



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



Dissertação de Mestrado

**Estudo do Caráter Dirradicalar de
Compostos da Classe 1,3-Oxazol e 1,3-Tiazol**

LUCINÊZ DA CRUZ DANTAS

***João Pessoa – PB - Brasil
Maio/2013***



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Dissertação de Mestrado

Estudo do Caráter Dirradicalar de Compostos da Classe 1,3-Oxazol e 1,3-Tiazol

LUCINÊZ DA CRUZ DANTAS*

**Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Química pela
Universidade Federal da Paraíba**

**Orientadora: Dr^a. Elizete Ventura do Monte
2º Orientador: Dr. Otávio Luís de Santana**

***Bolsista CAPES**

**João Pessoa – PB – Brasil
Maio/2013**

D192e Dantas, Lucinêz da Cruz.

Estudo do caráter dirradicalar de compostos da classe 1,3-oxazol e 1,3-tiazol / Lucinêz da Cruz Dantas.- João Pessoa, 2013.

102f. : il.

Orientadores: Elizete Ventura do Monte, Otávio Luís de Santana

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN

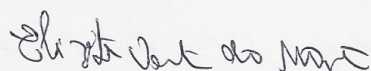
1. Química. 2. Mesoiônico. 3. Caráter Dirradicalar.
4. Estrutura eletrônica.

UFPB/BC

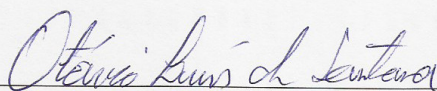
CDU: 54(043)

Estudo do Caráter Dirradicalar de Compostos da Classe 1,3-Oxazol e 1,3-Tiazol.

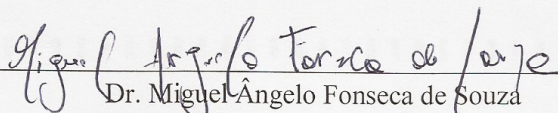
Dissertação de Mestrado de Lucinêz da Cruz Dantas aprovada
pela banca examinadora em 27 de maio de 2013:



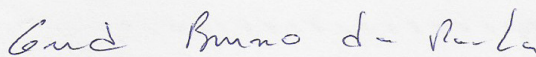
Profa. Dra. Elizete Ventura do Monte
Orientadora/Presidente



Prof. Dr. Otávio Luís de Santana
2º. Orientador



Dr. Miguel Ângelo Fonseca de Souza
Examinador



Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha
Examinador

Dedico este trabalho aos meus pais,
Francisco e Lúcia, minha irmã
Francineide, meu esposo Armstrong e
nossa filha Alícia.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que me possibilitou tal oportunidade, e me deu forças para continuar e vencer os obstáculos. Por ter escolhido tão bem meus pais, que sempre me deram oportunidade e incentivo para estudar, e que apesar da pouca escolaridade, me ensinaram muitas coisas, entre elas, a ter as principais: humildade, sinceridade e amor. Deste o início dos meus estudos, a distância encheu nossos corações de saudades. “Deve ser por isso, que sempre estou com saudades de casa”.

Aos irmãos que me apoiaram e acreditaram que conseguiria vencer. Também aos que disseram para eu desistir logo de início. Em especial, a Francineide pelos conselhos, paciência e apoio nas crises, e por sempre defender meus interesses.

A Armstrong, meu psicoterapeuta, amigo, confidente, cúmplice, e nas folgas e horários vagos, meu marido, pela paciência, nas minhas inúmeras crises existenciais, olha que não foram poucas, por sempre “segurar a barra”. E claro, por ter me dado o maior de todos os tesouros, uma filha maravilhosa, Alícia, nossa razão de viver, e intensa alegria!

As comadres e compadres, Vanessa e Aline, Guilherme e Edson pelo apoio nas horas difíceis e de descontração.

Aos demais amigos, Railton, Ítalo, Higo, Ezequiel, Kelson, Walkíria, Gessenildo, Juliana, Weruska, Isabelle, Betinho, Arquimedes, Mirela, Sofácles, Arnayra, Tamires, Jessé, Maria José, Polena, Vanessa, Charles, Lucas, Cladjane, Henrique, Marcos Viana, Sandra Sá, Ivan, Gabriel e Jeferson, entre

outros que no presente momento me falha a memória, pelas conversas geralmente na copa do laboratório, compartilhamento de conhecido quer seja científico ou de vida.

Ao professor Gerd Bruno Rocha, que abriu as portas da iniciação científica quando me aceitou como voluntária, também pelos conhecimentos adquiridos sobre Físico-Química e Química Quântica.

A professora Cláudia Braga, que acreditou no meu potencial nos anos de PIBIC.

Ao professor Sidney, pela paciência e dedicação com meus problemas computacionais.

Ao professor Otávio, dedicação e paciência, sem sua ajuda não seria possível a finalização deste trabalho.

Aos professores Silmar e Elizete, pelos conhecimentos adquiridos sobre química quântica, entre outros, e pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores José Rodrigues, Mário Vasconcellos, Socorro, Karen, Regiane e Edvan que contribuíram significativamente na minha formação.

Ao PPGQ e a CAPES pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho e ao CENAPAD/SP para infra-estrutura computacional.

SUMÁRIO

RESUMO	I
ABSTRACT	II
LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	V
LISTA DE SIGLAS E NOTAÇÕES	VI
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1. INTRODUÇÃO	2
1.1. Histórico e Definições dos Compostos Mesoioônicos	4
1.2. Caráter Mesoioônico <i>versus</i> Dirradicalar	10
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS	14
2. OBJETIVOS	15
2.1. Objetivo Geral	15
2.2. Objetivos Específicos	15
CAPÍTULO 3: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1. A Química Computacional	17
3.2. Equação de Schrödinger e a Aproximação de Born-Oppenheimer	17
3.3. O Método de Hartree-Fock-Roothaan	20
3.4. Funções de Base	23
3.5. Energia de Correlação Eletrônica	27
3.6. Método Coupled Cluster (CC)	28
3.7. Método Quadrático de Interação de Configurações (QCISD)	31
3.8. Teoria de Perturbação de Møller-Plesset	31
3.9. Teoria do Funcional da Densidade	35
3.9.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	38

3.9.2. Equações de Kohn-Sham	39
3.9.3. Funcionais Híbridos	41
3.10. Estimativas do Caráter Mesoiónico e Dirradicalar	42
3.10.1. Diferenças de Energia	42
3.10.2. Diferenças entre Números de Ocupação	45
CAPÍTULO 4: PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL	48
4. PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL	49
4.1. Sistema-Modelo	49
4.2. Sistemas Investigados	49
4.3. Cálculos	50
4.4. Programas	51
4.5. Infra-estrutura Computacional	51
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1. Sistema-Modelo	53
5.2. Sistemas Investigados	55
5.2.1. Geometrias	56
5.2.2. Orbitais de Fronteira	59
5.2.3. Energias dos Estados Eletrônicos	60
5.2.4. Caráter Dirradicalar	62
5.2.5. Momentos de Dipolo	65
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES	68
6. CONCLUSÕES	69
CAPÍTULO 7: PERSPECTIVAS	71
7. PERSPECTIVAS	72

CAPÍTULO 8: BIBLIOGRAFIA	73
8. BIBLIOGRAFIA	74
CAPÍTULO 9: APÊNDICES	83
9. ANEXOS	84
Apêndice A: Parâmetros referentes aos Sistemas-Modelo	84
Apêndice B: Parâmetros referentes aos Sistemas Investigados	84

RESUMO

Os compostos mesoiônicos não podem ser representados por uma estrutura totalmente covalente ou puramente iônica. São compostos neutros que possuem regiões bem separadas de cargas positiva e negativa, conferindo-lhes elevado momento de dipolo. Apresentam faixa ampla de aplicações, passando pela biologia e a química medicinal, bem como na obtenção de produtos de interesse tecnológico. Neste trabalho, investigou-se o caráter dirradicalar de quatro anéis mesoiônicos: 1,3-oxazol-5-ona, 1,3-oxazol-5-tiona, 1,3-tiazol-5-ona e 1,3-tiazol-5-tiona, procurando a melhor representação eletrônica, e como a reatividade influencia no tipo de reação em que participam. Foram utilizados diferentes critérios para a quantificação do caráter dirradicalar: (i) diferença de energia HOMO-LUMO (E_{HL} , inversamente proporcional ao caráter dirradicalar; $E_{HL} = 0$ correspondendo a um dirradical puro); (ii) determinação da diferença de energia devida à quebra de simetria no formalismo irrestrito (E_{SS}); (iii) determinação da diferença de energia entre as funções de onda singleto e tripleto (E_{ST}); e (iv) caráter dirradicalar (Y_0 , calculado a partir dos números de ocupação n dos orbitais naturais HOMO e LUMO, determinados no formalismo irrestrito). Foram empregados diversos métodos de estrutura eletrônica (DFT/B3LYP, MP2, CCSD e QCISD) com diferentes conjuntos de bases (6-311+G* e aug-cc-pVDZ). Observou-se que: (i) a escolha adequada do substituinte na posição R'' (externa ao anel) é importante para a estabilidade estrutural; (ii) a substituição do oxigênio por enxofre nas posições R'' e R (no anel) pouco contribui para o caráter dirradicalar ($Y_0 < 1\%$ em todos os casos, indicando caráter mesoiônico pronunciado nas estruturas investigadas); e (iii) a utilização de um grupo doador de elétrons na posição R'' e retirador na R contribui para maximizar o caráter mesoiônico. Dessa forma, foi possível descrever as dependências da estrutura molecular sobre as propriedades eletrônicas, e o efeito das substituições, que é relevante para o controle do caráter mesoiônico.

Palavras-Chave: Mesoiônico, Caráter Dirradicalar, Estrutura Eletrônica.

ABSTRACT

The mesoionic compounds can not be represented by a purely ionic or covalent structure. Are neutral compounds that have well-separated regions of positive and negative charges, leading to a high dipole moment. They show wide range of applications, through biology and medicinal chemistry, as well in the obtaining products of technological interest. In this study, the stability and diradicalar character of four mesoionic rings were investigated: 1,3-oxazol-5-one, 1,3-oxazol-5-thione, 1,3-thiazol-5-one and 1,3-thiazol-5-thione. Many criteria to quantify the diradicalar character were used: (i) HOMO-LUMO energy difference (E_{HL} , inversely proportional to the diradicalar character; $E_{HL} = 0$ corresponding to a pure diradical), (ii) determination of the energy difference due to the broken symmetry in the unrestricted formalism (E_{SS}), (iii) determination of the energy difference between the singlet and triplet wave functions (E_{ST}); and (iv) diradicalar character (Y_0 , calculated from the occupation numbers n of HOMO and LUMO natural orbitals, in the unrestricted formalism). Various methods of electronic structure (DFT/B3LYP, MP2, CCSD and QCISD) with different basis sets (6-311+ G* and aug-cc-pVDZ) were employed. It was observed that: (i) a suitable choice of the substituent at R'' position (the outer ring) is important for the structural stability; (ii) substitution of oxygen by sulfur in the R'' and R positions (into the ring) do a little contribution for the diradicalar character ($Y_0 < 1\%$ in all cases, indicating pronounced mesoionic character in the investigated structures); and (iii) the use of an electron donating group at R'' position and an electron withdrawing group at R position contribute to maximize the mesoionic character. Thus, it was possible to describe the dependencies of the molecular structure on the electronic properties, and the effect of substitutions, which is of great importance for the control of mesoionic character.

Keywords: Mesoionic, Diradicalar Character, Eletronic Structure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Estrutura bicíclica da “desidrotizona”.	4
Figura 1.2: Estrutura do 1,3,4-tidiazólio-5-tiolatos (2). Representações bicíclicas propostas por Busch (3 e 4).	5
Figura 1.3: Reação de desidratação de N-nitroso-N-fenil-glicinas (5) com anidrido acético (6) para obtenção da N-fenilsidnona (7).	5
Figura 1.4: Estruturas de ressonância propostas por Baker <i>et al.</i> (1949) para N-fenilsidnona.	6
Figura 1.5: Representação das subclasses de mesoiônicos A e B.	7
Figura 1.6: Representação dos orbitais <i>p</i> das sidnonas.	8
Figura 1.7: Betaínas heteroaromáticas.	9
Figura 1.8: Estrutura dos mesoiônicos, segundo Oliveira (1996).	9
Figura 1.9: Representação mesoiônica e dirradicalar de heterocíclicos.	10
Figura 1.10: Diferença entre dirradical e dirradicalóide.	11
 Figura 4.1: Sistema-Modelo.	 49
Figura 4.2: Representação mesoiônica e dirradicalar dos sistemas investigados.	49
Figura 4.3: Organograma para o procedimento computacional utilizado.	50

Figura 5.1: Sistema-Modelo.	53
Figura 5.2: Diferenças de energias (em kcal/mol) HOMO-LUMO (E_{HL}), singleto-singleto (E_{SS}) e singleto-triplete (E_{ST}) para o sistema-modelo, obtidos com diferentes métodos com a base aug-cc-pVDZ.	53
Figura 5.3: Sistemas investigados.	55
Figura 5.4: Notação para o parâmetro geométrico investigado.	56
Figura 5.5: Estrutura otimizada (p1) com DFT/B3LYP/6-311+G*, considerada aberta.	57
Gráfico 5.1: Comprimentos de ligação C ⁽¹⁾ -R, associados à abertura do anel, em angstroms (Å).	56
Gráfico 5.2: Diferenças de energias HOMO-LUMO (E_{HL}), em kcal/mol, para os sistemas investigados.	59
Gráfico 5.3: Diferenças de energias singleto-triplete (E_{ST}), em kcal/mol, para os sistemas investigados.	61
Gráfico 5.4: Diferença de energia livre de Gibbs singleto-triplete (G_{ST}), em kcal/mol, para os sistemas investigados.	61
Gráfico 5.5: Números de ocupação dos orbitais naturais de fronteira e caráter dirradicalar.	64
Gráfico 5.6: Momentos de dipolo (μ), em Debye(D), para as estruturas otimizadas.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela A.1: Diferenças de energias (em kcal/mol) HOMO-LUMO (E_{HL}), singleto-singleto (E_{SS}) e singleto-triplete (E_{ST}) e caráter dirradicar (Y_0) para o sistema-modelo, obtidos com diferentes métodos com a base aug-cc-pVDZ.	84
Tabela B.1: Comprimentos de ligação C ⁽¹⁾ -R, associados à abertura do anel, em angstroms (Å).	84
Tabela B.2: Diferenças de energias HOMO-LUMO (E_{HL}), em kcal/mol, para os sistemas investigados.	84
Tabela B.3: Diferenças de energias singleto-triplete (E_{ST}), em kcal/mol, para os sistemas investigados.	85
Tabela B.4: Números de ocupação dos orbitais naturais de fronteira e caráter dirradicalar.	86
Tabela B.5: Momentos de dipolo (μ), em Debye(D), para as estruturas otimizadas.	87

LISTA DE SIGLAS E NOTAÇÕES

B3LYP: Funcional Híbrido de Becke, Lee, Yang e Parr

CASSCF: *Complete Active Space SCF*

CC: *Coupled Cluster*

cc-pVDZ : *Correlation Consistent, Polarized Valence Double-Zeta*

CCSD: *Coupled-Cluster* com substituições simples e duplas

CGTO: *Contracted Gaussian Type Orbitais*

CI: Interação de Configurações (*Configuration Interaction*)

CISD: CI com excitações simples e duplas

DFT: Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*)

DZ: Duplo-Zeta

DZV: Duplo-Zeta de Valência Desdobrada

E_{HL}: Diferença de Energia HOMO-LUMO

E_{SS}: Diferença de Energia Singleto Irrestrito e Singleto Restrito

E_{ST}: Diferença de Energia Triplete Irrestrito e Singleto Restrito

FMO: Orbital Molecular de Fronteira

GTO: Orbitais Atômicos do Tipo Gaussiano

HF: Hartree-Fock

HLG: HOMO-LUMO *Gap*

HOMA: *Harmonic Oscillator Model of Aromaticity*

HOMO: *Highest Occupied Molecular Orbital*

LCAO: Combinação Linear de Orbitais Atômicos

LUMO: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

MCSCF: SCF Multiconfiguracional

MP2: *Møller-Plesset Second-Order Perturbation Theory*

MR-CISD: CI multireferência com excitações simples e duplas

NOON: Número de Ocupação de Orbitais Naturais

NRT: *Natural Resonance Theory*

OM: Orbitais Moleculares

PGTO: *Primitive Gaussian Type Orbitals*

QCISD: CI com excitações simples, duplas e quadrúplas

RHF: Hartree-Fock Restrito

ROHF: Hartree-Fock Restrito de camada aberta

SCF: Campo Autoconsistente (*Self Consistent Field*)

STO: Orbitais Atômicos do Tipo Slater

TZ: Triplo-Zeta

UHF: Hartree-Fock Irrestrito

Capítulo 1: Introdução

1. Introdução

Mesoiônicos são compostos que não podem ser representados satisfatoriamente por uma estrutura totalmente covalente ou puramente iônica (IUPAC, 1997). São definidos como anéis planos de cinco membros com pelo menos um grupo lateral, cujo átomo α pertence ao plano do anel e que possuem momento de dipolo da ordem de 5 D (Oliveira *et al.*, 1996; Simas *et al.*, 1998). O valor elevado do momento de dipolo é devido a uma separação de carga no anel: uma região, que contém o átomo α e a carga negativa, está associada ao HOMO, e a outra, que contém a carga positiva, ao LUMO. Constituem uma subclasse de betáinas heterocíclicas que possuem diversas propriedades, a depender da natureza e posição dos heteroátomos no anel. Essas propriedades são responsáveis pela vasta aplicação destes compostos em química, biologia, medicina e novos materiais.

Na Química, os mesoiônicos são compostos de grande utilidade sintética, tais como para obtenção de diversos indazóis, diazóis, triazóis, dentre outros. Também participam de reação de cicloadição e Diels-Alder (Avalos, 1996) e em reações de substituição por uma vasta gama de eletrófilos (Badami, 2006). Especificamente para reações de cicloadição dipolar há um grande número de trabalhos publicados descrevendo esse tipo de reação envolvendo mesoiônicos (Gotthardt *et al.*, 1970; Potts *et al.*, 1972; Potts *et al.*, 1976; Padwa *et al.*, 1982; Cantillo *et al.*, 2008). A síntese e a caracterização de compostos mesoiônicos tem sido objeto de estudos de vários trabalhos de mestrado e doutorado (Lira, 2004; Reis, 2008; Oliveira, 2009; Figueirôa, 2011).

Na Biologia, os mesoiônicos representam uma importante classe de compostos biologicamente ativos, devido à associação das características citadas anteriormente em sua definição, que indicam uma alta probabilidade de fortes interações com biomoléculas, tais como o DNA e/ou proteínas. Apesar de serem neutros, em geral, podem atravessar membranas biológicas *in vivo*. A presença de grupos substituintes específicos no anel ou com a capacidade de libertar o óxido nítrico a partir das suas estruturas moleculares são alguns dos efeitos que estes compostos relacionam (Senff-Ribeiro *et al.*, 2004; Satyanarayana *et al.*, 1995).

Em Química Medicinal, diversas propriedades farmacológicas já foram identificadas, de modo que podem atuar como agentes anticoagulantes, antimicrobianos, anti-convulsivantes (Cavalcanti *et al.*, 2009), anti-hipertensivos (Lund *et al.*, 1982), anti-leishmaniose (da Silva *et al.*, 2002; Rodrigues *et al.*, 2009), anti-chagas (Ferreira *et al.*, 2008), anti-inflamatórios, fungicidas e analgésicos (Davis *et al.*, 1959; Satyanarayana *et al.*, 1995). Também atuam como agentes antitumorais, especificamente para células de melanoma (Senff-Ribeiro *et al.*, 2004) e outras linhagens celulares cancerígenas, como mama, pulmão e sistema nervoso central (Dunkey *et al.*, 2003). Recentemente, descobriu-se que podem atuar como inibidores de bombas do efluxo, restaurando a atividade antibiótica, sendo esta uma característica importante no processo celular de resistência ao fármaco (Oliveira *et al.*, 2011).

Compostos mesoiônicos possuem diversas aplicações tecnológicas importantes, tais como materiais para células solares, óptica não-linear e

nanodispositivos (Moura *et al.*, 1996; Lyra *et al.*, 2010). Nanomateriais, cristais líquidos, telecomunicação e semicondutores (Srinivas *et al.*, 2007).

Portanto, compostos mesoiônicos apresentam uma faixa ampla de uso, desde precursores em reações químicas importantes, passando pela biologia e a química medicinal, até a obtenção de produtos de interesse tecnológico. Contudo, a caracterização de um composto como sendo mesoiônico não foi uma tarefa fácil. Na próxima seção será feita uma breve descrição desta definição.

1.1. Histórico e Definições dos Compostos Meso-iônicos

A primeira síntese de um composto heterocíclico, atualmente classificado como mesoiônico, data do final do século XIX, no ano de 1882, quando Fischer e Besthorn (Fischer e Besthorn, 1882) sintetizaram a “desidrotizona” (ou “desidroditizona”), para a qual foi proposta uma estrutura bicíclica (**1**), mostrada na Figura 1.1.

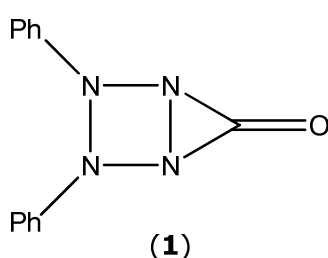


Figura 1.1: Estrutura bicíclica da “desidrotizona”.

Em 1895, Busch (Busch, 1895) sintetizou uma série de estruturas bicíclicas, chamados na época de “endo-tiadihidrotiadiazólio”. Atualmente, essas estruturas correspondem a derivados do 1,3,4-tiadiazólio-5-tiolatos (**2**).

Duas representações estruturais foram propostas para os endo-tiadihidrotiadiazólio (**3** e/ou **4**), mostradas na Figura 1.2.

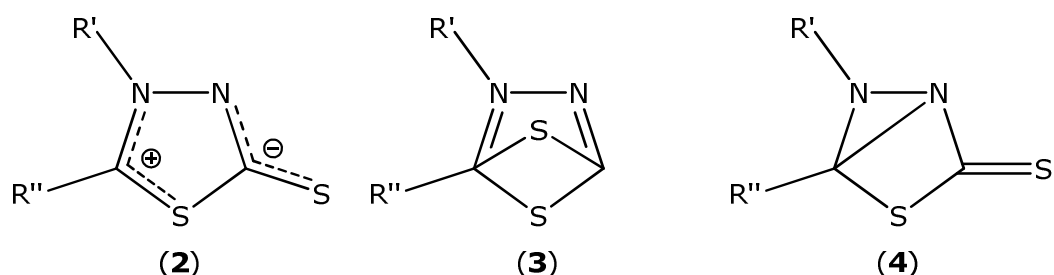


Figura 1.2: Estrutura do 1,3,4-tiadiazólio-5-tiolatos (**2**). Representações bicíclicas propostas por Busch (**3** e **4**).

Em 1935, Earl e Mackney (Earl e Mackney, 1935), por meio de uma reação de ciclodesidratação do N-nitroso-N-fenil-glicina (**5**) com anidrido acético (**6**), obtiveram um composto heterocíclico (**7**) que ficou conhecido como sidnona (N-fenilsidnona), por ter sido sintetizado na Universidade de Sydney, Austrália. A reação é apresentada na Figura 1.3.

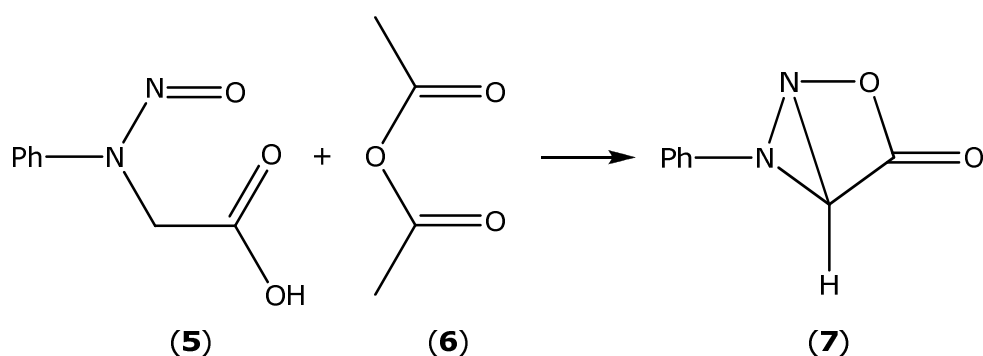


Figura 1.3: Reação de desidratação de N-nitroso-N-fenil-glicinas (**5**) com anidrido acético (**6**) para obtenção da N-fenilsidnona (**7**).

Em 1949, a estrutura proposta para a N-fenilsidnona (**7**) foi discutida no trabalho de Baker e colaboradores (Baker *et al.*, 1949). De acordo com os autores, o composto não poderia ser satisfatoriamente representado por uma única estrutura covalente. Esta conclusão foi fundamentada em duas

observações importantes: (i) inexistência de uma forma opticamente ativa esperada para a estrutura (**7**), uma vez que esta apresenta centros estereogênicos;¹ (ii) considerando a regra de Hückel para a aromaticidade ($4n+2$ elétrons π), a estrutura (**7**) apresenta $n = 1$ (6 elétrons π do benzeno) e, portanto, deveria apresentar algum caráter aromático. Com base nisto, Baker e colaboradores (1949) propuseram que a N-fenilsidnona (**7**) deveria ser representada por estruturas híbridas de ressonância, conforme Figura 1.4.

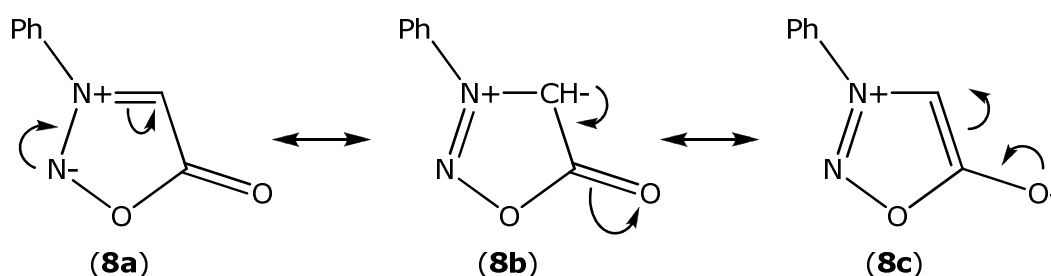


Figura 1.4: Estruturas de ressonância propostas por Baker *et al.* (1949) para N-fenilsidnona.

Da junção das características mesoméricas e zwitteriônicas das estruturas da Figura 1.4, derivou-se a denominação estrutura mesoiônica, (Baker e Ollis, 1957). Também foi proposta uma série de características para classificar um composto como mesoiônico:

- Heterocíclon de 5 ou 6 membros que não podem ser representados por estruturas puramente covalentes;
- Sistema com sexteto de elétrons π delocalizados;
- Presença de carga parcial positiva estabilizada por uma carga negativa em um grupo ou átomo exocíclico;

¹ Átomos de carbono, presentes em uma molécula, que estão ligados a quatro substituintes diferentes.

d) Anel plano (ao menos aproximadamente).

Em 1976, Ollis e Ramsden (Ollis e Ramsden, 1976) limitaram o uso do termo *mesoiônico* aos compostos heterocíclicos de cinco membros, considerando que muitos compostos de 6 membros poderiam ser melhor classificados como betaínas mesoméricas. Considerando a natureza e a posição dos heteroátomos no anel e como estes podem contribuir para o sexteto de elétrons π , Ollis e Ramsden classificaram os compostos mesoiônicos em 2 tipos: A e B, mostrados na Figura 1.5.



Figura 1.5: Representação das subclasses de mesoiônicos A e B.

em que a, b, c, d, e e f, podem ser heteroátomos como C, N, O, S ou Se, como também grupos de átomos. Os números 1 e 2 em cada átomo representam o número de elétrons que cada átomo pode contribuir, totalizando 8 elétrons delocalizados nas duas regiões do sistema.

Os mesoiônicos do tipo A e B apresentam propriedades químicas bem diferentes. Os compostos do tipo A são caracterizados por participarem de reações de cicloadição dipolar. Já os compostos do tipo B se caracterizam por reações de abertura do anel, formando tautômeros acíclicos.

Em 1978, Potts e colaboradores (Potts, 1978) adicionaram à definição de mesoiônicos a condição de serem compostos heterocíclicos de cinco membros,

representados por híbridos de ressonância de todas as formas carregadas possíveis. Estes deveriam ter um caráter aromático (anéis com $4n+2$ elétrons π), com uma carga positiva para contrabalançar a carga negativa do átomo exocíclico. Portanto, de acordo com esta definição, os compostos mesoiônicos são betaínas heteroaromáticas.

Em 1992, Cheung e colaboradores (Cheung *et al.*, 1992) explicaram a aromaticidade dos mesoiônicos considerando a teoria clássica do sexteto. Neste caso, tem-se um total de sete elétrons $2p_z$, distribuídos pelos cinco átomos do anel, e mais um localizado no átomo exocíclico. O sexteto de elétrons é obtido quando um dos sete elétrons $2p_z$ emparelhar seu *spin* com o do elétron do átomo exocíclico, conforme Figura 1.6. Neste caso, usa-se um círculo para representar a delocalização dos seis elétrons restantes no anel. A polarização de cargas resulta em elevados momentos de dipolos (4-6 Debyes) para os anéis mesoiônicos.

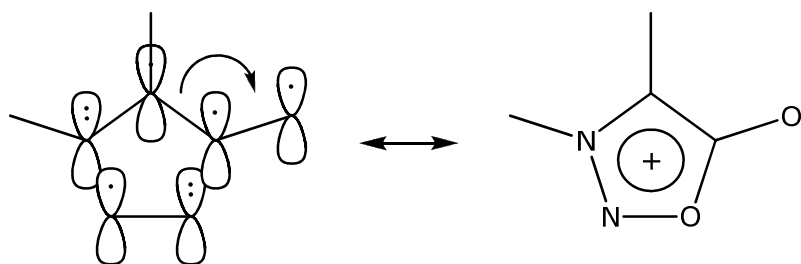


Figura 1.6: Representação dos orbitais p das sidnonas.

Considerando a definição de Potts (Potts, 1978) e o modelo de Cheung (Cheung *et al.*, 1992), os mesoiônicos são definidos como betaínas heteroaromáticas genericamente representadas pela Figura 1.7.

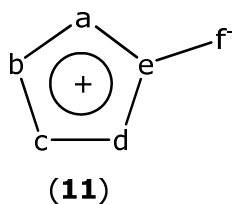


Figura 1.7: Betaínas heteroaromáticas.

Em 1996, Oliveira e colaboradores (1996), com base em resultados teóricos, propuseram uma nova definição para os compostos mesoiônicos. De acordo com os autores:

"Compostos mesoiônicos são betaínas heterocíclicas planas de cinco membros com pelo menos uma cadeia lateral, cujo átomo α está no plano do anel, com momentos de dipolo da ordem de 5 D. Os elétrons estão delocalizados sobre duas regiões separadas por duas ligações essencialmente simples. Uma região, a qual inclui o átomo α da cadeia lateral, está associada com o HOMO e uma carga negativa π , enquanto a outra está associada com o LUMO e uma carga positiva π ."

A Figura 1.8 mostra a estrutura atualmente aceita para os compostos mesoiônicos, conforme a definição de Oliveira (1996).

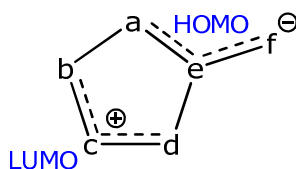


Figura 1.8: Estrutura dos mesoiônicos, segundo Oliveira (1996).

A aromaticidade dos compostos mesoiônicos foi amplamente explorada na literatura. O trabalho de Simas e colaboradores (1998) classifica os mesoiônicos como não-aromáticos, com base em resultados teóricos e experimentais. Outros trabalhos evidenciam a não-aromaticidade dos compostos mesoiônicos, atribuindo a sua estabilidade e reatividade à delocalização de elétrons e cargas (Ferreira *et al.*, 2008). A aromaticidade de

compostos mesoiônicos também foi investigada por dos Anjos (dos Anjos, 2011), utilizando diversos métodos: ordem de ligação mínima, Bird ($I_5, I_6, I_A, \dots$) e HOMA (*Harmonic Oscillator Model of Aromaticity*). Os resultados obtidos indicam um caráter aromático reduzido nos sistemas investigados. Também se observou que os anéis 1,3-oxazol-5-ona (NOO) possuem maior tendência a abrir do que os anéis 1,3-diazol-4-tiona (NNCS) e 1,3-tiazol-5-tiona (NSS).

A estrutura eletrônica dos compostos mesoiônicos permite associar a esta caráter aromático bem como dirradicalar. Este último aspecto será discutido na próxima seção.

1.2. Caráter Mesoiónico *versus* Dirradicalar

Os compostos mesoiônicos não podem ser representados por uma única estrutura de Lewis. Dessa forma, alguns compostos, dependendo de sua geometria ou substituições, têm sua forma estável descrita por uma estrutura mesoiônica ou dirradicalar, como mostrado a Figura 1.9.



Figura 1.9: Representação mesoiônica e dirradicalar de heterocíclicos.

Um *dirradical* é definido como um composto que contém um número par de elétrons ocupando dois orbitais moleculares de fronteira degenerados, com pelo menos dois estados eletrônicos de diferentes multiplicidades (*dirradical singlete* e *dirradical tripleto*) (IUPAC, 1997). Em um dirradicalóide os orbitais

de fronteira não são degenerados, porém possuem energias muito próximas (em até cerca de 20 kcal/mol), possibilitando a formação de dois radicais, que interagirão fracamente, como mostrado na Figura 1.10 (Michl & Bonacic-Koutecky, 1988).²

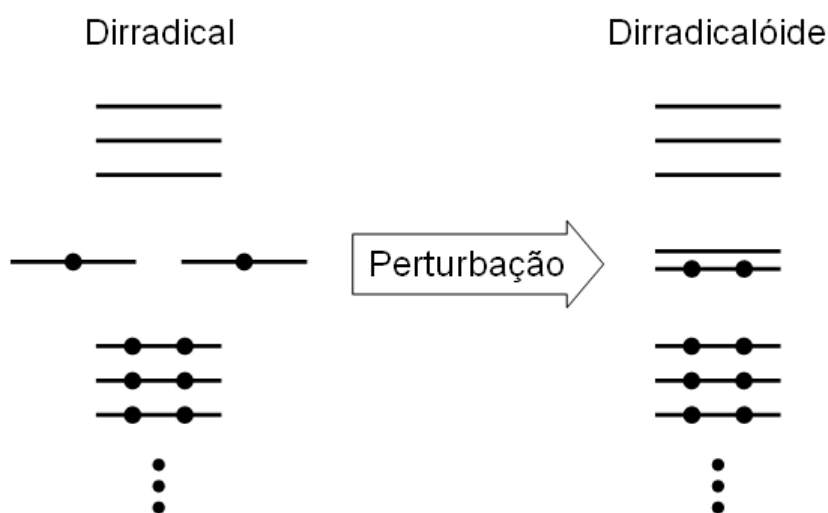


Figura 1.10: Diferença entre dirradical e dirradicalóide.

Métodos de estrutura eletrônica mono-referência (*single-reference*) podem ser utilizados para descrever sistemas com elevado caráter dirradicalar a partir do procedimento de quebra de simetria (*broken-symmetry*, que envolve a mistura dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO), no formalismo irrestrito (Houk *et al.*, 1997; Bachler *et al.*, 2002; Adamo *et al.*, 1999; Nakano *et al.*, 2004; Nakano *et al.*, 2005). Neste contexto, foi possível mostrar que o método B3LYP/6-31G(d) (Hess *et al.*, 1999) é adequado para a descrição de reações que envolvem a formação de dirradicais, levando a resultados qualitativa e quantitativamente comparáveis ao método multi-determinantal MR-CI.

² Um *birradical* é definido como uma espécie com número par de elétrons, com dois centros radicalares espacialmente distantes, que atuam de forma independente. Espécies nas quais os centros radicalares interagem de forma significativa são denominadas *birradicalóides*.

Utilizando o método B3LYP/6-311+G(d,p) e diferentes critérios, Srinivas e colaboradores (Srinivas *et al.*, 2007) estimaram o caráter dirradicalar de corantes (da classe de esquarinas e croconatos) derivados de oxialil, que podem ser descritos nas formas mesoiônica e dirradicalar. Foi possível identificar um elevado caráter dirradicalar em todos os croconatos e em algumas esquarinas, que apresentam absorção eletrônica na região do infravermelho próximo (acima de 750 nm).

Utilizando o método B3LYP/6-31G(d,p), Prabhakar e colaboradores (Prabhakar *et al.*; 2008) investigaram outra classe de derivados oxialil, tendo identificado um pequeno caráter dirradicalar e absorção na faixa do visível (entre 440 e 480 nm). Estes resultados suportam o modelo de que as absorções no infravermelho próximo dos derivados oxialil são devido ao caráter dirradicalar, e não ao efeito de grupos substituintes, que atuam como doadores de carga para o anel central.

Conforme discutido até o momento, a descrição da natureza eletrônica dos compostos mesoiônicos não é uma tarefa fácil. Assim, o principal desafio deste trabalho de mestrado é investigar, a partir de diversos métodos de estrutura eletrônica e diferentes procedimentos, qual a melhor representação para os compostos investigados: mesoiônica ou dirradicalar. Trata-se de um trabalho de caráter inédito, pois não há relatos na literatura de que o caráter dirradicalar dos sistemas investigados tenha sido estudado. O caráter dirradicalar apresenta implicações na reatividade do composto, influenciando o tipo de reação na qual o composto participará.

Para isso, foram empregados métodos computacionais que consideram a correlação eletrônica, possibilitando avaliar o caráter dirradicalar. Não foram empregados métodos multi-referência, embora estes sejam os mais apropriados para descrever os sistemas investigados, devido à elevada demanda computacional. O propósito do trabalho é, portanto, utilizar um procedimento computacionalmente mais simples e que possa ser rotineiramente utilizado para descrever o caráter dirradicar.

Capítulo 2: Objetivos

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Investigar a estabilidade e o caráter dirradicalar de quatro anéis mesoiônicos (1,3-oxazol-5-ona, 1,3-oxazol-5-tiona, 1,3-tiazol-5-ona e 1,3-tiazol-5-tiona) a partir de métodos de Química Quântica.

2.2. Objetivos Específicos

1. Obter as geometrias otimizadas para cada uma das estruturas propostas.
2. Estimar o caráter dirradicalar a partir de diferentes critérios:
 - Diferença de energia entre HOMO-LUMO;
 - Diferença de energia devida à quebra de simetria (formalismo irrestrito);
 - Diferença de energia entre funções de onda singleto e tripleto;
 - Números de ocupação n dos orbitais naturais HOMO e LUMO, determinados no formalismo irrestrito.
3. Avaliar o caráter mesoiônico a partir do módulo do momento de dipolo.

Capítulo 3: Fundamentação Teórica

3. Fundamentação Teórica

3.1. A Química Computacional

A Química Quântica tem por objetivo a busca por soluções para a equação de Schrödinger que possam descrever propriedades moleculares e solucionar problemas químicos. Após décadas de crescente desenvolvimento, a Química Quântica Computacional tem seu espaço entre as metodologias que estudam os fenômenos químicos. Isto se deve a melhorias das metodologias teóricas, bem como aos progressos tecnológicos na informática.

Os *métodos de estrutura eletrônica*, empregados pela Química Quântica Computacional, se subdividem em semi-empíricos, *ab initio* (do latim *do início*) e os baseados na teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*). Neste trabalho, foram utilizados os métodos DFT/B3LYP, MP2, CCSD e QCISD, os quais serão detalhados nas próximas seções.

3.2. Equação de Schrödinger e a Aproximação de Born-Oppenheimer

Na equação (1) é mostrada a forma não-relativística e independente do tempo da equação de Schrödinger, cuja solução descreve sistemas quânticos atômicos e moleculares:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

em que Ψ é a *função de onda*, que deve ser unívoca, contínua, quadraticamente integrável e normalizada, ou seja:

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1. \quad (2)$$

$\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano (ou operador energia total) e E é a energia total (Szabo e Ostlund, 1989; Levine, 2008). Para um sistema molecular constituído por N núcleos e n elétrons, o Hamiltoniano é dado por:

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

em que $\hat{T}_N$ e $\hat{T}_e$ são os operadores de energia cinética dos núcleos e dos elétrons, respectivamente, e $\hat{V}_{NN}$, $\hat{V}_{Ne}$ e $\hat{V}_{ee}$ correspondem aos operadores de energia potencial de repulsão núcleo-núcleo, atração núcleo-elétron e repulsão elétron-elétron, respectivamente.

A equação (1) possui solução analítica apenas para alguns sistemas: átomos hidrogenóides, partícula na caixa, oscilador harmônico e rotor rígido. Mesmo para a molécula mais simples, H_2^+ , só há solução analítica considerando a aproximação de Born-Oppenheimer.

A aproximação de Born-Oppenheimer consiste em separar os movimentos eletrônicos e nucleares. Assim, podemos desacoplar estes dois movimentos de maneira apropriada e calcular as energias eletrônicas para posições nucleares fixas (Cramer, 2002; Jensen, 2003). Portanto, a função de onda pode ser dada nas contribuições eletrônica e nucleares, por:

$$\Psi(R, r) = \Phi_e(R, r)\Theta_N(R), \quad (4)$$

em que Φ_e corresponde a função de onda associada à solução da parte eletrônica da Equação de Schrödinger para um conjunto fixo de coordenadas nucleares R e nas posições dos elétrons dada por r , e Θ_N a função de onda associada aos movimentos nucleares. Desta forma, a Equação de Schrödinger molecular pode ser separada em uma equação de função de onda eletrônica e outra nuclear.

O Hamiltoniano puramente eletrônico é descrito pela equação (5):

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (5)$$

Note que os termos de energia cinética e potencial dos núcleos são constantes e a adição destes termos ao operador não altera suas autofunções, por isso, não aparecem na equação (5). Assumindo posições fixas para os núcleos, a energia cinética nuclear é considerada como sendo independente do movimento eletrônico, e o termo de energia potencial de repulsão núcleo-núcleo é considerado um parâmetro para cada solução da Equação de Schrödinger eletrônica. Assim, as soluções para a equação (6) correspondem a energia eletrônica do sistema:

$$\hat{H}_e \Phi_e = E_e \Phi_e. \quad (6)$$

A energia total, portanto, será dada pela equação (7):

$$E_{total} = E_e + V_{NN} . \quad (7)$$

Uma superfície de energia potencial pode ser gerada a partir da energia total nuclear, para cada configuração nuclear, para isso resolvemos a equação de Schrödinger eletrônica. O método numérico da busca de um mínimo nessa superfície de energia potencial corresponde ao processo de otimização de geometria.

3.3. O Método de Hartree-Fock-Roothaan

No método de Hartree-Fock a função de onda eletrônica aproximada pode ser descrita na forma de determinante de Slater, conforme equação (8):

$$\Psi(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\vec{X}_1) & \chi_j(\vec{X}_1) & \dots & \chi_k(\vec{X}_1) \\ \chi_i(\vec{X}_2) & \chi_j(\vec{X}_2) & \dots & \chi_k(\vec{X}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\vec{X}_N) & \chi_j(\vec{X}_N) & \dots & \chi_k(\vec{X}_N) \end{vmatrix}, \quad (8)$$

em que χ_i é um spin-orbital, que são funções das coordenadas espaciais e spin de um único elétron; $1/\sqrt{N!}$ é uma constante de normalização para função de onda. A função de onda descrita desta forma obedece princípios quânticos fundamentais como o Princípio de Exclusão Pauli e a indistinguibilidade das partículas quânticas (Szabo e Ostlund, 1989; Levine, 2008).

Na aproximação de Hartree-Fock a repulsão intereletrônica é tratada considerando o modelo do campo médio. Para um sistema de dois elétrons o elétron 1 sofre a ação de um campo médio produzido pelo elétron 2 na forma:

$$V_1 = \frac{\chi_2^* \chi_2}{r_{12}} d\tau_2 . \quad (9)$$

Para um sistema com N elétrons, a energia de repulsão do i -ésimo elétron em relação a todos os outros será:

$$V_i = \sum_{j \neq i}^N \frac{\chi_j^* \chi_j}{r_{ij}} d\tau_j . \quad (10)$$

A equação de Hartree-Fock, derivada da equação de Schrödinger para um sistema de N elétrons, é dada por:

$$\hat{F}\chi_i = \varepsilon_i \chi_i , \quad (11)$$

em que χ_i são os spin-orbitais, ε_i a energia do spin-orbital χ_i , e $\hat{F}$ o operador de Fock. A solução da equação (11) corresponde à energia total dos orbitais, dada pela equação (12):

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (J_{ij} - K_{ij}) , \quad (12)$$

em que J_{ij} é o operador de Coulomb, K_{ij} é o operador de troca, permuta ou de Pauli, e ε_i é a energia dos orbitais individuais, que é dado por:

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i | F_i | \phi_i \rangle = h_i + \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij}) . \quad (13)$$

Note que a partir da utilização de funções de onda anti-simétricas se verifica que o termo de repulsão eletrônica apresenta uma componente

coulômbica e outra de natureza puramente quântica, denominada “termo de troca”. Pode-se dizer que o “termo de troca” constitui a primeira correção dos efeitos de correlação eletrônica no modelo de Hartree-Fock [Szabo, 1989].

As equações de Hartree-Fock correspondem a um conjunto de equações integro-diferenciais com resolução numérica para átomos e também para moléculas diatômicas. Modificações no procedimento de Hartree-Fock para descrever moléculas foram propostas por Roothaan em 1951.

A proposta de Roothaan consistia em combinar orbitais atômicos que, para o caso de sistemas com muitos elétrons, são funções aproximadas, para formar orbitais moleculares. Este procedimento é conhecido como Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO, do inglês *Linear Combination of Atomic Orbitals*). No procedimento de Roothaan, inicialmente se deve considerar que um orbital atômico ou molecular ϕ_i pode ser escrito através da expansão:

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s, \quad (14)$$

em que c_{si} são os coeficientes da expansão SCF (do inglês “*Self-Consistent Field*”), e χ_s são as funções de base. Para uma representação exata dos orbitais moleculares, ϕ_i , as funções de base χ_s devem formar uma série completa, neste caso, b é um número finito suficientemente grande. Com a aproximação de Roothaan, a equação de Hartree-Fock passa a ser escrita pela equação (15).

$$\sum_s c_{si} \hat{F} \chi_s = \varepsilon_i \sum_s c_{si} \chi_s . \quad (15)$$

A solução desta equação implica em determinar os valores dos coeficientes da combinação linear de todos os orbitais ocupados e suas respectivas energias.

3.4. Funções de Base

Para ter um conjunto de funções de base de AO completo, é necessário um número infinito de determinantes de Slater. Assim, quanto mais próximo do conjunto completo, melhor serão representados os orbitais moleculares e mais exatos serão os cálculos. Contudo, o custo computacional cresce de forma apreciável com o aumento do conjunto de base. Para o método Hartree-Fock, considerando um conjunto de m funções de base, tem-se que calcular em torno de $M^4/8$ integrais de dois elétrons. Assim, é necessário que as funções de base sejam as mais adequadas para produzir resultados exatos.

Existem dois tipos de funções base comumente utilizados em cálculos de estruturas eletrônicas: funções de Slater (ou STO, do inglês *Slater Type Orbitals*) e funções gaussianas (ou GTO, do inglês *Gaussian Type Orbitals*). As funções de Slater e Gaussianas são mostradas nas equações (16) e (17), respectivamente:

$$\chi_{\zeta,n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} , \quad (16)$$

$$\chi_{\zeta,n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) r^{2n-2-\ell} e^{-\zeta r^2}. \quad (17)$$

em que N é uma constante de normalização, $Y_{\ell,m}$ são funções harmônicas esféricas, n o número quântico principal, ℓ o número quântico de momento angular e m o número quântico da componente do momento angular sobre o eixo z . Note que o termo $e^{-\zeta r^2}$ das STO's permite que essas funções tenham características assintóticas desejáveis para representar densidades eletrônicas, qual seja um cúspide quando $r \rightarrow 0$. Contudo, estas funções não são adequadas para cálculos envolvendo muitos centros. A resolução da equação de Hartree-Fock requer solução de integrais de até quatro centros, o que não pode ser feito de forma eficiente quando se usa funções de Slater. Já as funções GTO's, apesar do comportamento assintótico fisicamente incorreto, suas integrais são computacionalmente mais viáveis. Uma forma de obter as melhores características das STO's e GTO's é combinando as últimas funções para tentar reproduzir o comportamento das primeiras.

São necessárias várias funções GTO para obter uma boa representação dos orbitais atômicos. Hay e Dunning (Hay e Dunning, 1977) mostraram que é necessário um conjunto de nove funções s e cinco p para se obter um erro de 10 mH (mili-Hartree) na energia de Hartree-Fock para o átomo de oxigênio em relação à energia Hartree-Fock exata. O conjunto de funções ($9s5p$) é chamado de "gaussianas primitivas".

Para melhorar o desempenho das funções gaussianas, principalmente quanto ao número de integrais, usa-se combinação de "gaussianas primitivas"

(PGTO, do inglês *Primitive Gaussian Type Orbitals*) para formar conjuntos contraídos (CGTO, do inglês *Contracted Gaussian Type Orbitals*):

$$\chi^{(CGTO)} = \sum_i^k a_i \chi_i^{(PGTO)}, \quad (18)$$

em que a_i são os coeficientes de contração.

As GTOs contraídas possuem coeficientes e expoentes fixos, portanto para melhorar o conjunto de base, adicionam-se outras funções. Uma base com duas funções ou dois conjuntos contraídos para cada orbital é classificada como duplo-zeta (DZ), uma base com três funções ou três conjuntos contraídos é denominada triplo-zeta (TZ -*triple-zeta*), e assim sucessivamente.

Quando mudamos o ambiente molecular, as camadas mais internas sofrem pouca alteração, portanto não deve fazer diferença se tratamos os orbitais de caroço com mais de um conjunto contraído. O que não acontece com os orbitais de valência que merecem uma atenção especial, ou seja, uma descrição com mais de um conjunto.

Na formação das moléculas, a forma dos orbitais atômicos é distorcida e o centro de carga deslocado. De modo a permitir essa polarização, este fenômeno pode ser considerado incluindo-se funções com um momento angular elevado do que as já existentes. Ou seja, adicionam-se orbitais do tipo p para o hidrogênio e do tipo d para os átomos pesados do segundo período da tabela periódica, por exemplo. Estas funções são chamadas de funções de polarização. Podemos também adicionar as funções de orbitais 3d para elementos do 3º período da tabela periódica, por exemplo, oriundos de

camadas mais externas. Neste caso, as funções são denominadas duplo-zeta de valência desdobrada, triplo-zeta de valência, etc.

Para ânions, estados excitados, complexos fracamente ligados, a densidade eletrônica é significativa em regiões afastadas do núcleo e os orbitais moleculares são extremamente difusos. Portanto, para melhorar a exatidão é necessário introduzir funções difusas na base, ou seja, introduzir funções primitivas s para o átomo de hidrogênio e funções s e p para os demais átomos do segundo período com expoentes menores do que os já existentes nas funções de mesma simetria. Essas GTOs possuem expoentes orbitais muito pequenos, decaindo de modo mais brando à medida que se afasta do núcleo.

Podemos adicionar as funções difusas e polarizadas para cada um destes conjuntos de base, sua representação é dada pelo acréscimo dos símbolos "+" e/ou "*" as funções de base. As funções difusas são normalmente funções s e p (representadas por símbolos de "+" ou "++" que vem antes do símbolo "G"), o primeiro símbolo "+" indica um conjunto de funções s e p para átomos diferentes do hidrogênio, já o segundo "+" do "++" indicando que a função difusa s é adicionada também aos hidrogênios. O uso de funções de polarização é indicado depois do símbolo "G" com uma designação separada para átomos pesados e hidrogênio, para o conjunto de base 6-311+G(d) ou 6-311+G* temos o conjunto de base 6-31G com a adição de mais uma função de valência não-contráida, com o símbolo "+" indicando um conjunto de funções difusas s e p para átomos diferentes do hidrogênio, e o "d" ou "*" indicando o uso de somente um conjunto de funções de polarização do tipo d . A melhor

maneira de avaliar os efeitos iônicos e/ou moleculares é com a adição de funções difusas e de polarização.

As bases de Dunning, denotadas por cc-pVnZ, onde n é o tipo de valência desdobrada (D - duplo, T - triplo, Q - quádruplo ou 5 - quántuplo zeta), foram desenvolvidas para a utilização com métodos que incluem correção eletrônica (por exemplo, CI). Logo, cc-pVDZ significa que a base é consistente com a correlação, com as funções do tipo duplo-zeta de valência polarizada. As bases que incluem funções difusas polarizadas e não-polarizadas são chamadas *aug* – *augmented*, por exemplo, aug-cc-PVnZ ou aug-cc-PCVnZ, são adequadas para cálculos de correlação em ânios e espécies com ligação de hidrogênio (Szabo e Ostlund, 1989; Levine, 2008). Essas bases não têm restrições dos conjuntos de base do tipo Pople com expoentes iguais para funções s e p , e são, portanto, um pouco mais flexível, mas também computacionalmente mais caras (Cramer, 2002; Jensen, 2003).

3.5. Energia de Correlação Eletrônica

O método de Hartree-Fock leva em consideração as interações entre elétrons apenas de forma média. As interações instantâneas entre os elétrons não são consideradas. Assim, o modelo de campo médio pode resultar em erros na energia total da ordem de 1-2% para cálculos que envolvem átomos leves (Szabo e Ostlund, 1989; Levine, 2008). Em termos absolutos, erros desta magnitude não são significativos, mas para o cálculo de algumas propriedades, tais como energia de ligação e transferência eletrônica, este erro é bastante relevante.

A energia de *correlação eletrônica* E_{corr} é definida como sendo a diferença entre a energia exata não relativística E_{exata} e a energia obtida no chamado limite Hartree-Fock (não relativística), que corresponde à energia Hartree-Fock na expansão completa do conjunto de funções de base:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}}^{\text{limite}}. \quad (19)$$

Os métodos correlacionados buscam recuperar parte da energia de correlação não descrita pelo método de Hartree-Fock.

3.6. Método Coupled Cluster (CC)

O método *Couple Cluster* (CC) foi originalmente proposto por volta de 1958 por Coester e Kümmel, e desenvolvido por Čížek em 1960. O método CC baseia-se no tratamento de um sistema de muitos elétrons como sendo vários grupos (clusters) de poucos elétrons. Calculam-se as interações separadamente entre os elétrons primeiramente do mesmo grupo, e em seguida, entre grupos diferentes (Morgon, 2007; Levine, 2008).

A equação fundamental da teoria CC é dada pela equação (20):

$$\Psi = e^{\hat{T}} \Phi_0, \quad (20)$$

em que Ψ é a função de onda eletrônica exata (relativista), Φ_0 é a função de onda HF, $e^{\hat{T}}$ é operador definido por uma série de Taylor, onde T é o operador de cluster definido por:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots \hat{T}_n, \quad (21)$$

sendo n o número de elétrons da molécula, T_1 o operador de excitação de um elétron, T_2 de dois elétrons e assim sucessivamente.

Os operadores de excitação de uma e duas partículas são definidas como:

$$\hat{T}_1 \Phi_i^a = \sum_{i,a} t_i^a \Phi_i^a, \quad (22)$$

$$\hat{T}_2 \Phi_{ij}^{ab} = \sum_{i,j,a,b} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}. \quad (23)$$

em que i e j representam orbitais ocupados no determinante de HF, enquanto a e b representam orbitais virtuais. Os coeficientes t são denominados amplitudes de cluster. Definições similares são aplicadas aos demais operadores de excitação.

O objetivo do cálculo CC é obter os coeficientes (chamados de amplitudes) t_i^a , t_{ij}^{ab} , t_{ijk}^{abc} ... para todos $i, j, k, \dots$, e todos os $a, b, c, \dots$. Uma vez obtidas essas amplitudes, tem-se a função de onda Ψ (eq. 20).

Para o emprego do método *coupled cluster*, necessita-se de duas aproximações. A primeira considera a utilização de uma função de base finita, ou truncada, para representar os spins-orbitais na função de onda SCF. Assim, os determinantes excitados são formados a partir de um número finito de orbitais virtuais. Na segunda, no lugar de incluir todos os operadores $T_1, T_2, \dots$,

T_n , aproxima o operador de cluster T incluindo somente alguns destes operadores de excitação.

A expansão completa da função da equação (20) corresponde á solução exata. Contudo, como no caso da função de onda de Hartree-Fock, a solução exata não é possível para fins práticos. A primeira aproximação utilizada no método CC é considerar apenas operador de excitação dupla T_2 (Szabo e Ostlund, 1989; Levine, 2008). Assim, a função de onda passa a ser escrita como:

$$\Psi_{CCD} = e^{\hat{T}_2} \Phi_0. \quad (24)$$

Com a função de onda aproximada descrita na equação (24), temos o CCD ("*coupled cluster*" com substituições duplas).

Apesar da importância que as excitações duplas exercem nos cálculos da energia de correlação, para algumas propriedades, tais como potencial de ionização e momento de dipolo, a inclusão das substituições simples é de fundamental importância. Assim, Purvis e Bartlett (Purvis e Bartlett, 1982; Morgon, 2007) formularam e implementaram computacionalmente o método CCSD (método "*coupled cluster*" com substituições simples e duplas). Neste caso, o operador de cluster é dado por $T = T_1 + T_2$ e a função de onda passa a ser escrita como:

$$\Psi_{CCSD} = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} \Phi_0. \quad (25)$$

Uma importante observação é que em um cálculo CCSD não são incluídas somente as substituições simples e duplas. Há incorporação das substituições triplas, quádruplas, ..., oriundas dos termos desconexos do tipo T_1T_2 , $1/3T_1^3$, $1/2T_2^2$, dentre outros.

3.7. Método Quadrático de Interação de Configurações (QCISD)

O método QCISD proposto por Pople (Pople *et al.*, 1987) corresponde a uma abordagem intermediária entre CI e CC. Implementado para incluir substituições simples e duplas, o QCISD consiste em modificar as equações do método CI de modo a corrigir os problemas da falta de extensividade. Contudo, diferentemente do CI, o QCISD não é variacional.

A função de onda CISD (interação de configuração incluindo excitações simples e duplas) escrita em termos dos operadores de cluster, tem a seguinte forma:

$$\Psi_{QCISD} = (\hat{1} + \hat{T}_1 + \hat{T}_2)\Phi_0. \quad (26)$$

A inclusão dos termos quadráticos resolve o problema da extensividade do CISD. A forma da função de onda do QCISD é mais parecida com a do CC do que com a função de onda CI.

3.8. Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

Em 1934, Møller e Plesset (Møller e Plesset, 1934) aplicaram a teoria de perturbação de muitos corpos no tratamento do problema da correlação

eletrônica. O método consiste em particionar o Hamiltoniano em duas contribuições, um Hamiltoniano de referência (não perturbado) cuja solução é conhecida, $\hat{H}^0$, e o termo de perturbação, $\hat{H}'$, conforme equação (27):

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' . \quad (27)$$

sendo:

$$\begin{aligned} H^0 &= \sum_{i=1}^N F(i) \\ &= \sum_{i=1}^N \left[h_i + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \right] \\ &= \sum_{i=1}^N [h_i + 2\langle V_{ee} \rangle] , \\ &= \sum_{i=1}^N \left[h_i + \sum_{j>i}^N \langle g_{ij} \rangle \right] \end{aligned} \quad (28)$$

e:

$$\begin{aligned} H' &= H - H^0 \\ &= V_{ee} - 2\langle V_{ee} \rangle \\ &= \sum_{j>i}^N (g_{ij} - \langle g_{ij} \rangle) . \end{aligned} \quad (29)$$

em que F é o operador de Fock, h_i é o operador hamiltoniano de um elétron, J_{ij} é o operador de Coulomb, K_{ij} é o operador de troca, V_{ee} é a energia de repulsão elétron-elétron e g_{ij} é o operador de repulsão elétron-elétron.

Dessa forma, a energia é a soma das energias correspondente ao Hamiltoniano não perturbado e dos termos da perturbação de várias ordens. A

função de onda de ordem zero é a função de onda Hartree-Fock e a energia de ordem zero é o somatório das energias dos orbitais moleculares, conforme equação (30):

$$E^0 = \langle \Phi^0 | H^0 | \Phi^0 \rangle = \sum_i^N \varepsilon_i . \quad (30)$$

A correção de energia de primeira ordem é a média do operador perturbado através da função de onda de ordem zero:

$$E^1 = \langle \Phi^0 | H' | \Phi^0 \rangle = \langle V_{ee} \rangle - 2\langle V_{ee} \rangle = -\langle V_{ee} \rangle . \quad (31)$$

Assim esta correção, que superestima a repulsão elétron-elétron, acrescida da energia de ordem zero, nos dá exatamente a energia Hartree-Fock.

Empregando a notação $E(\text{MP}n)$ para indicar a correção de ordem n , $\text{MP}n$ para indicar a energia total até a correção de ordem n , e $E(\text{HF})$ para a energia Hartree-Fock, tem-se:

$$\text{MP}0 = E(\text{MP}0) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i . \quad (32)$$

$$\text{MP}1 = \text{MP}0 + E(\text{MP}1) = E(\text{HF}) . \quad (33)$$

Logo, a energia de correlação propriamente dita só passa a ser incluída a partir da segunda ordem com a escolha de H^0 . Mas o uso de um número infinito de funções é impossível em cálculos reais. Para resolver o problema,

usamos a maior energia obtida como solução da função de onda HF não perturbada; e soluções adicionais das energias mais elevadas dos determinantes de Slater excitados. Quando se emprega um conjunto de base finito, só é possível gerar um número finito de determinantes excitados. A expansão das funções de onda de muitos elétrons deve ser, portanto, truncada.

Portanto, a correção da energia de segunda ordem, que é a primeira contribuição para a energia de correlação eletrônica, só aparece depois da escolha do H^0 . A função de onda deste nível de aproximação é dada em termos de determinantes duplamente excitados que podem ser gerados através da promoção de dois elétrons de orbitais ocupados i e j para orbitais virtuais a e b . A soma deve ser limitada, de modo que cada estado excitado seja contado apenas uma vez. A energia obtida é dada pela equação (34):

$$E(MP2) = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{vir} \frac{\left| \langle \Phi^0 | H' | \Phi^{ijab} \rangle \right|^2}{E^0 - E_{ij}^{ab}} . \quad (34)$$

Os elementos de matriz entre a função de onda Hartree-Fock e os estados duplamente excitados são dados pelas integrais de dois elétrons sobre os orbitais moleculares. Assim, a diferença da energia total entre os dois determinantes de Slater resulta na diferença entre a energia dos orbitais moleculares (teorema de Koopmans) e a expressão para a correção de segunda ordem de Møller-Plesset é:

$$E(MP2) = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{vir} \frac{\left| \langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle \langle \phi_i \phi_j | \phi_b \phi_a \rangle \right|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}. \quad (35)$$

Considerando que as integrais de dois elétrons em termos dos orbitais moleculares são conhecidas, a correção de segunda ordem na energia eletrônica pode ser calculada como um somatório de tais integrais, na ordem de M^5 integrais, sendo M o número de funções de base. MP2 é um método de dependência com M^5 , mas relativamente barato, pois, nem todas as integrais de dois elétrons dos orbitais moleculares são obrigatórias. Apenas os correspondentes à combinação de dois orbitais moleculares ocupados e dois virtuais são necessários.

O MP2 normalmente recupera ~80-90% da energia de correlação, sendo, assim, o método mais econômico para a inclusão de correlação eletrônica, quando comparado, por exemplo, ao método CI (Cramer, 2002; Jensen, 2003).

3.9. Teoria do Funcional da Densidade

Métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês, *Density Functional Theory*) buscam resolver a equação de Schrödinger com base na densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$ (Hohenberg e Kohn, 1964). A principal vantagem da densidade em relação à função de onda reside na redução da dimensionalidade do problema, uma vez que a última depende das coordenadas espaciais e de spin dos elétrons, enquanto que a densidade depende apenas do tamanho do sistema (Cramer, 2002; Jensen, 2003). Nas

últimas décadas métodos baseados na DFT ganharam muita importância para estudos de estrutura eletrônica de sólidos e moléculas, principalmente devido ao custo computacional reduzido em relação a outros métodos pós-Hartree-Fock (Morgon, 2007).

Os métodos baseados em DFT são conceitualmente e computacionalmente muito semelhantes à teoria HF, mas oferecem resultados muito melhores e, por consequência, se tornaram muito populares.

A utilização da densidade eletrônica como variável básica na descrição de sistemas físicos remonta ao início do século XX, quando Drude aplicou a teoria dos gases para desenvolver a sua teoria sob condução térmica e elétrica, considerado um modelo de gás homogêneo de elétrons (Morgon, 2007). A teoria foi aplicada com sucesso para prever a resistividade infinita e a 1ª lei de Ohm. Contudo, outras propriedades de metais, como o calor específico, não eram bem descritas pela teoria.

Em 1927, Thomas e Fermi (Thomas, 1927; Fermi, 1927) utilizando o formalismo de Fermi-Dirac no qual os elétrons são tratados como partículas independentes, desenvolveram o primeiro modelo DFT fundamentado na Mecânica Quântica.

O modelo de Thomas-Fermi possibilitou a obtenção da energia de um átomo a partir do funcional da energia cinética, combinado com as expressões clássicas para a atração elétron-núcleo e a repulsão elétron-elétron, as quais também são funcionais da densidade. O modelo de Thomas-Fermi representou uma etapa importante para o desenvolvimento do formalismo DFT, apesar de

apresentar dois problemas que comprometem bastante os resultados: (i) a expressão para o funcional da energia cinética é bastante aproximado, dado que considera uma distribuição uniforme de elétrons; (ii) o modelo não considera o termo de troca no potencial de repulsão elétron-elétron.

Correções no modelo de Thomas-Fermi foram propostas por Dirac (Dirac, 1930), com a inclusão do termo de troca ao modelo de Thomas-Fermi. Este modelo ficou conhecido como Thomas-Fermi-Dirac. Contudo, a aproximação de um gás uniforme de elétrons, resulta em erros de 15-50 % na energia total. Sendo assim, os resultados para átomos são muito não exatos e a teoria não prediz ligações em moléculas.

Um dos primeiros esquemas baseados em DFT para tratar sistemas multieletrônicos foi proposto por Slater e ficou conhecido como método $X\alpha$ (Levine, 2008). O modelo representou uma melhoria do formalismo de Thomas-Fermi-Dirac através de uma descrição mais acurada para o potencial de repulsão elétron-elétron.

Nos primeiros modelos fundamentados na densidade eletrônica, as teoria de Thomas-Fermi-Dirac e de Slater, não havia um formalismo que estabelecesse a dependência da densidade com o Hamiltoniano eletrônico e, portanto, com a energia eletrônica do sistema, em termos quânticos. Essa contribuição só foi dada nos anos de 1964-1966 através dos trabalhos dos trabalhos de Hohenberg, Kohn e Sham (Hohenberg e Kohn, 1964; Kohn e Sham, 1965; Sham e Kohn, 1966). Esses autores provaram a existência de

uma teoria de Thomas-Fermi exata e essa metodologia recebe a denominação de *Teoria do Funcional da Densidade*.

3.9.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Em 1964, Pierre Hohenberg e Walter Kohn propuseram dois Teoremas que legitimaram o uso da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. Nestes teoremas, encontramos a base fundamental dos métodos DFT. São eles:

1º. Teorema da Existência- Existe uma relação unívoca entre a densidade eletrônica e as posições nucleares, descritas por um potencial externo. Assim, o Hamiltoniano e, conseqüentemente, todas as propriedades derivadas deste podem ser obtidas a partir da densidade eletrônica.

2º. Teorema Variacional- Semelhante ao que acontece com os orbitais moleculares para a função de onda, o funcional da densidade também pode ser obtido pelo método variacional. Ou seja, a partir da densidade aproximada, $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, sendo $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, onde N é o número total de elétrons, tem-se que a energia eletrônica aproximada será um limite superior da energia eletrônica exata, $E[\rho]$, do estado fundamental do sistema, ou seja:

$$E_e^{(0)} = E[\rho] \leq E[\tilde{\rho}].$$

No formalismo proposto por Hohenberg e Kohn, para um sistema com um dado potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ e densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, o funcional para a energia eletrônica do estado fundamental é dada por:

$$E_e^{(0)} = E[\rho] = \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho], \quad (36)$$

em que F , denominado funcional universal de ρ , ou seja independente do potencial externo, é definido como sendo:

$$F[\rho] = \langle \Phi_e | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle, \quad (37)$$

pois T e V_e aplicam-se universalmente a todos os sistemas eletrônicos.

Hohenbeg e Kohn provaram seus teoremas apenas para os estados fundamentais não-degenerados. Posteriormente, Levy demonstrou o teorema para estados degenerados (Nagy e Levy, 2001). Contudo, não há uma expressão analítica para o funcional universal, sendo necessário conhecer a função de onda para obter os melhores valores para $\rho(\mathbf{r})$.

3.9.2. Equações de Kohn-Sham

Em 1965 Kohn e Sham (Kohn e Sham, 1965) propuseram uma expressão aproximada para o funcional de energia eletrônica, dada pela seguinte expressão:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] + E^{XC}[\rho], \quad (38)$$

onde $T[\rho]$ é a energia cinética dos elétrons não-interagentes, $V_{ne}[\rho]$ o potencial externo, $V_{ee}[\rho]$ o potencial de repulsão elétron-elétron e $E^{XC}[\rho]$ a chamada de energia de troca e correlação. Esta última é, arbitrariamente, separada em um termo de troca, $E^x[\rho]$, e um termo de correlação, $E^c[\rho]$.

Considerando o 2º Teorema de Hohenberg-Kohn, pode-se obter o funcional da equação (37) através de um procedimento de minimização semelhante ao utilizado para obter as equações de Hartree-Fock. Neste caso, utiliza-se um conjunto de orbitais, ϕ^{KS} , chamados de orbitais Kohn-Sham. A equação de autovalor e autovetor utilizada para obter as equações de Kohn-Sham é:

$$\hat{h}_i^{KS} \phi_i^{KS} = \epsilon_i \phi_i^{KS}, \quad (39)$$

em que h_i^{KS} é o operador de um elétron de Kohn-Sham, descrito como:

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^{n\u00FAcleos} \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V^{XC}, \quad V^{XC} = \frac{\delta E^{XC}}{\delta \rho}. \quad (40)$$

Uma vez conhecido E^{XC} , V^{XC} pode facilmente ser obtido.

Os orbitais de Kohn-Sham podem ser determinados por um procedimento análogo ao adotado no método de Hartree-Fock, a partir da introdução de um conjunto de m funções de base e da resolução da equação secular:

$$\sum_v^N (K_{\mu\nu} - S_{\mu\nu} \epsilon_i) c_{\nu i} = 0 \quad \Rightarrow \quad |K_{\mu\nu} - S_{\mu\nu} \epsilon_i| = 0. \quad (41)$$

em que $K_{\mu\nu}$ corresponde aos elementos de matriz associados ao operador de Kohn-Sham, sendo m o tamanho da base.

Para se resolver as equações de Kohn-Sham, é necessário conhecer o termo de troca e correlação, E^{XC} . Diversas aproximações são utilizadas para se

obter este termo. O nível de aproximação utilizado é o que diferencia os diversos métodos DFT. Os modelos mais utilizados e que resultam nos melhores resultados são baseados nos funcionais híbridos. Estes estão discutidos na próxima seção.

3.9.3. Funcionais Híbridos

Neste modelo, o termo de troca e correlação E^{XC} é decomposto em duas partes: uma que contém o DFT “puro” e outra dada parte descrita pelo método Hartree-Fock:

$$E_{híbrido}^{XC} = (1 - a)E_{DFT}^{XC} + aE_{HF}^X. \quad (42)$$

O modelo para funcionais da densidade híbridos foi introduzido pela primeira vez por Becke (Becke, 1993) e proporcionou uma melhora significativa na descrição de muitas propriedades moleculares, tais como energias de atomização, comprimentos de ligação e frequências vibracionais (Perdew, 1996).

O funcional híbrido de troca e correlação é, normalmente, uma combinação linear do funcional de troca Hartree-Fock e alguns outros, ou a combinação linear do funcional de troca e correlação com funcionais de correlação. Os parâmetros relacionados à quantidade de cada funcional podem ser arbitrariamente atribuídos e normalmente é bem ajustado para reproduzir alguns conjuntos de observáveis (comprimentos de ligação, *gaps* de bandas, etc.). Por exemplo, o funcional utilizado neste trabalho, o B3LYP, é descrito

pelo funcional BLYP que usa o funcional de troca de Becke - B88 e o funcional de correção de Lee-Yang-Parr-LYP, o "3" indica um funcional de três parâmetros (Becke, 1993). O funcional de troca de correlação para o B3LYP é:

$$E_{B3LYP}^{XC} = (1 - a)E_{LDA}^{XC} + aE_{HF}^X + bE_{B88}^X + (1 - c)E_{VWN3}^C + cE_{LYP}^C. \quad (43)$$

3.10. Estimativas do Caráter Meso-iônico e Dirradicalar

Diferentes metodologias podem ser empregadas para avaliar o caráter dirradicalar de um sistema molecular (Srinivas *et al.*, 2007; Barone *et al.*, 2011). Os métodos empregados neste trabalho são descritos a seguir.

3.10.1. Diferenças de Energia

A diferença de energia HOMO-LUMO (HLG) é uma importante propriedade na caracterização de um dirradical (Salem *et al.*, 1972; Michl e Bonacic-Koutecky, 1988; Ichimura *et al.*, 1990; IUPAC, 1997). Para entender a relação entre a interação orbital e a diferença HLG, consideramos, por simplicidade, dois orbitais atômicos χ_1 e χ_2 , centrados nos átomos 1 e 2. As combinações lineares que levam aos orbitais moleculares φ_1 e φ_2 , ligante e anti-ligante, são obtidas da solução do determinante secular (Kola *et al.*, 2007):

$$\begin{vmatrix} E_1^0 - E & \Delta_{12} - ES_{12} \\ \Delta_{12} - ES_{12} & E_2^0 - E \end{vmatrix} = 0, \quad (44)$$

com $\Delta_{12} = \langle \chi_1 | H | \chi_2 \rangle$ e $S_{12} = \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle$. Se o sistema for mononuclear, E_1^0 e E_2^0 serão degenerados devido à simetria, e as soluções dadas por:

$$E_1' = \frac{E_1^0 + \Delta_{12}}{1 + S_{12}} \quad \text{e} \quad E_2' = \frac{E_1^0 - \Delta_{12}}{1 - S_{12}}. \quad (45)$$

Quando S_{12} for pequeno:

$$E_1' \approx E_1^0 + (\Delta_{12} - E_1^0 S_{12}) - S_{12}(\Delta_{12} - E_1^0 S_{12}), \quad (46)$$

$$E_2' \approx E_1^0 - (\Delta_{12} - E_1^0 S_{12}) - S_{12}(\Delta_{12} - E_1^0 S_{12}), \quad (47)$$

de modo que o HLG é:

$$E_{\text{HL}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = E_2' - E_1' = 2(E_1^0 S_{12} - \Delta_{12}). \quad (48)$$

Assim, com a redução da interação entre os orbitais atômicos χ_1 e χ_2 há uma redução do HLG devido aos menores valores de Δ_{12} e S_{12} (Ichimura, Lahti e Matlin, 1990; Prabhakar *et al.*, 2005; Yesudas e Bhanuprakash, 2007). No caso extremo em que $E_{\text{HL}} = 0$, tem-se um dirradical puro.

Entretanto, deve-se salientar que esta análise é formalmente correta apenas no contexto do método Hartree-Fock, no qual os orbitais moleculares são definidos (Szabo e Ostlund, 1989; Levine, 2008). No contexto do método DFT, embora os orbitais de Kohn-Sham se assemelhem aos orbitais moleculares em vários aspectos (Stowasser e Hoffmann, 1999), esta análise não é formalmente correta. No caso de métodos pós-Hartree-Fock (MP2 e métodos CI, por exemplo), os orbitais moleculares (obtidos do Hartree-Fock)

são utilizados como funções de base para a construção da função de onda multieletrônica, não sendo derivados do método correlacionado empregado. Dessa forma, torna-se necessária a utilização de outro critério para a quantificação do caráter dirradicalar.

O estudo teórico de espécies com elevado caráter dirradicalar exige a utilização de métodos multi-referência (Yamanaka *et al.*, 1994; Nakano *et al.*, 2006; Barone *et al.*, 2011). No entanto, moléculas com pequeno caráter dirradicalar podem ser estudadas com a utilização de métodos mono-referência (Houk *et al.*, 1997), a partir do procedimento de quebra de simetria (Noodleman, 1981; Noodleman & Davidson, 1986; Ovchinnikov & Labanowski, 1996). Diferentes critérios podem ser utilizados (Adamo *et al.*, 1999; Bachler *et al.*, 2002; Nakano *et al.*, 2004; Champagne *et al.*, 2005; Makano *et al.*, 2006; Srinivas *et al.*, 2007). Um critério consiste no abaixamento da energia da função de onda singleto devida à quebra de simetria (promovendo-se a mistura dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO) no formalismo irrestrito (UHF, UDFT, UMP2, entre outros) (Seeger e Pople, 1977; Bauernschmitt e Ahlrichs, 1996):

$$E_{SS} = E_U(\text{Singleto}) - E_R(\text{Singleto}) . \quad (49)$$

Em que E_{SS} é a diferenças entre as energias, E_U do singleto irrestrito e E_R a energia do singleto restrito.

Outro consiste na diferença de energia entre as soluções singleto e tripleto:

$$E_{ST} = E_U(\text{Tripleto}) - E_R(\text{Singleto}) . \quad (50)$$

Em que E_{ST} é a diferença entre as energias, E_U do tripleto irrestrito e E_R a energia do singleto restrito.

Tendo-se a energia térmica kT (~ 2 kcal/mol) como referência, pode-se definir um dirradical como uma espécie com $E_{ST} < 2$ kcal/mol (com valores negativos indicando que o estado eletrônico tripleto é mais estável que o singleto), e um dirradicalóide com valor na faixa $E_{ST} = 2-24$ kcal/mol (Wirz, 1984).

Embora as diferenças de energia E_{HL} (eq. 48), E_{SS} (eq. 49) e E_{ST} (eq. 50) possam ser utilizadas como indicadores do caráter dirradicalar, não fornecem um critério quantitativo do efeito, o que pode ser feito a partir dos números de ocupação dos orbitais naturais (Döhnertt & Kouteckj, 1980).

3.10.2. Diferenças entre Números de Ocupação

A densidade eletrônica total $\rho(\mathbf{r})$, função das coordenadas espaciais $\mathbf{r}$, é definida a partir de qualquer função um elétron $\phi(\mathbf{r})$, utilizada como base para a função de onda polieletrônica Ψ (Szabo e Ostlund, 1989; Levine, 2008):

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{ij} a_{ij} \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \quad \Leftrightarrow \quad N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} , \quad (51)$$

onde N é o número total de elétrons e os coeficientes a_{ij} são os elementos da *matriz densidade*. Os orbitais naturais são formalmente definidos como os orbitais $\phi(\mathbf{r})$ que tornam a matriz densidade diagonal (Löwdin, 1955):

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_k n_k \phi_k^*(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}), \quad (52)$$

sendo n_k o *número de ocupação* do orbital natural ϕ_k . Uma consequência desta definição é que o valor esperado de qualquer propriedade de um elétron A pode ser obtida diretamente a partir dos números de ocupação dos orbitais naturais:

$$\bar{A} = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \sum_k n_k \langle \phi_k | \hat{A} | \phi_k \rangle. \quad (53)$$

Outra importante consequência é que funções de onda CI construídas a partir de orbitais naturais como funções de base possuem uma convergência mais rápida: apenas os orbitais naturais com elevados números de ocupação contribuem significativamente para a função de onda eletrônica total.

Moléculas diamagnéticas possuem dois conjuntos distintos de orbitais naturais, com números de ocupação próximos de dois e de zero, respectivamente. Por outro lado, moléculas que apresentam um ou mais elétrons desemparelhados possuem, também, orbitais naturais com números de ocupação próximos de um. Dessa forma, quando dois orbitais naturais possuem números de ocupação próximos de um tem-se uma indicação de um caráter dirradicalar (Döhnertt e Kouteckj, 1980).

A quantificação do caráter dirradicalar Y_0 pode ser formalmente definida a partir dos pesos das configurações de excitação dupla em um cálculo multiconfiguracional (Yamanaka *et al.*, 1994; Barone *et al.*, 2011). No entanto, a partir dos números de ocupação n dos orbitais naturais de fronteira HOMO e

LUMO, o caráter dirradicalar Y_0 pode ser estimado, de acordo com a equação (Nakano *et al.*, 2006; Srinivas *et al.*, 2007):

$$Y_0 = 1 - \frac{2S_0}{1 + S_0^2}, \quad S_0 = \frac{1}{2}(n_{\text{HOMO}} - n_{\text{LUMO}}). \quad (54)$$

O caráter dirradicalar, definido segundo a equação (54), varia entre 0 (0 %, quando $n_{\text{HOMO}} = 2$ e $n_{\text{LUMO}} = 0$) e 1 (100 %, quando $n_{\text{HOMO}} = 1$ e $n_{\text{LUMO}} = 1$), sendo, portanto, um critério quantitativo para a determinação deste efeito. Uma vantagem adicional deste procedimento é que ele se baseia em um único cálculo de estrutura eletrônica, enquanto os procedimentos descritos pelas equações (49) e (50) demandam a realização de três cálculos distintos.

É importante salientar que os orbitais naturais ϕ são obtidos a partir da densidade eletrônica total $\rho(\mathbf{r})$, que, por sua vez, pode ser determinada a partir de diferentes métodos de cálculo de estrutura eletrônica, como CASSCF/CASPT2 (Yamanaka *et al.*, 1994) e DFT (Srinivas *et al.*, 2007). Dessa forma, a quantificação do caráter dirradicalar, expressa pela equação (54), é um procedimento de caráter geral.

Capítulo 4: Procedimento Computacional

4. Procedimento Computacional

4.1. Sistema-Modelo

Na Figura 4.1 são mostradas as estruturas do 1,4-dimetileno-ciclohexano (**E1**), usada como modelo para testar os formalismos a serem empregados na investigação do caráter dirradicalar dos mesoiônicos, discutido na seção 3.10. Este sistema foi escolhido por ser reconhecidamente dirradicalar (IUPAC).

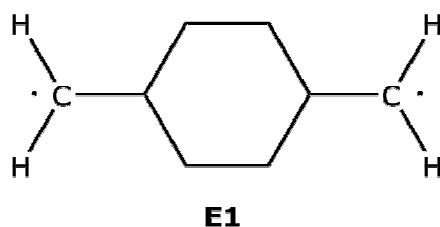


Figura 4.1: Sistema-Modelo.

4.2. Sistemas Investigados

Na Figura 4.2 são mostradas as representações mesoiônica e dirradicalar dos sistemas investigados neste trabalho, com: $R_d = R_a = R' = H$, e R e $R'' = O$ e S , resultando em 4 estruturas: 1,3-oxazol-5-ona (**p1**), 1,3-oxazol-5-tiona (**p2**), 1,3-tiazol-5-ona (**p3**) e 1,3-tiazol-5-tiona (**p4**).

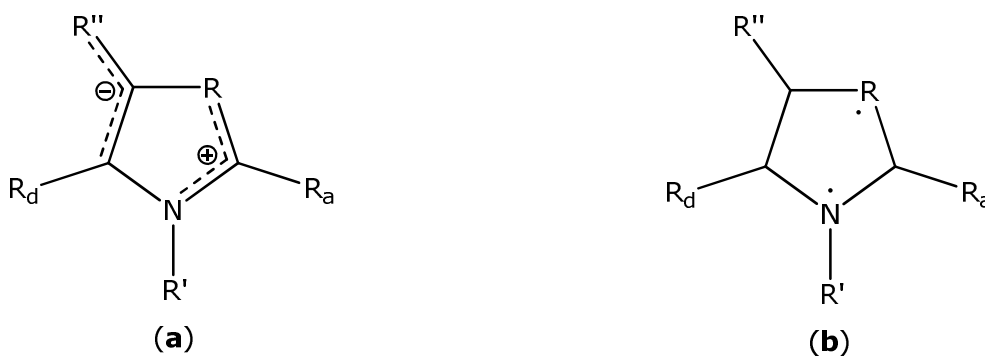


Figura 4.2: Representação mesoiônica e dirradicalar dos sistemas investigados.

4.3. Cálculos

As estruturas investigadas foram geradas com o programa *GaussView 5.0* (Dennington *et al.*, 2009). A seguir, realizaram-se cálculos de otimização de geometria e de modos normais de vibração do estado fundamental com o programa *Gaussian 09* (Frisch *et al.*, 2009), segundo o detalhamento ilustrado na Figura 4.3.

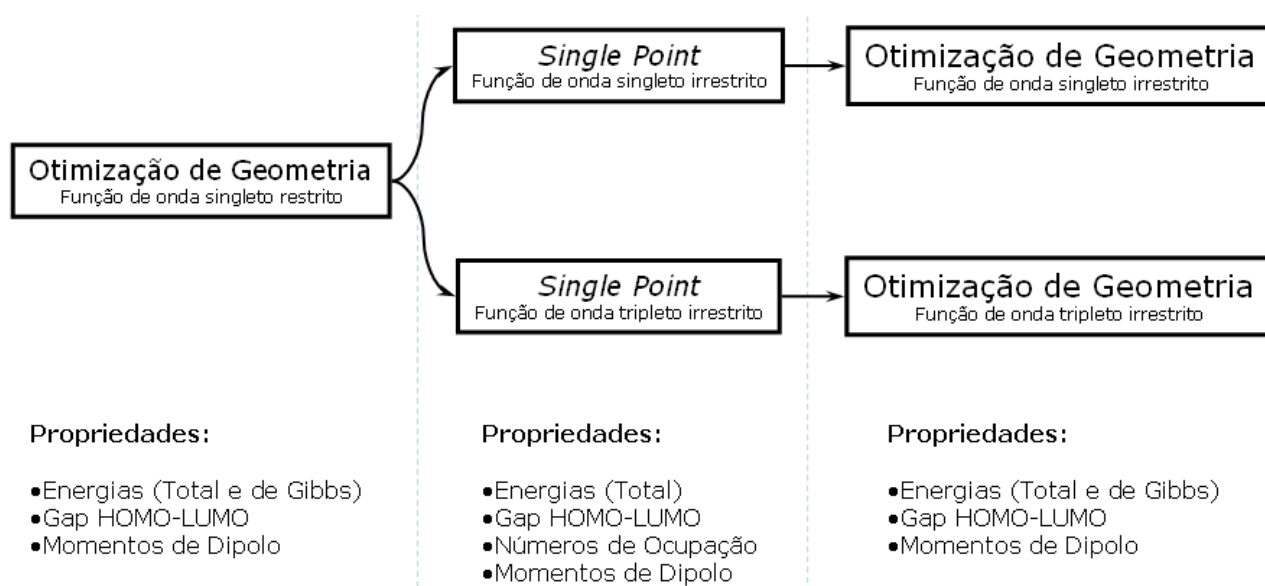


Figura 4.3: Organograma para o procedimento computacional utilizado.

Inicialmente foi realizada a otimização de geometria utilizando a função de onda singleto restrito para todos os sistemas investigados, utilizando os métodos B3LYP, MP2, QCISD e CCSD, com as bases 6-311+G* e aug-cc-pVDZ. Em seguida, foram feitos cálculos *single point*, com todos os métodos/bases, objetivando analisar o efeito das funções de onda (singleto irrestrito e tripleto irrestrito) nas propriedades investigadas. Essa determinação é importante para obter os parâmetros utilizados na obtenção do caráter dirradicalar (E_{SS} , E_{ST} , Y_0). A última etapa do procedimento correspondeu à otimização de geometria

para cada uma das funções de onda obtidas anteriormente, com o objetivo de obter as propriedades nas geometrias relaxadas.

4.4. Programas

Os cálculos com os métodos DFT/B3LYP, MP2, QCISD e CCSD foram realizados no programa *Gaussian 09* (Frisch *et al.*, 2009). Para visualização dos outputs do *Gaussian 09*, utilizou-se o *GaussView 5.0* (Dennington *et al.*, 2009) e o programa MOLDEN (Schaftenaar e Noordik, 2000).

4.5. Infra-estrutura Computacional

Foram utilizados dois clusters de computadores com diferentes configurações de hardware:

- I. Cluster formado por 6 (seis) computadores com processadores Intel Quad-Core e Intel Dual-Core 2.0 GHz, memória de quatro Gigabytes (4 GB) e HD de um Terabyte (1 TB) por computador, localizado no Dep. Química, UFPB.
- II. Cluster de 40 computadores, modelo IBM P750, com 32 núcleos de processamento (processadores *Power7* de 3,55 GHz) e 128 GB de memória RAM por máquina, localizado no CENAPAD/SP, Unicamp.

Capítulo 5: Resultados e Discussão

5. Resultados e Discussão

5.1. Sistema-Modelo

O sistema-modelo 1,4-dimetileno-ciclohexano (**E1**), empregado na avaliação dos métodos utilizados neste trabalho, é mostrado na Figura 5.1. Os resultados são mostrados na Figura 5.2.

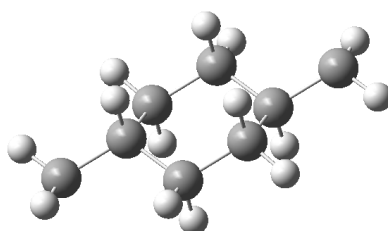


Figura 5.1: Sistema-Modelo 1,4-dimetileno-ciclohexano (**E1**) para a avaliação dos métodos empregados.

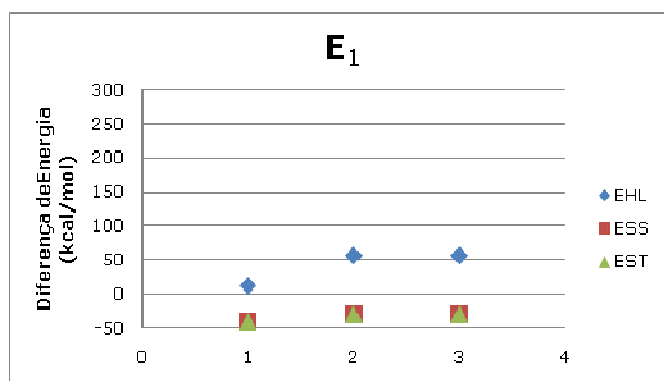


Figura 5.2: Diferenças de energias (em kcal/mol) HOMO-LUMO (E_{HL}), singleto-singleto (E_{SS}) e singleto-triplete (E_{ST}) para o sistema-modelo, obtidos com diferentes métodos com a base aug-cc-pVDZ.

Como visto anteriormente, é importante destacar que os orbitais moleculares são referentes ao cálculo Hartree-Fock, uma vez que os métodos pós-Hartree-Fock utilizados não os modificam (otimizam), utilizando-os como funções de base para a construção da função de onda multieletrônica.

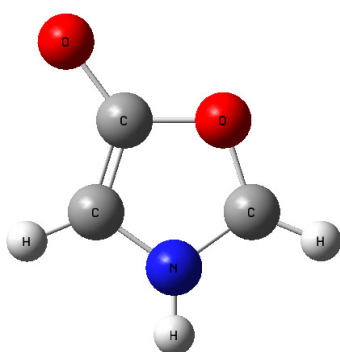
Os resultados obtidos para o caráter dirradicar (Y_0) estão resumidos na Tabela A.1 do Apêndice A: B3LYP = 99,3%, QCISD = 99,2% e CCSD = 99,2%.

Conforme pode ser observado no gráfico da Figura 5.2, os resultados para as energias E_{SS} indicam que o estado singleto irrestrito é mais estável que o singleto restrito (valores negativos para E_{SS}). Resultado semelhante é observado para as energias E_{ST} , indicando que o estado eletrônico tripleto é mais estável. A pequena diferença observada entre os valores de E_{SS} e E_{ST} indicam que este sistema também apresenta comportamento birradicalar. Ou seja, não há diferença significativa entre a função de onda singleto e tripleto, o que sugere que os grupos radicalares interagem fracamente, devido à separação espacial entre estes.

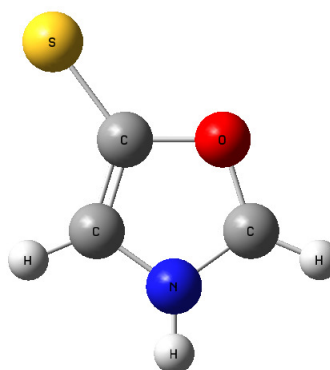
Observa-se que existe a seguinte correlação: uma menor diferença de energia HOMO-LUMO (E_{HL}) resulta em um maior caráter dirradicalar (Y_0), enquanto que valores mais negativos para as diferenças de energia singleto-singleto (E_{SS}) e singleto-tripletto (E_{ST}) estão relacionados a um maior caráter dirradicalar. Este resultado é um bom indicativo de que o formalismo que será utilizado nos sistemas investigados é aplicável para quantificar o caráter dirradicalar. Resultado semelhante foi observado por outros pesquisadores (Salem *et al.*, 1972; Michl e Bonacic-Koutecky, 1988; Ichimura *et al.*, 1990).

5.2. Sistemas Investigados

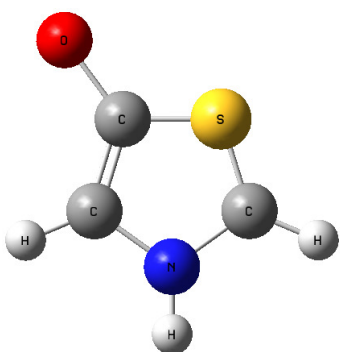
Nas próximas seções discutiremos algumas propriedades, tais como geometrias, orbitais de fronteira, diferenças de energias dos estados eletrônicos, caráter dirradicalar e momentos de dipolo, para avaliar o caráter mesoiônico *versus* dirradicalar dos compostos 1,3-oxazóis e 1,3-tiazóis estudados neste trabalho. Os sistemas investigados são mostrados na Figura 5.3.



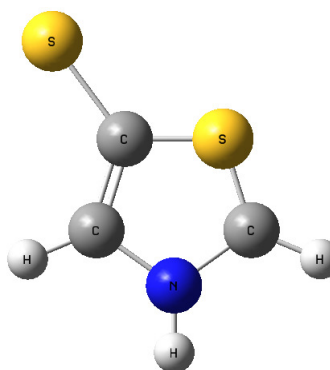
(a) 1,3-oxazol-5-ona (**p1**)



(b) 1,3-oxazol-5-tiona (**p2**)



(c) 1,3-tiazol-5-ona (**p3**)



(d) 1,3-tiazol-5-tiona (**p4**)

Figura 5.3: Sistemas investigados.

5.2.1. Geometrias

Na Figura 5.4 é mostrada a notação utilizada para o parâmetro geométrico utilizado. No caso, será discutida a distância de ligação $C^{(1)}-R$, em que $R = O$ ou S . Esta etapa do trabalho é importante para caracterizar as estruturas fechadas, uma vez que o caráter mesoiônico só é definido para estas estruturas. Um estudo prévio mostrou que a ligação com maior tendência a abrir é a $C^{(1)}-R$. No Gráfico 5.1 são mostrados resultados obtidos para este comprimento de ligação.

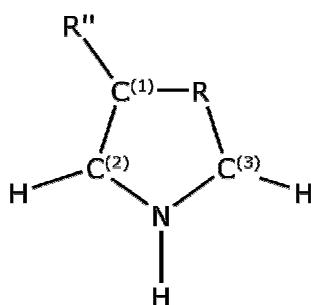


Figura 5.4: Notação para o parâmetro geométrico investigado.

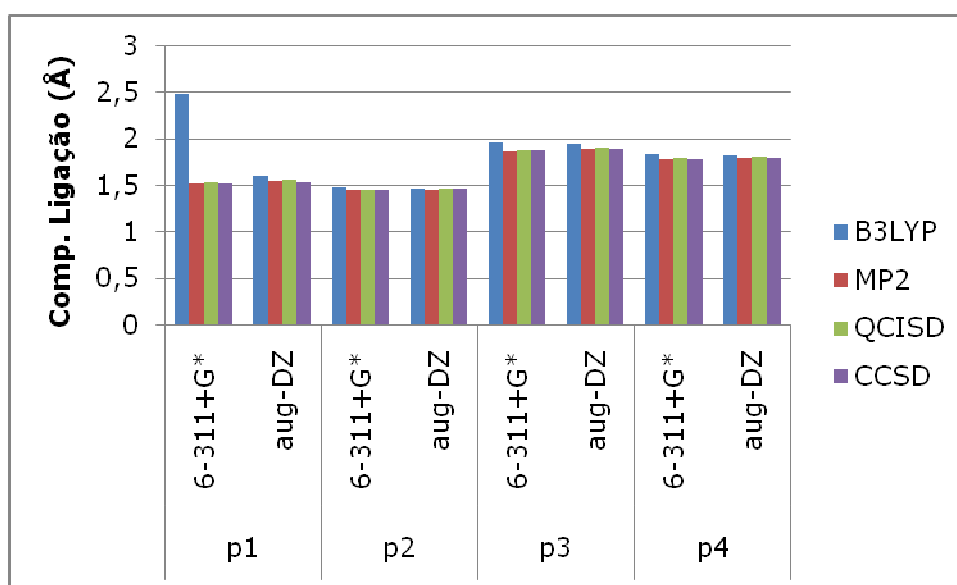


Gráfico 5.1: Comprimentos de ligação $C^{(1)}-R$, associados à abertura do anel, em angstroms (Å).

Para analisar os comprimentos de ligação $C^{(1)}-R$, vamos comparar estes valores com alguns encontrados na literatura para ligação entre o carbono e oxigênio no anel, por exemplo, o 2,3-dihidrofurano (1,45 Å) e o furano (1,37 Å). Para a ligação entre o carbono e o enxofre no anel temos, o tiofeno (1,73 Å) e o 2,3-dihidrotiofeno (1,84 Å).

Comparando os valores obtidos com o do Gráfico 5.1, observamos que apenas a estrutura p1, obtida a nível B3LYP/6-311+G*, que tem oxigênio no anel apresenta valor bem acima do esperado (2,49 Å) com os demais métodos/bases, dessa forma considera-se aberta esta estrutura, e por esta razão, os caracteres mesoiônico e dirradicalar não serão discutidos para esta estrutura neste nível de cálculo, bem como as demais propriedades. Como podemos observar na Figura 5.5, a abertura do anel se dá apenas com aumento de distância sem torção na estrutura.

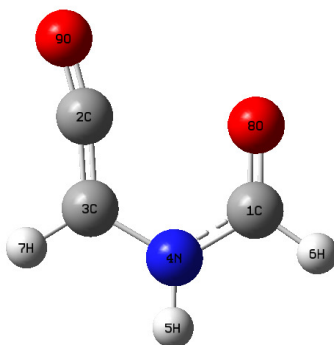


Figura 5.5: Estrutura otimizada (p1) com DFT/B3LYP/6-311+G*, considerada aberta.

A tendência da base no cálculo de distância é o de aumentar o seu valor na sequência 6-311+G*→aug-cc-pVDZ, exceto para o método B3LYP, para o qual a tendência mais significativa foi obtida para a estrutura p1 (diminuição em 0,88 Å) seguindo a sequência $p1 > p3 > p2 > p4$.

Considerando os métodos correlacionados *ab initio*, a média das diferenças das distâncias de ligação (obtida a partir do somatório das diferenças das distâncias calculadas com a base aug-cc-pVDZ e 6-311+G*, dividido por quatro) é de 0,0173 Å, 0,013 Å, 0,0193 Å, 0,0153 Å, para as estruturas p1, p2, p3 e p4, respectivamente ($p3 > p1 > p4 > p2$).

Com relação à tendência do método sobre a distância de ligação entre $C^{(1)}$ -R, observa-se que os valores obtidos com B3LYP são sistematicamente maiores quando comparado com os métodos *ab initio*. Esta tendência é maior para os resultados com a base aug-cc-pVDZ, da estrutura p2, onde foi obtido um aumento médio na distância $C^{(1)}$ -R de 0,139 Å. Entre os métodos *ab initio*, as diferenças não chegam a 0,020 Å. Os menores comprimentos de ligação C-R foram obtidos com o método CCSD para a estrutura p1, e MP2 para as demais.

A tendência nas ligações $C^{(1)}$ -R devido à substituição do oxigênio por enxofre na posição R'' ($p1 \rightarrow p2$ e $p3 \rightarrow p4$) é de diminuir o seu comprimento, em média, de 0,09 Å. Esta tendência pode estar relacionada à maior eletronegatividade do oxigênio, que contribui para o enfraquecimento da ligação $C^{(1)}$ -R. Com relação à substituição na posição R de oxigênio por enxofre ($p1 \rightarrow p3$ e $p2 \rightarrow p4$), observa-se um aumento no comprimento de ligação $C^{(1)}$ -R de, em média, 0,350 Å, devido ao aumento do raio atômico do último. Estas tendências são pouco dependentes do método e da base.

5.2.2. Orbitais de Fronteira

Conforme discutido na seção 3.10.1, um dos parâmetros para analisar o caráter dirradicalar é a diferença entre os orbitais de fronteira. Neste caso, espera-se que quanto menor a diferença, maior deve ser o caráter dirradicalar. As diferenças de energia HOMO-LUMO obtidas com o método B3LYP (orbitais de Kohn-Sham) e com os métodos *ab initio* (orbitais moleculares oriundos do Hartree-Fock não re-otimizados) são mostrados no Gráfico 5.2.

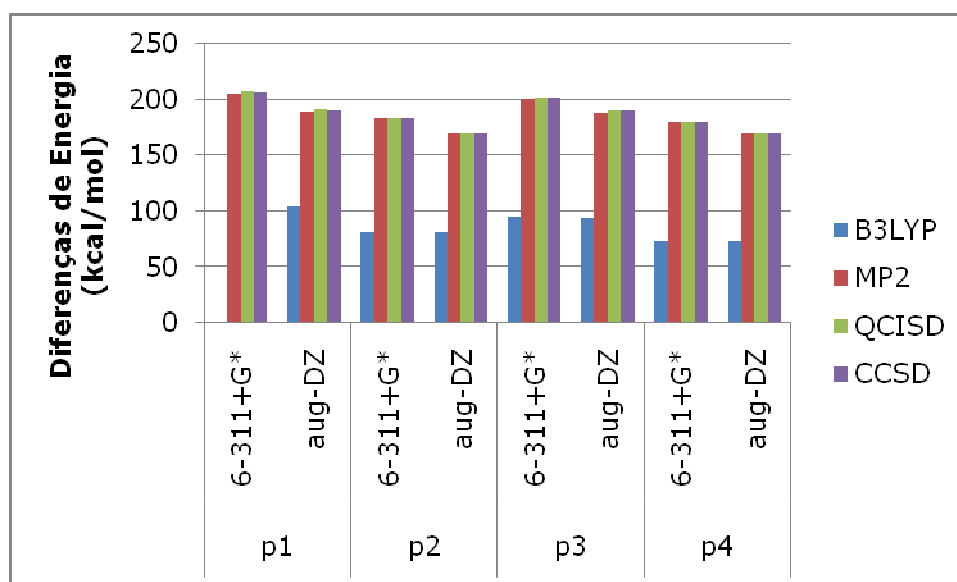


Gráfico 5.2: Diferenças de energias HOMO-LUMO (E_{HL}), em kcal/mol, para os sistemas investigados.

Observa-se que a tendência da base no cálculo de E_{HL} é bem mais significativo para os métodos *ab initio* do que para o B3LYP. Para os primeiros a média das diferenças para p2, por exemplo, é de 13,46 kcal/mol, enquanto que para o B3LYP este valor é de apenas 0,46 kcal/mol.

Os resultados B3LYP para o *gap* HOMO-LUMO são sistematicamente menores do que os resultados *ab initio*. Esta tendência é mais pronunciada para a base 6-311+G*. Observa-se que para os métodos *ab initio*, a diferença

entre os valores calculados para o *gap* é bem pequena, o que é atribuído às pequenas diferenças nas geometrias.

Para todos os sistemas investigados, observa-se que a substituição do oxigênio por enxofre na posição R'' (p1→p2 e p3→p4) resulta em uma redução em cerca de 20 kcal/mol no *gap* HOMO-LUMO. Este efeito é pouco dependente do método e da base. O efeito da substituição do oxigênio por enxofre na posição R (p1→p3 e p2→p4) resulta em uma diminuição no *gap* HOMO-LUMO, sendo este efeito mais pronunciado para o método B3LYP. Para os métodos *ab initio*, o efeito é mais significativo para a base 6-311+G*, da ordem de 4,5 kcal/mol de p1→p3 e de 3,0 kcal/mol de p2→p4.

5.2.3. Energias dos Estados Eletrônicos

No Gráfico 5.3 são mostrados os valores obtidos para a diferença de energia singleto-triplete utilizando a geometria otimizada e rígida (resultado para o tripleto na geometria otimizada com a função de onda singleto). Em todos os casos, os estados eletrônicos singleto restrito e irrestrito possuem a mesma energia (valores nulos para o E_{SS} rígido e relaxado), e o estado eletrônico tripleto tem maior energia (valores positivos para o E_{ST} rígido e relaxado).

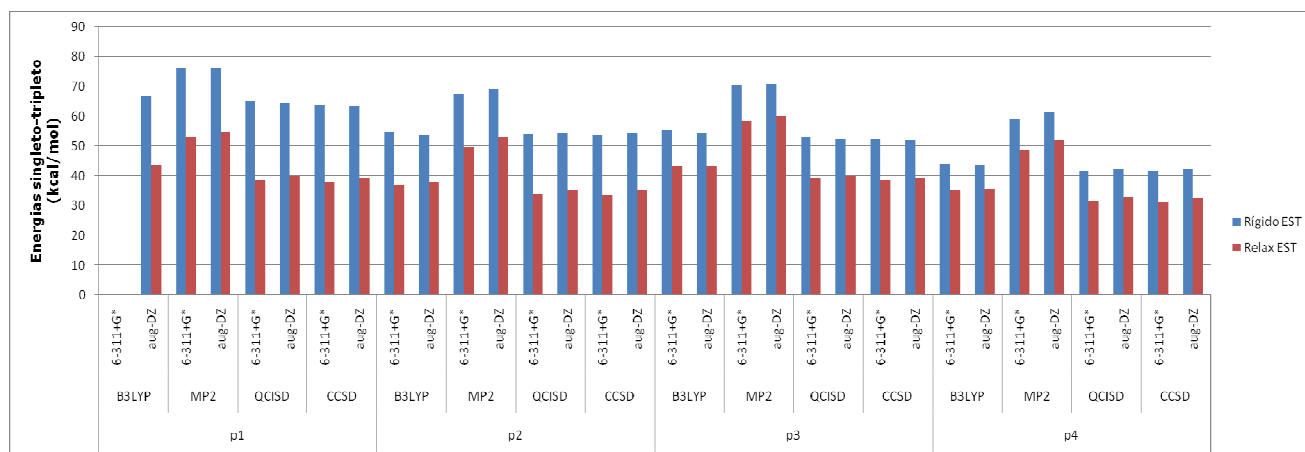


Gráfico 5.3: Diferenças de energias singlete-triplete (E_{ST}), em kcal/mol, para os sistemas investigados.

O parâmetro G_{ST} corresponde à diferença de energia livre de Gibbs entre os estados singlete restrito e tripleto irrestrito. Os resultados obtidos estão dispostos no Gráfico 5.4. Os resultados MP2 para o E_{ST} e G_{ST} são sistematicamente maiores que os obtidos com os demais métodos para todas as estruturas, com diferenças no E_{ST} na faixa de 11,41-14,59 kcal/mol para a estrutura p1, 13,27-16,80 kcal/mol para p2, 16,78-19,38 kcal/mol para p3 e 16,23-18,67 kcal/mol para p4. Os espaços vazios no Gráfico 5.4 correspondem à cálculos em andamento.

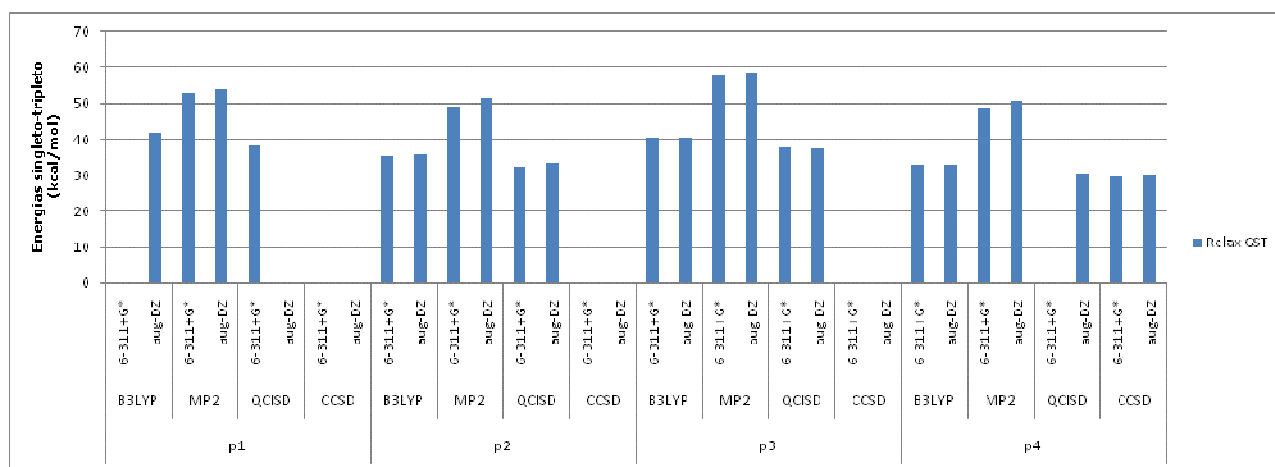


Gráfico 5.4: Diferença de energia livre de Gibbs singlete-triplete (G_{ST}), em kcal/mol, para os sistemas investigados.

Quando ocorre o relaxamento da geometria no cálculo de E_{ST} observa-se uma diminuição de 24,12 kcal/mol, 18,31 kcal/mol, 12,29 kcal/mol e 9,46 kcal/mol, para as estruturas p1, p2, p3 e p4, respectivamente. A diminuição no valor de E_{ST} devido ao relaxamento da estrutura era, de fato, um resultado esperado.

A média das diferenças devida à substituição do oxigênio por enxofre na posição R'' indica uma diminuição no valor de energia E_{ST} , em torno de 4,21 kcal/mol para a sequência p1→p2, e de 7,75 kcal/mol para p3→p4. Este resultado é pouco dependente da base e do método. A média das diferenças quando fazemos a substituição do oxigênio por enxofre na posição R é bem menor do que o anterior, levando a um aumento de 1,73 kcal/mol na sequência p1→p3, e a uma diminuição de 1,86 kcal/mol na sequência p2→p4.

Todas as estruturas com as geometrias otimizadas possuem E_{ST} na faixa de 30-60 kcal/mol, sendo, portanto, acima da faixa definida por Wirz (Wirz, 1984) para um dirradicalóide.

5.2.4. Caráter Dirradicalar

Os resultados discutidos anteriormente são baseados na realização de três cálculos diferentes para cada método e base, na determinação das funções de onda singleto restrito, singleto irrestrito e tripleto irrestrito. Além disso, embora os parâmetros E_{HL} , E_{SS} e E_{ST} constituam critérios importantes para a investigação do caráter dirradical, estas não quantificam o efeito, o que pode ser feito com base na análise dos números de ocupação dos orbitais naturais.

Este cálculo é feito a partir da função de onda singleto restrito. Os resultados, obtidos a partir da equação 54, são mostrados no Gráfico 5.5, para as estruturas rígidas e relaxadas.

Conforme observado por Nakano (Nakano *et al.*, 2006), a metodologia DFT/UB3LYP subestima o caráter dirradicalar, tendo-se verificado, no presente trabalho, um caráter dirradicalar nulo. Nos demais casos, o caráter dirradicalar, calculado a partir dos métodos MP2, QCISD e CCSD, é inferior a 1 %, o que indica que o caráter mesoiônico é predominante. Também se verificou que os resultados MP2 para o Y_0 são sistematicamente menores do que os obtidos com os métodos QCISD e CCSD. Os valores de Y_0 para os sistemas investigados seguem a sequência $p1 \sim p2 > p3 \sim p4$.

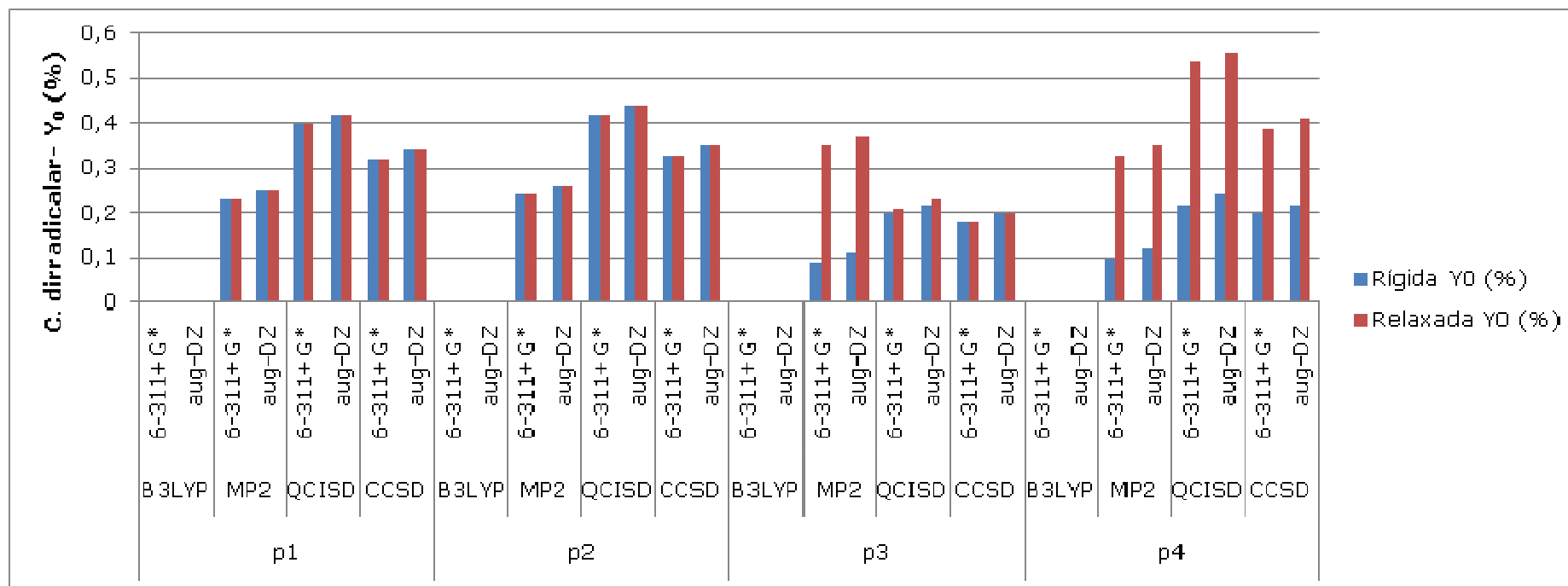


Gráfico 5.5: Caráter dirradicalar (Y_0), calculado a partir dos números de ocupação dos orbitais naturais de fronteira.

5.2.5. Momentos de Dipolo

Os momentos de dipolo dos compostos estudados foram obtidos considerando o organograma da Figura 4.3, totalizando cinco cálculos para cada estrutura, método e base. Os resultados são mostrados no Gráfico 5.6, bem como na Tabela B.5 do Apêndice B. Nesta tabela são mostrados apenas os momentos de dipolo obtidos com as funções de onda do singleto restrito (μ_{1r}) e tripleto irrestrito (μ_{3u}), considerando que não se observou diferenças significativas entre os momentos de dipolo obtidos com a função de onda do singleto irrestrito (μ_{1u}) e singleto restrito (μ_{1r}). Para o caso do tripleto (μ_{3u}), foram consideradas as geometrias rígida (*single point*, objetivando indentificar o efeito da função de onda utilizada) e relaxada (otimizada).

Para o caso do cálculo do momento de dipolo μ_{1r} , observou-se uma redução no valor obtido em todas as estruturas e para todos os métodos com a mudança de base de 6-311+G* para aug-cc-pVDZ. Este efeito foi mais significativo para a estrutura p1 (com redução média de 0,32 D), e menor para a estrutura p4 (com redução média de 0,12 D). Efeito semelhante, embora de menor magnitude, foi observado para o μ_{3u} com a geometria rígida, com exceção do resultado MP2 para a estrutura p4. No caso do μ_{3u} com a geometria relaxada, apenas para as estruturas p3 e p4 se observa uma tendência sistemática de redução (média de 0,06 D) e aumento (médio de 0,13 D), respectivamente, com a mudança da base de 6-311+G* para aug-cc-pVDZ.

Considerando o comportamento da função de onda no cálculo do momento de dipolo, observa-se que o estado eletrônico singleto apresenta os

maiores momentos de dipolo, o que significa dizer que há uma maior separação de carga. A maior redução no momento de dipolo foi observada para a estrutura p2 (média de 4,38 D), e a menor para a estrutura p3 (média de 1,19 D). Além disso, o efeito do relaxamento da geometria no estado tripleto é o de reduzir ainda mais o valor do momento de dipolo, com maior redução para a estrutura p3 (média de 0,76 D) e menor para a p2 (média de 0,42 D).

Quanto ao efeito do substituinte na posição R'' (p1→p2 e p3→p4), observou-se um aumento sistemático no momento de dipolo (médio de 1,81 D) devido à substituição do oxigênio por enxofre para o estado eletrônico singlete. O inverso ocorre nos tripletos, observando-se uma redução devida à mudança da função de onda (média de 0,88 D para o caso p1→p2, e 0,57 D para o caso p3→p4), bem como devido ao relaxamento da geometria (média de 0,69 D para o caso p1→p2, e 0,34 D para o caso p3→p4).

Quanto ao efeito do átomo no anel na posição R (p1→p3 e p2→p4), ocorre uma diminuição sistemática no momento de dipolo devida à substituição de oxigênio por enxofre nos resultados para o singlete (média de 0,71 D para p1→p3, e de 0,65 D para p2→p4). Este efeito é menor e não sistemático no caso da função de onda tripleto, exceto para os resultados MP2/6-311+G* e QCISD/6-311+G*, onde se observou uma redução de 1,06 D e 0,71 D, respectivamente, para a sequência p1→p3.

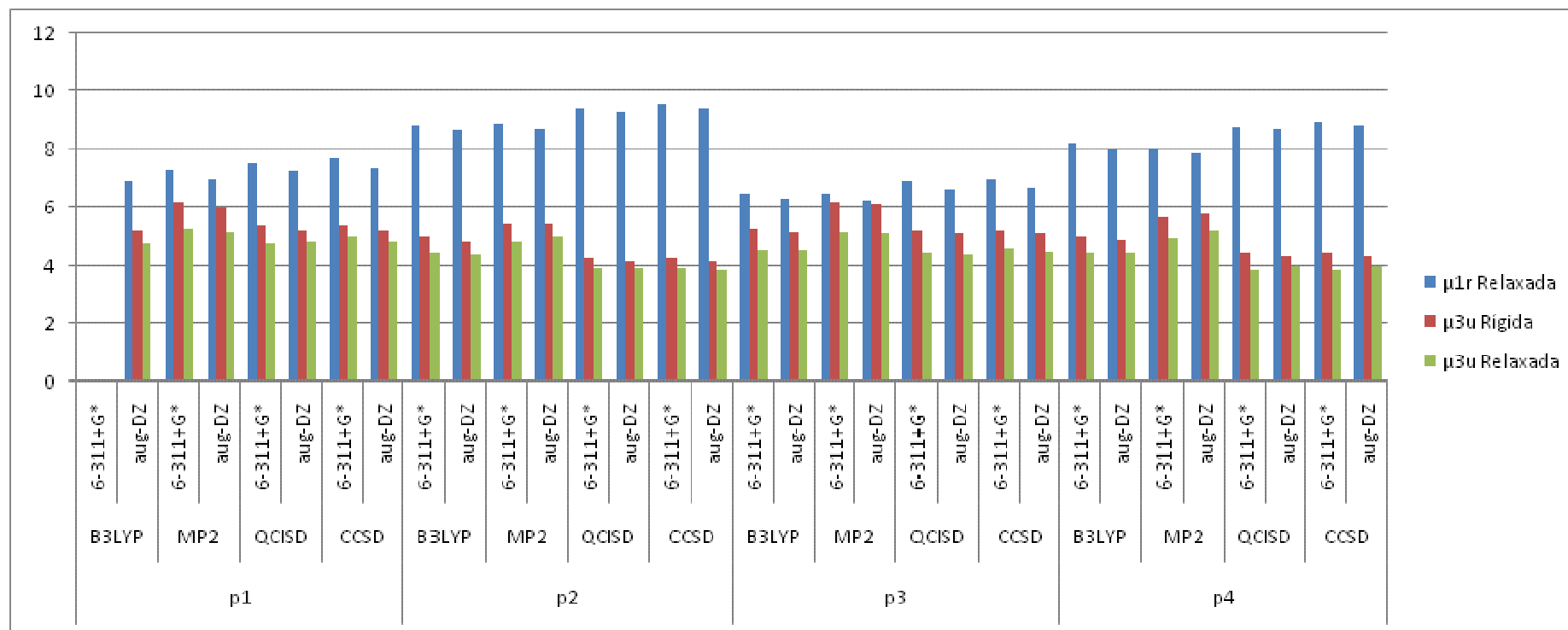


Gráfico 5.6: Momentos de dipolo (μ), em Debye(D), para as estruturas otimizadas.

Capítulo 6: Conclusões

6. Conclusões

Este trabalho teve por objetivo investigar o caráter dirradicalar de compostos da classe do 1,3-oxazol e 1,3-tiazol usando o formalismo das diferenças de energias dos orbitais HOMO-LUMO (E_{HL}), diferenças de energias dos estados eletrônicos singlete e tripleto (E_{SS} e E_{ST}), caráter dirradicalar definido a partir dos números de ocupação dos orbitais naturais (Y_0) e momentos de dipolo. Todas as propriedades, bem como as geometrias, foram calculadas usando diversos métodos/bases. Até onde é do nosso conhecimento, não há qualquer estudo teórico/computacional sobre os sistemas investigados abordando o caráter dirradicalar dos mesmos.

Com relação aos parâmetros geométricos, observou-se que o comprimento de ligação $C^{(1)}-R$ diminui em função da substituição de oxigênio por enxofre na posição R'' . Portanto, a escolha adequada do substituinte na posição R'' é importante para a estabilidade do anel.

A redução no *gap* HOMO e LUMO implica no aumento do caráter dirradicalar. Embora este critério não seja suficiente para quantificá-lo, é interessante notar que o efeito mais pronunciado para o *gap* foi observado para a substituição de oxigênio por enxofre na posição R'' . Esta substituição resulta em uma diminuição média de 20 kcal/mol, enquanto que a substituição na posição R resulta em uma redução de, no máximo, 4,5 kcal/mol.

Para aumentar o caráter mesoiônico, é requerido que a diferença de energia dos estados eletrônicos singlete-triplete seja positiva (ou seja, que o estado singlete seja mais estável) e maior do que 24 kcal/mol. Todas as

estruturas investigadas possuem E_{ST} na faixa de 30-60 kcal/mol, sendo, portanto, acima da faixa definida por Wirz (Wirz, 1984) para um dirradicalóide. Para os sistemas investigados, observou-se que a substituição de oxigênio por enxofre na posição R'' e R pouco contribui para o valor de E_{ST} .

O caráter dirradicalar quantificado a partir dos números de ocupação dos orbitais naturais de fronteira HOMO e LUMO resultam em valores de Y_0 inferiores a 1 % para todos os sistemas investigados, indicando que todos possuem caráter mesoiônico pronunciado.

Dentre as propriedades investigadas, a mais afetada pelas modificações nas posições R e R'' é o momento de dipolo. Esta propriedade é bastante útil como indicador do caráter mesoiônico nos sistemas estudados, apesar de não ser um critério que possibilite quantificar o efeito. O efeito da substituição de oxigênio por enxofre na posição R'' ($p1 \rightarrow p2$ e $p3 \rightarrow p4$) é de aumentar o momento de dipolo, enquanto esta substituição na posição R ($p1 \rightarrow p3$ e $p2 \rightarrow p4$) diminui o momento de dipolo.

A partir da investigação sistemática de diversas propriedades eletrônicas, foi possível descrever as dependências destas com as modificações na estrutura molecular dos sistemas estudados. O efeito das substituições nas propriedades indica que estas são de grande relevância para controlar, especialmente, o caráter mesoiônico.

Capítulo 7: Perspectivas

7. Perspectivas

Algumas perspectivas de continuidade desde trabalho são:

- (i) Ampliar as possibilidades de substituições nas posições R e R'', objetivando obter estruturas com caráter mesoiônico e/ou dirradicar pronunciadas para diferentes aplicações;
- (ii) Calcular propriedades relacionadas a óptica não-linear dos compostos investigados no item (i) visando a obtenção de novas estruturas que possam ser sintetizadas;
- (iii) Investigar a possível relação entre as propriedades de óptica não-lineares e o acoplamento eletrônico.

Capítulo 8: Bibliografia

8. Bibliografia

Adamo, C.; Barone, V.; Bencini, A.; Totti, F.; Ciofini, I.; *Inorg. Chem.*, 38(9), 1996-2004 (2004).

Avalos, M.; Babiano, R.; Cabanillas, A.; Cintas, P.; Jiménez, J. L.; Palacios, J. C.; Aguilar, M. A., Corchado, J. C.; Espinosa-García, J.; *J. Org. Chem.*, 61(21), 7291-7297 (1996).

Bachler, V.; Olbrich, G.; Neese, F.; Wieghardt, K.; *Inorg. Chem.*, 41(16), 4179-4193 (2002).

Badami, B.V.; *Resonance*, 40-48, Oct. 2006.

Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R.; *J. Chem. Phys.*, 104, 9047-52 (1996).

Baker, W. M. A.; Ollis, W. D.; Poole, V. D.; *J.Chem. Soc.*, 307 (1949).

Baker, W. M. A.; Ollis, W. D.; *Quart. Rev.*, 11, 15 (1957).

Barden, C. J.; Schaefer, H. F.; *Quantum Chemistry in the 21st Century. Pure and Applied Chem.*, 72, 1405-1423 (2000).

Barone, V.; Cacelli, I.; Ferretti, A.; Montic, S.; Prampolini, G.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 4709-4714 (2011).

Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, 98(2), 1372 (1993).

Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.*, 98 5648 (1993).

Busch, M.; *Ber. Dt. Chem. Gues.*, 28, 2635 (1895).

Cantillo, D.; Avalos, M.; Babiano, R.; Cintas, P.; Jiménez, J. L.; Light, M. E.; Palacios, J. C.; *Org. Lett.*, 10(6), 1079-82 (2008).

Cavalcanti, K. V. M.; Correia, N. A.; Dias, K. L. G.; Silva, D. F.; Silva-Filho, J. C.; Araujo, I. G. A.; Lira, B. F.; Athayde-Filho, P. F.; Medeiros, I. A.; *J. Pharm. Sci.*, 110, 29-35 (2009).

Cawkill, E.; Ollis, W. D.; Ramsden, C. A.; Rowson, G. P.; *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 12, 439 (1976).

Champagne, B.; Botek, E.; Quinet, O.; Nakano, M.; Kishi, R.; Nitta, T.; Yamaguchi, K.; *Chem. Phys. Lett.*, 407, 372 (2005).

Cheung, K. K.; Galembeck, S. E.; Miller, J.; Oliveira, M. B.; Pereira, A. B.; Simas, A. M.; *Acta Cryst.*, 48(3), 523-525 (1992).

Cramer, C. J.; *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, USA: John Wiley & Sons Ltd (2002)

Cramer, C. J.; *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2^{ed}, USA, John Wiley & Sons Ltd (2004).

da Silva, E. F.; Echevarria, A.; Braz, V.R; Canto-Cavalheiro, M.; Cysnefinskelstein, L.; Leon, L.; *Eur. J. Med. Chem.*, 37, 979-984 (2002).

Davis, D.; Becher, H. J.; Rogers, E. F.; *Phytopathology*, 49, 821-823 (1959).

Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J.; *GaussView V.5*; Semichem Inc., Shawnee Mission KS (2009).

Dirac, P. A.; *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 26, 376 (1930).

Döhnertt, D.; Kouteckj, J; *J. Am. Chem. Soc.*, 102(6), 1789-1796 (1980).

dos Anjos, I. C.; *Estudo da Estrutura Eletrônica de Compostos Meso-iônicos*. Dissertação de Mestrado, PPGQ, UFPB (2011).

dos Anjos, I. C.; Vasconcellos, M. L. A. A.; Rocha, B. G.; *Theor. Chem. Acc.*, 131, 1294 (2012)

Dunkley, C. S.; Thoman, C. J.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 13, 2899-2901 (2003).

Earl, J. C.; Mackney, A. W.; *J. Chem. Soc.*, 899-900 (1935).

Fermi, E.; *Rend. Accad. Lincei*, 6, 602 (1927).

Ferreira, W. S.; Lima, L. F.; Saraiva, V. B.; Silva, F. A.; Previato, L. M.; Previato, J. O.; Echevarria, A.; Lima, M. E .F.; *Bioorg. Med. Chem.*, 16, 2984-2991 (2008).

Figueirôa, J. A.; *Síntese e caracterização de novos compostos meso-iônicos e derivados dos sistemas 1,3-tiazólio-5-tiolato e 1,3-diazólio-5-tiolato*. Dissertação de Mestrado, PPGQ, UFPB (2011).

Fischer, E.; Besthorn, E.; *Ann.* 212, 316 (1882).

Frisch, M. J.; *et al.*; Gaussian 09, Revision A.02; Gaussian Inc., Wallingford CT (2009).

Gotthardt, H.; Huisgen, R.; Bayer, H. O.; *J. Am. Chem. Soc.*, 92(14), 4340-4344 (1970).

Hanley, R. N.; Ollis, W. D.; Ramsden, C. A. J.; *Chem. Soc., Chem. Comm.*, 9, 306 (1976).

Hay, P. J; Dunning, T. H.; *Methods of Electronic Structure Theory*, New York: Pleem um Press (1977).

Hess, B. A.; Smentek, L.; *Eur. J. Org. Chem.*, 1999(12), 3363-3367 (1999).

Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev. B*, 136, 864 (1964).

Houk, K. N.; Beno, B. R.; Nendel, M.; Black, K.; Yoo, H. Y.; Wilsey, S.; Lee, J. K.; *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 398-399, 169-179 (1997).

Ichimura, A. S.; Lahti, P. M.; Matlin, A. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 2868 (1990).

Jensen, F.; *Introduction to Computational Chemistry*, 2^{ed}, John Wiley, 624 p (2003).

Kiwan, A. M.; Wanas, G. A.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (12), 1534 (1981).

Kohn, W.; Sham, L. J.; *Phys. Rev. A*, 140, 1133 (1965).

Kola, S., Prabhakar, C., Lavanya Devi, C., Yesudas, K., Bhanuprakash, K., Jayathirtha Rao, V., *J. Phys. Chem. A.*, 111, 3378-3386, (2007).

Lira, B. F.; *Síntese e caracterização de novos derivados mesoionícos para aplicação de óptica não-linear e atividade biológica*. Tese de Doutorado, UFPE (2004).

Livine, I. N.; *Química Cúantica*, New York, USA: Prentice Hall, 5^{ed} (2001).

Lund, M. Q.; Kier, L. B.; Glennon, R. A.; Egle, J. L.; *J. Med. Chem.*, 25(12), 1503-1505 (1982)

Lyra, B.F; De Moraes, S. A.; Rocha, G. B.; Miller, J.; Moura, Moura, G. L. C.; Simas, A. M.; Pepe, C.; De Athayde-Filho, P. F.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 21(5), 934-940 (2010).

Makano. M.; Kubo, T.; Kamada, K.; Ohta, K.; Kishi, R.; Ohta, S.; Nakagawa. N.; Takahashi. H.; Furukawa. S.; Morita. Y.; Nakasuji, K.; Yamaguchi, K.; *Chem. Phys. Lett.*, 418, 142 (2006).

McNaught; A. D.; Wilkinson, A.; IUPAC. Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book"), 2^a ed. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).

Michl, J.; Bonacic-Koutecky, V.; *Tetrahedron*, 44, 7559 (1988).

Møller C.; Plesset, M. S.; *Phys Rev.*, 46, 618 (1934).

Morgon, N. H.; Coutinho, K. R.; *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Ed. Livraria da Física, 539 p (2007).

Morgon, N. H.; *Quím. Nova*, 24, 676-682 (2001).

Moura, G. L.C.; Simas, A. M.; Miller, J.; *J. Chem. Phys. Lett.*, 257(5-6), 639-646 (1996).

Nagy, Á.; Levy, M.; *Phys. Rev. A*, 63(5), 52502 (2001).

Nakano, M.; Kishi, R.; Nakagawa, N.; Ohta, S.; Takahashi, H.; Furukawa, S.; Kamada, K.; Ohta, K.; Champagne, B.; Botek, E.; Yamada, S.; Yamaguchi, K.; *J. Phys. Chem. A*, 110, 4238 (2006).

Nakano, M.; Kishi, R.; Nitta, T.; Kubo, T.; Nakasuji, K.; Kamada, K.; Ohta, K.; Champagne, B.; Botek, E.; Yamaguchi, K.; *J. Phys. Chem. A*, 109, 885 (2005).

Nakano, M.; Kishi, R.; Ohta, S.; Takebe, A.; Takahashi, H.; Furukawa, S.; Kubo, T.; Morita, Y.; Nakasuji, K.; Yamaguchi, K.; Kamada, K.; Ohta, K.; Champagne, B.; Botek, E.; *J. Chem. Phys.*, 125, 74113 (2006).

Nakano, M.; Nitta, T.; Yamaguchi, K.; Champagne, B.; Botek, E.; *J. Phys. Chem. A*, 108, 4105 (2004).

Nascimento, R. S. T. R.; Morais, C. R. S.; Lira, H. L.; Morais, S. A.; Athayde-Filho, P. F.; Lucena, L. F. L.; Souza, A. G.; Campos, G. B.; *Journal of Alloys and Compounds* 495, 603-605 (2010).

Noodleman, L.; Davidson, E. R.; *Chem. Phys.*, 109, 131-143 (1986).

Noodleman, L.; *J. Chem. Phys.*, 74(10), 5737 (1981).

Oliveira, C. S.; Falcão-Silva, V. S.; Siqueira-Júnior, J.P.; Harding, D. P.; Lira, B. F.; Lorenzo, J. G. F.; Barbosa-Filho, J. M.; Athaydefilho, P. F. *Molecules*, 16, 2023-2031 (2011).

Oliveira, C. S.; *Síntese, Caracterização e Avaliação Farmacológica de Novos Compostos Mesoiónicos*. Dissertação de Mestrado, PPGQ, UFPB (2009).

Oliveira, M. B. de; Miller, J.; Pereira, A. B.; Galembeck, S. E.; Moura, G. L. C. de; Simas, A. M.; *Phosp., Sulf., Sil. Relat Elem.*, 108, 75-84 (1996).

Ollis, W. D.; Ramsden, C. A.; *Heterocyclic Chemistry*, 19(1), 1-121 (1976).

Ovchinnikov, A.; Labanowski, J.; *Phys. Rev. A*, 53(6), 3946-3952 (1996).

Padwa, A.; Burgess, E. M.; Gingrich, H. L.; Roush, D. M.; *J. Org. Chem.*, 47(5), 786-791 (1982).

Perdew, J. P.; *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 105, 9982 (1996).

Pople J. A.; Head-Gordon M.; Raghavachari, K.; *J. Chem. Phys.*, 87, 5968 (1987).

Potts, K. T.; Baum, J.; Datta, S. K.; Houghton, E.; *J. Org. Chem.*, 41(5), 813-818 (1976).

Potts, K. T.; Choudhury, D. R.; Elliott, A. J.; Singh, U. P.; *J. Org. Chem.*, 41(10), 1724-1728 (1976).

Potts, K. T.; Husain, S.; *J. Org. Chem.*, 37(12), 2049-2050 (1972).

Potts, K. T.; Sorm, M.; *J. Org. Chem.*, 37(9), 1422-1425 (1972).

Potts, K. T.; *Lect. Heterocyclic. Chem.*, 4, 53 (1978).

Prabhakar, C.; Krishna Chaitanya, G.; Sitha, S.; Bhanuprakash, K.; Jayathritha Rao, V.; *J. Phys. Chem. A*, 109, 2614 (2005).

Prabhakar, C.; Yesudas, K.; Bhanuprakash, K.; Rao, V. J.; Santosh Kumar, R. S.; Rao, D. N.; *J. Phys. Chem. C*, 112(34), 13272-13280 (2008).

Purvis G. D.; Bartlett, R. J.; *J. Chem. Phys.* 76, 1910 (1982).

Reis, C. M.; *Síntese, utilizando metodologias alternativas e avaliação citotóxica de compostos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-aminida*. Dissertação de Mestrado, PPGQ, UFRRJ (2008).

Rodrigues, R. F.; Charret, K. S.; Silva, E. F.; Echevarria, A.; Amaral, V. F.; Leon, L. L.; Cavalheiro-Canto, M. M.; *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* 53, 839-842 (2009).

Salem, L.; Rowland, C.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 11, 92 (1972).

Satyanarayana, K.; Rao, M. N. A.; *J. Pharm. Sci.*, 84(2), 263-266 (1995).

Schaftenaar, G.; Noordik, J. H.; Molden: A Pre- and Post-Processing Program for Molecular and Electronic Structures; *J. Comput.-Aided Mol. Design*, 14, 123-134 (2000).

Seeger, R.; Pople J. A.; *J. Chem. Phys.*, 66, 3045-50 (1977).

Senff-Ribeiro, A.; Echevarria, A.; Silva, E. F.; Crc Franco; Veiga, S. S.; Oliveira, M. B. M.; *British Journal of Cancer*, 91, 297-304 (2004).

Sham, L. J.; Kohn, W.; *Phys. Rev.*, 145, 561 (1966).

Simas, A. M.; Miller, J.; Athayade-Filho, P. F.; *Can. J. Chem.*, 76(6), 869-872 (1998).

Srinivas, K.; Prabhakar, C. H.; Devi, C. L.; Yesudas, K.; Bhanuprakash, K.; Rao, V. J.; *J. Phys. Chem. A*, 111(17), 3378-3386 (2007).

Stowasser, R.; Hoffmann, R.; *J. Am. Chem. Soc.*, 121(20), 3414-3420 (1999)

Szabo, A.O.; Stlund, N. S.; *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*. New York: McGraw-Hill (1989).

Thomas, L. H.; *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23, 542 (1927).

Wirz, J.; *Pure Appl. Chem.*, 56, 1289 (1984).

Yesudas, K.; Bhanuprakash, K.; *J. Phys. Chem. A*, 111, 1943 (2007).

Capítulo 9: Apêndices

9. Anexos

Apêndice A: Parâmetros referentes aos Sistemas-Modelo

Tabela A.1: Diferenças de energias (em kcal/mol) HOMO-LUMO (E_{HL}), singleto-singlete (E_{SS}) e singleto-triplete (E_{ST}) e caráter dirradicar (Y_0) para o sistema-modelo, obtidos com diferentes métodos com a base aug-cc-pVDZ.

Estrutura	Método	E_{HL}	E_{SS}	E_{ST}	Y_0 (%)
E1	B3LYP	12,544*	-39,563	-39,568	99,298
	QCISD	56,124	-30,018	-30,022	99,221
	CCSD		-29,588	-29,592	99,222

* Orbitais de Kohn-Sham.

Apêndice B: Parâmetros referentes aos Sistemas Investigados

Tabela B.1: Comprimentos de ligação C⁽¹⁾-R, associados à abertura do anel, em angstroms (Å).

Rátomos	R _{C-O}				R _{C-S}			
	p1		p2		p3		p4	
Método/Base	6-311+G*	aug-DZ ^a	6-311+G*	aug-DZ	6-311+G*	aug-DZ	6-311+G*	aug-DZ
B3LYP	2,488	1,608	1,483	1,477	1,972	1,955	1,838	1,837
MP2	1,533	1,549	1,452	1,464	1,875	1,895	1,789	1,805
QCISD	1,544	1,563	1,462	1,476	1,888	1,907	1,800	1,815
CCSD	1,525	1,542	1,453	1,466	1,881	1,900	1,794	1,809

^a Notação compacta para a base aug-cc-pVDZ.

Tabela B.2: Diferenças de energias HOMO-LUMO (E_{HL}), em kcal/mol, para os sistemas investigados.

Estruturas	p1		p2		p3		p4	
	6-311+G*	aug-DZ ^a	6-311+G*	aug-DZ	6-311+G*	aug-DZ	6-311+G*	aug-DZ
B3LYP	---	104,20	81,71	81,25	95,07	94,46	73,20	73,09
MP2	204,94	189,30	183,01	169,42	200,23	187,87	180,22	169,56
QCISD	207,15	191,71	183,33	169,94	202,40	190,48	180,29	169,93
CCSD	206,32	190,84	183,12	169,73	202,15	190,09	180,21	169,85

Tabela B.3: Diferenças de energias singleto-triplete (E_{ST}), em kcal/mol, para os sistemas investigados.

Estrutura	Método	Base	Rígido	Relax	
			E_{ST}	E_{ST}	G_{ST}
p1	B3LYP	6-311+G*	---	---	---
		aug-DZ	66,64	43,68	41,71
	MP2	6-311+G*	76,33	53,08	52,94
		aug-DZ	76,31	54,97	53,82
	QCISD	6-311+G*	65,18	38,76	37,93
		aug-DZ	64,63	39,64	*
	CCSD	6-311+G*	63,84	38,22	*
		aug-DZ	63,42	39,20	*
p2	B3LYP	6-311+G*	54,68	37,07	35,26
		aug-DZ	53,79	37,79	35,57
	MP2	6-311+G*	67,48	49,62	49,15
		aug-DZ	69,06	52,95	51,46
	QCISD	6-311+G*	54,13	33,76	32,42
		aug-DZ	54,45	35,34	33,22
	CCSD	6-311+G*	53,81	33,47	*
		aug-DZ	54,36	35,31	*
p3	B3LYP	6-311+G*	55,37	43,18	40,63
		aug-DZ	54,37	43,38	40,46
	MP2	6-311+G*	70,38	58,44	57,88
		aug-DZ	70,73	60,21	58,68
	QCISD	6-311+G*	52,96	39,27	37,58
		aug-DZ	52,42	39,77	37,37
	CCSD	6-311+G*	52,47	38,77	*
		aug-DZ	52,02	39,35	*
p4	B3LYP	6-311+G*	43,78	35,38	32,97
		aug-DZ	43,58	35,80	33,08
	MP2	6-311+G*	59,27	48,91	48,59
		aug-DZ	61,37	52,17	50,72
	QCISD	6-311+G*	41,84	31,52	*
		aug-DZ	42,17	32,78	30,48
	CCSD	6-311+G*	41,74	31,14	29,56
		aug-DZ	42,35	32,69	30,35

* A execução do cálculo excedeu o tempo da fila paralela do CENAPAD/SP (30 dias).

Tabela B.4: Números de ocupação dos orbitais naturais de fronteira e caráter dirradicalar.

Estrutura	Método	Base	Rígida		Relaxada	
			Ocupação (HOMO LUMO)	Y ₀ (%)	Ocupação (HOMO LUMO)	Y ₀ (%)
p1	B3LYP	6-311+G*	---	---	---	---
		aug-DZ	2,00 0,00	0,00	2,00 0,00	0,00
	MP2	6-311+G*	1,93 0,06	0,23	1,93 0,06	0,23
		aug-DZ	1,93 0,06	0,25	1,93 0,06	0,25
	QCISD	6-311+G*	1,91 0,08	0,40	1,91 0,08	0,40
		aug-DZ	1,91 0,09	0,42	1,91 0,09	0,42
	CCSD	6-311+G*	1,92 0,07	0,32	1,92 0,07	0,32
		aug-DZ	1,94 0,07	0,34	1,92 0,07	0,34
p2	B3LYP	6-311+G*	2,00 0,00	0,00	2,00 0,00	0,00
		aug-DZ	2,00 0,00	0,00	2,00 0,00	0,00
	MP2	6-311+G*	1,93 0,06	0,24	1,93 0,06	0,24
		aug-DZ	1,92 0,06	0,26	1,92 0,06	0,26
	QCISD	6-311+G*	1,91 0,08	0,42	1,91 0,08	0,42
		aug-DZ	1,91 0,09	0,44	1,91 0,09	0,44
	CCSD	6-311+G*	1,92 0,07	0,33	1,92 0,07	0,33
		aug-DZ	1,91 0,07	0,35	1,91 0,07	0,35
p3	B3LYP	6-311+G*	2,00 0,00	0,00	2,00 0,00	0,00
		aug-DZ	2,00 0,00	0,00	2,00 0,00	0,00
	MP2	6-311+G*	1,95 0,03	0,09	1,92 0,08	0,35
		aug-DZ	1,94 0,03	0,11	1,91 0,08	0,37
	QCISD	6-311+G*	1,94 0,06	0,20	1,94 0,06	0,21
		aug-DZ	1,93 0,06	0,22	1,93 0,07	0,23
	CCSD	6-311+G*	1,94 0,06	0,18	1,94 0,06	0,18
		aug-DZ	1,94 0,06	0,20	1,94 0,06	0,20
p4	B3LYP	6-311+G*	2,00 0,00	0,00	2,00 0,00	0,00
		aug-DZ	2,00 0,00	0,00	2,00 0,00	0,00
	MP2	6-311+G*	1,94 0,03	0,10	1,91 0,07	0,33
		aug-DZ	1,94 0,04	0,12	1,91 0,07	0,35
	QCISD	6-311+G*	1,94 0,07	0,22	1,90 0,10	0,54
		aug-DZ	1,93 0,07	0,24	1,90 0,10	0,56
	CCSD	6-311+G*	1,94 0,06	0,20	1,91 0,08	0,39
		aug-DZ	1,93 0,06	0,22	1,91 0,08	0,41

Tabela B.5: Momentos de dipolo (μ), em Debye(D), para as estruturas otimizadas.

Estrutura	Método	Base	μ_{1r}	μ_{3u}	
			Relaxada	Rígida	Relaxada
p1	B3LYP	6-311+G*	--	--	--
		aug-DZ	6,91	5,22	4,78
	MP2	6-311+G*	7,31	6,22	5,28
		aug-DZ	6,99	6,03	5,17
	QCISD	6-311+G*	7,59	5,42	4,77
		aug-DZ	7,27	5,22	4,86
	CCSD	6-311+G*	7,71	5,42	4,98
		aug-DZ	7,39	5,22	4,85
p2	B3LYP	6-311+G*	8,83	5,00	4,43
		aug-DZ	8,66	4,82	4,37
	MP2	6-311+G*	8,86	5,48	4,86
		aug-DZ	8,69	5,47	4,99
	QCISD	6-311+G*	9,39	4,27	3,91
		aug-DZ	9,29	4,14	3,93
	CCSD	6-311+G*	9,53	4,27	3,91
		aug-DZ	9,41	4,14	3,86
p3	B3LYP	6-311+G*	6,51	5,27	4,57
		aug-DZ	6,34	5,16	4,54
	MP2	6-311+G*	6,51	6,19	5,19
		aug-DZ	6,24	6,13	5,13
	QCISD	6-311+G*	6,94	5,22	4,46
		aug-DZ	6,68	5,13	4,40
	CCSD	6-311+G*	7,00	5,23	4,59
		aug-DZ	6,73	5,14	4,52
p4	B3LYP	6-311+G*	8,18	5,00	4,42
		aug-DZ	8,02	4,91	4,45
	MP2	6-311+G*	8,08	5,71	4,95
		aug-DZ	7,93	5,78	5,23
	QCISD	6-311+G*	8,78	4,41	3,89
		aug-DZ	8,71	4,34	3,97
	CCSD	6-311+G*	8,92	4,43	3,84
		aug-DZ	8,83	4,35	3,96