composto de interesse (composto tensionado)^{88, 89} ($\Delta_f H$) pode ser determinada a partir da entalpia de reação da equação química usada para o cálculo da E_{Str} . Assim, $\Delta_f H$ do composto tensionado é dada por

$$\Delta_f H = E_{\text{Str}} + \Delta_f H_{\text{produtos}} - \Delta_f H_{\text{reagentes}} \quad (3.52)$$

em que $\Delta_f H_{\text{produtos}}$ e $\Delta_f H_{\text{reagentes}}$ são as entalpias de formação dos compostos não tensionados que pertencem aos reagentes e produtos na equação homodésmica, respectivamente. Utilizam-se os valores experimentais da $\Delta_f H$ nos compostos não tensionados.

No presente trabalho, as propriedades E_{Str} e $\Delta_f H$ são determinadas com o método B3LYP/6-311+G(d,p) utilizando os programas Gaussian 03⁸¹ e 09⁸².

3.6.1.5 Determinação de Propriedades em Óptica linear e não linear

Nesta análise, os fenestranos e alcapanos empregados como grupo doador em sistemas A-B-D (Figura 1.2) são combinados com três diferentes grupos aceitadores: nitrofenil (Figura 3.3.(a)), 2,2-dicianovinil (Figura 3.3.(b)) e 1,2,2-tricianovinil (Figura 3.3.(c)), e três tipos de pontes: PDES (Figura 3.3.(d)), mesoiônica-aromática compostos 1,3-tiazólio-5-tiolato e um fenil (Figura 3.3.(e)) e hidrocarbonetos insaturados (Figura 3.3.(f)).

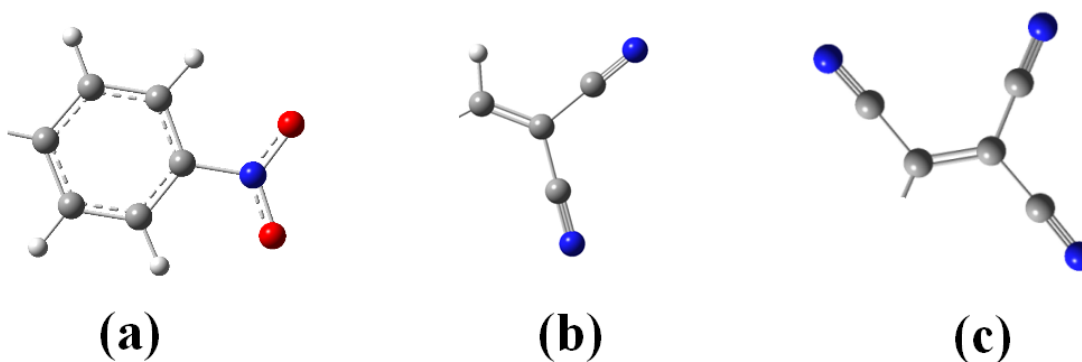
Primeiramente, dentre a combinação de 51 grupos doadores (27 fenestranos e 24 alcapanos) com ponte PDES e o grupo aceitador 2,2-dicianovinil, escolhe-se aquela(s) combinação(ões) de composto(s) A-B-D que se destaca(m) por notáveis valores de $\langle \alpha \rangle$, $\beta_{||}$ e $\gamma_{||}$. Esse composto A-B-D é escolhido para realização de um planejamento fatorial 3×3 , em que os fatores utilizados são os três tipos de grupo aceitador (Figuras 3.3.(a), 3.3.(b) e 3.3.(c)), três tipos de ponte (Figuras 3.3.(d), 3.3.(e) e 3.3.(f)), além da extensão da ponte (2, 4 e 6 unidades). Os valores das propriedades $\langle \alpha \rangle$, $\beta_{||}$ e $\gamma_{||}$ são as respostas.

Posteriormente, os fatores mais relevantes são empregados para propor um composto A-B-D cujas propriedades são avaliadas frente aos outros compostos já sintetizados na literatura. O efeito do grupo doador também é avaliado frente aos demais grupos doadores avaliados na literatura. Por fim, as propriedades ópticas e espectroscópicas, tais como deslocamentos químicos e estados excitados, de um sistema A-B-D são avaliadas considerando o fenestrano asperaculina A, publicado recentemente¹⁶, como grupo doador.

88. SCHULMAN, J. M.; SABIO, M. L.; DISCH, R. L. Structure and energetics of [4.4.4.4]fenestrane. **Journal of the American Chemical Society**, v.105, n.4, p.743–744, 1983.

89. DISCH, R. L.; SCHULMAN, J. M. Heat of formation of dodecahedrane. **The Journal of Physical Chemistry**, v.100, n.9, p.3504–3506, 1996.

ACEITADORES



PONTES

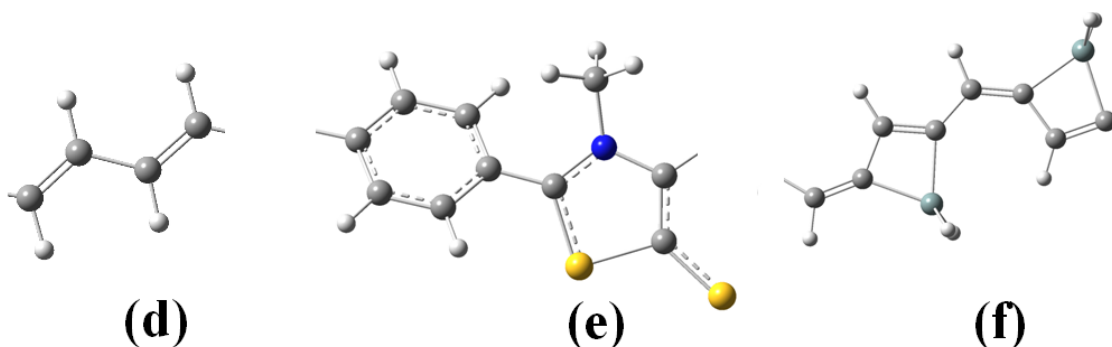


Figura 3.3: Grupos aceitadores (a) 4-nitrofenil, (b) 2,2-dicianovinil e (c) 1,2,2-tricianovinil) e pontes π -conjugadas (d) poliênica (e) Meso-iônica-aromática (f) Dietinilsilano (PDES) utilizados neste trabalho. As pontes representadas possuem 2 unidades.

Esperamos com isso, ter uma ideia mais clara de quão eficiente é um sistema A-B-D com maiores possibilidades de síntese.

As propriedades $\langle\alpha\rangle$, $\beta_{||}$ e $\gamma_{||}$ para os 51 primeiros compostos A-B-D são determinados com o método AM1⁹⁰ implementado no programa computacional MOPAC 2009⁹¹. Os demais cálculos dessas propriedades são determinados com os métodos cálculo B3LYP/3-

-
90. DEWAR, M. J. S.; ZOEBISCH, E. G.; HEALY, E. F.; STEWART, J. J. P. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. **Journal of the American Chemical Society**, v.107, n.13, p.3902–3909, 1985.
91. Mopac2009. STEWART, J.; Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net).

21G e B3LYP/6-31G utilizando os programas Gaussian 03⁸¹ e 09⁸².

3.6.1.6 Cálculos das propriedades termodinâmicas em organocatálise

Cálculos em fase gás da estrutura de equilíbrio e frequência vibracional dos reagentes, estados de transição (TS) e produtos de alguns mecanismos de reação S_N2 e E2 são avaliados. Os estados reagentes e produtos são determinados por cálculos da Coordenada Intrínseca de Reação (IRC do inglês *Intrinsic Reaction Coordinates*). Os efeitos do solvente DMSO são avaliados com o modelo de contínuo (dielétrico) polarizável⁹² (CPCM do inglês *Conductor-like Polarizable Continuum Model*) usando os raios atômicos “uaks” para a obtenção da cavidade do soluto⁹³.

Todas as propriedades das espécies envolvidas na organocatálise são determinadas com o método PBE1PBE/6-311++G(d,p) utilizando os programas Gaussian 03⁸¹ e 09⁸².

3.6.2 Recursos Computacionais

A tarefa de execução desses cálculos não é trivial. Por isso, computadores de diversos centros de pesquisa, espalhados não só no Brasil, mas no exterior são utilizados para atender as necessidades de processamentos desses cálculos, a saber:

- ◇ 30 x SGI® Altix® XE® (Processadores Intel® Xeon® E5520 2.27GHz Quad Core). Cada nó possui 8 cores, 24 GiB memória RAM DDR3. OS Red® Hat® EL 5, localizado no LNCC - Laboratório Nacional de Computação Científica.
- ◇ 72 x Sun® Blade x6250 (2 Processadores Intel® Xeon® E5440 Quad Core). Cada nó possui 8 cores, 16 GiB memória RAM DDR2. OS Red® Hat® EL 5, localizado no LNCC - Laboratório Nacional de Computação Científica.
- ◇ 40 nós modelo IBM P750 (processadores Power7® de 3,55GHz). Cada nó possui 32 núcleos de processamento, 128 GiB de memória RAM. OS IBM AIX®, no CENAPAD-SP.

-
92. COSSI, M.; REGA, N.; SCALMANI, G.; BARONE, V. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model. **Journal of Computational Chemistry**, v.24, n.6, p.669–681, 2003.
93. TAKANO, Y.; HOUK, K. N. Benchmarking the conductor-like polarizable continuum model (CPCM) for aqueous solvation free energies of neutral and ionic organic molecules. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v.1, n.1, p.70–77, 2005.

- ◇ 32 nós modelo SGI® Altix® ICE® 8400 LX (processadores Intel® Six Core 5680). Cada nó possui 12 núcleos de processamento, 36 GiB de memória RAM. OS Suse® Linux Enterprise Server, no CENAPAD-SP.
- ◇ 32 nós AMD® Opteron® 6176 SE de 2,3 GHz. Cada nó possui 32 núcleos de processamento, 64 GiB de memória RAM. OS Novell® SUSE® Linux Enterprise Server 11-SP1, no CESUP-UFRGS.
- ◇ 48 nós modelo 2 BullX® (processadores Intel® Westmere six cores X5650 EP). Cada nó possui 12 núcleos de processamento, 24 GiB de memória RAM. OS Red® Hat® EL 5, no CENAPAD-UFC.
- ◇ 48 nós modelo 2 BullX® (Intel® Xeon® E5335 2,00GHz). Cada nó possui 8 núcleos de processamento, 16 GiB de memória RAM. OS Red® Hat® EL 5, no CENAPAD-PE.
- ◇ 2368 nós modelo HP® 310. Cada Rack possui a seguinte configuração: 02 processadores AMD® quad-core, 32 GiB de memória RAM (4 GiB por núcleo) e 350 GiB de disco rígido, no *Pacific Northwest National Laboratory*, Richland, WA.
- ◇ 4 x Intel® Core® 2 Quad® Q6600, (2,4 GHz/1066 MHz), 32GB RAM, 5 TiB de partição */scratch*, Linux CentOS 5.2, no GQTC-UFPE.
- ◇ 8 x Intel® Pentium® 4 Xeon®, 1 GB RAM, 2 x 80 GB, Linux CentOS 5.2, no GQTC-UFPE.
- ◇ 1 x Intel® Core® i7®, 8GB RAM, 1 x 1TiB, Linux CentOS 5.3, no GQTC-UFPE.

Resultados e Discussões

“Oh, que estrada mais comprida

Oh, que légua tão tirana (...)”

—HUMBERTO TEIXEIRA/LUIZ GONZAGA (Légua Tirana, 1950)

“I’m on the highway to hell (...)”

—AC/DC (Highway To Hell, 1979)

Este capítulo divide-se em quatro partes. A primeira (seção 4.1) refere-se aos fenestranos e suas propriedades. A segunda (seção 4.2) refere-se aos alcaplanos e suas propriedades. A terceira (seção 4.3) refere-se as propriedades em NLO dos sistemas A-B-D. E por fim, a parte de organocatálise com o BDM (seção 4.4). No Apêndice 7 estão incluídos dezenas de tabelas com detalhamentos dos sistemas e propriedades estudadas.

4.1 Fenestranos

4.1.1 Análise Estrutural

Na Figura 4.1, está ilustrado o primeiro grupo (grupo 1) dos fenestranos. São dez moléculas, compostas por anéis de quatro e cinco membros. Com exceção da molécula **1**, todas são modificadas estruturalmente por insaturações. Os compostos **1**, **2**, **4**, **9** e **10** pertencem ao grupo pontual C_2 . Enquanto os compostos **3**, **6**, **7** e **8** pertencem ao grupo C_1 . Apenas o composto **5** pertence ao grupo pontual D_2 . É importante chamar a atenção para o fato que compostos pertencentes aos grupos pontuais C_n e D_n são quirais. Com isso, os compostos deste grupo possuem simetria *all-cis* de acordo com a notação

de Keese^{94†}

Quando se relaciona o menor ângulo torsional (ω) e os tipos de anéis localizados em torno do carbono central, observa-se que, independentemente do nível de cálculo, ω aumenta na medida em que mais anéis com cinco membros participam do sistema: compostos $1 \rightarrow 3$, $1 \rightarrow 4$, $1 \rightarrow 5$, $1 \rightarrow 10$, $2 \rightarrow 3$, $2 \rightarrow 4$, $2 \rightarrow 5$, $2 \rightarrow 10$, $3 \rightarrow 6$, $3 \rightarrow 7$, $3 \rightarrow 8$, $3 \rightarrow 9$, $4 \rightarrow 6$, $4 \rightarrow 7$, $4 \rightarrow 8$ e $4 \rightarrow 9$. Conforme explicado na seção 3.6.1.1, este resultado já era esperado, uma vez que a presença de anéis de cinco membros permite ω aumentar para diminuir a repulsão eletrônica e consequentemente a tensão dos anéis ao redor do carbono central.

Uma outra tendência observada com este estudo, é o fato do menor ângulo torsional (ω) e a presença de ligação dupla no anel de cinco membros estão relacionados. Comparando-se compostos com mesmo número de anéis de quatro e cinco membros, observa-se que a presença de ao menos uma ligação dupla, aumenta o ω , por exemplo, composto $1 \rightarrow 2$, $4 \rightarrow 5$, $6 \rightarrow 8$, $8 \rightarrow 9$. Isto ocorre porque o anel que contém a insaturação torna-se mais plano. Uma vez mais plano, o anel torna-se mais tensionado, o que é compensado com uma maior distorção dos ângulos de ligação opostos[‡], provocando o aumento de ω .

De acordo com a Tabela 7.1, as distâncias do carbono central aos seus vizinhos, $d(C^0-C^\alpha)$, obtidas com o método B3LYP/6-311+G(d,p) são, em parte, maiores do que aquelas obtidas com os métodos CCSD e MP2. Como esperado, para o método MP2, observa-se que a utilização da base 6-311+G(d,p) fornece valores de $d(C^0-C^\alpha)$ maiores do que aquele com a base 6-311+G(2d,p). Por fim, se compararmos os resultados obtidos com os métodos MP2 e CCSD (com as mesmas funções de base), as estruturas no método MP2 possuem $d(C^0-C^\alpha)$ menores do que CCSD. Esses resultados corroboram as tendências já mencionadas na seção 3.6.1.1: 1) Métodos DFT-GGA superestimam distâncias de ligação; 2) Quanto mais sofisticada é a função de base, menores são as distâncias de ligação; 3) Quanto mais correlacionado é o método, maiores são as distâncias de ligação para uma mesma função de base.

Quando se comparam as estruturas dos compostos do grupo 1 obtidas com os métodos B3LYP e CCSD, observa-se que os compostos **1** e **2** são aqueles que tem seus valores de

[†]Nesta nomenclatura, a estereoquímica do fenestranos é descrita em termos do número de subunidades cis- e trans-biciclo[x.y.0]alcano para x e y quaisquer.

[‡]Ângulos formados pelo carbono central e dois C^α 's quaisquer.

94. VENEPALLI, B. R.; AGOSTA, W. C. Fenestranes and the flattening of tetrahedral carbon. **Chemical Reviews**, v.87, n.2, p.399–410, 1987.

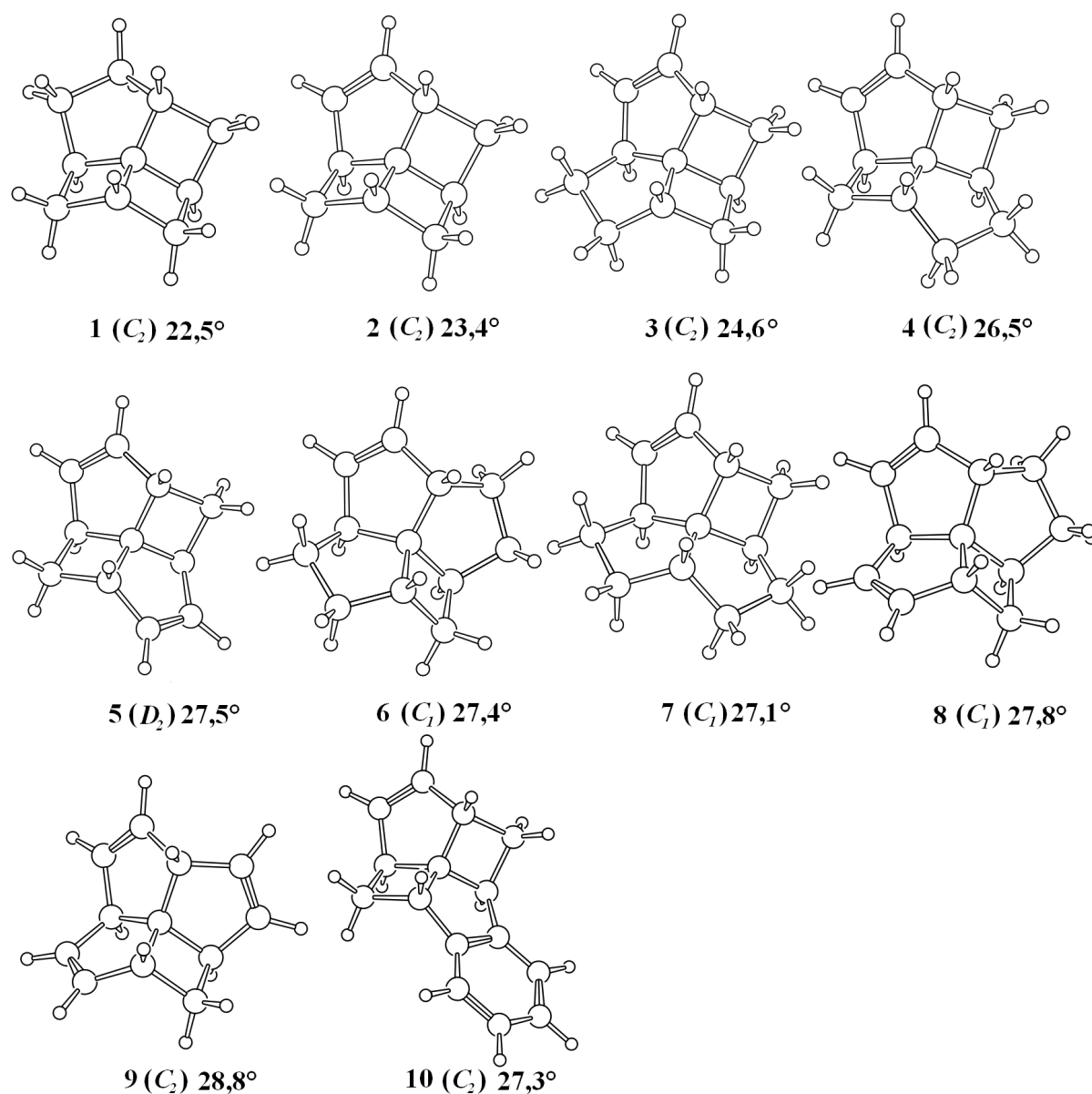


Figura 4.1: Estruturas do Grupo 1. Esses fenestranos são hidrocarbonetos contendo anéis de 4 e 5 membros fundidos. Esses anéis contém ligações saturadas e podem conter ligações insaturadas. Esferas pequenas representam hidrogênio e esferas grandes átomos de carbono. Estão mostrados o grupo pontual e o valor de ω (método CCSD/6-311+G(2d,p)) para cada estrutura.

$d(C^0-C^\alpha)$ com menores $\text{RMSD}_{\text{ccsd}}^{\S}$ (0,003 Å), enquanto o composto **6** possui o maior valor ($\text{RMSD}_{\text{ccsd}} = 0,008$ Å). Entre os métodos MP2 e CCSD na mesma base, os compostos

^{\S}Desvio quadrático médio em relação as distâncias obtidas com o método CCSD/6-311+G(2d,p).

1 e **2** possuem os menores $\text{RMSD}_{\text{ccsd}}$ ($0,001 \text{ \AA}$), enquanto que os compostos **6**, **8** e **9** possuem os maiores valores ($\text{RMSD}_{\text{ccsd}} = 0,003 \text{ \AA}$). Por fim, comparando-se $\text{RMSD}_{\text{ccsd}}$ nas diferentes funções de base MP2, observa-se que os compostos **6**, **8** e **9** apresentam $\text{RMSD}_{\text{ccsd}}$ na base 6-311+G(d,p) menores que aqueles obtidos na base 6-311+G(2d,p). O oposto é observado apenas nos compostos **1** e **2**. Para os demais compostos (**3**, **4**, **5**, **7** e **10**), os $\text{RMSD}_{\text{ccsd}}$ são idênticos ($0,002 \text{ \AA}$). Assim, se utilizarmos o método CCSD como referência, os resultados mostram que as estruturas obtidas com a base 6-311+G(d,p) estão mais próximas do ponto de Pauling do que com a base 6-311+G(2d,p).

Na Figura 4.2 temos o segundo grupo (grupo 2) de fenestranos. Exceto o composto **11**, todos os compostos contêm insaturações. Os anéis de cinco membros insaturados podem conter apenas uma insaturação por anel como nos compostos **12**, **13**, **14**, **15** e **16**; ou duas insaturações no mesmo anel como no caso dos compostos **17**, **18**, **19**, **20** e **21**. Os compostos **11** e **16** pertencem ao grupo pontual D_{2d} . Os compostos **13**, **18** e **21** pertencem ao grupo pontual D_2 . O composto **12** pertence ao grupo pontual C_2 . Os compostos **14**, **15**, **17**, **19** e **20** pertencem ao grupo pontual C_1 . Todos os compostos quirais deste grupo possuem simetria *all-trans*. As estruturas iniciais consistiam de onze moléculas contendo apenas anéis de cinco membros. Mas durante o processo de cálculo de otimização da geometria ocorreu o rompimento de pelo menos um dos anéis dos compostos **14**, **15** e **16**. Assim, estes foram excluídos do resto das análises para todos os métodos e bases.

Uma vez que todos os anéis possuem o mesmo número de membros (cinco), as mudanças em ω são provocadas basicamente pela presença das insaturações. Dentre os compostos que possuem uma ligação dupla por anel (compostos **12** e **13**), observa-se que independentemente do nível de cálculo empregado, ocorre a diminuição de ω quando mais ligações duplas estão presentes no composto (compostos **11** $\rightarrow$ **12** $\rightarrow$ **13**). Isso ocorre devido a planaridade que as ligações do tipo sp^2 dos carbonos da dupla promovem sobre a subestrutura central $C^0(C^\alpha)_4$. Neste caso, os átomos de carbono que possuem uma ligação insaturada (C^β) se ligam aos carbonos vizinhos (C^α) que por sua vez estão ligados ao átomo central (C^0). Assim, na medida que os átomos C^β tendem a ficar planos, os C^α 's seguem a mesma tendência, o que reflete na diminuição de ω . É importante salientar que este comportamento é o oposto do observado para os compostos do grupo 1, em que ω diminui na medida que mais ligações duplas estão presentes. Naquele caso, a presença do anel de quatro membros, que são mais tensionados e menos flexíveis que aqueles com cinco, não permite que as restrições impostas pelas ligações duplas tornem o sistema mais plano. No caso do grupo 2, como há mais flexibilidade do anel de cinco membros,

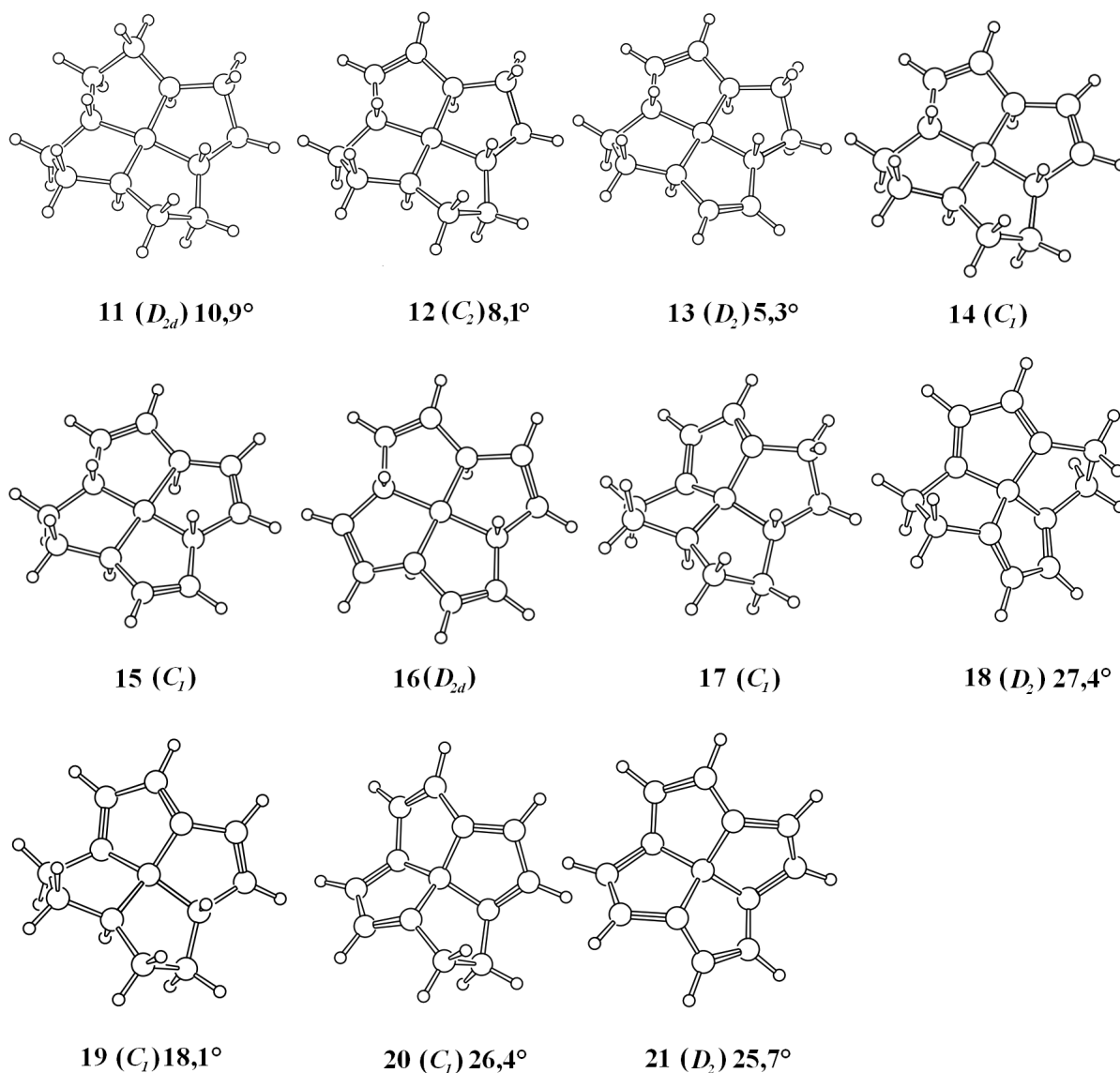


Figura 4.2: Estruturas do Grupo 2. Esses fenestranos são hidrocarbonetos contendo anéis de 5 membros fundidos. Esses anéis contém ligações saturadas e podem conter ligações insaturadas. Esferas pequenas representam hidrogênio e esferas grandes átomos de carbono. Estão mostrados o grupo pontual e o valor de ω (método CCSD/6-311+G(2d,p)) para cada estrutura.

ainda é possível que a subunidade central $C^0(C^\alpha)_4$ fique mais plana. Isso reforça as peculiaridades desses materiais moleculares, que mesmo pertencendo a uma única classe, a dos fenestranos, apresentam efeitos opostos quando a mesma modificação estrutural é realizada.

Similarmente, ocorre a diminuição de ω quando mais anéis com duas ligações du-

plas estão presentes no composto (compostos **18** $\rightarrow$ **20** $\rightarrow$ **21**, **17** $\rightarrow$ **19**). Contudo, os compostos **17** e **19** por possuírem um ambiente químico diferenciado (átomos de hidrogênio ligados aos C^α 's) na região da subunidade central $C^0(C^\alpha)_4$, têm seus valores de ω enquadrados num perfil intermediário aos padrões de uma e duas ligações duplas por anel.

Vale salientar que os compostos **17** e **19** possuem ω 's maiores do que seus análogos (compostos **12** e **13**, respectivamente) com apenas uma ligação dupla por anel. Contudo, a diminuição mais significativa de ω ocorre quando se aumenta o número de ligações duplas entre os compostos que já possuem anéis com duas ligações duplas em relação àqueles com apenas uma ligação dupla (o método B3LYP fornece para os compostos **17** $\rightarrow$ **18** uma diminuição de $7,5^\circ$, enquanto que para os compostos **12** $\rightarrow$ **13** a diminuição foi de 3° apenas).

Comparando-se os compostos do grupo 2 nos níveis B3LYP e CCSD (Tabela 7.2), observa-se que o composto **21** possui o menor $\text{RMSD}_{\text{ccsd}}$ ($0,006 \text{ \AA}$), enquanto que o composto **19** possui o maior $\text{RMSD}_{\text{ccsd}}$ ($0,019 \text{ \AA}$). Entre os níveis MP2 e CCSD na mesma base (6-311+G(2d,p)), o composto **11** possui o menor valor de $\text{RMSD}_{\text{ccsd}}$ ($0,003 \text{ \AA}$), enquanto o composto **19** possui maior valor ($\text{RMSD}_{\text{ccsd}} = 0,010 \text{ \AA}$). Esse resultado ressalta a dificuldade em descrever o composto **19** utilizando métodos menos flexíveis. Este composto possui uma estrutura bem peculiar: metade do composto é conjugada e a outra metade é formada por apenas ligações saturadas, daí a necessidade de métodos mais correlacionados (CCSD) para descrever essa estrutura adequadamente.

Por fim, comparando-se as distâncias nos diferentes níveis de cálculo MP2, observa-se que o método MP2/6-311+G(d,p) apresenta $\text{RMSD}_{\text{ccsd}}$'s menores que aqueles obtidos pelo método MP2/6-311+G(2d,p) para os compostos **12**, **13**, **18**, **19**, **20** e **21**. O oposto é observado apenas para o composto **11**. Esses resultados mostram que as estruturas do grupo 2, quando tratadas com o método MP2/6-311+G(2d,p), se afastam do ponto de Pauling mais do que aqueles no método MP2/6-311+G(d,p). E esse comportamento é ainda mais intenso do que nas estruturas do grupo 1.

Na Figura 4.3, temos o terceiro grupo (grupo 3) de fenestranos com anéis de quatro e cinco membros, cujo diferencial para os compostos do grupo 1 é a presença de heteroátomo(s) (oxigênio) ligados aos C^β 's. Com exceção da molécula **22**, todas são modificadas estruturalmente por insaturações. Os compostos **22**, **23**, **24**, **25** e **27** pertencem ao grupo pontual C_2 , enquanto que o composto **26** pertence ao grupo D_2 . Assim como no grupo 1, todos os compostos quirais deste grupo possuem simetria *all-cis*[†].

[†]*all-cis*[m.n.o.p]-fenestranona

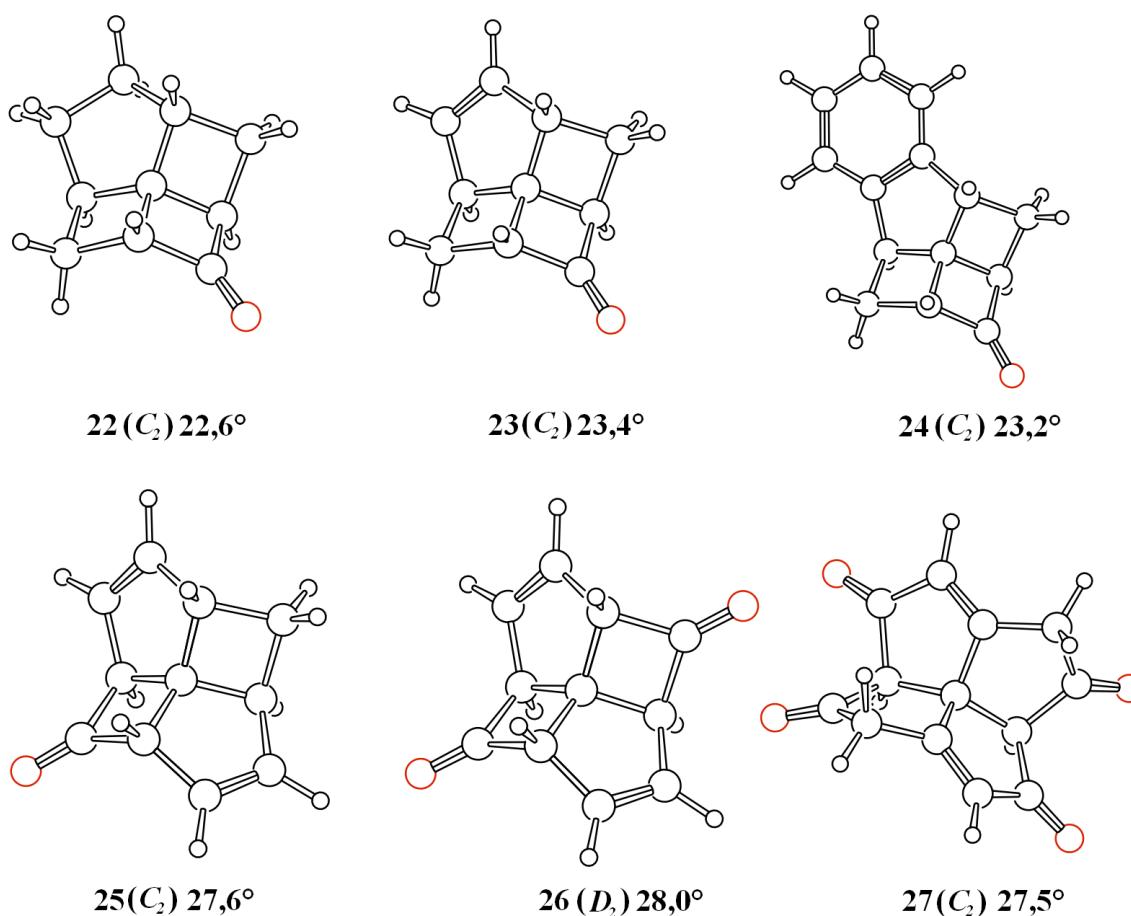


Figura 4.3: Estruturas do Grupo 3. Esses fenestranos são hidrocarbonetos contendo anéis de 4 e 5 membros fundidos. Esses anéis contém ligações saturadas e podem conter ligações insaturadas. Esferas pequenas representam hidrogênio, esferas grandes átomos de carbono e as esferas terminais vermelhas com ligações duplas representam átomos de oxigênio. Estão mostrados o grupo pontual e o valor de ω (método CCSD/6-311+G(2d,p)) para cada estrutura.

De acordo com a Tabela 7.3 e os valores na Figura 4.3 este grupo segue a mesma tendência dos grupos 1 e 2 em termos das mudanças estruturais. Comparando-se os parâmetros estruturais dos métodos de cálculo B3LYP e CCSD, observa-se que os compostos **25** e **26** possuem os menores $\text{RMSD}_{\text{ccsd}}$ (0,003 Å), enquanto o **27** possui o maior valor ($\text{RMSD}_{\text{ccsd}} = 0,006$ Å). Entre os níveis MP2 e CCSD na mesma base, os compostos **22**, **23** e **24** possuem os menores $\text{RMSD}_{\text{ccsd}}$ (0,001 Å), enquanto o composto **27** possui o maior valor ($\text{RMSD}_{\text{ccsd}} = 0,007$ Å). Por fim, comparando-se $\text{RMSD}_{\text{ccsd}}$ nos diferentes níveis de cálculo MP2, observa-se que os compostos **25**, **26** e **27** apresentam $\text{RMSD}_{\text{ccsd}}$

na base 6-311+G(d,p) menores que aqueles obtidos na base 6-311+G(2d,p). O oposto é observado nos compostos **22**, **23** e **24**. Esses resultados mostram que as estruturas nas bases 6-311+G(d,p) e 6-311+G(2d,p) estão igualmente próximas ao ponto de Pauling. Isto indica que a presença do oxigênio, que é mais rico em elétrons que o carbono, requer em metade dos casos, uma maior flexibilidade da função de onda MP2 para um correto tratamento estrutural.

É importante salientar que dentre os grupos até aqui estudados, o grupo 2 é aquele no qual seus valores de $d(C^0-C^\alpha)$ são mais dependentes dos diferentes níveis de cálculos estudados, uma vez que, em média, apresenta os menores valores de $RMSD_{ccsd}^\dagger$, enquanto que os compostos dos grupos 1 e 3 são aqueles com menores dependências. Isso mostra que a peculiaridade estruturais de alguns compostos do grupo 2 não podem ser descritas com métodos DFT e MP2.

Comparando os efeitos da carbonila para esses materiais (Tabelas 7.1 e 7.3), observa-se que a presença do oxigênio aumenta $d(C^0-C^\alpha)$ (**1** $\rightarrow$ **22**). A mesma tendência é observada quando uma insaturação está presente (compostos **2** $\rightarrow$ **23**). Isso ocorre devido ao fato do oxigênio ser um grupo retirador de elétrons, e com isso a densidade eletrônica é diminuída na região mais central da molécula, e conseqüentemente, as $d(C^0-C^\alpha)$ são aumentadas. Esse aspecto deve modificar consideravelmente propriedades dependentes da densidade eletrônica, tais como a energia de ionização e o deslocamento químico.

Ao contrário das distâncias de ligação, os ângulos torsionais (ω) parecem não ser afetados significativamente pela escolha dos níveis de teoria e/ou cálculo. Isto ocorre em especial para o grupo 1, cujos maiores e menores valores para uma mesma molécula não diferem mais do que $0,4^\circ$. Para o grupo 2 este valor é um pouco maior ($1,0^\circ$), enquanto para o grupo 3 a diferença máxima é de $0,6^\circ$. Esse aspecto é importante quando se procura correlacionar ω com outras propriedades fortemente dependentes.

Em relação aos resultados da literatura é preciso ter em mente que em primeiro lugar os compostos *all-trans* do grupo 2 ainda não foram sintetizados. E o que existe na literatura são compostos (estereoisômeros) *all-cis*, como é o caso dos grupos 1 e 3, além de compostos que são parcialmente *cis-trans*. Assim, um derivado do composto *cis,trans,cis,cis*-[4.5.5.5]-fenestrano¹⁷ apresenta as $d(C^0-C^\alpha)$'s iguais a 1,522; 1,524; 1,533; e 1,616 Å e o ω igual a $23,4^\circ$. Em relação às distâncias, comparando-se os compostos **6**, **7**, **8** e **9** que apresentam um anel de quatro membros e três anéis de cinco membros, observa-se que as distâncias $d(C^0-C^\alpha)$ pelo método CCSD estão na faixa de 1,537-1,566 Å. Estes valores

[†]Considerando todos os níveis de cálculo B3LYP e MP2, os $RMSD_{ccsd}$ médios dos grupos 1, 2 e 3 são respectivamente, 0,003; 0,008 e 0,003 Å.

são ligeiramente maiores do que os três menores valores do composto cis,trans,cis,cis-[4.5.5.5]-fenestrano. Isto deve-se ao fato de dois grupos metila, que são grupos doadores de elétrons, estarem ligados aos C^β deste fenestrano sintetizado. Assim, mesmo com a presença de um grupo carbonila (grupo retirador de elétrons), as distâncias de ligação diminuem. Por isso, um outro derivado do cis,trans,cis,cis-[4.5.5.5]-fenestrano⁹⁵ ausente de grupos metilas apresenta distâncias de ligação um pouco maiores do que aquele com as metilas como grupo substituinte ($d(C^0-C^\alpha)$ iguais a 1,528; 1,528; 1,560 e 1,594 Å).

O composto sintetizado por Agosta e colaboradores¹³, que pertence à série dos all-cis-[4.4.4.5]-fenestranos, possui $d(C^0-C^\alpha)$'s iguais a 1,493; 1,494; 1,514; e 1,529 Å. Comparado-se com os parâmetros dos compostos **1** e **2** pelo método CCSD, observa-se que os valores de $d(C^0-C^\alpha)$ são levemente superiores. Isso se deve ao fato desse composto sintetizado possuir um grupo metila ligado ao C^α , provocando a diminuição dessas distâncias. Como os compostos **1** e **2** não possuem grupo metilas ligados ao C^α , as distâncias são maiores.

4.1.2 Energias de Ionização e Energias Singleto-Tripleto

De acordo com a Tabela 7.4, temos que as energias de ionização (IE do inglês *Ionization energy*) para os compostos do grupo 1 variam entre 8,01 e 9,15 eV, em todos os métodos de cálculo. Esses valores são comparáveis aos metais alcalinos terrosos⁹⁶, tais como, magnésio (7,64 eV) e berílio (9,32 eV).

Dentre os diferentes níveis de cálculo, aqueles obtidos com o método B3LYP/6-311+G(d,p) possuem os menores valores de IEs. Com exceção dos compostos **5** e **9**, as IEs nos níveis MP2 são maiores do que aquelas no método CCSD. Assim, se tomamos os resultados no método CCSD como referência, podemos afirmar que o método B3LYP subestima valores de IEs, enquanto que o MP2 superestima.

A importância da correlação eletrônica fica evidente quando se relaciona ω e IE para os compostos deste grupo. Conforme a Figura 4.4, diferentes níveis de teoria produzem diferentes padrões de correlação entre ω e IE. O padrão CCSD (Figura 4.4.(d)) é o único que mostra a tendência de crescimento da IE à medida que ω também cresce. Ainda, aparentemente essa relação não é linear. De fato, realizando o ajuste exponencial (Figura 4.4.(d)) desses pontos, excluindo-se o composto **3** da análise, o coeficiente de ajuste (R^2) é igual a 0,90. Esse resultado é ainda mais curioso porque de acordo com análise

95. WANG, J.; THOMMEN, M.; KEESE, R. A substituted cis,trans,cis,cis-[4.5.5.5]fenestrene. *Acta Crystallographica Section E*, v.52, n.9, p.2311–2313, 1996.

96. D.R., L. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC-Press, 2004. 2712 p.

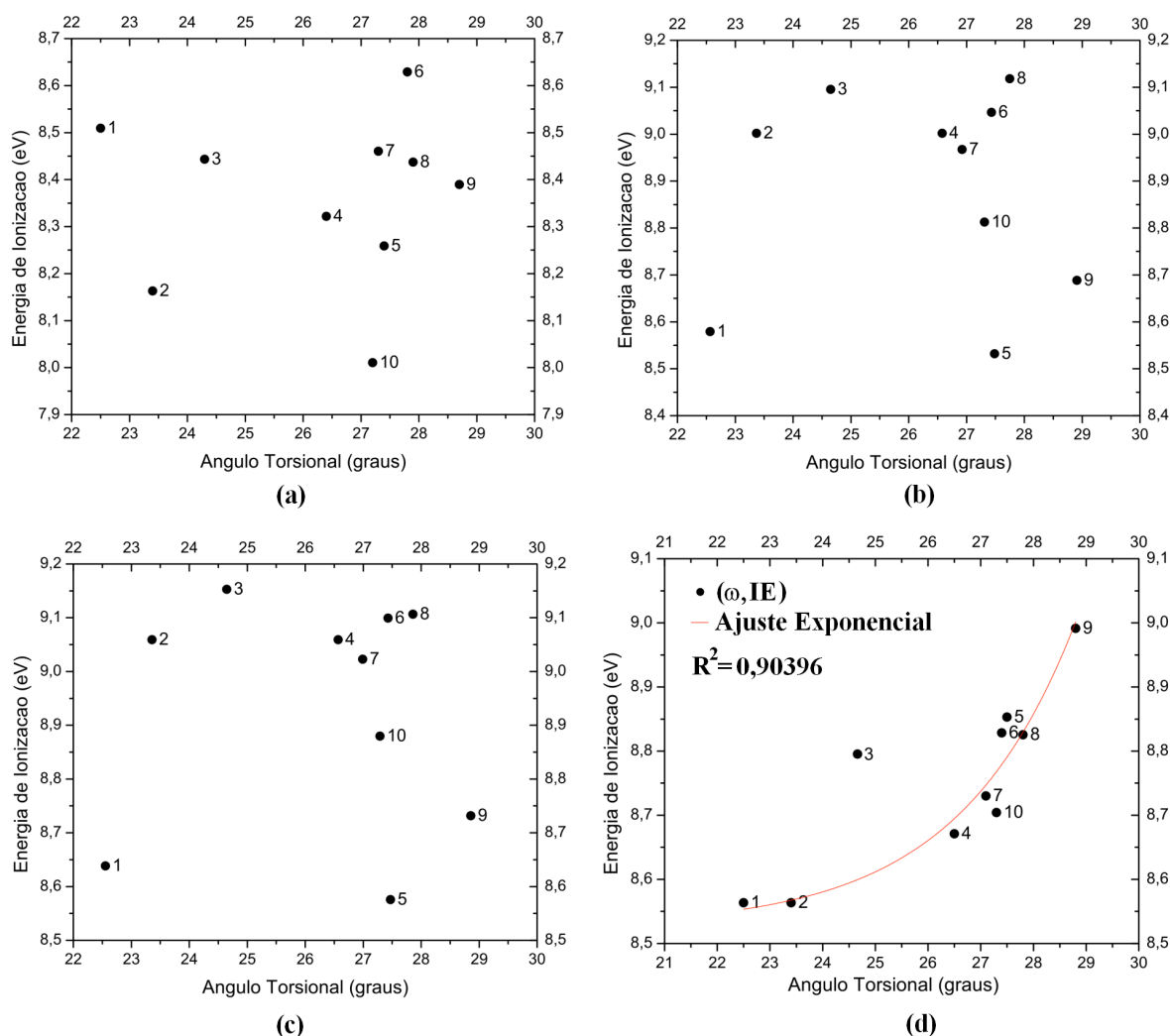


Figura 4.4: Comportamento da energia de ionização vertical (IE, em eV) em função do valor do menor ângulo torsional (ω) para os fenestranos do grupo 1 nos níveis de cálculo (a) B3LYP/6-311+G(d,p), (b) MP2/6-311+G(d,p), (c) MP2/6-311+G(2d,p) e (d) CCSD/6-311+G(2d,p).

estrutural, os ω 's dos compostos do grupo 1 são bastante similares entre os diferentes métodos (não diferem mais do que $0,4^\circ$). Isso é uma evidência que embora os métodos menos flexíveis reproduzem ω satisfatoriamente, a qualidade do método é essencial para descrição da propriedade adequadamente. Se a similaridade dos parâmetros estruturais se mantêm, é provável que cálculos de energia (*single point*) no nível CCSD, a partir de geometrias obtidas com o método B3LYP sejam suficientes para se reproduzir o mesmo padrão da Figura 4.4.(d).

Assim, baseando-se nos resultados da Figura 4.4.(d), podemos estabelecer algumas

relações entre ω e IE para os compostos deste grupo, a saber,

- ◇ **Relação 1.** A presença de anel de cinco membros saturado em lugar de um anel de quatro membros aumenta a IE.
- ◇ **Relação 2.** À medida que se aumenta o número de anéis insaturados de cinco membros, aumenta-se a IE.

A primeira relação é observada entre os compostos $2 \rightarrow 3$, $2 \rightarrow 4$, $4 \rightarrow 6$ e $4 \rightarrow 7$. Enquanto que a segunda relação é observada entre os compostos $2 \rightarrow 5$, $3 \rightarrow 5$, $4 \rightarrow 5$, $7 \rightarrow 8$, $8 \rightarrow 9$. Estas relações são um típico exemplo da forte correlação entre ω e a mudança estrutural (seção 4.1.1). Uma vez que ω muda, consequentemente a IE também muda.

A presença do anel aromático também diminui IE, uma vez que o composto **10** possui energia de ionização 0,15 eV menor que o composto **5** no nível de cálculo CCSD/6-311+G(2d,p). A mesma tendência é observada com o método B3LYP, enquanto que o MP2 prevê o contrário. Outras tendências previstas pelo método CCSD não corroboram os resultados obtidos nos demais níveis de cálculo. Por exemplo, nos níveis de cálculo MP2, existem inconsistências para a **Relação 1** (composto **4** possui a IE um pouco maior que o composto **7**), e especialmente para a **Relação 2** (compostos **2** e **3** possuem as IEs maiores que o composto **5**). Já para o método B3LYP, a **Relação 1** é descrita adequadamente. Porém para a **Relação 2**, o método B3LYP prevê uma tendência oposta àquela do CCSD. Estes resultados são indícios de que os níveis de cálculo B3LYP/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G(2d,p) não são adequados para descrever as propriedades eletrônicas dos compostos deste grupo.

De acordo com a Tabela 7.5, temos que as energias de ionização dos compostos do grupo 2 variam entre 6,27 e 10,33 eV para todos os níveis de cálculos. Esses valores são comparáveis aos metais alcalinos terrosos⁹⁶, tais como, cálcio (6,11 eV), magnésio (7,64 eV) e berílio (9,32 eV). Por apresentarem valores mais baixos de IE tornam-se mais interessantes do que os compostos do grupo 1, já que a baixa IE do grupo doador de elétron é um fator importante para se construir um sistema A-B-D eficaz^{83, 97}.

Conforme a Figura 4.5, diferentes níveis de teoria produzem padrões de correlação entre ω e IE similares. Isto é um indicativo que diferentemente do grupo 1, neste grupo,

97. MACHADO, A. E. D. A.; SOUZA, L. A. D.; DOS SANTOS, H. F.; ALMEIDA, W. B. D. Donor-acceptor diethynylsilane oligomers: A second-order nonlinear optical material. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v.49, n.19, p.1410–1419, 2011.

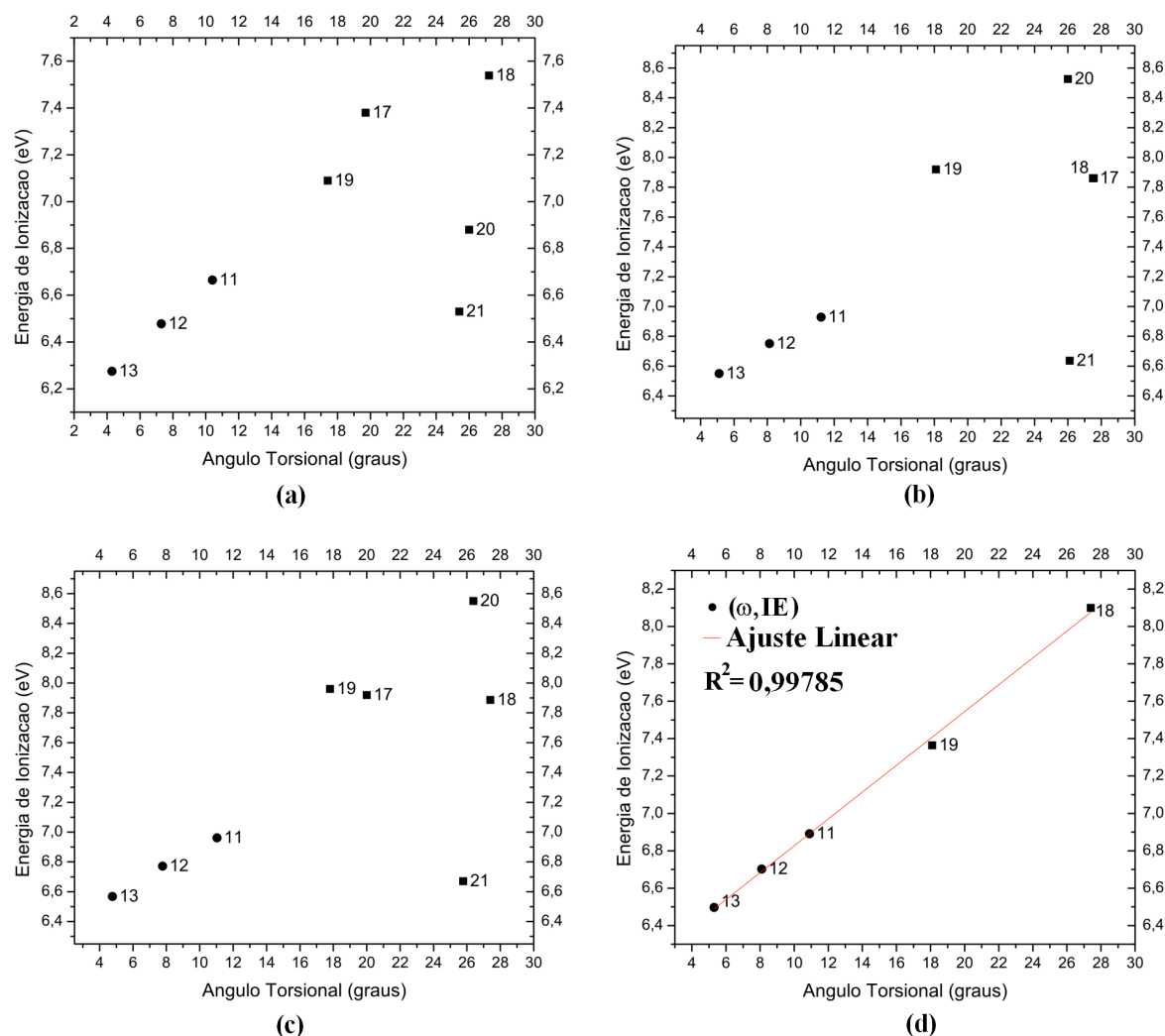


Figura 4.5: Comportamento da energia de ionização vertical (IE, em eV) em função do valor do menor ângulo torsional (ω) para os fenestranos do grupo 2 nos níveis de cálculo (a) B3LYP/6-311+G(d,p), (b) MP2/6-311+G(d,p), (c) MP2/6-311+G(2d,p) e (d) CCSD/6-311+G(2d,p).

métodos menos flexíveis já são suficientes para descrever essas propriedades adequadamente. Isto sugere que os erros nesses métodos (menos flexíveis) são sistemáticos, isto é, ocorrem tanto no cálculo da energia do estado singlete quanto no estado dubleto, gerando um perfil muito similar aos resultados CCSD.

Outro aspecto importante desses diagramas de correlação é que eles mostram que os compostos com duas ligações duplas por anel (■) possuem um padrão de correlação ($\omega \times IE$) distinto dos compostos com uma ou nenhuma ligação dupla (●). Ambas mostram a tendência de crescimento da IE na medida que ω cresce. O ajuste linear

(Figura 4.5.(d)), excluindo-se os compostos **20** e **21**, fornece um $R^2=0,99$.

Assim como no grupo 1, existe uma relação entre ω e a natureza das ligações químicas dos C^β 's: ω diminui na medida que mais ligações duplas estão presentes na molécula (compostos **11** $\rightarrow$ **12** $\rightarrow$ **13**; compostos **18** $\rightarrow$ **20** $\rightarrow$ **21**). Os compostos **20** e **21** devem ser considerados com cuidado, pois diferentemente dos demais, podem apresentar conjugação- π entre as ligações duplas, alternando assim suas propriedades eletrônicas, especialmente as IE's. Devido às suas peculiaridades estruturais, os compostos **18** e **19** se enquadram mais no padrão , mesmo possuindo ao menos um anel com duas ligações duplas. Isto se dá porque a estrutura também contém uma porção composta por ligações saturadas apenas, arranjadas de tal maneira que permitem um relaxamento de ω a ponto de mudar seu comportamento.

De acordo com a Tabela 7.6, temos que as energias de ionização para os compostos do grupo 3 variam entre 8,16 e 11,01 eV, para todos os níveis de cálculos. Esses valores são comparáveis ao metal alcalino terroso⁹⁶ berílio (9,32 eV). Por apresentarem valores mais elevados de IE tornam-se, em princípio, menos interessantes em aplicações A-B-D do que os compostos dos grupos anteriores. Esta observação deve-se principalmente, à presença do átomo de oxigênio que, por ser mais eletronegativo, estabiliza os orbitais ligantes, aumentando os valores da IE. De fato, o aumento do número de átomos de oxigênio de um (IE $\approx$ 8,7 - 9,0 eV - CCSD) para quatro átomos (IE $\approx$ 9,7 - CCSD) aumenta o valor da IE.

Se compararmos a IE do composto **1** (Tabela 7.4, 8,56 eV - CCSD) com a do composto **22** (Tabela 7.6, 9,02 eV - CCSD) observa-se um aumento de 0,46 eV nas IEs entre 0,36 e 0,99 eV. Entre os compostos **2** e **23** a mesma tendência é observada. Estas observações corroboram com a explicação baseada na eletronegatividade do heteroátomo.

Por fim, é importante salientar que a diferença de energia entre o estado singlete e tripleto ($E(S-T)$) para todos os compostos (grupos 1, 2 e 3) é negativa (Tabelas 7.4, 7.5 e 7.6) para todos os níveis de cálculo, o que indica que nesses compostos o estado fundamental tem multiplicidade singlete e não são propensos a alterar esta multiplicidade para tripleto. Cálculos da estabilidade da função de onda B3LYP/6-311+G(d,p) confirmam que todos os fenestranos possuem estabilidade do estado singlete. Os grupos carbonila podem ser muito úteis para estabilizar os fenestranos uma vez que as $E(S-T)$'s são maiores dentre os compostos aqui estudados, entretanto, causam um aumento nos valores das energias de ionização.

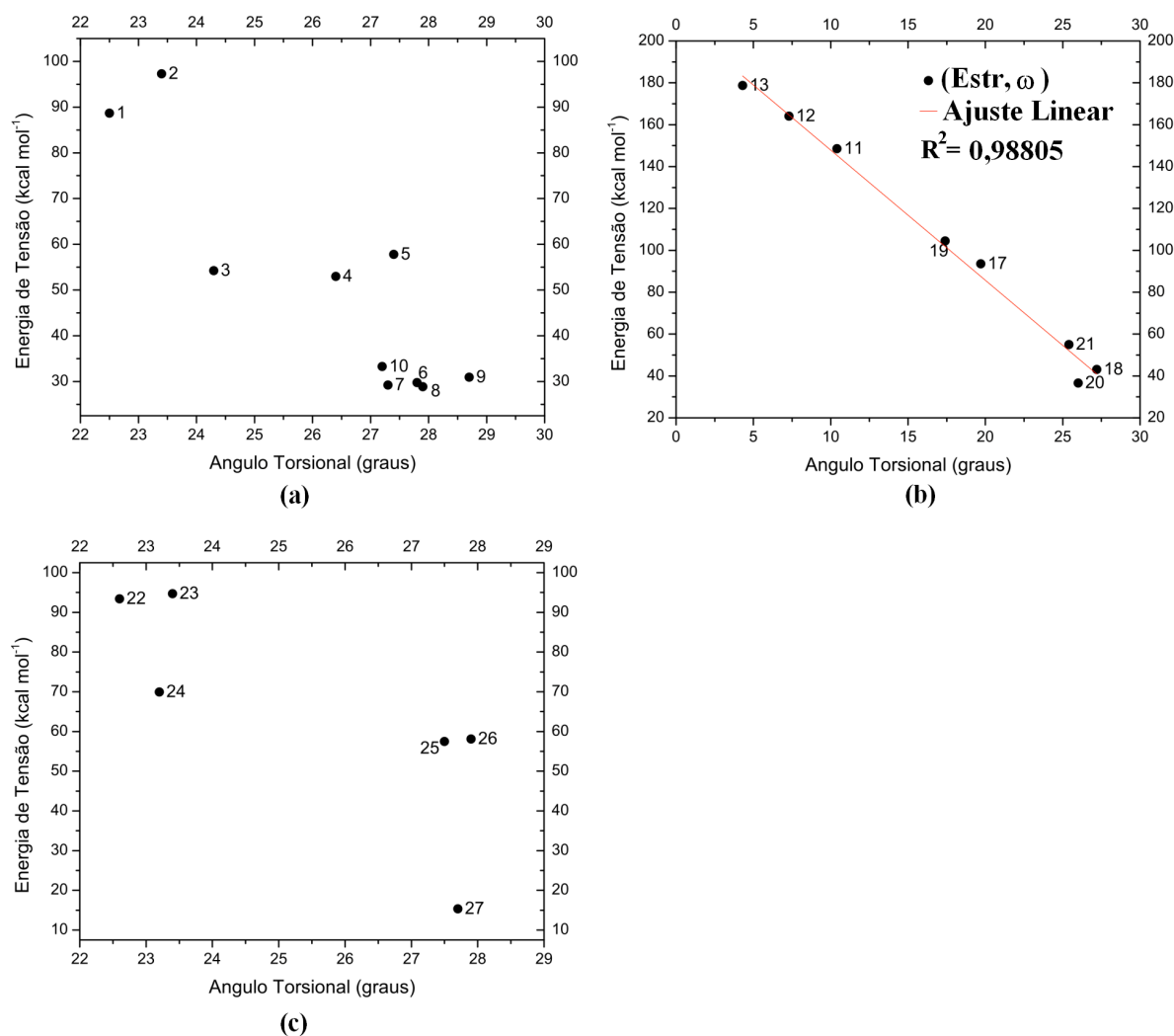


Figura 4.6: Comportamento da energia de tensão de anel (E_{str} , em kcal mol^{-1}) em função do valor do menor ângulo torsional (ω) para os fenestranos dos grupos (a) 1, (b) 2 e (c) 3 calculados com o método B3LYP/6-311+G(d,p).

4.1.3 Reações Homodésmicas, Energias de Tensão de Anel e Entalpias de Formação

De acordo com Figura 4.6, existe uma acentuada correlação entre a energia de tensão de anel (E_{str}) e ω para os três grupos de fenestranos, em especial para o grupo 2 (Figura 4.6.(b)). No caso deste grupo, obtivemos um R^2 no valor de 0,99.

Em termos de constituintes geométricos, observa-se que a E_{str} para o grupo 1 diminui na medida que o número de anéis de quatro membros diminui. Isto é de fato esperado uma vez que o anel de quatro membros é mais tensionado, e explica porque os compostos

1 e **2** possuem as maiores E_{Str} deste grupo, seguidas pelos compostos **3**, **4** e **5**, e assim por diante. A presença do anel de seis membros do composto **10** diminui as tensões uma vez que o composto **5** tem energia de tensão do anel $24,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ maior.

Embora seja mais correlacionado, o grupo 2 possui as maiores E_{Str} . Isso é esperado uma vez que os fenestranos possuem as menores IEs (e consequentemente ω s) dentre os três grupos. Neste grupo, como todos os compostos possuem anéis de cinco membros, a presença de ligações duplas é um dos fatores que influenciam no valor da E_{Str} . Dependendo de como esses estão combinados, ω varia e isso se reflete no valor da E_{Str} . Os compostos do grupo 2 também possuem as maiores E_{Str} por átomo de carbono (E_{Str}/C). Isso é outro entrave à estabilidade dos compostos do grupo 2. No entanto, a presença de anéis aromáticos ligados aos anéis dos fenestranos facilitam a estabilização desses compostos.

As mesmas tendências observadas para o grupo 1 também são observadas para o grupo 3. Além disso, suas E_{Str} 's são da mesma ordem de grandeza das E_{Str} 's do grupo 1. Isso mostra que a presença de carbonilas não afeta as E_{Str} 's dos sistemas moleculares, o que já é esperado pois os átomos de oxigênio se ligam aos carbonos C^β . Por fim, é importante salientar que os compostos **6**, **7**, **8**, **9**, **10** e **27** possuem E_{Str} comparáveis ao do ciclobutano⁹⁴ (27 kcal mol^{-1}), mostrando que embora os fenestranos sejam moléculas policíclicas, suas E_{Str} 's são comparáveis a um sistema sintetizado que possui apenas um anel.

De acordo com as Tabelas 7.7, 7.8 e 7.9 com exceção dos compostos **9**, **18**, **20** e **21** todos os fenestranos possuem a entalpia de formação ($\Delta_f H$) positiva. Isso é um resultado interessante, uma vez que os compostos **20** e **21** apresentam umas das menores IEs dentre todos os fenestranos analisados. Os compostos **5**, **6**, **7**, **8**, **19** também são promissores uma vez que possuem $\Delta_f H$'s inferiores a 50 kcal mol^{-1} .

Os cálculos dessas propriedades²⁶ para o all-trans-[5.5.5.5]-fenestrano (composto **11**) pelo método MP2/6-311+G(2d,p)//MP2/6-31G(d) apontam que as E_{Str} , E_{Str}/C e $\Delta_f H$ são iguais a 152, 12 e $104 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente, estão bastante próximos dos valores calculados pelo método B3LYP/6-311+G(d,p) para as energias de tensão ($E_{\text{Str}} = 149 \text{ kcal mol}^{-1}$, $E_{\text{Str}}/\text{C} = 11 \text{ kcal mol}^{-1}$). Entretanto, diferem para a $\Delta_f H$ ($201 \text{ kcal mol}^{-1}$), mostrando que esses compostos podem ter sua formação ainda mais favorecida.

4.1.4 Análise Vibracional dos Fenestranos

De acordo com as Tabelas 7.10, 7.11 e 7.12 todos os fenestranos possuem a frequência vibracional analítica de mais baixa energia (ν_1) real, independentemente do nível de

cálculo escolhido.

Com relação ao procedimento PICVib, observa-se que as frequências vibracionais de mais baixa energia preditas por este procedimento ($\nu_1^\dagger$) estão em bastante acordo com seus respectivos valores analíticos (ν_1^s) tanto no método MP2/6-311+G(d,p) como no MP2/6-311+G(2d,p). Comparando-se os resultados analítico e PICVib para o método MP2/6-311+G(d,p), observa-se que o percentual da diferença relativa em módulo[†] entre os resultados analítico e PICVib ($|\%(\Delta_{\text{relativa}})|$) varia entre 0,00 (composto **11**) e 14,89% (composto **13**), enquanto que a diferença absoluta entre os valores analítico e PICVib em módulo ($\Delta_{\text{absoluta}} = |\nu_1^s - \nu_1^\dagger|$) varia entre 0,00 e 14,00 cm^{-1} . Como, em média[‡], o erro absoluto entre a diferença dos valores de frequência analítico e PICVib é igual a 3,7 cm^{-1} , e a mediana dos erros absolutos entre a diferença do valor analítico e PICVib é igual a 0,8 cm^{-1} , concluímos que o PICVib se mostrou bastante acurado na determinação de ν_1 para o método MP2/6-311+G(d,p).

Com relação ao método MP2/6-311+G(2d,p), os resultados seguem a mesma tendência observada para o MP2/6-311+G(d,p). Em média, o erro entre o valor frequência analítico e o PICVib é igual a 4,1 cm^{-1} e sua mediana é igual a 1,9 cm^{-1} . Comparando-se os resultados analítico e PICVib para o método MP2/6-311+G(2d,p), observa-se que o $|\%(\Delta_{\text{relativa}})|$ varia entre 0,00 (composto **1**) e 19,59% (composto **12**), enquanto que Δ_{absoluta} varia entre 0,00 a 14,00 cm^{-1} . Assim, concluímos que o PICVib também se mostrou bastante acurado na determinação de ν_1 para o método MP2/6-311+G(2d,p).

Assim, esses resultados mostram como o PICVib possui notável performance na estimativa de frequências vibracionais para modos normais selecionados a um baixo custo. Vale ressaltar que os valores das frequências envolvidas nestas análises estão entre 37 e 137 cm^{-1} , mostrando que essa metodologia é robusta o suficiente para a previsão de modos vibracionais de baixas frequências.

Como esperado, a variante do método PICVib (PICVib-v) prediz a frequências ν_1^s com menos exatidão do que o PICVib. Em alguns casos, o PICVib-v prediz erroneamente a concavidade da parábola dos compostos dos grupos 1 (compostos **6** e **7**) e 2 (composto **13**) além de todos os compostos do grupo 3. Como o PICVib-v é bastante dependente da similaridade entre as geometrias dos níveis *low* e *high*, é bastante provável que em todos esses casos, a região na hipersuperfície de energia potencial no nível *low* sejam de máximo. Por exemplo, o RMSD entre as estruturas (incluindo todos os parâmetros

[†] $|\%(\Delta_{\text{relativa}})|$ é a diferença relativa percentual em módulo, entre os valores analítico e PICVib, isto é, $(|\nu_1^s - \nu_1^\dagger| / \nu_1^s) \times 100$

[‡]Média dos erros absolutos $(\sum_{i=0}^N |\nu_{1,i}^s - \nu_{1,i}^\dagger|) / N$ em que N é o número de moléculas

estruturais de distância de ligação) do composto **9** nos métodos B3LYP/6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G(d,p) é igual a 0,020 Å. Isso gera um $|\%(\Delta_{\text{relativa}})|$ igual a 4,91%. Enquanto que o RMSD entre as estruturas do composto **6** nos mesmos níveis de cálculo é de 0,267 Å, levando a um $|\%(\Delta_{\text{relativa}})|$ com cerca de 193%. Com isso, a comparação dos parâmetros geométricos entre as estruturas nos níveis *low* e *high* é um fator imprescindível para utilizar o PICVib-v.

O conhecimento a priori da qualidade do resultado PICVib/PICVib-v é fator importante para se garantir confiabilidade do mesmo. Assim, ao se investigar as origens dos erros na aproximação PICVib, observa-se que ao relacionarmos o gradiente obtido pelo ajuste das curvas polinomiais, b_1^α , com $\Delta_{\text{absoluta}} = |\mathbf{v}_1^{\text{s}} - \mathbf{v}_1^{\text{t}}|$ (Figura 4.7.(a)) e com $|\%(\Delta_{\text{relativa}})| = (|\mathbf{v}_1^{\text{s}} - \mathbf{v}_1^{\text{t}}| / \mathbf{v}_1^{\text{s}}) \times 100$ (Figura 4.7.(b)) para todos os fenestranos, não se observa quaisquer padrões de correlação. Desse modo, não é possível justificar a discrepância entre a diferença dos resultados analítico e PICVib com os gradientes para a predição de $\mathbf{v}_1^{\text{s}}$. Certamente, o erro está relacionado com os desvios quadráticos médios entre as coordenadas cartesianas dos modos normais no nível de cálculo B3LYP (*low*) e MP2 (*high*) porque é o principal fator que difere o PICVib do procedimento de cálculo de frequência via gradientes numéricos. No entanto, para quantificar este erro, é necessário o cálculo de todas as frequências vibracionais no nível *high*, o que é justamente aquilo que se deseja evitar.

Ainda com relação a esses gráficos, percebe-se que os compostos do grupo 1 (vermelho) possuem os Δ_{absoluta} e $|\%(\Delta_{\text{relativa}})|$ com as menores variâncias dentre os três grupos, por isso os seus valores estão menos distantes em relação à origem do gráfico.

4.2 Alcaplanos

4.2.1 Análise Estrutural

Assim como nos fenestranos, os alcaplanos possuem uma subunidade central do tipo $C^0(C^\alpha)_4$, porém essa subunidade é envolvida por duas estruturas de cicloalcanos idênticas. De maneira geral, as considerações estruturais desses materiais moleculares feitas nas seções 3.6.1.1 e 4.1.1 estão de acordo com boa parte dos comportamentos observados aqui para esses materiais moleculares.

Na Figura 4.8, temos o primeiro grupo (grupo 4) de doze moléculas, cujos cicloalcanos possuem anéis com seis (compostos **28**, **29**, **30**, **28'**, **29'** e **30'**) ou oito (compostos **31**, **32**, **33**, **31'**, **32'** e **33'**) membros. Esses anéis podem ser cíclicos (compostos **28**, **28'**,

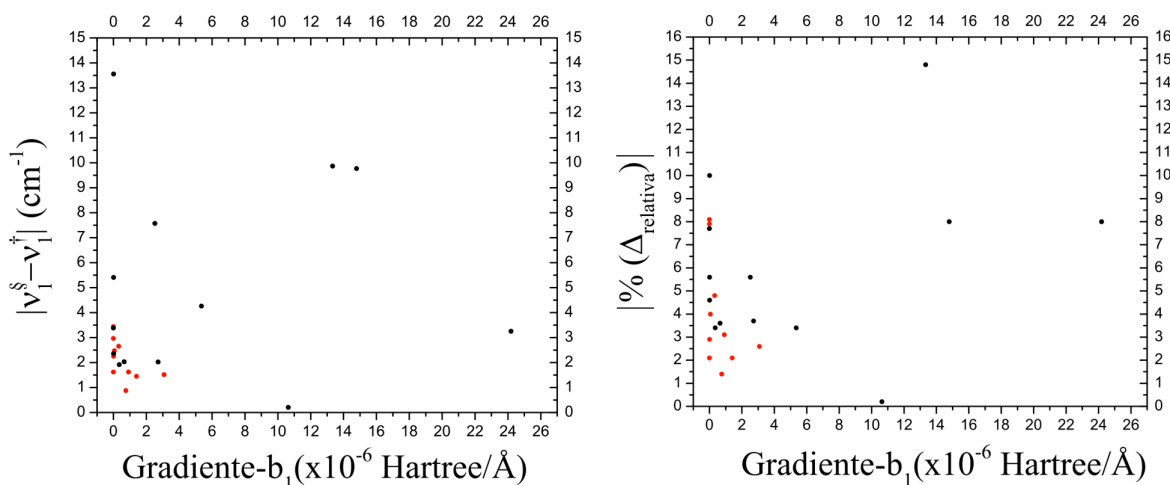


Figura 4.7: Comparativo do (a) módulo da diferença entre os valores analítico e PICVib $\Delta_{\text{absoluta}} = |\mathbf{v}_1^s - \mathbf{v}_1^\dagger|$, em cm^{-1} e da (b) diferença relativa percentual em módulo entre os valores analítico e PICVib ($|\%(\Delta_{\text{relativa}})|$); e o gradiente b_1 , obtido do ajuste polinomial. Os pontos em vermelho correspondem aos compostos do grupo 1.

31 e **31'**) ou bicislos fundidos (compostos **29**, **32**, **29'** e **32'**) ou em ponte (compostos **30**, **33**, **30'** e **33'**). É importante salientar que os compostos deste grupo pertencem aos grupos pontuais D_{2h} (**28**, **29**, **30**, **31**, **32** e **33**) e D_2 (**28'**, **29'**, **30'**, **31'**, **32'** e **33'**). Os alcapanos deste grupo são propostas de Radom e seus colaboradores²⁶.

De modo geral, os compostos com ptC e anéis de oito membros possuem $d(C^0-C^\alpha)$ maiores que nos compostos com seis membros apenas (compostos **28** → **31**, **29** → **32**, **30** → **33**). Entre os compostos que não possuem carbono completamente plano (D_2), a mesma tendência é parcialmente observada, já que o composto **31'** possui $d(C^0-C^\alpha)$ menores que o composto **29'** para os níveis MP2. Essa tendência já era esperada, uma vez que anéis maiores são menos tensionados, e por isso, permitem um relaxamento da geometria.

Comparando as $d(C^0-C^\alpha)$ dos compostos do grupo 4 entre os níveis B3LYP e MP2, observa-se que os compostos **30** e **32** possuem os valores de $d(C^0-C^\alpha)$ com menores $\text{RMSD}_{\text{mp2}}^\dagger$ (0,001 Å), enquanto que o composto **28'** possui o maior valor de RMSD_{mp2} (0,0127 Å). Comparando as diferentes bases em cálculos MP2, observa-se que as $d(C^0-C^\alpha)$ no nível MP2/6-311+G(2d,p) são, em sua maioria, pouco superiores aquelas obtidas com base 6-311+G(d,p). Note que este comportamento é oposto ao esperado, pois o aprimoramento do conjunto de funções de base diminui as distâncias de ligação. Isto deve-

[†]Desvio quadrático médio em relação as distâncias obtidas pelo método MP2/6-311+G(2d,p).

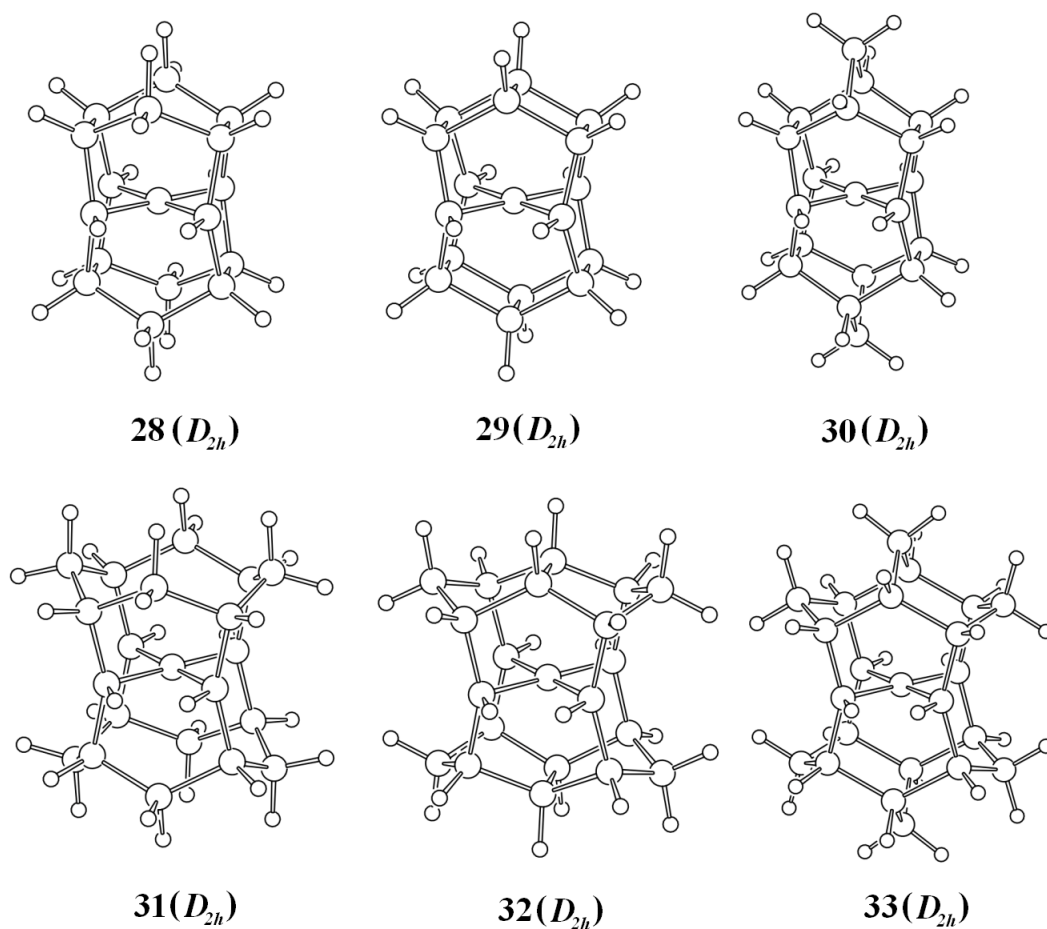


Figura 4.8: Estruturas do Grupo 4. Estes alcapanos são hidrocarbonetos com carbono central plano (D_{2h}) em que a subunidade neopentano está intercalada por dois cicloalcanos de seis e oito membros cada. Esses anéis contêm apenas ligações saturadas. As estruturas (**28'**, **29'**, **30'**, **31'**, **32'** e **33'**) não estão representadas, mas correspondem às mesmas estruturas ilustradas, exceto que apresenta simetria D_2 e o carbono central é quase plano. Esferas pequenas representam hidrogênio e esferas grandes átomos de carbono.

se ao fato que alguns orbitais ocupados, como o HOMO-2 (Figura 4.9), nessas moléculas estão localizados fora da região que compreende o ptC e seus átomos vizinhos, mais precisamente entre os C^α e C^β . Assim, as distâncias de ligação entre os átomos de C^α e C^β diminuem, e conseqüentemente as ligações em torno do ptC aumentam para compensar a repulsão eletrônica.

Na Figura 4.10, temos o segundo grupo (grupo 5) de treze moléculas, cujos cicloalcanos possuem anéis com seis (compostos **34**, **35**, **36**, **34'**, **35'** e **36'**) ou oito (compostos **37**, **38**, **39**, **40**, **38'**, **39'** e **40'**) membros. Esses anéis podem ser cíclicos (compostos **34**, **37**,

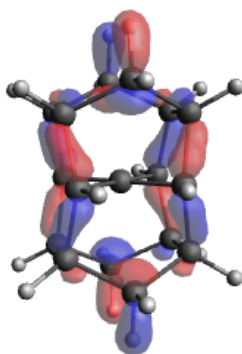


Figura 4.9: Representação do orbital molecular HOMO-2 para o composto 28, Isovalor utilizado = $0,07 e \cdot \text{\AA}^{-3}$. Esferas em branco representam os átomos hidrogênio e esferas cinzas representam os átomos de carbono.

38, **34'** e **38'**) ou biciclos fundidos (compostos **35**, **39**, **35'** e **39'**) ou em ponte (compostos **36**, **40**, **36'** e **40'**). Com exceção do composto **37**, todos os compostos deste grupo são propostas de Radom e seus colaboradores²⁶. O composto **37** é a proposta de Wang³⁷. É importante salientar que os compostos deste grupo pertencem aos grupos pontuais D_{2h} (**34**, **35**, **36**, **37**, **38**, **39** e **40**) e D_2 (**34'**, **35'**, **36'**, **38'**, **39'** e **40'**). Os compostos do grupo 5 diferem daqueles do grupo 4 pela presença da subunidade $C^0(C^\alpha)_4$ composta por um espiroalcano (espiropentano).

De modo geral, os compostos com ptC e com anéis de oito membros possuem $d(C^0-C^\alpha)$ maiores que os compostos com seis membros apenas (compostos **34** → **38**, **35** → **39**, **36** → **40**). A mesma tendência é observada entre os compostos que não possuem carbono completamente plano (D_2) (compostos **34'** → **38'**, **35'** → **39'**, **36'** → **40'**).

Comparando-se as $d(C^0-C^\alpha)$ dos compostos do grupo 5 entre os níveis B3LYP/6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G(2d,p), observa-se que os valores são idênticos para o composto **34**, enquanto que o composto **34'** possui o maior desvio de valor ($\text{RMSD}_{\text{mp2}} = 0,147 \text{ \AA}$). Comparando os diferentes níveis de cálculo MP2, observa-se que as $d(C^0-C^\alpha)$ calculadas com a base 6-311+G(2d,p) são, em sua maioria (exceção composto **37**), menores que aquelas obtidas com a base 6-311+G(d,p). Isso mostra que embora alguns desses compostos apresentem problemas de instabilidade da função de onda (como é o caso do composto **37**), o método MP2 mostrou coerência (ao contrário do grupo 4) na descrição estrutural desses compostos.

Essa coerência deve-se ao fato que os orbitais ligantes nos compostos deste grupo estão localizados na região da $C^0(C^\alpha)_4$. Com isso as $d(C^0-C^\alpha)$ tornam-se maiores na medida

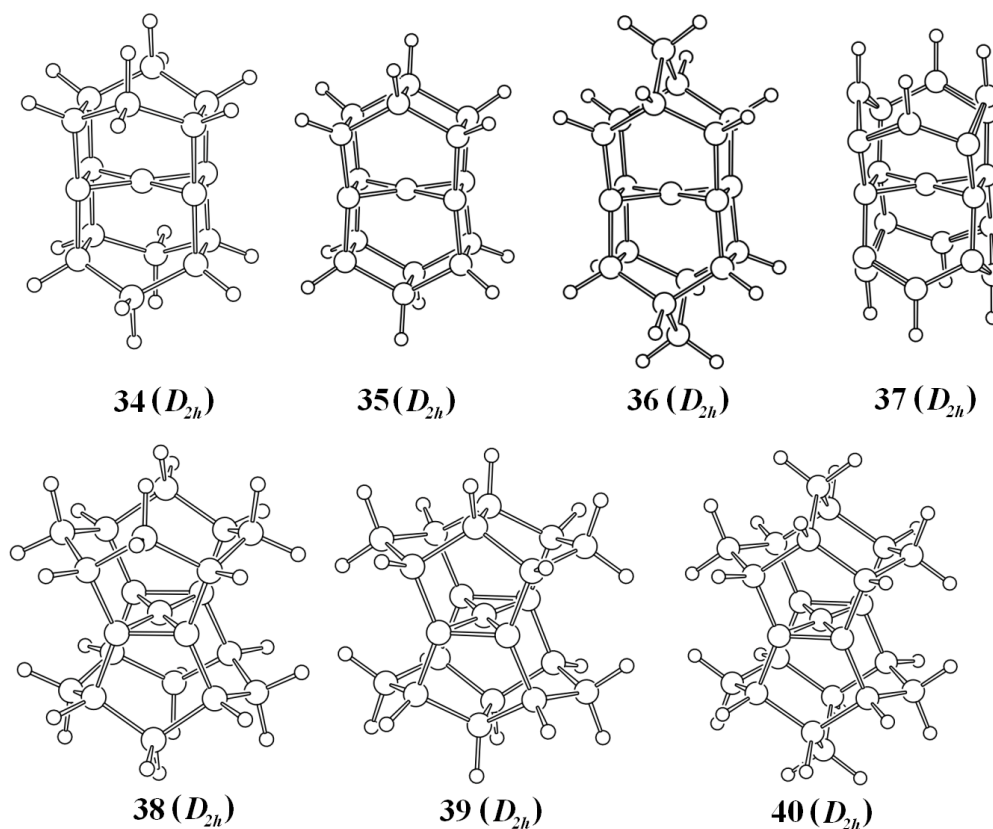


Figura 4.10: Estruturas do Grupo 5. Estes alcáplanos são hidrocarbonetos com carbono central plano (D_{2h}) em que a subunidade espiropentano está intercalada por dois cicloalcanos ou cicloalquenos de seis ou oito membros cada. Com exceção do composto **37**, todos os anéis contêm apenas ligações saturadas. As estruturas (**34'**, **35'**, **36'**, **38'**, **39'** e **40'**) não estão representadas, mas correspondem às mesmas estruturas ilustradas, exceto que apresenta simetria D_2 e o carbono central é quase plano. Esferas pequenas representam hidrogênio e esferas grandes átomos de carbono.

que a descrição da base torna-se mais sofisticada. Isto mostra que a subunidade espirocentral (espiropentano) tem um perfil eletrônico bastante distinto do perfil subunidade neopentano do grupo 4. Como os demais grupos possuem uma subunidade espiropentano, espera-se que o comportamento energético seja bastante similar ao grupo 5.

Na Figura 4.12, temos o terceiro grupo (grupo 6) com oito moléculas, cujos cicloalcanos possuem anéis com dez membros contendo diferentes números de insaturações, a saber, 0 a 4. Note que neste grupo estão ausentes de anéis biciclos fundidos e carbonos em pontes, e com isso espera-se que as $d(C^0-C^\alpha)$ sejam menores e menos tensionados que aquelas dos grupos 4 e 5. Com exceção do composto **48**, todos os compostos deste grupo são inéditos na literatura. O composto **48** é proposta de Wang³⁷. Pretendemos, assim como

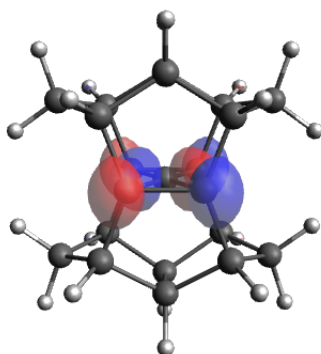


Figura 4.11: Representação do orbital molecular HOMO-2 para o composto 39. Isovalor utilizado = $0,07 e \cdot \text{\AA}^{-3}$. Esferas em branco representam os átomos hidrogênio e esferas cinzas representam os átomos de carbono.

no caso dos fenestranos, avaliar a maneira como as insaturações afetam as propriedades desses compostos. É importante salientar que os compostos deste grupo pertencem aos grupos pontuais D_2 (compostos **41** e **47**), C_1 (compostos **42** e **46**), C_2 (compostos **43**, **44** e **45**), D_{2h} (composto **48**). Assim como os compostos do grupo 5, este grupo possui a subunidade $C^0(C^\alpha)_4$ composta por um espiroalcano (espiropentano).

Comparando-se as $d(C^0-C^\alpha)$ dos compostos do grupo 6 nos níveis B3LYP e MP2, observa-se que o composto **47** possui os menores valores de RMSD_{mp2} ($0,001 \text{ \AA}$), enquanto que o composto **48** possui o maior desvio de valor ($\text{RMSD}_{\text{mp2}} = 0,019 \text{ \AA}$). Comparando-se os diferentes níveis de cálculo MP2, observa-se que as $d(C^0-C^\alpha)$ calculadas com a base 6-311+G(2d,p) são, em sua maioria (exceção composto **48**), menores que aquelas obtidas com a base 6-311+G(d,p). Isso mostra que embora alguns desses compostos apresentem problemas de instabilidade da função de onda (como é o caso do composto **48**), o método MP2 apresentou a tendência esperada (ao contrário do grupo 4) para a dependência da distância de ligação com o conjunto de funções de base.

Na Figura 4.13, temos o quarto grupo (grupo 7) com seis moléculas, cujos cicloalcanos possuem anéis com oito membros (compostos **49**, **50**, **51**, **49'**, **50'** e **51'**). Esses anéis podem ser cíclicos (compostos **49** e **49'**) ou bicíclicos fundidos (compostos **50** e **50'**) ou em ponte (compostos **51** e **51'**). Os alcáplanos deste grupo são propostas de Radom e seus colaboradores^{7, 21, 26} e são as primeiras propostas de compostos com ptC neutro que apresentam estabilidade. É importante salientar também que os compostos deste grupo pertencem aos grupos pontuais D_{2h} (**49**, **50**, **51**) e D_2 (**49'**, **50'**, **51'**). O grande diferencial do grupo 7 com relação aos grupos 5 e 6, é a presença de duas unidades laterais (uma de cada lado) de $-\text{CH}_2-$ em ponte.

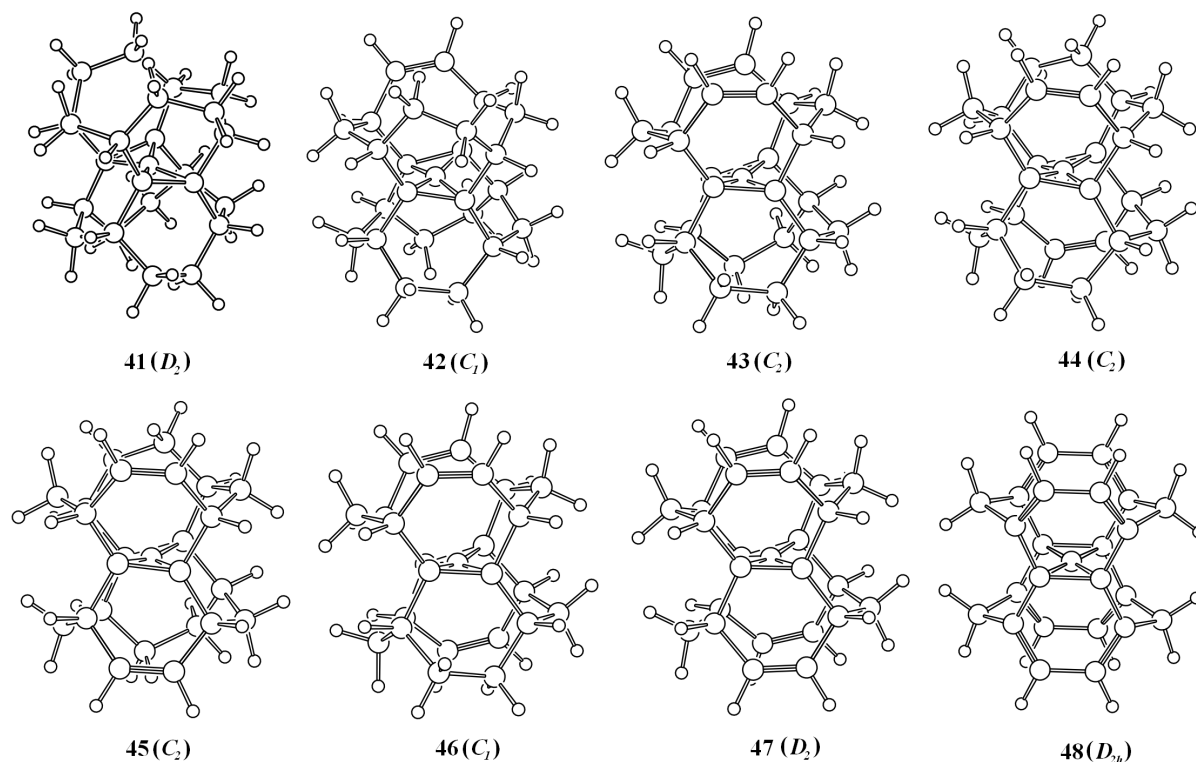


Figura 4.12: Estruturas do Grupo 6. Estes alcaplanos são hidrocarbonetos com carbono central plano (D_{2h}) em que a subunidade espiropentano está intercalada por dois cicloalcanos ou cicloalcenos de dez membros cada. Com exceção do composto **41**, todos os compostos possuem ao menos um anel com uma ligação insaturada. Esferas pequenas representam hidrogênio e esferas grandes átomos de carbono.

Comparando-se as $d(C^0-C^\alpha)$ dos compostos do grupo 7 entre os níveis B3LYP e MP2, observa-se que o composto **49** possui os menores $RMSD_{mp2}$ (0,003 Å), enquanto que o composto **50'** possui o maior valor de $RMSD_{mp2}$ (0,010 Å). Comparando-se compostos com diferentes níveis de cálculo MP2, observa-se que as $d(C^0-C^\alpha)$ calculados com a base 6-311+G(2d,p) são menores (**50** e **50'**) ou iguais (**49**, **49'**, **51** e **51'**) àquelas obtidas com a base MP2/6-311+G(d,p). Isso mostra que o método MP2 também apresenta a dependência esperada com a função de base. Nenhum composto deste grupo apresentou problemas de instabilidade da função de onda.

Compostos com ptC (D_{2h}) possuem $d(C^0-C^\alpha)$ menores do que os carbonos que não são completamente planos (D_2). Os valores dos diedros para os compostos com simetria D_2 são muito pequenos ($< 2,6^\circ$), alguns deles são idênticos de acordo com o nível de teoria de MP2.

Na Figura 4.14, temos o quinto grupo (grupo 8) de alcaplanos constituído por oito

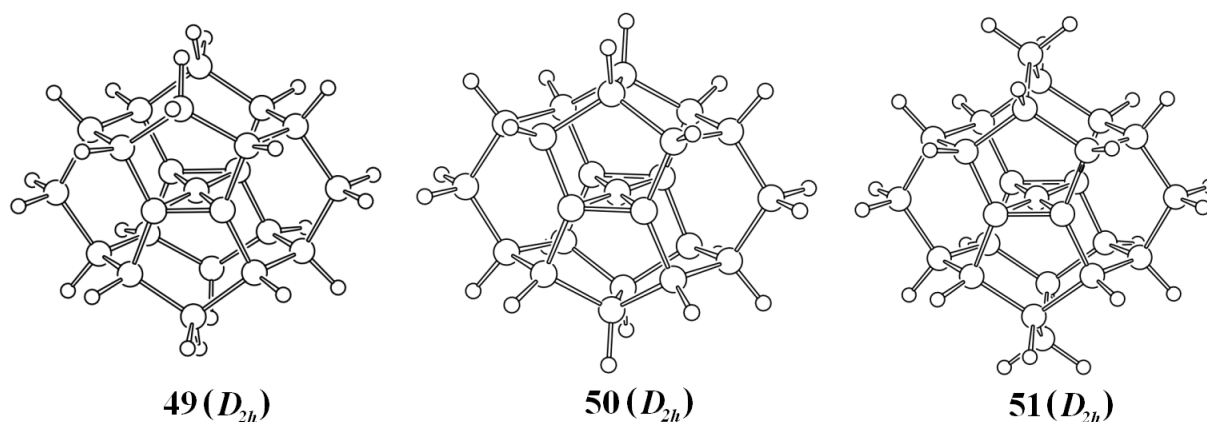


Figura 4.13: Estruturas do Grupo 7. Estes alcáplanos são hidrocarbonetos com carbono central plano (D_{2h}) em que a subunidade espiropentano está intercalada por dois cicloalcanos de dez membros cada, além de duas pontes de CH_2 . Esses anéis contêm apenas ligações saturadas. As estruturas **49'**, **50'** e **51'** não estão representadas, mas correspondem às mesmas estruturas ilustradas, exceto que apresenta simetria D_2 e o carbono central é quase plano. Esferas pequenas representam hidrogênio e esferas grandes átomos de carbono.

moléculas, cujos cicloalcanos possuem anéis com dez membros contendo diferentes números de insaturações, a saber, 0 a 4. É importante salientar que os compostos deste grupo pertencem aos grupos pontuais D_2 (compostos **52** e **58'**), C_1 (compostos **53** e **57**), C_2 (compostos **54**, **55** e **56**) e D_{2h} (composto **58**). Os compostos deste grupo são inéditos na literatura. Da mesma forma que os compostos do grupo 6, propomos esses compostos com objetivo de avaliar a maneira como as insaturações afetam as propriedades desses compostos, porém com a presença de cadeias laterais $-\text{CH}_2-$. E além das cadeias laterais, o grupo 8, assim como o grupo 7, possui a subunidade $\text{C}^0(\text{C}^\alpha)_4$ composta por um espiroalcano (espiropentano).

Comparando-se as $d(\text{C}^0-\text{C}^\alpha)$ dos compostos do grupo 8 entre os níveis B3LYP/6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G(2d,p), observa-se que os compostos **53**, **55**, **56** e **57** possuem os menores RMSD_{mp2} (0,001 Å), enquanto que o composto **52** possui o maior valor ($\text{RMSD}_{\text{mp2}} = 0,004$ Å). Essa pequena diferença entre máximo e mínimo mostra como o funcional B3LYP e o método MP2/6-311+G(2d,p) fornecem estruturas muito similares. Comparando-se diferentes níveis de cálculo MP2, observa-se que as $d(\text{C}^0-\text{C}^\alpha)$ calculados com a base 6-311+G(2d,p) são menores (**50** e **50'**) ou iguais (**49**, **49'**, **51** e **51'**) àquelas obtidas com a base 6-311+G(d,p). De modo geral, podemos concluir que para os alcáplanos com a subunidade $\text{C}^0(\text{C}^\alpha)_4$ com estrutura espiropentano (grupos 5, 6, 7 e

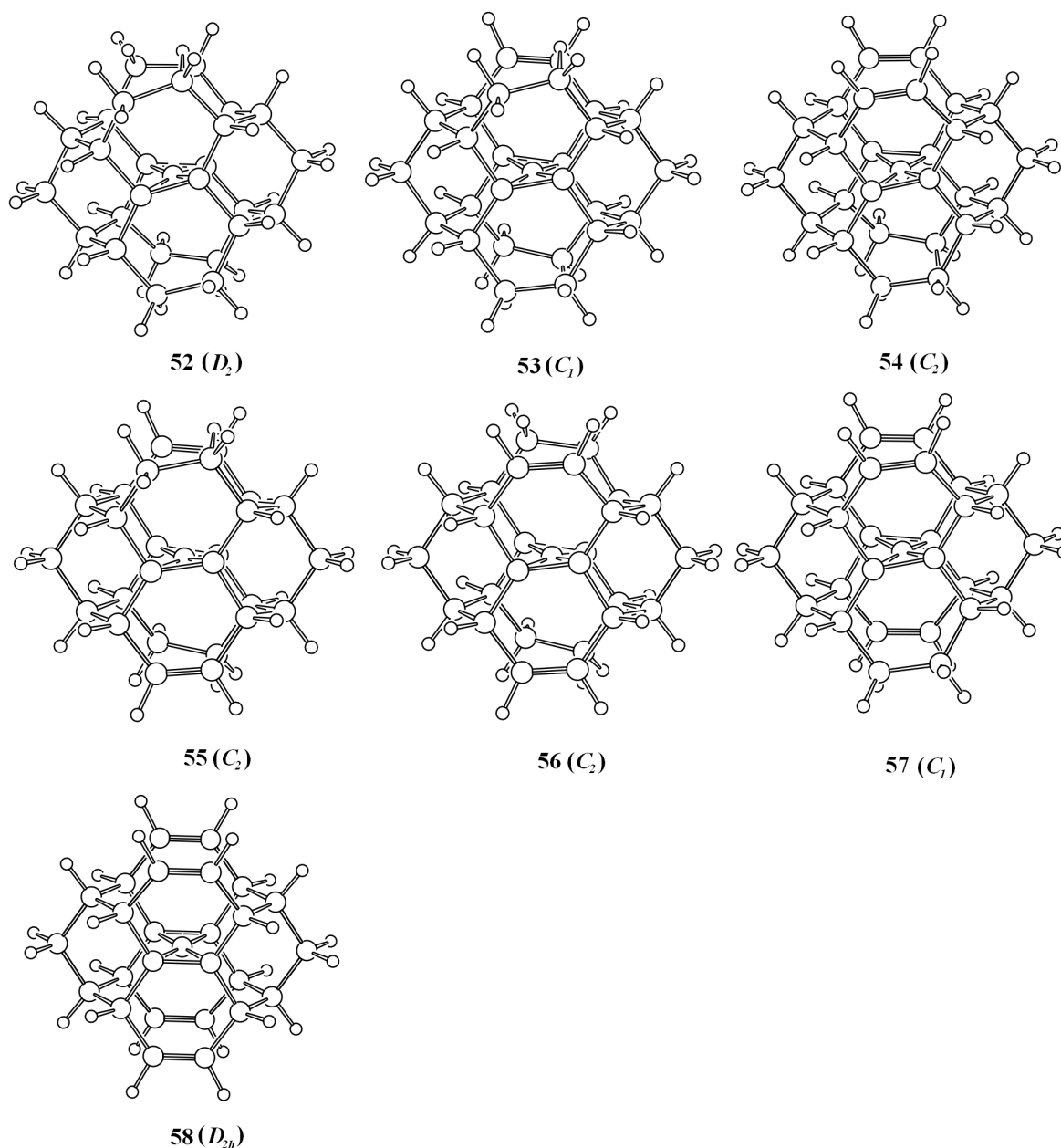


Figura 4.14: Estruturas do Grupo 8. Estes alcáplanos são hidrocarbonetos com carbono central plano (D_{2h}) em que a subunidade espiropentano está intercalada por dois cicloalcanos de dez membros cada, além de duas pontes de CH_2 . Com exceção do composto **52**, todos os compostos possuem ao menos um anel com uma ligação insaturada. A estrutura **58'** não está representada, mas corresponde à mesma estrutura ilustrada, exceto que apresenta simetria D_2 e o carbono central é quase plano. Esferas pequenas representam hidrogênio e esferas grandes átomos de carbono.

8) a dependência das distâncias $d(C^0-C^\alpha)$ com o conjunto de funções de base segue a tendência esperada. Apenas no caso do grupo 4 esta tendência não é observada devido ao fato que alguns orbitais ocupados localizarem-se fora da subunidade $d(C^0-C^\alpha)$, mais especificamente entre as ligações $C^\alpha-C^\beta$, forçando a diminuição dessas ligações e consequente aumento das ligações C^0-C^α para compensar energeticamente. Vale salientar que os valores de distâncias $d(C^0-C^\alpha)$ para os alcáplanos estão em acordo com o tamanho típico de ligações C–C ($\sim 1,54$ Å).

4.2.2 Energias de Ionização e Energias Singleto-Tripleto

De acordo com a Tabela 7.18, temos que as IEs dos compostos do grupo 4 variam entre 3,77 e 10,90 eV, incluindo todos os níveis de cálculos. Esses valores são comparáveis aos metais alcalinos e alcalinos terrosos⁹⁶, tais como, lítio (5,39 eV), sódio (5,14 eV), potássio (4,34 eV), rubídio (4,18 eV), cálcio (6,11 eV), magnésio (7,64 eV) e berílio (9,32 eV). Por apresentarem valores menores de IEs, estes compostos tornam-se, em princípio, grupos doadores mais interessantes para sistemas A-B-D do que os fenestranos. Isso é corroborado pelo fato de que estes compostos apresentam, em sua maioria (exceções compostos **28** e **30** no nível B3LYP), as energias singleto-tripletto ($E(S-T)$) negativas cujos valores não ultrapassam $83,8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Entretanto, a análise da estabilidade da função de onda^{85, 86} (Ψ_{stb}), os compostos **28**, **29**, **30** e **32** apresentam instabilidade real nas suas estruturas de equilíbrio nos níveis MP2. No caso do funcional B3LYP, todas as geometrias de equilíbrio apresentam funções de onda estáveis.

Continuando a análise, de acordo com as Tabelas 7.19, 7.20, 7.21 e 7.22, temos que as IEs para os compostos dos grupos 5, 6, 7 e 8 variam entre 4,24-9,24 eV; 5,57-6,95 eV; 4,42-4,98 eV e 4,22-6,30 eV, respectivamente, incluindo-se todos os níveis de cálculos. Assim, como no caso do grupo 4, esses compostos são comparáveis a diversos metais alcalinos e alcalinos terrosos, o que reforça ainda mais a sua utilização como doador de elétrons em materiais moleculares. Embora a análise energética $E(S-T)$ aponte para o estado singleto como sendo o mais estável (independente do nível de cálculo) para estes compostos, a análise de Ψ_{stb} detectou que boa parte desses compostos (Tabela 7.41) possuem instabilidade real para as estruturas de equilíbrio nos níveis MP2, enquanto que apenas o composto **37** possui problemas de instabilidade em todos os níveis de cálculo. Este resultado para o composto **37** com funcional B3LYP vai de encontro com o resultado publicado por Wang³⁷, no qual assevera-se que o composto **37** possui função de onda estável pelo método B3LYP/6-311+G(d,p). Dentre os compostos que possuem função

de onda estável, percebe-se que boa parte dos compostos pertencem ao grupo pontual D_2 . Isso é indício de que a presença de um ptC (D_{2h}) na subunidade central provoca instabilidades na função de onda.

Comparando-se os padrões de correlação entre IE e ω dos grupos 4, 5 e 7 para os métodos B3LYP/6-311+G(d,p) (Figura 4.15.(a)), MP2/6-311+G(d,p) (Figura 4.15.(c)) e MP2/6-311+G(2d,p) (Figura 4.15.(e)), observa-se similaridade entre eles. Ou seja, em todos os níveis de cálculo, a IE e o ω apresentam considerável correlação linear. De fato, os ajustes lineares para os níveis B3LYP/6-311+G(d,p) (Figura 4.15.(a)), MP2/6-311+G(d,p) (Figura 4.15.(c)) e MP2/6-311+G(2d,p) (Figura 4.15.(e)) geram R^2 iguais a 0,74, 0,79 e 0,77, respectivamente.

Em relação aos compostos dos grupos 6 e 8, observa-se padrões de correlação distintos. Em primeiro lugar, comparando os compostos do grupo 6 nos métodos B3LYP (Figura 4.15.(b)) e MP2 (Figura 4.15.(c)) na mesma base, observa-se que no método B3LYP ocorre aumento da IE na medida que o ω aumenta de tamanho, ao contrário do padrão MP2 que diminui. Em relação ao grupo 8, ambos os métodos indicam que os compostos desse grupo possuem IE invariante com relação a ω , porém menores que 6 eV. Isso mostra que a restrição mecânica imposta pela cadeias laterais de $-\text{CH}_2-$ suprime a correlação entre IE e ω . Isto pode ser útil em situações que se deseja “relaxar” as tensões do ptC (seja por quebra da planaridade ou pela mudança estrutural) mas manter a IE baixa. Quando estas cadeias laterais estão ausentes (grupo 6), as correlações aparecem novamente. Ainda de acordo com esses gráficos, existe uma região em que ocorre a transição entre as duas fases, e fica em torno de ω igual 5,5°.

Por fim, comparando-se padrões de correlação entre o método MP2 na base 6-311+G(d,p) (Figura 4.15.(d)) e na base 6-311+G(2d,p) (Figura 4.15.(f)), observa-se uma distinção significativa entre os padrões e nos valores. Acreditamos que esta diferença se deve ao fato que os cálculos de otimização de geometria na base 6-311+G(2d,p) são realizados com inclusão de todos os elétrons, enquanto que os cálculos de energia foram realizados com a exclusão dos elétrons de caroço. Por isso, a análise por esse método está prejudicada.

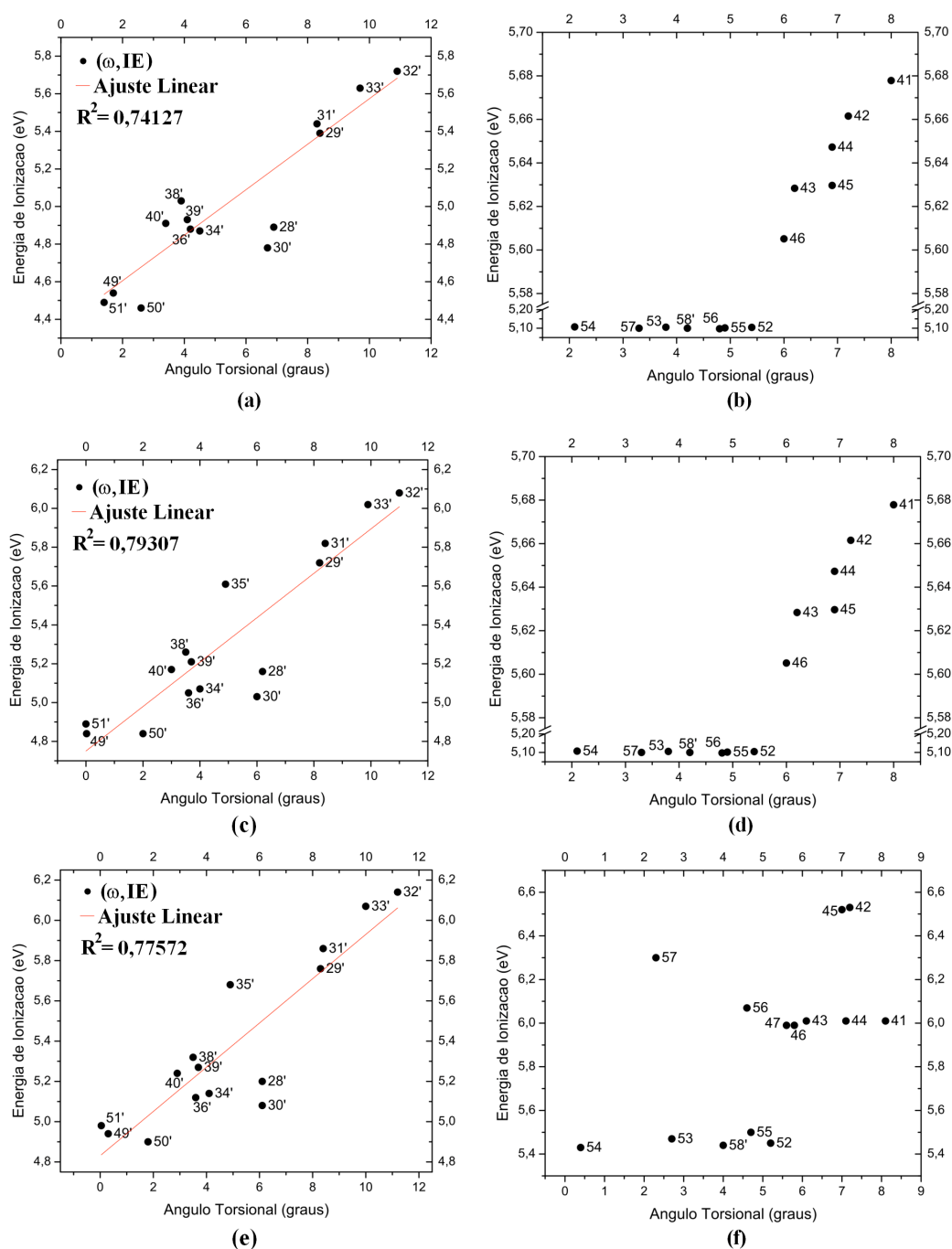


Figura 4.15: Comportamento da energia de ionização vertical (IE, em eV) em função do menor valor do ângulo torsional (ω) para os alcaplanos dos grupos 4, 5, 6, 7 e 8 nos níveis de cálculos B3LYP/6-311+G(d,p) (Figuras a e b), MP2/6-311+G(d,p) (Figuras c e d) e MP2/6-311+G(2d,p) (Figuras e e f). Os compostos cuja subunidade central é completamente plana (grupo pontual D_{2h}) estão excluídas da análise.

4.2.3 Reações Homodésmicas, Energias de Tensão de Anel e Entalpias de Formação

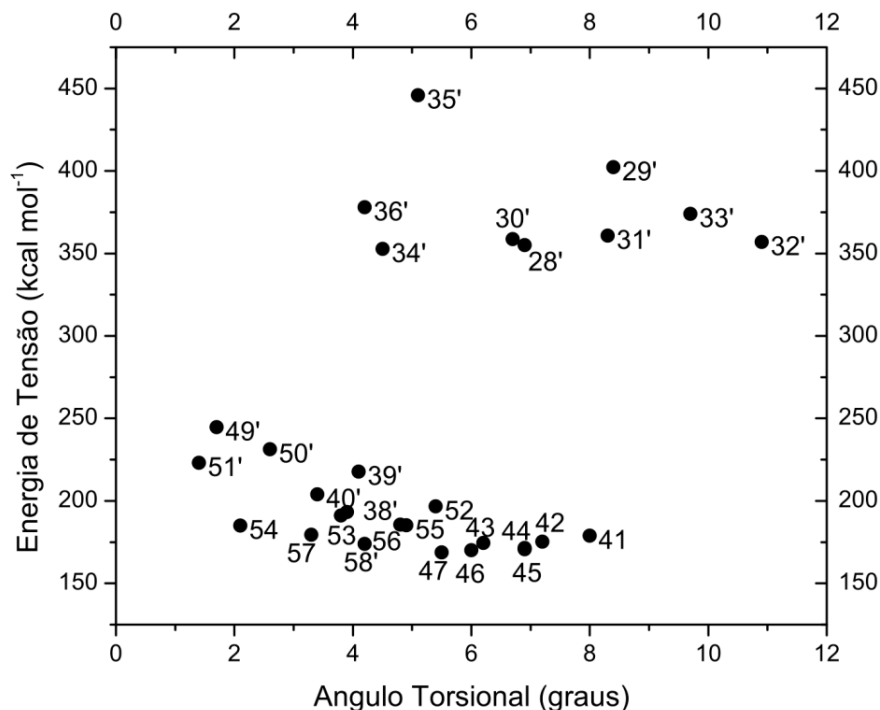


Figura 4.16: Comportamento da energia de tensão do anel (E_{Str} , em kcal mol^{-1}) em função do valor do menor ângulo torsional (ω) para os alcáplanos dos grupos 4, 5, 6, 7 e 8 calculados com o método B3LYP/6-311+G(d,p).

De acordo com o gráfico da Figura 4.16 existem dois padrões de correlação entre E_{Str} e ω . O primeiro deles envolve os compostos com anéis de seis membros dos grupos 4 e 5, além dos alcáplanos com anéis de oito membros do grupo 4. Esse resultado é esperado uma vez que estas estruturas são as mais tensionadas. O outro grupo é composto por sistemas moleculares com anéis maiores (menos tensionados), especialmente na subunidade central, com isso a E_{Str} diminui consideravelmente. As energias de tensão do anel por átomo de carbono presente (E_{Str}/C) seguem a mesma tendência da energia de tensão, e os compostos com anéis de seis membros dos grupos 4 e 5 possuem E_{Str}/C superiores a 15 kcal mol^{-1} , os demais compostos grupos normalmente possuem E_{Str}/C inferiores a 12 kcal mol^{-1} .

Quando se compara a E_{Str} dos compostos pertencentes ao grupo pontual D_{2h} com suas respectivas versões pertencentes ao grupo D_2 , observa-se que a diferença entre esses

valores são de até 29 kcal mol^{-1} em favor daquela no grupo D_{2h} . Isso mostra que em alguns casos, o processo de quebra da planaridade é bastante energético. Entretanto, na maioria dos situações, a diferença entre as E_{Str} 's são menores que 10 kcal mol^{-1} . E no caso dos compostos do grupo 7 as diferenças são praticamente nulas. A E_{Str} dos compostos **49**, **50** e **51**, mostra ser o melhor compromisso entre planaridade central e E_{Str} dentre todos os grupos. Isso é condizente com o fato do composto **49** apresentar todas as frequências reais no nível de cálculo MP2⁷.

É importante salientar que os alcaplanos dos grupos 6 e 8 possuem, em sua maioria, E_{Str} 's abaixo de $200 \text{ kcal mol}^{-1}$ e E_{Str}/C em torno de 7 kcal mol^{-1} . Se aliarmos ao fato que os anéis de 6 membros insaturados são passíveis de síntese através de reações de Diels-Alder, podemos sugerir os compostos desses grupos como potenciais candidatos a alvos sintéticos.

Por fim, de acordo com as Tabelas 7.23 a 7.27 com exceção do composto **48** todos os alcaplanos possuem a entalpia de formação ($\Delta_f H$) positiva. Em comparação com os fenestranos (seção 4.1.3), os alcaplanos são bem menos promissores energeticamente, uma vez que seus calores de formação estão normalmente acima de $100 \text{ kcal mol}^{-1}$. Porém, os compostos dos grupos 6 e 8 por apresentarem, em sua maioria, $\Delta_f H$'s abaixo de $200 \text{ kcal mol}^{-1}$, reforça ainda mais a ideia de que esses compostos são os mais propensos à síntese, em especial o composto **48** que apresenta uma $\Delta_f H$ igual $-4,8 \text{ kcal mol}^{-1}$.

4.2.4 Análise Vibracional dos Alcaplanos

De acordo com as Tabelas 7.28, 7.29, 7.30, 7.31 e 7.32, excetuando-se os compostos **37** e **48**, todos os alcaplanos pertencentes ao grupo pontual D_{2h} possuem a frequência vibracional analítica de menor energia (ν_1^s) imaginária. Entretanto, suas respectivas versões $D_2^\dagger$ apresentaram todas as constantes de força positivas. Os demais compostos pertencentes aos grupos pontuais C_1 e C_2) também possuem todas as constantes de força positivas.

Os resultados PICVib nos níveis de cálculo MP2 seguem a mesma tendência que o B3LYP/6-311+G(d,p) para os grupos pontuais C_1 e C_2 , ou seja, todas as constantes de força são positivas. Dentre os compostos que pertencem ao grupo pontual D_{2h} , observa-se mudanças significativas em relação aos resultados B3LYP/6-311+G(d,p). Por exemplo, no nível de cálculo MP2/6-311+G(d,p), os compostos **49** e **51** apresentam constantes de

[†]As versões com simetria D_2 para os compostos **37** e **48** não são encontradas, pois mesmo com quebra da planaridade da subunidade central, os compostos voltam a ficar planos durante o processo de otimização de geometria.

força positiva, enquanto que o composto **37** apresenta uma constante de força negativa. Já no nível de cálculo MP2/6-311+G(2d,p), além das mudanças observadas para a base 6-311+G(d,p), os compostos **28**, **29**, **30** e **36** apresentam constantes de força negativas.

Essa análise é muito importante e consiste em um dos pontos centrais deste trabalho, uma vez que a existência de um composto completamente plano tem sido alvo de diversos debates na literatura^{6-8, 21, 22, 37}. Wang por exemplo, argumenta que os compostos **37** e **48** quando tratados com o método B3LYP/6-311+G(d,p) apresentam todas as frequências vibracionais reais. De fato, os nossos resultados neste mesmo método confirmam que as ν_1^s s são de 96 e 168 cm^{-1} , respectivamente. Entretanto, de acordo com a análise vibracional nos níveis de cálculo MP2 mostra que composto **37** apresenta ν_1^s imaginárias com valores de 206i e 208i cm^{-1} para os níveis MP2/6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G(2d,p), respectivamente. Vale ressaltar que o PICVib fornece valores $\nu_1^\dagger$ iguais a 200i e 197i cm^{-1} , respectivamente, mostrando mais uma vez a robustez deste procedimento na predição das frequências.

Radom e colaboradores mostram que o composto **49** quando tratado com o método MP2 com diferentes conjuntos de base: 6-311+G(2d) para C^0 , 6-311+G(d) para os C^α e 6-31G(d) para os demais átomos, possui todas as frequências vibracionais positivas⁷. De fato, este resultado é corroborado pelos valores PICVib preditos para $\nu_1^\dagger$, a saber, 142 e 208 cm^{-1} de acordo com os níveis de cálculo MP2/6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G(2d,p), respectivamente, conforme a Tabela 7.31. Entretanto, o nível de cálculo B3LYP/6-311+G(d,p) prevê ν_1^s igual a 227i cm^{-1} .

Nessas situações, cálculos em níveis de teoria mais sofisticados são utilizados para decidir quais desses métodos estão corretos. Neste sentido, a teoria CC torna-se uma ferramenta valiosa, uma vez que este método é bastante acurado e tem sido cada vez mais aplicado devido ao grande avanço de hardware e software nos últimos anos.

Assim, de acordo com o nível de cálculo CCSD/6-311+G(2d,p), o composto **37** possui $\nu_1^\dagger$ real (144 cm^{-1}), enquanto que o composto **49** possui $\nu_1^\dagger$ imaginário (371i cm^{-1}). O primeiro resultado é corroborado pelo PICVib-v empregado-se o nível de teoria CCSD(T)/6-311+G(2d,p) para o cálculo de energia a partir de uma geometria de equilíbrio obtida no nível CCSD/6-311+G(2d,p) com seus modos normais gerados no nível de cálculo B3LYP/6-311+G(2d,p). Motivos técnicos[†] ainda não permitem o cálculo do composto **49** no nível CCSD(T)/6-311+G(2d,p).

[†]A subrotina do DRYRUN responsável pela determinação dos requisitos mínimos de hardware no ACE-SIII, exige o mínimo de 10000 processadores para execução deste cálculo, e isto vai além dos recursos disponíveis no momento para realização este trabalho.

Como os compostos **37** e **48** apresentam problemas de instabilidade da função de onda Hartree-Fock (Tabela 7.5), nenhum alcaplano com ptC (D_{2h}) pode ser considerado estável. Felizmente, isto não impede que os compostos pertencentes aos outros grupos pontuais, cujos ângulos torsionais (envolvendo o carbono central) são próximos de zero ($\omega < 5,5^\circ$), e as ν_1 's são reais, possuam IEs menores que 6 eV e sejam utilizados como grupo doador em sistemas do tipo aceitador-ponte-doador.

4.3 *Design* de um material molecular com propriedades em NLO

4.3.1 Escolhendo potenciais doadores para o Sistema Aceitador-Ponte-Doador

Dos 51 compostos calculados como método AM1, os cinco com maiores $\langle\alpha\rangle$, $\beta_{||}$ e $\gamma_{||}$ são reavaliados pelo método B3LYP/3-21G. Assim, de acordo com a Tabela 7.33, os compostos com maiores $\langle\alpha\rangle$, $\beta_{||}$ e $\gamma_{||}$ são os **128** (grupo doador **56**), **125** (grupo doador **53**) e **116** (grupo doador **44**), respectivamente. Note que esses três sistemas A-B-D têm como grupo doador um alcaplano. Isto é esperado, porque as energias de ionização nos alcaplanos são menores que nos fenestranos, e como essas propriedades ópticas são fortemente dependentes da eficiência do grupo doador, os alcaplanos possuem $\langle\alpha\rangle$, $\beta_{||}$ e $\gamma_{||}$ mais elevados. Vale ressaltar que dos onze doadores, um pertence ao grupo 6, e sete pertencem ao grupo 8. Isso mostra que o emprego de insaturações nos anéis, associados às restrições mecânicas impostas pela cadeia -CH₂- são uma combinação interessante para se obter compostos A-B-D com notáveis propriedades ópticas. Entretanto, é preciso definir quais as contribuições de cada elemento do sistema A-B-D para as propriedades ópticas. Sendo assim, escolhemos o grupo doador **53** para prosseguir com as demais análises.

Assim, dando prosseguimento à análise, o composto **53** combina-se com diferentes grupos aceptadores e pontes (Figura 3.3) em um planejamento fatorial 3×3 sem repetição⁹⁸. Dos 27 experimentos, três (compostos **155**, **156** e **157**) apresentam problemas de instabilidade tripleto, por isso, seus resultados estão excluídos da análise dos fatores. Nessa situação, a análise dos efeitos é reduzida à comparação das várias respostas (α , β e γ) individualmente.

98. BARROS NETO, B. D.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. Editora UNICAMP, 1995. 300 p.

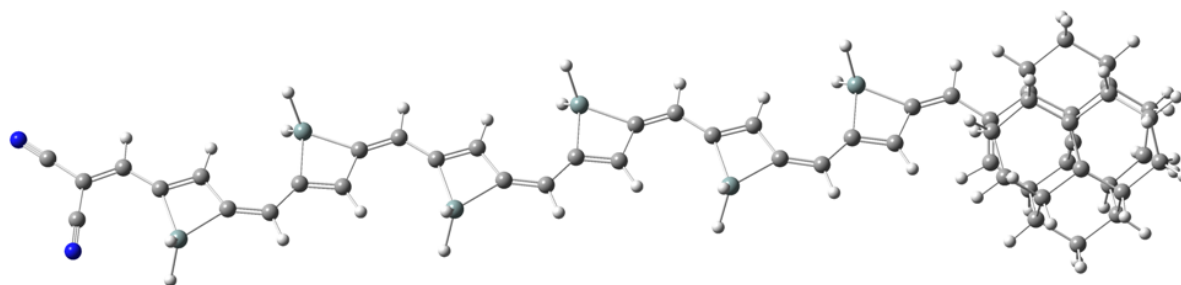


Figura 4.17: Estrutura do potencial candidato para sistemas A-B-D: Composto **125** cujo grupo doador é o composto **53**, PDES com seis unidades como ponte e o 2,2-dicianovinil como grupo aceitador. Esferas brancas representam hidrogênio, esferas cinza átomos de carbono, esferas azul átomos de nitrogênio e esferas ciano átomos de silício.

Desse modo, de acordo com a Tabela 7.34 para uma mesma ponte e grupo aceitador, na medida que a ponte possui mais unidades, maior é o valor de α (compostos **131** $\rightarrow$ **133** $\rightarrow$ **132**; compostos **140** $\rightarrow$ **142** $\rightarrow$ **141**; compostos **149** $\rightarrow$ **150** $\rightarrow$ **151**). Por exemplo, do composto **131** para **133** (ponte poliênica) o efeito sobre α é de $(1004 - 458) = 546$ u.a., e do composto **137** para **138** (ponte PDES) o efeito sobre α foi de $(1704 - 644) = 1060$ u.a.. Assim, a média dos efeitos do número de unidades da ponte é igual a $(546 + 1060)/2 = 803$ u.a. Quando o composto possui mesmo o grupo aceitador e número de unidades na ponte, a presença das pontes PDES (Figura 3.3.(f)) e mesoiônica-aromática (Figura 3.3.(d)) aumentam α (compostos **131** $\rightarrow$ **134** $\approx$ **137**; compostos **140** $\rightarrow$ **143** $\approx$ **146**). Por exemplo, do composto **131** para **137** o efeito sobre α é $(644 - 458) = 186$ u.a., enquanto para o composto **132** para **138** $(1704 - 1004) = 700$ u.a.. Assim, a média dos efeitos do tipo de ponte é igual a $(186 + 700)/2 = 443$ u.a. Quando o composto possui a mesma ponte com o mesmo número de unidades, a presença do grupo aceitador 1,2,2-tricianovinil fornece os maiores valores de α (compostos **131** $\approx$ **140** $\rightarrow$ **149**; compostos **132** $\approx$ **141** $\rightarrow$ **150**) seguidos pelo 2,2-dicianovinil e o nitrofenil. Por exemplo, do composto **140** para **149** o efeito sobre α é $(606 - 460) = 146$ u.a., e do composto **141** para **150** é $(1359 - 1004) = 355$ u.a.. Assim, a média dos efeitos do tipo de ponte é igual a $(146 + 355)/2 = 250$ u.a.

Desse modo, podemos afirmar que na medida que os compostos contém o grupo doador 1,2,2-tricianovinil, ponte PDES com mais unidades devem possuir os maiores valores de α , enquanto que grupos doadores nitrofenil e pontes formadas por poucas unidades de hidrocarbonetos insaturados diminuem α consideravelmente. As propriedades não lineares β (Tabela 7.35) e γ (Tabela 7.36) seguem a mesma tendência observada para α , porém a ordem dos efeitos mais relevantes é diferente. A ordem (crescente) dos efeitos

sobre β e γ é: natureza do aceitador > números de unidades da ponte > tipo de ponte. Em especial, os valores de γ apresentam inversão de sinal quando o composto **53** que é um forte grupo doador encontra-se num sistema em que o grupo aceitador não é tão forte, como é o caso do 1,2,2-tricianovinil. Isto provoca a concentração de elétrons na ponte, e como consequência, a mesma fica polarizada negativamente. Este comportamento é mais comum em materiais moleculares do tipo Doador-Aceitador-Doador, em que a capacidade de doar elétrons do sistema doador permite o controle mais sistemático de γ ^{99–101}. Por outro lado, se o grupo aceitador é forte (nitrofenil), o fluxo de elétrons ocorre de maneira mais eficiente e com isso os valores de γ tendem a serem fortemente positivos como é o caso dos compostos **138** e **139**. O sinal de γ é importante em NLO, pois quando é positivo provoca o efeito auto-foco (*“self-focussing”*) e quando negativo provoca o auto-desfoco (*self-defocussing*)⁹⁹.

No entanto, a combinação entre 1,2,2-tricianovinil e a ponte PDES pode gerar compostos com problemas de instabilidade tripleto como nos casos dos compostos 155, 156 e 157 (Tabelas 7.34, 7.35 e 7.36). Assim, o 1,2,2-tricianovinil foi substituído pelo 2,2-dicianovinil que também apresenta valores elevados de α , β e γ e que aparentemente está livre de problemas de instabilidade tripleto.

Baseando-se nesses resultados da análise fatorial, sugerimos que o composto **158**, formado pelo doador **53**, dez unidades de PDES e tem o 2,2-dicianovinil como grupo aceitador tenha os valores dessas propriedade ópticas bastante elevados. De fato, o composto **158** apresenta valores de $\langle\alpha\rangle$, $\beta_{||}$, β_{mol} e $\gamma_{||}$ iguais a 9907 u.a. (14681×10^{25} cm³), 13274800 u.a., 22124667 u.a. (191142×10^{-30} cm⁵ esu⁻¹) e -370024000 u.a. ($-186369988 \times 10^{-39}$ esu) no nível de teoria B3LYP/3-21G[‡]. Em comparação com o valor de $\langle\alpha\rangle$ do composto **147** isso representa um aumento da propriedade em 244%. Em comparação com o valor de β_{mol} do composto **147** isso representa um aumento de 12%. Em comparação com o valor de $\gamma_{||}$ do composto **150** isso representa um aumento de 130%. A mesma tendência é observada quando a função de base é a 6-31G. Funções de base mais flexíveis como 6-311G(d,p) e 6-311+G(d,p) também seguem a mesma tendência, mas como apresentam

[‡]Além de apresentar função de onda estável.

-
99. YANG, M.; JIANG, Y. Molecular design for squaraines with large positive or negative third-order optical nonlinearity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.3, n.19, p.4213–4217, 2001.
 100. YANG, M.; JIANG, Y. Structure-property correlation in static electronic second-order hyperpolarizabilities of centrosymmetric squaraines. **Chemical Physics**, v.274, n.2-3, p.121–130, 2001.
 101. YANG, M.; JIANG, Y. A theoretical study of second hyperpolarizabilities for donor-acceptor-donor molecules. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.3, n.2, p.167–171, 2001.

instabilidade da função de onda, não consideramos seus resultados.

Em relação aos dados da literatura, um dos artigos publicados recentemente apresenta metaloporfirinas¹⁰² para aplicações em NLO, e dentre os potenciais candidatos, os melhores resultados de α e β_{mol} no método B3LYP/6-31G(d) (composto **2a**) são iguais a 1503 e 97578 u.a., respectivamente. Em outro artigo publicado na literatura¹⁰³, a β_{mol} de Ciclacenos N-substituídos no método MP2/6-31+g(d) atingiu o valor máximo de 3513644 u.a. Em um terceiro artigo¹⁰⁴ defeitos na topologia de nanotubos de carbono de parede simples (SWNT do inglês *Single-Walled Carbon Nanotubes*) produziram α e β_{mol} máximos no método B3LYP/6-31G(d) iguais a 1024 e 22000 u.a, respectivamente. Por fim, durante a avaliação de propriedades ópticas de Anulenos nas topologias de Hückel e Möbius¹⁰⁵, os valores de α e $\gamma_{\parallel}$ no método B3LYP/6-31+G(d) mostram valores máximos iguais a 445 e 100000 u.a. Esses servem para exemplificar como os valores obtidos com os alcaplanos (composto **158**) são bem superiores aos valores encontrados na literatura para essas propriedades ópticas.

Uma vez demonstrado a qualidade superior desses sistemas A-B-D com relação aos compostos existentes na literatura, avaliamos especificamente o efeito do grupo doador alcaplano nesses sistemas, tendo como exemplo o composto **53** em relação aos outros grupos doadores existentes na literatura, repetindo-se a ponte e o grupo aceitador. A primeira comparação é feita entre o sistema A-B-D publicado por Machado e colaboradores⁹⁷ (composto **160**, na Tabela 7.37) e o **159**. No método B3LYP/6-31G, observa-se na Tabela 7.37 que o grupo doador **53** combinado com a ponte PDES apresenta desempenho de α 200% maior que a fenilamina como grupo doador. Com relação ao valor de β , o desempenho é ainda maior (370%), mostrando como os alcaplanos são grupos doadores eficazes em sistemas A-B-D.

-
102. MA, N.; LIU, C.; QIU, Y.; SUN, S.; SU, Z. Theoretical investigation on redox-switchable second-order nonlinear optical responses of push-pull Cp*CoEt2C2B4H3-expanded (metallo)porphyrins. **Journal of Computational Chemistry**, v.33, n.2, p.211–219, 2012.
103. XU, H.-L.; ZHONG, R.-L.; YAN, L.-K.; SU, Z.-M. Quantum chemical investigation on the structure and first hyperpolarizability for N-substituted [n]cycloacene. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v.25, n.2, p.176–180, 2012.
104. LIU, Z.-B.; ZHOU, Z.-J.; LI, Z.-R.; LI, Q.-Z.; JIA, F.-Y.; CHENG, J.-B.; SUN, C.-C. What is the role of defects in single-walled carbon nanotubes for nonlinear optical property? **Journal of Materials Chemistry**, v.21, n.24, p.8905–8910, 2011.
105. TORRENT-SUCARRAT, M.; ANGLADA, J. M.; LUIS, J. M. Evaluation of the nonlinear optical properties for annulenes with hückel and möbius topologies. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v.7, n.12, p.3935–3943, 2011.

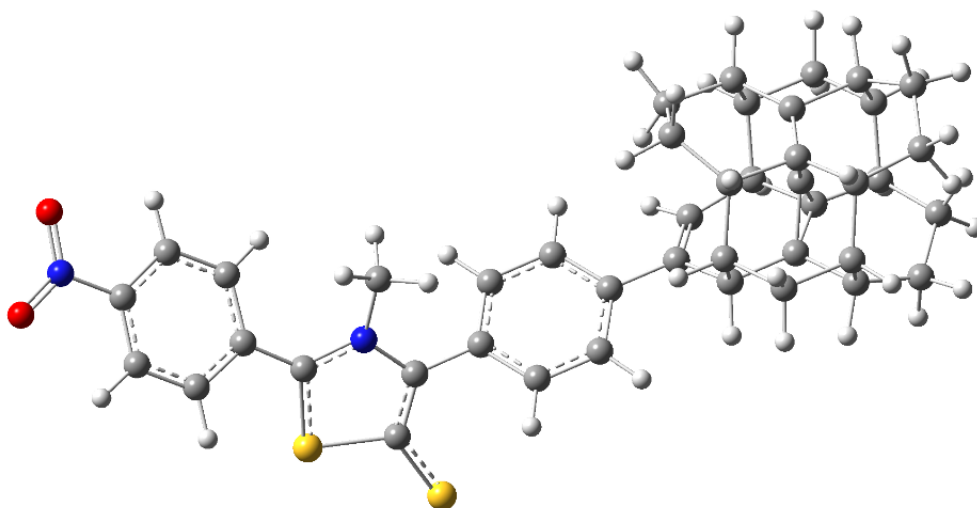


Figura 4.18: Estrutura do composto **161**. As esferas em azul representam os átomos de nitrogênio, em cinza os átomos de carbono, em vermelho os átomos de oxigênio, em amarelo átomos de enxofre e em branco os átomos de hidrogênio.

No segundo exemplo, trata-se do composto publicado por Lyra e colaboradores¹⁰⁶. Nesse caso, as pontes são formadas por sistemas mesoiônicos 1,3-tiazólio-5-tiolato com um anel aromático de cada lado. Assim, de acordo com a Tabela 7.37, o composto **162**, mesoiônico que possui o grupo doador metoxifenil e o aceitador nitrofenil, possui α cerca de 59% menor que o seu análogo cujo grupo substituinte é o composto **53** (composto **161**, Figura 4.18). Em relação ao valor de β , o composto **161** é cerca de 50 vezes maior que o valor do composto **162**, mostrando que o alcaplano também se destaca em pontes desse tipo. Como o mesoiônico **162** encontra-se sintetizado, esperamos que estes resultados reforcem ainda mais a importância da aplicabilidade dos alcaplanos como grupo doador, e com isso sirvam de estímulo para o desenvolvimento de rotas sintéticas para a síntese do composto **161**.

No terceiro exemplo, trata-se da comparação do composto publicado por Machado e colaboradores⁸³ (composto **164**, na Tabela 7.37) cujo grupo doador é a fenilamina; e o **163** cujo doador é o composto **53** (Figura 4.19). Em ambos, os grupos doadores estão ligados a uma ponte de quatro unidades de hidrocarboneto insaturado, que por sua vez,

106. LYRA, B. F.; MORAIS, S. A. D.; ROCHA, G. B.; MILLER, J.; MOURA, G. L. C.; SIMAS, A. M.; PEPPE, C.; ATHAYDE-FILHO, P. F. D. 1,3-thiazolium-5-thiolates mesoionic compounds: semiempirical evaluation of their first static hyperpolarizabilities and synthesis of new examples. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.21, n.5, p.934-940, 2010.

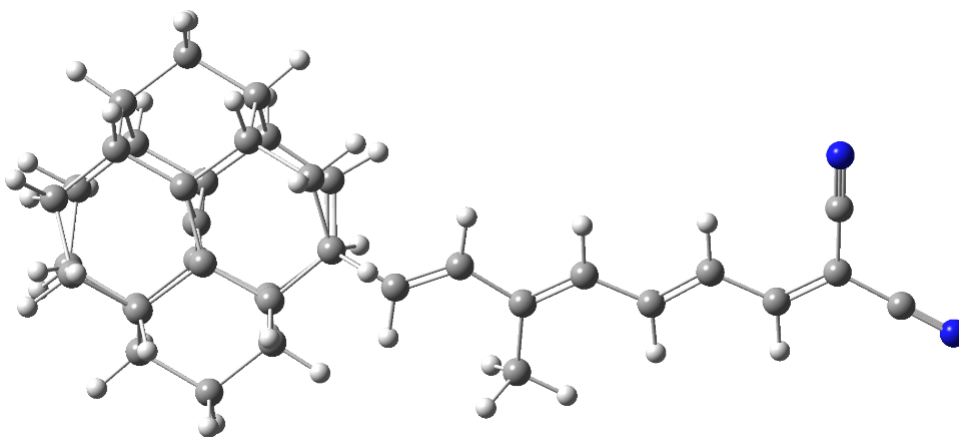


Figura 4.19: Estrutura do composto **163**. As esferas em azul representam os átomos de nitrogênio, em cinza os átomos de carbono e em branco os átomos de hidrogênio.

está ligado ao grupo aceitador 2,2-dicianovinil. Os resultados mostram que a presença do grupo doador **53** aumenta os valores de α e β em 32% e 83%, respectivamente. Isso mostra que o alcaplanos, mesmo com menor eficácia que no PDES, são grupos doadores que também podem ser associados com as pontes poliênicas, especialmente para os valores de β que são bastante dependentes de conjugações- π na ponte.

Com relação aos valores de γ , no primeiro exemplo, a presença do grupo doador **53** no composto **161** provoca a inversão de sinal do valor de γ . Como a fenilamina não é um grupo doador tão forte quanto o alcaplano, o valor de γ permanece positivo. O tipo de ponte também influencia no sinal de γ , uma vez que γ aumenta positivamente quando o doador **53** está presente em sistemas com pontes mesoiônicas-aromáticas e poliênicas (compostos **161** e **163**) em relação aos seus respectivos compostos tendo como grupo doador o metoxifenil (composto **162**) e a fenilamina (composto **164**).

Embora os alcaplanos apresentem os melhores resultados para propriedades NLO, os fenestranos são mais factíveis de aplicação, uma vez que já se encontram sintetizados na literatura^{10–15}. Assim, utilizando o grupo doador **21** que possui um dos menores IEs na literatura, combinado com um sistema com 10 unidades de PDES e grupo aceitador 2,2-dicianovinil (composto **167**, Tabela 7.38) tem-se um sistema A-B-D[†] que apresenta no método B3LYP/3-21G, $\langle\alpha\rangle$, β_{mol} e $\gamma_{||}$ iguais a $4506 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$, $23295 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ e incríveis $6619432608 \times 10^{-39} \text{ esu}$, respectivamente. Em comparação com as propriedades do composto **158**, isso representa uma diminuição nas propriedades de

[†]Apresenta função de onda estável.

$\langle \alpha \rangle$ e β_{mol} da ordem de 69% e 88%, mas um aumento de γ da ordem de mais de 3000%! Conforme Figura 4.20.(a), o orbital HOMO localiza-se principalmente na região do grupo doador, enquanto que o LUMO (Figura 4.20.(b)) localiza-se em boa parte no grupo aceitador e um pouco na ponte. Isso mostra que existe um fluxo de carga do grupo doador para o aceitador com pouca localização na ponte PDES, e isso pode ser uma explicação plausível para o elevado valor de γ atingido por esse composto. A dificuldade de encontrar funções de base mais sofisticadas que gerem funções de onda estáveis é um empecilho na confirmação desses resultados, mas já coloca como perspectiva uma investigação mais apurada, numa busca sistemática de funções de onda mais flexíveis e estáveis, para confirmar a notável propriedade de γ para estes compostos.

Aparentemente, o aumento do número de ligações duplas nos grupos doadores (Tabela 7.38) provoca a diminuição nos valores de $\langle \alpha \rangle$ (do doador **21** → doador **20** diminuição de 1,7%, e do doador **20** → doador **18** uma diminuição de 3,5%). As mesmas tendências de diminuição são observadas para β_{mol} (do doador **21** → doador **20** diminuição de 14%, e do doador **20** → doador **18** uma diminuição de 16%) e $\gamma_{||}$ (do doador **21** → doador **20** diminuição de 71%, e do doador **20** → doador **18** uma diminuição de 53%), porém com maior intensidade.

Ainda de acordo com a (Tabela 7.38), o comprimento de onda de absorção segue a mesma tendência (do doador **21** → doador **20** diminuição de 18%, e do doador **20** → doador **18** uma diminuição de 12%). Isso é esperado uma vez que a diminuição do número de ligações duplas conjugadas provoca a diminuição do comprimento de onda. Ainda assim, todos os valores de comprimentos de onda permanecem na região do infravermelho próximo.

Os deslocamentos químicos do C^0 e dos C^α apresentam a mesma tendência, ou seja, aumentam na medida em que mais ligações duplas estão presentes no grupo doador. Isso ocorre porque ligações duplas possuem densidades eletrônicas maiores do que as ligações simples. Com isso, os átomos de carbono que participam destas ligações (C^β) estão mais blindados, em consequência, os carbonos vizinhos à estes (C^0 e C^α) ficam desblindados uma vez que a densidade está, portanto, concentrada nos C^β 's. Assim, a diminuição da densidade eletrônica leva o pico para campos mais baixos, por isso há o aumento do deslocamento dos C^0 doadores **18** e **20** para o doador **21**. O mesmo ocorre com os C^α 's, porém com menor intensidade.

Aparentemente, o valor de ω do grupo doador não está correlacionado com os valores destas propriedades. Na realidade, os resultados mostram que estas propriedades são mais sensíveis ao número dos elétrons- π na cadeia. Isto mostra que os efeitos do ângulo

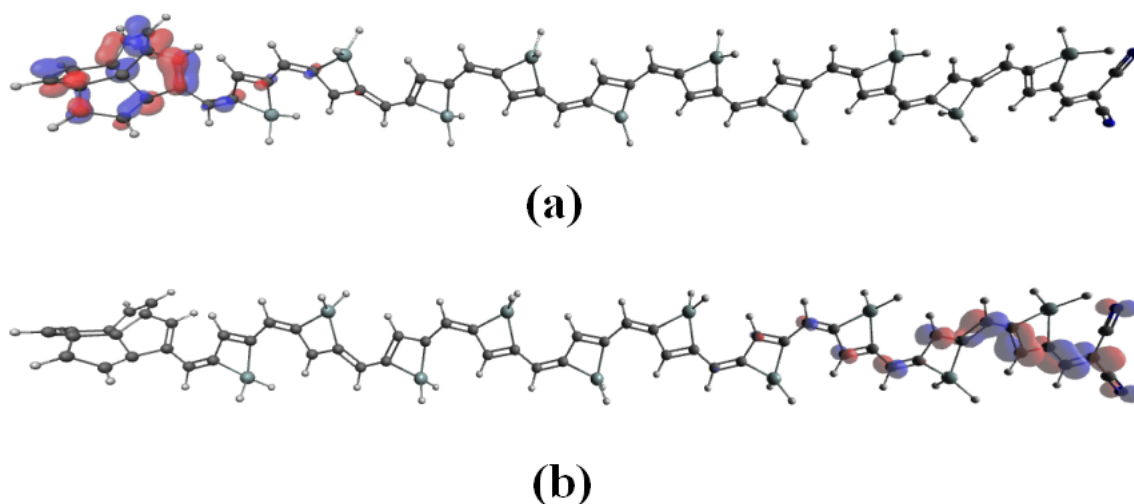


Figura 4.20: Representação dos orbitais (a) HOMO e (b) LUMO para o composto **167**. Isovalor utilizado=0,05 $e \cdot \text{\AA}^{-3}$. Esferas brancas representam hidrogênio, esferas cinza átomos de carbono, esferas azul átomos de nitrogênio e esferas ciano átomos de silício.

torsional do grupo doador sobre as propriedades da molécula isolada são parcialmente perdidos, quando este composto é incorporado ao sistema A-B-D. Evidentemente que cálculos com funções de onda mais sofisticadas e estáveis podem esclarecer melhor estes resultados, uma vez que estas propriedades são bastante sensíveis à qualidade da função de onda^{76, 107}. Ainda assim, é possível estabelecer um controle muito fino das propriedades pelo número de insaturações no grupo doador, caracterizando estes compostos como materiais moleculares.

Por fim, como uma sugestão para síntese, propomos que o fenestrano asperaculina A¹⁶ seja utilizado como grupo doador nos sistemas A-B-D (composto **168**), juntamente com o PDES e 2,2-dicianovinil como ponte e grupo aceitador, ambos com sínteses na literatura. De acordo com cálculos no nível B3LYP/3-21G, este sistema A-B-D (Figura 4.21) possui propriedades lineares e não lineares inferiores aos dos compostos **165**, **166** e **167** uma vez que os anéis centrais do grupo doador não apresentam ligação dupla. Por isso, o composto **168** possui as propriedades ópticas e espectroscópicas que se assemelham mais aos do composto **165** que possui apenas uma ligação dupla.

107. FORESMAN, J. B.; FRISCH, A. **Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian**. Gaussian, Inc., 1996. 303 p.

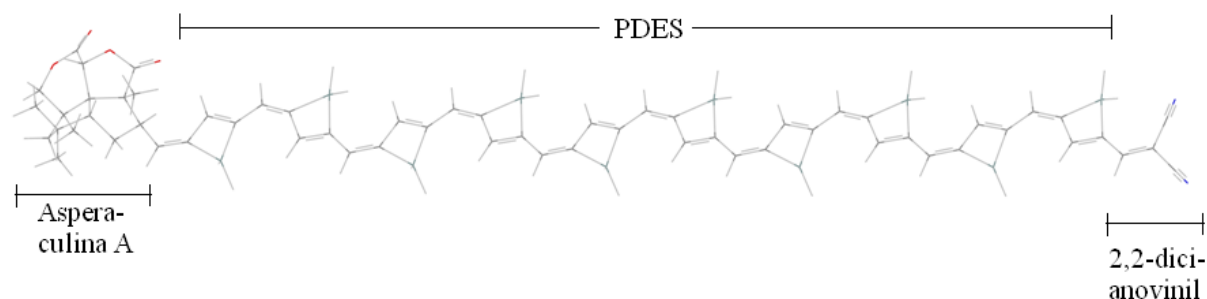


Figura 4.21: Composto A-B-D tendo a asperaculina A como grupo doador, ponte PDES 10 unidades e grupo aceitador 2,2-dicianovinil.

4.4 Organocatálise

Na Figura 4.22 temos as estruturas de equilíbrio em fase gás dos reagentes, estados de transição (TS do inglês *Transition State*) e produtos para os caminhos de reação S_N2 (Figura 4.22.(a)) e E2 (Figura 4.22.(b)), e as suas propriedades termodinâmicas encontram-se na Tabela 7.39. No mecanismo S_N2 , um dos átomos de oxigênio do íon complexo acetato interage com o carbono α do cloroetano liberando íon cloreto e formando acetato de etila: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{Cl}^-$. No mecanismo E2, um dos oxigênios do complexo acetato interage com o carbono ligado ao cloro formando ácido acético, eteno e liberando íon cloreto: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{Cl}^-$.

De acordo com os cálculos no nível PBE1PBE/6-311+G(d,p) a energia livre de ativação em fase gás ($\Delta^\ddagger G_{\text{gas}}$) para o mecanismo S_N2 é igual a $15,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, isto é, $1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ a mais que a energia de ativação ($\Delta^\ddagger E_{\text{gas}} = 13,9 \text{ kcal mol}^{-1}$), ausência das contribuições entrópicas. Quando o efeito do solvente DMSO é incluído, a energia livre de ativação ($\Delta^\ddagger G_{\text{solv}}$) aumenta para $17,5 \text{ kcal mol}^{-1}$. O mesmo comportamento é observado quando as contribuições entrópicas são desconsideradas ($\Delta^\ddagger E_{\text{solv}} = 16,4 \text{ kcal mol}^{-1}$). Esses resultados mostram que as contribuições entrópicas são mais relevantes para a energética da reação quando o sistema encontra-se em fase gás.

O valor de $\Delta^\ddagger G_{\text{gas}}$ no nível PBE1PBE/6-311+G(d,p) está $4,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ abaixo do valor experimental¹⁰⁸ de $22,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Esse resultado é bastante razoável para o nível de cálculo empregado, uma vez que cálculos nos níveis MP2 e MP4 fornecem⁵ barreiras

108. TONDO, D. W.; PLIEGO, J. R. Modeling protic to dipolar aprotic solvent rate acceleration and leaving group effects in $s(n)2$ reactions: A theoretical study of the reaction of acetate ion with ethyl halides in aqueous and dimethyl sulfoxide solutions. **The journal of physical chemistry. A**, v.109, n.3, p.507–11, 2005.

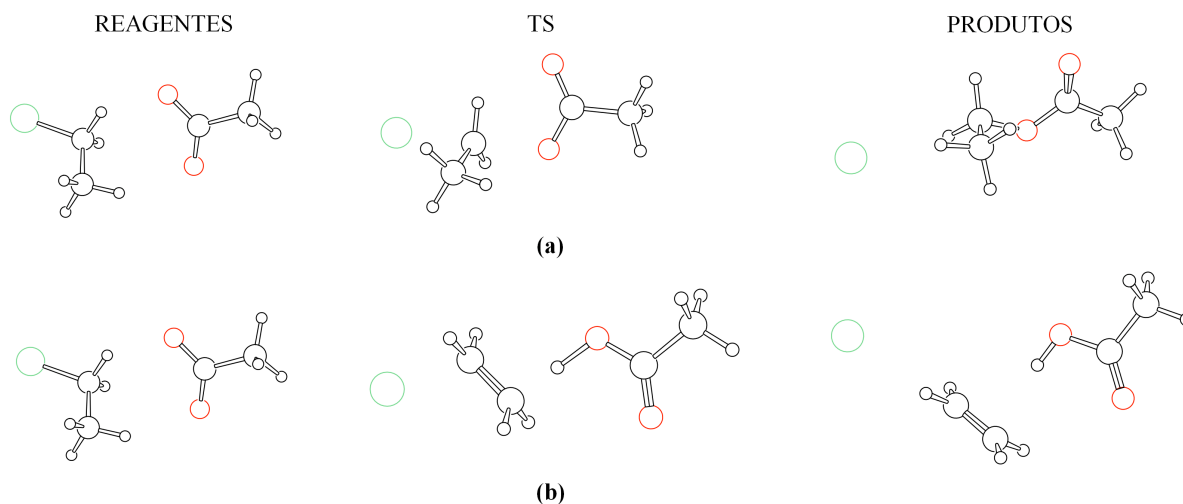


Figura 4.22: Representação dos reagentes, estados de transição (TS) e produtos para os caminhos de reação (a) S_N2 e (b) $E2$ entre o íon acetato e o cloroetano na ausência do BDM no nível de cálculo PBE1PBE/6-311++G(d,p). As esferas pretas grandes representam os átomos de carbono, as esferas pretas pequenas átomos de hidrogênio, as esferas vermelho os átomos de oxigênio e as esferas em verde os átomos de cloro.

de ativação 26,1 e 24,9 kcal mol⁻¹, respectivamente.

O efeito entrópico também é mais relevante em fase gás do que em solvente para o mecanismo $E2$, uma vez que a diferença entre $\Delta^\ddagger E$ e $\Delta^\ddagger G$ é maior em fase gás do que em DMSO. Nesse mecanismo, o $\Delta^\ddagger G_{gas}$ é igual a 17,4 kcal mol⁻¹, ou seja, 2,0 kcal mol⁻¹ maior que a $\Delta^\ddagger G_{gas}$ do mecanismo S_N2 . Isso mostra que num processo de competição entre os mecanismos S_N2 e $E2$, o caminho S_N2 é favorecido.

Por fim, a variação de energia entre produtos e reagentes (Δ_r 's) prevê que o mecanismo S_N2 é termodinamicamente mais favorecido em fase solvente, uma vez que o $\Delta_r G_{solv}$ é igual a -19,2 kcal mol⁻¹, enquanto o $\Delta_r G_{gas}$ é igual a -8,4 kcal mol⁻¹. No caso do mecanismo $E2$, o $\Delta_r G_{gas}$ é positivo (8,3 kcal mol⁻¹), enquanto que o $\Delta_r G_{solv}$ é praticamente nulo (-0,1 kcal mol⁻¹). Esse resultado também sugere que o mecanismo S_N2 é favorecido neste processo.

Na Figura 4.23, temos as estruturas de equilíbrio em fase gás dos reagentes, estados de transição (TS do inglês *Transition State*) e produtos para dois mecanismos S_N2 na presença do BDM. As propriedades termodinâmicas destas espécies químicas encontram-se na Tabela 7.40.

O primeiro mecanismo (S_N2 -1, Figura 4.23.(a)), segue o mesmo caminho que o mecanismo S_N2 não catalisado em fase gás: o complexo acetato interage com o cloroetano

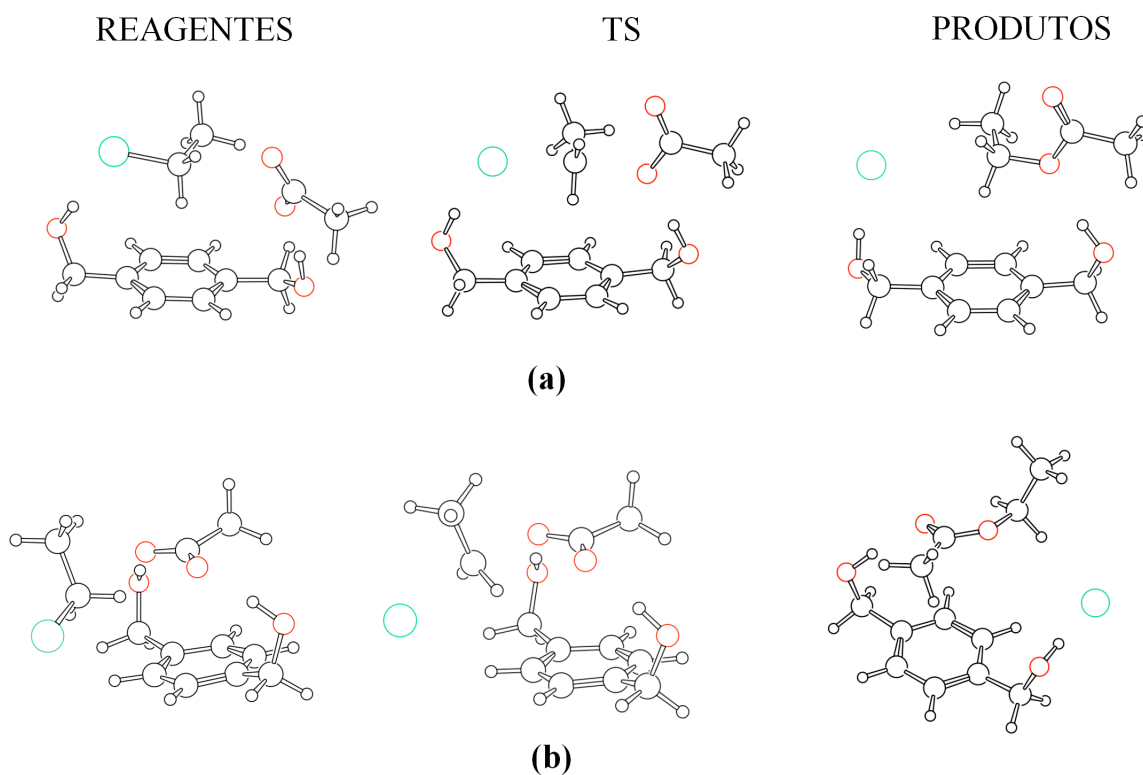


Figura 4.23: Representação dos reagentes, estados de transição (TS) e produtos para os caminhos de reação S_N2 entre o íon acetato e o cloroetano na presença do BDM no nível de cálculo PBE1PBE/6-311++G(d,p). As esferas pretas grandes representam os átomos de carbono, as esferas pretas pequenas átomos de hidrogênio, as esferas vermelho os átomos de oxigênio e as esferas em verde os átomos de cloro.

liberando íon cloreto e formando acetato de etila. Nesse mecanismo, a barreira de ativação é maior em fase gás ($17,4 \text{ kcal mol}^{-1}$) do que em meio solvente ($15,5 \text{ kcal mol}^{-1}$). O efeito do solvente é também maior para o mecanismo catalisado do que não catalisado ($\Delta\Delta^\ddagger G_{\text{solv}} = -2,0 \text{ kcal mol}^{-1}$). O mesmo não ocorre em fase gás ($\Delta\Delta^\ddagger G_{\text{gas}} = 2,0 \text{ kcal mol}^{-1}$). Assim, o BDM funciona como catalisador no mecanismo S_N2 -1 apenas em meio solvente.

No segundo caminho reacional (S_N2 -2, Figura 4.23.(b)), inédito na literatura, cada átomo de oxigênio do complexo faz uma ligação de hidrogênio com uma hidroxila do BDM para em seguida interagir com o cloroetano liberando íon cloreto e formando acetato de etila (Figura 4.22.(b)). Esta interação extra BDM-complexo provoca uma estabilização maior do estado reagente do que do TS, tornando $\Delta^\ddagger G_{\text{solv}}$ deste mecanismo maior do que no caminho S_N2 -1. Assim, o efeito catalítico do BDM em meio solvente não é tão favorável quanto no S_N2 -1 ($\Delta\Delta^\ddagger G_{\text{solv}} = -0,6 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Na Figura 4.24, temos as estruturas de equilíbrio em fase gás dos reagentes, TSs e produtos para dois caminhos de reação E2 na presença do BDM e mais dois mecanismos E2 na presença de duas variantes do BDM (BDM-2A e BDM-2C) em que três unidades de metanol ligam-se ao anel aromático. As propriedades termodinâmicas dessas espécies encontram-se na Tabela 7.40. De acordo com a Figura 4.24.(a), o mecanismo de reação E2-1 ocorre similarmente ao caminho reacional na ausência do BDM: o complexo acetato interage com o carbono ligado ao cloro formando ácido acético, eteno e liberando íon cloreto. Já o mecanismo de reação E2 alternativo (E2-2), inédito na literatura, ocorre através da interação entre o complexo acetato com o hidrogênio do carbono α produzindo ácido acético, eteno e liberando íon cloreto.

De acordo com a Tabela 7.40, o BDM apresenta propriedades catalíticas em ambos os caminhos reacionais E2-1 e E2-2 uma vez que possuem $\Delta\Delta^\ddagger G_{solv}$'s iguais a -5,2 e -2,9 kcalmol⁻¹, respectivamente. Isso mostra que o BDM é um catalisador mais eficaz em mecanismos de reações E2 do que S_N2 na presença do DMSO. Contudo, assim como no mecanismo S_N2, o BDM não catalisa as reações E2's em fase gás. E como o mecanismo E2-1 possui $\Delta\Delta^\ddagger G_{solv}$ mais negativo que o mecanismo E2-2, conclui-se que o efeito das ligações de hidrogênio no mecanismo E2-2 prejudica o efeito catalítico do BDM.

A presença de mais um grupo -CH₂-OH no BDM para interagir duplamente com o íon acetato (BDM-2A, Figura 4.24.(c)), e para interagir duplamente com o íon cloreto (BDM-2C, Figura 4.24.(d)) prejudicam o efeito catalítico desse material molecular. Conforme Tabela 7.40, os valores de $\Delta\Delta^\ddagger G_{solv}$'s para os mecanismos E2-3 e E2-4 são de -0,5 e 1,0 kcalmol⁻¹, respectivamente. No caso do caminho reacional E2-4, nem com efeito solvente ocorre catálise. Isso mostra que a estabilização do complexo acetato por duas “garras” de metanol (Figura 4.24.(c)) é menos prejudicial ao poder catalítico BDM-2A do que quando o íon cloreto está complexado por duas “garras” -CH₂-OH (Figura 4.24.(c)) como no caso do BDM-2C.

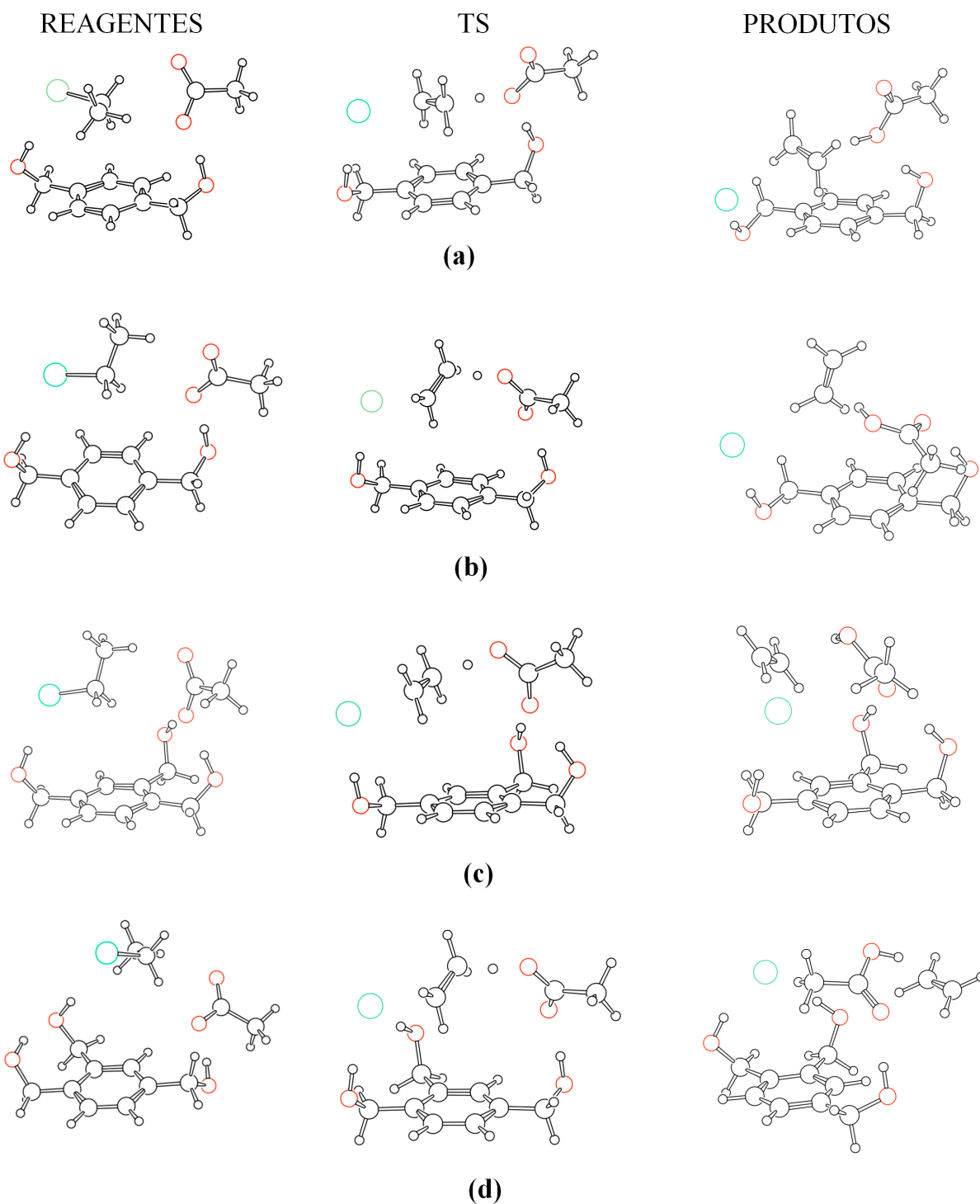


Figura 4.24: Representação dos reagentes, estados de transição (TS) e produtos para os mecanismos de reação E2 entre o íon acetato e o cloroetano na presença do BDM no nível de cálculo PBE1PBE/6-311++G(d,p). As esferas pretas grandes representam os átomos de carbono, as esferas pretas pequenas átomos de hidrogênio, as esferas vermelho os átomos de oxigênio e as esferas em verde os átomos de cloro.

CAPÍTULO 5

Conclusões

*“Vai boiadeiro que a noite já vem
Guarda o teu gado e vai pra junto do teu bem (...)”*
—KLÉCIUS CALDAS/A.CAVALCANTI (Boiadeiro, 1950)

“And he comes and he stays, but he leaves the next day (...)”
—PAUL McCARTNEY (Another Day, 1970)

Diante de toda gama de resultados discutidos, podemos concluir que:

- ◇ Com relação às análises estruturais, os fenestranos do grupo 2 apresentam alguns dos menores ângulos torsionais. A presença de uma ou duas ligações duplas por anel impõe restrições mecânicas nesses sistemas, favorecendo a planaridade desses compostos. Nos compostos dos grupos 1 e 3, por possuírem anéis com 4 e 5 membros, a adição de ligações duplas provoca o aumento das energias de ionização.
- ◇ Dentre as diversas metodologias empregadas, o método MP2/6-311+G(2d,p) apresentou mais problemas do que MP2/6-311+G(d,p) na descrição das propriedades dos grupos 1 e 2, pois se manteve mais distante do ponto de Pauling. Quando átomo(s) de oxigênio está presente (carbonila), esta função de base passa a ser mais adequada que a MP2/6-311+G(d,p);
- ◇ Quanto aos alcaplanos, em sua maioria, apresentam ângulos torsionais (ω) menores que os dos fenestranos, e em 18 desses compostos esse valor é zero. Quando a estrutura central é formada por um espiropentano, os orbitais moleculares ocupados tendem a se localizar próximos à subunidade central $C^0(C^\alpha)_4$ fazendo com que as distâncias sejam reduzidas na medida que as funções de base tornam-se mais flexíveis. Os compostos com menores ω 's normalmente apresentam cadeias laterais do tipo $-CH_2-$ que impõem restrições mecânicas nestas estruturas.

- ◇ Com relação às energias de ionização, para os fenestranos dos grupos 1 e 2 existe uma forte correlação entre as IEs e os ω 's. Enquanto no primeiro grupo, a correlação é exponencial, no segundo a correlação é linear, e está condicionada a alguns fatores, tais como número de anéis de cinco membros, e a quantidade de uma e/ou duas ligações duplas por anel. Isso mostra que o valor de ω permite um ajuste fino desta propriedade. Dentre todos os fenestranos, o composto **13** é o que possui a menor IE, o que se deve ao pequeno valor de ω provocado pelas ligações duplas. Ainda, os grupos carbonila (retiradores de elétrons) são úteis para o aumento nos valores das energias de ionização.
- ◇ Para os fenestranos, os resultados das IEs em função de ω para o grupo 1 sugerem que a descrição energética desses compostos é adequada apenas pelo método CCSD uma vez que com os métodos MP2 e B3LYP não é possível visualizar uma correlação entre estas propriedades. Já o grupo 2 apresenta o mesmo padrão de correlação independente da metodologia empregada. Assim, pode-se realizar estudos com os compostos desse grupo empregando metodologias menos sofisticadas cujo custo computacional é bem inferior.
- ◇ Os valores das energia de ionização dos alcaplanos são comparáveis às dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, tais como lítio e sódio, e possuem IEs menores que as dos fenestranos, o que os tornam interessantes para serem utilizados como grupos doadores em aplicações em óptica não-linear. Esses baixos valores de energias de ionização são obtidos mesmo quando o carbono central tetracoordenado plano (ptC) não está presente, mostrando que não é necessário que o composto possua ptC para se obter IEs dessa magnitude. Os compostos dos grupos 4, 5 e 7 apresentam correlação linear considerável entre as propriedades IE e ω , sendo estas propriedades diretamente proporcionais. Dentre esses grupos, o grupo 7 é aquele que apresenta as IEs mais baixas. Os compostos dos grupos 6 e 8 requerem uma descrição com métodos mais sofisticados de suas propriedades, uma vez que os resultados entre os métodos B3LYP e MP2 são discordantes. As superfícies de energia potencial com e sem a inclusão dos elétrons de caroço parecem ser distintas, uma vez que o perfil das IEs muda significativamente quando a energia *frozen-core* é calculada a partir de uma geometria *full-core* em relação a um cálculo em que a energia e a geometria são determinados de maneira *frozen-core*.
- ◇ As energias de ionização dos alcaplanos do grupo 6 calculadas com os métodos B3LYP e MP2 na mesma base apresentam pequena variação da IE com ω . Esse

efeito é devido à presença de cadeias laterais $-\text{CH}_2-$ que combinadas com insaturações nos cicloalquenos impõe uma restrição mecânica a estes alcaplanos. Observa-se ainda o aparecimento de uma transição de pequenos valores para altos valores de IE nos grupos 6 e 8 para ω s em torno de $5,5^\circ$, o que sugere um limite para tal restrição mecânica.

- ◇ Com pequenas exceções (no método B3LYP), os fenestranos e alcaplanos apresentam o estado fundamental com multiplicidade singlete mais estável que a multiplicidade para o estado tripleto. Isso reforça, em parte, o caráter monodeterminantal destes compostos. No entanto, a análise da estabilidade da função de onda mostra que vários compostos apresentam instabilidade tripleto, sugerindo que estudos multiconfiguracionais podem ser importantes para esclarecer se a natureza desses compostos com problemas de instabilidade da função de onda é multiconfiguracional ou não.
- ◇ Com relação a energia de tensão do anel (E_{Str}), dentre os fenestranos, aqueles pertencentes ao grupo 2 apresentam correlação linear entre E_{Str} e ω ($R^2=0,99$). Isso mostra que os compostos do grupo 2, além de poderem ser descritos por níveis de teoria menos flexíveis, possuem a característica de material molecular mais acentuada do que os demais grupos. Dentre os fenestranos do grupo 2, o composto **20** é considerado um dos melhores alvos sintéticos, uma vez que possui a menor E_{Str} .
- ◇ A energia de tensão do anel (E_{Str}) em função de ω para os alcaplanos não apresenta um padrão específico, uma vez que particularidades estruturais (tipo do anel central, presença ou ausência de cadeias laterais e ligações duplas nos anéis) são fatores aparentemente mais relevantes do que o valor de ω .
- ◇ Em termos da entalpia de formação, os fenestranos, de maneira geral, possuem menores valores do que os alcaplanos, contudo o composto **48** é aquele que possui a menor $\Delta_f H$ dentre todos os compostos estudados. Os compostos dos grupos 6 e 8, inéditos em sua maioria, são particularmente os mais interessantes alvos sintéticos porque além de apresentarem os menores valores de $\Delta_f H$, seus anéis são passíveis de síntese via reações de Diels-Alder.
- ◇ Em relação à análise vibracional, duas aproximações (PICVib e PICVib-v) para estimar as frequências vibracionais de modos normais selecionados foram propostas e apresentam notável desempenho a um baixo custo computacional. Com estes

métodos é possível realizar análises vibracionais de compostos com até 939 funções de base no nível de teoria MP2, 873 funções de base no nível de teoria CCSD e 615 funções de base no nível de teoria CCSD(T) com precisão adequada e custo computacional muito reduzido em relação aos métodos tradicionais. Além disso, sua utilização pode ser realizada com os diversos pacotes computacionais disponíveis, permitindo ainda sua combinação, excluindo a necessidade de escrever códigos especiais além de usufruir das vantagens computacionais que cada código possui.

- ◇ Ainda em relação a análise vibracional, o método PICVib mostra excelente performance na determinação de frequências vibracionais de baixa energia (100 cm^{-1}) com erros absolutos em relação ao resultado analítico menores que $13,5\text{ cm}^{-1}$. Já o PICVib-v, embora de custo computacional inferior ao PICVib, exige cautela em seu uso, uma vez que depende fortemente do quão diferente a geometria do composto obtida com o método *low* é diferente daquela obtida com o método *high*.
- ◇ Mesmo com o avanço na compreensão estrutural, eletrônica, espectroscópica conseguido em relação aos ptC's, acreditamos que ainda não é possível afirmar categoricamente que tais compostos existam. Com a metodologia PICVib, problemas de demandas computacionais são reduzidos ao ponto de permitir o tratamento desses sistemas com teorias mais flexíveis (coupled-cluster, por exemplo). O composto **49**, proposto por Radom e colaboradores que possui diversos motivos para ser tratado como um sistema monodeterminantal, apresenta uma frequência vibracional imaginária no nível CCSD/6-311+G(2d,p). Ou seja, contrário à conclusão sobre a estabilidade desse composto que se encontra na literatura.
- ◇ Os alcaplanos inéditos dos grupos 6 e 8 apresentaram as propriedades ópticas mais notáveis quando presentes nos sistemas do tipo aceitador-ponte-doador. Os fenestranos, por sua vez, tiveram desempenho inferior aos alcaplanos, como reflexo das suas IEs serem um pouco maiores que os alcaplanos. Além do tipo da ponte PDES, o número de unidades são bastante relevantes para se obter compostos com elevadas propriedades. Os grupos doadores propostos nesse trabalho têm relevância especial, pois quando combinados com uma ponte PDES de 10 unidades e grupo aceitador 2,2-dicianovinil apresentam propriedades ópticas superiores aos diversos compostos estudados na literatura. A magnitude da propriedade γ exige uma harmonia entre grupos aceptadores, pontes e doadores, uma vez que é dependente do fluxo de elétrons, assim a combinação destas três unidades permite um controle fino desta propriedade.

- ◇ Um alcaplano empregado como grupo doador de elétrons em lugar de outros grupos doadores como fenilamina e metoxifenil apresentam desempenhos muito superiores (até 50 vezes maior).
- ◇ As ligações duplas são as grandes responsáveis pelas diferenças de valores nas propriedades ópticas dos compostos A-B-D quando o grupo doador é um fenestrano. A presença de uma ligação dupla a mais faz com que todas as propriedades ópticas aumentem sensivelmente. Por isso, o sistema A-B-D com o fenestrano sintetizado, por não possuir ligação dupla, teve suas propriedades muito semelhantes às daquelas do sistema A-B-D cujo fenestrano possui apenas uma ligação dupla.
- ◇ Os deslocamentos químicos dos átomos centrais também aumentam, mostrando que os carbonos centrais se tornam desblindados na medida que os fenestranos possuem mais ligações duplas. Isso permite um controle fino destas propriedades, o que é típico de materiais moleculares.
- ◇ Com relação aos mecanismos de organocatálise, a presença do solvente DMSO é essencial para que ocorra a catálise tanto para o mecanismo S_N2 como E2, já que em fase gás não há catálise pois apenas em meio solvente o estado de transição é mais estabilizado do que o estado dos reagentes.
- ◇ Entretanto, em um processo de competição, o mecanismo S_N2 é mais favorável do que o mecanismo E2;
- ◇ Dois outros caminhos reacionais inéditos, um S_N2 e outro E2 foram encontrados e também são catalisados com o BDM em fase solvente. Entretanto, esses mecanismos são menos favoráveis energeticamente que os dois primeiros.
- ◇ Não se recomenda a inclusão de mais grupos $-CH_2-OH$ no BDM, pois prejudica o efeito catalítico desse material molecular, por causa da maior estabilização dos reagentes mais do que o estado de transição.
- ◇ Esses resultados mostram que o BDM é de fato é um material molecular com propriedades catalíticas versáteis, uma vez que atua em diversos mecanismos de substituição e eliminação.

CAPÍTULO 6

Perspectivas

“O meu cabelo já começa prateando(...)”

—LUIZ QUEIROGA/ONILDO ALMEIDA (Hora do adeus, 1967)

“When I get older losing my hair (...)”

—LENNON/McCARTNEY (When I’m Sixty-Four, 1967)

Essa imensa massa de resultados nos trouxeram diversos questionamentos que merecem estudos posteriores. São alguns deles:

- ◇ O estudo teórico/computacional da espectroscopia vibracional deve responder a duas questões básicas: onde ocorre a transição e qual sua extensão? Vimos as aproximações PICVib e PICVib-v apresentam uma resposta geral, precisa e com baixo custo computacional para a determinação da frequência vibracional. Entretanto, a resposta para a segunda questão envolve cálculos de probabilidades de transição que requerem implementação nos moldes do PICVib. Nesse caso, derivadas numéricas (momento dipolar e/ou polarizabilidade) necessárias para os cálculos de intensidade (infravermelho e/ou Raman) podem ser estimadas de maneira similar ao caso da frequência.
- ◇ Generalizar o PICVib para determinar correções anarmônicas¹⁰⁹ no cálculo de frequência. Acreditamos que isto seja possível com cálculos de energia para geometrias com longos deslocamentos da estrutura de mínimo ao longo do modo normal desejado para posterior ajuste com polinômios quinta ordem.

109. DANĚČEK, P.; BOUŘ, P. Comparison of the numerical stability of methods for anharmonic calculations of vibrational molecular energies. **Journal of Computational Chemistry**, v.28, n.10, p.1617–1624, 2007.

- ◇ Encontrar uma margem de erro para a utilização desses métodos, correlacionando gradientes b_1 com os desvios quadráticos médios entre os modos normais *low* e *high* para o procedimento PICVib. Ou com os desvios quadráticos médios das geometrias *low* e *high* para o procedimento PICVib-v.
- ◇ Realizar um estudo similar para os compostos do grupo 2 com simetria *all-cis*, e comparar com os compostos *all-trans* do mesmo grupo e com resultados experimentais publicados na literatura.
- ◇ Uma vez que propriedades em NLO são bastante dependentes da qualidade da função de onda e do método (correlação eletrônica recuperada), realizar cálculos com funções de onda mais sofisticadas e estáveis.
- ◇ Realizar estudos em hiperpolarizabilidade dinâmica com intuito de verificar como as propriedade NLO se comportam na medida que diferentes frequências de lasers são aplicadas⁵¹.
- ◇ Utilizar grupos doadores de elétrons como amina ou boro (que não possuem pares de elétrons livres) para diminuir as IEs dos fenestranos, com isso espera-se obter composto A-B-D mais compatíveis com os alcaplanos.
- ◇ Mesmo com o uso de métodos coupled-cluster no tratamento desses sistemas, observa-se que os problemas de instabilidade da função de onda indicam que o tratamento multiconfiguracional é o mais indicado.
- ◇ Um outro fator que precisa ser avaliado é o calculo de sistemas A-B-D com mesmo número de ligações- π . Com isso, teremos uma ideia mais clara do efeito de ω nas propriedades ópticas.
- ◇ Realizar o estudo de *Turnover Frequency*¹¹⁰ para determinar a atividade catalítica após vários ciclos catalíticos. Infelizmente, a saturação do catalisador é aspecto importante e pouco explorado em estudos teóricos.
- ◇ Realizar estudos em NLO para demais propriedades, tais como, retificação óptica, efeito Pöckels, efeito Kerr, dentre outros.

110. KOZUCH, S.; SHAIK, S. How to conceptualize catalytic cycles? the energetic span model. **Accounts of Chemical Research**, v.44, n.2, p.101–110, 2010.

Tabelas com os Dados Consolidados

“Those ignorant Indians got nothin’ on me(...)”

—EDDIE VEDDER E STONE GOSSARD (Do The Evolution, 1998)

”Nem o Chico Mendes sobreviveu (...)”

—AGUINALDO BATISTA E LUIZ GONZAGA (Xote Ecológico,
1989)

7.1 TABELAS PARTE I—Fenestranos

Tabela 7.1: Parâmetros estruturais de distâncias (em Å), menor ângulo torsional (ω , em graus) envolvendo o carbono central (C^0) e seus átomos vizinhos (C^α), para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos fenestranos do grupo 1 determinados com os métodos B3LYP/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(2d,p) e CCSD/6-311+G(2d,p). $\text{RMSD}_{\text{ccsd}}^{\text{§}}$ é o valor do desvio quadrático médio das distâncias em relação aos obtidos com o método CCSD/6-311+G(2d,p).

Composto	Método	d(C^0-C^α) (Å)				ω (graus)	$\text{RMSD}_{\text{ccsd}}$ (Å)
1	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,509	1,509	1,526	1,526	22,5	0,003
	MP2/6-311+G(d,p)	1,508	1,508	1,528	1,528	22,6	0,004
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,504	1,504	1,525	1,525	22,6	0,001
	CCSD/6-311+G(2d,p)	1,505	1,505	1,524	1,524	22,5	—
2	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,505	1,505	1,517	1,517	23,4	0,003
	MP2/6-311+G(d,p)	1,504	1,504	1,519	1,519	23,4	0,004
Continua na próxima página							

Tabela 7.1 – Continuação da página anterior

Composto	Método	d(C ⁰ –C ^α) (Å)				ω (graus)	RMSD _{ccsd} (Å)
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,500	1,500	1,516	1,516	23,4	0,001
	CCSD/6-311+G(2d,p)	1,501	1,501	1,515	1,515	23,4	–
3	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,524	1,531	1,539	1,552	24,3	0,004
	MP2/6-311+G(d,p)	1,520	1,527	1,536	1,553	24,6	0,002
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,516	1,524	1,533	1,551	24,6	0,002
	CCSD/6-311+G(2d,p)	1,520	1,526	1,535	1,550	24,6	–
4	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,532	1,532	1,537	1,537	26,4	0,004
	MP2/6-311+G(d,p)	1,530	1,530	1,535	1,535	26,6	0,002
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,527	1,527	1,531	1,531	26,6	0,002
	CCSD/6-311+G(2d,p)	1,528	1,528	1,533	1,533	26,5	–
5	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,528	1,528	1,528	1,528	27,4	0,004
	MP2/6-311+G(d,p)	1,526	1,526	1,526	1,526	27,5	0,002
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,522	1,522	1,522	1,522	27,5	0,002
	CCSD/6-311+G(2d,p)	1,524	1,524	1,524	1,524	27,5	–
6	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,555	1,556	1,564	1,565	27,8	0,008
	MP2/6-311+G(d,p)	1,541	1,550	1,554	1,562	27,4	0,002
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,540	1,547	1,553	1,561	27,4	0,003
	CCSD/6-311+G(2d,p)	1,544	1,551	1,554	1,562	27,4	–
7	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,552	1,554	1,560	1,572	27,3	0,007
	MP2/6-311+G(d,p)	1,546	1,548	1,554	1,569	26,9	0,002
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,543	1,545	1,552	1,568	27,0	0,002
	CCSD/6-311+G(2d,p)	1,545	1,548	1,553	1,566	27,1	–
8	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,546	1,552	1,553	1,559	27,9	0,005
	MP2/6-311+G(d,p)	1,541	1,545	1,549	1,556	27,7	0,001
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,538	1,542	1,546	1,554	27,9	0,003

Continua na próxima página

Tabela 7.1 – Continuação da página anterior

Composto	Método	d(C ⁰ –C ^α) (Å)				ω (graus)	RMSD _{ccsd} (Å)
	CCSD/6-311+G(2d,p)	1,542	1,546	1,549	1,555	27,8	—
9	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,544	1,544	1,550	1,550	28,7	0,006
	MP2/6-311+G(d,p)	1,537	1,537	1,547	1,547	28,9	0,001
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,534	1,534	1,544	1,544	28,9	0,003
	CCSD/6-311+G(2d,p)	1,537	1,537	1,546	1,546	28,8	—
10	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,529	1,529	1,529	1,529	27,2	0,004
	MP2/6-311+G(d,p)	1,527	1,527	1,527	1,527	27,3	0,002
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,523	1,523	1,524	1,524	27,3	0,002
	CCSD/6-311+G(2d,p)	1,525	1,525	1,526	1,526	27,3	—

[§] $RMSD = \sqrt{\frac{\sum (d - d_{ccsd})^2}{N}}$ em que d_{ccsd} e d são as distâncias em Å pelo método CCSD e para os demais métodos, respectivamente.

Composto	Método	d(C ⁰ –C ^α) (Å)				ω (graus)	RMSD _{ccsd} (Å)
11	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,653	1,653	1,653	1,653	10,4	0,012
	MP2/6-311+G(d,p)	1,636	1,636	1,636	1,636	11,2	0,005
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,638	1,638	1,638	1,638	11,0	0,003
	CCSD/6-311+G(2d,p)	1,639	1,639	1,642	1,642	10,9	—
12	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,658	1,658	1,683	1,683	7,3	0,014
	MP2/6-311+G(d,p)	1,641	1,641	1,671	1,671	8,1	0,001
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,643	1,643	1,677	1,677	7,8	0,005
	CCSD/6-311+G(2d,p)	1,643	1,643	1,670	1,670	8,1	—
13	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,685	1,685	1,685	1,685	4,3	0,014
	MP2/6-311+G(d,p)	1,672	1,672	1,672	1,672	5,1	0,002
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,676	1,676	1,676	1,676	4,8	0,006
	CCSD/6-311+G(2d,p)	1,669	1,669	1,672	1,672	5,3	—
17	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,570	1,570	1,612	1,612	19,7	—
	MP2/6-311+G(d,p)	1,557	1,557	1,597	1,597	20,2	—
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,554	1,554	1,598	1,598	20,0	—
	CCSD/6-311+G(2d,p)	—	—	—	—	—	—
18	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,542	1,542	1,542	1,542	27,2	0,007
	MP2/6-311+G(d,p)	1,529	1,529	1,529	1,529	27,5	0,006
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,527	1,527	1,527	1,527	27,4	0,008
	CCSD/6-311+G(2d,p)	1,535	1,535	1,535	1,535	27,4	—
19	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,591	1,569	1,611	1,629	17,4	0,019

Continua na próxima página

Tabela 7.2 – Continuação da página anterior

Composto	Método	d(C ⁰ –C ^α) (Å)				ω (graus)	RMSD _{ccsd} (Å)
	MP2/6-311+G(d,p)	1,553	1,580	1,597	1,612	18,1	0,008
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,551	1,578	1,598	1,615	17,8	0,010
	CCSD/6-311+G(2d,p)	1,568	1,586	1,598	1,609	18,1	–
20	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,540	1,540	1,564	1,564	26,0	0,007
	MP2/6-311+G(d,p)	1,540	1,540	1,564	1,564	26,0	0,007
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,524	1,524	1,552	1,552	26,4	0,008
	CCSD/6-311+G(2d,p)	1,534	1,534	1,555	1,555	26,4	–
21	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,562	1,562	1,562	1,562	25,4	0,006
	MP2/6-311+G(d,p)	1,551	1,551	1,551	1,551	26,1	0,005
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,550	1,550	1,550	1,550	25,8	0,006
	CCSD/6-311+G(2d,p)	1,556	1,556	1,556	1,556	25,7	–

[§] $RMSD = \sqrt{\frac{\sum (d - d_{ccsd})^2}{N}}$ em que d_{ccsd} e d são as distâncias em Å pelo método CCSD e para os demais métodos, respectivamente.

Composto	Método	$d(C^0-C^\alpha)$ (Å)				ω (graus)	RMSD _{ccsd} (Å)
22	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,510	1,510	1,533	1,533	22,6	0,003
	MP2/6-311+G(d,p)	1,509	1,509	1,534	1,534	22,7	0,003
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,505	1,505	1,532	1,532	22,7	0,001
	CCSD/6-311+G(2d,p)	1,506	1,506	1,531	1,531	22,6	—
23	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,507	1,507	1,523	1,523	23,4	0,003
	MP2/6-311+G(d,p)	1,506	1,506	1,524	1,524	23,4	0,003
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,503	1,503	1,522	1,522	23,4	0,001
	CCSD/6-311+G(2d,p)	1,503	1,503	1,521	1,521	23,4	—
24	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,509	1,509	1,525	1,525	23,2	0,004
	MP2/6-311+G(d,p)	1,508	1,508	1,526	1,526	23,2	0,004
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,504	1,504	1,524	1,524	23,2	0,001
	CCSD/6-311+G(2d,p)	1,504	1,504	1,522	1,522	23,2	—
25	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,527	1,527	1,530	1,530	27,5	0,003
	MP2/6-311+G(d,p)	1,526	1,526	1,527	1,527	27,6	0,001
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,522	1,522	1,525	1,525	27,6	0,002
	CCSD/6-311+G(2d,p)	1,524	1,524	1,527	1,527	27,6	—
26	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,530	1,530	1,530	1,530	27,9	0,003
	MP2/6-311+G(d,p)	1,528	1,528	1,528	1,528	28,1	0,001
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,525	1,525	1,525	1,525	28,1	0,002
	CCSD/6-311+G(2d,p)	1,527	1,527	1,527	1,527	28,0	—
27	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,532	1,532	1,550	1,550	27,7	0,006

Continua na próxima página

Tabela 7.3 – Continuação da página anterior

Composto	Método	d(C ⁰ –C ^α) (Å)				ω (graus)	RMSD _{ccsd} (Å)
	MP2/6-311+G(d,p)	1,525	1,525	1,538	1,538	27,2	0,004
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,522	1,522	1,536	1,536	27,1	0,007
	CCSD/6-311+G(2d,p)	1,527	1,527	1,544	1,544	27,5	–

§ $RMSD = \sqrt{\frac{\sum (d - d_{ccsd})^2}{N}}$ em que d_{ccsd} e d são as distâncias em Å pelo método CCSD e para os demais métodos, respectivamente.

Tabela 7.4: Energias de ionização vertical (IE, em eV) e energias singleto-triplete ($E(S-T)$), em kcal mol^{-1}) das geometrias de equilíbrio em fase gás dos fenestranos do grupo 1 determinadas com os métodos B3LYP/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(2d,p) e CCSD/6-311+G(2d,p).

Composto	Método	IE (eV)	$E(S-T)$ (kcal mol^{-1})
1	B3LYP/6-311+G(d,p)	8,51	-141,4
	MP2/6-311+G(d,p)	8,58	-152,1
	MP2/6-311+G(2d,p)	8,64	-153,1
	CCSD/6-311+G(2d,p)	8,56	—
2	B3LYP/6-311+G(d,p)	8,16	-91,5
	MP2/6-311+G(d,p)	9,00	-98,8
	MP2/6-311+G(2d,p)	9,06	-100,2
	CCSD/6-311+G(2d,p)	8,56	—
3	B3LYP/6-311+G(d,p)	8,44	-96,8
	MP2/6-311+G(d,p)	9,10	-103,7
	MP2/6-311+G(2d,p)	9,15	-104,9
	CCSD/6-311+G(2d,p)	8,79	—
4	B3LYP/6-311+G(d,p)	8,32	-95,3
	MP2/6-311+G(d,p)	9,00	-102,9
	MP2/6-311+G(2d,p)	9,06	-104,1
	CCSD/6-311+G(2d,p)	8,67	—
5	B3LYP/6-311+G(d,p)	8,26	-106,8
	MP2/6-311+G(d,p)	8,53	-93,9
	MP2/6-311+G(2d,p)	8,58	-94,6
	CCSD/6-311+G(2d,p)	8,85	—
6	B3LYP/6-311+G(d,p)	8,63	-99,9
	MP2/6-311+G(d,p)	9,05	-105,3

Continua na próxima página

Tabela 7.4 – Continuação da página anterior

Composto	Método	IE (eV)	E(S–T) (kcal mol ⁻¹)
7	MP2/6-311+G(2d,p)	9,10	-106,7
	CCSD/6-311+G(2d,p)	8,83	—
	B3LYP/6-311+G(d,p)	8,46	-98,6
	MP2/6-311+G(d,p)	8,97	-104,8
	MP2/6-311+G(2d,p)	9,02	-106,1
	CCSD/6-311+G(2d,p)	8,73	—
	B3LYP/6-311+G(d,p)	8,44	-112,4
	MP2/6-311+G(d,p)	9,12	-105,8
	MP2/6-311+G(2d,p)	9,11	-106,7
	CCSD/6-311+G(2d,p)	8,83	—
	B3LYP/6-311+G(d,p)	8,39	-112,0
	MP2/6-311+G(d,p)	8,69	-98,0
	MP2/6-311+G(2d,p)	8,73	-98,8
	CCSD/6-311+G(2d,p)	8,99	—
	B3LYP/6-311+G(d,p)	8,01	-103,2
	MP2/6-311+G(d,p)	8,81	-121,2
	MP2/6-311+G(2d,p)	8,88	-120,8
	CCSD/6-311+G(2d,p)	8,70	—

Tabela 7.5: Energias de ionização vertical (IE, em eV) e energias singleto-triplete ($E(S-T)$), em kcal mol^{-1}) das geometrias de equilíbrio em fase gás dos fenestranos do grupo 2 determinados com os métodos B3LYP/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(2d,p) e CCSD/6-311+G(2d,p).

Composto	Método	IE (eV)	$E(S-T)$ (kcal mol^{-1})
11	B3LYP/6-311+G(d,p)	6,66	-81,8
	MP2/6-311+G(d,p)	6,93	-95,9
	MP2/6-311+G(2d,p)	6,96	-94,7
	CCSD/6-311+G(2d,p)	6,89	—
12	B3LYP/6-311+G(d,p)	6,48	-68,6
	MP2/6-311+G(d,p)	6,75	-93,4
	MP2/6-311+G(2d,p)	6,77	-95,4
	CCSD/6-311+G(2d,p)	6,70	—
13	B3LYP/6-311+G(d,p)	6,27	-55,8
	MP2/6-311+G(d,p)	6,55	-79,4
	MP2/6-311+G(2d,p)	6,57	-79,0
	CCSD/6-311+G(2d,p)	6,50	—
17	B3LYP/6-311+G(d,p)	7,38	-59,6
	MP2/6-311+G(d,p)	7,86	-69,2
	MP2/6-311+G(2d,p)	7,92	-70,3
	CCSD/6-311+G(2d,p)	—	—
18	B3LYP/6-311+G(d,p)	7,54	-73,5
	MP2/6-311+G(d,p)	7,86	-73,6
	MP2/6-311+G(2d,p)	7,89	-73,6
	CCSD/6-311+G(2d,p)	8,10	—
19	B3LYP/6-311+G(d,p)	7,09	-45,0
	MP2/6-311+G(d,p)	7,92	-72,6

Continua na próxima página

Tabela 7.5 – Continuação da página anterior

Composto	Método	IE (eV)	E(S–T) (kcal mol ⁻¹)
20	MP2/6-311+G(2d,p)	7,96	-73,3
	CCSD/6-311+G(2d,p)	7,35	—
	B3LYP/6-311+G(d,p)	6,88	-38,2
	MP2/6-311+G(d,p)	8,53	-90,8
	MP2/6-311+G(2d,p)	8,55	-87,6
	CCSD/6-311+G(2d,p)	7,26	—
	B3LYP/6-311+G(d,p)	6,53	-21,0
	MP2/6-311+G(d,p)	6,64	-18,5
21	MP2/6-311+G(2d,p)	6,67	-18,1
	CCSD/6-311+G(2d,p)	6,92	—

Tabela 7.6: Energias de ionização vertical (IE, em eV) e energias singleto-triplete ($E(S-T)$), em kcal mol^{-1}) das geometrias de equilíbrio em fase gás dos fenestranos do grupo 3 determinados com os métodos B3LYP/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(2d,p) e CCSD/6-311+G(2d,p).

Composto	Método	IE (eV)	$E(S-T)$ (kcal mol^{-1})
22	B3LYP/6-311+G(d,p)	8,87	-339,5
	MP2/6-311+G(d,p)	9,54	-98,7
	MP2/6-311+G(2d,p)	9,63	-99,4
	CCSD/6-311+G(2d,p)	9,02	—
23	B3LYP/6-311+G(d,p)	8,52	-339,6
	MP2/6-311+G(d,p)	9,39	-99,0
	MP2/6-311+G(2d,p)	9,46	-99,6
	CCSD/6-311+G(2d,p)	8,99	—
24	B3LYP/6-311+G(d,p)	8,25	-430,1
	MP2/6-311+G(d,p)	9,08	-121,5
	MP2/6-311+G(2d,p)	9,16	-121,1
	CCSD/6-311+G(2d,p)	8,59	—
25	B3LYP/6-311+G(d,p)	8,16	-328,4
	MP2/6-311+G(d,p)	9,58	-103,6
	MP2/6-311+G(2d,p)	9,63	-102,7
	CCSD/6-311+G(2d,p)	8,69	—
26	B3LYP/6-311+G(d,p)	8,25	-344,9
	MP2/6-311+G(d,p)	8,35	-78,0
	MP2/6-311+G(2d,p)	8,40	-76,6
	CCSD/6-311+G(2d,p)	8,85	—
27	B3LYP/6-311+G(d,p)	9,14	-355,1
	MP2/6-311+G(d,p)	10,96	-102,7

Continua na próxima página

Tabela 7.6 – Continuação da página anterior

Composto	Método	IE	E(S–T)
		(eV)	(kcalmol ^{–1})
	MP2/6-311+G(2d,p)	11,01	-102,2
	CCSD/6-311+G(2d,p)	9,71	–

Tabela 7.7: Energias de tensão de anel da molécula (E_{Str}), tensão de anel da molécula por átomo de carbono (E_{Str}/C) e a entalpia de formação ($\Delta_f H$) para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos fenestranos do grupo 1 determinado pelo nível de cálculo B3LYP/6-311+G(d,p).

Equação Homodésmica [§]	E_{Str} (kcal mol ⁻¹)	E_{Str}/C (kcal mol ⁻¹)	$\Delta_f H$ (kcal mol ⁻¹)
1 + 13A → C + 5D + 4E	88,7	8,9	126,1
2 + 12A + B → C + 3D + 4E + 2F	97,3	9,7	102,0
3 + 13A + B → C + 4D + 4E + 2F	54,2	4,9	63,9
4 + 13A + B → C + 4D + 4E + 2F	53,0	4,8	62,6
5 + 12A + 2B → C + 2D + 4E + 4F	57,8	5,3	34,7
6 + 14A + B → C + 5D + 4E + 2F	29,8	2,5	44,4
7 + 14A + B → C + 5D + 4E + 2F	29,2	2,4	43,9
8 + 13A + 2B → C + 3D + 4E + 4F	28,9	2,4	10,8
9 + 12A + 3B → C + D + 4E + 6F	30,9	2,6	-19,9
10 + 12A + 5 B → C + 2D + 4E + 2F + 3 G	33,3	2,2	42,0

[§] O número em negrito representa a numeração composto na Figura 4.1. As letras A, B, C, D, E, F e G, representam os compostos etano, eteno, neopentano, propano, isobutano, propeno, 1,3-butadieno, respectivamente.

Tabela 7.8: Energias de tensão de anel da molécula (E_{Str}), tensão de anel da molécula por átomo de carbono (E_{Str}/C) e a entalpia de formação ($\Delta_f H$) para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos fenestranos do grupo 2 determinado pelo nível de cálculo B3LYP/6-311+G(d,p).

Equação Homodésmica [§]	E_{Str} (kcal mol ⁻¹)	E_{Str}/C (kcal mol ⁻¹)	$\Delta_f H$ (kcal mol ⁻¹)
11 + 16A → C + 8D + 4E	148,5	11,4	200,9
12 + 15A + B → C + 6D + 4E + 2F	164,1	12,6	183,7
13 + 14A + 2B → C + 4D + 4E + 4F	178,8	13,8	165,7
17 + 14A + 2B → C + 6D + 2E + 2F + 2H	93,6	7,2	58,6
18 + 12A + 4B → C + 4D + 4F + 4H	43,1	3,3	-79,2
19 + 13A + 3B → C + 4D + 2E + 4F + 2H	104,5	8,0	36,8
20 + 12A 4B → C 2D + 2E + 6F + G + H	36,7	2,8	-38,8
21 + 10A 6B → C 2D + 6F + 2G + 2H	55,0	4,2	-42,5

[§] O número em negrito representa a numeração composto na Figura 4.2. As letras A, B, C, D, E, F, G e H representam os compostos etano, eteno, neopentano, propano, isobutano, propeno, 1,3-butadieno, e 2-metil-propeno, respectivamente.

Tabela 7.9: Energias de tensão de anel da molécula (E_{Str}), tensão de anel da molécula por átomo de carbono (E_{Str}/C) e a entalpia de formação ($\Delta_f H$) para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos fenestranos do grupo 3 determinado pelo nível de cálculo B3LYP/6-311+G(d,p).

Equação Homodésmica [§]	E_{Str} (kcal mol ⁻¹)	E_{Str}/C (kcal mol ⁻¹)	$\Delta_f H$ (kcal mol ⁻¹)
22 + 11A + 2B → C + 2D + 4E + 2F + I	93,4	9,3	132,8
23 + 12A + B → C + 2D + 4E + 2F + I	94,7	9,5	126,6
24 + 12A + 5B → C + 2D + 4E + 2F + 3G + I	70,0	5,0	129,8
25 + 12A + 2B → C + D + 4E + 4F + I	57,5	5,2	61,6
26 + 12A + 2B → C + D + 4E + 4F + 2I	58,1	5,3	89,4
27 + 14A + 2B → C + 2D + 2E + 2F + 2H + 4I	15,3	1,2	89,1

[§] O número em negrito representa a numeração dos compostos na Figura 4.3. As letras A, B, C, D, E, F, G, H e I representam os compostos etano, eteno, neopentano, propano, isobutano, propeno, 1,3-butadieno, 2-metil-propeno e 2-propanona, respectivamente.

Tabela 7.10 – Continuação da página anterior

Composto	Método	$\nu_1^{\S}$ (cm^{-1})	$\nu_1^{\dagger}$ (cm^{-1})	$\nu_1^{\ddagger}$ (cm^{-1})	$\%(\Delta_{\text{relativa}})^{\#}$ para $\nu_1^{\dagger}$	$\%(\Delta_{\text{relativa}})^{\#\#}$ para $\nu_1^{\ddagger}$
	MP2/6-311+G(d,p)	63	64	-58	-1,35	193,05
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	53	—	—	—
	CCSD/6-311+G(2d,p)	—	66	—	—	—
7	B3LYP/6-311+G(d,p)	48	—	—	—	—
	MP2/6-311+G(d,p)	51	53	-36	-3,15	169,34
	MP2/6-311+G(2d,p)	49	50	—	-2,21	—
	CCSD/6-311+G(2d,p)	—	94	—	—	—
8	B3LYP/6-311+G(d,p)	66	—	—	—	—
	MP2/6-311+G(d,p)	57	59	24	-2,57	58,20
	MP2/6-311+G(2d,p)	56	58	—	-2,39	—
	CCSD/6-311+G(2d,p)	—	74	—	—	—
9	B3LYP/6-311+G(d,p)	74	—	—	—	—
	MP2/6-311+G(d,p)	39	43	37	-8,77	4,91
	MP2/6-311+G(2d,p)	45	47	—	-4,11	—
	CCSD/6-311+G(2d,p)	—	58	—	—	—
10	B3LYP/6-311+G(d,p)	60	—	—	—	—
	MP2/6-311+G(d,p)	35	38	15	-8,55	55,95
	MP2/6-311+G(2d,p)	41	42	—	-2,93	—
	CCSD/6-311+G(2d,p)	—	122	—	—	—

$^{\#} \%(\Delta_{\text{relativa}})$ é a diferença relativa percentual entre os valores analítico e PICVib, isto é, $((\nu_1^{\S} - \nu_1^{\dagger})/\nu_1^{\S}) \times 100$.

$^{\#\#} \%(\Delta_{\text{relativa}})$ é a diferença relativa percentual entre os valores analítico e PICVib-v, isto é, $((\nu_1^{\S} - \nu_1^{\ddagger})/\nu_1^{\S}) \times 100$.

Tabela 7.11 – Continuação da página anterior

Composto	Método	$\nu_1^{\S}$ (cm ⁻¹)	$\nu_1^{\dagger}$ (cm ⁻¹)	$\nu_1^{\ddagger}$ (cm ⁻¹)	$\%(\Delta_{\text{relativa}})^{\#}$ para $\nu_1^{\dagger}$	$\%(\Delta_{\text{relativa}})^{\#\#}$ para $\nu_1^{\ddagger}$
	MP2/6-311+G(d,p)	—	128	108	—	—
	MP2/6-311+G(2d,p)	127	129	—	—	—
	CCSD/6-311+G(2d,p)	—	129	—	—	—
20	B3LYP/6-311+G(d,p)	134	—	—	—	—
	MP2/6-311+G(d,p)	136	128	96	5,52	29,14
	MP2/6-311+G(2d,p)	130	137	—	-4,81	—
	CCSD/6-311+G(2d,p)	—	133	—	—	—
21	B3LYP/6-311+G(d,p)	122	—	—	—	—
	MP2/6-311+G(d,p)	122	112	69	8,05	43,19
	MP2/6-311+G(2d,p)	115	122	—	-5,72	—
	CCSD/6-311+G(2d,p)	—	122	—	—	—

$^{\#} \%(\Delta_{\text{relativa}})$ é a diferença relativa percentual entre os valores analítico e PICVib, isto é, $((\nu_1^{\S} - \nu_1^{\dagger})/\nu_1^{\S}) \times 100$.

$^{\#\#} \%(\Delta_{\text{relativa}})$ é a diferença relativa percentual entre os valores analítico e PICVib-v, isto é, $((\nu_1^{\S} - \nu_1^{\ddagger})/\nu_1^{\S}) \times 100$.

Composto	Método	ν_1^s (cm ⁻¹)	$\nu_1^\dagger$ (cm ⁻¹)	$\nu_1^\ddagger$ (cm ⁻¹)	%(Δ_{relativa}) [#] para $\nu_1^\dagger$	%(Δ_{relativa}) ^{##} para $\nu_1^\ddagger$
22	B3LYP/6-311+G(d,p)	73	—	—	—	—
	MP2/6-311+G(d,p)	55	57	-21	-3,52	138,83
	MP2/6-311+G(2d,p)	56	58	—	-3,58	—
	CCSD/6-311+G(2d,p)	—	—	—	—	—
23	B3LYP/6-311+G(d,p)	71	—	—	—	—
	MP2/6-311+G(d,p)	55	57	-24	-3,71	144,60
	MP2/6-311+G(2d,p)	58	59	—	-2,87	—
	CCSD/6-311+G(2d,p)	—	125	—	—	—
24	B3LYP/6-311+G(d,p)	53	—	—	—	—
	MP2/6-311+G(d,p)	41	44	-36	-8,32	188,55
	MP2/6-311+G(2d,p)	43	46	—	-8,66	—
	CCSD/6-311+G(2d,p)	—	53	—	—	—
25	B3LYP/6-311+G(d,p)	75	—	—	—	—
	MP2/6-311+G(d,p)	52	54	-21	-3,88	139,97
	MP2/6-311+G(2d,p)	54	57	—	-4,51	—
	CCSD/6-311+G(2d,p)	—	129	—	—	—
26	B3LYP/6-311+G(d,p)	61	—	—	—	—
	MP2/6-311+G(d,p)	49	51	-35	-4,80	171,30
	MP2/6-311+G(2d,p)	49	52	—	-5,82	—
	CCSD/6-311+G(2d,p)	—	—	—	—	—
27	B3LYP/6-311+G(d,p)	44	—	—	—	—

Continua na próxima página

Tabela 7.12 – Continuação da página anterior

Composto	Método	$\nu_1^{\S}$ (cm ⁻¹)	$\nu_1^{\dagger}$ (cm ⁻¹)	$\nu_1^{\ddagger}$ (cm ⁻¹)	%(Δ_{relativa}) [‡] para $\nu_1^{\dagger}$	%(Δ_{relativa}) ^{‡‡} para $\nu_1^{\ddagger}$
	MP2/6-311+G(d,p)	37	41	-33	-8,72	189,27
	MP2/6-311+G(2d,p)	37	40	—	-9,12	—
	CCSD/6-311+G(2d,p)	—	—	—	—	—

[‡] %(Δ_{relativa}) é a diferença relativa percentual entre os valores analítico e PICVib, isto é, $((\nu_1^{\S} - \nu_1^{\dagger})/\nu_1^{\S}) \times 100$.

^{‡‡} %(Δ_{relativa}) é a diferença relativa percentual entre os valores analítico e PICVib-v, isto é, $((\nu_1^{\S} - \nu_1^{\ddagger})/\nu_1^{\S}) \times 100$.

7.2 TABELAS PARTE II–Alcaplanos

Tabela 7.13: Parâmetros estruturais de distâncias (em Å), menor ângulo torsional (ω , em graus) envolvendo o carbono central (C^0) e seus átomos vizinhos (C^α), para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos alcaplanos do grupo 4 determinados com os métodos B3LYP/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G(2d,p). $\text{RMSD}_{\text{mp2}}^{\S}$ é o valor do desvio quadrático médio das distâncias em relação aos obtidos com o método MP2/6-311+G(2d,p). Moléculas cuja numeração é seguida por um apóstrofo (') correspondem à mesma molécula sem o apóstrofo porém com simetria D_2 ao invés de D_{2h} .

Composto	Método	$d(C^0-C^\alpha)$ (Å)				ω (graus)	RMSD_{mp2} (Å)
28	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,599	1,599	1,599	1,599	0,0	0,002
	MP2/6-311+G(d,p)	1,597	1,597	1,597	1,597	0,0	0,003
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,600	1,600	1,600	1,600	0,0	—
29	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,623	1,623	1,623	1,623	0,0	0,005
	MP2/6-311+G(d,p)	1,624	1,624	1,624	1,624	0,0	0,005
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,629	1,629	1,629	1,629	0,0	—
30	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,595	1,595	1,595	1,595	0,0	0,001
	MP2/6-311+G(d,p)	1,593	1,593	1,593	1,593	0,0	0,003
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,596	1,596	1,596	1,596	0,0	—
31	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,648	1,648	1,648	1,648	0,0	0,012
	MP2/6-311+G(d,p)	1,635	1,635	1,635	1,635	0,0	0,002
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,636	1,636	1,636	1,636	0,0	—
32	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,658	1,658	1,658	1,658	0,0	0,001
	MP2/6-311+G(d,p)	1,654	1,654	1,654	1,654	0,0	0,005
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,659	1,659	1,659	1,659	0,0	—
33	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,657	1,657	1,657	1,657	0,0	0,009
	MP2/6-311+G(d,p)	1,645	1,645	1,645	1,645	0,0	0,004
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,648	1,648	1,648	1,648	0,0	—

Continua na próxima página

Tabela 7.13 – Continuação da página anterior

Composto	Método	$d(C^0-C^\alpha)$ (Å)				ω (graus)	RMSD _{mp2} (Å)
28'	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,600	1,600	1,600	1,600	6,9	0,124
	MP2/6-311+G(d,p)	1,478	1,478	1,478	1,478	3,5	0,002
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,476	1,476	1,476	1,476	3,5	—
29'	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,608	1,608	1,608	1,608	8,4	0,008
	MP2/6-311+G(d,p)	1,615	1,615	1,615	1,615	8,2	0,001
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,616	1,616	1,616	1,616	8,3	—
30'	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,598	1,598	1,598	1,598	6,7	0,012
	MP2/6-311+G(d,p)	1,609	1,609	1,609	1,609	6,2	0,001
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,610	1,609	1,610	1,609	6,1	—
31'	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,631	1,631	1,631	1,631	8,3	0,025
	MP2/6-311+G(d,p)	1,606	1,606	1,606	1,606	6,0	0,001
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,606	1,606	1,606	1,606	6,1	—
32'	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,619	1,619	1,619	1,619	10,9	0,007
	MP2/6-311+G(d,p)	1,612	1,612	1,612	1,612	11,0	0,001
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,611	1,611	1,611	1,611	11,2	—
33'	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,620	1,620	1,620	1,620	9,7	0,003
	MP2/6-311+G(d,p)	1,622	1,622	1,622	1,622	8,4	0,001
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,623	1,623	1,623	1,623	8,4	—

§ $RMSD = \sqrt{\frac{\sum (d - d_{mp2})^2}{N}}$ em que d_{mp2} e d são as distâncias em Å pelo método MP2/6-311+G(2d,p) e para os demais métodos, respectivamente.

Composto	Método	$d(C^0-C^\alpha)$ (Å)				ω (graus)	RMSD _{mp2} (Å)
34	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,466	1,466	1,466	1,466	0,0	0,000
	MP2/6-311+G(d,p)	1,470	1,469	1,469	1,469	0,0	0,003
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,466	1,466	1,466	1,466	0,0	—
35	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,465	1,465	1,465	1,465	0,0	0,001
	MP2/6-311+G(d,p)	1,468	1,468	1,468	1,468	0,0	0,002
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,466	1,466	1,466	1,466	0,0	—
36	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,453	1,453	1,453	1,453	0,0	0,000
	MP2/6-311+G(d,p)	1,456	1,456	1,456	1,456	0,0	0,003
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,452	1,452	1,452	1,452	0,0	—
37	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,499	1,499	1,499	1,499	0,0	0,023
	MP2/6-311+G(d,p)	1,521	1,521	1,521	1,521	0,0	0,001
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,522	1,522	1,522	1,522	0,0	—
38	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,474	1,474	1,474	1,474	0,0	0,002
	MP2/6-311+G(d,p)	1,478	1,478	1,478	1,478	0,0	0,001
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,476	1,476	1,476	1,476	0,0	—
39	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,482	1,482	1,482	1,482	0,0	0,003
	MP2/6-311+G(d,p)	1,487	1,487	1,487	1,487	0,0	0,002
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,485	1,485	1,485	1,485	0,0	—
40	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,482	1,482	1,482	1,482	0,0	0,002

Continua na próxima página

Tabela 7.14 – Continuação da página anterior

Composto	Método	d(C ⁰ –C ^α) (Å)				ω (graus)	RMSD _{mp2} (Å)
	MP2/6-311+G(d,p)	1,485	1,485	1,485	1,485	0,0	0,002
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,484	1,484	1,484	1,484	0,0	–
34'	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,463	1,463	1,463	1,463	4,5	0,147
	MP2/6-311+G(d,p)	1,609	1,609	1,609	1,609	9,9	0,001
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,609	1,609	1,609	1,609	10,0	–
35'	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,462	1,462	1,462	1,462	5,1	0,004
	MP2/6-311+G(d,p)	1,470	1,470	1,470	1,470	4,9	0,003
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,467	1,467	1,467	1,467	4,9	–
36'	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,452	1,452	1,452	1,452	4,2	0,015
	MP2/6-311+G(d,p)	1,470	1,470	1,470	1,470	4,0	0,003
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,467	1,467	1,467	1,467	4,1	–
38'	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,473	1,473	1,473	1,473	3,9	0,017
	MP2/6-311+G(d,p)	1,459	1,459	1,459	1,459	3,6	0,004
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,455	1,455	1,455	1,455	3,6	–
39'	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,477	1,477	1,477	1,477	4,1	0,007
	MP2/6-311+G(d,p)	1,486	1,486	1,486	1,486	3,7	0,003
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,483	1,483	1,483	1,483	3,7	–
40'	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,478	1,478	1,478	1,478	3,4	0,004
	MP2/6-311+G(d,p)	1,484	1,484	1,484	1,484	3,0	0,002
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,482	1,482	1,482	1,482	2,9	–

§ $RMSD = \sqrt{\frac{\sum (d - d_{mp2})^2}{N}}$ em que d_{mp2} e d são as distâncias em Å pelo método MP2/6-311+G(2d,p) e para os demais métodos, respectivamente.

Composto	Método	d(C ⁰ –C ^α) (Å)				ω (graus)	RMSD _{mp2} (Å)
41	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,467	1,467	1,467	1,467	8,0	0,004
	MP2/6-311+G(d,p)	1,468	1,468	1,468	1,468	8,1	0,005
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,463	1,463	1,463	1,463	8,1	-
42	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,467	1,467	1,469	1,470	7,2	0,003
	MP2/6-311+G(d,p)	1,468	1,470	1,471	1,473	7,2	0,005
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,462	1,465	1,467	1,467	7,2	-
43	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,468	1,468	1,472	1,472	6,2	0,003
	MP2/6-311+G(d,p)	1,471	1,471	1,474	1,474	6,2	0,005
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,467	1,467	1,468	1,468	6,1	-
44	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,467	1,467	1,472	1,472	6,9	0,003
	MP2/6-311+G(d,p)	1,469	1,469	1,476	1,476	7,0	0,006
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,463	1,463	1,471	1,471	7,1	-
45	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,471	1,471	1,474	1,474	6,9	0,006
	MP2/6-311+G(d,p)	1,469	1,469	1,470	1,470	7,0	0,003
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,466	1,466	1,468	1,468	7,0	-
46	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,468	1,472	1,472	1,474	6,0	0,002
	MP2/6-311+G(d,p)	1,470	1,475	1,475	1,477	5,9	0,005
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,465	1,470	1,470	1,473	5,8	-
47	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,473	1,473	1,473	1,473	5,5	0,001
	MP2/6-311+G(d,p)	1,476	1,476	1,476	1,476	5,7	0,002

Continua na próxima página

Tabela 7.15 – Continuação da página anterior

Composto	Método	d(C ⁰ –C ^α) (Å)				ω (graus)	RMSD _{mp2} (Å)
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,474	1,474	1,474	1,474	5,6	-
48	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,512	1,512	1,512	1,512	0,0	0,019
	MP2/6-311+G(d,p)	1,529	1,529	1,529	1,529	0,0	0,002
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,531	1,531	1,531	1,531	0,0	-

§ $RMSD = \sqrt{\frac{\sum (d - d_{mp2})^2}{N}}$ em que d_{mp2} e d são as distâncias em Å pelo método MP2/6-311+G(2d,p) e para os demais métodos, respectivamente.

Tabela 7.16: Parâmetros estruturais de distâncias (em Å), menor ângulo torsional (ω , em graus) envolvendo o carbono central (C^0) e seus átomos vizinhos (C^α), para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos alcplanos do grupo 7 determinados com os métodos B3LYP/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G(2d,p). $RMSD_{mp2}^\S$ é o valor do desvio quadrático médio das distâncias em relação aos obtidos com o método MP2/6-311+G(2d,p). Moléculas cuja numeração é seguida por um apóstrofo (') correspondem à mesma molécula sem o apóstrofo porém com simetria D_2 ao invés de D_{2h} .

Composto	Método	$d(C^0-C^\alpha)$ (Å)				ω (graus)	$RMSD_{mp2}$ (Å)
49	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,506	1,506	1,506	1,506	0,0	0,003
	MP2/6-311+G(d,p)	1,509	1,509	1,509	1,509	0,0	0,000
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,509	1,509	1,509	1,509	0,0	—
50	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,504	1,504	1,504	1,504	0,0	0,007
	MP2/6-311+G(d,p)	1,513	1,513	1,513	1,513	0,0	0,001
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,512	1,512	1,512	1,512	0,0	—
51	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,506	1,506	1,506	1,506	0,0	0,005
	MP2/6-311+G(d,p)	1,511	1,511	1,511	1,511	0,0	0,000
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,511	1,511	1,511	1,511	0,0	—
49'	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,504	1,504	1,504	1,504	1,7	0,005
	MP2/6-311+G(d,p)	1,509	1,509	1,509	1,509	0,0	0,000
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,509	1,509	1,509	1,509	0,3	—
50'	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,502	1,502	1,502	1,502	2,6	0,010
	MP2/6-311+G(d,p)	1,513	1,513	1,513	1,513	2,0	0,001
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,512	1,512	1,512	1,512	1,8	—
51'	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,505	1,505	1,505	1,505	1,4	0,005
	MP2/6-311+G(d,p)	1,511	1,511	1,511	1,511	0,0	0,000
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,511	1,511	1,511	1,511	0,0	—

$^\S RMSD = \sqrt{\frac{\sum (d - d_{mp2})^2}{N}}$ em que d_{mp2} e d são as distâncias em Å pelo método MP2/6-311+G(2d,p) e para os demais métodos, respectivamente.

Composto	Método	d(C ⁰ –C ^α) (Å)				ω (graus)	RMSD _{mp2} (Å)
52	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,486	1,486	1,486	1,486	5,4	0,004
	MP2/6-311+G(d,p)	1,489	1,489	1,489	1,489	5,2	0,000
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,489	1,489	1,489	1,489	5,2	—
53	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,484	1,489	1,484	1,487	3,8	0,001
	MP2/6-311+G(d,p)	1,488	1,493	1,486	1,492	2,8	0,005
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,483	1,489	1,482	1,487	2,7	—
54	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,491	1,482	1,491	1,482	2,1	0,003
	MP2/6-311+G(d,p)	1,500	1,484	1,500	1,484	0,1	0,004
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,495	1,481	1,495	1,481	0,4	—
55	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,486	1,486	1,486	1,486	4,9	0,001
	MP2/6-311+G(d,p)	1,489	1,489	1,488	1,488	4,8	0,004
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,486	1,486	1,484	1,484	4,7	—
56	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,485	1,486	1,486	1,485	4,8	0,001
	MP2/6-311+G(d,p)	1,489	1,490	1,490	1,489	4,7	0,004
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,484	1,486	1,486	1,484	4,6	—
57	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,488	1,484	1,489	1,483	3,3	0,001
	MP2/6-311+G(d,p)	1,493	1,486	1,494	1,485	2,5	0,004
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,489	1,483	1,490	1,482	2,3	—
58	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,489	1,489	1,489	1,489	0,0	0,002

Continua na próxima página

Tabela 7.17 – Continuação da página anterior

Composto	Método	d(C ⁰ –C ^α) (Å)				ω (graus)	RMSD _{mp2} (Å)
	MP2/6-311+G(d,p)	1,490	1,490	1,490	1,490	0,0	0,003
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,487	1,487	1,487	1,487	0,0	–
58'	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,486	1,486	1,486	1,486	4,2	0,002
	MP2/6-311+G(d,p)	1,489	1,489	1,489	1,489	4,1	0,001
	MP2/6-311+G(2d,p)	1,488	1,488	1,488	1,488	4,0	–

§ $RMSD = \sqrt{\frac{\sum (d - d_{mp2})^2}{N}}$ em que d_{mp2} e d são as distâncias em Å pelo método MP2/6-311+G(2d,p) e para os demais métodos, respectivamente.

Tabela 7.18: Energias de ionização vertical (IE, em eV) e energias singleto-triplete ($E(S-T)$), em kcal mol^{-1}) das geometrias de equilíbrio em fase gás dos alcaplanos do grupo 4 determinados com os métodos B3LYP/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G(2d,p). Moléculas cuja numeração é seguida por um apóstrofo (') correspondem à mesma molécula sem o apóstrofo porém com simetria D_2 ao invés de D_{2h} .

Composto	Método	IE (eV)	$E(S-T)$ (kcal mol^{-1})
28	B3LYP/6-311+G(d,p)	3,77	1,7
	MP2/6-311+G(d,p)	4,26	-14,7
	MP2/6-311+G(2d,p)	4,34	-15,6
29	B3LYP/6-311+G(d,p)	3,95	-1,2
	MP2/6-311+G(d,p)	4,45	-18,1
	MP2/6-311+G(2d,p)	4,55	-19,1
30	B3LYP/6-311+G(d,p)	3,68	1,0
	MP2/6-311+G(d,p)	4,17	-15,7
	MP2/6-311+G(2d,p)	4,24	-16,3
31	B3LYP/6-311+G(d,p)	3,95	-9,4
	MP2/6-311+G(d,p)	4,37	-23,7
	MP2/6-311+G(2d,p)	4,46	-25,0
32	B3LYP/6-311+G(d,p)	3,68	-0,9
	MP2/6-311+G(d,p)	4,16	-16,2
	MP2/6-311+G(2d,p)	4,25	-17,1
33	B3LYP/6-311+G(d,p)	3,85	-7,3
	MP2/6-311+G(d,p)	4,31	-22,8
	MP2/6-311+G(2d,p)	4,40	-23,8
28'	B3LYP/6-311+G(d,p)	6,85	-30,6
	MP2/6-311+G(d,p)	5,16	-38,5
Continua na próxima página			

Tabela 7.18 – Continuação da página anterior

Composto	Método	IE (eV)	E(S–T) (kcalmol ⁻¹)
	MP2/6-311+G(2d,p)	5,20	-38,5
29'	B3LYP/6-311+G(d,p)	8,44	-45,5
	MP2/6-311+G(d,p)	5,72	-55,8
	MP2/6-311+G(2d,p)	5,76	-55,7
30'	B3LYP/6-311+G(d,p)	6,72	-29,4
	MP2/6-311+G(d,p)	5,03	-36,8
	MP2/6-311+G(2d,p)	5,08	-37,0
31'	B3LYP/6-311+G(d,p)	8,26	-54,8
	MP2/6-311+G(d,p)	5,82	-67,4
	MP2/6-311+G(2d,p)	5,86	-67,3
32'	B3LYP/6-311+G(d,p)	10,90	-70,7
	MP2/6-311+G(d,p)	6,08	-82,9
	MP2/6-311+G(2d,p)	6,14	-83,8
33'	B3LYP/6-311+G(d,p)	9,74	-65,1
	MP2/6-311+G(d,p)	6,02	-78,3
	MP2/6-311+G(2d,p)	6,07	-78,6

Tabela 7.19: Energias de ionização vertical (IE, em eV) e energias singleto-triplete ($E(S-T)$), em kcal mol^{-1}) das geometrias de equilíbrio em fase gás dos alcplanos do grupo 5 determinados com os métodos B3LYP/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G(2d,p). Moléculas cuja numeração é seguida por um apóstrofo (') correspondem à mesma molécula sem o apóstrofo porém com simetria D_2 ao invés de D_{2h} .

Composto	Método	IE (eV)	$E(S-T)$ (kcal mol^{-1})
34	B3LYP/6-311+G(d,p)	4,24	-27,0
	MP2/6-311+G(d,p)	4,62	-38,8
	MP2/6-311+G(2d,p)	4,71	-39,8
35	B3LYP/6-311+G(d,p)	4,56	-29,6
	MP2/6-311+G(d,p)	4,92	-42,1
	MP2/6-311+G(2d,p)	5,01	-43,0
36	B3LYP/6-311+G(d,p)	4,32	-29,2
	MP2/6-311+G(d,p)	4,71	-41,8
	MP2/6-311+G(2d,p)	4,79	-42,8
37	B3LYP/6-311+G(d,p)	6,37	-14,8
	MP2/6-311+G(d,p)	9,19	-69,2
	MP2/6-311+G(2d,p)	9,24	-69,7
38	B3LYP/6-311+G(d,p)	4,45	-31,1
	MP2/6-311+G(d,p)	4,82	-44,0
	MP2/6-311+G(2d,p)	4,91	-44,9
39	B3LYP/6-311+G(d,p)	4,26	-24,3
	MP2/6-311+G(d,p)	4,68	-37,6
	MP2/6-311+G(2d,p)	4,76	-38,3
40	B3LYP/6-311+G(d,p)	4,41	-31,8
	MP2/6-311+G(d,p)	4,82	-45,1
Continua na próxima página			

Tabela 7.19 – Continuação da página anterior

Composto	Método	IE (eV)	E(S–T) (kcal mol ⁻¹)
	MP2/6-311+G(2d,p)	4,92	-46,0
34'	B3LYP/6-311+G(d,p)	4,49	-47,3
	MP2/6-311+G(d,p)	5,07	-53,5
	MP2/6-311+G(2d,p)	5,14	-54,2
35'	B3LYP/6-311+G(d,p)	5,13	-57,9
	MP2/6-311+G(d,p)	5,61	-65,9
	MP2/6-311+G(2d,p)	5,68	-66,7
36'	B3LYP/6-311+G(d,p)	4,22	-47,8
	MP2/6-311+G(d,p)	5,05	-53,5
	MP2/6-311+G(2d,p)	5,12	-54,2
38'	B3LYP/6-311+G(d,p)	3,86	-49,4
	MP2/6-311+G(d,p)	5,26	-57,8
	MP2/6-311+G(2d,p)	5,32	-58,1
39'	B3LYP/6-311+G(d,p)	4,07	-46,0
	MP2/6-311+G(d,p)	5,21	-54,4
	MP2/6-311+G(2d,p)	5,27	-54,9
40'	B3LYP/6-311+G(d,p)	3,44	-47,6
	MP2/6-311+G(d,p)	5,17	-56,0
	MP2/6-311+G(2d,p)	5,24	-56,4

Tabela 7.20: Energias de ionização vertical (IE, em eV) e energias singleto-triplete ($E(S-T)$), em kcal mol^{-1}) das geometrias de equilíbrio em fase gás dos alcapanos do grupo 6 determinados com os métodos B3LYP/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G(2d,p).

Composto	Método	IE (eV)	$E(S-T)$ (kcal mol^{-1})
41	B3LYP/6-311+G(d,p)	5,68	-74,8
	MP2/6-311+G(d,p)	5,95	-85,4
	MP2/6-311+G(2d,p)	6,01	-85,7
42	B3LYP/6-311+G(d,p)	5,66	-71,9
	MP2/6-311+G(d,p)	5,98	-95,0
	MP2/6-311+G(2d,p)	6,53	-94,7
43	B3LYP/6-311+G(d,p)	5,63	-68,4
	MP2/6-311+G(d,p)	5,92	-97,2
	MP2/6-311+G(2d,p)	6,01	-96,7
44	B3LYP/6-311+G(d,p)	5,65	-69,1
	MP2/6-311+G(d,p)	6,02	-80,5
	MP2/6-311+G(2d,p)	6,01	-80,1
45	B3LYP/6-311+G(d,p)	5,63	-68,5
	MP2/6-311+G(d,p)	5,99	-79,4
	MP2/6-311+G(2d,p)	6,52	-91,7
46	B3LYP/6-311+G(d,p)	5,61	-65,3
	MP2/6-311+G(d,p)	6,06	-94,5
	MP2/6-311+G(2d,p)	5,99	-93,7
47	B3LYP/6-311+G(d,p)	5,57	-68,5
	MP2/6-311+G(d,p)	6,09	-91,5
	MP2/6-311+G(2d,p)	5,99	-91,0

Continua na próxima página

Tabela 7.20 – Continuação da página anterior

Composto	Método	IE	E(S–T)
		(eV)	(kcal mol ^{–1})
48	B3LYP/6-311+G(d,p)	6,49	-27,6
	MP2/6-311+G(d,p)	6,91	-51,3
	MP2/6-311+G(2d,p)	6,95	-50,9

Tabela 7.21: Energias de ionização vertical (IE, em eV) e energias singleto-triplete ($E(S-T)$), em kcal mol^{-1}) das geometrias de equilíbrio em fase gás dos alcaplanos do grupo 7 determinados com os métodos B3LYP/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G(2d,p). Moléculas cuja numeração é seguida por um apóstrofo (') correspondem à mesma molécula sem o apóstrofo porém com simetria D_2 ao invés de D_{2h} .

Composto	Método	IE (eV)	$E(S-T)$ (kcal mol^{-1})
49	B3LYP/6-311+G(d,p)	4,42	-34,3
	MP2/6-311+G(d,p)	4,84	-47,3
	MP2/6-311+G(2d,p)	4,94	-48,2
50	B3LYP/6-311+G(d,p)	4,22	-26,4
	MP2/6-311+G(d,p)	4,69	-39,7
	MP2/6-311+G(2d,p)	4,77	-40,5
51	B3LYP/6-311+G(d,p)	4,41	-34,3
	MP2/6-311+G(d,p)	4,88	-47,8
	MP2/6-311+G(2d,p)	4,98	-48,7
49'	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,68	-38,0
	MP2/6-311+G(d,p)	4,84	-47,3
	MP2/6-311+G(2d,p)	4,94	-48,3
50'	B3LYP/6-311+G(d,p)	2,58	-34,1
	MP2/6-311+G(d,p)	4,84	-44,4
	MP2/6-311+G(2d,p)	4,90	-44,5
51'	B3LYP/6-311+G(d,p)	1,36	-36,7
	MP2/6-311+G(d,p)	4,89	-47,9
	MP2/6-311+G(2d,p)	4,98	-48,7

Tabela 7.22: Energias de ionização vertical (IE, em eV) e energias singlete-triplete ($E(S-T)$), em kcal mol^{-1}) das geometrias de equilíbrio em fase gás dos alcaplanos do grupo 8 determinados com os métodos B3LYP/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G(2d,p). Moléculas cuja numeração é seguida por um apóstrofo (') correspondem à mesma molécula sem o apóstrofo focxxsw porém com simetria D_2 ao invés de D_{2h} .

Composto	Método	IE (eV)	$E(S-T)$ (kcal mol^{-1})
52	B3LYP/6-311+G(d,p)	5,10	-53,5
	MP2/6-311+G(d,p)	5,40	-63,1
	MP2/6-311+G(2d,p)	5,45	-62,7
53	B3LYP/6-311+G(d,p)	5,11	-52,2
	MP2/6-311+G(d,p)	5,40	-61,4
	MP2/6-311+G(2d,p)	5,47	-61,5
54	B3LYP/6-311+G(d,p)	5,11	-50,7
	MP2/6-311+G(d,p)	5,37	-78,4
	MP2/6-311+G(2d,p)	5,43	-78,5
55	B3LYP/6-311+G(d,p)	5,10	-51,0
	MP2/6-311+G(d,p)	5,41	-60,4
	MP2/6-311+G(2d,p)	5,50	-60,3
56	B3LYP/6-311+G(d,p)	5,10	-50,0
	MP2/6-311+G(d,p)	5,40	-60,1
	MP2/6-311+G(2d,p)	6,07	-73,4
57	B3LYP/6-311+G(d,p)	5,10	-49,0
	MP2/6-311+G(d,p)	5,39	-78,8
	MP2/6-311+G(2d,p)	6,30	-91,0
58	B3LYP/6-311+G(d,p)	4,37	-24,8
	MP2/6-311+G(d,p)	4,73	-36,8
Continua na próxima página			

Tabela 7.22 – Continuação da página anterior

Composto	Método	IE (eV)	E(S–T) (kcal mol ⁻¹)
	MP2/6-311+G(2d,p)	4,81	-37,5
58'	B3LYP/6-311+G(d,p)	4,22	-47,5
	MP2/6-311+G(d,p)	5,40	-79,4
	MP2/6-311+G(2d,p)	5,44	-80,0

Tabela 7.23: Energias de tensão de anel da molécula (E_{Str}), tensão de anel da molécula por átomo de carbono (E_{Str}/C) e a entalpia de formação ($\Delta_f H$) para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos alcapanos do grupo 4 determinado pelo nível de cálculo B3LYP/6-311+G(d,p).

Equação Homodésmica [§]	E_{Str} (kcal mol ⁻¹)	E_{Str}/C (kcal mol ⁻¹)	$\Delta_f H$ (kcal mol ⁻¹)
28 + 24A → C + 4D + 12E	366,2	21,5	414,7
29 + 26A → C + 16E	418,2	24,6	454,8
30 + 28A → C + 2D + 16E	369,3	19,4	415,9
31 + 28A → C + 8D + 12E	374,0	17,8	442,5
32 + 30A → C + 4D + 16E	385,9	18,4	442,5
33 + 32A → C + 6D + 16E	395,4	17,2	462,0
28' + 24A → C + 4D + 12E	355,0	20,9	403,5
29' + 26A → C + 16E	402,4	23,7	439,0
30' + 28A → C + 2D + 16E	358,8	18,9	405,4
31' + 28A → C + 8D + 12E	360,7	17,2	429,2
32' + 30A → C + 4D + 16E	357,0	17,0	413,6
33' + 32A → C + 6D + 16E	374,0	16,3	440,5

[§] O número em negrito representa a numeração composto na Figura 4.8. As letras A, C, D e E representam os compostos etano, neopentano, propano e isobutano, respectivamente.

Tabela 7.24: Energias de tensão de anel da molécula (E_{Str}), tensão de anel da molécula por átomo de carbono (E_{Str}/C) e a entalpia de formação ($\Delta_f H$) para os alcáplanos neutros do grupo 5 calculados no nível de cálculo B3LYP/6-311+G(d,p).

Equação Homodésmica [§]	E_{Str} (kcal mol ⁻¹)	E_{Str}/C (kcal mol ⁻¹)	$\Delta_f H$ (kcal mol ⁻¹)
34 + 26A → 5C + 4D + 8E	355,5	20,9	396,8
35 + 28A → 5C + 12E	451,1	26,5	480,5
36 + 30A → 5C + 2D + 12E	380,3	20,0	419,6
37 + 22A + 8B → 5C + 4E + 8F + 4G	448,8	21,4	384,9
38 + 30A → 5C + 8D + 8E	195,7	9,3	256,8
39 + 32A → 5C + 4D + 12E	221,3	10,5	270,6
40 + 34A → 5C + 6D + 12E	205,6	8,9	264,8
34' + 26A → 5C + 4D + 8E	352,7	20,7	394,0
35' + 28A → 5C + 12E	445,9	26,2	475,2
36' + 30A → 5C + 2D + 12E	378,0	19,9	417,3
38' + 30A → 5C + 8D + 8E	193,3	9,2	254,4
39' + 32A → 5C + 4D + 12E	217,7	10,4	267,0
40' + 34A → 5C + 6D + 12E	203,9	8,9	263,1

[§] O número em negrito representa a numeração composto na Figura 4.10. As letras A, B, C, D, E, F e G representam os compostos etano, eteno, neopentano, propano, isobutano, propeno e 1,3-butadieno, respectivamente.

Tabela 7.25: Energias de tensão de anel da molécula (E_{Str}), tensão de anel da molécula por átomo de carbono (E_{Str}/C) e a entalpia de formação ($\Delta_f H$) para os alcanos neutros do grupo 6 calculados no nível de cálculo B3LYP/6-311+G(d,p).

Equação Homodésmica [§]	E_{Str} (kcal mol ⁻¹)	E_{Str}/C (kcal mol ⁻¹)	$\Delta_f H$ (kcal mol ⁻¹)
41 + 34A → 5C + 12D + 8E	179,0	7,2	260,1
42 + 33A + B → 5C + 10D + 8E + 2F	175,2	7,0	223,5
43 + 32A + 2B → 5C + 8D + 8E + 4F	174,6	7,0	190,2
44 + 32A + 2B → 5C + 8D + 8E + 4F	171,4	6,9	187,0
45 + 32A + 2B → 5C + 8D + 8E + 4F	170,7	6,8	186,3
46 + 31A + 3B → 5C + 6D + 8E + 6F	170,2	6,8	153,0
47 + 30A + 4B → 5C + 4D + 8E + 8F	168,7	6,7	118,8
48 + 26A + 8B → 5C + 4D + 8F + 8H	263,4	10,5	-4,8

[§] O número em negrito representa a numeração composto na Figura 4.12. As letras A, B, C, D, E, F e H representam os compostos etano, eteno, neopentano, propano, isobutano, propeno e 2-metil-propeno, respectivamente.

Tabela 7.26: Energias de tensão de anel da molécula (E_{Str}), tensão de anel da molécula por átomo de carbono (E_{Str}/C) e a entalpia de formação ($\Delta_f H$) para os alcplanos neutros do grupo 7 calculados no nível de cálculo B3LYP/6-311+G(d,p).

Equação Homodésmica [§]	E_{Str} (kcal mol ⁻¹)	E_{Str}/C (kcal mol ⁻¹)	$\Delta_f H$ (kcal mol ⁻¹)
49 + 34A → 5C + 6D + 12E	244,4	10,6	303,6
50 + 36A → 5C + 2D + 16E	231,7	10,1	279,0
51 + 38A → 5C + 4D + 16E	222,8	8,9	280,1
49' + 34A → 5C + 6D + 12E	244,7	10,6	304,0
50' + 36A → 5C + 2D + 16E	231,3	10,1	278,7
51' + 38A → 5C + 4D + 16E	223,2	8,9	280,5

[§] O número em negrito representa a numeração composto na Figura 4.13. As letras A, C, D e E representam os compostos etano, neopentano, propano e isobutano, respectivamente.

Tabela 7.27: Energias de tensão de anel da molécula (E_{Str}), tensão de anel da molécula por átomo de carbono (E_{Str}/C) e a entalpia de formação ($\Delta_f H$) para os alcaplanos neutros do grupo 8 calculados no nível de cálculo B3LYP/6-311+G(d,p).

Equação Homodésmica [§]	E_{Str} (kcal mol ⁻¹)	E_{Str}/C (kcal mol ⁻¹)	$\Delta_f H$ (kcal mol ⁻¹)
52 + 38A → 5C + 10D + 12E	196,8	7,3	276,0
53 + 37A + B → 5C + 8D + 12E + 2F	191,1	7,1	237,5
54 + 36A + 2B → 5C + 6D + 12E + 4F	185,1	6,9	198,7
55 + 36A + 2B → 5C + 6D + 12E + 4F	185,3	6,9	199,0
56 + 36A + 2B → 5C + 6D + 12E + 4F	185,6	6,9	199,3
57 + 35A + 3B → 5C + 4D + 12E + 6F	179,6	6,7	160,5
58 + 34A + 4B → 5C + 2D + 12E + 8F	178,1	6,6	126,3
58' + 34A + 4B → 5C + 2D + 12E + 8F	173,9	6,4	122,1

[§] O número em negrito representa a numeração composto na Figura 4.14. As letras A, B, C, D, E e F representam os compostos etano, eteno, neopentano, propano, isobutano e propeno, respectivamente.

Tabela 7.28: Frequência vibracional de menor energia (ν_1) calculada por duas vias: constantes de força analíticas (ν_1^s) e aproximação PICVib (ν_1^+), para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos alcaplanos do grupo 4 determinadas nos níveis de cálculo B3LYP/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G(2d,p). O nível B3LYP é utilizado para gerar as coordenadas cartesianas do modo normal no nível *low*.

Composto	Método	ν_1^s (cm ⁻¹)	ν_1^+ (cm ⁻¹)
28	B3LYP/6-311+G(d,p)	-2075	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	-895
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	295
29	B3LYP/6-311+G(d,p)	-1459	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	-858
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	285
30	B3LYP/6-311+G(d,p)	-1803	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	-857
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	297
31	B3LYP/6-311+G(d,p)	-1090	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	-810
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	-674
32	B3LYP/6-311+G(d,p)	-1550	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	-1033
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	-422
33	B3LYP/6-311+G(d,p)	-1058	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	-787
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	-668
28'	B3LYP/6-311+G(d,p)	280	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	239
Continua na próxima página			

Tabela 7.28 – Continuação da página anterior

Composto	Método	ν_1^s (cm^{-1})	$\nu_1^\dagger$ (cm^{-1})
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	160
29'	B3LYP/6-311+G(d,p)	275	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	271
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	266
30'	B3LYP/6-311+G(d,p)	254	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	222
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	181
31'	B3LYP/6-311+G(d,p)	163	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	160
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	158
32'	B3LYP/6-311+G(d,p)	204	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	208
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	205
33'	B3LYP/6-311+G(d,p)	193	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	199
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	195

Tabela 7.29: Frequência vibracional de menor energia (ν_1) calculada por duas vias: constantes de força analíticas (ν_1^s) e aproximação PICVib ($\nu_1^\dagger$), para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos alcaplanos do grupo 5 determinadas nos níveis de cálculo B3LYP/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(2d,p) e CCSD/6-311+G(2d,p). O nível B3LYP é utilizado para gerar as coordenadas cartesianas do modo normal no nível *low*.

Composto	Método	ν_1^s (cm ⁻¹)	$\nu_1^\dagger$ (cm ⁻¹)
34	B3LYP/6-311+G(d,p)	-570	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	-304
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	-220
35	B3LYP/6-311+G(d,p)	-366	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	-366
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	-263
36	B3LYP/6-311+G(d,p)	-558	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	-169
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	152
37	B3LYP/6-311+G(d,p)	96	—
	MP2/6-311+G(d,p)	-206	-200
	MP2/6-311+G(2d,p)	-208	-197
	CCSD/6-311+G(2d,p)	—	144
38	B3LYP/6-311+G(d,p)	-482	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	-263
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	-189
39	B3LYP/6-311+G(d,p)	-629	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	-425
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	-380
40	B3LYP/6-311+G(d,p)	-461	—
Continua na próxima página			

Tabela 7.29 – Continuação da página anterior

Composto	Método	ν_1^s (cm^{-1})	$\nu_1^\dagger$ (cm^{-1})
	MP2/6-311+G(d,p)	—	-249
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	-183
34'	B3LYP/6-311+G(d,p)	197	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	199
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	188
35'	B3LYP/6-311+G(d,p)	201	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	184
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	176
36'	B3LYP/6-311+G(d,p)	185	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	190
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	180
38'	B3LYP/6-311+G(d,p)	185	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	197
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	194
39'	B3LYP/6-311+G(d,p)	244	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	234
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	232
40'	B3LYP/6-311+G(d,p)	226	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	209
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	207

Tabela 7.30: Frequência vibracional de menor energia (ν_1) calculada por duas vias: constantes de força analíticas (ν_1^s) e aproximação PICVib (ν_1^+), para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos alcaplanos do grupo 6 determinadas nos níveis de cálculo B3LYP/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G(2d,p). O nível B3LYP é utilizado para gerar as coordenadas cartesianas do modo normal no nível *low*.

Composto	Método	ν_1^s (cm^{-1})	ν_1^+ (cm^{-1})
41	B3LYP/6-311+G(d,p)	129	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	106
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	100
42	B3LYP/6-311+G(d,p)	125	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	110
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	93
43	B3LYP/6-311+G(d,p)	113	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	107
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	102
44	B3LYP/6-311+G(d,p)	132	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	143
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	145
45	B3LYP/6-311+G(d,p)	140	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	152
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	155
46	B3LYP/6-311+G(d,p)	136	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	161
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	146
47	B3LYP/6-311+G(d,p)	126	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	136
Continua na próxima página			

Tabela 7.30 – Continuação da página anterior

Composto	Método	ν_1^s (cm ⁻¹)	$\nu_1^\dagger$ (cm ⁻¹)
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	137
48	B3LYP/6-311+G(d,p)	168	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	192
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	192

Tabela 7.31: Frequência vibracional de menor energia (ν_1) calculada por duas vias: constantes de força analíticas (ν_1^s) e aproximação PICVib ($\nu_1^\dagger$), para as estruturas de equilíbrio em fase gás dos alcaplanos do grupo 7 determinadas nos níveis de cálculo B3LYP/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(2d,p) e CCSD/6-311+G(2d,p). O nível B3LYP é utilizado para gerar as coordenadas cartesianas do modo normal no nível *low*.

Composto	Método	ν_1^s (cm ⁻¹)	$\nu_1^\dagger$ (cm ⁻¹)
49	B3LYP/6-311+G(d,p)	-227	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	142
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	208
	CCSD/6-311+G(2d,p)	—	-371
50	B3LYP/6-311+G(d,p)	-431	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	-269
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	-219
51	B3LYP/6-311+G(d,p)	-211	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	206
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	246
49'	B3LYP/6-311+G(d,p)	232	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	142
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	199
50'	B3LYP/6-311+G(d,p)	276	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	274
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	275
51'	B3LYP/6-311+G(d,p)	240	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	196
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	196

Tabela 7.32: Frequência vibracional de menor energia (ν_1) determinada pela via analítica e aproximação PICVib para os alcaplanos neutros do grupo 8 determinados com os métodos B3LYP/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(2d,p) e CCSD/6-311+G(2d,p). O nível B3LYP é utilizado para gerar as coordenadas cartesianas do modo normal no nível *low*.

Composto	Método	ν_1^s (cm ⁻¹)	$\nu_1^\dagger$ (cm ⁻¹)
52	B3LYP/6-311+G(d,p)	167	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	174
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	174
53	B3LYP/6-311+G(d,p)	146	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	133
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	131
54	B3LYP/6-311+G(d,p)	172	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	188
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	189
55	B3LYP/6-311+G(d,p)	150	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	133
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	129
56	B3LYP/6-311+G(d,p)	146	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	137
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	121
57	B3LYP/6-311+G(d,p)	134	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	131
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	127
58	B3LYP/6-311+G(d,p)	-717	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	-526
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	-484
Continua na próxima página			

Tabela 7.32 – Continuação da página anterior

Composto	Método	ν_1^s (cm ⁻¹)	$\nu_1^\dagger$ (cm ⁻¹)
	CCSD/6-311+G(2d,p)	—	-830
58'	B3LYP/6-311+G(d,p)	208	—
	MP2/6-311+G(d,p)	—	196
	MP2/6-311+G(2d,p)	—	

7.3 TABELAS PARTE III—Design de um material molecular com propriedades em NLO

Tabela 7.33: Momento de dipolo elétrico (μ , em Debye), polarizabilidade estática isotrópica ($\langle\alpha\rangle$, em u.a.[§]), primeira ($\beta_{||}$, em u.a.[†]) e segunda ($\gamma_{||}$, em u.a.[‡]) hiperpolarizabilidades estáticas paralela ao campo calculadas para alguns sistemas A-B-D propostos no método B3LYP/3-21G. Em todos os sistemas, a ponte (B) é composta por seis unidades de PDES e o grupo aceitador (A) é o 2,2-dicianovinil.

Composto	Doador	$\Psi_{\text{stb}}?$	μ	$\langle\alpha\rangle$	$\beta_{ }$	$\gamma_{ }$
89	17	Sim	9,4	1635	509000	227296000
91	19	Sim	8,2	1707	592000	315217000
92	20	Sim	7,6	1697	621000	377213000
93	21	Não	6,6	1763	856000	713801000
116	44	Sim	8,8	1723	709000	1357680000
124	52	Sim	8,3	1568	349000	-52584400
125	53	Sim	9,6	2879	11800000	54049100
126	54	Sim	10,3	2576	10200000	512697000
127	55	Sim	10,5	2861	8620000	-8632380
128	56	Sim	10,5	2916	8270000	-196653000
130	58	Sim	10,4	2893	9440000	-117159000

[§] $\langle\alpha\rangle \rightarrow 1 \text{ u.a.} = 1,6488 \times 10^{-41} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1} = 1,4819 \times 10^{-25} \text{ esu.}$

[†] $\beta_{||} \rightarrow 1 \text{ u.a.} = 3,20636 \times 10^{-53} \text{ C}^3 \text{ m}^3 \text{ J}^{-2} = 8,63922 \times 10^{-33} \text{ esu.}$

[‡] $\gamma_{||} \rightarrow 1 \text{ u.a.} = 6,23538 \times 10^{-65} \text{ C}^4 \text{ m}^4 \text{ J}^{-3} = 5,03670 \times 10^{-40} \text{ esu.}$

Tabela 7.34: Polarizabilidade estática isotrópica ($\langle\alpha\rangle$) calculada para o sistema A-B-D cujo grupo doador (D) é a molécula **53**, que se liga a três tipos de pontes[†], com diferentes tamanhos (unidades da ponte) e três diferentes grupos aceitadores^{††}

Composto	Ponte	Unidades	Aceitador	$\Psi_{\text{stb}}?$	$\langle\alpha\rangle$ (u.a.)	$\langle\alpha\rangle$ (10^{25} cm^3)
131	I	2	IV	Sim	458	679
132	I	6	IV	Sim	1004	1488
133	I	4	IV	Sim	644	954
134	II	2	IV	Sim	645	955
135	II	6	IV	Sim	1214	1799
136	II	4	IV	Sim	928	1376
137	III	2	IV	Sim	644	954
138	III	6	IV	Sim	1704	2525
139	III	4	IV	Sim	1131	1676
140	I	2	V	Sim	460	682
141	I	6	V	Sim	1004	1488
142	I	4	V	Sim	698	1034
143	II	2	V	Sim	651	965
144	II	6	V	Sim	1226	1816
145	II	4	V	Sim	933	1383
146	III	2	V	Sim	723	1071
147	III	6	V	Sim	2879	4266
148	III	4	V	Sim	1539	2280
149	I	2	VI	Sim	606	898
150	I	6	VI	Sim	1359	2013
151	I	4	VI	Sim	928	1375
152	II	2	VI	Sim	724	1073
153	II	6	VI	Sim	1284	1903
154	II	4	VI	Sim	993	1472
155	III	2	VI	Não	960	1423
156	III	6	VI	Não	4068	6028
157	III	4	VI	Não	2156	3196

[§] $\langle\alpha\rangle \rightarrow 1 \text{ u.a.} = 1,6488 \times 10^{-41} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1} = 1,4819 \times 10^{-25} \text{ esu.}$

[†] I = hidrocarbonetos insaturados; II = anéis mesoiônicos-aromáticos;

III = PDES.

^{††} IV = Nitrofenil; V = 2,2-dicianovinil; VI = 1,2,2-tricianovinil.

Tabela 7.35: Primeira hiperpolarizabilidade estática paralelo ao campo ($\beta_{||}$) e molecular (β_{mol}) calculada para o sistema A-B-D cujo grupos doadores é a molécula **53** ligado a três tipos de pontes[†], com diferentes tamanhos (unidades da ponte) e três diferentes grupos aceitadores^{††}

Composto	Ponte unidades	# de	Aceitador (u.a.)	$\beta_{ }$ (u.a.)	β_{mol}	$\beta_{\text{mol}}(10^{-30}$ $\text{cm}^5 \text{esu}^{-1})$
131	I	2	IV	62200	104000	896
132	I	6	IV	616000	1030000	8866
133	I	4	IV	152000	253000	2185
134	II	2	IV	21900	36400	315
135	II	6	IV	36500	60800	525
136	II	4	IV	38300	63800	551
137	III	2	IV	184000	307000	2654
138	III	6	IV	1970000	3280000	28344
139	III	4	IV	809000	1350000	11653
140	I	2	V	77600	129000	1118
141	I	6	V	616000	1030000	8866
142	I	4	V	262000	436000	3767
143	II	2	V	39400	65700	567
144	II	6	V	62900	105000	905
145	II	4	V	57600	96000	829
146	III	2	V	337000	561000	4846
147	III	6	V	11800000	19700000	170052
148	III	4	V	2490000	4160000	35899
149	I	2	VI	78400	131000	1129
150	I	6	VI	862000	1440000	12417
151	I	4	VI	314000	523000	4519
152	II	2	VI	279000	464000	4013
153	II	6	VI	110000	183000	1584
154	II	4	VI	138000	229000	1982
155	III	2	VI	165000	275000	2377
156	III	6	VI	923000	1540000	13288
157	III	4	VI	589000	981000	8476

Continua na próxima página

[§] $\beta_{||} \rightarrow 1 \text{ u.a.} = 3,20636 \cdot 10^{-53} \text{ C}^3 \text{ m}^3 \text{ J}^{-2} = 8,63922 \times 10^{-33} \text{ esu.}$

[†] I = hidrocarbonetos insaturados; II = anéis mesoiônicos e aromáticos; III = PDES.

^{††} IV = Nitrofenil; V = 2,2-dicianovinil; VI = 1,2,2-tricianovinil.

Tabela 7.36: Segunda hiperpolarizabilidade estática paralela ao campo ($\gamma_{||}$) calculadas para o sistema A-B-D cujo grupo doador (D) é a molécula **53**, que se liga a três tipos de pontes[†], com diferentes tamanhos (unidades da ponte) e três diferentes grupos aceitadores^{††}

Composto	Ponte	# de unidades	Aceitador	$\gamma_{ }$ (u.a.)	$\gamma_{ }$ (10^{-39} esu)
131	I	2	IV	279000000	140000000
132	I	6	IV	252000000	1270000000
133	I	4	IV	997000000	502000000
134	II	2	IV	101000000	50800000
135	II	6	IV	437000000	220000000
136	II	4	IV	273000000	137000000
137	III	2	IV	149000000	752000000
138	III	6	IV	60000000000	30200000000
139	III	4	IV	17700000000	8910000000
140	I	2	V	147000000	74300000
141	I	6	V	252000000	1270000000
142	I	4	V	733000000	369000000
143	II	2	V	217000000	109000000
144	II	6	V	544000000	274000000
145	II	4	V	387000000	195000000
146	III	2	V	575000000	290000000
147	III	6	V	545000000	274000000
148	III	4	V	157000000	790000000
149	I	2	VI	-127000000	-63800000
150	I	6	VI	-1600000000	-808000000
151	I	4	VI	-661000000	-333000000
152	II	2	VI	563000000	284000000
153	II	6	VI	265000000	134000000
154	II	4	VI	546000000	275000000
155	III	2	VI	-691000000	-348000000
156	III	6	VI	-44900000000	-22600000000
157	III	4	VI	-7360000000	-3710000000
Continua na próxima página					

[§] $\gamma_{||} \rightarrow 1 \text{ u.a.} = 6,23538 \cdot 10^{-65} \text{ C}^4 \text{ m}^4 \text{ J}^{-3} = 5,03670 \times 10^{-40} \text{ esu.}$

[†] I = hidrocarbonetos insaturados; II = anéis mesoiônicos e aromáticos;
III = PDES.

^{††} IV = nitrofenil; V = 2,2-dicianovinil; VI = 1,2,2-tricianovinil.

Tabela 7.37: Polarizabilidade estática isotrópica ($\langle\alpha\rangle$, em 10^{25} cm³), primeira ($\beta_{||}$, em 10^{-30} cm⁵ esu⁻¹) e segunda ($\gamma_{||}$, em 10^{-39} esu) hiperpolarizabilidades estáticas paralelas ao campo calculadas para alguns sistemas[§] A-B-D no método B3LYP/6-31G.

Composto	Doador	Aceitador	Ponte	# de	$\Psi_{\text{stb}}?$	$\langle\alpha\rangle$	β_{mol}	$\gamma_{ }$
unidades								
159	53	V	III	10	Sim	14681	191142	-1860000000
160 [†]	VI	V	III	10	Sim	4883	40322	3120000000
161	53	IV	II	1	Sim	1227	13873	64184179
162 [‡]	VII	IV	II	1	Sim	502	282	312000
163	53	V	I	4	Sim	942	2635	12400000
164 ^{‡‡}	VI	V	I	4	Sim	637	409	725000

[§] I = hidrocarbonetos insaturados; II = 1,3-tiazólio-5-tiolato; III = PDES; IV = Nitro-fenil; V = 2,2-dicianovinil; VI = fenilamina; VII = metoxifenil.

[†] Referência ⁹⁷.

[‡] Referência ¹⁰⁶.

^{‡‡} Referência ¹¹¹.

Tabela 7.38: Polarizabilidade estática isotrópica ($\langle\alpha\rangle$, em 10^{25} cm³), primeira ($\beta_{||}$, em 10^{-30} cm⁵ esu⁻¹) e segunda ($\gamma_{||}$, em 10^{-39} esu) hiperpolarizabilidades estáticas, deslocamento químico (δ , em ppm) do tipo ¹³C para o carbono central (C⁰) e dos seus carbonos vizinhos (C ^{α})’s, comprimento de onda de absorção (λ , em nm) e o menor ângulo torsional (ω , em graus) envolvendo o carbono central (C⁰) e seus átomos vizinhos (C ^{α}) do grupo doador calculados para alguns sistemas[§] A-B-D no nível de cálculo B3LYP/3-21G. O cálculo de deslocamento químico é realizado com o método B3LYP/aug-pcS-2 para os átomos C⁰ e C ^{α} , e B3LYP/3-21G para os demais átomos. A blindagem magnética isotrópica do TMS no método B3LYP/aug-pcS-2 é empregado como referência.

Composto	Doador	$\langle\alpha\rangle$	β_{mol}	$\gamma_{ }$	δ (ppm)					λ	ω
					C ⁰	C ^{α} 's					
165	18	4275	16803	897066490	120	183	187	190	192	1177	24,9
166	20	4431	19928	1919803682	120	189	190	192	194	1343	26,2
167	21	4506	23295	6619432608	132	192	195	203	205	1645	24,9
168	A1 [§]	4097	14451	592381397	90	67	81	82	100	1115	26,6

[§] Asperaculina A, Referência¹⁶

7.4 TABELAS PARTE IV – Organocatálise

Todos os resultados apresentados nesta seção são obtidos com o método PBE1PBE/6-311++G(d,p).

Tabela 7.39: Propriedades termodinâmicas dos mecanismos de reação S_N2 e E2 entre o íon acetato e o cloroetano na ausência de catalisador BDM.

Mecanismo	$\Delta^\ddagger E_{gas}$	$\Delta^\ddagger E_{solv}$	$\Delta^\ddagger G_{gas}$	$\Delta^\ddagger G_{solv}$	$\Delta_r E_{gas}$	$\Delta_r E_{solv}$	$\Delta_r G_{gas}$	$\Delta_r G_{solv}$
S _N 2	13,9	16,4	15,4	17,5	-11,2	-20,0	-8,4	-19,2
E2	19,2	24,7	17,4	24,2	8,0	-1,5	8,3	-0,1

Tabela 7.40: Propriedades termodinâmicas dos mecanismos de reação S_N2 e E2 entre o íon acetato e o cloroetano na presença dos catalisador BDM e suas versões modificadas BDM-2A e BDM-2C.

Mecanismo	$\Delta^\ddagger E_{gas}$	$\Delta^\ddagger E_{solv}$	$\Delta^\ddagger G_{gas}$	$\Delta^\ddagger G_{solv}$	$\Delta_r E_{gas}$	$\Delta_r E_{solv}$	$\Delta_r G_{gas}$	$\Delta_r G_{solv}$	$\Delta\Delta^\ddagger G_{gas}$	$\Delta\Delta^\ddagger G_{solv}$
S _N 2-1 [§]	15,1	16,7	17,4	15,5	-11,3	-17,0	-8,8	-17,9	2,0	-2,0
S _N 2-2 [§]	19,1	17,8	20,7	16,9	-11,4	-19,4	-8,1	-19,9	5,3	-0,6
E2-1 [§]	21,6	21,7	20,3	19,0	5,8	-0,6	3,6	-2,0	2,9	-5,2
E2-2 [§]	20,7	22,0	19,8	21,3	4,6	-2,6	4,1	-0,2	2,4	-2,9
E2-3 [†]	23,7	24,0	21,4	23,7	7,1	3,1	6,9	6,3	4,0	-0,5
E2-4 ^{††}	21,9	24,6	19,4	25,2	-2,0	-1,3	-1,0	2,5	2,0	1,0

[§] complexado com BDM

[†] complexado com BDM-2A

^{††} complexado com BDM-2C.

7.5 TABELAS PARTE V–Extras

Tabela 7.41: Estabilidade da função de onda (Ψ_{stb}) para as estruturas de equilíbrio dos fenestranos e alcaplanos nos níveis de cálculo B3LYP/6-311+G(d,p) ($\Psi_{\text{stb-b3lyp-d}}$), MP2/6-311+G(d,p) ($\Psi_{\text{stb-mp2-d}}$), MP2/6-311+G(2d,p) ($\Psi_{\text{stb-mp2-2d}}$) e CCSD/6-311+G(2d,p)[§]. NBF é o número de funções de base.

Composto	NBF p/ 6-311+G(d,p)	NBF p/ 6-311+G(2d,p)	$\Psi_{\text{stb-b3lyp-d}}$?	$\Psi_{\text{stb-mp2-d}}$?	$\Psi_{\text{stb-mp2-2d}}$?
1	304	354	Sim	Sim	Sim
2	292	342	Sim	Não	Não
3	326	381	Sim	Não	Sim
4	326	381	Sim	Não	Sim
5	314	369	Sim	Não	Não
6	360	420	Sim	Sim	Sim
7	360	420	Sim	Sim	Sim
8	348	408	Sim	Sim	Sim
9	336	396	Sim	Não	Sim
10	414	489	Sim	Não	Não
11	406	471	Sim	Sim	Não
12	394	459	Sim	Não	Não
13	382	447	Sim	Não	Não
17	382	435	Sim	Não	Não
18	358	423	Sim	Não	Não
19	370	435	Sim	Não	Não
20	346	411	Sim	Sim	Não
21	334	399	Sim	Não	Não
22	314	369	Sim	Sim	Sim
23	302	357	Sim	Não	Sim
24	402	477	Sim	Não	Não
25	324	384	Sim	Não	Não
26	334	399	Sim	Não	Não
27	422	507	Sim	Não	Não
28	494	579	Sim	Não	Não

Continua na próxima página

Tabela 7.41 – Continuação da página anterior

Composto	NBF p/ 6-311+G(d,p)	NBF p/ 6-311+G(2d,p)	$\Psi_{\text{stb-B3LYP-d}}$	$\Psi_{\text{stb-mp2-d}}$	$\Psi_{\text{stb-mp2-2d}}$
29	470	555	Sim	Não	Não
30	538	633	Sim	Não	Não
31	630	735	Sim	Sim	Sim
32	606	711	Sim	Não	Não
33	674	789	Sim	Sim	Sim
34	470	555	Sim	Sim	Sim
35	446	531	Sim	Sim	Sim
36	514	609	Sim	Sim	Sim
37	510	615	Não	Não	Não
38	606	711	Sim	Sim	Sim
39	582	687	Sim	Sim	Sim
40	650	765	Sim	Sim	Sim
41	742	867	Sim	Não	Não
42	730	855	Sim	Não	Sim
43	718	843	Sim	Não	Sim
44	718	843	Sim	Não	Sim
45	718	843	Sim	Não	Sim
46	706	831	Sim	Não	Não
47	694	819	Sim	Não	Não
48	646	771	Sim	Não	Sim
49	650	765	Sim	Sim	Sim
50	626	741	Sim	Sim	Sim
51	694	819	Sim	Sim	Sim
52	786	921	Sim	Sim	Não
53	774	909	Sim	Não	Não
54	762	897	Sim	Não	Não
55	762	897	Sim	Não	Não
56	762	897	Sim	Não	Não
57	750	939	Sim	Não	Não
58	738	873	Sim	Não	Sim
28'	494	579	Sim	Não	Não

Continua na próxima página

Tabela 7.41 – Continuação da página anterior

Composto	NBF p/ 6-311+G(d,p)	NBF p/ 6-311+G(2d,p)	$\Psi_{\text{stb-B3LYP-d}}$	$\Psi_{\text{stb-mp2-d}}$	$\Psi_{\text{stb-mp2-2d}}$
29'	470	555	Sim	Não	Não
30'	538	633	Sim	Não	Não
31'	630	735	Sim	Sim	Sim
32'	606	711	Sim	Sim	Sim
33'	674	789	Sim	Sim	Sim
34'	470	555	Sim	Sim	Sim
35'	446	531	Sim	Sim	Sim
36'	514	609	Sim	Sim	Sim
38'	606	711	Sim	Sim	Sim
39'	582	687	Sim	Sim	Sim
40'	650	765	Sim	Sim	Sim
49'	650	897	Sim	Sim	Sim
50'	626	741	Sim	Sim	Sim
51'	694	819	Sim	Sim	Sim
58'	738	921	Sim	Não	Não

[§] Cálculo realizado apenas para os compostos **37**, **48**, **49** e **58**. Os resultados mostram que apenas o composto **49** apresenta estabilidade da função de onda.

APÊNDICE A

Apêndice A

*”Até pinga da boa
é difícil de encontra (...)”*

—AGUINALDO BATISTA E LUIZ GONZAGA (Xote Ecológico,
1989)

“It’s evolution, baby (...)”

—EDDIE VEDDER E STONE GOSSARD (Do The Evolution, 1998)

A.1 Determinação da frequência vibracional via PICVib

Nesta seção, apresentamos o processo de estimativa da frequência vibracional de um modo modo α qualquer utilizando o procedimento PICVib/PICVib-v. Exemplificamos esse processo com a determinação do modo normal com mais baixa energia (ν_1 , simetria b_{2u}) do CH₄ ptC pelo método CCSD(T)/6-311+G(2d,p) tendo as coordenadas cartesianas dos modos normais determinadas através do método B3LYP/6-311+G(2d,p) (PICVib CCSD(T)/6-311+G(2d,p):B3LYP/6-311+G(2d,p)). Utilizamos o pacote computacional Gaussian 03 revisão E.01 para realização deste procedimento, mas este procedimento é válido para quaisquer pacotes computacionais que possuam implementação de gradiente, inclusive a combinação entre diversos pacotes. Como observa-se na Figura 3.1.(a), esse modo se refere à quebra da planaridade do carbono central e dos seus átomos vizinhos. Assim, se retornarmos à equação (3.24), na seção 3.4, temos que a frequência harmônica associada (ν_α) é dada por

$$\nu_\alpha = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k_\alpha}{\mu_\alpha} \right)^{1/2} \quad (\text{A.1})$$

em que k_α e v_α são a constante de força e a massa reduzida do modo normal α . Para se obter o estado ou modo vibracional desejado precisa-se conhecer os valores de k_α e v_α .

Assim, na Figura A.1 temos a geometria de equilíbrio em coordenadas cartesianas ($R_i(x)$, $R_i(y)$ e $R_i(z)$ para o i -ésimo átomo, em angstroms) do CH₄ com ptC, obtido com o método CCSD(T)/6-311+G(2d,p) (*high*). Na Figura A.2 temos o modo vibracional de mais baixa energia em coordenadas cartesianas ($M_i(x)$, $M_i(y)$ e $M_i(z)$ para o i -ésimo átomo, em angstroms) obtido pelo método B3LYP/6-311+G(2d,p) (*low*) a partir da geometria de equilíbrio do método *high*.

Átomo	Elemento	Coordenadas (Angstroms)		
		x	y	z
1	C	0,000000	0,000000	0,000000
2	H	0,000000	1,092070	0,000000
3	H	1,092070	0,000000	0,000000
4	H	-1,092070	0,000000	0,000000
5	H	0,000000	-1,092070	0,000000

Figura A.1: Geometria de equilíbrio do CH₄ ptC obtida com o método *high* (CCSD(T)/6-311+G(2d,p)) em coordenadas cartesianas.

Assim, para se obter o novo conjunto de coordenadas cartesianas do i -ésimo átomo referente ao seu deslocamento ao longo do modo normal de mais baixa energia ($R'_i(x)$, $R'_i(y)$ e $R'_i(z)$), basta somar suas coordenadas cartesianas na geometria de equilíbrio no nível *high* ($R_i(x)$, $R_i(y)$ e $R_i(z)$) com o produto do seu peso do modo normal ($M_i(x)$, $M_i(y)$ e $M_i(z)$) multiplicado pelo valor do deslocamento sofrido ($\Delta R_i(x)$, $\Delta R_i(y)$ e $\Delta R_i(z)$ que assume os valores de 0 Å; $\pm 0,01$ Å e $\pm 0,001$ Å). Assim, o novo conjunto de coordenadas cartesianas para o átomo de carbono ($R'_C(x)$, $R'_C(y)$ e $R'_C(z)$) é dado por

$$R'_C(x) = R_C(x) + \Delta R_C(x) \cdot M_C(x) \quad (\text{A.2})$$

$$R'_C(y) = R_C(y) + \Delta R_C(y) \cdot M_C(y) \quad (\text{A.3})$$

$$R'_C(z) = R_C(z) + \Delta R_C(z) \cdot M_C(z) \quad (\text{A.4})$$

Considerando o deslocamento $\Delta R_C(x) = \Delta R_C(y) = \Delta R_C(z) = 0,01$ Å, obtemos

Coord	Átomo	Elemento	Peso (Angstroms)
x	1	C	0,00000000000
y	1	C	0,00000000000
z	1	C	0,00000000001
x	2	H	-0,00000000002
y	2	H	0,00000000013
z	2	H	0,49999999997
x	3	H	-0,00000000013
y	3	H	-0,00000000002
z	3	H	-0,50000000003
x	4	H	0,00000000013
y	4	H	0,00000000002
z	4	H	-0,50000000003
x	5	H	0,00000000002
y	5	H	-0,00000000013
z	5	H	0,49999999997

Figura A.2: Modo vibracional de mais baixa energia do CH₄ ptC obtido em coordenadas cartesianas.

$$R'_C(x)=0+(0,01)\cdot 0=0 \quad (\text{A.5})$$

$$R'_C(y)=0+(0,01)\cdot 0=0 \quad (\text{A.6})$$

$$R'_C(z)=0+(0,01)\cdot 0=0 \quad (\text{A.7})$$

Analogamente o novo conjunto de coordenadas cartesianas para o átomo de hidrogênio número 2 é dado por

$$R'_{H2}(x)=0+(0,01)\cdot (-0,00000000002)=0 \quad (\text{A.8})$$

$$R'_{H2}(y)=1,09207+(0,01)\cdot (0,00000000013)=1,09207 \quad (\text{A.9})$$

$$R'_{H2}(z)=0+(0,01)\cdot (0,49999999997)=0,005 \quad (\text{A.10})$$

Repetindo este procedimento para os demais átomos temos que o novo conjunto de coordenadas cartesianas para o modo normal de mais baixa energia é dado na Figura A.3.

Átomo	Elemento	Coordenadas (Angstroms)		
		x	y	z
1	C	0.000000000000	0.000000000000	0.000000000000
2	H	0.000000000000	1.092070000000	0.005000000000
3	H	1.092070000000	0.000000000000	-0.005000000000
4	H	-1.092070000000	0.000000000000	-0.005000000000
5	H	0.000000000000	-1.092070000000	0.005000000000

Figura A.3: Novo conjunto de coordenadas cartesianas para o deslocamento de 0,01 Å ao longo modo normal de mais baixa energia.

O cálculo de energia (*single point*) com o método *high* para essa estrutura fornece o ponto na curva parabólica (como na Figura 3.1.(b)) cujo valor é igual a -40,189129983 hartree. Os valores de todos os 5 pontos (0 Å; $\pm 0,01$ Å e $\pm 0,001$ Å) encontram-se na Tabela A.1.

Tabela A.1: Valores da energia total eletrônica para os deslocamentos de 0 ; $\pm 0,01$ e $\pm 0,001$ Å) ao longo do modo normal de mais baixa energia do CH₄ com ptC.

Deslocamento (em Å)	Energia (em Hartree)
0	-40,188974238
$\pm 0,01$	-40,189129983
$\pm 0,001$	-40,188975841

O ajuste polinomial dos cinco pontos dá origem à curva parabólica (Figura A.4) com concavidade voltada para baixo indicando que a constante de força é negativa e cujo valor de b_2 é igual a -1,55715 hartree/Å². Mas de acordo com a equação (3.28), o valor de k é igual a $2 \cdot b_2$. Assim, o valor da constante de força (em mdyna/Å) é igual a

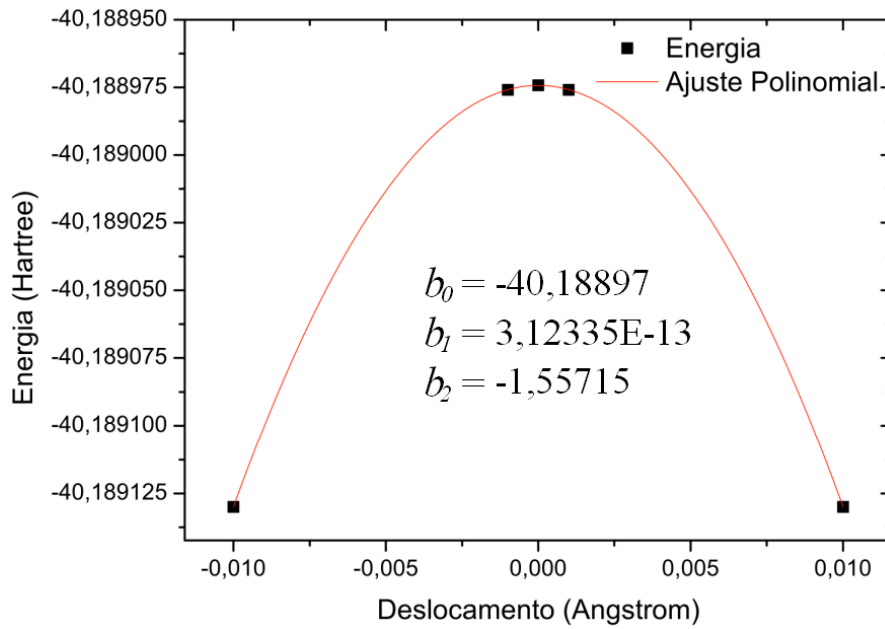


Figura A.4: Ajuste polinomial dos cinco pontos de energia obtidos da energia total eletrônica da Tabela A.1.

$$k = 2 \cdot b_2 \cdot \left[\frac{\text{hartree}}{\text{\AA}^2} \right] \Rightarrow (\text{A.11})$$

$$k = 2 \cdot b_2 \cdot \left[\frac{1 \text{ hartree}}{\text{\AA}} \times \frac{4,35974434 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{1 \text{ hartree}} \times \frac{1 \text{ N} \cdot \text{m}}{1 \text{ J}} \times \frac{10^8 \text{ mDyna}}{1 \text{ N}} \times \frac{1}{1 \text{\AA}} \times \frac{1 \text{\AA}}{10^{-10} \text{ m}} \right] \Rightarrow (\text{A.12})$$

$$k = 2 \cdot b_2 \cdot \left[\frac{4,35974434 \cdot 10^{-18}}{\text{\AA}} \times \frac{10^8 \text{ mDyna}}{10^{-10}} \right] \Rightarrow (\text{A.13})$$

$$k = 2 \cdot b_2 \cdot \left[\frac{4,35974434 \text{ mDyna}}{\text{\AA}} \right] = 8,71948868 \cdot b_2 \text{ mDyna}/\text{\AA} \Rightarrow (\text{A.14})$$

$$k = 8,71948868 \cdot (-1,55715) \text{ mDyna}/\text{\AA} = -13,5775 \text{ mDyna}/\text{\AA} (\text{A.15})$$

O valor da constante de força igual a $-13,5775 \text{ mdyna}/\text{\AA}$ obtido pela aproximação PICVib (CCSD(T)/6-311+G(2d,p):B3LYP/6-311+G(2d,p)) é bastante próximo do valor obtido pelo método CCSD(T)/6-311+G(2d,p) ($-13,6037 \text{ mdyna}/\text{\AA}$). Uma vez determinada a k , e sendo μ_α previamente determinada a partir do cálculo de frequência vibracional pelo método *low* (B3LYP/6-311+G(2d,p)), determina-se ν_α (em cm^{-1}) substituindo seus respectivos valores e unidades na equação (A.1), a saber,

$$\begin{aligned}
\nu_\alpha &= \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k_\alpha}{\mu_\alpha} \right)^{1/2} \xRightarrow{()^2} \nu_\alpha^2 = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{k_\alpha}{\mu_\alpha} \Rightarrow \\
\nu_\alpha^2 &= \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{8,71948868 \cdot b_2^\alpha}{\mu_\alpha} \left[\frac{mDyna}{\text{\AA} \cdot amu} \right] \Rightarrow \\
\nu_\alpha^2 &= \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{8,71948868 \cdot b_2^\alpha}{\mu_\alpha} \left[1 \frac{mDyna}{\text{\AA} \cdot amu} \times \frac{10^{-8} N}{1 \frac{mDyna}{\text{\AA}}} \times \frac{1}{1 \frac{\text{\AA}}{10^{-10} m}} \right. \\
&\quad \left. \times \frac{1}{1 \frac{amu}{1,660538921 \cdot 10^{-27} kg}} \right] \Rightarrow \\
\nu_\alpha^2 &= \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{8,71948868 \cdot b_2^\alpha}{\mu_\alpha} \left[\frac{10^{-8} N}{10^{-10} m} \times \frac{1}{1,660538921 \cdot 10^{-27} kg} \right] \Rightarrow \\
\nu_\alpha^2 &= \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{8,71948868 \cdot 10^{-8} \cdot b_2^\alpha}{1,660538921 \cdot 10^{-37} \cdot \mu_\alpha} \left[\frac{N}{m} \times \frac{1}{kg} \right] \Rightarrow \\
\nu_\alpha^2 &= \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{5,250999281 \cdot 10^{29} \cdot b_2^\alpha}{\mu_\alpha} \left[\frac{kg \cdot m \cdot s^{-2}}{1 N} \times \frac{1 N}{m} \times \frac{1}{kg} \right] \Rightarrow \\
\nu_\alpha^2 &= \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{5,250999281 \cdot 10^{29} \cdot b_2^\alpha}{\mu_\alpha} \left[1 s^{-2} \times \frac{(3,335640951 \cdot 10^{-9})^2 m^{-2}}{1 s^{-2}} \times \frac{10^{-4} cm^{-2}}{m^{-2}} \right] \Rightarrow \\
\nu_\alpha^2 &= \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{5,84252464 \cdot 10^8 \cdot b_2^\alpha}{\mu_\alpha} [cm^{-2}] \xRightarrow{\sqrt{()}} \\
\nu_\alpha &= \frac{1}{2\pi} \cdot 2,417131490 \cdot 10^4 \cdot \sqrt{\frac{b_2^\alpha}{\mu_\alpha}} \cdot [cm^{-1}] = 3,846984248 \cdot 10^3 \cdot \sqrt{\frac{b_2^\alpha}{\mu_\alpha}} \cdot [cm^{-1}] \Rightarrow \quad (A.16)
\end{aligned}$$

$$\nu_1 = 3,846984248 \cdot 10^3 \cdot \sqrt{\frac{-1,5571}{1,0078}} \cdot [cm^{-1}] = 4782i \text{ cm}^{-1} \quad (A.17)$$

A estimativa PICVib com o método CCSD(T)/6-311+G(2d,p):B3LYP/6-311+G(2d,p) para ν_1 é de 4782i cm^{-1} . Este valor está próximo (erro < 0,5%) daquele calculado com o método CCSD(T)/6-311+G(2d,p) que é de 4786i cm^{-1} . No caso da utilização do PICVib-v o que difere no procedimento é que o cálculo de otimização de geometria é realizado com o método B3LYP/6-311+G(2d,p) ao invés do CCSD(T)/6-311+G(2d,p).

Referências

1. BRUCE, D. W.; O'HARE, D.; WALTON, R. I. **Molecular Materials**. John Wiley & Sons, Inc., 2010. 374 p.
2. SOKALSKI, W. **Molecular Materials with Specific Interactions - Modeling and Design (Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics)**. Springer, 2007. 608 p.
3. SOKALSKI, W. **Molecular Organometallic Materials for Optics (Topics in Organometallic Chemistry)**. Springer, 2009. 240 p.
4. PLIEGO, JR., J. R. Regioselective organocatalysis: a theoretical prediction of the selective rate acceleration of the S_N2 reaction between an acetate ion and primary alkyl chlorides in DMSO solution. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v.4, n.9, p.1667–1670, 2006.
5. PLIEGO, J. R. Design of an organocatalyst for ion-molecule S_N2 reactions: A new solvent effect on the reaction rate predicted by ab initio calculations. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.239, n.1-2, p.228–234, 2005.
6. RASMUSSEN, D. R.; RADOM, L. Planar-tetracoordinate carbon in a neutral saturated hydrocarbon: Theoretical design and characterization. **Angewandte Chemie International Edition**, v.38, n.19, p.2875–2878, 1999.
7. RASMUSSEN, D. R.; RADOM, L. The planar carbon story. **Pure and Applied Chemistry**, v.70, n.10, p.1977–1984, 1998.
8. HOFFMANN, R.; ALDER, R. W.; WILCOX, C. F. Planar tetracoordinate carbon. **Journal of the American Chemical Society**, v.92, n.16, p.4992–4993, 1970.
9. LARDER, D. F. Historical aspects of the tetrahedron in chemistry. **Journal of Chemical Education**, v.44, n.11, p.661, 1967.
10. SKATTEBØL, L. Chemistry of gem-dihalocyclopropanes. V.1 formation of tricyclo[4.1.0.0^{4,6}]heptane and derivatives. **The Journal of Organic Chemistry**, v.31, n.9, p.2789–2794, 1966.
11. CARPINO, L. A.; GUND, P.; SPRINGER, J. P.; GUND, T. A novel ethylene-bridged spiro[3.2]hexane. **Tetrahedron Letters**, v.22, n.5, p.371–374, 1981.

12. WIBERG, K. B.; OLLI, L. K.; GOLEMBESKI, N.; ADAMS, R. D. Tricyclo[4.2.0.0^{1,4}]octane. **Journal of the American Chemical Society**, v.102, n.25, p.7467–7475, 1980.
13. RAO, V. B.; GEORGE, C. F.; WOLFF, S.; AGOSTA, W. C. Synthetic and structural studies in the [4.4.4.5]fenestrane series. **Journal of the American Chemical Society**, v.107, n.20, p.5732–5739, 1985.
14. MITSCHKA, R.; COOK, J. M.; WEISS, U. Synthesis of a tetraketone of the tetracyclo[5.5.1.0^{4,13}.0^{10,13}]tridecane (“staurane”) series. **Journal of the American Chemical Society**, v.100, n.12, p.3973–3974, 1978.
15. GAWISH, A.; MITSCHKA, R.; COOK, J. M.; WEISS, U. General approach for the synthesis of polyquinanes: stereospecific, regiospecific entry into the tetracyclo[6.6.0.0^{1,5}.0^{8,12}]tetradecane system. **Tetrahedron Letters**, v.22, n.3, p.211–214, 1981.
16. INGAVAT, N.; MAHIDOL, C.; RUCHIRAWAT, S.; KITTA KOOP, P. Asperaculina, a sesquiterpenoid from a marine-derived fungus, *Aspergillus aculeatus*. **Journal of natural products**, v.74, n.7, p.1650–2, 2011.
17. WEYERMANN, P.; KEESE, R. Synthesis and reactions of two stereoisomeric [4.5.5.5]fenestranes with bridgehead substituents. **Tetrahedron**, v.67, n.21, p.3874–3880, 2011.
18. THOMMEN, M.; PREVOT, L.; EBERLE, M. K.; BIGLER, P.; KEESE, R. The quest for planarizing distortions in hydrocarbons: two stereoisomeric [4.5.5.5]fenestranes. **Tetrahedron**, v.67, n.21, p.3868–3873, 2011.
19. WEYERMANN, P.; KEESE, R.; STOECKLI-EVANS, H. cis,trans,cis,cis-7-tert-butyl-dimethyl-silyl-oxy-4,10-dimethyl-tetra-cyclo[5.4.1.0.0]dodecan-2-one. **Acta crystallographica. Section E, Structure reports online**, v.66, n.Pt 2, p.o340–o340, 2010.
20. KEESE, R. Carbon flatland: planar tetracoordinate carbon and fenestranes. **Chemical reviews**, v.106, n.12, p.4787–808, 2006.
21. MCGRATH, M. P.; RADOM, L. Alkapanes: a class of neutral hydrocarbons containing a potentially planar tetracoordinate carbon. **Journal of the American Chemical Society**, v.115, n.8, p.3320–3321, 1993.
22. HOFFMANN, R. The theoretical design of novel stabilized systems. **Pure and Applied Chemistry**, v.28, n.2-3, p.181–194, 1971.
23. ESTEVES, P. M.; FERREIRA, N. B. P.; CORRÊA, R. J. Neutral structures with a planar tetracoordinated carbon based on spiropentadiene analogues. **Journal of the American Chemical Society**, v.127, n.24, p.8680–8685, 2005.

24. WANG, Z.-X.; SCHLEYER, P. V. R. A new strategy to achieve perfectly planar carbon tetracoordination. **Journal of the American Chemical Society**, v.123, n.5, p.994–995, 2001.
25. VENEPALLI, B. R.; AGOSTA, W. C. Fenestranes and the flattening of tetrahedral carbon. **Chemical Reviews**, v.87, n.2, p.399–410, 1987.
26. RASMUSSEN, D. R. **A Theoretical Approach to Molecular Design: Planar-Tetracoordinate Carbon**, 2000. 380 f. Tese (Doutorado) - Research School of Chemistry, The Australian National University, Canberra.
27. DENMARK, S. E.; MONTGOMERY, J. I.; KRAMPS, L. A. Synthesis, X-ray crystallography, and computational analysis of 1-azafenestranes. **Journal of the American Chemical Society**, v.128, n.35, p.11620–11630, 2006.
28. BRUNVOLL, J.; GUIDETTI-GREPT, R.; HARGITTAI, I.; KEESE, R. Synthesis and electron-diffraction structure of all-cis-[5.5.5.5]fenestrane. **Helvetica Chimica Acta**, v.76, n.8, p.2838–2846, 1993.
29. GEORGIAN, V.; SALTZMAN, M. Syntheses directed toward saturated “flat” carbon. **Tetrahedron Letters**, v.13, n.42, p.4315–4317, 1972.
30. ALBER, F.; SZEIMIES, G. 6-methyltetracyclo[4.2.0.0^{1,7}.0^{5,7}]octane - a bridged [3.3.3]fenestrane. **Tetrahedron Letters**, v.35, n.24, p.4093–4096, 1994.
31. WENDER, P. A.; DOREA, T. M.; DELONG, M. A. An arene-alkene photocycloaddition-radical cyclization cascade: The first syntheses of cis,cis,cis,trans-[5.5.5.5]-fenestranes. **Tetrahedron Letters**, v.37, n.43, p.7687–7690, 1996.
32. FU, X.; KUBIAK, G.; ZHANG, W.; HAN, W.; GUPTA, A. K.; COOK, J. M. General approach for the synthesis of polyquinenes via the weiss reaction XV. synthesis of the [5.5.5.5]fenestrane system via the aldol approach and studies directed toward the [5.5.6.6]fenestranes. **Tetrahedron Letters**, v.49, n.8, p.1511–1524, 1993.
33. XIAO-PING CAO, DIETER BARTH, D. K. Multiple vinylation of tribenzotriquinacenes and fenestrindanes at their aromatic peripheries by use of Nájerasquos catalyst. **European Journal of Organic Chemistry**, v.2005, n.16, p.3482–3488, 2005.
34. MINYAEV, R.; MINKIN, V. Nonclassical carbon: From theory to experiment. **Russian Journal of General Chemistry**, v.78, n.4, p.732–749, 2008.
35. SCHULMAN, J. M.; SABIO, M. L.; DISCH, R. L. Structure and energetics of [4.4.4.4]fenestrane. **Journal of the American Chemical Society**, v.105, n.4, p.743–744, 1983.

36. KROGH-JESPERSEN, M. B.; CHANDRASEKHAR, J.; WUERTHWEIN, E. U.; COLLINS, J. B.; VON RAGUE SCHLEYER, P. Molecular orbital study of tetrahedral, planar, and pyramidal structures of the isoelectronic series BH_4^- , CH_4 , NH_4^+ , AlH_4^- , SiH_4 , and PH_4^+ . **Journal of the American Chemical Society**, v.102, n.7, p.2263–2268, 1980.
37. WANG, Y. Perfect planar tetracoordinate carbon in neutral unsaturated hydrocarbon cages: a new strategy utilizing three-dimensional electron delocalization. **Journal of computational chemistry**, v.30, n.13, p.2122–6, 2009.
38. KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v.140, n.4A, p.A1133–A1138, 1965.
39. PARR, R. G.; YANG, W. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. Oxford University Press, USA, 1994. 352 p.
40. BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v.98, n.7, p.5648–5648, 1993.
41. LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G.; BECKE, A. D. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v.37, n.2, p.785–789, 1988.
42. ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **The Journal of Chemical Physics**, v.110, n.13, p.6158–6158, 1999.
43. Roothaan, C. New developments in molecular orbital theory. **Reviews of Modern Physics**, v.23, n.2, p.69–89, 1951.
44. CIZEK, J. On the correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wavefunction components in Ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods. **The Journal of Chemical Physics**, v.45, n.11, p.4256–4266, 1966.
45. PURVIS III, G. D.; BARTLETT, R. J. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples. **The Journal of Chemical Physics**, v.76, n.4, p.1910–1918, 1982.
46. BARTLETT, R. J.; PURVIS III, G. D. Molecular applications of coupled cluster and many-body perturbation methods. **Physica Scripta**, n.3-4, p.255, 1980.
47. BARTLETT, R. J.; STANTON, J. F. **Applications of Post-Hartree-Fock Methods: A Tutorial**. **Reviews in Computational Chemistry 05**. VCH Publishers, Inc., 1994. 458 p.
48. BARTLETT, R.; MUSIAL, M. Coupled-cluster theory in quantum chemistry. **Reviews of Modern Physics**, v.79, n.1, p.291–352, 2007.

49. SHAVITT, I.; BARTLETT, R. J. **Many-Body Methods in Chemistry and Physics: MBPT and Coupled-Cluster Theory**. Cambridge University Pres, 2009. 546 p.
50. BARTLETT, R. J. Coupled-cluster approach to molecular structure and spectra: a step toward predictive quantum chemistry. **The Journal of Physical Chemistry**, v.93, n.5, p.1697–1708, 1989.
51. BARTLETT, R.; SEKINO, H. Can quantum chemistry provide reliable molecular hyperpolarizabilities? **Nonlinear Optical Materials: Theory And Modeling**, v.628, p.23–57, 1996.
52. GAUSS, J.; STANTON, J. Perturbative treatment of triple excitations in coupled-cluster. **The Journal of Chemical Physics**, v.104, n.7, p.2574–2583, 1996.
53. GAUSS, J.; STANTON, J. Coupled-cluster calculations of nuclear magnetic resonance chemical shifts. **The Journal of Chemical Physics**, v.103, n.9, p.3561–3577, 1995.
54. STANTON, J.; BARTLETT, R. The equation of motion coupled-cluster method – a systematic biorthogonal approach to molecular-excitation energies, transition-probabilities, and excited-state properties. **The Journal of Chemical Physics**, v.98, n.9, p.7029–7039, 1993.
55. WILSON, E. B.; DECIUS, J.; CROSS, P. C. **Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra**. Dover publications, Inc., 1980. 388 p.
56. CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry**. A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION, 2004. 596 p.
57. LOTRICH, V.; FLOCKE, N.; PONTON, M.; YAU, A. D.; PERERA, A.; DEUMENS, E.; BARTLETT, R. J. Parallel implementation of electronic structure energy, gradient, and hessian calculations. **The Journal of chemical physics**, v.128, n.19, p.194104–194104, 2008.
58. VALIEV, M.; BYLASKA, E.; GOVIND, N.; KOWALSKI, K.; STRAATSMA, T.; VAN DAM, H.; WANG, D.; NIEPLOCHA, J.; APRA, E.; WINDUS, T.; DE JONG, W. NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. **Computer Physics Communications**, v.181, n.9, p.1477–1489, 2010.
59. RAGHAVACHARI, K.; TRUCKS, G. W.; POPLE, J. A.; HEAD-GORDON, M. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. **Chemical Physics Letters**, v.157, n.6, p.479–483, 1989.

60. PUZZARINI, C.; BICZYSKO, M.; BARONE, V. Accurate harmonic/anharmonic vibrational frequencies for open-shell systems: Performances of the B3LYP/N07D model for semirigid free radicals benchmarked by CCSD(T) computations. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v.6, n.3, p.828–838, 2010.
61. WITEK, H. A.; MOROKUMA, K.; STRADOMSKA, A. Modeling vibrational spectra using the self-consistent charge density-functional tight-binding method. I. Raman spectra. **The Journal of Chemical Physics**, v.121, n.11, p.5171–5171, 2004.
62. IVANI, I.; BAUMRUK, V.; BOUŘ, P. A Fourier transform method for generation of anharmonic vibrational molecular spectra. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v.6, n.7, p.2095–2102, 2010.
63. SCOTT, A. P.; RADOM, L. Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree–Fock, Möller–Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. **The Journal of Physical Chemistry**, v.100, n.41, p.16502–16513, 1996.
64. ROY, T. K.; DURGA PRASAD, M. Effective harmonic oscillator description of anharmonic molecular vibrations. **Journal of Chemical Sciences**, v.121, n.5, p.805–810, 2009.
65. LEHNERT, N.; GALINATO, M. G. I.; PAULAT, F.; RICHTER-ADDO, G. B.; STURHAHN, W.; XU, N.; ZHAO, J. Nuclear resonance vibrational spectroscopy applied to [Fe(OEP)(NO)]: the vibrational assignments of five-coordinate ferrous heme-nitrosyls and implications for electronic structure. **Inorganic chemistry**, v.49, n.9, p.4133–48, 2010.
66. HORN, K. H.; BÖRES, N.; LEHNERT, N.; MERSMANN, K.; NÄTHER, C.; PETERS, G.; TUCZEK, F. Reduction pathway of end-on terminally coordinated dinitrogen. IV. geometric, electronic, and vibrational structure of a W(IV) dialkylhydrazido complex and its two-electron-reduced derivative undergoing N–N cleavage upon protonation. **Inorganic chemistry**, v.44, n.9, p.3016–30, 2005.
67. REIHER, M.; NEUGEBAUER, J. A mode–selective quantum chemical method for tracking molecular vibrations applied to functionalized carbon nanotubes. **The Journal of Chemical Physics**, v.118, n.4, p.1634–1634, 2003.
68. NEUGEBAUER, J.; REIHER, M.; KIND, C.; HESS, B. A. Quantum chemical calculation of vibrational spectra of large molecules—raman and IR spectra for Buckminsterfullerene. **Journal of computational chemistry**, v.23, n.9, p.895–910, 2002.
69. <http://www.originlab.com>>Acesso em 01/06/2012.
70. <http://www.wolfram.com>>Acesso em 01/06/2012.

71. <http://www.mathworks.com/products/matlab/>>Acesso em 01/06/2012.
72. PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T.; FLANNERY, B. P. **Numerical Recipes in Fortran 90: The Art of Parallel Scientific Computing**. Cambridge University Press, Inc., 1996. 576 p.
73. DAPPRICH, S.; KOMÁROMI, I.; BYUN, K.; MOROKUMA, K.; FRISCH, M. J. A new ONIOM implementation in gaussian98. part I. the calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM** , v.461-462, p.1–21, 1999.
74. BOYD, R. **Nonlinear Optics**. Academic Press, 2003. 578 p.
75. HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentals of Physics, Volume 1**. Wiley, USA, 2007. 616 p.
76. KURTZ, H. A.; DUDIS, D. S. **Reviews in Computational Chemistry 12**. VCH Publishers, Inc., 1998. 404 p.
77. KANIS, D. R.; RATNER, M. A.; MARKS, T. J. Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects. **Chemical Reviews**, v.94, n.1, p.195–242, 1994.
78. BRUCE, D. W.; O'HARE, D.; WALTON, R. I. **Molecular Materials (Inorganic Materials Series)**. John Wiley & Sons, Inc., 2010. 374 p.
79. HELGAKER, T.; JORGENSEN, P.; OLSEN, J. **Molecular Electronic-Structure Theory**. John Wiley & Sons, Inc., 2000. 938 p.
80. JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. John Wiley & Sons Ltd., England, 2007. 599 p.
81. Gaussian 03, Revision E.01. FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY, J. A.; JR.; VREVEN, T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAM, J. M.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOX, J. E.; HRATCHIAN, H. P.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; AYALA, P. Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; ZAKRZEWSKI, V. G.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CUI, Q.; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOŚŁOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.;

- KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C.; POPLE, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
82. Gaussian 09, Revision C.01. FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, JR., J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNEBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, .; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOŚŁOWSKI, J.; FOX, D. J.; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
83. MACHADO, A. D. A.; DA GAMA, A. D. S.; DE BARROS NETO, B. Partial least squares prediction of the first hyperpolarizabilities of donor-acceptor polyenic derivatives. **Chemical Physics**, v.388, n.1-3, p.19–22, 2011.
84. MUSIAL, M.; KUCHARSKI, S. A.; BARTLETT, R. J. Equation-of-motion coupled cluster method with full inclusion of the connected triple excitations for ionized states: IP-EOM-CCSDT. **The Journal of Chemical Physics**, v.118, n.3, p.1128–1128, 2003.
85. SEEGER, R.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XVIII. Constraints and stability in Hartree-Fock theory. **The Journal of Chemical Physics**, v.66, n.7, p.3045–3045, 1977.
86. BAUERNSCHMITT, R.; AHLRICHS, R. Stability analysis for solutions of the closed shell Kohn-Sham equation. **The Journal of Chemical Physics**, v.104, n.22, p.9047–9047, 1996.
87. SCHLEYER, P. V. R.; WILLIAMS, J. E.; BLANCHARD, K. R. Evaluation of strain in hydrocarbons. The strain in adamantane and its origin. **Journal of the American Chemical Society**, v.92, n.8, p.2377–2386, 1970.
88. SCHULMAN, J. M.; SABIO, M. L.; DISCH, R. L. Structure and energetics of [4.4.4.4]fenestrane. **Journal of the American Chemical Society**, v.105, n.4, p.743–744, 1983.

89. DISCH, R. L.; SCHULMAN, J. M. Heat of formation of dodecahedrane. **The Journal of Physical Chemistry**, v.100, n.9, p.3504–3506, 1996.
90. DEWAR, M. J. S.; ZOEBISCH, E. G.; HEALY, E. F.; STEWART, J. J. P. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. **Journal of the American Chemical Society**, v.107, n.13, p.3902–3909, 1985.
91. Mopac2009. STEWART, J.; Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net).
92. COSSI, M.; REGA, N.; SCALMANI, G.; BARONE, V. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model. **Journal of Computational Chemistry**, v.24, n.6, p.669–681, 2003.
93. TAKANO, Y.; HOUK, K. N. Benchmarking the conductor-like polarizable continuum model (CPCM) for aqueous solvation free energies of neutral and ionic organic molecules. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v.1, n.1, p.70–77, 2005.
94. VENEPALLI, B. R.; AGOSTA, W. C. Fenestranes and the flattening of tetrahedral carbon. **Chemical Reviews**, v.87, n.2, p.399–410, 1987.
95. WANG, J.; THOMMEN, M.; KEESE, R. A substituted cis,trans,cis,cis-[4.5.5.5]fenestrene. **Acta Crystallographica Section E**, v.52, n.9, p.2311–2313, 1996.
96. D.R., L. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. CRC-Press, 2004. 2712 p.
97. MACHADO, A. E. D. A.; SOUZA, L. A. D.; DOS SANTOS, H. F.; ALMEIDA, W. B. D. Donor-acceptor diethynylsilane oligomers: A second-order nonlinear optical material. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v.49, n.19, p.1410–1419, 2011.
98. BARROS NETO, B. D.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. Editora UNICAMP, 1995. 300 p.
99. YANG, M.; JIANG, Y. Molecular design for squaraines with large positive or negative third-order optical nonlinearity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.3, n.19, p.4213–4217, 2001.
100. YANG, M.; JIANG, Y. Structure-property correlation in static electronic second-order hyperpolarizabilities of centrosymmetric squaraines. **Chemical Physics**, v.274, n.2-3, p.121–130, 2001.
101. YANG, M.; JIANG, Y. A theoretical study of second hyperpolarizabilities for donor-acceptor-donor molecules. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.3, n.2, p.167–171, 2001.

102. MA, N.; LIU, C.; QIU, Y.; SUN, S.; SU, Z. Theoretical investigation on redox-switchable second-order nonlinear optical responses of push-pull Cp*CoEt₂C₂B₄H₃-expanded (metallo)porphyrins. **Journal of Computational Chemistry**, v.33, n.2, p.211–219, 2012.
103. XU, H.-L.; ZHONG, R.-L.; YAN, L.-K.; SU, Z.-M. Quantum chemical investigation on the structure and first hyperpolarizability for N-substituted [n]cyclacene. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v.25, n.2, p.176–180, 2012.
104. LIU, Z.-B.; ZHOU, Z.-J.; LI, Z.-R.; LI, Q.-Z.; JIA, F.-Y.; CHENG, J.-B.; SUN, C.-C. What is the role of defects in single-walled carbon nanotubes for nonlinear optical property? **Journal of Materials Chemistry**, v.21, n.24, p.8905–8910, 2011.
105. TORRENT-SUCARRAT, M.; ANGLADA, J. M.; LUIS, J. M. Evaluation of the nonlinear optical properties for annulenes with hückel and möbius topologies. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v.7, n.12, p.3935–3943, 2011.
106. LYRA, B. F.; MORAIS, S. A. D.; ROCHA, G. B.; MILLER, J.; MOURA, G. L. C.; SIMAS, A. M.; PEPPE, C.; ATHAYDE-FILHO, P. F. D. 1,3-thiazolium-5-thiolates mesoionic compounds: semiempirical evaluation of their first static hyperpolarizabilities and synthesis of new examples. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.21, n.5, p.934–940, 2010.
107. FORESMAN, J. B.; FRISCH, A. **Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian**. Gaussian, Inc., 1996. 303 p.
108. TONDO, D. W.; PLIEGO, J. R. Modeling protic to dipolar aprotic solvent rate acceleration and leaving group effects in s(n)² reactions: A theoretical study of the reaction of acetate ion with ethyl halides in aqueous and dimethyl sulfoxide solutions. **The journal of physical chemistry. A**, v.109, n.3, p.507–11, 2005.
109. DANĚČEK, P.; BOUŘ, P. Comparison of the numerical stability of methods for anharmonic calculations of vibrational molecular energies. **Journal of Computational Chemistry**, v.28, n.10, p.1617–1624, 2007.
110. KOZUCH, S.; SHAIK, S. How to conceptualize catalytic cycles? the energetic span model. **Accounts of Chemical Research**, v.44, n.2, p.101–110, 2010.
111. MACHADO, A. Calculations of second hyperpolarizabilities of some polyenic derivatives. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v.620, n.1, p.21–29, 2003.

