



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

ITALO CURVELO DOS ANJOS

AVALIAÇÃO TOPOLÓGICA DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE COMPOSTOS MESOIÔNICOS





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



ITALO CURVELO DOS ANJOS

AVALIAÇÃO TOPOLÓGICA DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE COMPOSTOS MESOIÔNICOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba como requisito para obtenção do título de Doutor em Química

Orientado por: Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha

A599a Anjos, Italo Curvelo dos.
Avaliação topológica da estrutura eletrônica de compostos mesoiônicos / Italo Curvelo dos Anjos.- João Pessoa, 2016.
130f. : il.
Orientador: Gerd Bruno da Rocha
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN
1. Química. 2. Compostos mesoiônicos. 3. QTAIM. 4. ELF.
5. NCI.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

Avaliação topológica da estrutura eletrônica de compostos mesoiônicos.

Tese de doutorado apresentada pelo aluno Italo Curvelo dos Anjos
e aprovada pela banca examinadora em 08 de julho de 2016.



Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha
Orientador/Presidente



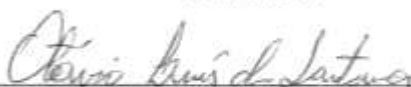
Prof. Dr. Alfredo Mayall Simas
Examinador



Prof. Dr. Caio Lima Firme
Examinador



Prof. Dr. Silmar Andrade do Monte
Examinador



Prof. Dr. Otávio Luís de Santana
Examinador

Agradecimentos

À Natureza, seja Mãe ou Pai, ciente ou inconsciente, por me permitir investigar um infinitésimo de sua beleza profunda e bizarra.

Aos meus pais, Goretti e Edvaldo, pelos enormes incentivos e sacrifícios em favor de minha educação. Além, é claro, de me colocarem neste mundo. Nunca poderei agradecê-los o suficiente.

Aos meus irmãos, Thiago e Patrícia, por estarem sempre por perto e me ajudarem nos momentos mais difíceis.

À minha avó e demais familiares, pelo incentivo, pelas orações e por entenderem minhas ausências decorrentes dos estudos.

Ao professor Gerd, pelos ensinamentos, pela paciência, pela liberdade, pelo apoio, pelas cobranças, pelas caronas, pelos livros, pelas sugestões, pelos artigos, pelas críticas, pela amizade, por sempre acreditar em minhas capacidades, por cochilar nas palestras dos Congressos de modo a permitir que eu tire fotos e por me convencer a mandar um e-mail ao organizador de um evento chorando para ele deixar eu submeter um trabalho mesmo tendo passado o prazo. Obrigado.

Aos professores Elizete e Silmar, que muito me ensinaram sobre Quântica. Suas aulas tiveram uma função contínua, determinante e perturbativa em minha formação acadêmica.

Aos demais professores que contribuíram para minha formação: Mário Vasconcellos, Otávio, Regiane, Sidney e Simas.

Aos colegas, amigos e companheiros de aventuras químico-computacionais e gastro-chinesas Higo, Gabriel e Júlio. Vocês tem um efeito de blindagem que faz a carga acadêmica efetiva ficar muito mais leve.

A Clarissa, Gabi, Gessenildo, Railton, Isabelle e demais amigos do Departamento de Química, pelas conversas úteis (e inúteis) e pela cumplicidade durante todo o período do Doutorado.

À minha amiga Cristina, cuja presença torna os Congressos mais divertidos.

To Chérif Matta and Julia Contreras-García, which inspired me to go further into the Quantum Chemical Topology field.

A Fernando Cortés, Mario Jimenez y a los alumnos de UNAM (Dahlia, Luis y Pablo) que me ayudaron a participar del evento científico más importante de mi vida académica.

A Karla, por la amistad, el apoyo y lo mucho que me ha enseñado.

Aos meus amigos Allana, Amanda, Amando, André, Dudu, Gabriel, Gláucia, Higo, Nino e Thiago por arrancarem minha carranca, tolerarem minhas piadas e compartilharem tantos momentos agradáveis. Vocês são os melhores.

Aos amigos do Teatro: Ali, Bento Júnior, Clauber, Claudia, Giovanna, Jansen, Kaká, Leo, Mariana, Mateus, Rayssa, Simone e Suelle. Difícil pensar em problemas na presença de vocês.

A Marina, por aumentar minha entropia e diminuir minha energia livre; pelo apoio incansável à minha carreira, pelas poesias e pelas prosas.

A Luiza, por atualizar minhas definições de amor e de família. Obrigado por tudo.

RESUMO

Os compostos mesoiônicos constituem uma classe de heterociclos com ampla variedade de aplicações biológicas e tecnológicas. Apesar dos vários estudos teóricos e experimentais, algumas de suas propriedades são controversas ou mal compreendidas; em particular: a distribuição de carga, a natureza das ligações químicas no anel mesoiônico e as interações não covalentes em complexos de mesoiônicos. Neste trabalho, buscou-se elucidar esses pontos através do estudo teórico-computacional de 54 compostos mesoiônicos e 12 combinações de dímeros. Compostos das classes 1,3-oxazólio-5-ona; 1,3-diazólio-4-tiona e 1,3-tiazólio-5-tiona foram avaliados através de uma combinação de métodos topológicos e modelos de carga. Propriedades atômicas, de ligação, de anel e interações em dímeros de mesoiônicos foram avaliadas. Os resultados mostraram que a densidade eletrônica e o laplaciano de anel restringiram-se a faixas de valores características para cada grupo estudado, permitindo a identificação do tipo de anel através dessas propriedades. As propriedades de ligação apontaram uma prevalência de interações compartilhadas nas ligações do anel mesoiônico, mas com importante transferência de carga e uma contribuição significativa e heterogênea de caráter π . Considerando átomos individuais, os diferentes modelos de carga apresentaram resultados qualitativos similares, mas nenhum dos modelos corroborou as definições existentes de mesoiônicos quanto à carga. Por outro lado, quando cargas líquidas de anel e de fragmentos foram consideradas, os diferentes modelos apresentaram grandes discrepâncias e apenas um deles (QTAIM) mostrou-se de acordo com uma das definições de mesoiônicos. A avaliação dos complexos de mesoiônicos revelou que as interações em dímeros são favorecidas em orientações antiparalelas e na presença de substituintes aromáticos, sugerindo que a separação de cargas e os grupos ligados ao anel são fundamentais nessas interações. Por fim, conclui-se que os modelos clássicos de mesoiônico não descrevem de forma satisfatória nem a distribuição de carga nem o caráter π das ligações dos anéis mesoiônicos.

Palavras-chave: Compostos mesoiônicos, QTAIM, ELF, NCI

ABSTRACT

The mesoionic compounds comprise a class of heterocycles with wide range of biological and technological applications. Despite many theoretical and experimental studies, some of their properties are still controversial or poorly understood; in particular: charge distribution, the nature of the chemical bonds in the mesoionic ring and the noncovalent interactions in mesoionic complexes. In this work, we sought to clarify these issues through the theoretical-computational study of 54 mesoionic compounds and 12 combinations of dimers. Compounds belonging to the 1,3-oxazol-5-one; 1,3-diazole-4-thione and 1,3-thiazole-5-thione rings have been evaluated by a combination of topological methods and charge models. Atomic, bond and ring properties and interactions in mesoionic dimers have been assessed. Results showed that the ring electron density and ring Laplacian were restricted to characteristic range of values for each group studied, which allows us the ring identification using those properties. The bond properties confirmed a prevalence of shared interactions in the mesoionic ring bonds, but with important charge transfers and significant and heterogeneous π contribution. When individual atoms were considered, the different charge models exhibited similar qualitative results, but none of them agreed with existing mesoionic definitions. On the other hand, when net charges were considered in rings and fragments, the different models showed large differences and only one of them (QTAIM) agreed with one of the mesoionic definitions. Hence, it is unclear which of the charge models is the most suitable for these compounds. The assessment of mesoionic complexes revealed that interactions in dimers are favored at antiparallel orientations and in the presence of aromatic substituents, that suggests that charge separation and the groups bonded to the ring are paramount in those interactions. Finally, it is concluded that classical mesoionic models do not satisfactorily describe either the charge distribution or the π character of bonds in mesoionic rings.

Keywords: Mesoionic compounds, QTAIM, ELF, NCI.

Lista de figuras

Figura 1 Estrutura-geral dos mesoiônicos tipo A e B, os números sobre os átomos representam a contribuição de cada átomo para o sistema de elétrons π -----	15
Figura 2 Estrutura geral dos mesoiônicos de acordo com Oliveira e outros (1996) ¹³ -----	16
Figura 3 Estrutura-base dos mesoiônicos de acordo com os modelos I e II -----	17
Figura 4 (a) Bacia atômica do átomo de oxigênio e (b) superfície interatômica entre dois átomos de carbono na molécula de propanona -----	25
Figura 5 Representação da molécula do cubano, incluindo os pontos críticos de anel (em vermelho) e um ponto crítico de jaula (em azul). -----	27
Figura 6 Esquema-geral para o cálculo dos índices de localização e delocalização -----	33
Figura 7 Domínios de localização f para a molécula de água -----	36
Figura 8 Domínios de localização- f com $ELF > 0,8$ para as seguintes moléculas orgânicas: etano(1), eteno(2), etino(3), propadieno(4), benzeno(5), metilamina(6), metanimina(7) e metanal(8), adaptado de Savin e outros (2005) ⁸⁵ -----	38
Figura 9 Gráficos da densidade eletrônica versus gradiente reduzido (s) para o ácido acético, etano, fenol e o dímero de fenol -----	42
Figura 10 Gráficos de Sinal (λ_2) x Densidade eletrônica versus Gradiente Reduzido (s) para os dímeros de benzeno e água, para o fenol e para o dímero de fenol. -----	43
Figura 11 Isossuperfícies do Gradiente Reduzido para os dímeros de benzeno e água, fenol e dímero de fenol. Superfícies geradas com $s = 0.5$ e $p < 0.05$ u.a. -----	44
Figura 12 Estrutura-base dos compostos mesoiônicos estudados -----	49
Figura 13 Estrutura-base dos monômeros usados no estudo dos dímeros de mesoiônicos -----	50
Figura 14 Dímeros de NOO nas orientações paralela (esquerda) e antiparalela (direita) -----	50
Figura 15 Esquema-geral do procedimento computacional realizado -----	52
Figura 16 Geometrias de mínimo NNCS -----	54
Figura 17 Geometrias de mínimo NSS -----	55
Figura 18 Geometrias de mínimo NOO -----	56
Figura 19 Comprimentos de ligação C2-X médios para os compostos NOO, NSS e NNCS (primeira coluna) e valores de referência em sistemas heterocíclicos análogos. Valores retirados de cálculos CCD/6-31+G(d) para os compostos de referência da primeira e segunda linhas, ¹¹⁸ e de dados experimentais para os compostos de referência da terceira linha ¹¹⁸ -----	57
Figura 20 Projeções das moléculas nos planos definidos por PC1 e PC2; G_1 , G_2 e G_3 denotam, respectivamente, os compostos NNCS, NSS e NOO com $R_A = H$ ou CF_3 , enquanto G_1' , G_2' e G_3' compreendem os compostos com $R_A = F$ -----	60
Figura 21 Projeções das moléculas nos planos definidos por PC1 e PC3; G_1 , G_2 e G_3 denotam, respectivamente, os compostos NNCS, NSS e NOO com $R_A = H$ ou CF_3 , enquanto G_1' , G_2' e G_3' compreendem os compostos com $R_A = F$ -----	60
Figura 22 Projeções das moléculas nos planos definidos por PC2 e PC3; G_1 , G_2 e G_3 denotam, respectivamente, os compostos NNCS, NSS e NOO com $R_A = H$ ou CF_3 , enquanto G_1' , G_2' e G_3' compreendem os compostos com $R_A = F$ -----	61
Figura 23 Compostos representativos selecionados através da PCA -----	62
Figura 24 Gráficos das propriedades de ligação para cada uma das seis moléculas selecionadas: ρ_{BCP} , $\nabla^2\rho_{BCP}$, ε_{BCP} , $ \lambda_1 /\lambda_3$, $ V /G$, $\delta_{A,B}$ e Ω_{ELF} -----	63
Figura 25 Estruturas gerais das moléculas de referências acíclicas (esquerda) e aromáticas (direita) -----	66
Figura 26 Domínios ELF com $ELF > 0.85$ para os compostos selecionados (apenas os domínios próximos aos átomos do anel são mostrados) -----	70
Figura 27 Gráficos moleculares dos compostos acíclicos -----	78
Figura 28 Gráfico molecular do dímero antiparalelo NSS com $R' = H$ -----	81
Figura 29 Gráfico molecular do dímero antiparalelo de NOO com $R' = H$ -----	81
Figura 30 Gráfico molecular do dímero antiparalelo de NNCS com $R' = H$ -----	82
Figura 31 Superfícies NCI para o complexo antiparalelo de NSS com $R' = H$ ($s = 0,5$ u.a. e escala de cor de $-0,05 < \text{sin}(\lambda_2)p < 0,05$ u.a.) -----	83
Figura 32 Superfícies NCI para o complexo antiparalelo de NSS com $R' = H$ ($s = 0,5$ u.a. e escala de cor de $-0,05 < \text{sin}(\lambda_2)p < 0,05$ u.a.) -----	83
Figura 33 Superfícies NCI para o complexo antiparalelo de NNCS com $R' = H$ ($s = 0,5$ u.a. e escala de cor de $-0,05 < \text{sin}(\lambda_2)p < 0,05$ u.a.) -----	84

Figura 34 Gráfico de s versus $\text{sin}(\lambda_2)\rho$ em unidades atômicas para o complexo antiparalelo de NSS com $R' = H$	84
Figura 35 Gráfico de s versus $\text{sin}(\lambda_2)\rho$ em unidades atômicas para os complexo antiparalelo de NOO com $R' = H$	85
Figura 36 Gráfico de s versus $\text{sin}(\lambda_2)\rho$ em unidades atômicas para os complexo antiparalelo de NNCS com $R' = H$	85
Figura 37 Gráfico molecular do dímero antiparalelo de NNCS com $R' = Ph$	87
Figura 38 Gráfico molecular do dímero antiparalelo de NSS com $R' = Ph$	88
Figura 39 Gráfico molecular do dímero antiparalelo de NOO com $R' = Ph$	89
Figura 40 Gráfico molecular do dímero paralelo de NNCS com $R' = Ph$	90
Figura 41 Gráfico molecular do dímero paralelo de NSS com $R' = Ph$	91
Figura 42 Gráfico molecular do dímero paralelo de NOO com $R' = Ph$	92
Figura 43 Superfícies NCI para o complexo antiparalelo de NNCS com $R' = Ph$ ($s = 0,5$ u.a. e escala de cor de $-0,02 < \text{sin}(\lambda_2)\rho < 0,02$ u.a.)	93
Figura 44 Gráfico de s versus $\text{sin}(\lambda_2)\rho$ em unidades atômicas para o complexo antiparalelo de NNCS com $R' = Ph$	93
Figura 45 Superfícies NCI para o complexo antiparalelo de NSS com $R' = Ph$ ($s = 0,5$ u.a. e escala de cor de $-0,02 < \text{sin}(\lambda_2)\rho < 0,02$ u.a.)	94
Figura 46 Gráfico de s versus $\text{sin}(\lambda_2)\rho$ em unidades atômicas para o complexo antiparalelo de NSS com $R' = Ph$	94
Figura 47 Superfícies NCI para o complexo antiparalelo de NOO com $R' = Ph$ ($s = 0,5$ u.a. e escala de cor de $-0,02 < \text{sin}(\lambda_2)\rho < 0,02$ u.a.)	95
Figura 48 Gráfico de s versus $\text{sin}(\lambda_2)\rho$ em unidades atômicas para o complexo antiparalelo de NOO com $R' = Ph$	95
Figura 49 Superfícies NCI para o complexo paralelo de NNCS com $R' = Ph$ ($s = 0,5$ u.a. e escala de cor de $-0,02 < \text{sin}(\lambda_2)\rho < 0,02$ u.a.)	96
Figura 50 Gráfico de s versus $\text{sin}(\lambda_2)\rho$ em unidades atômicas para o complexo paralelo de NNCS com $R' = Ph$	96
Figura 51 Superfícies NCI para o complexo paralelo de NSS com $R' = Ph$ ($s = 0,5$ u.a. e escala de cor de $-0,02 < \text{sin}(\lambda_2)\rho < 0,02$ u.a.)	97
Figura 52 Gráfico de s versus $\text{sin}(\lambda_2)\rho$ em unidades atômicas para o complexo paralelo de NSS com $R' = Ph$	97
Figura 53 Superfícies NCI para o complexo paralelo de NOO com $R' = Ph$ ($s = 0,5$ u.a. e escala de cor de $-0,02 < \text{sin}(\lambda_2)\rho < 0,02$ u.a.)	98
Figura 54 Gráfico de s versus $\text{sin}(\lambda_2)\rho$ em unidades atômicas para o complexo paralelo de NOO com $R' = Ph$	98
Figura 55 Gráficos do perfil de elipticidade (esquerda) e de φ (direita) ao longo do caminho de ligação N-C1	116
Figura 56 Gráficos do perfil de elipticidade (esquerda) e de φ (direita) ao longo do caminho de ligação C1-C2117	117
Figura 57 Gráficos do perfil de elipticidade (esquerda) e de φ (direita) ao longo do caminho de ligação C1-C2118	118
Figura 58 Gráficos do perfil de elipticidade (esquerda) e de φ (direita) ao longo do caminho de ligação C3-X	119
Figura 59 Gráficos do perfil de elipticidade (esquerda) e de φ (direita) ao longo do caminho de ligação N-C3	120
Figura 60 Gráficos do perfil de elipticidade (esquerda) e de φ (direita) ao longo do caminho de ligação C2-Z	121

Lista de tabelas

Tabela 1 Funcionais da série M06, suas porcentagens de troca HF e características.	23
Tabela 2 Classificação dos pontos críticos da densidade eletrônica.....	26
Tabela 3 Propriedades de BCP de algumas moléculas orgânicas.....	29
Tabela 4 População de bacias de valência de algumas moléculas orgânicas, adaptado de Savin e outros (2005) ⁸⁵	37
Tabela 5 Valores de ELF, ELF _{ov} , ELF _π e ELF _{med} para algumas moléculas, adaptado de Santos e outros (2004,2005) ^{91,92}	40
Tabela 6 Classificação das interações de acordo com os sinais dos autovalores da Hessiana da densidade eletrônica.....	42
Tabela 7 Comprimentos de ligação médios (em Å) e desvios-padrão (entre parênteses) para cada tipo de anel e para as estruturas acíclicas, obtidas no nível M06-2X/ cc-pVTZ.....	53
Tabela 8 Propriedades médias de RCP: densidade eletrônica, Laplaciano da densidade eletrônica e elipticidade de anel em unidades atômicas. Os desvios-padrão são mostrados entre parênteses.	58
Tabela 9 Propriedades de RCP para Pirrol, Furano e Tiofeno, em unidades atômicas	58
Tabela 10 Propriedades das ligações envolvendo os anéis mesoiônicos e o átomo exocíclico, em unidades atômicas.....	64
Tabela 11 Propriedades das ligações Cα–Y and Cα–Cβ das moléculas de referência, em unidades atômicas	65
Tabela 12 Cargas atômicas médias NBO, QTAIM e Geodésicas. Desvios padrão são mostrados entre parênteses	71
Tabela 13 Desvios entre as cargas médias QTAIM e NBO.....	74
Tabela 14 Desvios entre as cargas médias QTAIM e Geodésica.....	74
Tabela 15 Desvios entre as cargas médias NBO e Geodésica.....	74
Tabela 16 Cargas Líquidas de Anel médias. Desvios-padrão são mostrados entre parênteses	75
Tabela 17 Módulo das cargas líquidas de fragmentos e relações de sinais dos Fragmentos A/B.....	76
Tabela 18 Distâncias de mínimo (em Å) na coordenada de scan	79
Tabela 19 Propriedades de ligação das interações intermoleculares nos dímeros antiparalelos de mesoiônicos com R' = H.....	82
Tabela 20 Propriedades de ligação das interações não covalentes no dímero NNCS antiparalelo com R' = Ph ...	87
Tabela 21 Propriedades de ligação das interações não covalentes no dímero NSS antiparalelo com R' = Ph	88
Tabela 22 Propriedades de ligação das interações não covalentes no dímero NOO antiparalelo com R' = Ph.....	89
Tabela 23 Propriedades de ligação das interações não covalentes no dímero NNCS paralelo com R' = Ph.....	90
Tabela 24 Propriedades de ligação das interações não covalentes no dímero NSS paralelo com R' = Ph	91
Tabela 25 Propriedades de ligação das interações não covalentes no dímero NOO paralelo com R' = Ph.....	92
Tabela 26 Energias livres dos monômeros, dímeros e de dimerização (em kcal/mol)	99
Tabela 27 Propriedades RCP dos compostos NNCS em unidades atômicas	113
Tabela 28 Propriedades RCP dos compostos NSS em unidades atômicas.....	113
Tabela 29 Propriedades RCP dos compostos NOO em unidades atômicas	113
Tabela 30 Contribuições de cada ligação para as Componentes Principais 1, 2 e 3.....	110
Tabela 31 Contribuições de cada propriedade para as Componentes Principais 1, 2 e 3	110
Tabela 32 Elipticidades BCP na ligação N–C1 dos seis compostos selecionados usando os métodos M06-2X, B3LYP e MP2 e as funções de base 6-311g(d,p), 6-311+g, cc-pVDZ and cc-pVTZ.....	110
Tabela 33 Elipticidades BCP na ligação C1–C2 dos seis compostos selecionados usando os métodos M06-2X, B3LYP e MP2 e as funções de base 6-311g(d,p), 6-311+g, cc-pVDZ and cc-pVTZ.....	111
Tabela 34 Elipticidades BCP na ligação C3–X dos seis compostos selecionados usando os métodos M06-2X, B3LYP e MP2 e as funções de base 6-311g(d,p), 6-311+g, cc-pVDZ and cc-pVTZ.....	112
Tabela 35 Elipticidades BCP na ligação N–C3 dos seis compostos selecionados usando os métodos M06-2X, B3LYP e MP2 e as funções de base 6-311g(d,p), 6-311+g, cc-pVDZ and cc-pVTZ.....	113
Tabela 36 Elipticidades BCP na ligação C2–X dos seis compostos selecionados usando os métodos M06-2X, B3LYP e MP2 e as funções de base 6-311g(d,p), 6-311+g, cc-pVDZ and cc-pVTZ.....	114
Tabela 37 Elipticidades BCP na ligação C2–Z dos seis compostos selecionados usando os métodos M06-2X, B3LYP e MP2 e as funções de base 6-311g(d,p), 6-311+g, cc-pVDZ and cc-pVTZ.....	115

Lista de siglas e abreviaturas

BCP ... *Bond Critical Point*
BP ... *Bond Path*
CCP ... *Cage Critical Point*
DFT ... *Density Functional Theory*
ELF ... *Electron Localization Function*
GGA ... *Generalized Gradient Approximation*
HF ... *Hartree-Fock*
HOMO ... *Highest Occupied Molecular Orbital*
IAS ... *Interatomic Surface*
IUPAC ... *International Union of Pure and Applied Chemistry*
LDA ... *Local Density Approximation*
LSDA ... *Local Spin Density Approximation*
LUMO ... *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*
NA ... *Nuclear Attractor*
NBO ... *Natural Bond Orbitals*
NCI ... *Noncovalent Interactions*
NICS ... *Nuclear Independent Chemical Shift*
NIR ... *Near Infrared*
NNCS ... *1,3-diazol-4-tiona*
NOO ... *1,3-oxazol-5-ona*
NRT ... *Natural Resonance Theory*
NSS ... *1,3-tiazol-5-tiona*
PC ... *Principal Component*
PC1 ... *Principal Component 1*
PC2 ... *Principal Component 2*
PC3 ... *Principal Component 3*
PCA ... *Principal Component Analysis*
QTAIM ... *Quantum Theory of Atoms in Molecules*
RCP ... *Ring Critical Point*
RMN ... *Ressonância Magnética Nuclear*
RNC ... *Ring Net Charge*
VMD ... *Visual Molecular Dynamics*

SUMÁRIO

Agradecimentos	4
RESUMO	7
ABSTRACT	8
1 Compostos mesoiônicos.....	15
1.1 Histórico e definições	15
1.2 Propriedades e aplicações	17
2 Objetivos	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivos Específicos	19
3 Teoria e Métodos.....	20
3.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT).....	20
3.1.1 Aproximações LDA, GGA e meta-GGA	21
3.1.2 Funcionais Híbridos.....	22
3.2 Teoria Quântica dos Átomos em Moléculas (QTAIM).....	24
3.2.1 Análise topológica da densidade eletrônica.....	24
3.2.2 Caracterização de ligações químicas.....	27
3.2.3 Índices de localização e delocalização eletrônica.....	31
3.3 Função de Localização Eletrônica (ELF)	34
3.3.1 Análise topológica de ELF	35
3.3.2 ELF e aromaticidade	39
3.4 Índice NCI	41
3.5 Modelos de Carga.....	45
3.5.1 Cargas derivadas de Orbitais Atômicos	45
3.5.2 Cargas derivadas do Potencial Eletrostático	46
3.5.3 Cargas derivadas da Densidade Eletrônica.....	46
3.6 Aplicações das Técnicas de Química Quântica Topológica.....	47
4 Procedimento computacional	49
5 Resultados e Discussão	53
5.1 Estruturas Otimizadas.....	53
5.2 Análises de Anel.....	57
5.3 Análises de Ligação.....	59
5.4 Análises de Carga	70

5.5 Compostos Acíclicos	77
5.6 Dímeros de Mesoionicos	79
5.6.1 Scan Rígido	79
5.6.2 Dímeros não fenilados	80
5.6.3 Dímeros Fenilados	86
5.6.4 Energias Livres dos Dímeros	99
6 Conclusões	101
Referências	103
Apêndice	113
Anexos	122

1 Compostos mesoiônicos

1.1 Histórico e definições

Os mesoiônicos constituem uma classe de compostos heterocíclicos investigada desde o final do século XIX.^{1,2} Suas estruturas não usuais tem, ao mesmo tempo, desafiado e motivado pesquisadores a estudá-las. Além de terem sido extensamente estudados por experimentalistas,³⁻⁵ também há um razoável número de trabalhos teóricos sobre esses compostos.⁶⁻⁹

O termo *mesoiônico* foi inicialmente proposto em 1949 e referia-se ao caráter mesomérico e iônico de compostos como as sidnonas.¹⁰ No entanto, uma definição mais clara de mesoiônicos foi apresentada apenas em 1957.¹¹ Segundo os autores, compostos mesoiônicos seriam heterociclos de cinco ou seis membros com uma carga positiva nos átomos do anel e uma carga negativa em um grupo exocíclico e que não poderiam ser representados por uma única estrutura covalente ou polar, sendo apropriadamente descritos como um híbrido de muitas estruturas de ressonância.

Quase 20 anos depois, Ollis e Ramsden (1976)² publicaram uma compilação dos compostos mesoiônicos conhecidos até aquele momento. Anos depois, essa compilação foi expandida por Newton e Ramsden (1982).¹² Em ambos os trabalhos, os autores propuseram que o termo *mesoiônico* deveria restringir-se aos anéis de cinco membros. Além disso, eles classificaram os compostos mesoiônicos em dois grupos distintos de acordo com o número de elétrons que cada átomo contribuiria para o sistema de elétrons π . Esses grupos (A e B, ver Figura 1) possuem propriedades distintas. Enquanto os compostos do tipo A são conhecidos por sua participação em reações de cicloadição 1,3-dipolar, os do tipo B apresentam uma facilidade de abertura do anel, originando tautômeros de valência acíclicos.¹²

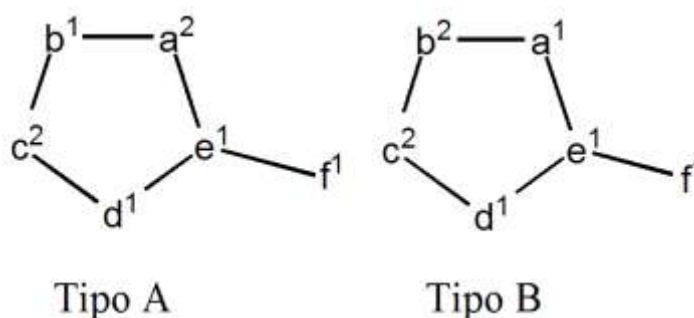


Figura 1 Estrutura-geral dos mesoiônicos tipo A e B, os números sobre os átomos representam a contribuição de cada átomo para o sistema de elétrons π

Na década de 90, uma nova definição de mesoiônicos foi proposta por Oliveira e outros (1996).¹³ Nesta, os autores afirmaram que os compostos mesoiônicos seriam betaínas

heterocíclicas de cinco membros com uma cadeia lateral cujo átomo alfa também estaria no plano de anel. Além disso, os elétrons estariam delocalizados sobre duas regiões: (i) uma que teria uma carga π negativa e associada ao HOMO e (ii) outra com uma carga π positiva e associada ao LUMO. A Figura 2 ilustra a representação desses compostos de acordo com esta definição.

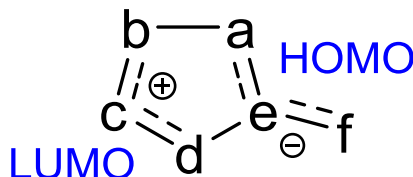


Figura 2 Estrutura geral dos mesoiônicos de acordo com Oliveira e outros (1996)¹³

Atualmente, a definição de compostos mesoiônicos apresentada pela IUPAC¹⁴ diz o seguinte:

Compostos heterocíclicos de cinco (possivelmente seis) membros nos quais tanto a carga negativa quanto a positiva está delocalizada, para os quais não é possível escrever uma estrutura totalmente covalente e que não pode ser representado satisfatoriamente por uma estrutura polar. A carga formal positiva está associada aos átomos do anel e a carga formal negativa está associado a átomos do anel ou a um nitrogênio ou a um calcogênio exocíclico. Compostos mesoiônicos são uma subclasse de betaínas.

Como se pode notar, a própria definição de mesoiônico ainda é controversa. Uma dessas controvérsias diz respeito ao tamanho do anel mesoiônico: embora existam relatos de possíveis mesoiônicos de seis membros,^{8,15} e algumas referências clássicas admitam essa possibilidade,^{11,16} muitos artigos a partir da década de 70 afirmam que o termo mesoiônico deve ser aplicado apenas para anéis de cinco membros.^{2,13,17}

Também não há unanimidade quanto à distribuição das cargas positivas e negativas nos compostos mesoiônicos: a maioria dos trabalhos afirma que a carga positiva está distribuída pelo anel mesoiônico e a negativa está localizada no grupo exocíclico (modelo I).^{2,10,11} No entanto, outros sugerem que a região negativa inclui também alguns átomos do anel e os grupamentos ligados a esses átomos (modelo II).^{13,17,18} A Figura 3 mostra as estruturas-base dos mesoiônicos de acordo com os dois modelos.

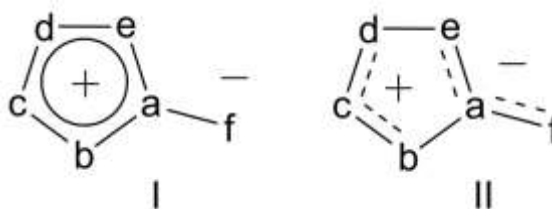


Figura 3 Estrutura-base dos mesoiônicos de acordo com os modelos I e II

Outro ponto polêmico concerne à aromaticidade dos mesoiônicos. Em vários estudos, e em algumas definições, esses compostos são descritos como tendo um sexteto de elétrons π e um caráter aromático.^{2,10,11,19} No entanto, outros trabalhos indicam que as propriedades e reatividades dessas moléculas seriam muito diferentes das dos compostos aromáticos.^{17,18}

No estudo feito por Simas, Miller e Athayde-Filho (1998),¹⁷ os autores reuniram evidências de vários estudos teóricos e experimentais que indicam a existência de uma grande separação de carga nos mesoiônicos. Essa separação de carga faria com que um mesmo composto mesoiônico, em oposição a moléculas aromáticas usuais, pudesse atuar tanto como eletrófilo como nucleófilo em diferentes reações.^{18,20} Por fim, os autores concluíram que os mesoiônicos não deveriam ser classificados como aromáticos.¹⁷

Por outro lado, através de um estudo de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Jaźwiński e Staszewska-Krajewska (2002)²¹ sugeriram que alguns compostos mesoiônicos seriam aromáticos, enquanto outros, com dois heteroátomos no anel, não seriam. Os acoplamentos $^1J_{CC}$ e índices de aromaticidade também indicariam que sistemas mesoiônicos das séries 1,3-diazólio, 1,3-oxazólio e 1,3-tiazólio seriam compostos insaturados em vez de aromáticos.

1.2 Propriedades e aplicações

Os compostos mesoiônicos apresentam uma larga gama de aplicações. São comumente usados em: síntese orgânica, química medicinal e ótica não-linear.

Vários trabalhos na literatura relatam a participação de compostos mesoiônicos em reações de cicloadição dipolar.^{5,22} Em especial, pode-se mencionar a importância dos trabalhos de Potts e colaboradores nas décadas de 60 a 80,²³⁻²⁶ que sintetizaram várias espécies inéditas de mesoiônicos.

Nos últimos anos, compostos mesoiônicos têm sido muito usados experimentalmente: (i) na síntese de heterociclos,^{4,27-29} (ii) como ligantes em complexos de metais de transição^{15,30,31} e (iii) em nanocomplexos.³²

Em química medicinal, vários trabalhos relatam a potencial aplicação dos mesoiônicos como: antimicrobianos,³³ antibacterianos,³⁴ anti-hipertensivos,^{35,36} analgésicos e anti-inflamatórios;³⁷ além de apresentarem atividade biológica contra leishmania,³⁸⁻⁴⁰ trypanosoma⁴¹ e melanoma.⁴²

Estudos sobre as propriedades óticas dos mesoiônicos, como a hiperpolarizabilidade e a capacidade de absorção de dois fótons, também são relatados na literatura.^{7,43-47} Os resultados apontam para a potencial aplicação desses compostos em dispositivos de ótica não-linear.

A natureza dirradicalar dos compostos mesoiônicos ainda é pouco estudada. Estudos mostraram um alto caráter dirradicalar em corantes das classes esquinarina e croconato, além de exibirem absorções acima de 750 nm – no infravermelho próximo (NIR).⁴⁸ No entanto, croconatos exibindo fortes grupos doadores anilina apresentaram uma redução no caráter dirradical singlete e exibiram absorções na faixa 440–480 nm. Recentemente, o caráter dirradicalar de anéis mesoiônicos das classes 1,3-oxazol-5-ona, 1,3-oxazol-5-tiona, 1,3-tiazol-5-ona e 1,3-tiazol-5-tiona foi avaliado através de diferentes abordagens e foi constatado que esses compostos não possuem um caráter dirradical pronunciado.⁴⁹

Uma investigação teórica das propriedades de compostos mesoiônicos e não-mesoiônicos contendo enxofre mostrou que algumas estruturas apresentam uma longa ligação carbono-enxofre que poderia ser facilmente quebrada, dando origem a estruturas de cadeia aberta.⁸ Além disso, os valores calculados de deslocamento químico independente do núcleo (NICS) apontaram certo grau de aromaticidade para alguns desses compostos, embora a separação de carga no anel mesoiônico estivesse de acordo com o apontado por Simas, Miller e Athayde-Filho (1998).¹⁷

Em um trabalho anterior, as estruturas eletrônicas de 54 compostos mesoiônicos das séries 1,3-diazol-4-tiona (**NNCS**), 1,3-tiazol-5-tiona (**NSS**) e 1,3-oxazol-5-ona (**NOO**) foram avaliadas através de cálculos DFT, NBO e NRT.⁹ Foi constatado que a ligação C2-X é a mais longa do anel mesoiônico e a mais suscetível a sofrer clivagem. Além disso, os anéis **NOO** demonstraram-se os menos estáveis e sofreram ruptura do anel em estruturas com o flúor como grupo retirador de elétrons. Finalmente, os resultados mostraram que os grupos substituintes poderiam afetar a estrutura eletrônica desses compostos tanto quanto à estrutura-base do anel mesoiônico.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é aprofundar a compreensão da estrutura eletrônica dos sistemas mesoiônicos 1,3-diazol-4-tiona (**NNCS**), 1,3-tiazol-5-tiona (**NSS**) e 1,3-oxazol-5-ona (**NOO**) através do uso de ferramentas de Química Quântica Topológica.

2.2 Objetivos Específicos

- i) Investigar as propriedades de ponto crítico de anel e comparar seus valores nos diferentes tipos de anéis.
- ii) Investigar as propriedades de ligação dos compostos estudados e agrupá-los de acordo com semelhanças nessas propriedades.
- iii) Investigar como se distribuem as cargas positivas e negativas nos compostos mesoiônicos usando cargas QTAIM, NBO e Geodésica.
- iv) Avaliar se as definições de mesoiônicos presentes na literatura são compatíveis com as distribuições de carga calculadas para os compostos estudados.
- v) Investigar as interações em dímeros de mesoiônicos através de cálculos QTAIM, do índice NCI e das energias livres dos complexos.

3 Teoria e Métodos

3.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Atualmente, métodos computacionais baseados na Teoria do Funcional da Densidade são amplamente usados para descrever sistemas químicos. Os métodos baseados em DFT são, em geral, muito rápidos, daí a razão de sua popularidade. Esses métodos utilizam a densidade eletrônica, que é uma função definida no espaço tridimensional e, portanto, depende de apenas 3 coordenadas espaciais.

O uso da densidade eletrônica para a descrição de sistemas químicos é justificado pelos Teoremas de Hohenberg e Kohn. O primeiro Teorema mostra que a energia do estado fundamental de determinado sistema é um funcional da densidade eletrônica. Desse modo, conhecendo-se a densidade eletrônica do estado fundamental, é possível obter a energia desse estado.

$$E_0 = E_0[\rho_0]. \quad (1)$$

O segundo Teorema de Hohenberg e Kohn garante que a densidade eletrônica do estado fundamental é aquela que fornece a menor energia possível para o sistema, e portanto, a energia do estado fundamental.

$$E_0 \leq E[\rho_{tent}]. \quad (2)$$

Desse modo, é possível buscar a melhor forma aproximada para a densidade eletrônica, procurando uma função densidade tentativa (ρ_{tent}) que minimiza a energia para determinado sistema através de um procedimento variacional.

Além dos Teoremas de Hohenberg-Kohn, os cálculos DFT fazem uso de um conjunto de funções de orbitais não interagentes para descrever a densidade eletrônica, os orbitais de Kohn-Sham. Embora muitas vezes essas funções de 1 elétron sejam semelhantes aos orbitais canônicos; seus autovalores, em geral, não correspondem aos mesmos níveis de energia. A única conexão que os orbitais de Kohn-Sham necessariamente possuem com a função de onda eletrônica real é que ambos fornecem a mesma densidade de carga.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\phi_i^{KS}|^2, \quad (3)$$

onde ϕ_i^{KS} são os orbitais de Kohn-Sham.

Os orbitais de Kohn-Sham e suas respectivas energias são obtidas através da resolução das seguintes equações de autovalores:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \phi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{KS}(\vec{r}), \quad (4)$$

onde:

- $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ corresponde à energia cinética do elétron i ;
- $V(\vec{r})$ é o potencial de atração entre o elétron i e os núcleos do sistemas;
- $V_H(\vec{r})$ é o potencial de repulsão (de Hartree) entre o elétron i e a densidade eletrônica total do sistema;
- $V_{XC}(\vec{r})$ é o potencial de troca e correlação;
- ε_i é a energia do orbital $\phi_i^{KS}(\vec{r})$.

É importante ressaltar que o potencial de Hartree, $V_H(\vec{r})$, inclui uma contribuição coulômbica de repulsão entre o elétron e ele mesmo. Essa contribuição é irreal e não tem um significado físico. A correção para ela é um dos efeitos contabilizados pelo potencial de troca e correlação.

O termo $V_{XC}(\vec{r})$ não possui uma forma exata conhecida e é usualmente separado em duas parcelas: (i) uma de troca, $V_X(\vec{r})$, relacionada com a repulsão dos elétrons de mesmo spin, em razão da antissimetria e do Princípio de Pauli; e (ii) outra de correlação, $V_C(\vec{r})$, relacionada com a repulsão dos elétrons em virtude das interações coulômbicas.

$$V_{XC}(\vec{r}) = V_X(\vec{r}) + V_C(\vec{r}), \quad (5)$$

Os métodos DFT diferenciam-se, principalmente, pela forma aproximada de seus funcionais de troca e correlação.

3.1.1 Aproximações LDA, GGA e meta-GGA

Desde a publicação dos Teoremas de Hohenberg-Kohn até a atualidade, diferentes tipos de aproximação foram propostos para os funcionais de troca e correlação. Uma das primeiras foi a Aproximação da Densidade Local (LDA, do inglês *Local Density Approximation*), na qual se considera que, em pequenas regiões do espaço, a carga está distribuída como em um gás homogêneo de elétrons (também conhecido como *jelium*) com a mesma densidade eletrônica.

$$V_{XC} = V_{XC}^{jelium}[\rho(\vec{r})]. \quad (6)$$

Essa aproximação é particularmente eficiente em sistemas onde a densidade de carga varia lentamente ao longo do espaço e fornece energias razoáveis para a física de estado sólido.⁵⁰ No entanto, parte da eficiência da aproximação LDA está no cancelamento de erros: a aproximação subestima a energia de correlação, mas superestima a energia de troca. Além disso, mesmo com a inclusão do spin (ou "densidades de spin"), originando a aproximação

LSDA (*Local Spin Density Approximation*), o uso de uma densidade local não fornece resultados com exatidão suficiente para a discussão quantitativa de ligações químicas.

Uma forma de melhorar os resultados dos métodos LDA ou LSDA é levar em conta não apenas a densidade eletrônica, mas também o seu gradiente. Os métodos GGA (*Generalized Gradient Approximation*) incluem na sua formulação o gradiente da densidade.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3r f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})), \quad (7)$$

Os diferentes funcionais que fazem uso da aproximação GGA diferenciam-se pela forma da função $f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$ na equação (7). Em geral, os funcionais são construídos ajustando parâmetros empíricos para um conjunto de moléculas selecionadas.

Outra forma de melhorar o funcional de troca e correlação é incluir uma dependência explícita não apenas da densidade e de seu gradiente, mas também da densidade de energia cinética de Kohn-Sham, $(\tau(\vec{r}))$. Os métodos que incluem uma dependência com essa propriedade são chamados de meta-GGA.

$$\tau(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i |\nabla\phi_i^{KS}(\vec{r})|^2. \quad (8)$$

Em geral, os funcionais meta-GGA fornecem resultados tão bons ou melhores que os funcionais GGA e novos métodos usando essa aproximação são publicados a cada ano.

3.1.2 Funcionais Híbridos

Além da possibilidade de combinar diferentes funcionais de troca e correlação, uma abordagem consiste na inclusão de uma fração de troca Hartree-Fock (HF). Esses funcionais são chamados de híbridos e possuem a seguinte forma geral:

$$E_{XC} = \alpha E_X^{HF} + (1 - \alpha) E_{XC}^{DFT}. \quad (9)$$

O termo α na equação anterior é a fração de troca Hartree-Fock. Em geral, na construção dos funcionais híbridos é necessário o ajuste de parâmetros tanto nos funcionais de troca e correlação da parcela DFT quanto na fração de troca HF.

Um dos funcionais híbridos mais utilizados nos últimos anos é o B3LYP,⁵¹ o qual inclui contribuições de troca HF, LSDA e do funcional B88,⁵² além de uma combinação dos funcionais de correlação VWN⁵³ e LYP.^{54,55}

$$E_{XC}^{B3LYP} = 0,08E_X^{LSDA} + 0,20E_X^{HF} + 0,72E_X^{B88} + 0,19E_C^{VWN} + 0,81E_C^{LYP}. \quad (10)$$

Nota-se que o funcional B3LYP possui 20% de troca HF. Outros funcionais híbridos apresentam diferentes valores, de acordo com o conjunto de moléculas para os quais foram

parametrizados. Dependendo do sistema, uma maior ou menor troca HF pode melhorar sua descrição.

Apesar de amplamente utilizado, o funcional B3LYP fornece resultados ruins para energias de ativação, interações não covalentes e metais de transição.⁵⁶ Felizmente, existem vários funcionais mais eficientes para tratar esses casos. Os funcionais de Minnesota,⁵⁷⁻⁶¹ por exemplo, apresentam-se como melhores alternativas ao popular B3LYP para a maioria dos sistemas. Dentre esses, destaca-se a série M06.⁵⁶

A série M06 é constituída pelos funcionais M06,⁶² M06-2X,⁶² M06-L⁶³ e M06-HF.⁶⁴ Esses funcionais diferem entre si pela parcela de troca Hartree-Fock e por usarem uma aproximação local (M06-L) ou global (os demais). Além disso, cada um deles foi parametrizado de modo a fornecer boas descrições para propriedades e sistemas específicos, como mostra a Tabela 1. A equação geral dos funcionais dessa série é:

$$E_{XC} = \frac{X}{100} E_X^{HF} + \left(1 - \frac{X}{100}\right) E_X^{DFT} + E_C^{DFT}. \quad (11)$$

O termo X na equação (11) é a porcentagem de troca HF. O termo de troca DFT (E_X^{DFT}) inclui contribuições da aproximação LSDA e do funcional PBE,⁶⁵ enquanto o funcional de correlação (E_C^{DFT}) é baseado nos funcionais M05⁶⁶ e VSXC.⁶⁷

Tabela 1 Funcionais da série M06, suas porcentagens de troca HF e características.

Funcional	% de troca HF, X	Características
M06-L	0	Rápido, bom para metais de transição, inorgânica e organometálicos
M06	27	Versátil, bom para termoquímica e interações não covalentes de elementos representativos, termoquímica de metais de transição e organometálicos
M06-2X	54	Melhor performance da série para termoquímica, cinética e interações não covalentes de elementos representativos
M06-HF	100	Recomendado em sistemas onde a troca HF é essencial para sua descrição

3.2 Teoria Quântica dos Átomos em Moléculas (QTAIM)

A Teoria de Bader dos Átomos em Moléculas (QTAIM) fornece o arcabouço teórico não apenas para definir um átomo em uma molécula, mas para determinar propriedades atômicas em um ambiente molecular. De acordo com Bader, os átomos são objetos no espaço real cujas propriedades dependem da sua distribuição de carga eletrônica.⁶⁸ Desse modo, se dois átomos possuírem a mesma distribuição de carga terão, também, as mesmas propriedades, e quanto maiores as mudanças na distribuição de carga mais significativas serão as alterações nas propriedades atômicas..

Como objetos do espaço real, é desejável que os átomos (e as moléculas) sejam descritos por uma função definida no espaço tridimensional. A Teoria de Bader atende a essa necessidade utilizando a densidade eletrônica como uma fonte para (re)formular conceitos químicos, os quais muitas vezes não são diretamente resgatados ou entendidos através da função de onda ou de soluções da equação de Schrödinger. Desse modo, a Teoria dos Átomos em Moléculas fornece uma ponte entre a Química e a Mecânica Quântica.

3.2.1 Análise topológica da densidade eletrônica

A topologia da densidade eletrônica é uma poderosa ferramenta para analisar aspectos fundamentais de sistemas químicos, tais como: átomos, ligações e delocalização eletrônica.

O gradiente de ρ naturalmente separa a molécula em regiões distintas, os átomos. Esses "caminhos gradientes" não se cruzam, começam em um ponto (ou no infinito) e terminam em outro. Os pontos no espaço onde o gradiente se anula são os pontos críticos da densidade eletrônica. Os atratores nucleares são um dos principais pontos críticos da densidade eletrônica – são máximos locais de ρ e estão associados aos núcleos atômicos. O conjunto formado por todos os caminhos gradientes que terminam em um dado atrator nuclear constituem a "bacia atômica" desse atrator.

A fronteira entre as bacias atômicas é formada por um conjunto de caminhos gradientes que se originam no infinito e terminam em um ponto crítico entre os dois átomos. Essa região de fronteira recebe o nome de "superfície interatômica" (IAS, do inglês *Interatomic Surface*) e é uma superfície de fluxo zero do gradiente, obedecendo a relação:

$$\vec{n} \cdot \vec{\nabla}\rho(r) = 0, \quad (12)$$

onde:

- $\vec{\nabla}\rho(r)$ é o gradiente da densidade eletrônica no ponto r

- $\vec{n}$ é o um vetor unitário normal à IAS no ponto r

A Figura 4 ilustra um exemplo de bacia atômica e de superfície interatômica na molécula de propanona. Percebe-se em (a) que há um conjunto de caminhos gradientes que terminam no atrator nuclear do átomo de oxigênio, enquanto em (b) as linhas gradientes formam a IAS entre os átomos de carbono C1 e C7.

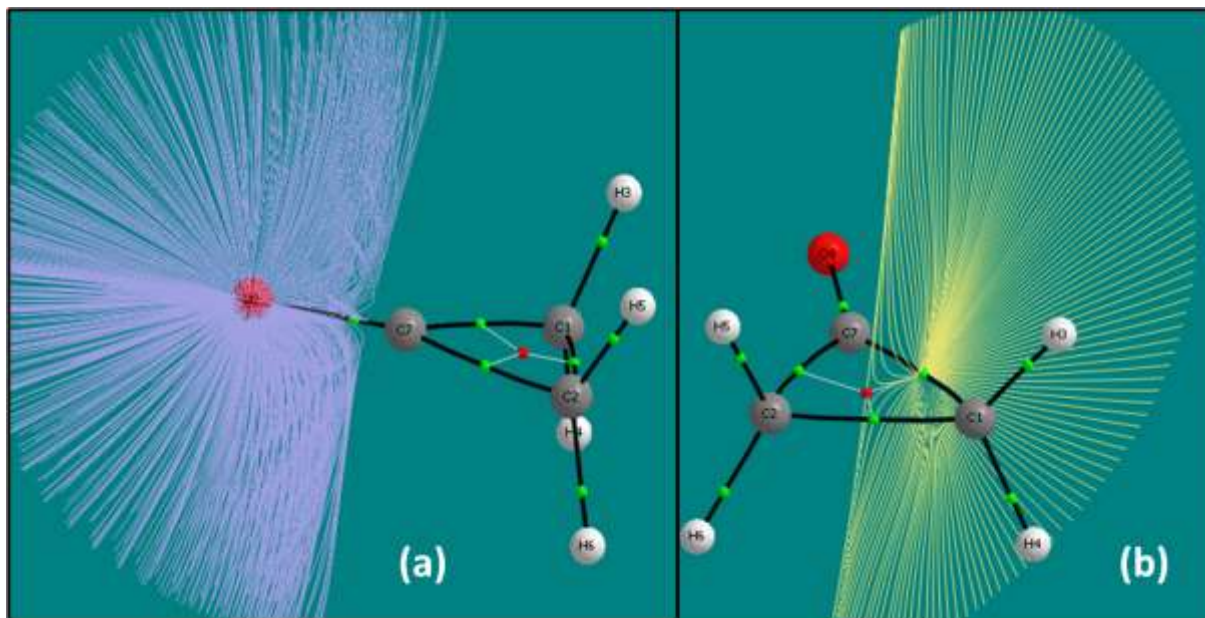


Figura 4 (a) Bacia atômica do átomo de oxigênio e (b) superfície interatômica entre dois átomos de carbono na molécula de propanona

Uma interação entre dois átomos pode ser caracterizada por uma curva que liga dois atratores nucleares vizinhos. Essa curva é um caminho gradiente com densidade eletrônica máxima em relação aos caminhos gradientes vizinhos e recebe o nome de linha interatômica. Em uma geometria de mínimo de energia, a linha interatômica é chamada de "caminho de ligação" (BP, do inglês *Bond Path*) e determina que há uma ligação entre os dois átomos envolvidos. O conjunto de todos os caminhos de ligação forma o gráfico molecular de uma dada estrutura. Nesse sentido, a teoria QTAIM permite ilustrar com clareza a estrutura molecular de forma semelhante às estruturas de Lewis, mas rigorosamente fundamentada na mecânica quântica.

O ponto onde um caminho de ligação e uma superfície interatômica se interceptam é chamado de ponto crítico de ligação (BCP). Ele é um ponto de sela: é um mínimo da densidade eletrônica na direção paralela ao caminho de ligação, mas um máximo nas direções paralelas à superfície interatômica. As propriedades do BCP são usualmente utilizadas para caracterizar a ligação entre os átomos envolvidos.

Na Figura 4, os caminhos de ligação são representados por linhas pretas, enquanto os BCPs por pontos verdes.

Os pontos críticos da densidade eletrônica podem ser classificados em diferentes tipos, de acordo com os autovalores da matriz Hessiana (λ_1 , λ_2 e λ_3) no respectivo ponto. Em estruturas topologicamente estáveis, tem-se três autovalores não nulos e os pontos críticos podem ser classificados como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 Classificação dos pontos críticos da densidade eletrônica

Ponto crítico	λ_1	λ_2	λ_3	Assinatura	Tipo
Atrator nuclear (NA)	-	-	-	-3	Máximo
Ponto crítico de ligação (BCP)	-	-	+	-1	Sela
Ponto crítico de anel (RCP)	-	+	+	+1	Sela
Ponto crítico de jaula (CCP)	+	+	+	+3	Mínimo

A quantidade de pontos críticos de cada tipo em uma molécula se relaciona pela regra de Poincaré-Hopf:

$$n(NA) - n(BCP) + n(RCP) - n(CCP) = 1, \quad (13)$$

onde:

- $n(NA)$ é o número atratores nucleares;
- $n(BCP)$ é o número de pontos críticos de ligação
- $n(RCP)$ é o número de pontos críticos de anel
- $n(CCP)$ é o número de pontos críticos de jaula.

Um átomo isolado, por exemplo, apresenta apenas 1 atrator nuclear, enquanto em uma molécula diatômica possui 2 atratores nucleares e 1 ponto crítico de ligação. Sistemas mais complexos, como o cubano da Figura 5, também apresentam pontos críticos de anel e de jaula.

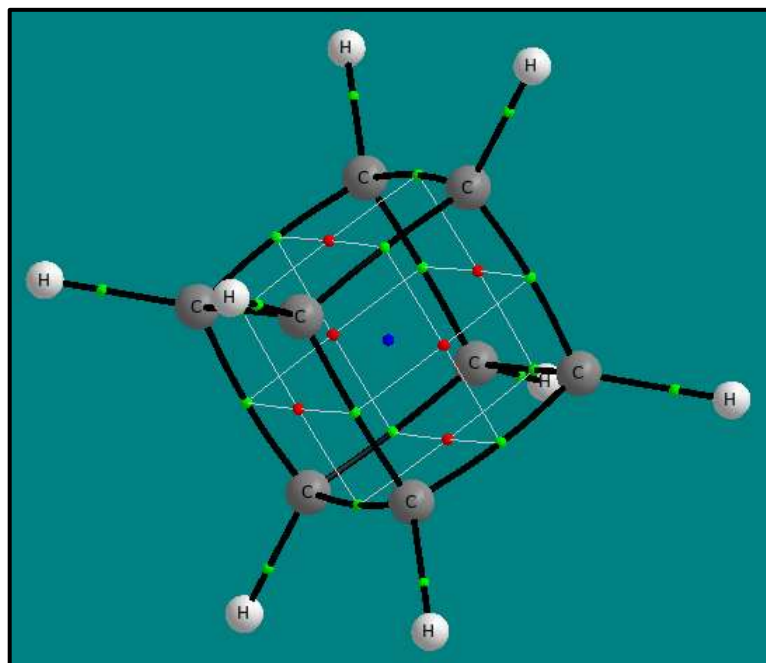


Figura 5 Representação da molécula do cubano, incluindo os pontos críticos de anel (em vermelho) e um ponto crítico de jaula (em azul).

3.2.2 Caracterização de ligações químicas

Conforme mencionado anteriormente, propriedades avaliadas no BCP podem ser usadas para caracterizar interações entre os átomos. Por exemplo, um alto valor de ρ_{BCP} é encontrado em interações onde há uma alta concentração de carga no eixo internuclear, caracterizadas pelo compartilhamento de elétrons, como em ligações covalentes. Já em interações em que não há um apreciável compartilhamento de elétrons, como ligações iônicas, ρ_{BCP} tende a ser menor. Naturalmente, o número de elétrons compartilhados em uma ligação química também influencia a densidade eletrônica no BCP. Em ligações simples usuais, ρ_{BCP} é menor do que em ligações duplas, que é menor que em ligações triplas.

Outra propriedade útil na caracterização de ligações químicas utilizando QTAIM é a elipticidade (ε). Essa grandeza mede a distribuição da densidade eletrônica no plano tangente à IAS no BCP. Ela é definida pela expressão:

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1. \quad (14)$$

Como apresentado na Tabela 2, λ_1 e λ_2 são os autovalores negativos da matriz Hessiana no ponto crítico de ligação. Além disso, $\lambda_1 \leq \lambda_2$, de forma que a elipticidade é sempre maior ou igual a zero.

Quando $\lambda_1 \cong \lambda_2$, a densidade eletrônica não tem uma direção preferencial no plano perpendicular ao caminho de ligação. Isto ocorre tipicamente em interações onde há uma distribuição cilíndrica da densidade eletrônica em torno do eixo de ligação, como em ligações simples e triplas ideais. Já em ligações duplas, a densidade eletrônica tende a espalhar-se mais em um dos eixos perpendiculares ao caminho de ligação, ocasionando um aumento na elipticidade.

Altos valores de elipticidade também podem ser encontrados em algumas ligações estruturalmente instáveis, distorcidas (como em anéis com alta tensão) e outras interações.

Outra propriedade comumente utilizada para classificar uma interação é o laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2 \rho_{BCP}$). O laplaciano da densidade eletrônica se relaciona com as densidades de energia cinética e potencial através da forma local do Teorema Virial:

$$2G(r) + V(r) = \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(r), \quad (15)$$

onde:

- $G(r)$ é a densidade de energia cinética no ponto r ;
- $V(r)$ é a densidade de energia potencial no ponto r .

Além disso, em cada ponto do espaço, o laplaciano também é igual à soma dos autovalores da matriz Hessiana nesse ponto:

$$\nabla^2 \rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3. \quad (16)$$

Em regiões onde $\nabla^2 \rho < 0$, a densidade eletrônica está localmente concentrada e a energia potencial está "em excesso" (diz-se que são "regiões básicas"). Já em regiões onde $\nabla^2 \rho > 0$, a densidade eletrônica está localmente esgotada e a energia cinética está "em excesso" (diz-se que são regiões ácidas).

No ponto crítico de ligação, se $\nabla^2 \rho < 0$, a ligação é definida como "interação compartilhada". Neste caso, a densidade eletrônica concentra-se na região internuclear, ou seja, λ_1 e λ_2 "dominam" em relação a λ_3 (que é positivo, conforme visto na Tabela 2). Esse tipo de interação é dominado pela queda da energia potencial associada com a formação do BCP. Ligações covalentes, polares e dativas são exemplos usuais desse tipo de interação.

Por outro lado, se $\nabla^2 \rho > 0$ no ponto crítico de ligação, a ligação é definida como "interação de camada fechada". Nesse caso, λ_3 "domina" em relação a λ_1 e λ_2 e a densidade eletrônica fica mais próxima dos núcleos, afastando-se da superfície interatômica. Essa interação possui uma contribuição local maior da energia cinética do que da energia potencial. Se for um estado ligado, será a carga (concentrada em cada bacia atômica) que manterá os

átomos ligados. Ligações iônicas, de hidrogênio e interações de van der Waals são exemplos desse tipo de interação.

A Tabela 3 mostra os valores da densidade eletrônica, do seu laplaciano e da elipticidade nos pontos críticos de ligação em algumas moléculas orgânicas conhecidas. As estruturas foram otimizadas a geometrias de mínimo através de cálculos DFT usando o funcional M06-2X e os conjuntos de funções de base cc-pVTZ.

Tabela 3 Propriedades de BCP de algumas moléculas orgânicas

<i>Molécula</i>	<i>Ligação</i>	ρ_{BCP}	$\nabla^2 \rho_{BCP}$	ϵ_{BCP}
Etano	C-C	0,243	-0,596	0,000
Eteno	C-C	0,362	-1,312	0,299
Etino ¹	C-C	0,389	-0,971	0,000
Ciclopropano	C-C	0,242	-0,476	0,556
Benzeno	C-C	0,322	-1,064	0,167
Etanol	C-C	0,257	-0,679	0,033
	C-O	0,257	-0,467	0,023
Etilamina	C-C	0,248	-0,621	0,028
	C-N	0,264	-0,689	0,019
Etanotiol	C-C	0,248	-0,620	0,009
	C-S	0,176	-0,246	0,070
Etanal	C-C	0,265	-0,725	0,047
	C-O	0,421	+0,054	0,081
Etanotial	C-C	0,265	-0,727	0,047
	C-S	0,245	-0,054	0,113

Alguns estudos apontam que há uma relação entre ρ_{BCP} e ordem de ligação.^{69–71} Percebe-se pela Tabela 3 o aumento gradual de ρ_{BCP} da ligação carbono-carbono de etano (0,243) a etino (0,389), já o benzeno apresentou um valor intermediário (0,322) entre a densidade do eteno e do etano, compatível com o conhecido caráter mesomérico do composto. As demais ligações carbono-carbono apresentaram ρ_{BCP} entre 0,240 e 0,260 – bem próximos ao da ligação simples do etano.

¹ As propriedades de BCP apresentadas para o etino foram calculadas usando o conjunto de funções de base cc-pVDZ, pois ao usar o conjunto cc-pVTZ um atrator não-nuclear é detectado, prejudicando a análise de BCP do etino a nesse nível. Esse é um problema conhecido da literatura para essa molécula.^{123–126}

As elipticidades das ligações carbono-carbono no etano e no etino (0,000) estão de acordo com o esperado para esses compostos, devido à distribuição cilíndrica da densidade eletrônica no eixo internuclear. Enquanto isso, no eteno tem-se um valor bem superior (0,299), devido à diferença entre λ_1 e λ_2 e ao espalhamento da densidade eletrônica em uma direção perpendicular ao caminho de ligação. O benzeno, mais uma vez, apresenta um valor intermediário de elipticidade em razão do caráter π da ligação carbono-carbono.

As demais ligações simples C–C ou C–X (com X= O, N ou S) apresentam elipticidade bem próximas de zero. Esses pequenos desvios são esperados já que as ligações envolvem átomos não-equivalentes. Já o ciclopropano, apesar de possuir ligações simples, apresenta uma elipticidade bastante alta (0,556), devido às ligações torcidas em "forma de banana", cuja distribuição eletrônica desvia bastante da forma cilíndrica de ligações simples usuais – resultado da alta tensão do anel.

Um comportamento curioso acontece com as ligações formalmente duplas C–O e C–S no etanal e etanotial. Embora apresentem elipticidade superior às ligações simples usuais, o valor nessas duas moléculas é mais próximo da ligação carbono-carbono do etano do que da do eteno. Essa tendência foi observada por Silva Lopez e Lera (2011),⁷² que relataram baixos valores de elipticidade em ligações envolvendo heteroátomos onde há grande transferência de carga. Os autores acrescentaram que, nesses casos, ε_{BCP} não é um indicador adequado do caráter π da ligação.

Apesar de $\nabla^2\rho_{BCP} < 0$ em quase todas as ligações da Tabela 3, indicando que se tratam de interações com compartilhamento de carga, essa propriedade não varia de forma regular com a ordem de ligação, o que limita o seu uso na análise do caráter π de uma ligação. Apesar disso, o laplaciano é uma ferramenta bastante útil para analisar a natureza de uma ligação química.

No etanal e etanotial, por exemplo, as ligações C–O e C–S possuem laplacianos muito próximos de zero, resultado da transferência de carga que acontece do carbono para o heteroátomo envolvido. Essas ligações, portanto, apresentam um caráter intermediário entre "interação compartilhada" e "interação de camada fechada". Vale lembrar que ligações "puramente" covalentes ou iônicas são casos extremos e que a maior parte das ligações possui um caráter intermediário. Ainda assim, é possível fazer uma comparação entre o caráter iônico ou covalente de duas ligações. Nesse caso, percebe-se que a transferência de carga é mais acentuada no etanal, o que é condizente com a maior diferença de eletronegatividade envolvida entre os átomos de carbono e oxigênio.

Além do laplaciano da densidade eletrônica, outros dois índices relacionados são comumente utilizados para classificar uma interação como "compartilhada" ou de "camada fechada".

Um desses índices é a razão $\frac{|\lambda_1|}{\lambda_3}$ calculada no BCP. Quando $\frac{|\lambda_1|}{\lambda_3} > 1$ a densidade eletrônica está mais concentrada nas vizinhanças da superfície interatômica, o que ocorre tipicamente em interações compartilhadas. Quando $\frac{|\lambda_1|}{\lambda_3} < 1$ a densidade eletrônica está mais voltada para os núcleos dos átomos, afastando-se da superfície interatômica, comportamento característico de interações de camada fechada.⁶⁸

Um outro índice mede a contribuição relativa da densidade de energia potencial em relação à densidade de energia cinética no ponto crítico de ligação e é definido pela razão $\frac{|V_{BCP}|}{G_{BCP}}$. Conforme visto anteriormente, em "interações compartilhadas" a energia potencial (V_{BCP}) predomina em relação à energia cinética (G_{BCP}), enquanto nas "interações de camada fechada" ocorre o inverso. Em relação a esse índice, costuma-se classificar as ligações em três grupos:

- $\frac{|V_{BCP}|}{G_{BCP}} > 2 \Rightarrow$ interações compartilhadas,
- $1 < \frac{|V_{BCP}|}{G_{BCP}} < 2 \Rightarrow$ interações intermediárias,
- $\frac{|V_{BCP}|}{G_{BCP}} < 1 \Rightarrow$ interações de camada fechada.

Em alguns estudos, as propriedades eletrônicas nos pontos críticos de anel (RCP) são calculadas com o objetivo de caracterizar estruturas cíclicas, de modo análogo às propriedades de BCP com as ligações químicas. Densidade eletrônica, Laplaciano, autovalores da matriz Hessiana e densidades de energia cinética e potencial são apenas algumas das propriedades investigadas.⁷³⁻⁷⁵

3.2.3 Índices de localização e delocalização eletrônica

O termo "ordem de ligação" é muitas vezes utilizado para referir-se ao número de pares de elétrons compartilhados entre átomos ligados. QTAIM "conta" o número de pares de elétrons compartilhados entre dois átomos através de uma integral definida nas bacias de cada um dos dois átomos envolvidos.

A magnitude da troca de elétrons da bacia do átomo A com os elétrons da bacia do átomo B é chamada de índice de delocalização entre A e B, $\delta(A,B)$. Para sistemas de camada fechada, pode ser calculado utilizando as seguintes equações:⁷⁶

$$\delta(A, B) = 2|F^\alpha(A, B)| + 2|F^\beta(A, B)| \quad (17)$$

$$F^\gamma(A, B) = - \sum_i \sum_j S_{ij}(A) S_{ji}(B) \quad (18)$$

onde:

- $F^\gamma(A, B)$ é a contribuição dos elétrons γ (α ou β) para a correlação de Fermi total
- S é a integral de superposição (*overlap*) entre os orbitais i e j definida na bacia correspondente (A ou B).

O índice de delocalização pode ser calculado entre qualquer par de átomos, estando ligados ou não. Quando calculado entre átomos ligados cujos pares de elétrons são igualmente compartilhados (sem transferência de carga apreciável), o índice fornece uma medida da ordem de ligação.

Se a integração dupla da correlação de Fermi for realizada sobre uma única bacia atômica (A), ela fornece a correlação de Fermi total para os elétrons da respectiva bacia, $F^\gamma(A, A)$. O valor limite é $-N^\gamma(A)$, o negativo da população de spin γ do átomo A; quando $F^\gamma(A, A) = -N^\gamma(A)$, o número de elétrons γ em A estão totalmente localizados neste átomo. Nessa situação extrema, não há troca dos elétrons de A com elétrons fora de A. Desse modo, o índice de localização é definido como:

$$\lambda(A) = |F^\alpha(A, A)| + |F^\beta(A, A)| \quad (19)$$

É importante ressaltar que uma localização total nunca é atingida, um valor próximo ao limite ($> 95\%$) sendo alcançado apenas em casos claramente iônicos. Mas, de modo geral, $F^\gamma(A, A) < N^\gamma(A)$, indicando que sempre há troca entre os elétrons em A e os de fora.

Vale a pena salientar que a população eletrônica de um átomo A e os índices de localização e delocalização associados a sua bacia atômica estão relacionados pela equação:

$$N(A) = \lambda(A) + \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} \delta(A, B) \quad (20)$$

Apesar desses índices terem sido inicialmente definidos para uma função de onda Hartree-Fock,⁷⁷ eles também podem ser calculados a partir de métodos correlacionados.^{78,79} Nesses casos, a delocalização eletrônica ainda é descrita em termos da troca de elétrons entre

orbitais moleculares, mas utilizando uma função de onda que contabiliza também a correlação de Coulomb.

A Figura 6 mostra um esquema geral de como esses índices podem ser calculados dependendo da metodologia de cálculo utilizada:⁷⁹

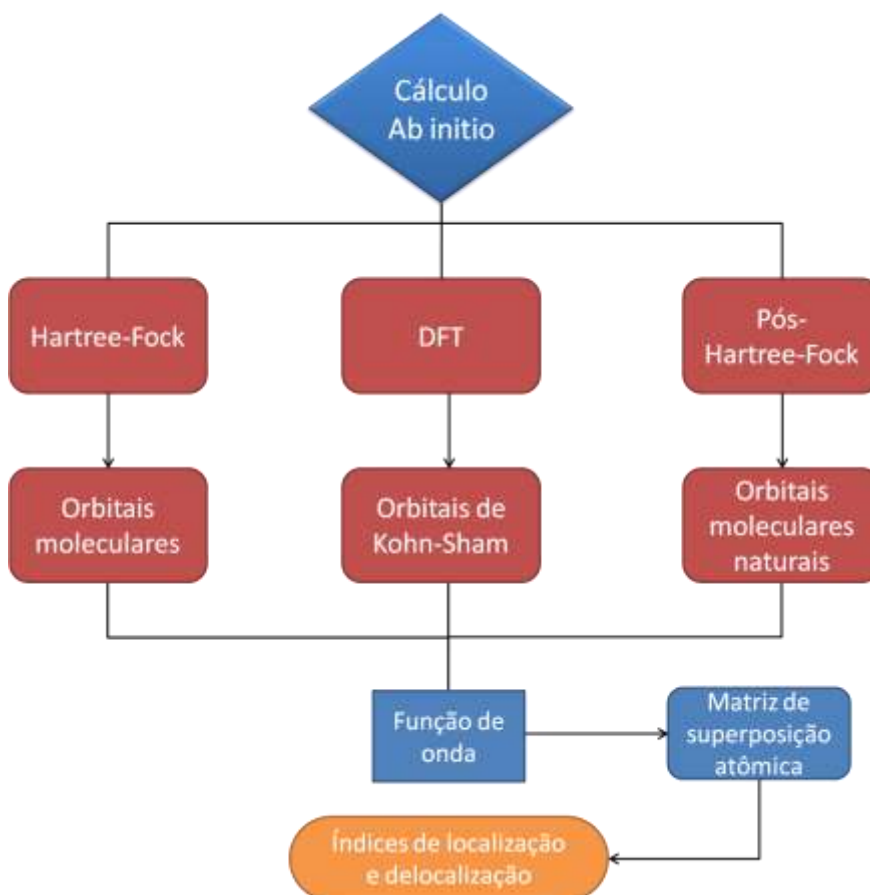


Figura 6 Esquema-geral para o cálculo dos índices de localização e delocalização

3.3 Função de Localização Eletrônica (ELF)

É inegável o sucesso da Mecânica Quântica como teoria capaz de explicar e prever fenômenos químicos. Apesar disso, existem conceitos importantes em Química que não são diretamente obtidos pela resolução da equação de Schrödinger. Um desses conceitos é o de localização eletrônica.

Boa parte da intuição química é sustentada sobre a ideia de elétrons (ou pares de elétrons) localizados, tais como camadas eletrônicas (de caroço e valência), pares isolados e elétrons de ligação. Houve várias tentativas de criar uma função matemática capaz de resgatar o conceito de localização eletrônica apoiando-se no formalismo da Mecânica Quântica. Um notável avanço nesse sentido foi obtido através da Função de Localização Eletrônica (ELF).⁸⁰

Baseando-se na ideia de que a localização eletrônica está fundamentalmente relacionada com a probabilidade de pares de spins paralelos e a função buraco de Fermi,⁸¹ Becke e Edgecombe (1990)⁸⁰ propuseram a seguinte função:

$$ELF = \left\{ 1 + \left[\frac{D_{\sigma}(r)}{D_{\sigma}^0(\rho(r))} \right]^2 \right\}^{-1}, \quad (21)$$

onde:

- $D_{\sigma}(r)$ é a curvatura da densidade de par eletrônico para elétrons de mesmo spin;
- $\rho(r)$ é a densidade eletrônica em r ;
- $D_{\sigma}^0(\rho(r))$ é a curvatura da densidade de par eletrônico para um gás de elétrons homogêneo com densidade $\rho(r)$.

A função ELF é definida no seguinte intervalo:

$$0 \leq ELF \leq 1, \quad (22)$$

de tal forma que:

- $ELF=1$ corresponde a um elétron ou par de elétrons perfeitamente localizados
- $ELF=0,5$ corresponde à probabilidade de par igual a um gás de elétrons uniforme.

Pode-se interpretar a função ELF como uma medida da probabilidade de encontrar um elétron nas vizinhanças de outro elétron com o mesmo spin. Consequentemente, ela está diretamente relacionada com a repulsão de Pauli.

A função ELF é capaz de recuperar a estrutura de camadas eletrônicas de átomos de forma mais eficaz do que a função de distribuição radial e outros métodos apresentados

anteriormente.⁸² Os máximos de ELF correspondem às regiões das camadas (K, L, M, ...), enquanto os mínimos estão relacionados com as regiões entre as camadas.

Uma definição equivalente de ELF, mas com uma diferente interpretação física, foi proposta por Savin e outros (1992):⁸³

$$ELF = \left\{ 1 + \left[\frac{t_P(r)}{t_{P,h}(\rho(r))} \right]^2 \right\}^{-1}, \quad (23)$$

onde:

- $t_P(r)$ é o excesso da densidade de energia cinética local devido ao princípio da exclusão de Pauli;
- $t_{P,h}(\rho(r))$ é o valor de $t_P(r)$ para um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(r)$.

3.3.1 Análise topológica de ELF

De forma semelhante à QTAIM com a densidade eletrônica, a topologia de ELF revela informações úteis para a análise de ligações químicas. Utilizando campos vetoriais gradientes, é possível identificar trajetórias que se originam em pontos denominados "limites α " e terminam nos "limites ω ". Os limites ω constituem o conjunto de atratores do sistema dinâmico. A coleção de pontos para os quais o caminho gradiente leva a certo atrator é chamado de "bacia" desse atrator.⁸⁴

Um domínio de localização f é um conjunto de pontos para os quais $ELF \geq f$. Um domínio de localização f possui pelo menos um atrator. Se um domínio delimita mais de um atrator é chamado de redutível, enquanto um domínio irreduzível contém apenas um atrator.^{84,85}

Ao variar o valor de f os domínios de localização sofrem deformações. Se o domínio for irreduzível, essas deformações não alteram seu tipo, mas em domínios redutíveis podem ocorrer bifurcações em valores críticos de f . Bifurcação é o nome dado à separação de um domínio redutível em domínios menores contendo menos atratores.⁸⁴ Os pontos no espaço onde ocorrem as bifurcações são chamados de "pontos de virada" e são pontos de mínimo ou de sela da função de localização eletrônica.⁸⁵

O arranjo espacial dos domínios de localização irreduzíveis é o pilar da classificação das ligações químicas por meio da ELF. Do ponto de vista químico, há três tipos de atratores:

de caroço, ligante (localizado entre dois atratores de caroço de átomos diferentes) e não-ligante.

Na Figura 7 pode-se acompanhar a evolução dos domínios de localização em função de f para a molécula de água. Para valores pequenos de f , tem-se um domínio que engloba todos os atratores da molécula. Quando $f = 0,85$ percebe-se a separação das bacias não-ligantes do oxigênio $V(O)$ das bacias ligantes $V(O,H)$. Já em $f = 0,90$ não há uma diferença significativa nos domínios de localização presentes, apenas uma redução em seus volumes. Finalmente, em $f = 0,95$ ocorre a separação entre as duas bacias $V(O)$.

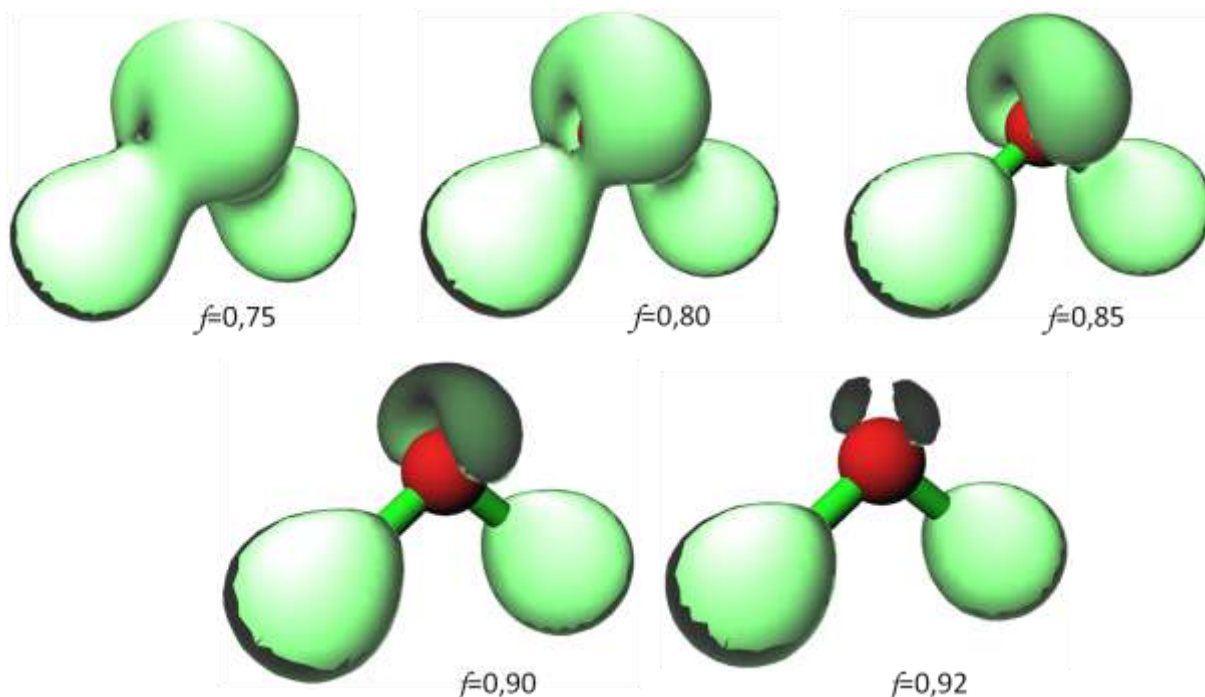


Figura 7 Domínios de localização f para a molécula de água

A análise topológica de ELF divide as interações entre os átomos em dois grupos:

- 1) Interação com compartilhamento de elétrons: nas quais há sempre um atrator ligante entre os atratores de caroço dos dois átomos envolvidos (exceto para o hidrogênio, que não possui atrator de caroço); inclui ligação covalente, dativa e metálica.
- 2) Interação de camada fechada (ou interação sem compartilhamento de elétrons): não apresenta atrator ligante; inclui ligação iônica, de hidrogênio, eletrostática e de van der Waals.

As bacias de ELF costumam ser classificadas em:^{85,86}

1. Bacias de caroço: estão associadas aos átomos e englobam o núcleo atômico;
2. Bacias de valência: estão conectadas a pelo menos uma bacia de caroço;

- (a) Bacia monossináptica: representa um par de elétrons isolados e está conectada a apenas uma bacia de caroço;
- (b) Bacia dissinápica: está conectada a duas bacias de caroço e está presente nas ligações covalentes usuais;
- (c) Bacias trissinápticas ou de ordem superior: estão conectadas a mais de duas bacias de caroço e estão presentes em ligações multicêntricas.

A integração da densidade eletrônica na região definida por uma bacia fornece a população eletrônica da respectiva bacia, Ω_{ELF} . Kohout, Savin e Preuss (1991)⁸² mostraram que a função ELF explica bem a estrutura atômica de camadas do Li ao Sr, além de fornecer um número de elétrons para cada camada bem próximo ao da tabela periódica. O mesmo método pode ser usado para estudar a ligação química em termos das populações eletrônicas das bacias de valência,⁸⁵ conforme exemplificado na Tabela 4.

Tabela 4 População de bacias de valência de algumas moléculas orgânicas, adaptado de Savin e outros (2005)⁸⁵

Composto	$V(C,X)^a$	$V(C,H)^a$	$V(X,H)^a$	$V(X)^b$
C ₂ H ₆	1,81	2,00	-	-
C ₂ H ₄	1,69(2) ^c	2,11	-	-
C ₂ H ₂	5,14(t) ^d	2,32	-	-
C ₃ H ₄	1,85(2) ^c	2,08	-	-
C ₆ H ₆	2,76	2,15	-	-
CH ₃ NH ₂	1,62	2,02	1,96	2,17
CH ₂ NH	1,47(2) ^c	2,13	1,95	2,64
HCN	4,30(t) ^d	2,29	-	3,22
CH ₃ OH	1,24	2,04	1,70	2,36(2) ^c
CH ₂ O	2,42	2,14	-	2,54(2) ^c

^a $V(C,X)$, $V(C,H)$ e $V(X,H)$ são bacias dissinápicas associadas às ligações C–X, C–H e X–H.

^b $V(X)$ são bacias monossinápticas associadas aos "pares" isolados dos átomos X.

^c (2) representa a multiplicidade topológica da respectiva bacia.

^d (t) indica uma bacia em forma de toro (o respectivo atrator é circular).

Da Tabela 4, pode-se constatar que as bacias das ligações C–C dos hidrocarbonetos possuem uma população um pouco inferior ao fornecido pelas respectivas estruturas de Lewis. Além disso, a ligação dupla do eteno é composta por duas bacias dissinápicas, uma

em cada lado do plano da molécula. Na Figura 8, a ligação do etino apresenta uma bacia dissinápica formada por um conjunto infinito de atratores degenerados formando uma circunferência com centro no eixo de ligação. O benzeno, por sua vez, apresenta bacias com forma intermediária entre a do etano e do eteno.

Para as bacias das ligações C–H, a população é de aproximadamente 2,0 elétrons nos compostos com ligação C–X "simples" (metano, metilamina e metanol) e cresce gradualmente com o aumento da ordem da ligação C–X, chegando a 2,3 no etino e no ácido cianídrico.

Analogamente, percebe-se um decréscimo das populações de C–X, em relação ao esperado pelas estruturas de Lewis convencionais, com o aumento da ordem de ligação. Por exemplo, para o etano a população é 1,81, próxima dos 2 elétrons esperados para uma ligação simples, enquanto a população do eteno é 3,38 onde seriam esperados 4 elétrons. Isto se deve às importantes contribuições de formas canônicas do tipo $[^+C - X^-]$, que também contribuem para o aumento da população das bacias monossinápicas $V(X)$. Finalmente, observa-se uma redução da população das bacias $V(X,H)$ devido à polarização dessas ligações e à forte capacidade de atração eletrônica dos átomos de oxigênio e nitrogênio.

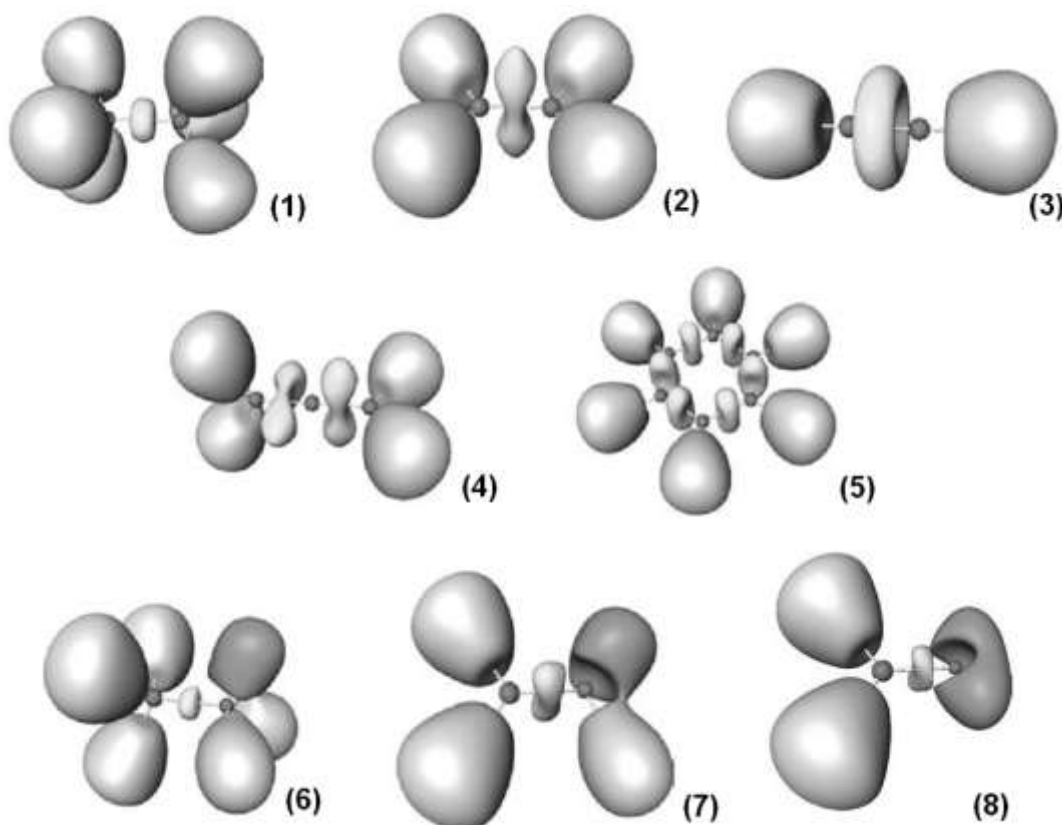


Figura 8 Domínios de localização-f com $ELF > 0,8$ para as seguintes moléculas orgânicas: etano(1), eteno(2), etino(3), propadieno(4), benzeno(5), metilamina(6), metanimina(7) e metanal(8), adaptado de Savin e outros (2005)⁸⁵

A topologia de ELF também pode ser útil para avaliar o caráter iônico ou covalente de uma interação. Uma distribuição aproximadamente esférica dos atratores ao redor das bacias de caroço indica uma interação predominantemente iônica ou de van der Waals. À medida que o grau de covalência aumenta, a migração dos atratores para a região internuclear fica mais evidente. Uma topologia totalmente simétrica é obtida no caso de uma ligação covalente ideal (entre espécies iguais).⁸⁷

A posição do atrator entre os centros atômicos também pode dar uma ideia do grau de polarização de uma ligação química. Se o atrator estiver ao longo de uma linha que conecte os caroços dos átomos envolvidos e estiver separado das respectivas bacias de caroço sem circunscrever nenhum dos caroços, pode-se dizer que se trata de uma covalência polar. Um acentuado caráter iônico estará presente se o atrator estiver próximo à região de caroço de um dos átomos e afastado do caroço do outro átomo. No entanto, não é possível traçar de forma clara o limite entre a covalência e a ionicidade.⁸⁷

3.3.2 ELF e aromaticidade

A aromaticidade é um conceito importante em química, mas não possui uma definição quantitativa unânime.⁸⁸ No entanto, a literatura aponta diversos critérios para estimar o caráter aromático de uma espécie química. Esses índices são de natureza diversa: geométricos, magnéticos, entre outros.^{89,90} Além desses métodos, a função de localização eletrônica também pode ser usada para estudar a aromaticidade de moléculas.

Sabe-se que, em valores pequenos de ELF, as bacias estão todas contidas no respectivo domínio de localização, e que eles se separam nos pontos de virada (onde acontece a bifurcação) com o aumento de ELF até a obtenção de domínios irreduzíveis. O valor de ELF nas bifurcações fornece uma estimativa da interação entre as bacias geradas após a separação, e é um indicador de delocalização eletrônica.

No entanto, utilizando a ELF do modo "convencional" não se consegue visualizar de forma clara a delocalização eletrônica na maioria dos compostos. Desse modo, é mais efetivo contabilizar separadamente a ELF obtida utilizando apenas os orbitais σ (ELF_{σ}) e a ELF obtida utilizando apenas os orbitais π (ELF_{π}).^{91,92} Essa separação é possível porque a energia cinética é aditiva, podendo ser dividida nas contribuições σ e π , embora esse método só seja eficiente para moléculas planas.

O valor de ELF_{π} e de ELF_{σ} no qual acontece a completa separação das respectivas bacias fornece um indicador de aromaticidade. Para hidrocarbonetos aromáticos e

antiaromáticos usuais, ELF_{π} é suficiente para apontar a ordem de aromaticidade de muitos compostos, já que o valor de ELF_{σ} é aproximadamente constante e próximo a 0,75. No entanto, em espécies nas quais a aromaticidade σ desempenha um papel importante, é necessário levar em conta também ELF_{σ} . Usualmente, toma-se uma média entre ELF_{π} e ELF_{σ} . A Tabela 5 exhibe as contribuições σ e π e a média entre elas para algumas moléculas.

Tabela 5 Valores de ELF , ELF_{σ} , ELF_{π} e ELF_{med} para algumas moléculas, adaptado de Santos e outros (2004,2005)^{91,92}

	ELF	ELF_{σ}	ELF_{π}	ELF_{med}
Benzeno	0,68	0,76	0,91	0,84
Naftaleno	0,65	0,76	0,78	0,77
Antraceno	0,69	0,77	0,70	0,74
Fenantreno	0,68	0,75	0,64	0,70
Coroneno	0,67	0,76	0,75	0,76
Ciclopentadienil	0,75	0,75	0,82	0,79
Ciclobutadieno	0,69	0,79	0,11	0,45
Ciclooctatetraeno	0,65	0,73	0,35	0,54
$B_6(CO)_6$	0,60	0,68	0,85	0,77
Al_4^-	0,82	0,88	0,99	0,94
N_5^-	0,73	0,81	0,78	0,80

Pode-se observar pela Tabela 5 que as espécies aromáticas "clássicas" apresentam $ELF_{med} \geq 0,70$, enquanto as antiaromáticas exibiram $ELF_{med} \leq 0,55$. É importante ressaltar que ELF "total" (com a contribuição de todos os orbitais) é diferente de ELF_{med} ou mesmo da soma entre ELF_{π} e ELF_{σ} .

3.4 Índice NCI

Interações não covalentes desempenham papel fundamental em vários fenômenos químicos, como o enovelamento de proteínas, a automontagem de nanomateriais, interações fármaco-receptor e mesmo em reações químicas. Costuma-se enquadrar nesse grupo a ligação de hidrogênio, as interações dipolo-dipolo (permanente e induzido) e a repulsão estérica. Diferente das ligações covalentes, essas interações não são automaticamente identificadas a partir da estrutura molecular, necessitando, muitas vezes, de uma abordagem mais minuciosa para caracterizá-las.

Em QTAIM, costuma-se usar as propriedades do BCP para caracterizar interações entre dois átomos. No entanto, esse procedimento é insatisfatório para algumas interações fracas, visto que elas não costumam estar associadas a pontos críticos da densidade eletrônica.^{93,94} Uma ferramenta alternativa para esses casos é o índice para Interações Não Covalentes (NCI, do inglês *noncovalent interactions*). O índice NCI faz uso da função s , que é o gradiente reduzido da densidade eletrônica:^{95,96}

$$s = \frac{1}{2 (3\pi^2)^{1/3}} \cdot \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}. \quad (24)$$

Esta função é uma grandeza adimensional comumente usada em DFT para descrever o desvio em relação a uma distribuição homogênea de elétrons. Apresenta valores altos em regiões afastadas da molécula, nas quais a densidade tende a zero; e tem valores baixos, próximos de zero, em regiões de ligação covalente e de interações não covalentes. Análises usando este índice costumam ser feitas através de gráficos de s versus ρ , como os da Figura 9.^{95,96} As interações não covalentes acontecem em regiões com valores baixos de s e de ρ , e estão associadas a picos (mínimos) do gradiente reduzido nessa faixa de valores.

Para moléculas como ácido acético e etano, regiões de baixa densidade correspondem a altos valores de s (esquerda do gráfico), conforme a densidade aumenta, o gradiente reduzido diminui. Já na direita do gráfico, ocorrem valores pequenos de s , correspondentes a regiões de ligação covalente. Regiões de densidade ainda maiores estão próximas aos núcleos.

Em sistemas com interações não covalentes, o gráfico mostra picos nas regiões de baixa densidade e baixo gradiente, que são característicos dessas interações. Quando se compara os gráficos de monômeros e dímeros (como os do fenol, na Figura 9), a principal mudança ocorre na região de baixa densidade eletrônica: o gradiente reduzido vai de valores muito altos nos monômeros até valores muito baixos com a formação dos dímeros, podendo chegar a zero, o que caracterizaria, portanto, um ponto crítico de ρ .

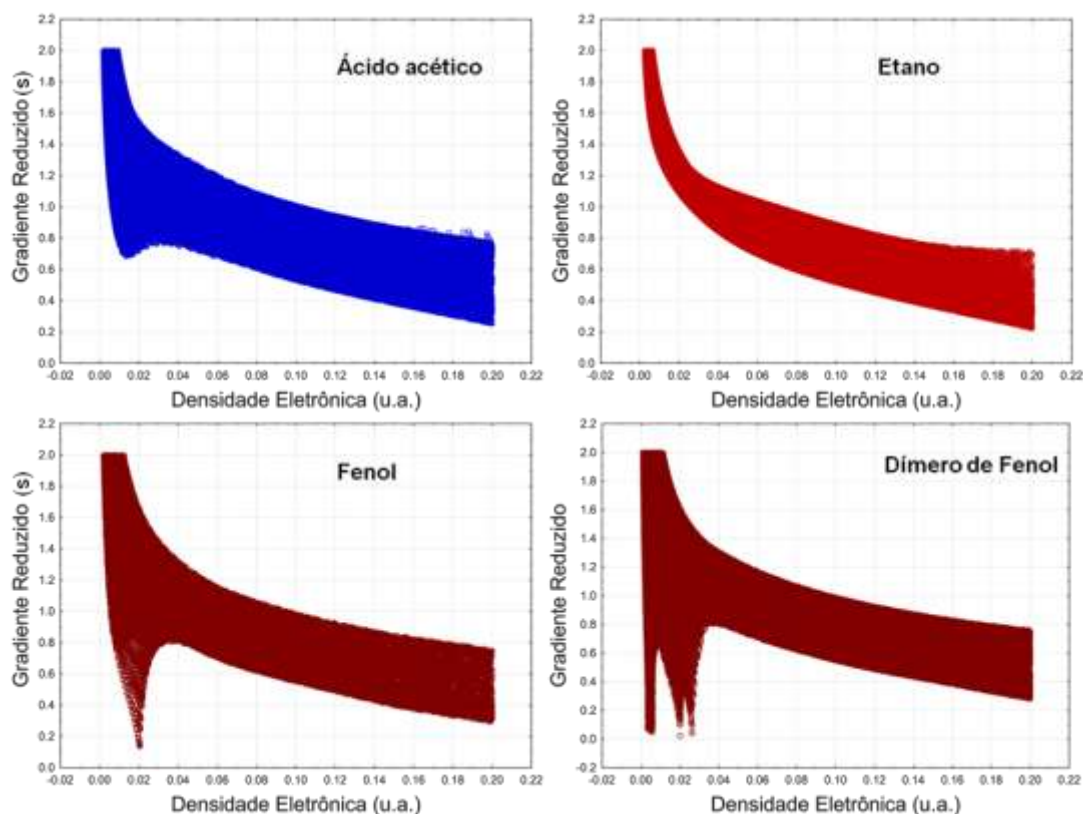


Figura 9 Gráficos da densidade eletrônica versus gradiente reduzido (s) para o ácido acético, etano, fenol e o dímero de fenol

A densidade eletrônica nesses picos é um indicador da força da interação: quanto maior a densidade eletrônica, mais forte é a interação, seja atrativa ou repulsiva. No entanto, muitas interações distintas costumam ocorrer nessa mesma região. O dímero de fenol, por exemplo, exibe três picos diferentes na faixa de densidades entre 0,00 e 0,03 u.a., enquanto o monômero tem apenas um.

Torna-se necessário, então, distinguir entre os diferentes tipos de interação. Para isso, faz-se uso dos autovalores da matriz Hessiana de ρ ,⁹⁵ conforme mostrado na Tabela 6. Nota-se que o sinal de λ_2 diferencia as interações atrativas das repulsivas, e que o valor de densidade eletrônica ajuda a classificar as interações. Comparando a Tabela 6 com a Tabela 2, pode-se esperar que as regiões próximas a um BCP sejam dominadas por interações atrativas, enquanto as proximidades de RCP ou CCP são dominadas por interações repulsivas.

Tabela 6 Classificação das interações de acordo com os sinais dos autovalores da Hessiana da densidade eletrônica

Tipo de interação	λ_1	λ_2	λ_3	ρ
Ligações covalentes ou polares	-	-	+	$> 0,1$ u.a.
Dipolo-dipolo ou ligação de hidrogênio	-	-	+	$0,005 < \rho < 0,05$ u.a.
Interações fracas de dispersão	-	-	+	$< 0,005$ u.a.
Interações repulsivas	+ ou -	+	+	***

Para uma melhor caracterização das interações não covalentes, utilizam-se gráficos de s versus $\text{sin}(\lambda_2)\rho$, como os mostrados na Figura 10.

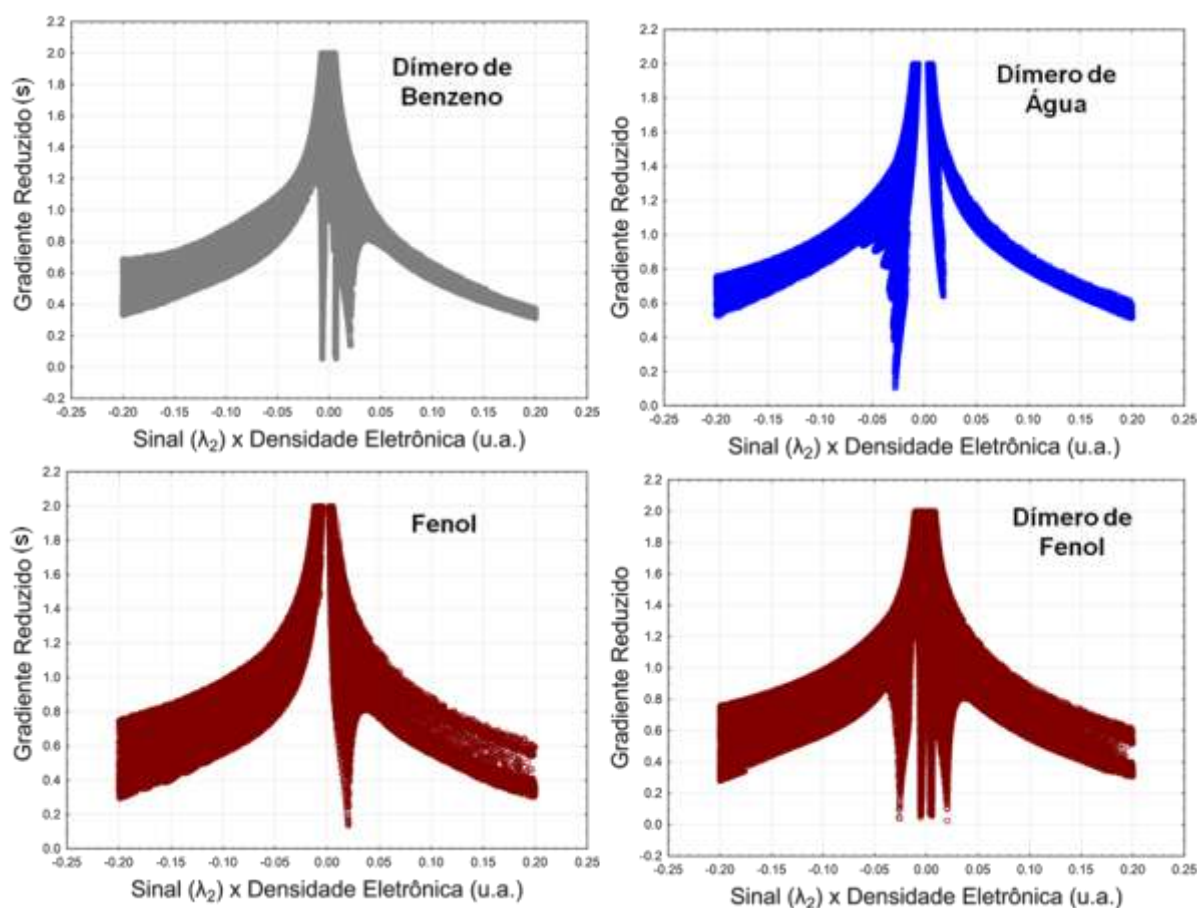


Figura 10 Gráficos de $\text{sin}(\lambda_2)\rho$ versus Gradiente Reduzido (s) para os dímeros de benzeno e água, para o fenol e para o dímero de fenol.

Nos gráficos mostrados na Figura 10, as interações não covalentes são identificadas pelos picos na região próxima à densidade eletrônica nula. Nos picos à esquerda, $\lambda_2 < 0$ e as interações são atrativas; nos picos à direita, $\lambda_2 > 0$ e as interações são repulsivas. Em geral, quanto mais afastada do zero da escala de $\text{sin}(\lambda_2)\rho$, mais forte será a interação, seja atrativa ou repulsiva.

O dímero de benzeno apresenta algumas interações fracas atrativas e repulsivas. Existe uma repulsão intramolecular no interior do anel benzênico e também regiões atrativas e repulsivas entre os anéis. Nota-se que o pico correspondente à atração entre os dois anéis fica muito próximo da densidade nula, o que condiz com a força de uma interação do tipo dipolo induzido-dipolo induzido. Por outro lado, no dímero da água, a ligação de hidrogênio é uma interação forte, e por isso está associada a uma densidade eletrônica de cerca de 0,03 u.a.

O gráfico do dímero de fenol lembra uma combinação dos gráficos dos dímeros de benzeno e água, uma vez que o dímero de fenol apresenta tanto interações entre os anéis

aromáticos (como as do benzeno) quanto uma ligação de hidrogênio (como ocorre com a água). Comparando os gráficos do dímero e do monômero de fenol, percebe-se que o único pico presente em ambos os gráficos está associado à interação repulsiva intramolecular no interior do anel aromático.

Uma forma de melhor ilustrar e caracterizar as interações não covalentes é através de isossuperfícies englobando regiões de baixa densidade eletrônica e baixo gradiente reduzido. O tipo de interação pode ser entendido analisando $\text{sin}(\lambda_2)\rho$ nessa região. No programa NCIPLOT⁹⁶ os valores padrão utilizados na geração dessas isossuperfícies é de $s = 0,5$ e $\rho < 0,05$ u.a. embora esses valores possam ser ajustados de modo a melhor ilustrar a interação de interesse. Para uma melhor interpretação das superfícies obtidas, é usada uma escala de cor para a função $\text{sin}(\lambda_2)\rho$, que vai do azul (para valores negativos, interações atrativas), passando pelo verde (próximo de zero), até o vermelho (valores positivos, interações repulsivas).

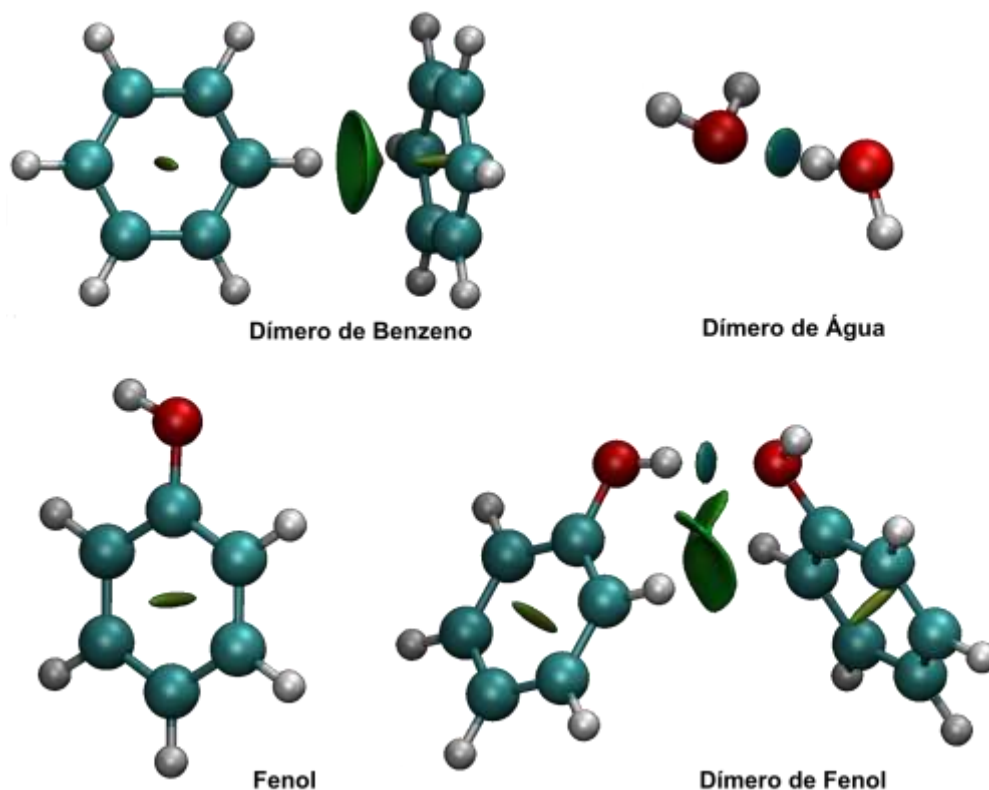


Figura 11 Isossuperfícies do Gradiente Reduzido para os dímeros de benzeno e água, fenol e dímero de fenol. Superfícies geradas com $s = 0.5$ e $\rho < 0.05$ u.a.

Apesar de sua versatilidade, o índice NCI apresenta limitações. Em geral, o método só oferece resultados satisfatórios em geometrias de equilíbrio ou próximas do equilíbrio. Para geometrias "comprimadas", $\lambda_2 < 0$ mesmo em interações repulsivas.⁹⁵ Além disso, o índice não identifica a estabilização devido a forças puramente coulômbicas.⁹⁶

3.5 Modelos de Carga

Assim como ligação química e aromaticidade, carga atômica é um importante conceito em Química que não possui uma definição clara e universalmente aceita. A ideia de carga atômica costuma ser introduzida a partir dos conceitos de número de oxidação e carga formal. O primeiro assume que as ligações entre os átomos são inteiramente iônicas, com a transferência completa dos elétrons para o elemento de maior eletronegatividade, enquanto o segundo supõe que as ligações são perfeitamente covalentes, com o compartilhamento igualitário dos elétrons envolvidos. Apesar de serem modelos simples e qualitativamente úteis, eles não fornecem valores quantitativos satisfatórios.

Outra dificuldade com o conceito de carga atômica é o fato de não ser uma grandeza medida experimentalmente. Apesar de existirem propriedades relacionadas com a carga, como deslocamentos químicos e momentos de dipolo, relações quantitativas entre elas e a carga atômica só são satisfatórias dentro de uma série de compostos análogos. No entanto, cargas podem ser obtidas através de cálculos quânticos.

Não existe um modo único de extrair cargas atômicas da função de onda. As principais abordagens para o cálculo de carga são:

- i. Cargas derivadas de orbitais atômicos,
- ii. Cargas derivadas do potencial eletrostático,
- iii. Cargas derivadas da densidade eletrônica.

3.5.1 Cargas derivadas de Orbitais Atômicos

O modelo de carga mais simples obtido por cálculos quânticos é a carga de Mulliken. É rotineiramente calculada na maior parte dos programas de química computacional que usam funções de base centradas em átomos. Esse modelo, no entanto, apresenta vários problemas (conforme apontado pelo próprio Mulliken)⁹⁷ derivados da grande dependência com a função de base. Em geral, quanto maior a base, melhor a carga. A adição de funções difusas, por outro lado, leva a resultados errôneos, pois as funções difusas de um átomo contribuem para a descrição da carga dos outros átomos.⁹⁸

Um esquema mais satisfatório é a análise da população natural dentro da teoria dos orbitais naturais de ligação (NBO, do inglês *Natural Bond Orbitals*). A ideia geral é relacionar a densidade molecular com a soma das contribuições dos orbitais atômicos (naturais). Esse modelo de carga apresenta maior estabilidade numérica em relação ao

conjunto de funções de base e uma boa concordância com distribuições de carga em sistemas orgânicos.⁹⁹

3.5.2 Cargas derivadas do Potencial Eletrostático

O potencial eletrostático costuma ser determinado através de um ajuste de mínimos quadrados usando um grande número de pontos ao redor de uma molécula. As cargas são determinadas pela interação de uma carga de prova positiva a certa distância da molécula. Em geral, esses modelos de carga são adequados para estimar interações entre moléculas, principalmente de natureza eletrostática. Por esse motivo são amplamente usadas em campos de força para biomoléculas.

Cargas derivadas do potencial eletrostático dependem do algoritmo de seleção de pontos utilizado e são sensíveis a translações, rotações e diferenças conformacionais. Dois dos principais grupos de algoritmos comumente utilizados são:

- i. Métodos baseados em *grid*,
- ii. Métodos baseados em superfície.

Os métodos baseados em *grid* utilizam grades cartesianas e diferenciam-se pela resolução e pelos raios de corte utilizados. Em geral, são translacional e rotacionalmente dependentes, embora essa dependência diminua com o aumento do número de pontos e a resolução utilizada. Os métodos baseados em superfície não são translacionalmente dependentes, mas ainda apresentam variação com a rotação.

Uma outra abordagem é o esquema geodésico para seleção de pontos. Este método escolhe pontos de uma esfera baseado em tesselações das faces de sólidos platônicos regulares. Em geral, o esquema geodésico rende conjuntos de pontos bastante isotrópicos e as cargas obtidas são translacionalmente independentes e apresentam pouca dependência rotacional e conformacional.¹⁰⁰

3.5.3 Cargas derivadas da Densidade Eletrônica

Conforme mencionado anteriormente (Seção 3.2), o gradiente da densidade eletrônica separa os átomos dentro das moléculas através de superfícies de fluxo zero. Como os átomos, dentro dessa abordagem, estão bem definidos no espaço, propriedades atômicas podem ser calculadas através da integração da respectiva densidade na região desejada. Dessa forma, a integração da densidade eletrônica sobre a bacia atômica de um átomo específico fornece a

população eletrônica do próprio átomo. As cargas QTAIM são então obtidas pela diferença entre a população eletrônica calculada e o número atômico do átomo de interesse.

3.6 Aplicações das Técnicas de Química Quântica Topológica

Abordagens topológicas são particularmente úteis na determinação e caracterização de propriedades atômicas, ligações, interações fracas e anéis, por isso são amplamente utilizadas para o estudo de moléculas, sólidos, complexos e reações químicas.

Ligações tripla U(VI)-nitreto foram caracterizadas através de cálculos DFT, QTAIM e NBO.¹⁰¹ Parâmetros topológicos, como ρ_{BCP} e $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$, apontaram um alto grau de covalência para essas interações, comparável ao de seus análogos do Grupo 6. Em outro estudo com complexos de urânio,¹⁰² as ligações entre o actínídeo e ligantes tris(imido) e tris(oxo) foram caracterizadas e comparadas usando parâmetros topológicos e cálculos NBO. Os resultados apontaram que as ligações múltiplas com nitrogênio possuem um menor grau de covalência do que as ligações com oxigênio em complexos análogos.

Estudo recente apontou que o cézio, apesar de ser um elemento do Grupo 1, pode alcançar estados de oxidação maiores que +1 em compostos do tipo CsF_n ($n > 2$) sob alta pressão.¹⁰³ As cargas QTAIM do cézio nos diferentes fluoretos foram diretamente proporcionais ao número de átomos de flúor no composto (n) e, conseqüentemente, ao estado de oxidação. Cálculos ELF corroboraram a natureza covalente das ligações Cs–F, que ocorreriam através do compartilhamento dos elétrons de caroço dos orbitais 5p, apresentando estruturas e propriedades semelhantes aos fluoretos de xenônio (XeF_n). Nesses estados de oxidação, o cézio se comportaria como um elemento do bloco p.

Propriedades de BCP e ELF foram usadas para caracterizar as ligações em isômeros aromáticos de silabenzene¹⁰⁴ e em diferentes cloretos de sódio (Na_xCl_y) em condições não-ambientes.¹⁰⁵ Aliadas ao índice NCI, essas técnicas também permitiram a análise das interações fracas envolvendo quimiossensores de nitroarenos¹⁰⁶ e álcoois benzílicos fluorados.¹⁰⁷

O uso conjunto de ELF e NCI para o estudo de reações químicas foi explorado por Gillet e outros (2012).¹⁰⁸ A evolução das interações fracas foi acompanhada de forma eficiente com o índice NCI, enquanto ELF desempenhou o mesmo papel para ligações covalentes ou polares, pares não-ligados e nuvens π . Combinadas, as duas ferramentas mostraram-se eficientes na visualização de quebra e formação de ligações em reações químicas.

Um grande número de anéis heterocíclicos de 5 membros foram estudados por Griffiths e Popelier (2013) usando ferramentas topológicas.⁷⁵ Um total de 764 estruturas foram caracterizadas de acordo com propriedades de RCP (densidade eletrônica, laplaciano e elipticidade) e carga líquida de anel (a soma das cargas dos cinco átomos do anel). Foi feita uma avaliação cuidadosa de como o número e tipo de heteroátomos, o número de ligações π e os substituintes afetam essas propriedades. Os resultados mostraram que ρ_{RCP} e $\nabla^2\rho_{\text{RCP}}$ variam sistematicamente com o número e tipo de heteroátomo e com o número de ligações π , mas praticamente não são afetadas pela natureza dos grupos substituintes. Desse modo, um anel desconhecido poderia ser caracterizado por suas propriedades de RCP. A carga líquida de anel, no entanto, mostrou-se sensível tanto à natureza dos átomos do anel quanto dos substituintes.

4 Procedimento computacional

Foram montadas 54 estruturas de possíveis compostos mesoiônicos pertencentes às séries **NNCS**, **NSS** e **NOO** utilizando o programa Gaussview¹⁰⁹ de acordo com a estrutura-base mostrada na Figura 12. Variou-se os grupos R, R_A e R_D com diferentes grupos doadores e retiradores de elétrons. Os grupos X e Z determinaram o tipo de anel mesoiônico: 1,3-diazol-4-tiona (X = NCH₃ e Z = S), 1,3-tiazol-5-tiona (X = S e Z = S) e 1,3-oxazol-5-ona (X = O e Z = O).

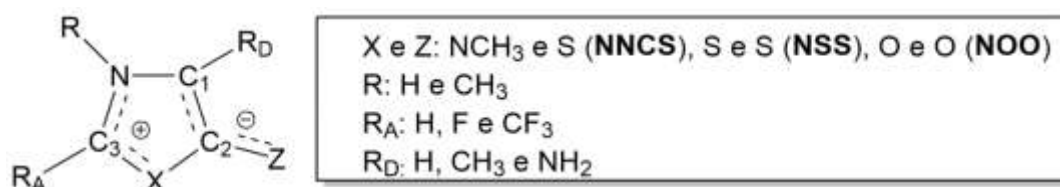


Figura 12 Estrutura-base dos compostos mesoiônicos estudados

Cálculos de otimização de geometria e de frequência foram realizados usando o programa Gaussian 09.¹¹⁰ As frequências obtidas apontaram que as geometrias obtidas corresponderam a mínimos de energia para os 54 compostos. Para esses cálculos, utilizou-se o funcional M06-2X⁶² e o conjunto de funções de base cc-pVTZ.

A partir das geometrias otimizadas, cálculos *single point* foram feitos para gerar os arquivos de função de onda (.wfn). Estes arquivos foram utilizados nos cálculos de QTAIM e ELF utilizando os programas AIMAll¹¹¹ e Multiwfn.¹¹² Além disso, a partir das estruturas otimizadas, foram feitos cálculos de Orbitais Naturais de Ligação (NBO)⁹⁹ usando o programa NBO 5.9¹¹³ implementado no Gaussian 09 e cálculos de carga derivadas do Potencial Eletrostático usando o algoritmo geodésico implementado no GAMESS.¹¹⁴

Para os cálculos QTAIM, utilizou-se o programa AIMAll com as palavras-chaves padrão. Foram avaliadas propriedades de cada uma das ligações envolvendo os átomos do anel e o grupo exocíclico Z: N–C₁, C₁–C₂, C₂–X, N–C₃, C₃–X e C₂–Z, propriedades de RCP e as cargas atômicas nesses mesmos átomos.

A matriz inicial de propriedades de ligação foi tratada através de uma Análise de Componentes Principais (PCA) utilizando o programa Statistica 8.0.¹¹⁵ A partir da PCA, foram selecionadas 6 moléculas para análises mais detalhadas (Figura 23, ver Seção 5.3).

Cálculos adicionais de otimização de geometria e frequência foram realizados com o Gaussian 09 para as 6 estruturas selecionadas. Foram utilizados os funcionais B3LYP e M06-2X e o método MP2 com os conjuntos de função de base 6–311G(d,p), 6–311+G, cc-pVDZ and cc-pVTZ. Todas as combinações (método, função de base) foram utilizadas para cada

uma das 6 moléculas, em um total de 72 cálculos de otimização e de frequência. Para as geometrias de mínimo, foram gerados os arquivos de função de onda (.wfn), que foram utilizados para calcular as elipticidades, nas ligações estudadas, com o programa AIMAll. Para as 6 moléculas selecionadas foram calculados e gerados os gráficos dos perfis de elipticidade de suas ligações utilizando o programa Multiwfn.

No estudo dos dímeros de mesoiônicos, utilizou-se os mesmos tipos de anéis: 1,3-diazol-4-iona (mas com $X = \text{NH}$ em vez de NCH_3), 1,3-tiazol-5-iona e 1,3-oxazol-5-ona, porém com substituintes diferentes aos da Figura 12: $R = \text{H}$ e nas posições R_A e R_D (referidas como R' na Figura 13) foram utilizados os grupos H e Ph (fenila), sempre com o mesmo grupo em ambas as posições. Além disso, considerou-se os dímeros nas orientações paralelas e antiparalelas, conforme ilustrado na Figura 14 para os dímeros de **NOO**. As orientações foram definidas dessa forma de maneira a avaliar se há uma separação de carga efetiva, como mostrado no modelo II da Figura 3 e na Figura 13 e Figura 14. Essa separação de carga favorecerá uma interação atrativa do tipo dipolo-dipolo na orientação antiparalela e uma interação repulsiva na orientação paralela. Além disso, compostos mesoiônicos das séries estudadas são usualmente sintetizados com grupos aromáticos nas posições R' . Portanto, dímeros com tais substituintes nestas orientações poderiam ser estabilizados por interações π -stacking do tipo sanduíche.

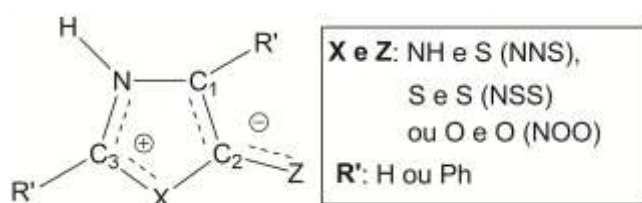


Figura 13 Estrutura-base dos monômeros usados no estudo dos dímeros de mesoiônicos

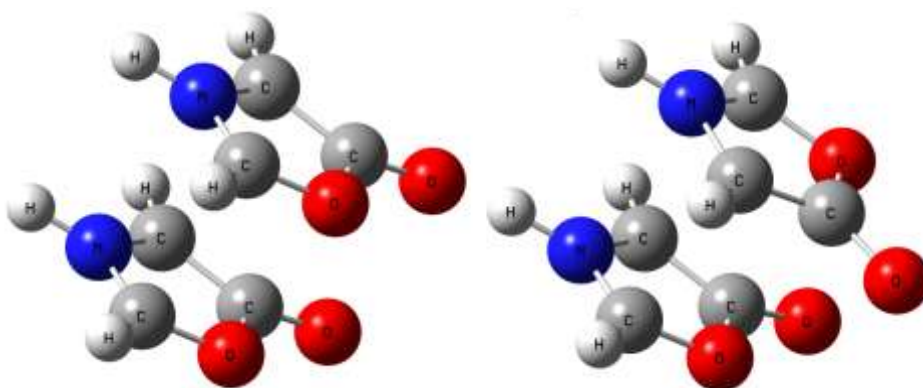


Figura 14 Dímeros de **NOO** nas orientações paralela (esquerda) e antiparalela (direita)

Inicialmente, foi realizado um *scan* rígido para encontrar um melhor chute inicial para as geometrias dos dímeros. A varredura foi feita variando a distância entre os anéis de 2,0 a

7,0 Å usando o funcional M06-2X, os conjuntos de função de base cc-pVTZ e 6-311G(d,p) e a correção *Counterpoise* para o Erro de Superposição de Base. Os gráficos de energia total em função da distância entre os anéis foram analisados. As geometrias de mínimo de energia na coordenada do *scan* foram então escolhidas como chute inicial para os cálculos de otimização de geometria e frequência para os dímeros. Esses cálculos foram realizados usando o funcional M06-2X, o conjunto de funções de base 6-31+G(d,p) e a correção *Counterpoise*.

Para os complexos que convergiram para geometrias de mínimo de energia, foram gerados os arquivos de função de onda (.wfn) e eles foram avaliados a partir de cálculos de QTAIM e índice NCI usando, respectivamente, os programas AIMAll e NCIPLOT.⁹⁶ Além disso, os gráficos de $\text{sin}(\lambda_2)\rho$ versus s e as isossuperfícies do gradiente reduzido foram gerados usando os programas Statistica¹¹⁵ e VMD.¹¹⁶ Por fim, as energias livres ($G_{\text{elet+term}}$) dos monômeros e complexos foram obtidas a partir dos cálculos de frequência e analisadas.²

² As energias foram calculadas considerando a energia eletrônica e as contribuições térmicas para a energia livre a uma temperatura de 298,15 K.¹²⁷

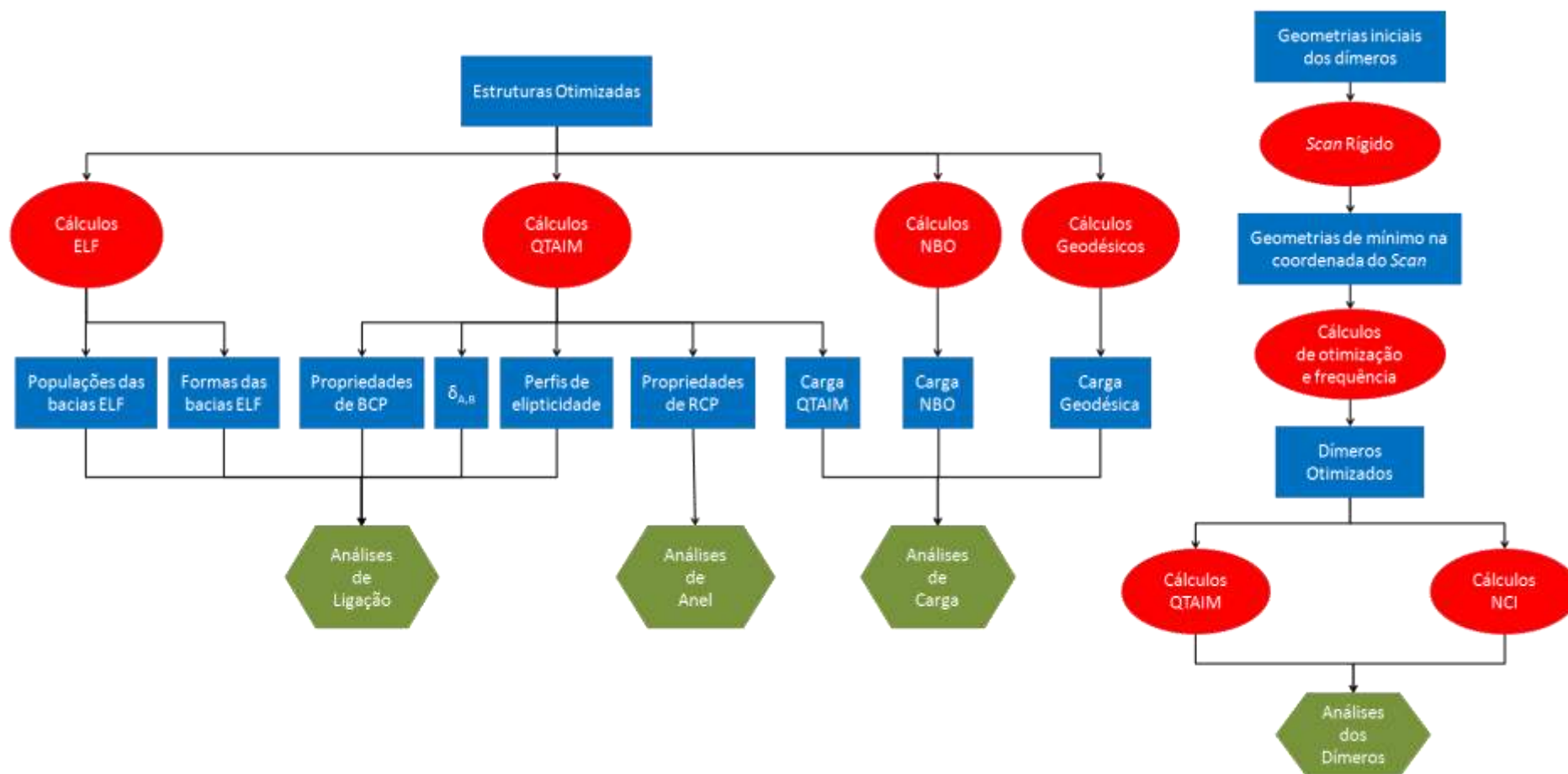


Figura 15 Esquema-geral do procedimento computacional realizado

5 Resultados e Discussão

Os resultados são divididos em seis seções: (i) Estruturas Otimizadas; (ii) Análises de Anel; (iii) Análises de Ligação; (iv) Análises de Carga; (v) Estruturas Acíclicas; (vi) Dímeros de Mesoionicos.

5.1 Estruturas Otimizadas

Após a otimização de geometria dos 54 compostos investigados, a maioria dos compostos manteve uma geometria cíclica e plana (em relação ao anel e ao grupo Z). Os comprimentos de ligação médios e os desvios-padrão são mostrados na Tabela 7 e as geometrias de mínimo para os 54 compostos otimizados são exibidas da Figura 16 à Figura 18.

Tabela 7 Comprimentos de ligação médios (em Å) e desvios-padrão (entre parênteses) para cada tipo de anel e para as estruturas acíclicas, obtidas no nível M06-2X/ cc-pvTZ

Ligação	NNCS	NSS	NOO ^a	NOO ^b
N–C1	1,38 (0,016)	1,37 (0,016)	1,38 (0,006)	1,42 (0,007)
C1–C2	1,38 (0,007)	1,39 (0,010)	1,40 (0,005)	1,32 (0,003)
C3–N	1,32 (0,008)	1,32 (0,010)	1,31 (0,002)	1,34 (0,010)
C2–X	1,41 (0,014)	1,79 (0,022)	1,49 (0,018)	2,88 (0,500)
C3–X	1,33 (0,011)	1,69 (0,004)	1,30 (0,005)	1,19 (0,006)
C2–Z	1,69 (0,004)	1,67 (0,006)	1,20 (0,004)	1,16 (0,003)

^a Valores calculados apenas para os compostos **NOO** cíclicos

^b Valores calculados apenas para os compostos **NOO** acíclicos: **NOOd**, **NOOe**, **NOOf**, **NOOm**, **NOOn** e **NOOo**.

Em geral, os comprimentos de ligação N–C1, C1–C2 e C3–N pouco variaram de uma série para outra. Em todas as séries, C3–N mostrou-se mais curta do que N–C1, embora ambas sejam formadas por carbono e nitrogênio. Isso sugere que pode haver um maior caráter π em C3–N.

Já as ligações envolvendo X e Z apresentaram diferenças significativas, uma vez que envolvem elementos distintos nas diferentes classes estudadas. Em particular, o comprimento de ligação é notavelmente maior quando X ou Z é um átomo de enxofre, devido ao maior raio atômico deste elemento.

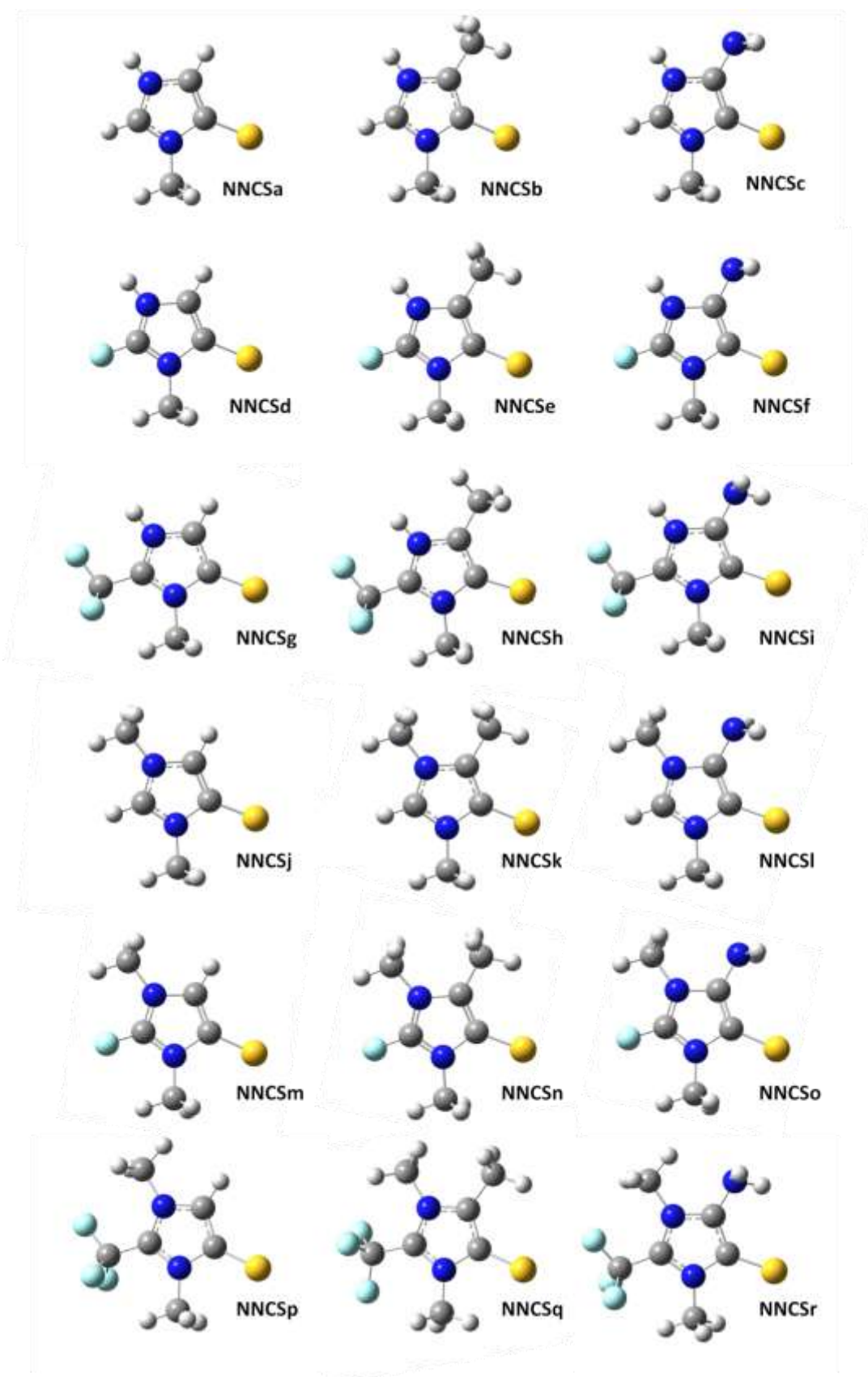


Figura 16 Geometrias de mínimo NNCS

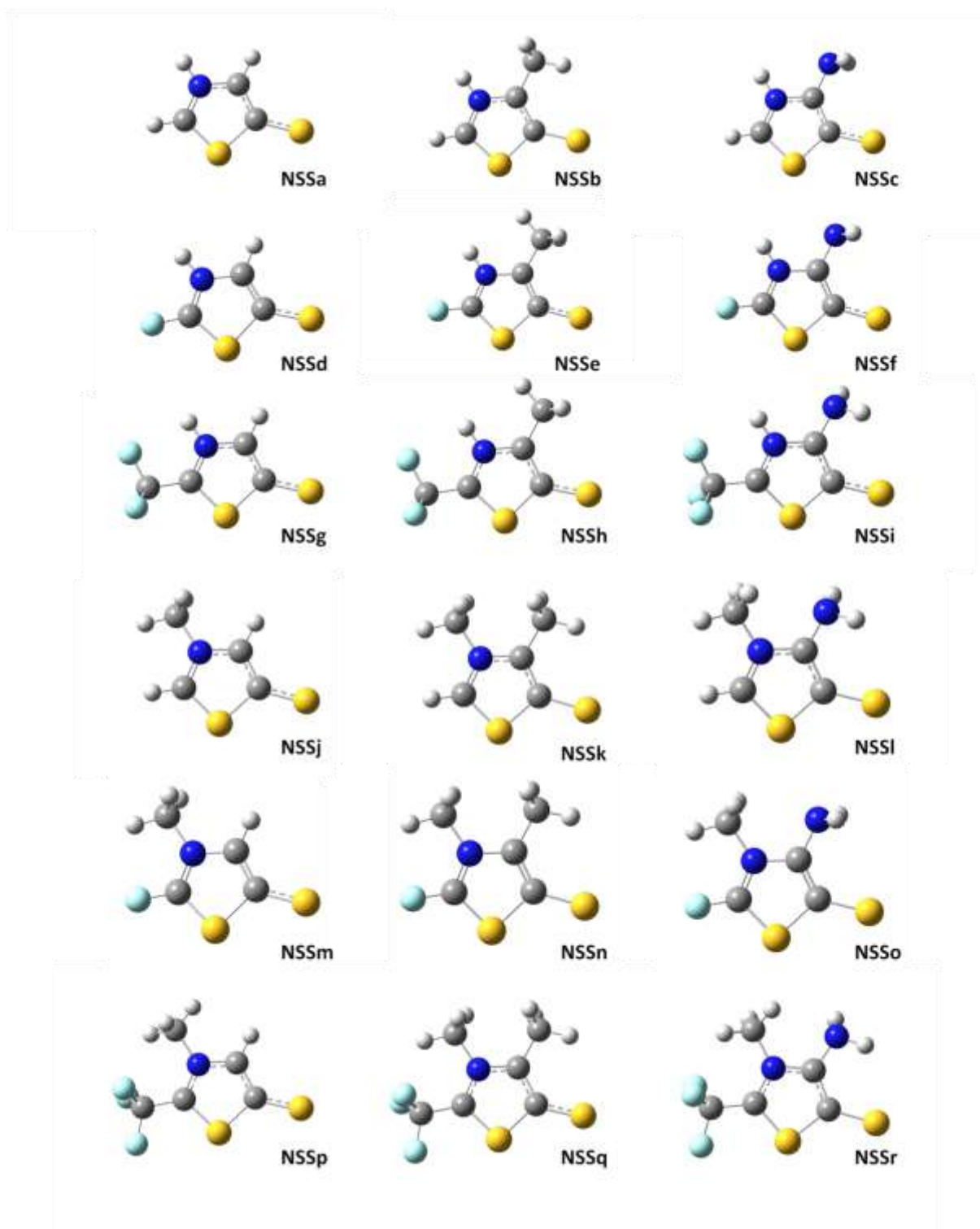


Figura 17 Geometrias de mínimo NSS

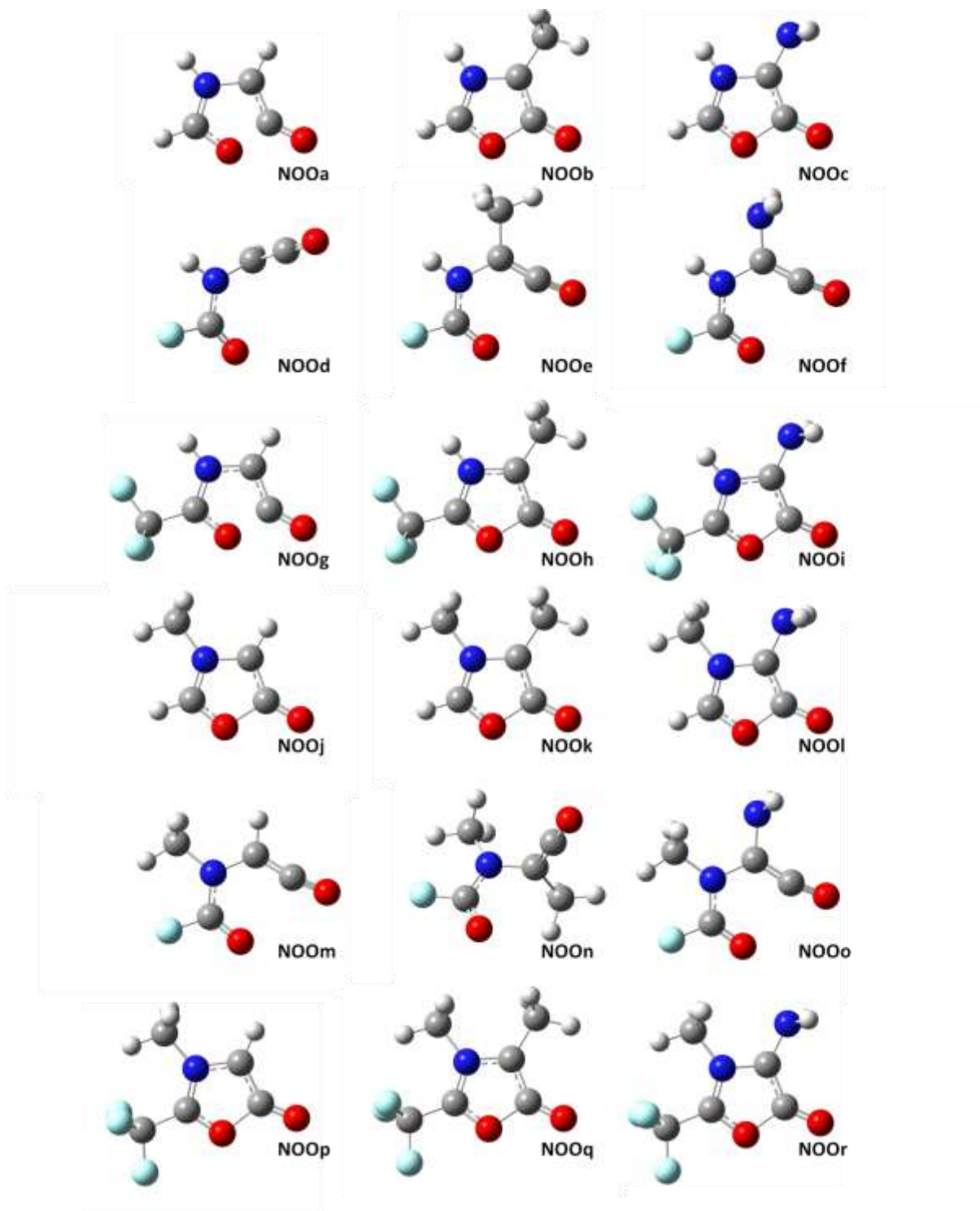


Figura 18 Geometrias de mínimo NOO

Seis compostos da série **NOO** contendo o grupo $R_A = F$ resultaram em estruturas acíclicas, com a quebra da ligação C2–X após a otimização. Quatro dessas estruturas (**NOOe**, **NOOf**, **NOOm** e **NOOo**) apresentaram geometrias planas e distâncias C2–X variando no intervalo 2,4–2,7 Å, muito superiores a quaisquer ligações C–O já encontradas.¹¹⁷ As demais estruturas (**NOOd** e **NOOn**) apresentaram uma torção no diedro N–C1–C2–Z, saindo da planaridade, e exibindo distâncias C2–X de cerca de 3,5 Å.

Nas estruturas cíclicas, a ligação C2–X demonstrou ser a de maior comprimento dentro do anel mesoiônico. Mesmo nos compostos **NOO** e **NSS**, nos quais as ligações C2–X e C2–Z envolvem os mesmos elementos (C e O para **NOO**, C e S para **NSS**), o comprimento de ligação mostrou-se mais curto nas ligações C2–Z. Além disso, nas três séries estudadas o comprimento médio C2–X foi superior ao de seus análogos aromáticos: furano, tiofeno e pirrol (ver Figura 19). Para o grupo **NOO** a ligação foi ainda mais longa do que a de seu análogo monoinsaturado, sugerindo uma fragilidade dessa ligação nos mesoiônicos.

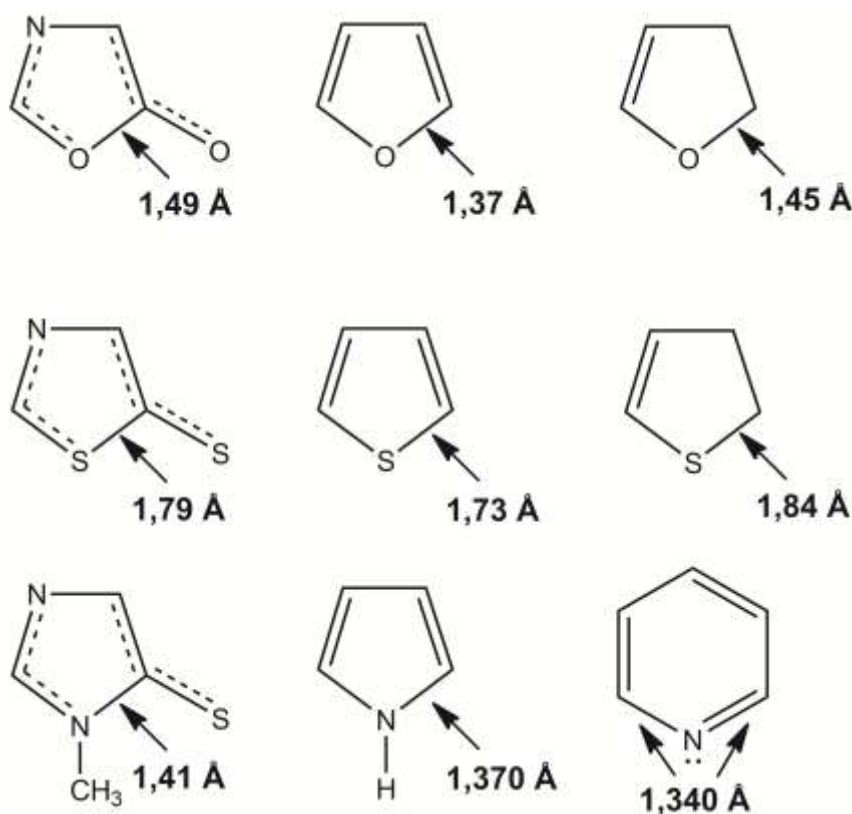


Figura 19 Comprimentos de ligação C2–X médios para os compostos **NOO**, **NSS** e **NNCS** (primeira coluna) e valores de referência em sistemas heterocíclicos análogos. Valores retirados de cálculos CCD/6-31+G(d) para os compostos de referência da primeira e segunda linhas,¹¹⁸ e de dados experimentais para os compostos de referência da terceira linha¹¹⁸

5.2 Análises de Anel

A densidade eletrônica, o Laplaciano e a elipticidade foram avaliados nos pontos críticos de anel para as estruturas cíclicas. Os valores médios e desvios-padrão para cada grupo de mesoiônicos são mostrados na Tabela 8.³ A título de comparação, as mesmas propriedades foram avaliadas para os compostos aromáticos de referência e são mostradas na Tabela 9.

³Os valores individuais dessas propriedades de RCP são exibidos da Tabela 27 à Tabela 29 no Apêndice.

Tabela 8 Propriedades médias de RCP: densidade eletrônica, Laplaciano da densidade eletrônica e elipticidade de anel em unidades atômicas. Os desvios-padrão são mostrados entre parênteses.

	ρ	$\nabla^2\rho$	ϵ
NNCS	0,0568	0,377	0,27
	(4,83·10 ⁻⁴)	(4,80·10 ⁻³)	(2,34·10 ⁻²)
NSS	0,0436	0,250	0,10
	(5,96·10 ⁻⁴)	(4,83·10 ⁻³)	(3,13·10 ⁻²)
NOO	0,0539	0,374	0,33
	(3,58·10 ⁻⁴)	(3,17·10 ⁻³)	(2,09·10 ⁻²)

Observa-se, pela Tabela 8, que cada anel tem um valor característico de ρ_{RCP} , com pouca variação devido aos grupos substituintes. **NSS** exibiu o menor valor, seguido de **NOO** e finalmente **NNCS**. Tendência semelhante ocorreu com $\nabla^2\rho_{\text{RCP}}$. Os anéis **NOO** e **NNCS** exibiram valores próximos de ρ_{RCP} , mas não houve superposição entre seus valores. Já os valores de $\nabla^2\rho_{\text{RCP}}$ foram mais próximos e estiveram em faixas similares nos dois grupos. Os anéis **NSS**, por outro lado, tiveram valores bem menores para ambas as propriedades, concordando com resultados anteriores sobre o efeito do heteroátomo nas variáveis de RCP.⁷⁵

Tabela 9 Propriedades de RCP para Pirrol, Furano e Tiofeno, em unidades atômicas

Molécula	ρ	$\nabla^2\rho$	ϵ
Pirrol	0,0565	0,347	0,153
Tiofeno	0,0451	0,242	0,087
Furano	0,0580	0,371	0,127

Os grupos substituintes tiveram um efeito mais pronunciado na elipticidade, causando intensa variação nessa propriedade (como pode ser visto pelos desvios-padrão). Os maiores valores foram encontrados no grupo **NOO**, mas houve superposição de seus valores com os do grupo **NNCS**. Mais uma vez, os menores valores foram encontrados para o grupo **NSS**.

NNCS e **NSS** assemelharam-se a pirrol e tiofeno, respectivamente, em relação a ρ_{RCP} e $\nabla^2\rho_{\text{RCP}}$, **NOO** apresentou $\nabla^2\rho_{\text{RCP}}$ muito próximo ao do furano, mas o valor médio de ρ_{RCP} foi 7% menor do que o análogo aromático. Esses resultados estão de acordo com estudo anterior

sobre o efeito do heteroátomo nas variáveis RCP.⁷⁵ A elipticidade de anel, por outro lado, foi muito superior nos mesoiônicos em relação às moléculas aromáticas.

5.3 Análises de Ligação

Para entender melhor as ligações químicas nos anéis mesoiônicos, foram calculados o índice de delocalização ($\delta_{A,B}$) e as seguintes propriedades de BCP para as ligações envolvendo os átomos do anel e o grupo exocíclico: densidade eletrônica (ρ), Laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho$) e elipticidade (ϵ). Deste modo, um total de 24 variáveis foram calculadas. Devido ao grande volume de dados, uma análise exploratória foi realizada para reduzir a dimensionalidade do problema. Dois dos compostos **NOO** acíclicos (**NOOm** e **NOOo**) foram incluídos nesta análise porque apresentam um BCP para a ligação C2–X nos seus gráficos moleculares, sendo, portanto, "topologicamente cíclicos".

Na Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*), uma matriz de dados de casos e variáveis é transformada em uma nova matriz onde as novas variáveis são uma combinação linear das anteriores. Estas novas variáveis são as componentes principais (PCs) e elas permitem que o conjunto de dados seja analisado usando um número reduzido de variáveis dentro de uma boa aproximação. Neste estudo, os casos foram as moléculas estudadas (incluindo as estruturas acíclicas **NOOm** e **NOOo**) e as variáveis foram as propriedades de ligação.

As três primeiras componentes principais (PC1, PC2 e PC3) expressaram, juntas, aproximadamente 80% da variância total da matriz de dados original. Além disso, elas permitiram a divisão das moléculas em grupos de acordo com as similaridades nas suas propriedades. Da Figura 20 à Figura 22 são apresentadas as projeções das moléculas nos planos formados por cada par de componentes principais.

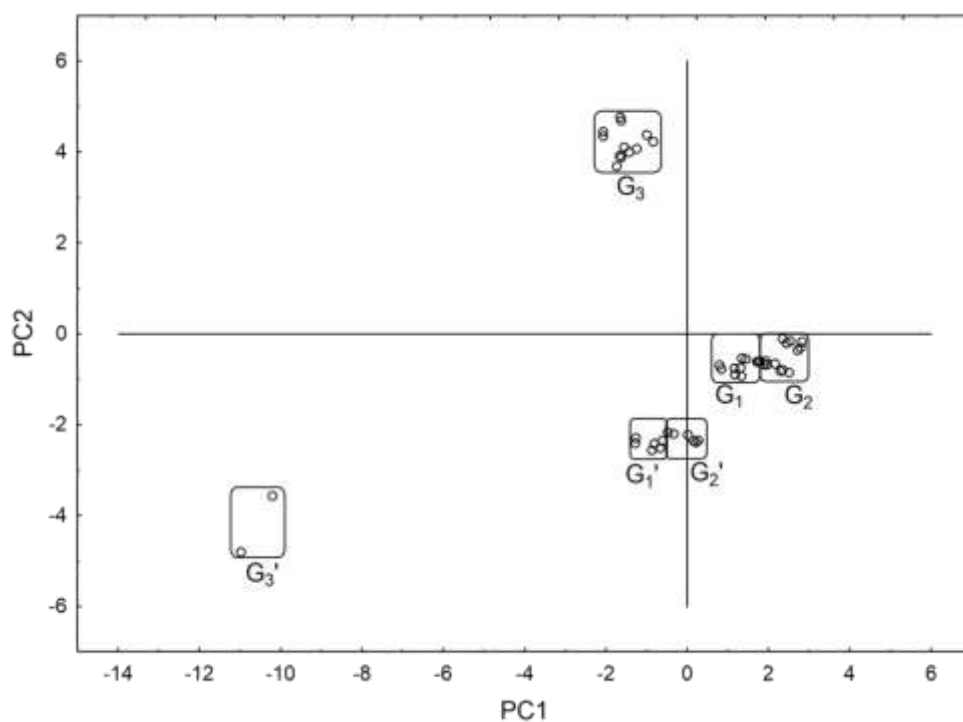


Figura 20 Projeções das moléculas nos planos definidos por PC1 e PC2; G₁, G₂ e G₃ denotam, respectivamente, os compostos NNCS, NSS e NOO com R_A = H ou CF₃, enquanto G₁', G₂' e G₃' compreendem os compostos com R_A = F

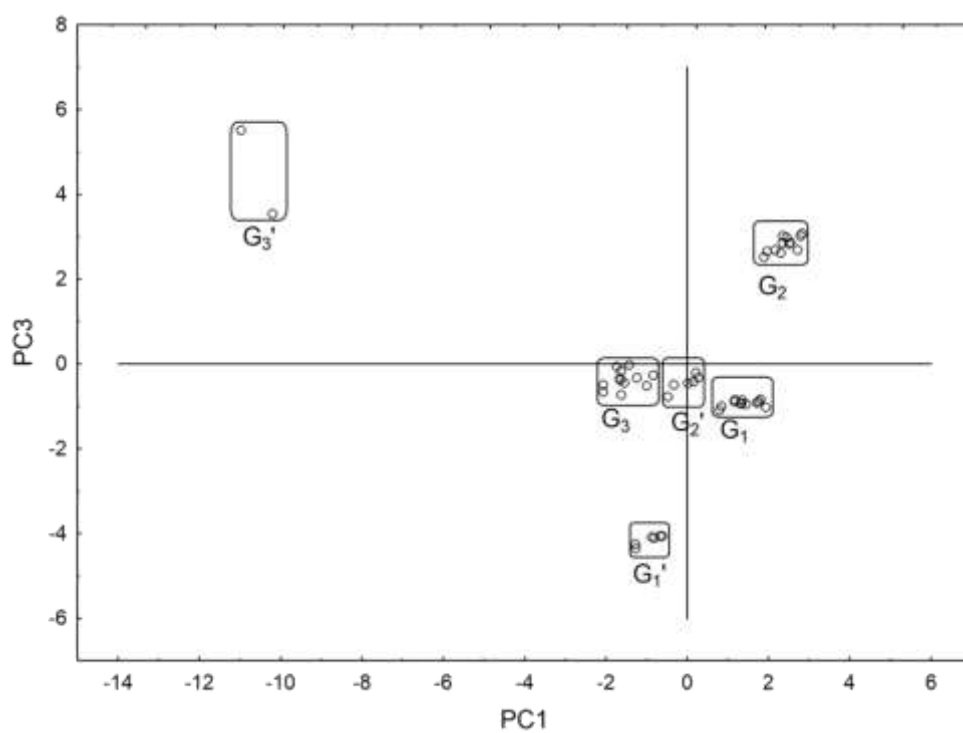


Figura 21 Projeções das moléculas nos planos definidos por PC1 e PC3; G₁, G₂ e G₃ denotam, respectivamente, os compostos NNCS, NSS e NOO com R_A = H ou CF₃, enquanto G₁', G₂' e G₃' compreendem os compostos com R_A = F

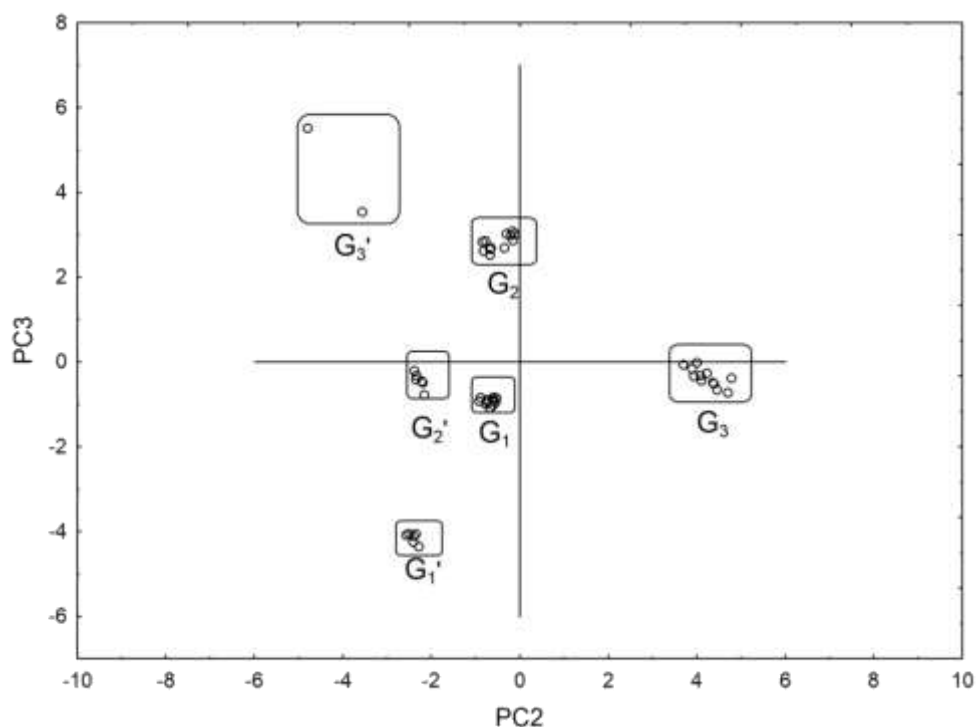


Figura 22 Projeções das moléculas nos planos definidos por PC2 e PC3; G_1 , G_2 e G_3 denotam, respectivamente, os compostos **NNCS**, **NSS** e **NOO** com $R_A = H$ ou CF_3 , enquanto G_1' , G_2' e G_3' compreendem os compostos com $R_A = F$

Os valores de PC1 dividiram os compostos nos seguintes grupos: **NSS** ($R_A = H$ ou CF_3) > **NNCS** ($R_A = H$ ou CF_3) > **NSS** ($R_A = F$) > **NNCS** ($R_A = F$) > **NOO** ($R_A = H$ ou CF_3) > **NOO** acíclico ($R_A = F$). Para a PC1, houve certa superposição entre cada grupo e os grupos adjacentes, com exceção dos **NOO** acíclicos, que exibiram valores muito distintos de todos os compostos cíclicos. As propriedades que mais contribuíram para PC1 foram ρ e $\delta_{A,B}$, enquanto C1–C2 e C2–X foram as ligações mais importantes.⁴

PC2 não faz uma boa distinção entre os compostos **NNCS** e **NSS**. No entanto, separa os compostos que contém $R_A = F$ daqueles que não o contém. O grupo **NOO** continua separado dos demais. Além disso, PC2 diferencia entre $R_A = H$ (mais negativo) e $R_A = CF_3$ (mais positivo) nos compostos **NSS**. Finalmente, PC3 ordenou os grupos da seguinte forma: **NOO** acíclico ($R_A = F$) > **NSS** ($R_A = H$ ou CF_3) > **NOO** ($R_A = H$ ou CF_3) $\approx$ **NSS** ($R_A = F$) $\approx$ **NNCS** ($R_A = H$ ou CF_3) > **NNCS** ($R_A = F$). Nota-se que os valores de PC3 foram influenciados tanto pelo tipo de anel quanto pela presença do flúor.

Para uma análise mais detalhada das propriedades de ligação, uma molécula representativa de cada grupo principal separado na PCA foi selecionada. Os compostos acíclicos não foram incluídos e são analisados na Seção 5.5. Para facilitar a referência, as

⁴ Mais detalhes sobre as contribuições para as Componentes Principais são mostrados na Tabela 30 e Tabela 31 no Apêndice.

moléculas selecionadas foram rotuladas de **I–VI** e são mostradas na Figura 23, e os gráficos de suas propriedades de ligação são mostrados na Figura 24.

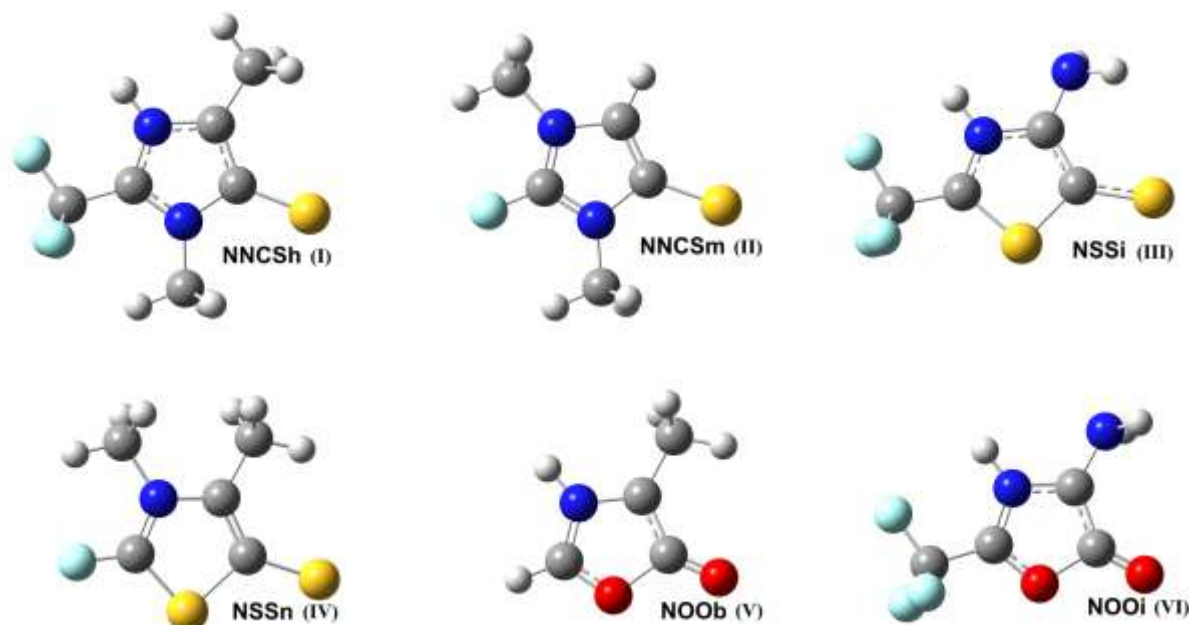


Figura 23 Compostos representativos selecionados através da PCA

Além das propriedades de ligação usadas na PCA, os índices $|V|/G$ e $|\lambda_1|/\lambda_3$ e as populações ELF de cada ligação também foram analisadas. Os valores dessas propriedades para os seis mesoiônicos selecionados e para as moléculas de referência são mostrados na Tabela 10 e na Tabela 11.

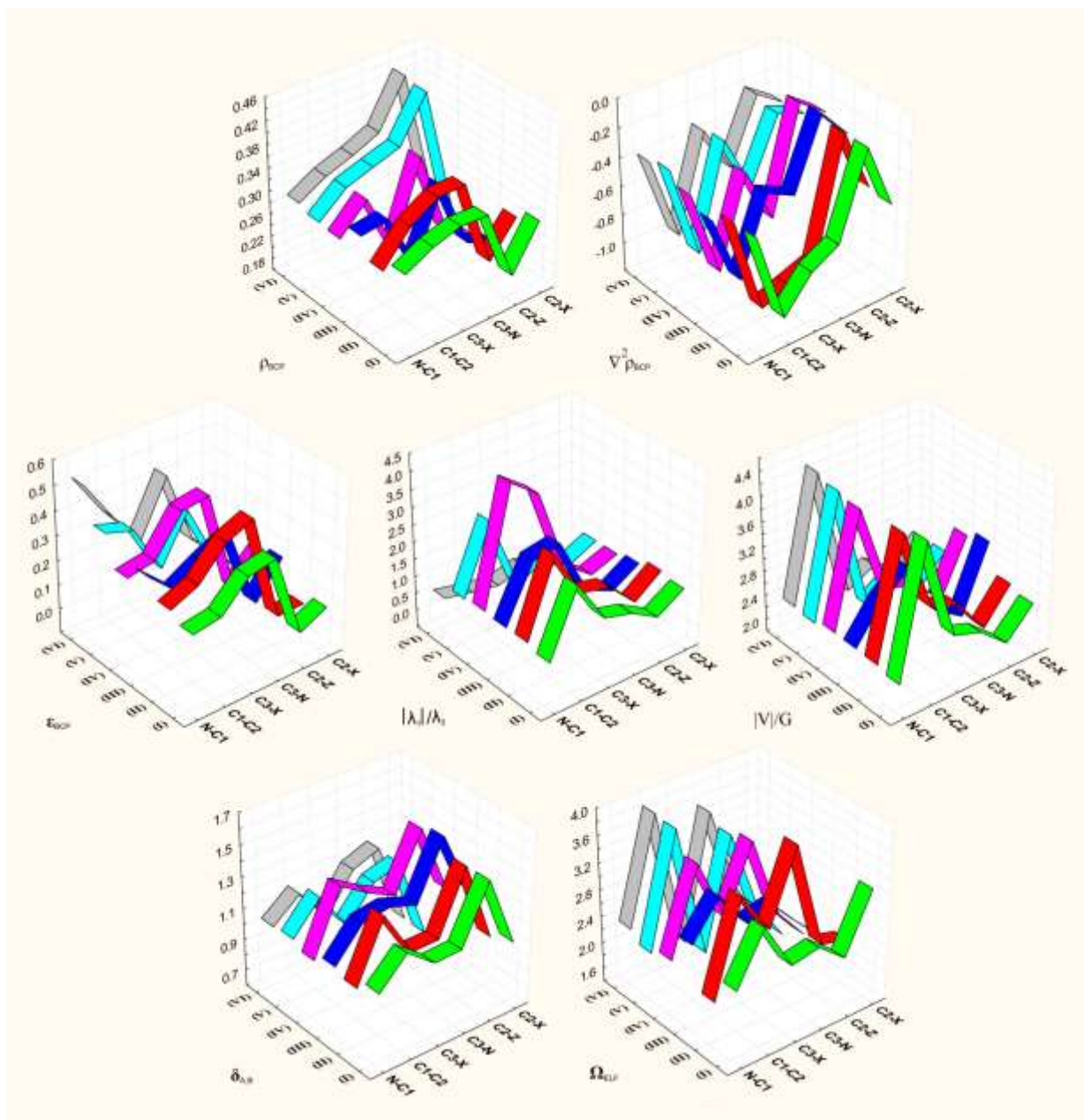


Figura 24 Gráficos das propriedades de ligação para cada uma das seis moléculas selecionadas: ρ_{BCP} , $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$, ε_{BCP} , $|\lambda_1|/\lambda_3$, $|V|/G$, $\delta_{\text{A,B}}$ e Ω_{ELF}

As propriedades da ligação N–C1 foram similares nos diferentes grupos, exceto quanto às elipticidades. A alta densidade eletrônica e o laplaciano negativo indicam um forte compartilhamento eletrônico, bem como o índice $|V|/G$. Uma transferência eletrônica é esperada devido às diferenças de eletronegatividade, o que é observado nos valores de $|\lambda_1|/\lambda_3$ próximos à unidade. Além disso, a população ELF e o índice de delocalização indicam um caráter de dupla ligação. Esses valores foram semelhantes aos encontrados na ligação C–N no pirrol para todas as propriedades, exceto elipticidade: enquanto no pirrol o valor foi de aproximadamente 0,179; nos mesoiônicos selecionados a elipticidade da ligação N–C1 variou entre 0,231 e 0,520.

Tabela 10 Propriedades das ligações envolvendo os anéis mesoiônicos e o átomo exocíclico, em unidades atômicas

Ligação	Propriedade	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
N-C1	ρ	0,297	0,276	0,309	0,278	0,281	0,289
	$\nabla^2\rho$	-0,403	-0,408	-0,495	-0,425	-0,352	-0,392
	ϵ	0,231	0,265	0,334	0,270	0,389	0,520
	$ \lambda_1 /\lambda_3$	0,893	1,015	0,987	1,017	0,937	0,996
	$ V /G$	2,301	2,357	2,367	2,369	2,279	2,305
	$\delta_{A,B}$	1,080	1,014	1,050	0,993	1,035	1,021
	Ω_{ELF}	2,509	2,103	2,725	2,263	2,147	2,292
C1-C2	ρ	0,322	0,330	0,316	0,325	0,321	0,316
	$\nabla^2\rho$	-1,033	-1,078	-0,990	-1,038	-1,014	-0,987
	ϵ	0,250	0,313	0,230	0,291	0,355	0,352
	$ \lambda_1 /\lambda_3$	2,717	3,127	2,542	4,297	2,828	2,609
	$ V /G$	4,349	4,232	2,953	4,155	4,208	4,288
	$\delta_{A,B}$	1,253	1,383	1,247	1,385	1,226	1,158
	Ω_{ELF}	3,246	3,467	3,256	3,514	3,815	3,842
C3-X	ρ	0,336	0,359	0,220	0,222	0,337	0,333
	$\nabla^2\rho$	-0,805	-1,008	-0,469	-0,430	-0,308	-0,333
	ϵ	0,359	0,432	0,294	0,441	0,156	0,214
	$ \lambda_1 /\lambda_3$	1,444	1,726	2,682	3,690	0,677	0,716
	$ V /G$	2,681	2,875	3,280	2,697	2,167	2,188
	$\delta_{A,B}$	1,114	1,086	1,274	1,273	0,973	0,943
	Ω_{ELF}	2,517	2,820	2,689	2,552	1,791	1,733
C3-N	ρ	0,334	0,360	0,333	0,358	0,352	0,354
	$\nabla^2\rho$	-0,699	-0,939	-0,564	-0,826	-0,693	-0,663
	ϵ	0,382	0,478	0,350	0,459	0,345	0,429
	$ \lambda_1 /\lambda_3$	1,226	1,540	1,021	1,309	1,069	1,069
	$ V /G$	2,530	2,740	2,384	2,587	2,457	2,424

C2-Z	$\delta_{A,B}$	1,120	1,088	1,212	1,182	1,178	1,172
	Ω_{ELF}	2,598	3,870	2,775	3,516	3,406	3,546
	ρ	0,208	0,206	0,213	0,209	0,428	0,433
	$\nabla^2\rho$	-0,126	-0,122	-0,086	-0,104	-0,267	-0,223
	ϵ	0,037	0,042	0,035	0,031	0,117	0,121
	$ \lambda_1 /\lambda_3$	0,757	0,752	0,649	0,697	0,600	0,587
	$ V /G$	2,146	2,143	2,091	2,117	2,097	2,079
	$\delta_{A,B}$	1,473	1,472	1,567	1,531	1,228	1,238
	Ω_{ELF}	2,259	2,237	2,325	2,264	2,160	2,218
	ρ	0,283	0,264	0,195	0,182	0,212	0,218
	$\nabla^2\rho$	-0,586	-0,563	-0,293	-0,239	-0,336	-0,348
	ϵ	0,091	0,044	0,177	0,138	0,016	0,017
	$ \lambda_1 /\lambda_3$	1,236	1,333	1,120	0,984	0,968	0,966
	$ V /G$	2,601	2,684	3,146	3,012	2,517	2,501
	$\delta_{A,B}$	1,015	0,955	1,167	1,080	0,700	0,706
	Ω_{ELF}	3,110	2,126	1,905	1,771	1,542	1,510

Tabela 11 Propriedades das ligações $C\alpha-Y$ and $C\alpha-C\beta$ das moléculas de referência, em unidades atômicas

Ligação	Propriedade	Acetona	2-Propanimina	Tioacetona	Furano	Pirrol	Tiofeno
Cα-Y	ρ	0,418	0,396	0,242	0,286	0,304	0,216
	$\nabla^2\rho$	-0,0186	-0,928	-0,083	-0,105	-0,590	-0,415
	ϵ	0,0833	0,214	0,128	0,091	0,179	0,223
	$ \lambda_1 /\lambda_3$	0,524	1,137	0,634	0,578	1,123	1,595
	$ V /G$	2,006	2,553	2,072	2,065	2,499	3,429
	$\delta_{A,B}$	1,391	1,612	1,932	0,952	1,108	1,297
	Ω_{ELF}	2,380	3,001	2,724	1,645	2,217	2,026
Ligação	Propriedade	Acetona	2-Propanimina	Tioacetona	Furano	Pirrol	Tiofeno
Cα-Cβ	ρ	0,260	0,260	0,261	0,345	0,330	0,335
	$\nabla^2\rho$	-0,691	-0,695	-0,698	-1,179	-1,086	-1,114
	ϵ	0,0443	0,0338	0,0242	0,296	0,263	0,247

$ \lambda_1 /\lambda_3$	1,496	1,532	1,542	3,932	3,306	3,504
$ V /G$	4,857	4,843	4,692	4,110	4,141	4,128
$\delta_{A,B}$	0,947	0,972	1,031	1,541	1,467	1,553
Ω_{ELF}	2,051	2,035	2,034	3,381	3,232	3,214

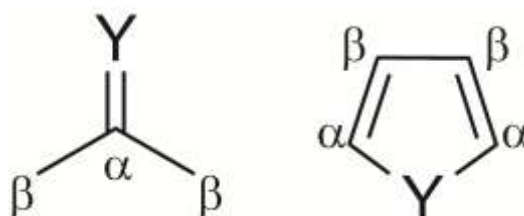


Figura 25 Estruturas gerais das moléculas de referências acíclicas (esquerda) e aromáticas (direita)

O compartilhamento eletrônico também é notável nas ligações C1–C2 e C3–N: ρ , $\nabla^2\rho_{BCP}$ e os índices $|V|/G$ e $|\lambda_1|/\lambda_3$ classificam essas ligações como interações compartilhadas. Além disso, $\delta_{A,B}$ e Ω_{ELF} sugerem uma ordem de ligação mais próxima de 2,0 do que na ligação N–C1. É interessante notar que, na presença do flúor (compostos **II** e **IV**), $\delta_{A,B}$ e Ω_{ELF} aumentam nas ligações C1–C2 e C3–N, mas diminuem em C2–X e N–C1, sugerindo que o átomo de flúor provoca uma reorganização eletrônica no anel mesoiônico.

Ao comparar as propriedades das ligações C1–C2 dos mesoiônicos com as ligações C α –C β das moléculas de referência, observou-se que os mesoiônicos apresentaram valores intermediários entre os dos compostos acíclicos e aromáticos, porém mais próximos dos aromáticos. Uma exceção aconteceu para ε_{BCP} e Ω_{ELF} : em alguns mesoiônicos, essas propriedades foram ainda maiores que as dos aromáticos de referência.

Para a maioria das propriedades, as ligações C3–N também tiveram um caráter intermediário entre as ligações C3–N de 2-propanimina e pirrol, embora mais parecidas com pirrol. Mais uma vez, a principal exceção ocorreu com ε_{BCP} , que foi claramente superior nos compostos mesoiônicos (0,345–0,4789) em relação às moléculas de referência (0,214 e 0,179).

A ligação C3–X também é uma interação compartilhada nos compostos **I–IV**. Os compostos **NNCS** apresentam maiores valores de ρ e um $\nabla^2\rho$ mais negativo, enquanto os compostos **NSS** possuem maiores valores para os índices $|V|/G$ e $|\lambda_1|/\lambda_3$. Embora os compostos **V** e **VI** também tenham altos valores de densidade eletrônica e um laplaciano negativo, o índice $|\lambda_1|/\lambda_3$ foi inferior a 1,0 e V/G apenas ligeiramente superior a 2,0. Além disso, $\delta_{A,B}$ e Ω_{ELF} foram menores que 1,0 e 2,0 respectivamente. Portanto, conclui-se que a

ligação C3–X é uma ligação simples polar com uma forte transferência eletrônica do carbono para o oxigênio em **V** e **VI**.

As propriedades da ligação C2–Z foram similares nos compostos **NSS** e **NNCS**, visto que em ambos os casos o enxofre é o átomo exocíclico. Nesses compostos (**I–IV**), a ligação foi caracterizada por um valor intermediário de ρ de aproximadamente 0,2; um $\nabla^2\rho$ ligeiramente negativo, $|\lambda_1|/\lambda_3$ menor que 1,0 e V/G de aproximadamente 2,1. Além disso, $\delta_{A,B}$ e Ω_{ELF} sugerem uma ordem de ligação entre 1,0 e 2,0. Essas ligações, portanto, apresentam um caráter intermediário entre interação compartilhada e de camada fechada com caráter parcialmente π .

Já os compostos **NOO** apresentaram maiores ρ e $\nabla^2\rho$ mais negativos para a ligação C2–Z, porém $|\lambda_1|/\lambda_3$, V/G , $\delta_{A,B}$ e Ω_{ELF} foram um pouco menores que os dos compostos **NSS** e **NNCS**. Esses valores são inconclusivos, porque algumas propriedades (ρ e $\nabla^2\rho$) apontam para um forte compartilhamento eletrônico entre carbono e oxigênio, enquanto as demais sugerem uma forte transferência de carga.

As ligações C2–Z não mostraram uma tendência geral: algumas propriedades foram mais próximas aos análogos acíclicos e outras aos análogos aromáticos. Além disso, os compostos **I–IV** apresentaram elipticidades bem menores que os compostos de referência, enquanto os compostos **V–VI** tiveram elipticidades um pouco maiores que as do furano e acetona. Portanto, a ligação acíclica C2–Z parece não contribuir significativamente para a delocalização π dentro do anel mesoiônico.

C2–X também pode ser classificada como uma interação compartilhada nos seis compostos selecionados, embora as estruturas **IV–VI** tenham apresentando λ_1/λ_3 pouco menores do que 1,0. As maiores magnitudes para a densidade e o laplaciano foram encontradas nos compostos **NNCS**, seguidos pelos **NOO** e **NSS**. O índice de delocalização eletrônica foi de aproximadamente 1,0 para os compostos **I–IV**, mas caiu para 0,7 em **V** e **VI**. A população ELF também foi pequena nos compostos **NOO**, aproximadamente 1,5. Curiosamente, a população ELF é menor que 2,0 nos compostos **NSS**, embora maior que 3,0 no composto **NNCS I**.

Embora as ligações C2–X e C3–X sejam formadas pelos mesmos elementos, elas mostraram padrões bem diferentes: enquanto C3–X seguiu a tendência geral de valores intermediários, porém mais próximos dos análogos aromáticos (exceto pela elipticidade), C2–X apresentou menores valores de ρ , $\nabla^2\rho$, ϵ_{BCP} , $\delta_{A,B}$ e Ω_{ELF} que as moléculas de referência. A exceção foi quanto a ϵ_{BCP} nos compostos **NSS**: elas apresentaram valores mais próximos da ligação C–S da tioacetona do que do tiofeno.

Em geral, observou-se que a maioria das ligações são covalentes ou polares e que a transferência de carga tem um papel importante nas interações envolvendo heterotátomos, como C–N, C–O e C–S. Além disso, a presença de $R_A = F$ está associada a um fortalecimento das ligações C1–C2 e C3–N, mas um enfraquecimento das ligações C2–X e N–C1. Ademais, C2–X é a ligação mais fraca dentro do anel mesoiônico nos compostos **NSS** e **NOO**. Combinados, os dois efeitos podem ser responsáveis pelas estruturas acíclicas dos compostos **NOO** contendo flúor.

De acordo com os índices de delocalização e as populações ELF, há mais de dois elétrons associados a cada ligação, exceto C2–X, o que sugere uma importante delocalização π no anel mesoiônico. Embora elipticidade seja comumente associada à presença de uma dupla ligação, seu valor no BCP não é suficiente para indicar o grau de caráter π de uma ligação. Os cálculos apontam altos valores de elipticidade nos BCPs dos anéis mesoiônicos: ε_{BCP} é maior que 0,15 para todas as ligações endocíclicas, com exceção de C2–X. Algumas dessas ligações apresentam valores superiores a 0,40, o que é maior do que o esperado para uma ligação dupla formal como a do etano (0,30). No entanto, é improvável que os anéis sejam constituídos por quatro ligações duplas formais. Portanto, algum efeito adicional deve ser responsável pelos valores tão altos de elipticidade.

Para verificar se essas elipticidades não usuais não foram causadas pelo funcional ou pelo conjunto de base usados, foram executados cálculos MP2, B3LYP e M06-2X utilizando os conjuntos de funções de base 6-311+G, 6-311G(d,p), cc-pVDZ e cc-pVTZ para os seis compostos selecionados.⁵ Embora os valores de elipticidade variem de um método para outro, eles ainda são superiores a 0,20 para a maior parte das combinações de ligações, métodos e bases. Em alguns casos, as elipticidades obtidas foram superiores às daquelas dos cálculos iniciais M06-2x/cc-pVTZ. Portanto, as altas elipticidades não são inerentes ao método usado.

Os perfis de elipticidade de cada ligação foram calculados de modo a avaliar o caráter π dessas interações. As elipticidades variaram de zero, nas proximidades dos atratores nucleares, até um máximo entre 0,10 e 0,66. Todas as ligações mostraram perfis assimétricos e a maioria apresentou dois máximos ao longo do caminho de ligação. Isso mostra a importância da polaridade dessas ligações, mesmo em C1–C2, que envolve dois átomos de carbono.⁶

⁵ Os valores de elipticidade para cada combinação de método e base são mostrados da Tabela 32 à Tabela 37 no Apêndice.

⁶ Os perfis são mostrados da Figura 55 à Figura 60 no Apêndice.

O ângulo ϕ entre o segundo autovetor da Hessiana e o vetor normal ao plano do anel também foi avaliado ao longo dos caminhos de ligação. Nas regiões de alta elipticidade, os dois vetores foram praticamente paralelos. Em alguns casos, o ângulo ϕ cresceu rapidamente para 90° , mas apenas em regiões onde a elipticidade aproximava-se de zero, o que costuma ser apontado como evidência de um forte caráter π .¹¹⁹

As elipticidades foram claramente maiores nos caminhos das ligações C1–C2 e C3–N quando $R_A = F$ (compostos **II** e **IV**), o que correlaciona bem com o aumento de $\delta_{A,B}$ e Ω_{ELF} nessas ligações. Por outro lado, os perfis de N–C1 e C2–X não mostraram uma correlação direta com a presença do flúor: a elipticidade aumentou em algumas regiões, mas diminuiu em outras. Por fim, as elipticidades nos perfis C3–X também sofreram aumento, enquanto os das ligações C2–Z foram indiferentes à presença do grupamento F.

É importante mencionar que perfis com alta elipticidade e ângulo ϕ próximo a zero também foram encontrados em interações comumente classificadas como ligações σ : C–H, C–CH₃, N–H e N–CH₃ nas estruturas **I–VI**. Estes perfis foram calculados entre os átomos do anel e grupos substituintes ligados a eles. O comportamento não é exclusivo dos mesoiônicos; verificou-se que as ligações C–H em furano e pirrol também exibiram máximos de elipticidade de aproximadamente 0,10 no caminho de ligação.

Domínios de localização de ELF foram usados para estudar as ligações químicas (ver Figura 26). Todas as ligações do anel mesoiônico exibiram bacias dissinápticas em "forma de feijão", similares às encontradas no benzeno e em outras moléculas aromáticas. Este resultado reforça o caráter π das ligações do anel.

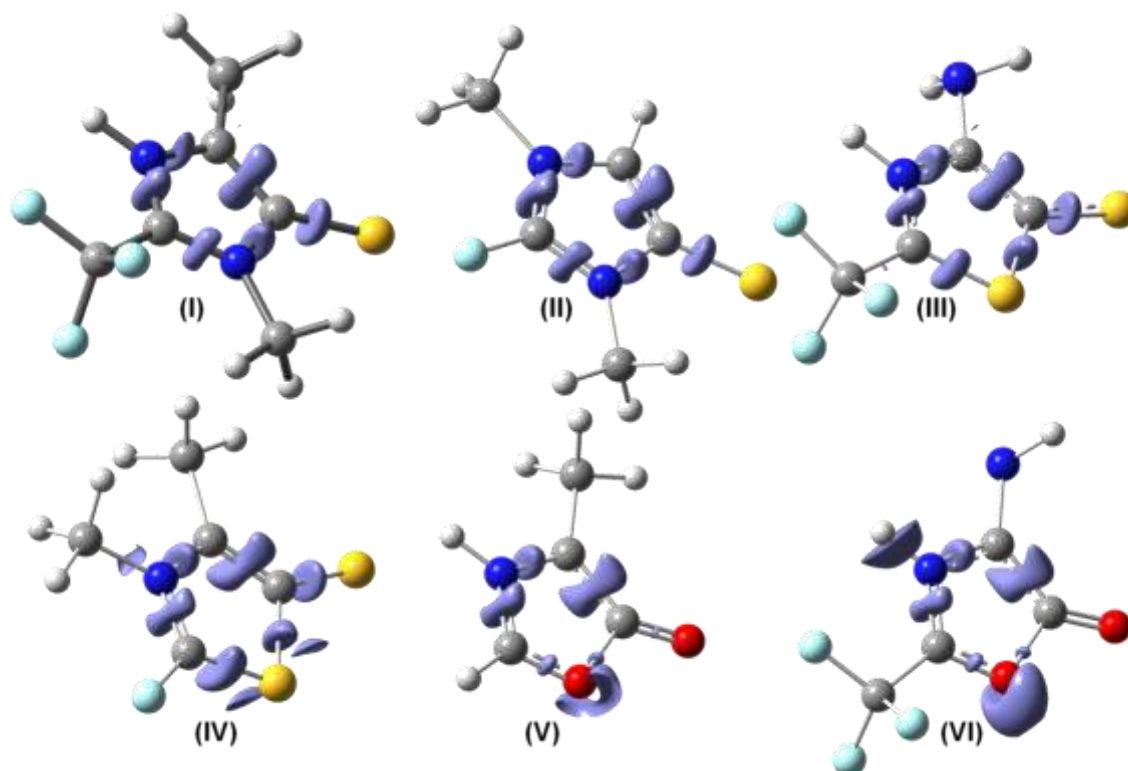


Figura 26 Domínios ELF com $ELF > 0.85$ para os compostos selecionados (apenas os domínios próximos aos átomos do anel são mostrados)

A bacia $V(C1,C2)$ foi a mais volumosa para os seis compostos selecionados, exibindo um alongamento perpendicular ao plano do anel. As ligações envolvendo átomos do anel e grupos exocíclicos (incluindo $C2-Z$) exibiram bacias com formas arredondadas, indicando uma maior contribuição σ nessas interações. As bacias menos volumosas foram $V(C2,X)$, estas foram as "mais arredondadas" dentro do anel mesoiônico. Por fim, à exceção de $V(C1,C2)$, as bacias de ligação dos compostos **NNCS** (**I** e **II**) exibiram formas e volumes similares entre si, o que sugere que essas moléculas tenham uma distribuição π mais homogênea.

5.4 Análises de Carga

Cargas atômicas foram calculadas para os átomos dos anéis e o átomo Z usando as metodologias QTAIM e NBO. Os valores médios são mostrados na Tabela 12. Qualitativamente, as cargas QTAIM e NBO mostraram certa similaridade: na maioria dos casos, ambas mostraram o mesmo sinal. No entanto, houve duas exceções: a carga média do átomo C2 no grupo **NNCS** e a carga média do átomo C1 no grupo **NOO**.

Tabela 12 Cargas atômicas médias NBO, QTAIM e Geodésicas. Desvios padrão são mostrados entre parênteses

Átomo	NBO			QTAIM			GEODÉSICA		
	NNCS	NSS	NOO	NNCS	NSS	NOO	NNCS	NSS	NOO
C1	+0,049	+0,046	-0,125	+0,485	+0,526	+0,448	+0,233	+0,172	-0,138
	(0,159)	(0,161)	(0,165)	(0,208)	(0,205)	(0,208)	(0,314)	(0,306)	(0,347)
N	-0,391	-0,370	-0,366	-1,273	-1,267	-1,286	-0,074	+0,011	-0,036
	(0,095)	(0,088)	(0,092)	(0,011)	(0,009)	(0,012)	(0,280)	(0,238)	(0,243)
C3	+0,394	+0,041	+0,386	+1,297	+0,526	+1,267	-0,095	-0,100	+0,057
	(0,275)	(0,294)	(0,021)	(0,390)	(0,334)	(0,020)	(0,285)	(0,222)	(0,080)
X	-0,337	+0,458	-0,467	-1,229	+0,380	-1,086	+0,333	+0,151	-0,231
	(0,020)	(0,044)	(0,010)	(0,012)	(0,043)	(0,012)	(0,084)	(0,034)	(0,040)
C2	-0,015	-0,356	+0,676	+0,099	-0,393	+1,402	-0,249	-0,163	+0,500
	(0,011)	(0,020)	(0,013)	(0,023)	(0,012)	(0,020)	(0,160)	(0,121)	(0,125)
Z	-0,372	-0,232	-0,621	-0,161	-0,032	-1,245	-0,415	-0,360	-0,467
	(0,022)	(0,033)	(0,017)	(0,026)	(0,039)	(0,008)	(0,222)	(0,023)	(0,023)

O átomo N exibiu uma carga média NBO de aproximadamente -0,4 e uma carga média QTAIM de -1,3. É válido mencionar que a mudança do grupamento -H para -CH₃ na posição R teve um efeito mais pronunciado na carga NBO do que na carga QTAIM. Além disso, as cargas atômicas N foram semelhantes nos diferentes grupos, pois em todos eles o átomo N possui os mesmos átomos vizinhos. Ademais, as cargas NBO do átomo N apresentaram uma maior variação com o tipo de anel do que as cargas QTAIM.

Embora C1 também tenha átomos vizinhos similares em todos os grupos, houve uma diferença maior entre as cargas médias NBO de **NNCS/NSS** e **NOO**, de cerca de -0,17. É importante notar que o átomo C1 está ligado ao grupo substituinte R_A, que varia de uma molécula para outra dentro do mesmo grupo; por isso, a carga NBO C1 mostra um desvio padrão alto de aproximadamente 0,16 para cada anel. Desse modo, dependendo do grupo substituinte R_A, a carga NBO C1 pode ser positiva ou negativa; enquanto a carga QTAIM C1 não mostra diferença significativa entre os diferentes grupos (**NNCS**, **NSS** e **NOO**), sendo de aproximadamente +0,5. Embora o desvio padrão também seja alto (aproximadamente 0,2), nenhuma das moléculas apresentaram uma carga QTAIM C1 negativa.

As cargas atômicas QTAIM e NBO para o átomo C2 são bem distintas nos diferentes tipos de anel, devido aos diferentes grupos X e Z ligados a esse átomo. A carga no átomo C2 correlaciona com o caráter retirador de elétrons de X e Z; portanto, aumenta na ordem: **NSS** < **NNCS** < **NOO**. Embora as cargas médias C2 sejam próximas a zero tanto para NBO quanto para QTAIM, o comportamento para algumas moléculas individuais é distinto: A carga NBO é negativa em alguns compostos, enquanto a carga QTAIM se mantém positiva para todos os mesoiônicos estudados.

Analogamente a C2, as cargas atômicas de X (nitrogênio para **NNCS**, enxofre para **NSS** e oxigênio para **NOO**) diminuem de **NSS** para **NNCS** ou **NOO**. No entanto, os diferentes métodos não concordam sobre qual tipo de anel possui a carga X mais negativa: a carga NBO tem maior magnitude no grupo **NOO**, enquanto a carga QTAIM tem maior magnitude para **NNCS**. As cargas do átomo Z também estão relacionadas com C2: elas diminuem de **NSS** para **NNCS** e deste para **NOO**.

As cargas médias C3 foram positivas nos três anéis e exibiram valores similares em **NNCS** e **NOO** (NBO: +0,39 e QTAIM: +1,3), já as cargas **NSS** foram bem menores. Mais uma vez, o desvio padrão foi grande para **NNCS** e **NSS**, porque C3 está ligado ao grupo R_A , que varia de uma molécula para outra. O grupo **NOO** não seguiu a mesma tendência porque não houve estruturas cíclicas deste grupo com $R_A = F$, sendo este substituinte o principal responsável pelas variações das cargas C3.

De modo geral, as cargas puderam ser racionalizadas através das eletronegatividades do elemento considerado e dos elementos ao seu redor. Na maioria dos casos, as cargas QTAIM exibiram valores absolutos maiores que as NBO, mas elas concordaram quanto ao sinal. As principais exceções ocorreram quando a carga se aproximou de zero ou quando a variação no grupo substituinte desempenhou um papel importante. Além disso, as cargas NBO variaram de modo mais significativo que as QTAIM com a mudança de um grupo ligado ao átomo em consideração de $-H$ para $-CH_3$.

Devido às diferenças entre as cargas NBO e QTAIM, um terceiro modelo de carga foi aplicado para avaliar as cargas atômicas nesses compostos: o método geodésico para o cálculo de cargas derivadas do potencial eletrostático. Os valores médios dessa carga são mostrados na Tabela 12.

As cargas médias do átomo N usando o esquema geodésico foram praticamente nulas para os três grupos, sendo bastante diferente dos resultados QTAIM e NBO. Importante notar que metade dos compostos mesoiônicos apresentou uma carga negativa (aqueles com $R = H$) e

a outra metade apresentou uma carga positiva ($R = \text{CH}_3$). Isso sugere que o método geodésico é ainda mais sensível à troca dos grupos $-\text{H}$ e $-\text{CH}_3$ do que o NBO.

As cargas C1 variaram de acordo com o grupo substituinte R_D . Para a maioria dos compostos, foi positiva para $R_D = \text{CH}_3$ ou NH_2 e negativa para $R_D = \text{H}$. As cargas médias foram positivas para **NNCS** e **NSS**, mas negativas para **NOO**. Esta tendência foi semelhante à do método NBO, mas a abordagem geodésica exibiu maiores valores absolutos e maiores desvios-padrão.

Mais uma vez, as cargas C2 variaram consideravelmente de um grupo para outro, devido à natureza de X e Z em cada grupo. Para **NNCS** e **NSS**, as cargas médias do átomo C2 foram negativas, enquanto para os compostos **NOO** elas foram positivas. No entanto, alguns compostos **NSS** com $R_D = \text{H}$ exibiram pequenas cargas positivas. Além disso, os desvios-padrão não foram altos, uma vez que C2 não é ligado a qualquer grupo substituinte (R , R_A ou R_D).

As cargas médias no átomo X tiveram uma tendência oposta à de C2: foram positivas para **NNCS** e **NSS** e negativas para **NOO**. Desvios-padrão foram pequenos, devido à pouca interferência dos grupos substituintes. Os diferentes métodos discordaram quanto à carga X dos compostos **NNCS**: o esquema geodésico apontou uma carga claramente positiva, enquanto NBO e QTAIM apontaram uma carga negativa.

Já as cargas médias do átomo C3 foram praticamente nulas nos três grupos, sendo ligeiramente negativas para **NNCS** e **NSS** e ligeiramente positivas para **NOO**. As cargas mais negativas foram observadas quando $R = \text{CH}_3$ e $R_A = \text{F}$. Novamente, a tendência das cargas geodésicas difere do observado para NBO e QTAIM.

Semelhante aos demais métodos, a carga média Z foi negativa nos três grupos, aproximando-se mais dos resultados obtidos com NBO do que QTAIM. A ordem de carga entre os diferentes grupos foi: **NSS** > **NNCS** > **NOO**. Os desvios entre as cargas médias QTAIM, NBO e Geodésica são mostrados da Tabela 13 à Tabela 15. Em geral, as cargas QTAIM foram mais positivas que as NBO e Geodésicas para C1, C2 e C3; e mais negativas para N e X. De forma semelhante, as cargas NBO foram mais positivas que as Geodésicas para C2 e C3; e mais negativas para N e X. Já os desvios nas cargas médias Z não mostraram uma tendência clara, variando de um grupo para outro.

Tabela 13 Desvios entre as cargas médias QTAIM e NBO

QTAIM-NBO						
	N	C3	X	C1	C2	Z
NNCS	-0,882	0,904	-0,892	0,437	0,114	0,211
NSS	-0,897	0,488	-0,078	0,480	-0,037	0,200
NOO	-0,920	0,881	-0,619	0,573	0,727	-0,624
MÉDIA	-0,900	0,758	-0,530	0,497	0,268	-0,071

Tabela 14 Desvios entre as cargas médias QTAIM e Geodésica

QTAIM-GEODÉSICA						
	N	C3	X	C1	C2	Z
NNCS	-1,199	1,393	-1,562	0,252	0,348	0,306
NSS	-1,278	0,628	0,228	0,354	-0,230	0,328
NOO	-1,250	1,211	-0,854	0,586	0,903	-0,749
MÉDIA	-1,242	1,077	-0,730	0,397	0,340	-0,038

Tabela 15 Desvios entre as cargas médias NBO e Geodésica

NBO-GEODÉSICA						
	N	C3	X	C1	C2	Z
NNCS	-0,317	0,489	-0,670	-0,184	0,234	0,095
NSS	-0,381	0,140	0,306	-0,126	-0,193	0,128
NOO	-0,330	0,330	-0,236	0,013	0,176	-0,125
MÉDIA	-0,343	0,320	-0,200	-0,099	0,072	0,032

Outra análise foi realizada considerando a soma das cargas dentro do anel mesoiônico e a carga no átomo exocíclico. Referências clássicas de mesoiônicos afirmam que essas moléculas possuem uma carga positiva associada aos átomos do anel e uma carga negativa no grupo exocíclico.^{2,11,16} As cargas líquidas de anel, RNC, usando os métodos NBO, QTAIM e Geodésico são mostradas na Tabela 16.

Tabela 16 Cargas Líquidas de Anel médias. Desvios-padrão são mostrados entre parênteses

	Carga Líquida de Anel		
	NBO	QTAIM	Geodésica
NNCS	-0,300 (0,273)	-0,620 (0,394)	-0,091 (0,348)
NSS	-0,182 (0,286)	-0,226 (0,402)	+0,072 (0,202)
NOO	+0,104 (0,189)	+0,746 (0,215)	+0,151 (0,202)

As RNC médias para os compostos **NNCS** foram negativas pelos três métodos e apresentaram altos desvios-padrão (0,273 para NBO, 0,394 para QTAIM e 0,348 para carga Geodésica); o que indica que as cargas de anel sofrem grande variação de uma molécula para outra. Moléculas com $R_A = F$ e $R_D = NH_2$ tiveram maior tendência a uma RNC positiva, por causa do caráter retirador de elétrons destes grupos. Conforme mencionado anteriormente, as cargas Geodésicas sofrem grande variação com a troca dos grupos $-H$ e $-CH_3$. Desse modo, os compostos com $R = H$ tenderam a RNC negativas, enquanto os compostos com $R = CH_3$ tenderam a RNC positivas.

Já para os compostos **NSS**, as RNC médias foram maiores que as **NNCS** para os três métodos usados. Apesar do aumento, elas continuaram negativas segundo os métodos QTAIM e NBO, porém mais próximas de zero. Por outro lado, as RNC médias geodésicas foram positivas, embora muito próximas a zero. Os desvios-padrão também foram muito altos. Todos os grupos apresentaram alguns compostos com RNC positivas e outros com RNC negativas.

Novamente, a RNC aumentou de **NSS** para **NOO**. Além disso, todos os métodos exibiram valores médios positivos e altos desvios-padrão para os compostos **NOO** (0,189 para NBO, 0,215 para QTAIM e 0,202 para carga geodésica). Um pequeno grupo de moléculas apresentou RNC negativa com os métodos NBO e Geodésico, mas nenhuma teve uma RNC negativa usando QTAIM.

Embora as cargas atômicas Z estejam de acordo com as definições clássicas de mesoiônicos,^{2,11,14} na maioria dos casos o mesmo não aconteceu com RNC. As RNC foram

negativas na maior parte dos compostos, o que significa que os grupos substituintes contribuem com a carga positiva necessária para fornecer o balanço de cargas.

Outra definição de mesoiônicos^{13,17,18} afirma que uma carga positiva está associada a uma região específica dentro do anel (o que neste trabalho incluiria N, C3, X, R e R_A) e outra região está associada com uma carga negativa (C1, C2, Z e R_D). Convém analisar se as somas das cargas de acordo com essas regiões estão de acordo com esta definição. Para esta análise a "região negativa" foi chamada de "Fragmento A" e a "região positiva" de Fragmento B (Figura 2).

Os resultados mostram claramente que nem todos os átomos (ou grupos) pertencentes a cada região apresentam a carga especificada; no entanto, decidiu-se examinar não apenas as cargas individuais, mas as cargas líquidas de cada fragmento para os seis compostos selecionados. Os resultados são mostrados da Tabela 17.

Tabela 17 Módulo das cargas líquidas de fragmentos e relações de sinais dos Fragmentos A/B

Composto	QTAIM	NBO	GEODÉSICA
I	0,51 (-/+)	0,20 (+/-)	0,36 (+/-)
II	0,30 (-/+)	0,32 (+/-)	0,67 (+/-)
III	0,16 (-/+)	0,42 (+/-)	0,24 (+/-)
IV	0,01 (-/+)	0,52 (+/-)	0,42 (+/-)
V	0,54 (-/+)	0,05 (+/-)	0,05 (+/-)
VI	0,62 (-/+)	0,02 (-/+)	0,05 (+/-)

O Fragmento A apresentou uma carga QTAIM negativa e o Fragmento B uma positiva. A carga líquida no Fragmento A seguiu a seguinte ordem: **VI** < **V** < **I** < **II** < **III** < **IV**. Nota-se que para os compostos **NSS** houve apenas uma pequena "transferência de carga" entre os fragmentos. Já para o grupo **NOO**, essa transferência foi de aproximadamente meio elétron (0,5 e), enquanto o grupo **NNCS** exibiu um valor intermediário.

As cargas líquidas NBO apresentaram um comportamento bem diferente: uma carga positiva para o Fragmento A e negativa para o Fragmento B, com exceção do composto **VI**. Ainda assim, a ordem das cargas líquidas foi a mesma da calculada por QTAIM (**VI** < **V** < **I** < **II** < **III** < **IV** para o Fragmento A), mesmo com as transferências de carga tendo ocorrido na "direção oposta". Além disso, os compostos **NSS** apresentaram as maiores magnitudes para carga líquida, enquanto nos **NOO** os fragmentos foram praticamente neutros.

Usando o esquema geodésico, o Fragmento A foi positivo e o B negativo para os seis compostos, um comportamento mais parecido com a abordagem NBO do que QTAIM. Ademais, a ordem da carga líquida pelo algoritmo geodésico foi diferente das dos outros: **VI** < **V** < **III** < **I** < **IV** < **II** (para o Fragmento A). Finalmente, a maior transferência de carga ocorreu no composto **II**, enquanto as menores foram nos compostos **NOO**: **V** e **VI**.

Existe certa concordância qualitativa entre os diferentes métodos quanto às cargas de átomos individuais e as cargas líquidas de anel. Também houve certa semelhança nos resultados NBO e Geodésico para as cargas dos fragmentos. E apesar de NBO e QTAIM apresentarem as mesmas ordens quanto à carga líquida dos fragmentos, os dois métodos tiveram tendências opostas quanto à transferência de carga entre A e B. Não está claro qual dos três métodos é mais adequado para o cálculo de cargas nos compostos mesoiônicos, embora as cargas líquidas QTAIM para os fragmentos estejam em conformidade com o proposto por Oliveira e outros (1996).¹³

5.5 Compostos Acíclicos

Conforme mencionado anteriormente, a presença de flúor na posição R_A tem um grande impacto nas propriedades dos anéis mesoiônicos. Para os compostos **NOO**, o efeito é tão forte que esses compostos resultaram em estruturas acíclicas após a otimização de geometria. Essas seis estruturas foram caracterizadas como acíclicas através de parâmetros geométricos e cálculos NBO em um trabalho anterior.⁹ Neste estudo, foram utilizados parâmetros topológicos para caracterizar essas estruturas como acíclicas. A Figura 27 mostra os gráficos moleculares correspondentes.

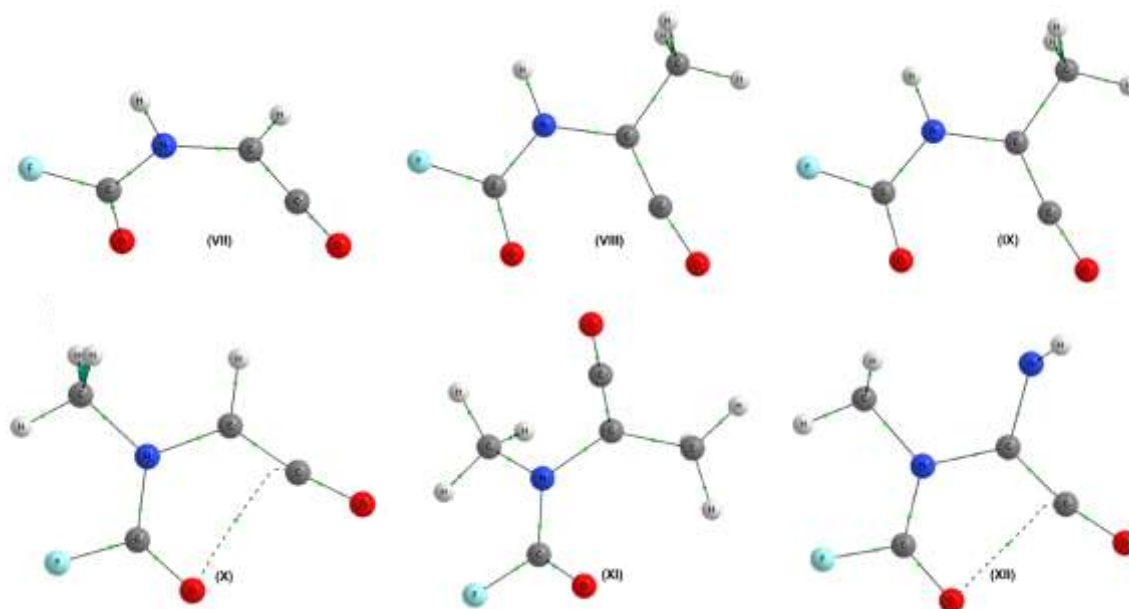


Figura 27 Gráficos moleculares dos compostos acíclicos

A primeira evidência topológica é a ausência do BCP associado à ligação C2–X. Quatro dos seis compostos não apresentaram esse ponto crítico. No entanto, os compostos **X** e **XII** apresentaram BCP muito próximo ao RCP e com densidades similares. No composto **X**, $\rho_{\text{BCP}} = 0,0206$ e $\rho_{\text{RCP}} = 0,0205$. Já para **XII**, $\rho_{\text{BCP}} = 0,0242$ e $\rho_{\text{RCP}} = 0,0226$. Esses resultados apontam que os pontos críticos da ligação C2–X e do anel estão na iminência de coalescerem em ambos os compostos.

A presença de um BCP, no entanto, não é evidência suficiente para caracterizar uma ligação química. Existem vários relatos na literatura de interações importantes que acontecem mesmo na ausência de BCP^{93,94} e de BCPs que não denotam ligações químicas.¹²⁰ Portanto, os compostos **X** e **XII**, apesar de topologicamente cíclicos, exibiram propriedades de ligações bem diferentes das dos outros compostos **NOO** na Análise de Componentes Principais. E, embora os compostos **NNCS** e **NSS** contendo flúor também tenham se afastado dos seus análogos nos gráficos da PCA (Figura 20 à Figura 22), essas separações foram muito menores do que as dos compostos **NOO**.

Finalmente, observou-se que as propriedades de RCP dos compostos **X** e **XII** foram bem diferentes das demais estruturas **NOO** (ver Tabela 8): $\rho_{\text{RCP}} = 0,0205$; $\nabla^2\rho_{\text{RCP}} = 0,09861$; $\epsilon_{\text{BCP}} = 25,6$ (composto **X**); $\rho_{\text{RCP}} = 0,0226$; $\nabla^2\rho_{\text{RCP}} = 0,122$; $\epsilon_{\text{BCP}} = 4,36$ (composto **XII**). Conforme observado por Griffiths e Popelier (2013),⁷⁵ as propriedades de RCP de um tipo de anel sofrem pouca variação devido à mudança de grupos substituintes. Portanto, todas as evidências apontam que essas seis estruturas **NOO** não podem ser caracterizadas como compostos heterocíclicos 1,3-oxazólio.

5.6 Dímeros de Mesoioônicos

Devido à escassez de estudos teóricos e experimentais sobre complexos de mesoioônicos ligados por interações não covalentes, foi necessário fazer uma busca por orientações favoráveis para a formação dos dímeros. De acordo com o modelo II apresentado na Figura 3, esses compostos teriam uma região de carga positiva e outra de carga negativa, o que favoreceria interações em uma orientação antiparalela (Figura 14, à direita). No entanto, se esses compostos forem aromáticos, como sugerido por vários autores, interações π -stacking do tipo sanduíche¹²¹ seriam favorecidas tanto na orientação paralela (Figura 14, à esquerda) quanto antiparalela.

5.6.1 Scan Rígido

A busca por uma geometria de mínimo para esses dímeros iniciou-se com um scan rígido variando a distância entre os monômeros de 2,0 a 7,0 Å em passos de 0,5 Å. As distâncias de mínimo encontradas no scan são mostradas na Tabela 18.

Tabela 18 Distâncias de mínimo (em Å) na coordenada de scan

Grupo	Paralelo		Antiparalelo	
	-H	-Ph	-H	-Ph
NNCS	> 7,0	4,0	3,5 ^a / 3,0 ^b	3,5
NSS	> 7,0	4,0	3,5	3,5
NOO	> 7,0	4,0 ^a / 3,5 ^b	3,5	3,5

^a apenas para o conjunto de base cc-pVTZ

^b apenas para o conjunto de base 6-311g(d,p)

Os compostos com $R' = H$ em orientações paralelas não apresentaram mínimo de energia em nenhum dos três anéis na faixa de distâncias estudada. Em vez disso, a energia decaiu assintoticamente com a separação entre os monômeros; sugerindo (a esse nível de cálculo) que esses anéis não formam dímeros nessa orientação.

Por outro lado, em orientações paralelas, os compostos com $R' = Ph$ apresentaram mínimos a uma separação de aproximadamente 4,0 Å para todos os anéis. Esse resultado sugere que a participação dos grupos aromáticos é essencial nas interações entre os monômeros.

Para os dímeros em orientações antiparalelas, mínimos de energia foram encontrados a distâncias de 3,5 Å tanto para os compostos com $R' = H$ quanto para $R' = Ph$. Dessa vez, a participação dos grupos fenilas não foi essencial para a formação dos dímeros, sugerindo que há interações atrativas entre os anéis mesoiônicos nessa orientação.

Não houve mudança significativa entre os resultados das funções de base utilizadas no *scan*, apenas em dois casos a base 6-311g(d,p) apresentou um mínimo a uma distância 0,5 Å inferior ao da base cc-pVTZ (um passo de diferença na varredura). As geometrias de mínimo na base cc-pVTZ foram então utilizadas como chute inicial para a otimização de geometria dos complexos.

5.6.2 Dímeros não fenilados

A otimização de geometria para os complexos não fenilados ($R' = H$) foi realizada apenas para os dímeros antiparalelos. Os dímeros **NSS** e **NOO** permaneceram em orientações antiparalelas na geometria de mínimo, mas o dímero de **NNCS** sofreu grande mudança na orientação relativa do complexo, ficando os monômeros próximos da coplanaridade.

Cálculos QTAIM revelaram entre 3 e 4 caminhos de ligação entre os monômeros nos complexos **NSS** e **NOO**, conforme ilustra a Figura 28 e a Figura 29. Os respectivos BCPs apresentaram ρ_{BCP} da ordem de 0,01 e $\delta_{(A,B)}$ abaixo de 0,1; típicos de interações de van der Waals. Por outro lado, o complexo **NNCS** apresentou dois caminhos de ligação equivalentes para a interação $S \cdots H$ com $\rho_{BCP} = 0,038$ e $\delta_{(A,B)} = 0,167$ (Figura 30), indicando que o complexo está ligado por uma interação mais forte. Os valores dessas propriedades de ligação encontram-se na Tabela 19.

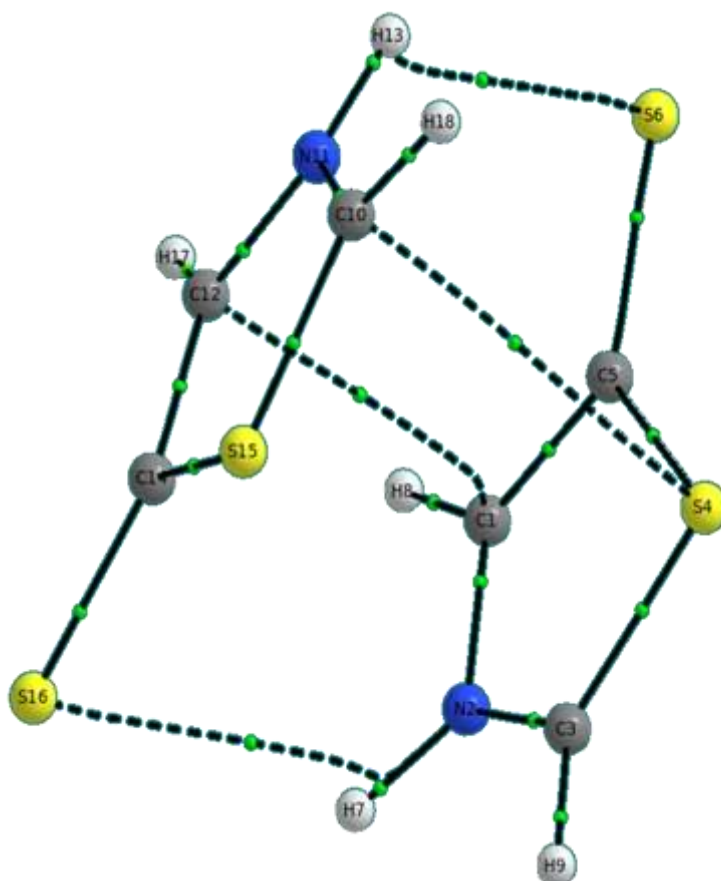


Figura 28 Gráfico molecular do dímero antiparalelo NSS com R' = H

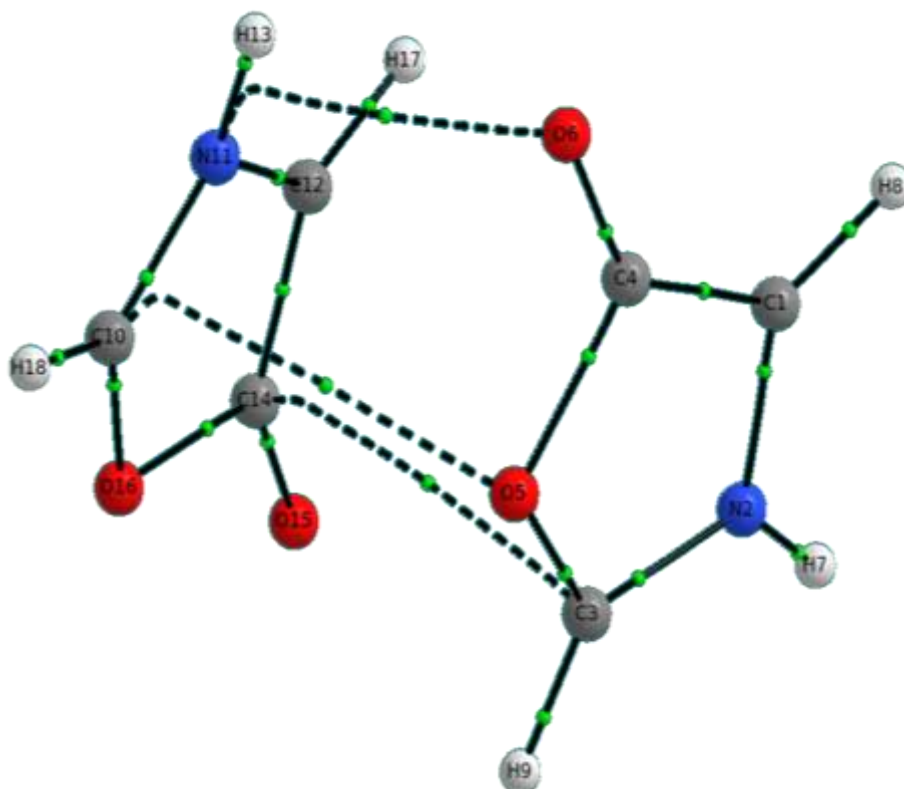


Figura 29 Gráfico molecular do dímero antiparalelo de NOO com R' = H

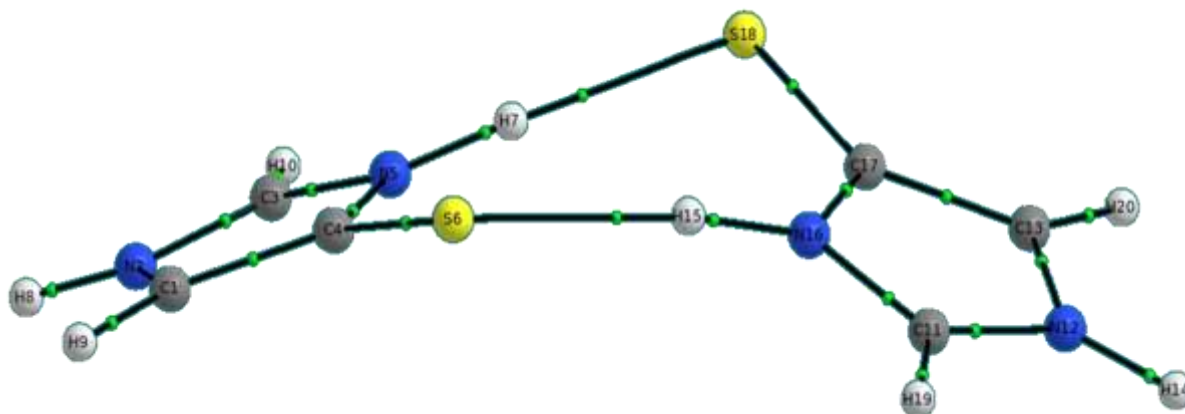


Figura 30 Gráfico molecular do dímero antiparalelo de NNCS com R' = H

Tabela 19 Propriedades de ligação das interações intermoleculares nos dímeros antiparalelos de mesoiônicos com R' = H

	NNCS		NSS			NOO		
	S ₆ –H ₁₅	C ₁ –C ₁₂	S ₆ –H ₁₃	N ₂ –S ₁₆	S ₄ –C ₁₀	C ₃ –C ₁₄	O ₅ –C ₁₀	O ₆ –N ₁₁
ρ	0,038	0,012	0,014	0,012	0,007	0,010	0,012	0,012
$\nabla^2\rho$	0,049	0,036	0,039	0,037	0,021	0,033	0,043	0,047
$\delta_{(A,B)}$	0,167	0,035	0,060	0,068	0,030	0,016	0,026	0,055

Adicionalmente, os dímeros foram investigados através de cálculos NCI. As superfícies NCI características desses complexos são mostradas da Figura 31 à Figura 33, enquanto os gráficos de s versus $sign(\lambda_2)\rho$ para os mesmos sistemas são exibidos da Figura 34 à Figura 36.

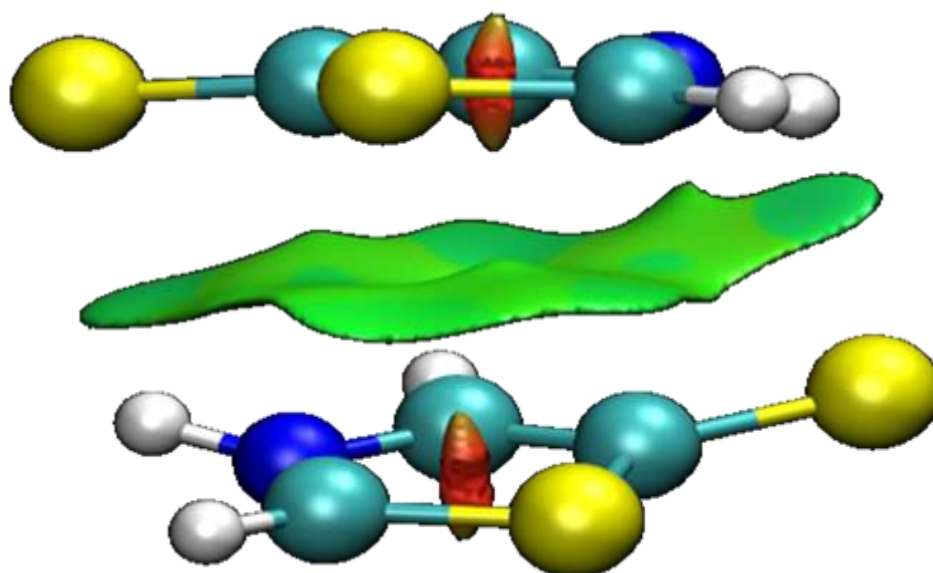


Figura 31 Superfícies NCI para o complexo antiparalelo de NSS com $R' = H$ ($s = 0,5$ u.a. e escala de cor de $-0,05 < \text{sin}(\lambda_2)\rho < 0,05$ u.a.)

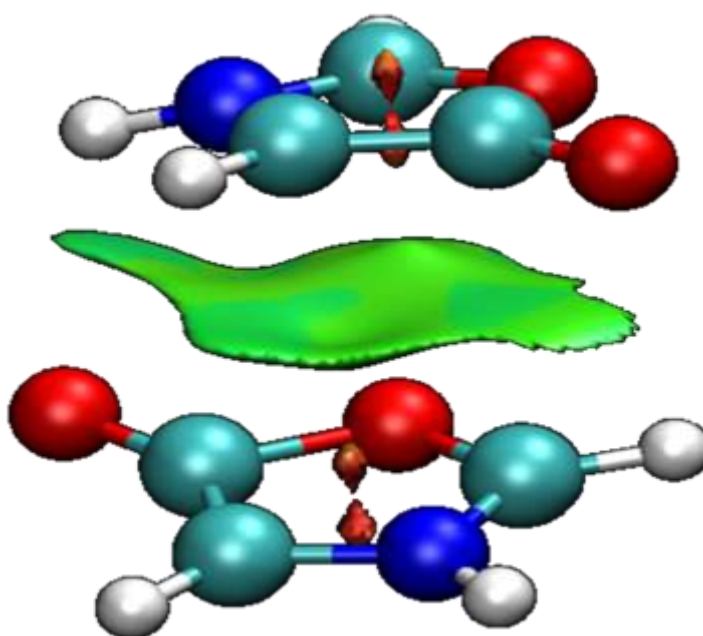


Figura 32 Superfícies NCI para o complexo antiparalelo de NSS com $R' = H$ ($s = 0,5$ u.a. e escala de cor de $-0,05 < \text{sin}(\lambda_2)\rho < 0,05$ u.a.)

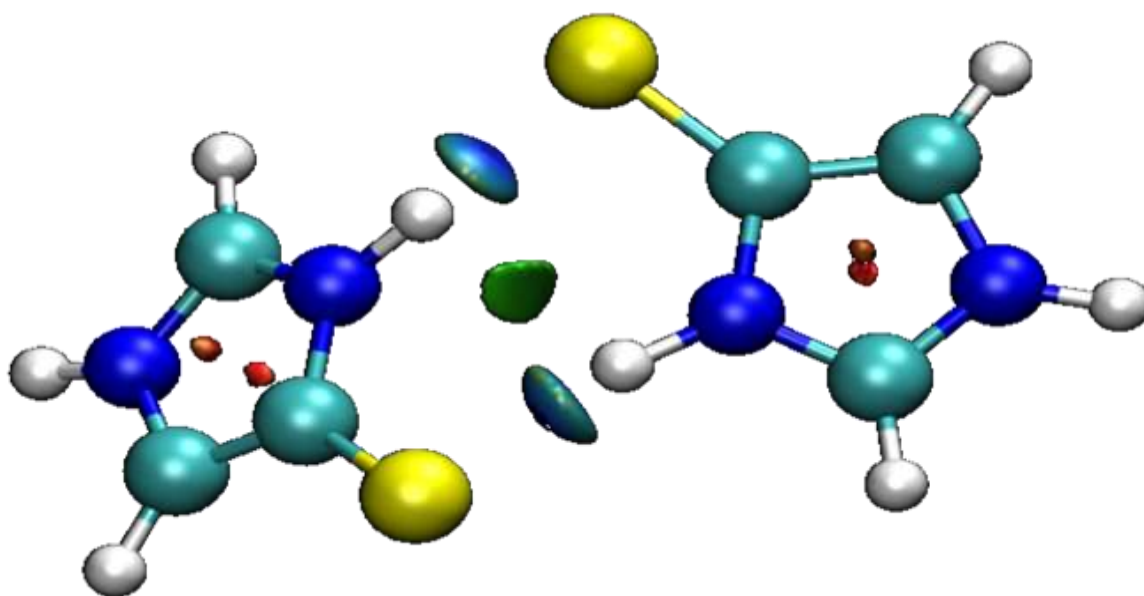


Figura 33 Superfícies NCI para o complexo antiparalelo de **NNCS** com $R' = H$ ($s = 0,5$ u.a. e escala de cor de $-0,05 < \text{sinal}(\lambda_2)\rho < 0,05$ u.a.)

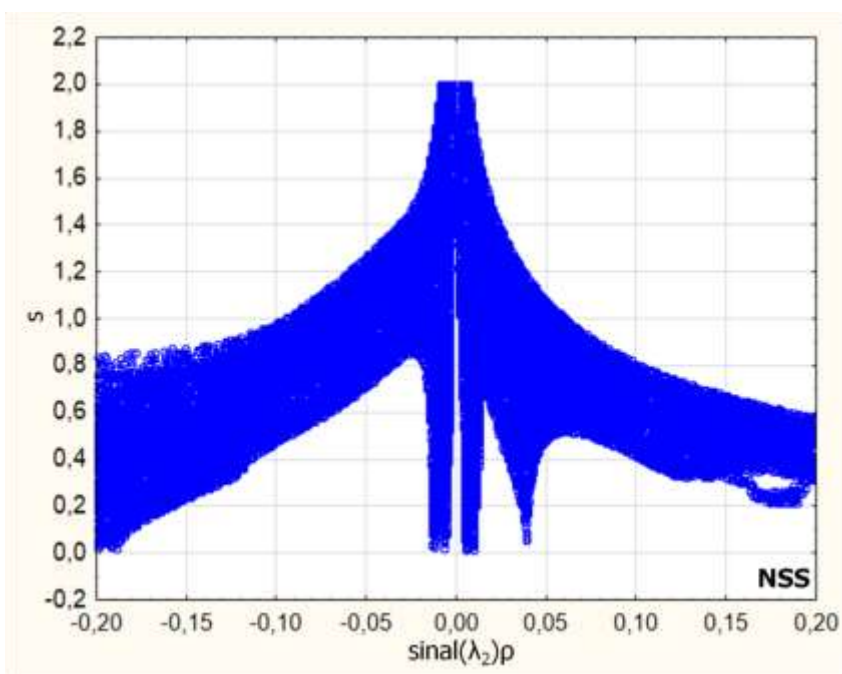


Figura 34 Gráfico de s versus $\text{sinal}(\lambda_2)\rho$ em unidades atômicas para o complexo antiparalelo de **NSS** com $R' = H$

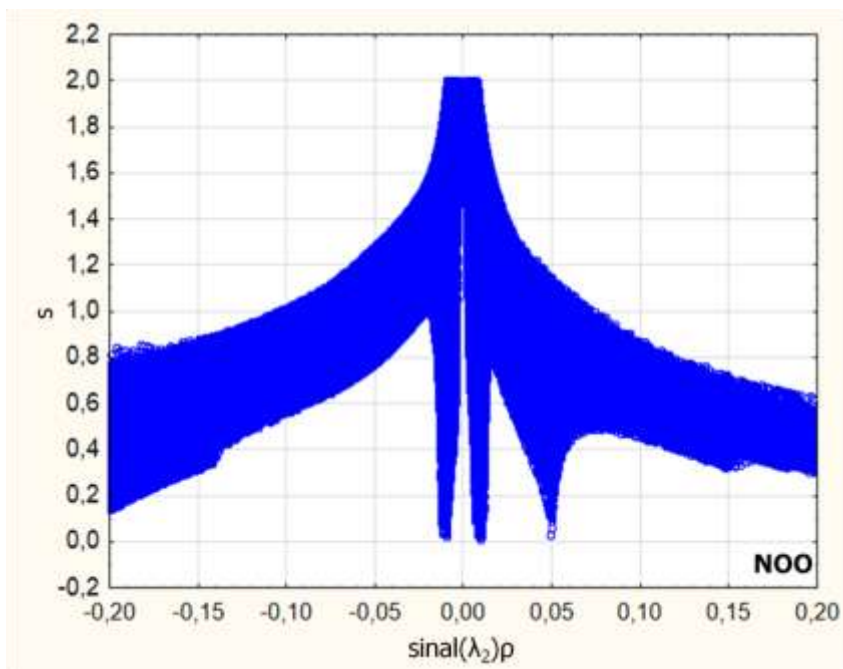


Figura 35 Gráfico de s versus $\text{sinal}(\lambda_2)\rho$ em unidades atômicas para os complexo antiparalelo de **NOO** com $R' = H$

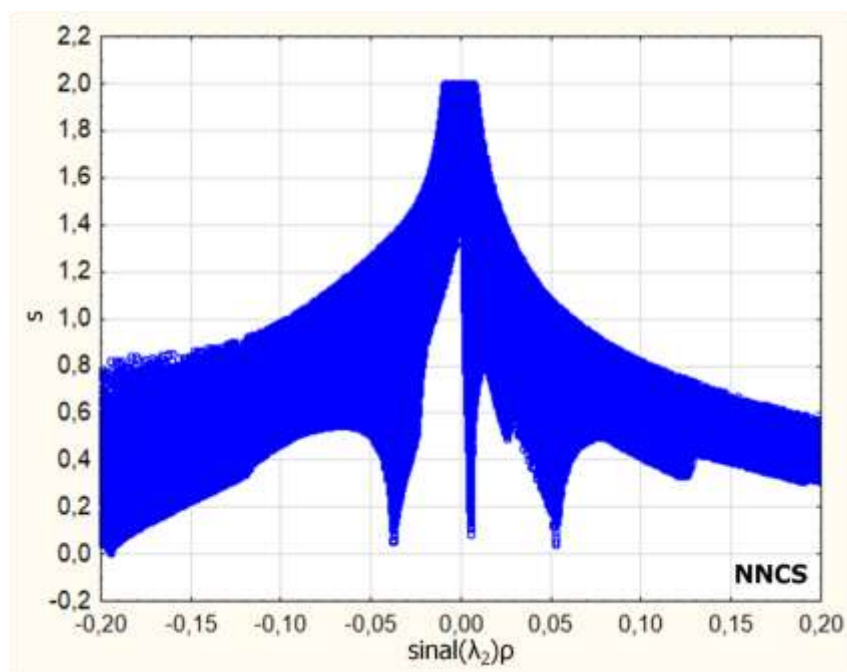


Figura 36 Gráfico de s versus $\text{sinal}(\lambda_2)\rho$ em unidades atômicas para os complexo antiparalelo de **NNCS** com $R' = H$

Os dímeros de **NSS** e **NOO** exibiram interações de van der Waals atrativas e repulsivas em densidades próximas a zero correspondendo à superfície esverdeada entre os anéis mesoiônicos. Interações não ligadas na região de $+0,3-0,5$ u.a. correspondem a repulsões endocíclicas e são caracterizadas pelas superfícies vermelhas no interior do anel.

Duas interações atrativas fortes aparecem na região de -0,4 u.a. entre os hidrogênios e enxofres exocíclicos no dímero de **NNCS**. Os valores de ρ , $\delta_{A,B}$ e a geometria aproximadamente linear são fortes indícios de que o complexo é estabilizado por duas ligações de hidrogênio equivalentes, formando um anel de 8 membros. Além disso, interações repulsivas fortes também são encontradas nos anéis de cada monômero e uma repulsão fraca entre os monômeros **NNCS**.

5.6.3 Dímeros Fenilados

Os dímeros fenilados foram otimizados tanto nas orientações paralelas quanto antiparalelas. Observou-se que nos complexos antiparalelos as posições relativas entre os anéis mesoiônicos sofreu pouca alteração, sugerindo uma interação favorável entre seus dipolos. Os grupos aromáticos, por outro lado, exibiram mudanças geométricas significativas, indicando que o empilhamento do tipo sanduíche não é favorecido nesses complexos.

Nos dímeros paralelos, as posições relativas dos anéis mesoiônicos foram bem distintas dos chutes iniciais obtidos a partir do *scan*. Em geral, o anel de um monômero sofreu uma rotação ou translação em relação ao outro, possivelmente como forma de evitar a repulsão entre as regiões de carga semelhantes nos diferentes monômeros. Por fim, os grupos fenilas também se afastaram da posição inicial de empilhamento sanduíche nesses complexos.

Os cálculos QTAIM revelaram diversos caminhos de ligação conectando os anéis mesoiônicos e os grupos aromáticos tanto em interações inter- quanto intramoleculares (conforme mostrado da Figura 37 à Figura 42) dos seguintes tipos:

- interações intermoleculares entre anéis mesoiônicos (**MM_{inter}**);
- interações intermoleculares entre anel mesoiônico e grupo aromático (**MA_{inter}**);
- interações intermoleculares entre grupos aromáticos (**AA_{inter}**);
- interações intramoleculares entre anel mesoiônico e grupo aromático (**MA_{intra}**).

Semelhante aos anéis não fenilados, as interações envolvendo os anéis mesoiônicos apresentaram ρ_{BCP} próximos a 0,01 e $\delta_{(A,B)}$ menor que 0,1. Os valores dessas propriedades são mostrados da Tabela 20 à Tabela 25. É interessante notar que na maioria dos dímeros as interações mais fortes são intramoleculares e ocorrem entre átomos do anel mesoiônico e os grupos fenilas ligados a ele (**MA_{intra}**).

As exceções a esse padrão foram as interações $O \cdots H$ no dímero **NOO** paralelo, que exibiu $\rho_{BCP} = 0,025$; e $S \cdots H$ no dímero **NNCS** paralelo, com $\rho_{BCP} = 0,018$. Em ambos os

casos, as interações ocorrem entre os anéis mesoiônicos ($\mathbf{MM}_{inter}$), sendo estas as duas interações intermoleculares mais fortes observadas nos dímeros fenilados.

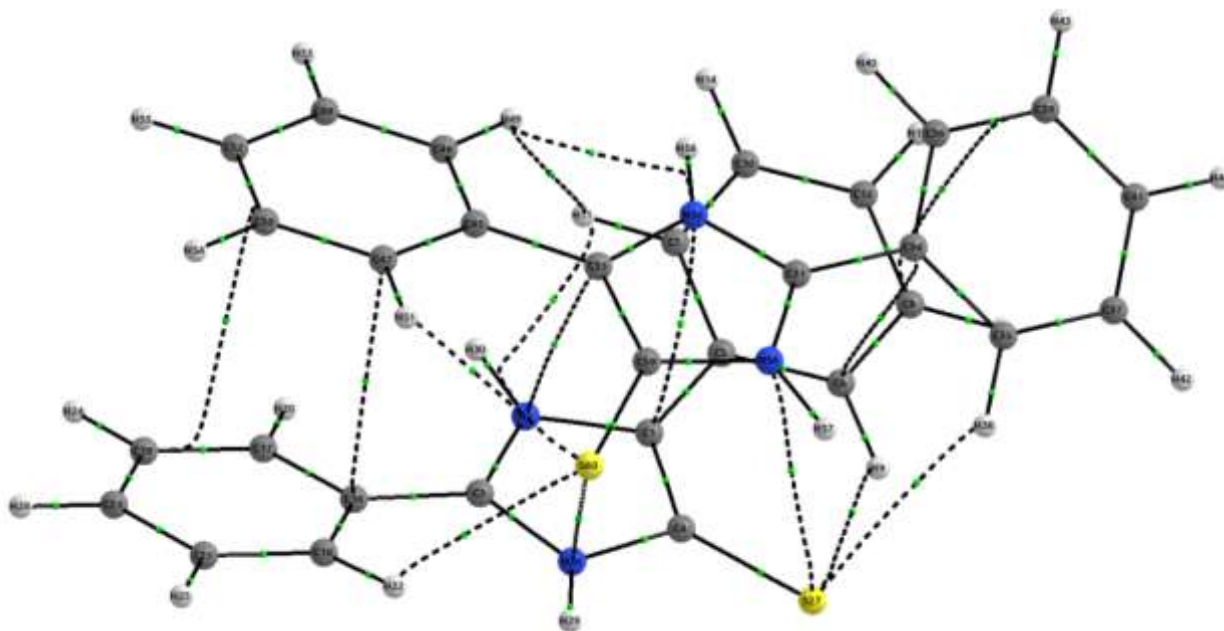


Figura 37 Gráfico molecular do dímero antiparalelo de NNCS com $R' = \text{Ph}$

Tabela 20 Propriedades de ligação das interações não covalentes no dímero NNCS antiparalelo com $R' = \text{Ph}$

	$\mathbf{MA}_{intra}$				$\mathbf{MA}_{inter}$		$\mathbf{MM}_{inter}$		
	$\mathbf{H_9-S_{27}}$	$\mathbf{H_{51}-S_{60}}$	$\mathbf{N_2-H_{11}}$	$\mathbf{N_{32}-H_{49}}$	$\mathbf{S_{27}-H_{38}}$	$\mathbf{S_{27}-N_{58}}$	$\mathbf{N_{26}-S_{60}}$	$\mathbf{N_2-C_{33}}$	$\mathbf{C_1-N_{32}}$
ρ	0,014	0,014	0,011	0,011	0,010	0,009	0,009	0,008	0,008
$\nabla^2\rho$	0,042	0,042	0,049	0,049	0,028	0,027	0,027	0,023	0,024
$\delta_{(A,B)}$	0,073	0,073	0,021	0,021	0,053	0,053	0,053	0,022	0,022

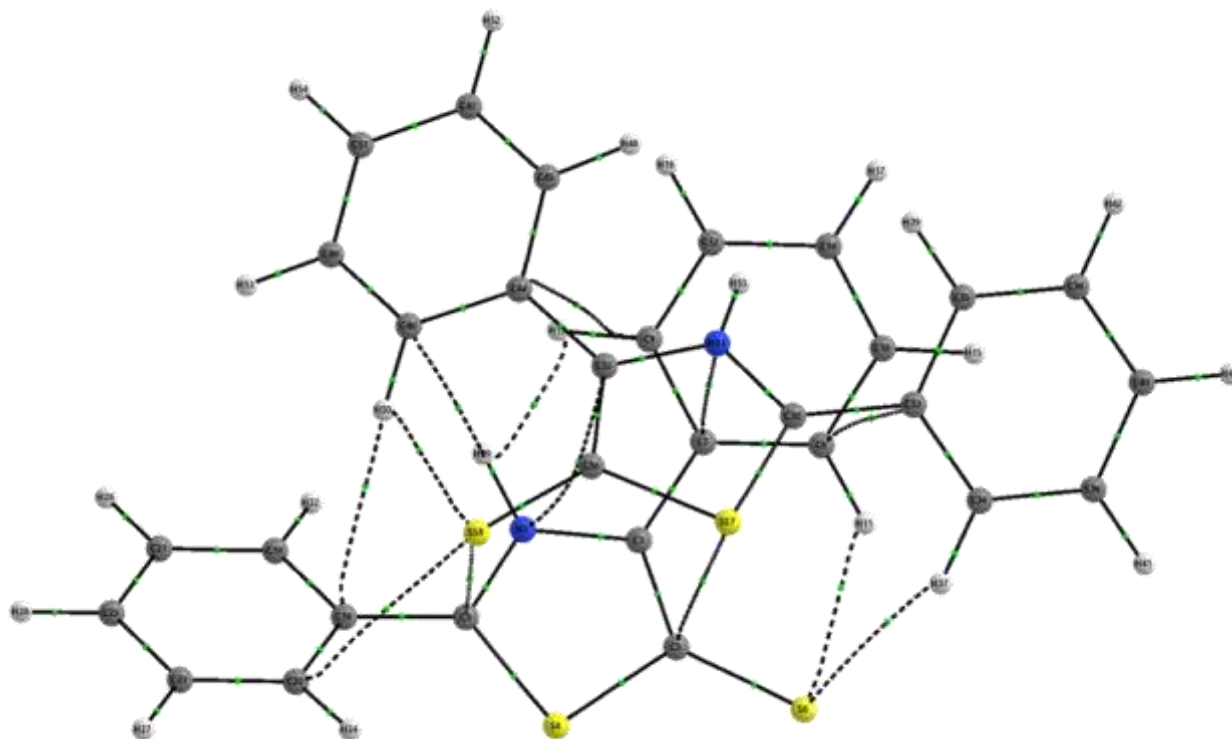


Figura 38 Gráfico molecular do dímero antiparalelo de NSS com R' = Ph

Tabela 21 Propriedades de ligação das interações não covalentes no dímero NSS antiparalelo com R' = Ph

	MA_{intra}			MA_{inter}				MM_{inter}		
	S ₆ – H ₁₁	H ₅₀ – S ₅₈	H ₁₃ – H ₂₉	H ₂₉ – C ₄₆	C ₇ – N ₃₁	S ₆ – H ₃₇	C ₂₀ – S ₅₈	C ₃ – S ₅₈	N ₂ – C ₃₂	C ₅ – S ₅₇
ρ	0,019	0,015	0,014	0,010	0,010	0,008	0,007	0,007	0,007	0,006
$\nabla^2\rho$	0,053	0,047	0,060	0,031	0,029	0,023	0,020	0,019	0,020	0,015
$\delta_{(A,B)}$	0,091	0,072	0,018	0,021	0,033	0,044	0,036	0,031	0,017	0,026

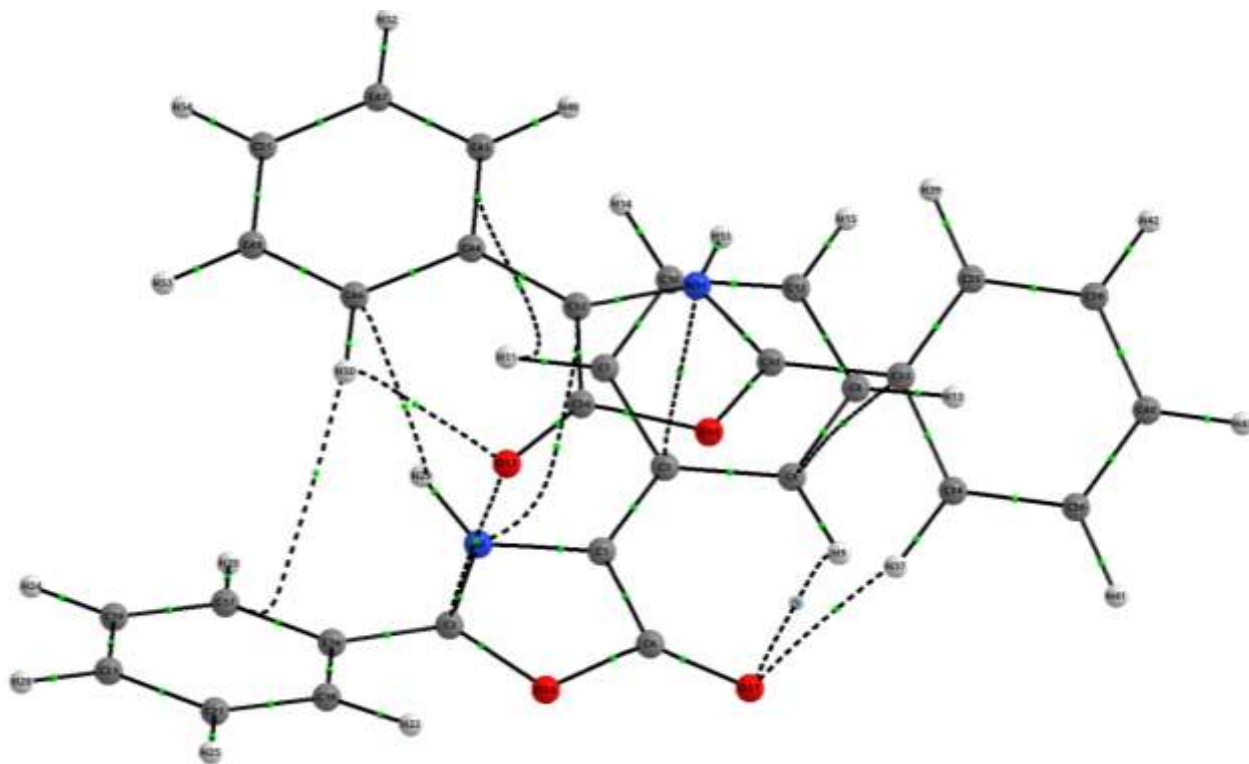


Figura 39 Gráfico molecular do dímero antiparalelo de **NOO** com $R' = \text{Ph}$

Tabela 22 Propriedades de ligação das interações não covalentes no dímero **NOO** antiparalelo com $R' = \text{Ph}$

	MA_{intra}		MA_{inter}		MM_{inter}	
	$\text{H}_{50}-\text{O}_{57}$	H_9-O_{27}	C_5-N_{31}	$\text{O}_{27}-\text{H}_{37}$	C_3-O_{57}	N_2-C_{32}
ρ	0,014	0,013	0,009	0,009	0,011	0,009
$\nabla^2\rho$	0,047	0,044	0,029	0,032	0,038	0,027
$\delta_{(\text{A,B})}$	0,048	0,046	0,031	0,032	0,031	0,020

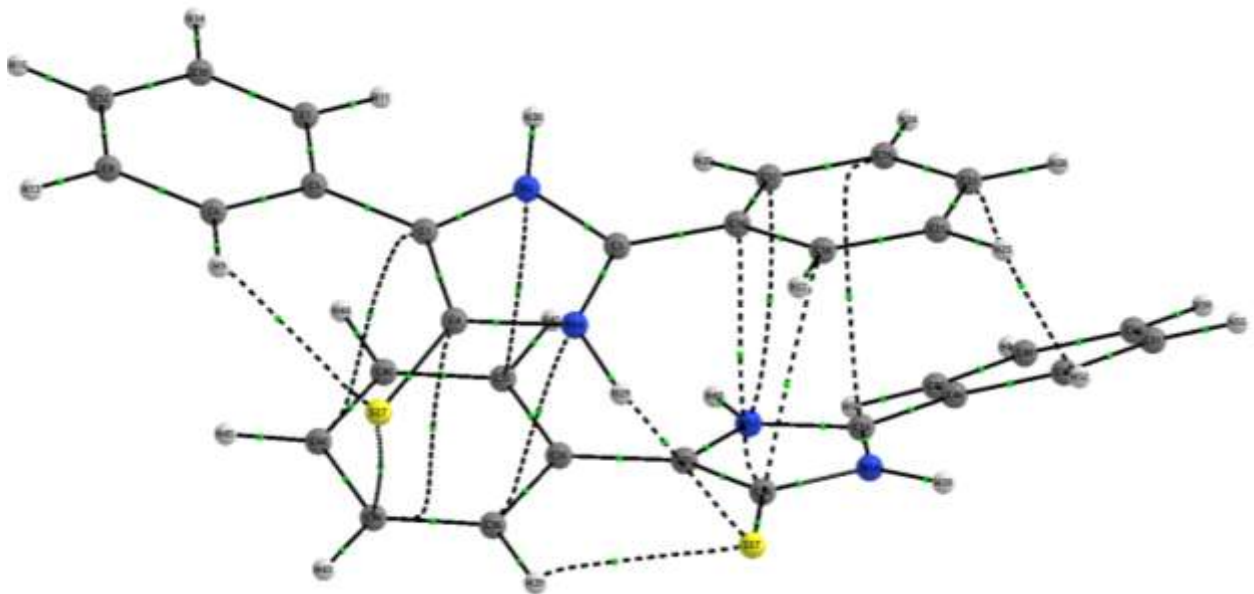


Figura 40 Gráfico molecular do dímero paralelo de NNCS com R' = Ph

Tabela 23 Propriedades de ligação das interações não covalentes no dímero NNCS paralelo com R' = Ph

	MA _{intra}		MM _{inter}					
	H ₉ –S ₂₇	H ₂₉ –S ₅₇	H ₃₉ –S ₅₇					
ρ	0,014	0,018	0,011					
∇ ² ρ	0,043	0,044	0,034					
δ _(A,B)	0,078	0,075	0,055					
	MA _{inter}							
	C ₁₆ –C ₃₄	S ₂₇ –C ₃₈	C ₁₇ –N ₃₂	C ₁₉ –C ₃₃	C ₄ –C ₃₈	N ₂₆ –C ₃₆	C ₁ –C ₄₂	N ₂ –C ₃₇
ρ	0,008	0,008	0,007	0,007	0,007	0,007	0,006	0,006
∇ ² ρ	0,023	0,022	0,019	0,018	0,021	0,019	0,015	0,017
δ _(A,B)	0,020	0,041	0,025	0,015	0,017	0,019	0,011	0,026

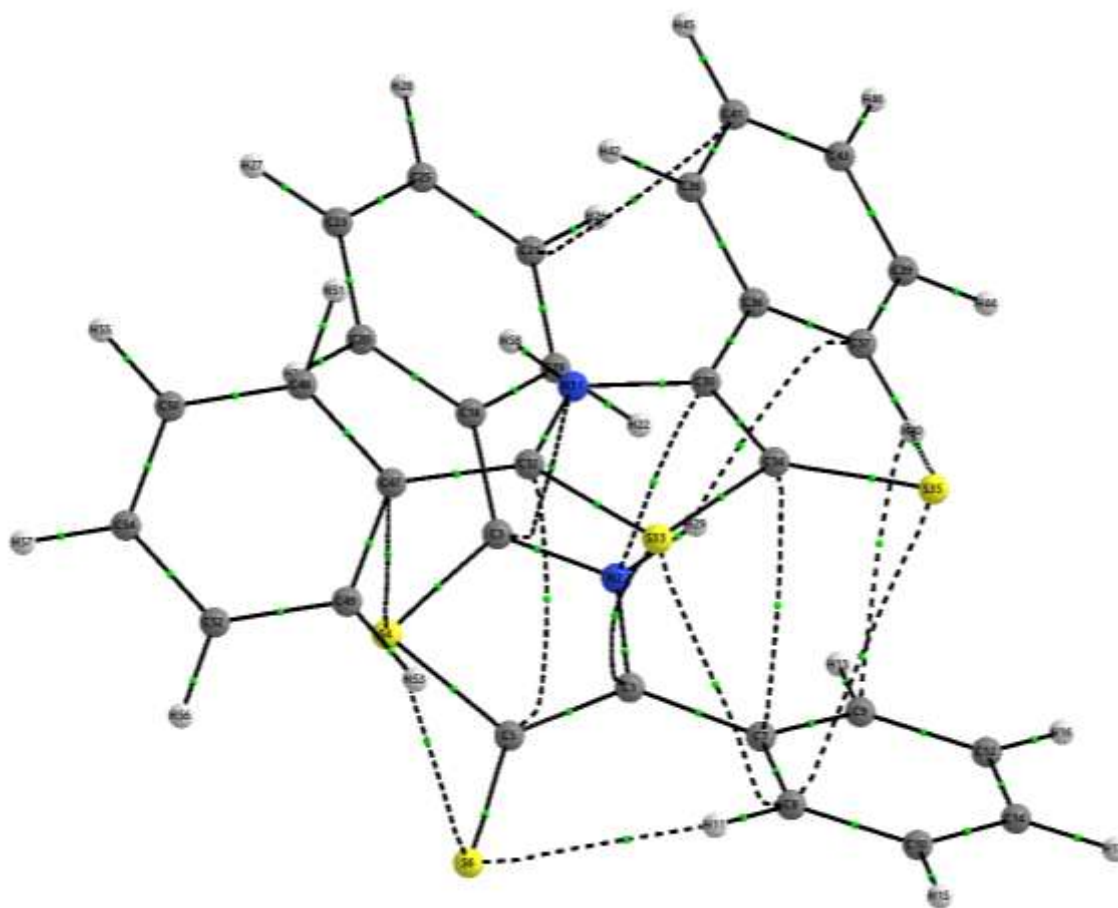


Figura 41 Gráfico molecular do dímero paralelo de NSS com R'=Ph

Tabela 24 Propriedades de ligação das interações não covalentes no dímero NSS paralelo com R' = Ph

MA_{intra}			MM_{inter}			
	S₆-H₁₁	S₃₅-H₄₀	N₂-C₃₀	C₃-N₃₁	C₁-S₃₃	C₅-C₃₂
ρ	0,013	0,012	0,010	0,009	0,006	0,006
∇²ρ	0,042	0,039	0,030	0,029	0,015	0,014
δ_(A,B)	0,062	0,054	0,028	0,025	0,018	0,012
MA_{inter}						
	S₆-H₅₃	H₂₉-C₃₇	S₄-C₄₇	C₈-S₃₅	C₈-S₃₃	C₇-C₃₄
ρ	0,009	0,009	0,008	0,006	0,005	0,006
∇²ρ	0,027	0,028	0,022	0,015	0,017	0,015
δ_(A,B)	0,044	0,021	0,035	0,024	0,021	0,016

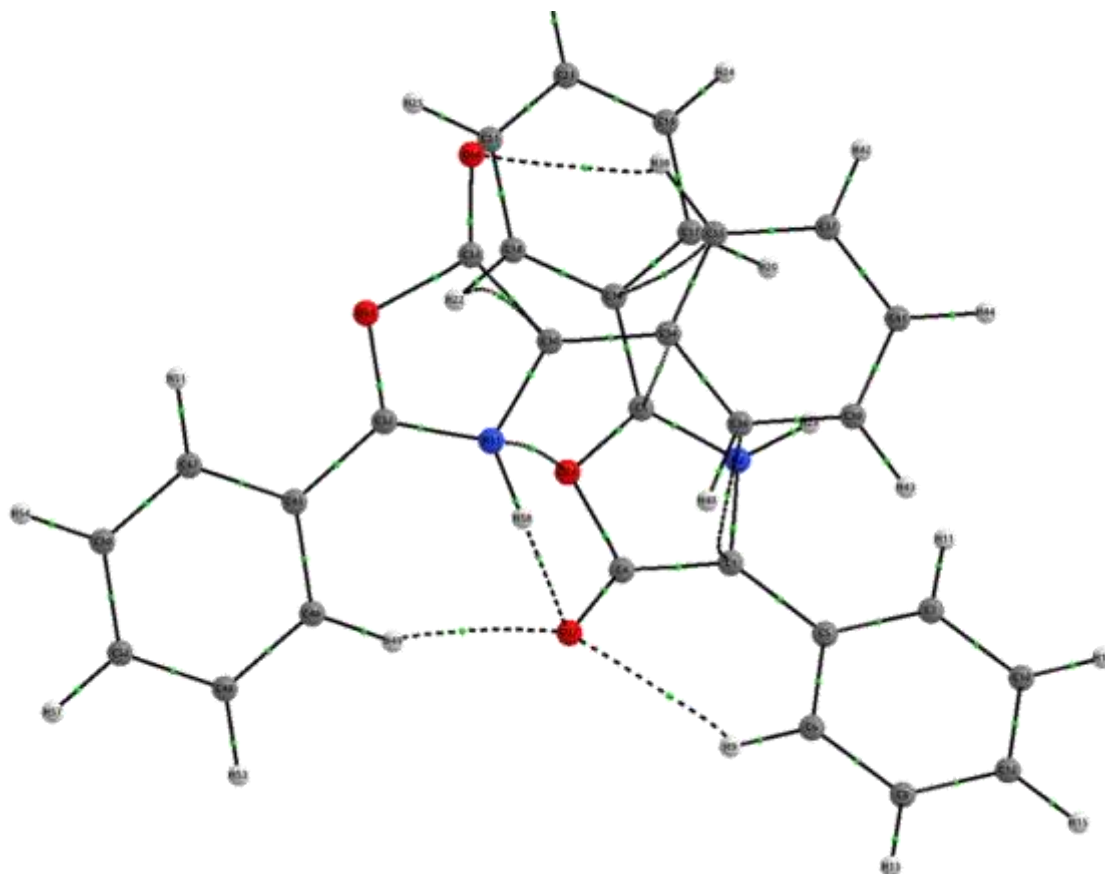


Figura 42 Gráfico molecular do dímero paralelo de **NOO** com $R' = \text{Ph}$

Tabela 25 Propriedades de ligação das interações não covalentes no dímero **NOO** paralelo com $R' = \text{Ph}$

	MA_{intra}			MM_{inter}		MA_{inter}		
	H₉–O₂₇	H₃₈–O₅₆	O₂₇–H₄₉	O₂₇–H₅₈	O₂₆–N₃₁	C₁–C₃₆	C₃–C₃₄	H₂₂–C₃₀
ρ	0,013	0,011	0,011	0,025	0,011	0,011	0,008	0,008
$\nabla^2\rho$	0,044	0,040	0,037	0,072	0,037	0,029	0,027	0,022
$\delta_{(A,B)}$	0,046	0,040	0,042	0,068	0,040	0,028	0,016	0,013

Diversas interações atrativas e repulsivas foram reveladas através dos cálculos NCIs nos dímeros fenilados. A maior parte das superfícies NCI foi dominada por uma região esverdeada de interações fracas na faixa de $-0,02 < \text{sin}(\lambda_2)\rho < +0,02$ u.a.. As repulsões mais fortes ocorrem dentro do anel mesoiônico e estão associadas aos picos com $\text{sin}(\lambda_2)\rho$ de aproximadamente +0,5 e às superfícies vermelhas nas imagens das isossuperfícies. Repulsões mais fracas são encontradas no interior dos grupos aromáticos e entre os anéis mesoiônicos e os aromáticos. As interações atrativas mais fortes estão associadas aos contatos intermoleculares $\text{N–H}\cdots\text{S}$ e $\text{N–H}\cdots\text{O}$, presentes respectivamente nos dímeros paralelos **NNCS** e **NOO**, caracterizados pela região azul nas respectivas superfícies NCI. O alto valor de ρ_{BCP} e a geometria aproximadamente linear sugerem tratar-se de ligações de hidrogênio

intermoleculares. As superfícies NCI e os respectivos gráficos de s versus $\text{sin}al(\lambda_2)\rho$ para os complexos fenilados são exibidos da Figura 43 à Figura 54.

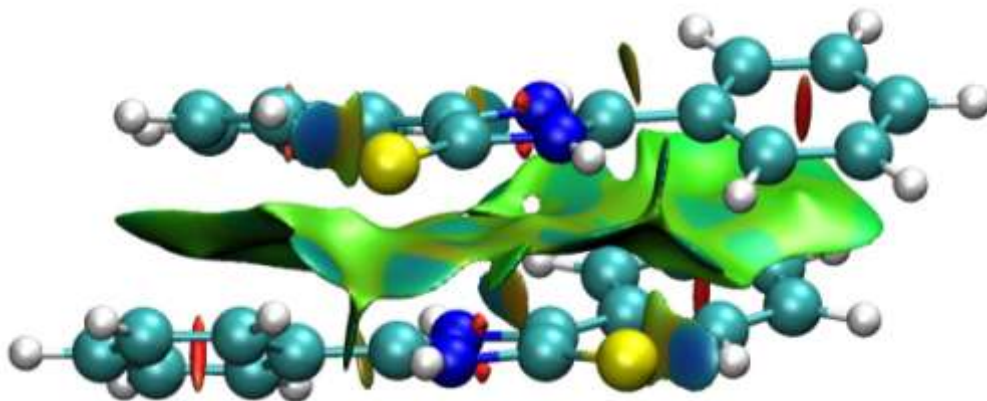


Figura 43 Superfícies NCI para o complexo antiparalelo de NNCS com $R' = \text{Ph}$ ($s = 0,5$ u.a. e escala de cor de $-0,02 < \text{sin}al(\lambda_2)\rho < 0,02$ u.a.)

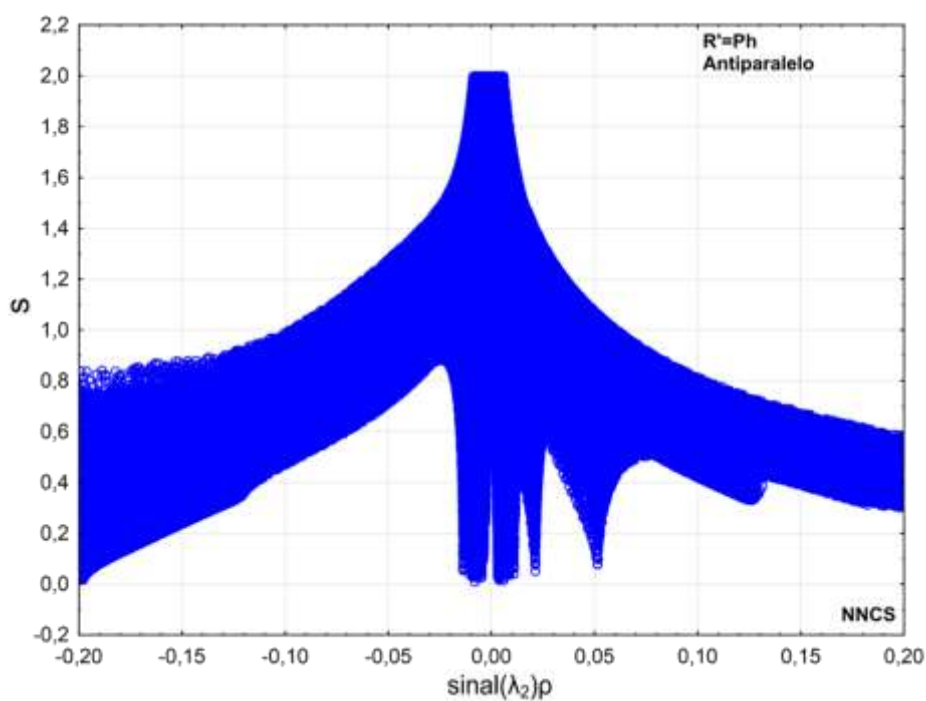


Figura 44 Gráfico de s versus $\text{sin}al(\lambda_2)\rho$ em unidades atômicas para o complexo antiparalelo de NNCS com $R' = \text{Ph}$

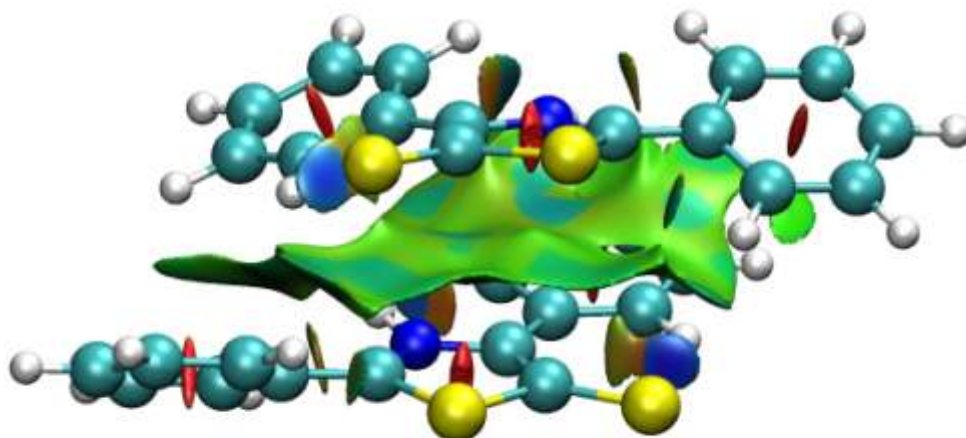


Figura 45 Superfícies NCI para o complexo antiparalelo de NSS com $R' = \text{Ph}$ ($s = 0,5$ u.a. e escala de cor de $-0,02 < \text{sin}(\lambda_2)\rho < 0,02$ u.a.)

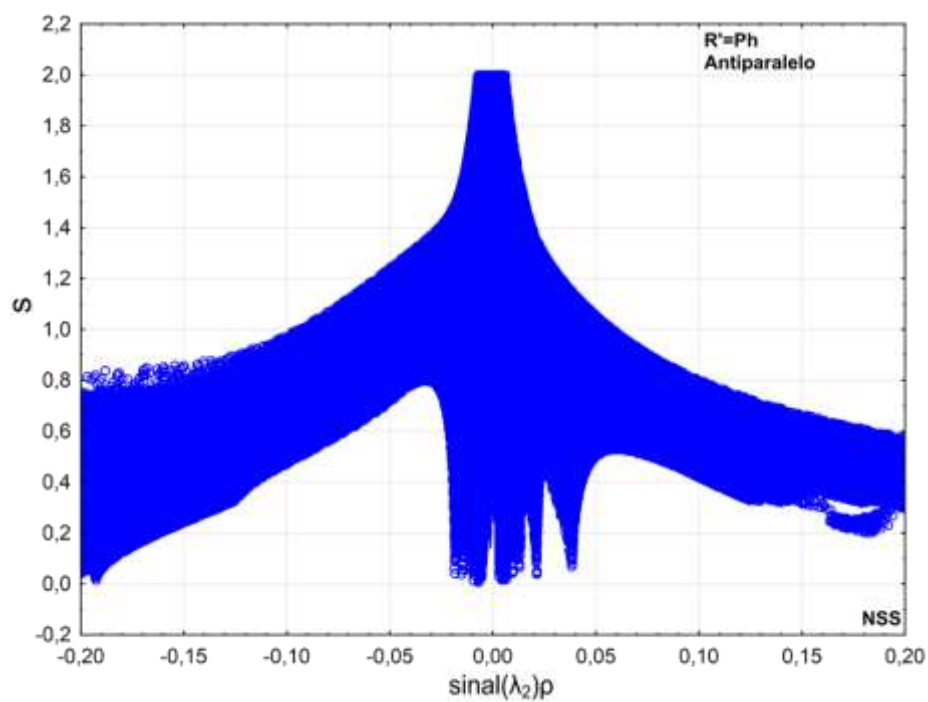


Figura 46 Gráfico de s versus $\text{sin}(\lambda_2)\rho$ em unidades atômicas para o complexo antiparalelo de NSS com $R' = \text{Ph}$

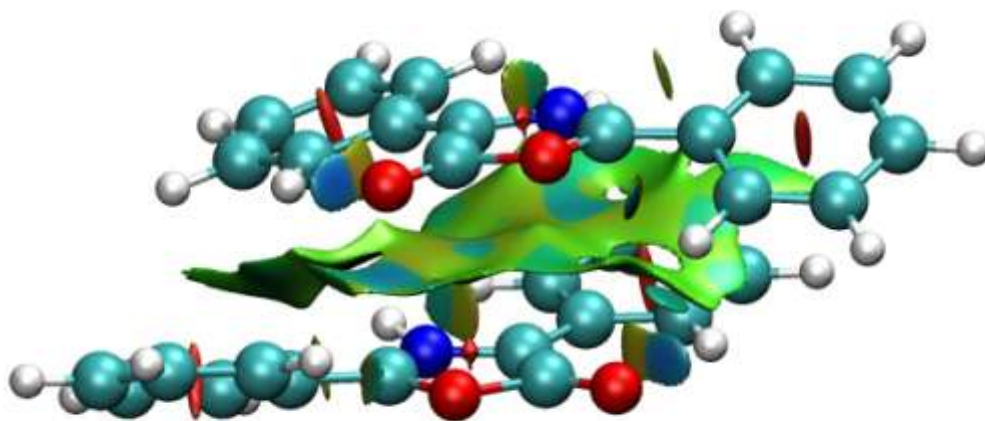


Figura 47 Superfícies NCI para o complexo antiparalelo de **NOO** com $R' = \text{Ph}$ ($s = 0,5$ u.a. e escala de cor de $-0,02 < \text{sin}(\lambda_2)\rho < 0,02$ u.a.)

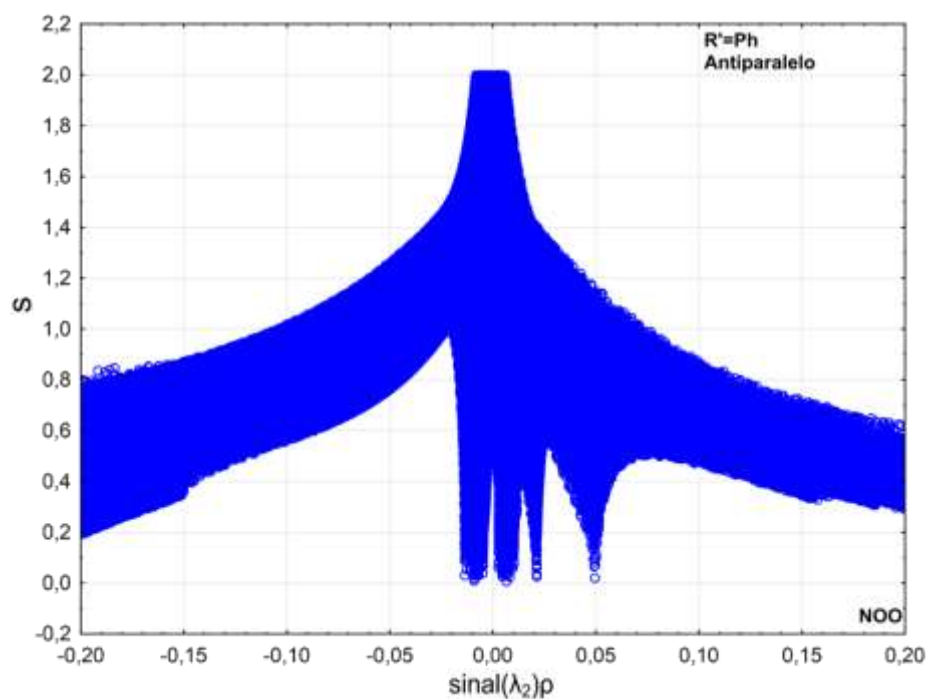


Figura 48 Gráfico de s versus $\text{sin}(\lambda_2)\rho$ em unidades atômicas para o complexo antiparalelo de **NOO** com $R' = \text{Ph}$

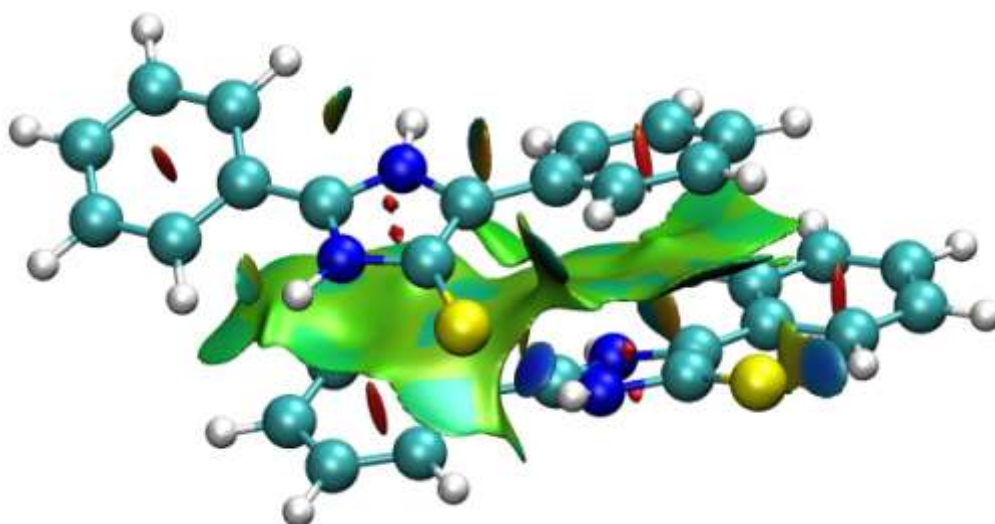


Figura 49 Superfícies NCI para o complexo paralelo de NNCS com $R' = \text{Ph}$ ($s = 0,5$ u.a. e escala de cor de $-0,02 < \text{sin}(\lambda_2)\rho < 0,02$ u.a.)

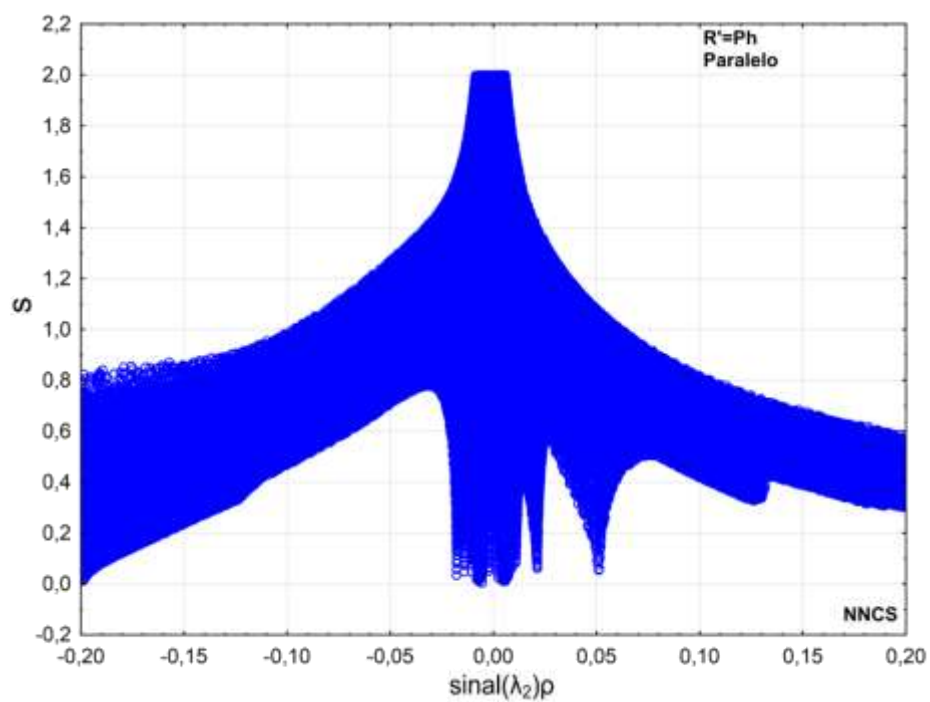


Figura 50 Gráfico de s versus $\text{sin}(\lambda_2)\rho$ em unidades atômicas para o complexo paralelo de NNCS com $R' = \text{Ph}$

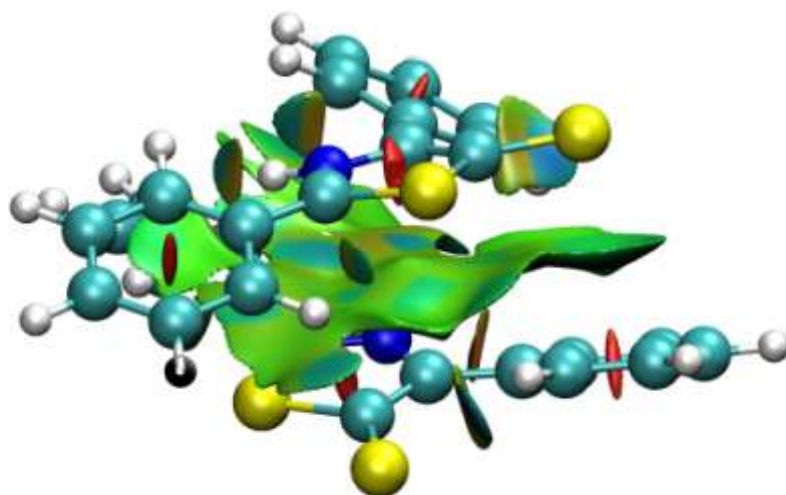


Figura 51 Superfícies NCI para o complexo paralelo de NSS com $R' = \text{Ph}$ ($s = 0,5$ u.a. e escala de cor de $-0,02 < \sin(\lambda_2)\rho < 0,02$ u.a.)

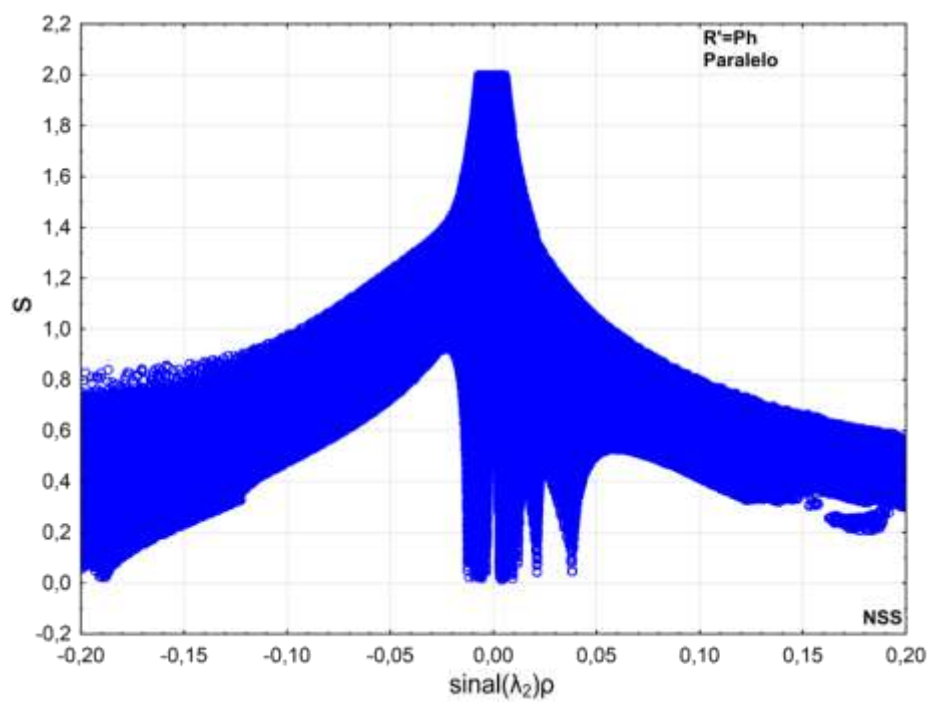


Figura 52 Gráfico de s versus $\sin(\lambda_2)\rho$ em unidades atômicas para o complexo paralelo de NSS com $R' = \text{Ph}$

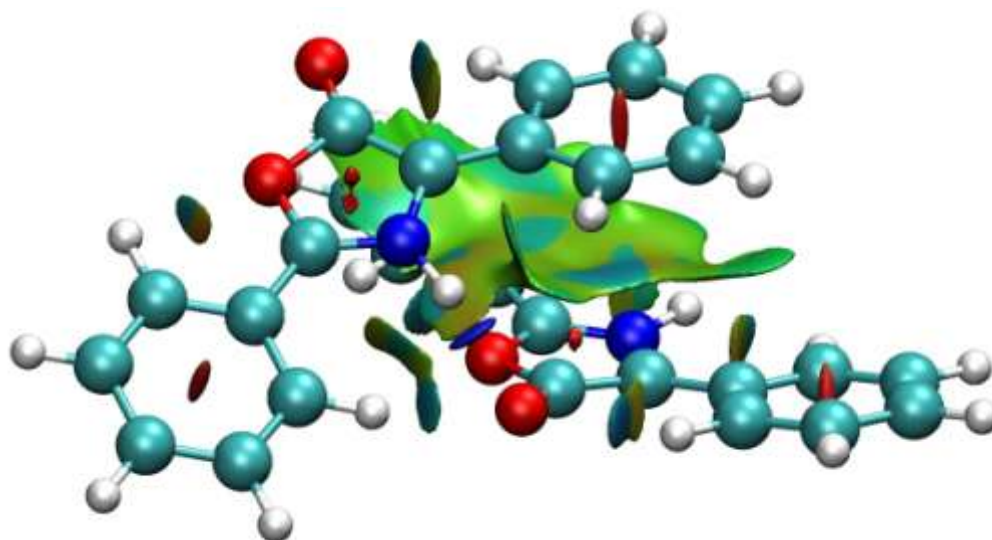


Figura 53 Superfícies NCI para o complexo paralelo de **NOO** com $R' = \text{Ph}$ ($s = 0,5$ u.a. e escala de cor de $-0,02 < \text{sin}(\lambda_2)\rho < 0,02$ u.a.)

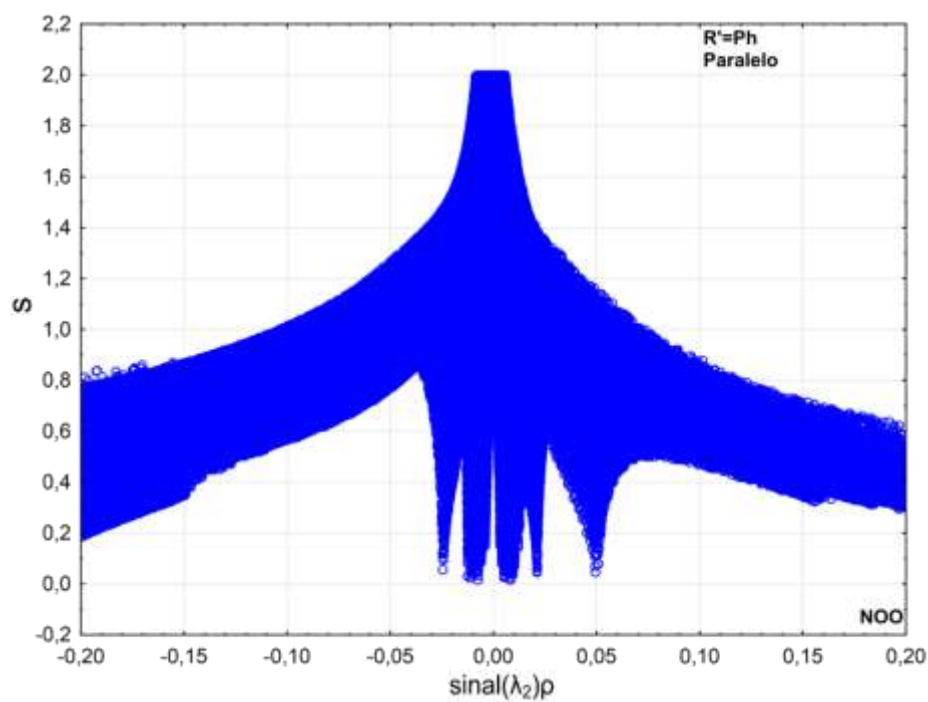


Figura 54 Gráfico de s versus $\text{sin}(\lambda_2)\rho$ em unidades atômicas para o complexo paralelo de **NOO** com $R' = \text{Ph}$

5.6.4 Energias Livres dos Dímeros

As energias livres dos monômeros e dos dímeros foram obtidas a partir dos cálculos de frequência feitos para as estruturas otimizadas. Já a energia de dimerização foi determinada com o $\Delta G_{\text{elet+term}}$ da reação:



Os valores das energias livres dos monômeros, dímeros e de dimerização são mostrados na Tabela 26.

Tabela 26 Energias livres dos monômeros, dímeros e de dimerização (em kcal/mol)

	R'	Orientação	$G_{\text{elet+term}}$ monômero (kcal/mol)	$G_{\text{elet+term}}$ dímero (kcal/mol)	$\Delta G_{\text{elet+term}}$ dimerização (kcal/mol)
NNCS	H	Antiparalelo	-391.706,890	-783.429,682	-15,902
NSS	H	Antiparalelo	-606.828,239	-1.213.666,116	-9,637
NOO	H	Antiparalelo	-201.510,564	-403.024,612	-3,484
NNCS	Ph	Antiparalelo	-681.493,025	-1.362.997,601	-11,551
NSS	Ph	Antiparalelo	-896.612,477	-1.793.232,328	-7,374
NOO	Ph	Antiparalelo	-491.300,541	-982.604,187	-3,106
NNCS	Ph	Paralelo	-681.493,025	-1.362.990,503	-4,453
NSS	Ph	Paralelo	-896.612,477	-1.793.228,659	-3,705
NOO	Ph	Paralelo	-491.300,541	-982.607,068	-5,986

Percebe-se pelos dados da Tabela 26 que a formação dos dímeros fenilados antiparalelos **NNCS** e **NSS** é mais favorável do que seus análogos paralelos. Isto se deve à estabilização obtida tanto pelas interações dipolo-dipolo dos anéis mesoiônicos quanto às interações com os grupos aromáticos. A dimerização no complexo **NOO** paralelo, por outro lado, é mais favorável que a do análogo antiparalelo devido à formação da ligação de hidrogênio.

Entre os dímeros antiparalelos, percebe-se que a formação dos complexos com $R' = H$ é mais favorável que a dos fenilados. Isto se deve ao fato de as interações mais fortes nos dímeros fenilados serem intramoleculares entre o anel mesoiônico e os grupos aromáticos; como essas interações também estão presentes nos monômeros separados, dando-lhes uma

estabilidade extra em relação aos monômeros com $R' = H$, a diminuição da energia livre dos complexos fenilados devido à formação dos complexos é menor.

6 Conclusões

Um total de 54 compostos potencialmente mesoiônicos foram extensivamente estudados através de suas propriedades atômicas, de anel e de ligação. As diferentes abordagens indicaram que seis compostos **NOO** contendo flúor são acíclicos, incluindo aqueles que possuem um BCP. As estruturas cíclicas, por outro lado, apresentaram valores característicos em suas propriedades de RCP para cada grupo estudado. Além disso, as propriedades de anel tenderam a se manter em estreitas faixas de valores em cada grupo, sendo variações causadas pelos diferentes substituintes utilizados.

As ligações nos anéis mesoiônicos foram classificadas como interações compartilhadas, embora a transferência de carga também seja importante nas ligações envolvendo heteroátomos. Ademais, a maior parte das ligações apresentou forte contribuição π , não apenas nos átomos do anel, mas também nos substituintes ligados a eles. Dentre todas as ligações, C1–C2 mostrou-se a mais forte, enquanto C2–X foi a mais suscetível a clivagem.

As cargas QTAIM, NBO e Geodésica mostraram alguma concordância qualitativa em relação a átomos individuais. No entanto, quando a soma de cargas foi considerada, elas apresentaram comportamentos distintos. Apesar disso, a ordem das cargas líquidas de fragmentos usando os modelos QTAIM e NBO foi a mesma. Diferente do sugerido em trabalhos anteriores,^{2,11,17,18} não foi possível distinguir com clareza regiões "positivas" e "negativas" nos compostos mesoiônicos. Mesmo quando a soma de cargas foi considerada, apenas a RNC dos compostos **NOO** e alguns poucos **NSS** foi positiva, e não a de todos os mesoiônicos estudados. Somente quando os grupos substituintes foram incluídos na carga líquida houve uma consonância entre os resultados QTAIM e a definição de compostos mesoiônicos proposta por Oliveira e outros (1996).¹³

A análise das interações não covalentes em dímeros de mesoiônicos revelou que as orientações antiparalelas são favorecidas em relação às paralelas, sugerindo uma interação atrativa entre os dipolos dos anéis mesoiônicos. Além disso, a possibilidade de formação de ligação de hidrogênio pode originar orientações distintas, visto que essa interação tende a ser mais forte que as interações entre os dipolos do anel mesoiônico. Por fim, a presença dos grupos fenilas contribui para a estabilização desses complexos, sendo a dimerização dos compostos fenilados mais favorável que a dos não fenilados.

Embora seja tentador descrever os mesoiônicos a partir de modelos simples, os parâmetros topológicos e de carga indicam que a estrutura desses compostos é complexa. Eles não se comportam como aromáticos clássicos nem possuem uma separação de carga simples

do tipo esquerda-direita. Em vez disso, o anel mesoiônico apresenta uma série de ligações polares com diferentes níveis de caráter π . Finalmente, a concentração de carga varia – algumas vezes de forma abrupta – através do anel, dependendo da natureza dos átomos do anel e dos grupos ligados a eles.

No geral, as definições de compostos mesoiônicos disponíveis na literatura demonstraram-se imprecisas e pouco gerais. Diferente do proposto anteriormente,^{13,17} muitos compostos mesoiônicos apresentaram importantes contribuições π nas ligações N–C1 e C2–X, conforme indicado por ε_{BCP} , $\delta_{A,B}$ e Ω_{ELF} . Por isso, estas ligações não devem ser consideradas ligações simples. Por fim, após tornar mais clara a natureza das ligações químicas e a (de)localização de carga nos anéis mesoiônicos, torna-se evidente que uma definição mais geral e precisa para estes compostos ainda é necessária.

Referências

- (1) Schonberg, A. The Constitution and Isomerism of Certain Triazole Derivatives of the Nitron Type in the Light of the Bredt Rule and the Theory of Resonance. *J. Chem. Soc.* **1938**, 824.
- (2) Ollis, W.; Ramsden, C. A. Meso-Ionic Compounds. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1976**, *19*, 1–122.
- (3) Langhals, H. An Unexpectedly Simple NIR Dye for 1.1 Microm with a Central Mesoionic Structure. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 4286–4288.
- (4) Avalos, M.; Babiano, R.; Cintas, P.; Jiménez, J. L.; Palacios, J. C. Exploiting Synthetic Chemistry with Mesoionic Rings: Improvements Achieved with Thioisomünchnones. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 460–468.
- (5) Cantillo, D.; Avalos, M.; Babiano, R.; Cintas, P.; Jiménez, J. L.; Light, M. E.; Palacios, J. C. Stepwise Cycloadditions of Mesoionic Systems: Thionation of Thioisomünchnones by Isothiocyanates. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1079–1082.
- (6) Fonseca, T. L.; de Oliveira, H. C. B.; Castro, M. a. Theoretical Study of the Lowest Electronic Transitions of Sulfur-Bearing Mesoionic Compounds in Gas-Phase and in Dimethyl Sulfoxide. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *457*, 119–123.
- (7) Lyra, B. F.; Morais, S. a. De; Rocha, G. B.; Miller, J.; Moura, G. L. C.; Simas, A. M.; Peppe, C.; Athayde-Filho, P. F. De. 1,3-Thiazolium-5-Thiolates Mesoionic Compounds: Semiempirical Evaluation of Their First Static Hyperpolarizabilities and Synthesis of New Examples. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 934–940.
- (8) Fabian, J.; Hess, B. A. Sulfur-Containing Mesoionic Compounds: Theoretical Study on Structure and Properties. *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, *90*, 1055–1063.
- (9) Anjos, I. C.; Vasconcellos, M. L. A. A.; Rocha, G. B. A DFT and Natural Resonance Theory Investigation of the Electronic Structure of Mesoionic Compounds. *Theor. Chem. Acc.* **2012**, *131*, 1294.
- (10) Baker, W.; Ollis, W. D.; Poole, V. D. 73. Cyclic Meso-Ionic Compounds. Part I. The Structure of the Sydnones and Related Compounds. *J. Chem. Soc.* **1949**, 307.
- (11) Baker, W.; Ollis, W. D. Meso-Ionic Compounds. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1957**, *11*, 15.
- (12) Newton, C. G.; Ramsden, C. A. Meso-Ionic Heterocycles (1976–1980). *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2965–3011.
- (13) De Oliveira, M. B.; Miller, J.; Pereira, A. B.; Galembeck, S. E.; De Moura, G. L. C.; Simas, A. M. MESOIONIC 2-N-CYCLOALKYLAMINO-5-ALKYL-1,3-DITHIOLIUM-4-THIOLATES. *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* **1996**, *108*, 75–84.
- (14) McNaught, A. D.; Wikinson, A. *IUPAC: Compendium of Chemical Terminology*; 2nd

ed.; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1997.

- (15) Ung, G.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. Gold(III)- versus gold(I)-Induced Cyclization: Synthesis of Six-Membered Mesoionic Carbene and Acyclic (Aryl)(heteroaryl) Carbene Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, 52, 758–761.
- (16) *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; Nič, M.; Jiráť, J.; Košata, B.; Jenkins, A.; McNaught, A., Eds.; IUPAC: Research Triangle Park, NC, 2009.
- (17) Simas, A. M.; Miller, J.; de Athayde Filho, P. F. Are Mesoionic Compounds Aromatic? *Can. J. Chem.* **1998**, 76, 869–872.
- (18) de Athayde-Filho, P. F.; Miller, J.; Mayall Simas, A. Mesoionic Compounds: Amphiphilic Heterocyclic Betaines. *Synthesis (Stuttg.)*. **2000**, 2000, 1565–1568.
- (19) Badami, B. V. Mesoionic Compounds. *Resonance* **2006**, 35, 2169–48.
- (20) Athayde-Filho, P. F.; Miller, J.; Simas, A. M. Some Condensation Reactions of Mesoionic Compounds. *Chimia* **1997**, 51, 453.
- (21) Jaźwiński, J.; Staszewska-Krajewska, O. Application of One-Bond ¹³C–¹³C Coupling Constants for Structure Investigation of Some Mesoionic Oxazoles, Thiazoles and Diazoles. *J. Mol. Struct.* **2002**, 602-603, 269–274.
- (22) Padwa, A.; Burgess, E. M.; Gingrich, H. L.; Roush, D. M. On the Problem of Regioselectivity in the 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction of Munchnones and Sydnone with Acetylenic Dipolarophiles. *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 786–791.
- (23) Potts, K. T.; Choudhury, D. R.; Elliott, A. J.; Singh, U. P. Mesoionic Compounds. XXXVIII. The Anhydro-2-Aryl-1,3-Dithiolium Hydroxide System. *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 1724–1728.
- (24) Potts, K. T.; Husain, S. Mesoionic Compounds. XIV. Mesoionic Compounds of the Imidazole Series. *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 3368–3372.
- (25) Potts, K. T.; Houghton, E.; Singh, U. P. Mesoionic Compounds. XXXI. Preparation and Cycloaddition Reactions of the Anhydro-4-Hydroxythiazolium Hydroxide System with Acetylenic Dipolarophiles. *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 3627–3631.
- (26) Potts, K. T.; Baum, J.; Houghton, E.; Ohta, M.; Read, L. K.; Broadhurst, M. J.; Paquette, A.; Kato, H.; Roy, S. K.; Jones, D. P.; Deutsch, J. L.; Aimeter, P. A.; Roblyler, M.; Ulrich, H.; Jackman, L.; Press, P.; Huisgen, R.; Funke, E.; Schaefer, C.; Gotthardt, H.; Brunn, E.; Stansloski, D. W.; Rittersbacher, H.; Kaschnitz, R.; Dyneson, E.; Schroll, G.; Cooks, R. G.; Pedersen, C. Mesoionic Compounds. XXXI. The Preparation and Cycloaddition Reactions of the. **1974**, 3631, 2–6.
- (27) Babiano, R.; Cintas, P.; Palacios, J. C. On the Reactivity of 2-Alkyl-1, 3-Thiazolium-4-Olates toward Electrophiles. **2006**, 62, 11979–11986.
- (28) Sánchez, B.; López, I.; Light, M. E.; Silvero, G.; Bravo, J. L. Azodicarboxamides vs.

- Azodicarboxylates in Reactions against Thioisomünchnones: 1,3-Dipolar Cycloaddition or Nucleophilic Addition? *European J. Org. Chem.* **2010**, 2010, 1648–1652.
- (29) Saijo, R.; Kawase, M. The Use of Sulfur Ylides in the Synthesis of 3-Alkyl(aryl)thio-4-Trifluoromethylpyrroles from Mesoionic 4-Trifluoroacetyl-1,3-Oxazolium-5-Olates. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 2782–2785.
- (30) Mendoza-Espinosa, D.; Ung, G.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. Mesoionic Thiazol-5-Ylidenes as Ligands for Transition Metal Complexes. *Chem. Commun. (Camb)*. **2011**, 47, 10614–10616.
- (31) Huang, D.; Zhao, P.; Astruc, D. Catalysis by 1,2,3-Triazole- and Related Transition-Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 272, 145–165.
- (32) do Nascimento, R. S. T. R.; da Silva Moraes, C. R.; de Lucena Lira, H.; de Moraes, S. A.; de Athayde Filho, P. F.; de Figueiredo Lopes Lucena, L.; de Souza, A. G.; Campos, G. B. Synthesis and Characterization of Nanocomplexes of Eu(III) and Er(III) Coordinate with 2(4-Chlorophenyl)-3-Phenyl-1,3,4-Thiadiazole-5-Thiolate Mesoionic. *J. Alloys Compd.* **2010**, 495, 603–605.
- (33) Asundaria, S. T.; Patel, N. S.; Patel, K. C. Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Studies of Novel 1,3,4-Thiadiazolium-5-Thiolates. *Med. Chem. Res.* **2012**, 21, 1199–1206.
- (34) Ranganath, D.; Mazumdar, A.; Mulukuri, S.; Doonaboina, R.; Devarakonda, M.; Raghu Prasad, M. A Novel and Eco-Friendly Procedure for the Synthesis of Some Pyrazolo-Thiadiazolo-Pyrimidinones and Its in Vitro Anti-Bacterial Activity. *Med. Chem. Res.* **2012**, 21, 2458–2464.
- (35) Lund, M. Q.; Kier, L. B.; Glennon, R. a; Egle, J. L. Preliminary Studies of Mesoionic 3-(Substituted-Aryl)-Psi-Oxatriazoles as Potential Antihypertensive Agents. *J. Med. Chem.* **1982**, 25, 1503–1505.
- (36) Glennon, R. A.; Rogers, M. E.; Smith, J. D.; El-Said, M. K.; Egle, J. L. Mesoionic Xanthine Analogs: Phosphodiesterase Inhibitory and Hypotensive Activity. *J. Med. Chem.* **1981**, 24, 658–661.
- (37) Nithinchandra; Kalluraya, B.; Aamir, S.; Shabaraya, A. R. Regioselective Reaction: Synthesis, Characterization and Pharmacological Activity of Some New Mannich and Schiff Bases Containing Sydnone. *Eur. J. Med. Chem.* **2012**, 54, 597–604.
- (38) Rodrigues, R. F.; Charret, K. S.; Campos, M. C.; Amaral, V.; Echevarria, A.; Dos Reis, C.; Canto-Cavalheiro, M. M.; Leon, L. L. The in Vivo Activity of 1,3,4-Thiadiazolium-2-Aminide Compounds in the Treatment of Cutaneous and Visceral Leishmaniasis. *J. Antimicrob. Chemother.* **2012**, 67, 182–190.
- (39) Rodrigues, R. F.; da Silva, E. F.; Echevarria, A.; Fajardo-Bonin, R.; Amaral, V. F.; Leon, L. L.; Canto-Cavalheiro, M. M. A Comparative Study of Mesoionic Compounds in Leishmania Sp. and Toxicity Evaluation. *Eur. J. Med. Chem.* **2007**, 42, 1039–1043.

- (40) da Silva, E. F.; Canto-Cavalheiro, M. M.; Braz, V. R.; Cysne-Finkelstein, L.; Leon, L. L.; Echevarria, A. Synthesis, and Biological Evaluation of New 1,3,4-Thiadiazolium-2-Phenylamine Derivatives against *Leishmania Amazonensis* Promastigotes and Amastigotes. *Eur. J. Med. Chem.* **2002**, *37*, 979–984.
- (41) Rodrigues, R. F.; Castro-Pinto, D.; Echevarria, A.; dos Reis, C. M.; Del Cistia, C. N.; Sant’Anna, C. M. R.; Teixeira, F.; Castro, H.; Canto-Cavalheiro, M.; Leon, L. L.; Tomás, A. Investigation of Trypanothione Reductase Inhibitory Activity by 1,3,4-Thiadiazolium-2-Aminide Derivatives and Molecular Docking Studies. *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, *20*, 1760–1766.
- (42) Senff-Ribeiro, a; Echevarria, a; Silva, E. F.; Franco, C. R. C.; Veiga, S. S.; Oliveira, M. B. M. Cytotoxic Effect of a New 1,3,4-Thiadiazolium Mesoionic Compound (MI-D) on Cell Lines of Human Melanoma. *Br. J. Cancer* **2004**, *91*, 297–304.
- (43) Moura, G. L. C.; Simas, A. M.; Miller, J. Mesoionic Rings as Efficient Asymmetric Bridges for the Design of Compounds with Large Optical Nonlinearities. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *257*, 639–646.
- (44) Pilla, V.; de Araújo, C. B.; Lira, B. F.; Simas, a. M.; Miller, J.; Athayde-Filho, P. F. Nonlinear Absorption of New Mesoionic Compounds. *Opt. Commun.* **2006**, *264*, 225–228.
- (45) Rakov, N.; de Araújo, C. B.; da Rocha, G. .; Simas, A. .; Athayde-Filho, P. A. .; Miller, J. Two-Photon Absorption in Mesoionic Compounds Pumped at the Visible and at the Infrared. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *332*, 13–18.
- (46) Shettigar, S.; Umesh, G.; Chandrasekharan, K.; Kalluraya, B. Third Order Nonlinear Optical Properties and Two Photon Absorption in Newly Synthesized Phenyl Sydnone Doped Polymer. *Synth. Met.* **2007**, *157*, 142–146.
- (47) Cantillo, D.; Avalos, M.; Babiano, R.; Cintas, P.; Jiménez, J. L.; Light, M. E.; Palacios, J. C.; Rodríguez, V. Push-Pull 1,3-Thiazolium-5-Thiolates. Formation via Concerted and Stepwise Pathways, and Theoretical Evaluation of NLO Properties. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 5367–5374.
- (48) Srinivas, K.; Prabhakar, C.; Devi, C. L.; Yesudas, K.; Bhanuprakash, K.; Rao, V. J. Enhanced Diradical Nature in Oxyallyl Derivatives Leads to near Infra Red Absorption: A Comparative Study of the Squaraine and Croconate Dyes Using Computational Techniques. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 3378–3386.
- (49) Dantas, L. C.; Ventura, E.; Santana, O. L. Estudo Do Caráter Dirradicalar de Compostos Da Classe 1,3-Oxazol E 1,3-Tiazol, Universidade Federal da Paraíba, 2013.
- (50) Capelle, K. A Bird’s-Eye View of Density-Functional Theory. *Brazilian J. Phys.* **2006**, *36*, 1318–1343.
- (51) Becke, A. D. Density-Functional thermochemistry.III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

- (52) Becke, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100.
- (53) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis. *Canadian Journal of Physics*, 1980, 58, 1200–1211.
- (54) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789.
- (55) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. Results Obtained with the Correlation Energy Density Functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chemical Physics Letters*, 1989, 157, 200–206.
- (56) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 157–167.
- (57) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 157–167.
- (58) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. Exploring the Limit of Accuracy of the Global Hybrid Meta Density Functional for Main-Group Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent Interactions. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, 4, 1849–1868.
- (59) Peverati, R.; Truhlar, D. G. M11-L: A Local Density Functional That Provides Improved Accuracy for Electronic Structure Calculations in Chemistry and Physics. *Potentials* **2012**.
- (60) Peverati, R.; Truhlar, D. G. Improving the Accuracy of Hybrid Meta-GGA Density Functionals by Range Separation. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 2810–2817.
- (61) Peverati, R.; Truhlar, D. G. Exchange–Correlation Functional with Good Accuracy for Both Structural and Energetic Properties While Depending Only on the Density and Its Gradient. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, 8, 2310–2319.
- (62) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Function. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, 120, 215–241.
- (63) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. A New Local Density Functional for Main-Group Thermochemistry, Transition Metal Bonding, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125.
- (64) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. Density Functional for Spectroscopy: No Long-Range Self-Interaction Error, Good Performance for Rydberg and Charge-Transfer States, and Better Performance on Average than B3LYP for Ground States. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 13126–13130.

- (65) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (66) Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. Exchange-Correlation Functional with Broad Accuracy for Metallic and Nonmetallic Compounds, Kinetics, and Noncovalent Interactions. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*.
- (67) Van Voorhis, T.; Scuseria, G. E. A Novel Form for the Exchange-Correlation Energy Functional. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 400–410.
- (68) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, 1990.
- (69) Cremer, D.; Kraka, E.; Slee, T. S.; Bader, R. F. W.; Lau, C. D. H.; Nguyen Dang, T. T.; MacDougall, P. J. Description of Homoaromaticity in Terms of Electron Distributions. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5069–5075.
- (70) Howard, S. T.; Lamarche, O. Description of Covalent Bond Orders Using the Charge Density Topology. *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 133–141.
- (71) Jules, J. L.; Lombardi, J. R. Toward an Experimental Bond Order. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2003**, *664-665*, 255–271.
- (72) Silva Lopez, C.; R. de Lera, A. Bond Ellipticity as a Measure of Electron Delocalization in Structure and Reactivity. *Curr. Org. Chem.* **2011**, *15*, 3576–3593.
- (73) Mohajeri, A.; Ashrafi, A. Aromaticity in Terms of Ring Critical Point Properties. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *458*, 378–383.
- (74) Ebrahimi, A. A.; Ghiasi, R.; Foroutan-Nejad, C. Topological Characteristics of the Ring Critical Points and the Aromaticity of Groups IIIA to VIA Hetero-Benzenes. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2010**, *941*, 47–52.
- (75) Griffiths, M. Z.; Popelier, P. L. A. Characterization of Heterocyclic Rings through Quantum Chemical Topology. *J. Chem. Inf. Model.* **2013**, *53*, 1714–1725.
- (76) Matta, C. F.; Boyd, J. R. The Quantum Theory of Atoms in Molecules. In *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*; Boyd, R. J.; Matta, C. F., Eds.; Wiley-VCH, 2007.
- (77) Fradera, X.; Austen, M. A.; Bader, R. F. W. The Lewis Model and Beyond. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 304–314.
- (78) Fradera, X.; Poater, J.; Simon, S.; Duran, M.; Solà, M. Electron-Pairing Analysis from Localization and Delocalization Indices in the Framework of the Atoms-in-Molecules Theory. *Theor. Chem. Accounts Theory, Comput. Model. (Theoretica Chim. Acta)* **2002**, *108*, 214–224.
- (79) Wang, Y.-G.; Werstiuk, N. H. A Practical and Efficient Method to Calculate AIM Localization and Delocalization Indices at Post-HF Levels of Theory. *J. Comput.*

Chem. **2003**, *24*, 379–385.

- (80) Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. A Simple Measure of Electron Localization in Atomic and Molecular Systems A Simple Measure of Electron Localization in Atomic and Molecular Systems. **1990**, 5397.
- (81) Bader, R. F. W.; Stephens, M. E. Spatial Localization of the Electronic Pair and Number Distributions in Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7391–7399.
- (82) Kohout, M.; Savin, A.; Preuss, H. Contribution to the Electron Distribution Analysis. I. Shell Structure of Atoms. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 1928.
- (83) Savin, A.; Jepsen, O.; Flad, J.; Andersen, O. K.; Preuss, H.; von Schnering, H. G. Electron Localization in Solid-State Structures of the Elements: The Diamond Structure. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1992**, *31*, 187–188.
- (84) Silvi, B.; Savin, A. Classification of Chemical Bonds Based on Topological Analysis of Electron Localization Functions. *Nature* **1994**, *371*, 683–686.
- (85) Silvi, B.; Fourre, I.; Alikhani, M. E. Invited Review The Topological Analysis of the Electron Localization Function . A Key for a Position Space Representation of Chemical Bonds. *Monatshefte fur Chemie* **2005**, *136*, 855–879.
- (86) Fuentealba, P.; Chamorro, E.; Santos, J. C. Understanding and Using the Electron Localization. In *Theoretical Aspects of Chemical Reactivity*; Toro-Labbé, A., Ed.; 2007; pp. 57–85.
- (87) Savin, A.; Nesper, R.; Wengert, S.; Fässler, T. F. ELF: The Electron Localization Function. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1997**, *36*, 1808–1832.
- (88) Caramori, G. F.; Oliveira, K. T. de. Aromaticidade: Evolução Histórica Do Conceito E Critérios Quantitativos. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1871–1884.
- (89) Krygowski, T. Separation of the Energetic and Geometric Contributions to the Aromaticity. Part IV. A General Model for the π -Electron Systems. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10255–10264.
- (90) Balaban, A. T.; Oniciu, D. C.; Katritzky, A. R. Aromaticity as a Cornerstone of Heterocyclic Chemistry. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2777–2812.
- (91) Santos, J. C.; Tiznado, W.; Contreras, R.; Fuentealba, P. Sigma-Pi Separation of the Electron Localization Function and Aromaticity. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 1670–1673.
- (92) Santos, J. C.; Andres, J.; Aizman, A.; Fuentealba, P. An Aromaticity Scale Based on the Topological Analysis of the Electron Localization Function Including σ and π Contributions. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 83–86.
- (93) Farrugia, L. J.; Evans, C.; Tegel, M. Chemical Bonds without “Chemical Bonding”? A Combined Experimental and Theoretical Charge Density Study on an Iron

- Trimethylenemethane Complex. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7952–7961.
- (94) Lane, J. R.; Contreras-García, J.; Piquemal, J.-P.; Miller, B. J.; Kjaergaard, H. G. Are Bond Critical Points Really Critical for Hydrogen Bonding? *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 3263–3266.
- (95) Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-Sánchez, P.; Contreras-García, J.; Cohen, A. J.; Yang, W. Revealing Noncovalent Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6498–6506.
- (96) Contreras-García, J.; Johnson, E. R.; Keinan, S.; Chaudret, R.; Piquemal, J. P.; Beratan, D. N.; Yang, W. NCIPlot: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 625–632.
- (97) Politzer, P. Comparison of Two Atomic Charge Definitions, as Applied to the Hydrogen Fluoride Molecule. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 5135.
- (98) Gonthier, J. F.; Steinmann, S. N.; Wodrich, M. D.; Corminboeuf, C. Quantification of “fuzzy” Chemical Concepts: A Computational Perspective. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4671.
- (99) Glendening, E. D.; Landis, C. R.; Weinhold, F. Natural Bond Orbital Methods. *WIREs Comput Mol Sci* **2012**, *2*, 1–42.
- (100) Spackman, M. A. Potential Derived Charges Using a Geodesic Point Selection Scheme. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 1–18.
- (101) King, D. M.; Tuna, F.; McInnes, E. J. L.; McMaster, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. Isolation and Characterization of a uranium(VI)–nitride Triple Bond. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 482–488.
- (102) Anderson, N. H.; Odoh, S. O.; Yao, Y.; Williams, U. J.; Schaefer, B. A.; Kiernicki, J. J.; Lewis, A. J.; Goshert, M. D.; Fanwick, P. E.; Schelter, E. J.; Walensky, J. R.; Gagliardi, L.; Bart, S. C. Harnessing Redox Activity for the Formation of Uranium Tris(imido) Compounds. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 919–926.
- (103) Miao, M. Caesium in High Oxidation States and as a P-Block Element. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 846–852.
- (104) Abersfelder, K.; White, A. J. P.; Rzepa, H. S.; Scheschkewitz, D. A Tricyclic Aromatic Isomer of Hexasilabenzene. *Science (80-.)*. **2010**, *327*, 564–566.
- (105) Zhang, W.; Oganov, A. R.; Goncharov, A. F.; Zhu, Q.; Boulfelfel, S. E.; Lyakhov, A. O.; Stavrou, E.; Somayazulu, M.; Prakapenka, V. B.; Konopkova, Z. Unexpected Stable Stoichiometries of Sodium Chlorides. *Science (80-.)*. **2013**, *342*, 1502–1505.
- (106) Alfonso, M.; Espinosa, A.; Tárraga, A.; Molina, P. Multifunctional Benzothiadiazole-Based Small Molecules Displaying Solvatochromism and Sensing Properties toward Nitroarenes, Anions, and Cations. *ChemistryOpen* **2014**, *3*, 242–249.
- (107) Bogdan, E.; Compain, G.; Mtaashobya, L.; Le Questel, J.-Y.; Besseau, F.; Galland, N.;

- Linclau, B.; Graton, J. Influence of Fluorination on the Conformational Properties and Hydrogen-Bond Acidity of Benzyl Alcohol Derivatives. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 11462–11474.
- (108) Gillet, N.; Chaudret, R.; Contreras-García, J.; Yang, W.; Silvi, B.; Piquemal, J.-P. Coupling Quantum Interpretative Techniques: Another Look at Chemical Mechanisms in Organic Reactions. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 3993–3997.
- (109) Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J. GaussView, Version 5, 2009.
- (110) Frisch, M. J. .; Trucks, G. W. .; Schlegel, H. B. .; Scuseria, G. E. .; Robb, M. A. .; Cheeseman, J. R. .; Scalmani, G. *Gaussian 09*; Revision D.; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2009.
- (111) Keith, T. A. AIMAll, 2012.
- (112) Lu, T.; Chen, F. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.
- (113) Weinhold, F.; Landis, C. R. NATURAL BOND ORBITALS AND EXTENSIONS OF LOCALIZED BONDING CONCEPTS. *Chem. Educ. Reseach Pract. Eur.* **2001**, *2*, 91–104.
- (114) Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347–1363.
- (115) STATISTICA, 2011.
- (116) Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD: Visual Molecular Dynamics. *J. Mol. Graph.* **1996**, *14*, 33–38.
- (117) Gunbas, G.; Hafezi, N.; Sheppard, W. L.; Olmstead, M. M.; Stoyanova, I. V.; Tham, F. S.; Meyer, M. P.; Mascal, M. Extreme Oxatriquinanes and a Record C–O Bond Length. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 1018–1023.
- (118) Johnson III, R. D. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database <http://cccbdb.nist.gov/> (accessed May 17, 2012).
- (119) Farrugia, L. J.; Khalaji, A. D. Evidence for Side-Chain π -Delocalization in a Planar Substituted Benzene: An Experimental and Theoretical Charge Density Study on 2,5-Dimethoxybenzaldehyde Thiosemicarbazone. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12512–12522.
- (120) Cerpa, E.; Krapp, A.; Vela, A.; Merino, G. The Implications of Symmetry of the External Potential on Bond Paths. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14*, 10232–10234.
- (121) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. The Nature of π - π Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534.

- (122) Anjos, I. C.; Rocha, G. B. A Topological Assessment of the Electronic Structure of Mesoionic Compounds. *J. Comput. Chem.* **2015**, *36*, 1907–1918.
- (123) Pendás, A. M.; Blanco, M. A.; Costales, A.; Sánchez, P. M.; Luaña, V. Non-Nuclear Maxima of the Electron Density. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 1930–1933.
- (124) Alcoba, D. R.; Lain, L.; Torre, A.; Bochicchio, R. C. Treatments of Non-Nuclear Attractors within the Theory of Atoms in Molecules. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *407*, 379–383.
- (125) Alcoba, D. R.; Lain, L.; Torre, A.; Bochicchio, R. C. Treatment of Non-Nuclear Attractors within the Theory of Atoms in Molecules II: Energy Decompositions. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *426*, 426–430.
- (126) Mayer, I.; Salvador, P. Overlap Populations, Bond Orders and Valences for “fuzzy” Atoms. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *383*, 368–375.
- (127) Ochterski, J. W. Thermochemistry in Gaussian
http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm.

Apêndice

Tabela 27 Propriedades RCP dos compostos **NNCS** em unidades atômicas

Molécula	ρ	$\nabla^2\rho$	ϵ
NNCSa	0,0573	0,381	0,304
NNCSb	0,0572	0,381	0,305
NNCSc	0,0569	0,381	0,297
NNCSD	0,0564	0,370	0,261
NNCSe	0,0564	0,370	0,261
NNCSf	0,0558	0,370	0,257
NNCSg	0,0573	0,381	0,279
NNCS _h (I)	0,0573	0,381	0,278
NNCS _i	0,0569	0,381	0,276
NNCS _j	0,0573	0,380	0,279
NNCS _k	0,0571	0,381	0,276
NNCS _l	0,0568	0,381	0,257
NNCS _m (II)	0,0565	0,371	0,241
NNCS _n	0,0564	0,371	0,236
NNCS _o	0,0558	0,371	0,219
NNCS _p	0,0571	0,379	0,280
NNCS _q	0,0567	0,378	0,248
NNCS _r	0,0565	0,379	0,249

Tabela 28 Propriedades RCP dos compostos **NSS** em unidades atômicas

Molécula	ρ	$\nabla^2\rho$	ϵ
NSSa	0,0440	0,252	0,131
NSSb	0,0442	0,254	0,156
NSSc	0,0440	0,254	0,144
NSSd	0,0427	0,241	0,119
NSSe	0,0430	0,245	0,122
NSSf	0,0427	0,244	0,134
NSSg	0,0438	0,250	0,116
NSS _h	0,0441	0,253	0,130
NSS _i (III)	0,0440	0,253	0,137
NSS _j	0,0440	0,251	0,083
NSS _k	0,0441	0,254	0,096
NSS _l	0,0442	0,255	0,079
NSS _m	0,0429	0,241	0,067
NSS _n (IV)	0,0431	0,245	0,077
NSS _o	0,0427	0,245	0,063
NSS _p	0,0440	0,250	0,063
NSS _q	0,0441	0,253	0,082
NSS _r	0,0442	0,255	0,070

Tabela 29 Propriedades RCP dos compostos **NOO** em unidades atômicas

Molécula	ρ	$\nabla^2\rho$	ϵ
NOOa	0,0534	0,369	0,361
NOOb (V)	0,0539	0,375	0,343
NOOc	0,0536	0,375	0,338
NOOd (VII)	***	***	***
NOOe (VIII)	***	***	***
NOOf (IX)	***	***	***
NOOg	0,0535	0,368	0,333
NOOh	0,0542	0,375	0,312
NOOi (VI)	0,0538	0,375	0,304
NOOj	0,0537	0,37	0,345
NOOk	0,0542	0,376	0,322
NOOl	0,0537	0,375	0,302
NOOm (X)	0,0205	0,0986	25,6
NOOn (XI)	***	***	***
NOOo (XII)	0,0226	0,122	4,358
NOOp	0,0541	0,372	0,343
NOOq	0,0547	0,378	0,317
NOOr	0,0541	0,376	0,292

Tabela 30 Contribuições de cada ligação para as Componentes Principais 1, 2 e 3

	PC1	PC2	PC3
N–C1	0,145459	0,134645	0,119613
C1–C2	0,210051	0,205268	0,141221
C3–X	0,119779	0,184046	0,210429
N–C3	0,153906	0,061337	0,230624
C2–Z	0,124580	0,382643	0,075461
C2–X	0,246225	0,032061	0,222652

Tabela 31 Contribuições de cada propriedade para as Componentes Principais 1, 2 e 3

	PC1	PC2	PC3
ρ	0,291087	0,162569	0,295968
$\nabla^2\rho$	0,194336	0,181784	0,423011
ϵ	0,209392	0,319589	0,170546
$\delta_{A,B}$	0,305185	0,336058	0,110475

Os valores de elipticidade para cada ligação dos seis mesoiônicos estudados calculados usando diferentes métodos e bases são exibidos da Tabela 32 à Tabela 37. As entradas marcadas com *** correspondem a quatro combinações de método/base/composto que não foram calculadas devido a problemas de convergência durante o processo de otimização de geometria.

Tabela 32 Eliptidades BCP na ligação N–C1 dos seis compostos selecionados usando os métodos M06-2X, B3LYP e MP2 e as funções de base 6-311g(d,p), 6-311+g, cc-pVDZ and cc-pVTZ

Método	Base	I	II	III	IV	V	VI
M06–2X	6–311g(d,p)	***	0,2712	0,3536	0,2724	0,4127	0,5459
	6–311+g	0,1094	***	0,2512	0,1831	0,2764	0,3756
	cc–pVDZ	0,2232	0,2940	0,3574	0,2829	0,4360	0,5763
	cc–pVTZ	0,2313	0,2651	0,3276	***	0,3888	0,5203
B3LYP	6–311g(d,p)	0,2455	0,2973	0,3362	0,3083	0,4106	0,5355
	6–311+g	0,1242	0,1835	0,1706	0,1979	0,2163	0,3495
	cc–pVDZ	0,2412	0,3261	0,3121	0,3140	0,4418	0,5681
	cc–pVTZ	0,2639	0,3050	0,3159	0,3134	0,4045	0,5252
MP2	6–311g(d,p)	0,2588	0,3241	0,2834	0,3413	0,4360	0,4746
	6–311+g	0,1071	0,1303	0,1521	0,1156	0,2035	0,2604
	cc–pVDZ	0,2501	0,3419	0,2889	0,3427	0,4398	0,4795
	cc–pVTZ	0,2695	0,3230	0,2959	0,3377	0,4163	***

Tabela 33 Elipticidades BCP na ligação C1–C2 dos seis compostos seleccionados usando os métodos M06-2X, B3LYP e MP2 e as funções de base 6-311g(d,p), 6-311+g, cc-pVDZ and cc-pVTZ

Método	Base	I	II	III	IV	V	VI
M06-2X	6-311g(d,p)	***	0,3605	0,2727	0,3357	0,4097	0,3992
	6-311+g	0,2118	***	0,2206	0,2753	0,3090	0,2986
	cc-pVDZ	0,2884	0,3579	0,2631	0,3311	0,4020	0,3904
	cc-pVTZ	0,2498	0,3129	0,2281	***	0,3553	0,3520
B3LYP	6-311g(d,p)	0,2951	0,3662	0,2741	0,3447	0,4609	0,4242
	6-311+g	0,2032	0,2648	0,1772	0,2768	0,4366	0,3166
	cc-pVDZ	0,2972	0,3699	0,2656	0,3446	0,4271	0,4094
	cc-pVTZ	0,2785	0,3439	0,2411	0,3214	0,4069	0,3931
MP2	6-311g(d,p)	0,2826	0,3646	0,2447	0,3111	0,3803	0,3404
	6-311+g	0,1784	0,1976	0,1708	0,1608	0,4331	0,2242
	cc-pVDZ	0,2794	0,3596	0,2461	0,3084	0,3727	0,3375
	cc-pVTZ	0,2484	0,3253	0,2184	0,2781	0,3378	***

Tabela 34 Elipticidades BCP na ligação C3–X dos seis compostos selecionados usando os métodos M06-2X, B3LYP e MP2 e as funções de base 6-311g(d,p), 6-311+g, cc-pVDZ and cc-pVTZ

Método	Base	I	II	III	IV	V	VI
M06-2X	6-311g(d,p)	***	0,4314	0,2910	0,4634	0,1393	0,1919
	6-311+g	0,2912	***	0,2464	0,2802	0,0869	0,1799
	cc-pVDZ	0,3681	0,4499	0,4230	0,5204	0,1535	0,2134
	cc-pVTZ	0,3590	0,4320	0,2951	***	0,1563	0,2142
B3LYP	6-311g(d,p)	0,3787	0,4569	0,2802	0,3664	0,1376	0,2082
	6-311+g	0,2915	0,3185	0,2446	0,2433	0,0365	0,1677
	cc-pVDZ	0,3709	0,4523	0,3526	0,4794	0,1680	0,2342
	cc-pVTZ	0,3883	0,4699	0,2996	0,3748	0,1818	0,2429
MP2	6-311g(d,p)	0,4401	0,5485	0,2721	0,4633	0,2678	0,3478
	6-311+g	0,2760	0,3188	0,2323	0,2258	0,0364	0,2585
	cc-pVDZ	0,4119	0,5370	0,3265	0,4913	0,2836	0,3518
	cc-pVTZ	0,4405	0,5493	0,2805	0,4445	0,2807	***

Tabela 35 Elipticidades BCP na ligação N–C3 dos seis compostos selecionados usando os métodos M06-2X, B3LYP e MP2 e as funções de base 6-311g(d,p), 6-311+g, cc-pVDZ and cc-pVTZ

Método	Base	I	II	III	IV	V	VI
M06-2X	6-311g(d,p)	***	0,4771	0,3472	0,4551	0,3343	0,4208
	6-311+g	0,3051	***	0,2563	0,3140	0,2105	0,3079
	cc-pVDZ	0,4102	0,5098	0,3698	0,4823	0,3502	0,4543
	cc-pVTZ	0,3820	0,4783	0,3503	***	0,3453	0,4291
B3LYP	6-311g(d,p)	0,4222	0,5099	0,3849	0,4967	0,3015	0,4169
	6-311+g	0,3135	0,3547	0,3203	0,3297	0,0921	0,2761
	cc-pVDZ	0,4359	0,5323	0,4175	0,5241	0,3451	0,4567
	cc-pVTZ	0,4245	0,5247	0,3991	0,5117	0,3604	0,4504
MP2	6-311g(d,p)	0,4927	0,6040	0,4063	0,6099	0,4767	0,5367
	6-311+g	0,3001	0,3645	0,2551	0,3290	0,0818	0,3318
	cc-pVDZ	0,4844	0,6093	0,4195	0,6275	0,4891	0,5443
	cc-pVTZ	0,4830	0,6044	0,4080	0,6164	0,4841	***

Tabela 36 Elipticidades BCP na ligação C2–X dos seis compostos selecionados usando os métodos M06-2X, B3LYP e MP2 e as funções de base 6-311g(d,p), 6-311+g, cc-pVDZ and cc-pVTZ

Método	Base	I	II	III	IV	V	VI
M06-2X	6-311g(d,p)	***	0,0280	0,1857	0,1604	0,0126	0,0099
	6-311+g	0,0372	***	0,1497	0,1307	0,0252	0,0189
	cc-pVDZ	0,0540	0,0162	0,1877	0,1505	0,0142	0,0144
	cc-pVTZ	0,0910	0,0440	0,1785	***	0,0161	0,0170
B3LYP	6-311g(d,p)	0,1128	0,0687	0,1950	0,1626	0,0485	0,0508
	6-311+g	0,0733	0,0434	0,1884	0,1344	0,0108	0,0580
	cc-pVDZ	0,0903	0,0585	0,2028	0,1513	0,0428	0,0442
	cc-pVTZ	0,1317	0,0880	0,2091	0,1516	0,0605	0,0655
MP2	6-311g(d,p)	0,1204	0,0815	0,2195	0,1883	0,0614	0,0585
	6-311+g	0,0678	0,0512	0,1848	0,1665	0,1035	0,0714
	cc-pVDZ	0,1039	0,0747	0,2178	0,1801	0,0560	0,0573
	cc-pVTZ	0,1391	0,0985	0,2134	0,1788	0,0722	***

Tabela 37 Elipticidades BCP na ligação C2–Z dos seis compostos selecionados usando os métodos M06-2X, B3LYP e MP2 e as funções de base 6-311g(d,p), 6-311+g, cc-pVDZ and cc-pVTZ

Método	Base	I	II	III	IV	V	VI
M06-2X	6-311g(d,p)	***	0,0345	0,0199	0,0216	0,0976	0,1001
	6-311+g	0,0488	***	0,0759	0,0482	0,0845	0,0825
	cc-pVDZ	0,0209	0,0260	0,0014	0,0108	0,1115	0,1136
	cc-pVTZ	0,0366	0,0417	0,0347	***	0,1169	0,1205
B3LYP	6-311g(d,p)	0,0314	0,0402	0,0167	0,0199	0,0861	0,0985
	6-311+g	0,0257	0,0063	0,0350	0,0271	0,0588	0,0756
	cc-pVDZ	0,0298	0,0411	0,0088	0,0021	0,1131	0,1168
	cc-pVTZ	0,0471	0,0525	0,0356	0,0332	0,1170	0,1251
MP2	6-311g(d,p)	0,0293	0,0357	0,0114	0,0294	0,1178	0,1210
	6-311+g	0,0361	0,0203	0,0442	0,0526	0,0626	0,0876
	cc-pVDZ	0,0229	0,0224	0,0140	0,0104	0,1255	0,1277
	cc-pVTZ	0,0398	0,0406	0,0255	0,0362	0,1391	***

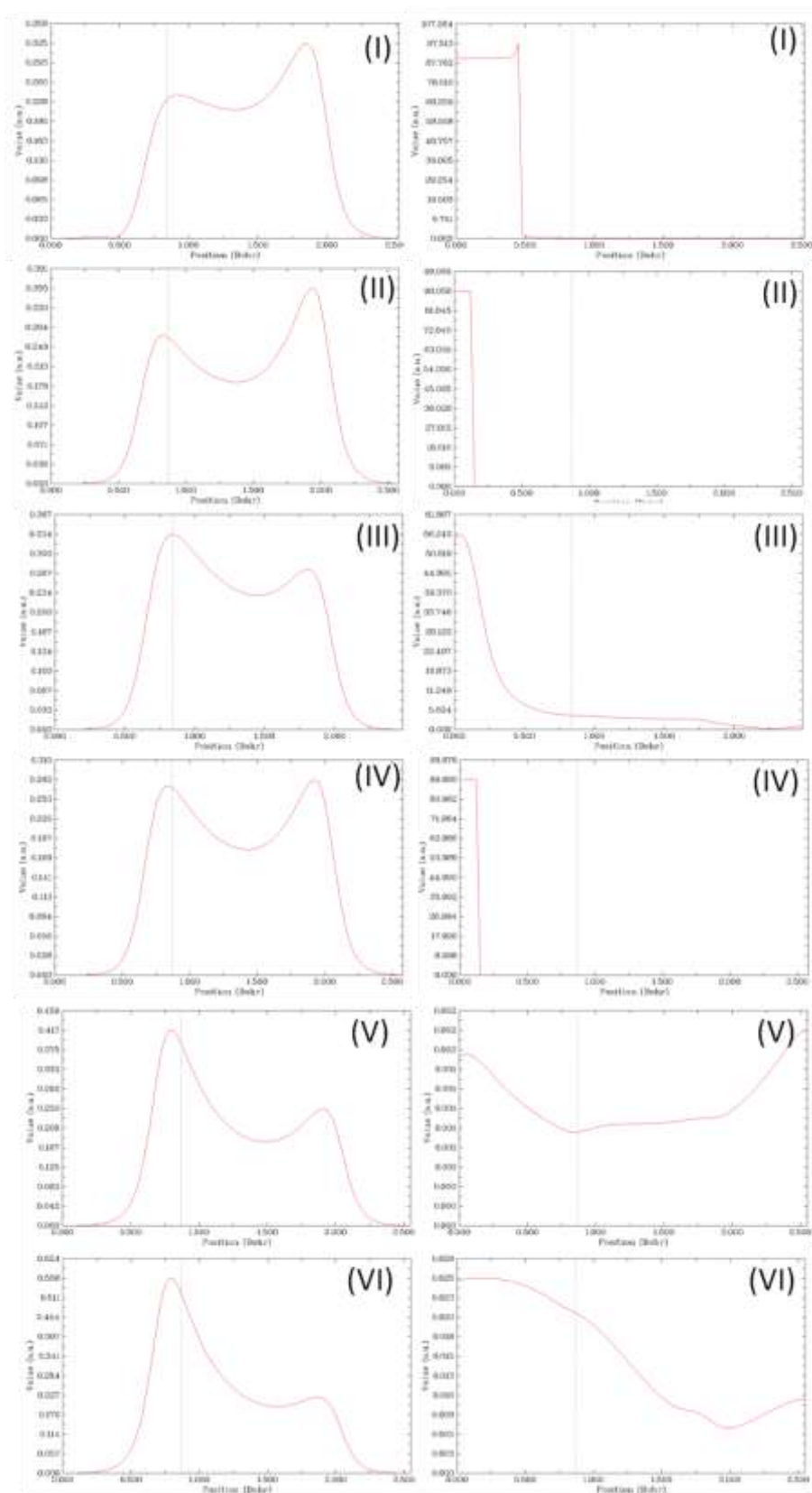


Figura 55 Gráficos do perfil de elipticidade (esquerda) e de ϕ (direita) ao longo do caminho de ligação N-C1

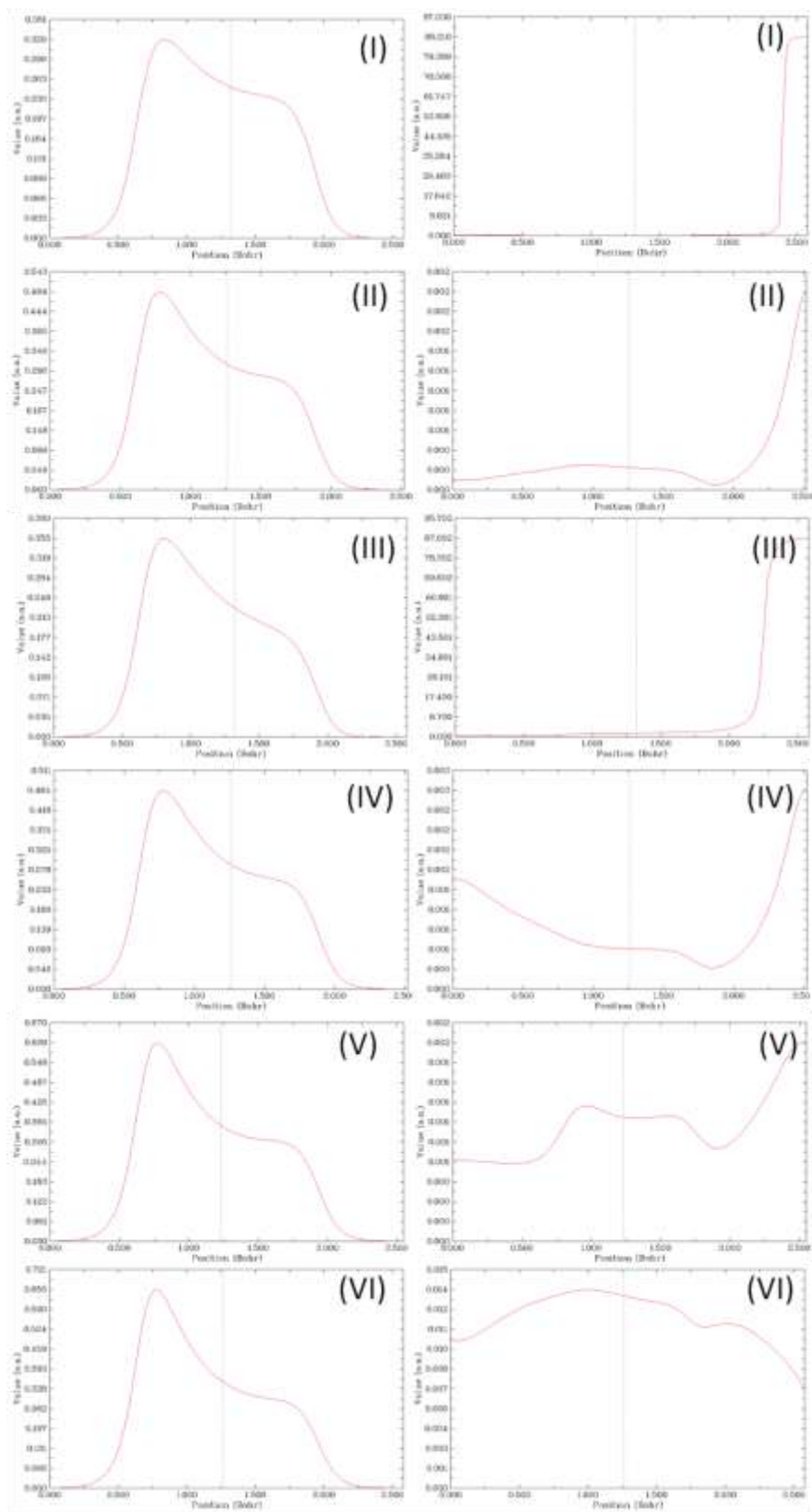


Figura 56 Gráficos do perfil de elipticidade (esquerda) e de ϕ (direita) ao longo do caminho de ligação C1–C2

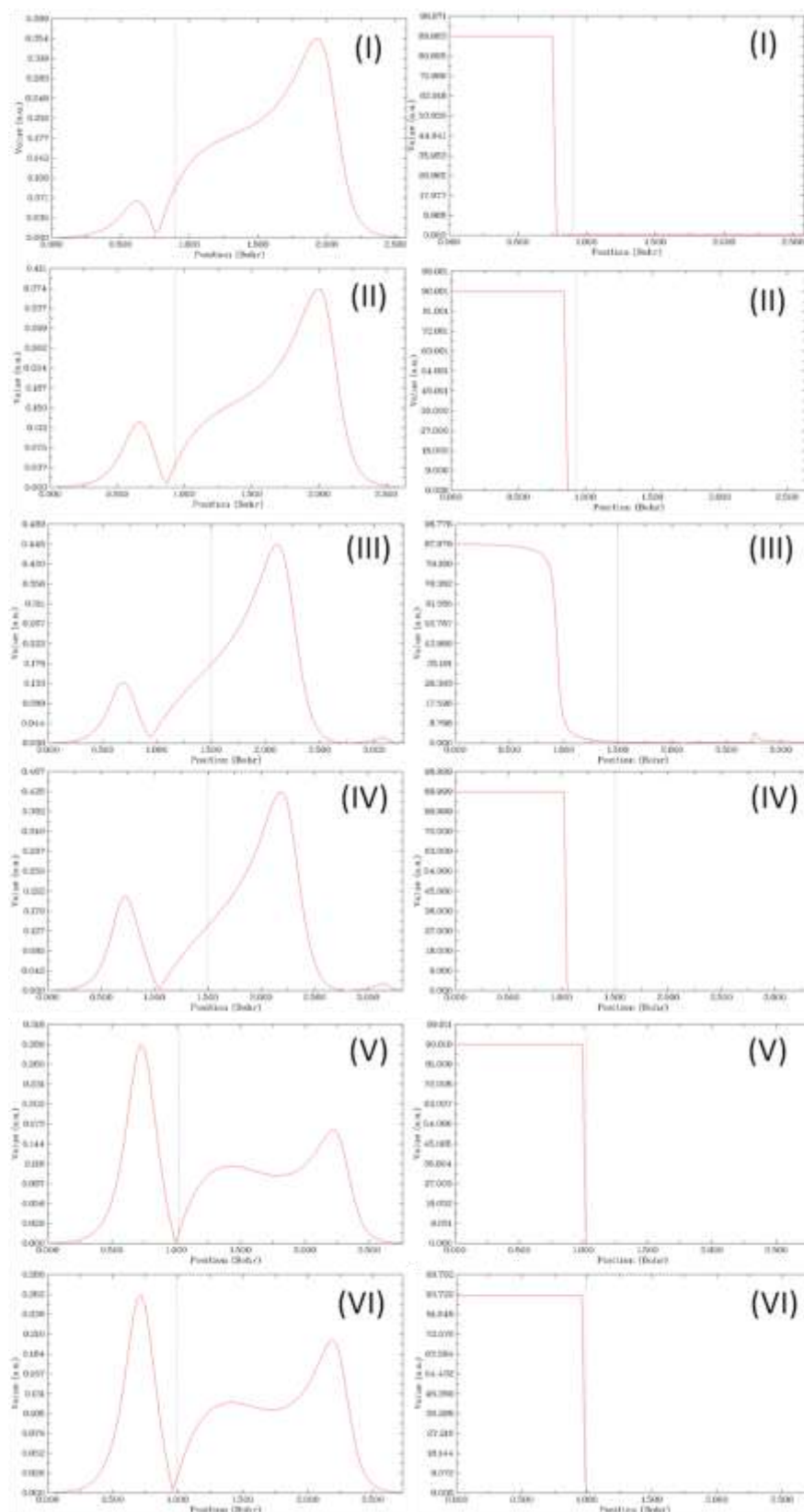


Figura 57 Gráficos do perfil de elipticidade (esquerda) e de ϕ (direita) ao longo do caminho de ligação C1–C2

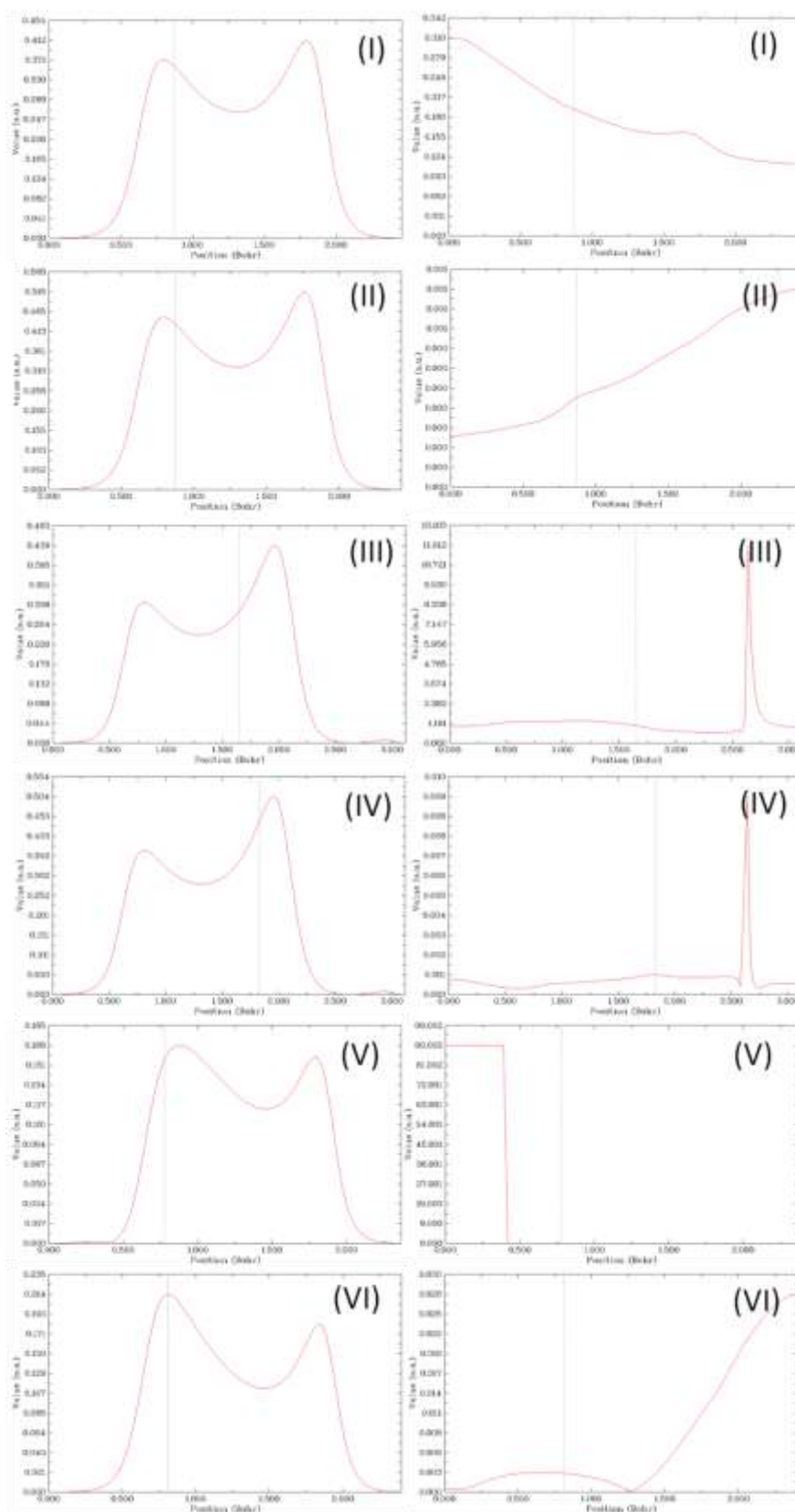


Figura 58 Gráficos do perfil de elipticidade (esquerda) e de ϕ (direita) ao longo do caminho de ligação C3-X

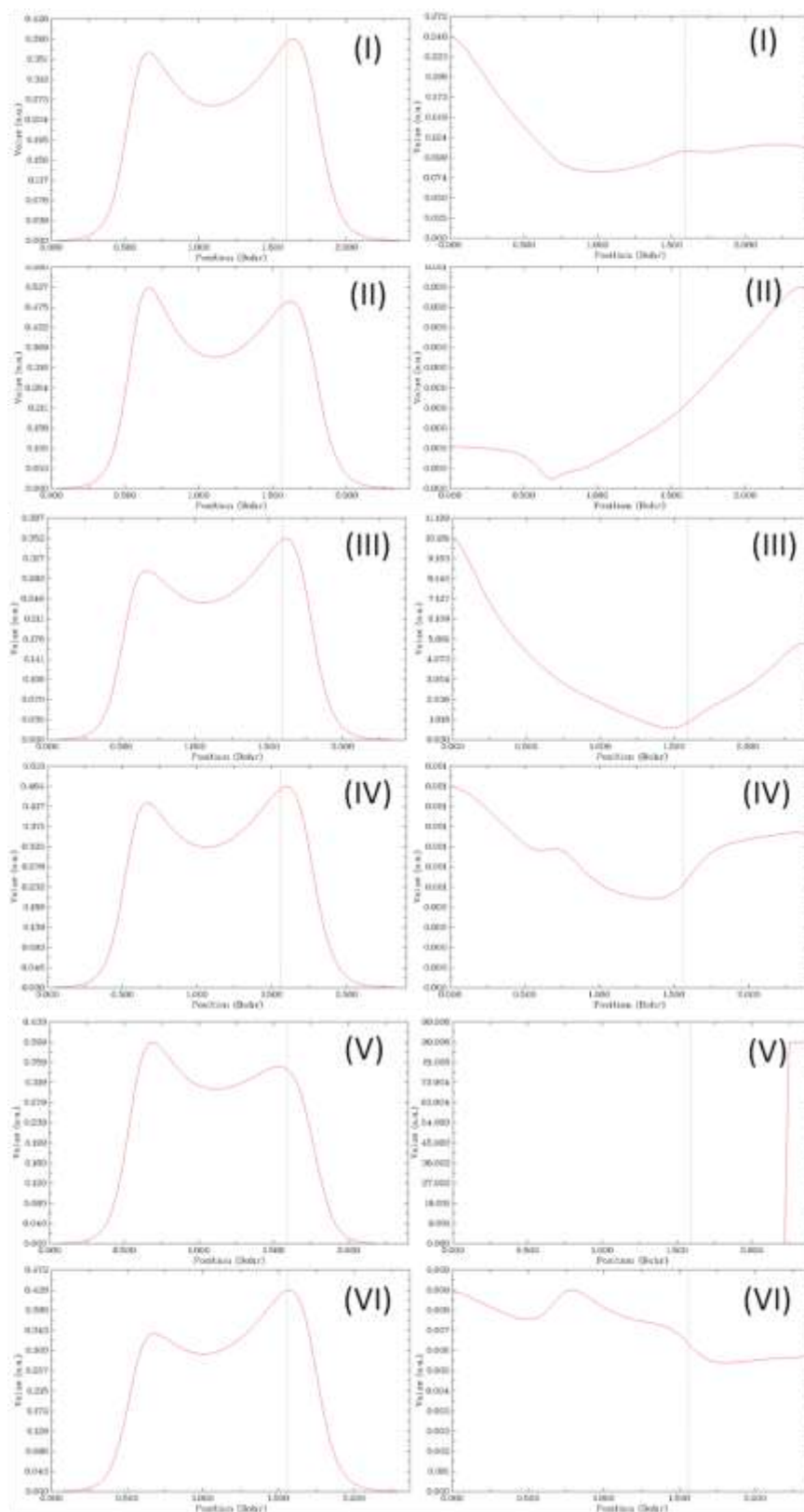


Figura 59 Gráficos do perfil de elipticidade (esquerda) e de ϕ (direita) ao longo do caminho de ligação N-C3

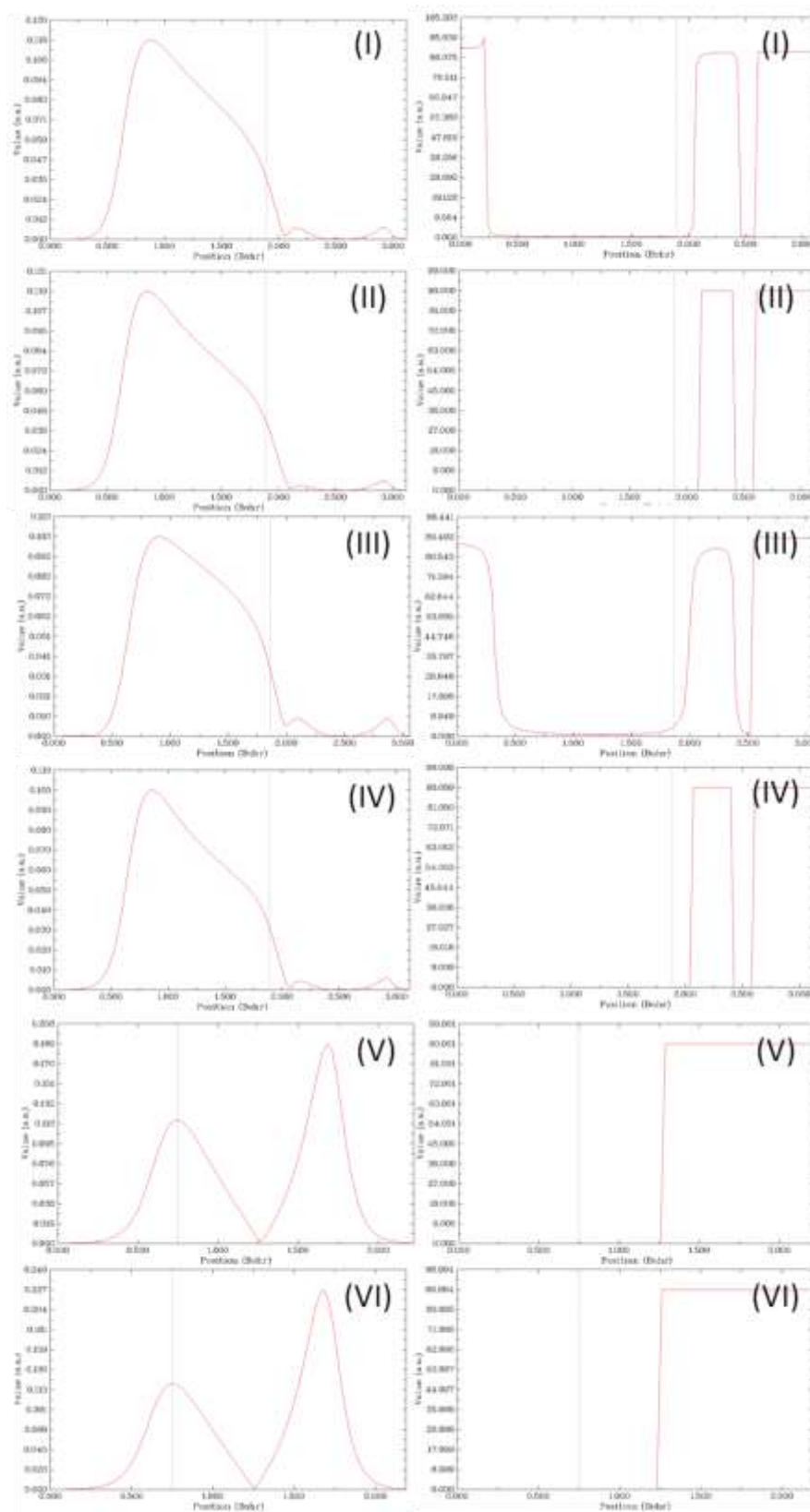


Figura 60 Gráficos do perfil de elipticidade (esquerda) e de ϕ (direita) ao longo do caminho de ligação C2-Z

Anexos

Anexo 1. Resumo do trabalho apresentado no *XXXVIII Congresso de Químicos Teóricos de Expressão Latina*

Anexo 2. Resumo do trabalho apresentado no *Advances in Quantum Chemical Topology Symposium*

Anexo 3. Resumo do trabalho apresentado no *WATOC 2014*

Anexo 4. Prévia do Artigo publicado no *Journal of Computational Chemistry*¹²²

Anexo 5. Resumo do trabalho apresentado no *SBQT 2015*

A DFT and NMR evaluation of diazole, thiazole and oxazole mesoionic compounds

I. C. Anjos and G. B. Rocha

Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brazil

Density Functional Theory (DFT) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) calculations were performed in order to study electronic structure properties of three groups of mesoionic compounds: 1,3-diazole-4-thione (NNCS), 1,3-thiazole-5-thione (NSS) and 1,3-oxazol-5-one (NOO). Geometrical and magnetic features were analyzed and rationalized.

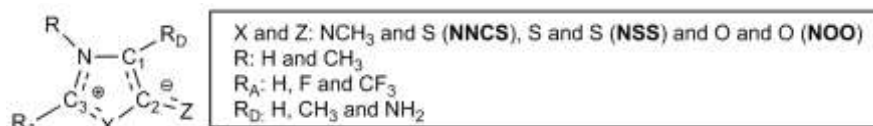


Figure 1 General structure for mesoionic compounds used in this work

Calculated NMR measurements agreed well with analogue experimental data. Carbons 1 and 3 displayed very similar mean chemical shifts for both NNCS and NSS groups (~135ppm for NNCS and ~146ppm for NSS); but they varied much among the compounds due to substituent variation (R_A and R_D). On the other hand, carbon 2 chemical shifts did not change much with substitution but it was more deshielded than other carbons (~181ppm for NNCS and 206ppm for NSS). Finally, isotropic chemical shifts provided some enlightenment about the electronic structure of mesoionic compounds.

Keywords: NMR calculation, mesoionic compounds, DFT

Work supported by CNPq and CAPES.

- [1] G. L.C. Moura, A. M. Simas, J. Miller, Chem. Phys. Lett. **257**, 639 (1996).
- [2] B. F. Lyra, S. Morais, G. B. Rocha, J. Miller, G. L.C. Moura, A. M. Simas, C. Peppe, P. F. Athayde-Filho, J. Braz. Chem. Soc. **21**,934 (2010).
- [3] I. C. Anjos, G. B. Rocha, *A DFT and NMR evaluation of electronic structure features of mesoionic compounds*, submitted for publication.

italo@quimica.ufpb.br

Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza
 Universidade Federal da Paraíba, Caixa Postal: 5093, CEP: 58051-970
 João Pessoa, Paraíba, Brazil [+5583 32167590]

A QTAIM/ELF investigation of the electronic structure of mesoionic compounds

Italo Curvelo dos Anjos (PG), Gerd Bruno da Rocha (PQ)

Departamento de Química, UFPB, CEP 58051-900, João Pessoa – PB, Brasil.

Keywords: mesoionic compounds, QTAIM, ELF

The mesoionic compounds constitute a class of heterocyclic molecules which have been studied since late nineteenth century. They have been described as five-membered mesomeric betaines exhibiting a large charge separation with little or no aromatic character. Their applications include biological activity against leishmania and trypanosoma, nonlinear optical properties and as synthetic intermediates.

In a previous work, we have studied 54 mesoionic compounds belonging to three different rings: 1,3-diazole-4-thione (NNCS), 1,3-thiazole-5-thione (NSS) and 1,3-oxazol-5-one (NOO) using a combination of DFT and NRT approaches. Results showed that C2-X is the longest endocyclic bond and the most susceptible to undergo cleavage and the NOO rings are more likely to open than NNCS and NSS. In addition, we found that substituent groups may affect the electronic structure of those compounds as much as the ring itself.⁹

In the present work, we expanded the understanding of the electronic structure of those systems using NBO, QTAIM and ELF calculations.

QTAIM and NBO charges were calculated for the five ring atoms and the exocyclic one. We found out that in most cases the charges agree in sign but QTAIM exhibit larger absolute values. Both QTAIM and NBO charges pointed out different charge profiles than proposed by Oliveira et al.¹³

The bonds within the mesoionic ring and with the exocyclic atom were also characterized using QTAIM bond critical point (BCP) properties and ELF basin populations. Most bonds were clearly "shared interactions" with noticeable ellipticity values and valence basin populations higher than 2 electrons. For most compounds, C2-X exhibited both the smallest electron density and valence basin population - which agrees with previous report about the strength of that bond.⁸

Finally, the NOO compounds which resulted in acyclic compounds after geometry optimization exhibited QTAIM and ELF properties very different from their cyclic analogues.

In view of all of this, we believe that the methodology adopted proved to be very useful to give a deeper insight into the electronic structure of the studied compounds.

Support: CAPES, CENAPAD, CNPq, INCT-INAMI.

1. Anjos, I. C., Vasconcellos, M. L. A. A. & Rocha, G. B. *Theoretical Chemistry Accounts* **131**, 1294 (2012).
2. Oliveira, M. B. et al. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **108**, 75–84 (1996).
3. Fabian, J. & Hess, B. A. *International Journal of Quantum Chemistry* **90**, 1055–1063 (2002).

A DFT assessment of the Noncovalent interactions in Mesoionic Dimers

Italo Anjos and Gerd Rocha

*Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba
Cidade Universitária - João Pessoa - PB - Brasil - CEP: 58051-900;
e-mail: italo.curvelo@gmail.com and gbr@química.ufpb.br.*

Abstract

Among the heterocyclic compounds the mesoionic are noteworthy due to their strong charge separation and highly delocalized electron structure. These compounds are usually obtained by 1,3-dipolar cycloaddition and can act as heterocyclic intermediates. They are also known for their biological activity against many organisms and their nonlinear optical properties.

Although there are a significant number of theoretical [1] and experimental [2] studies about mesoionic compounds, little is known about the noncovalent intermolecular interactions involving these molecules. Thus, in the present work we investigated dimers of mesoionic compounds by using Density Functional Theory (DFT) calculations.

We considered three different mesoionic rings: 1,3-diazole-4-thione (NNS), 1,3-thiazole-5-thione (NSS) and 1,3-oxazol-5-one (NOO). We varied substituent groups bonded to carbons 2 and 4 (2 and 5 for NNS) from hydrogen to phenyl group. For each type of ring, we performed a rigid scan varying the distance between each pair of molecules from 2.00 to 7.00 Å using 0.50 Å steps. The calculations were carried out using M06-2X functional and two basis set: 6-311g(d,p) and cc-pVTZ. Both parallel and antiparallel orientations with respect to the substituent groups were considered. To correct the dimer energies we have applied the counterpoise correction. We have carried out an overall of 264 calculations.

Results showed that the dimers containing phenyl groups have an energy minimum in the scan coordinate at a distance of about 4.0 Å in the parallel orientation and of about 3.5 Å in the antiparallel ones (Figure 1). On the other hand, when R = H the parallel mesoionic dimers do not exhibit energy minimum in the scan coordinate instead the energy decreases asymptotically as the distance between the monomers increases. The antiparallel systems, however, exhibited an energy minimum at distance of about 3.5 Å similar to their phenyl-containing analogues.

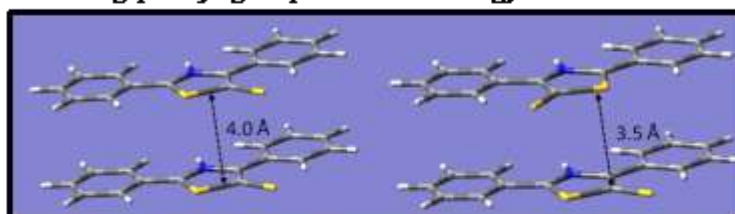


Figure 1 NSS dimers at minimum energy distance: parallel orientation (left) and antiparallel orientation (right)

The results suggest that the mesoionic rings have stronger attractive noncovalent interactions at an antiparallel orientation and that the aromatic groups are the main responsible for binding the parallel complexes due to π - π stacking interactions.

Acknowledgments: The authors acknowledge CAPES, CNPq and INCT-INAMI for financial support, and CENAPAD-SP and CENAPAD-PE for providing computational resources.

References:

- [1] I. C. Anjos, M. L. A. A. Vasconcellos, G. B. Rocha, *Theor Chem Acc* 131(2012) 1294
- [2] A. A. Hassan, K. M. A. El-Shaieb, N. K. Mohamed et al., *Tetra Lett.* 55 (2014) 2385

A Topological Assessment of the Electronic Structure of Mesoionic Compounds

Italo Curvelo Anjos and Gerd Bruno Rocha*

Mesoionic compounds belonging to the 1,3-oxazol-5-one, 1,3-diazole-4-thione and 1,3-thiazole-5-thione rings have been evaluated by a combination of Density Functional Theory, Quantum Theory of Atoms in Molecules, Electron Localization Function, Natural Bond Orbitals and Geodesic Electrostatic Potential Charge calculations. Atomic, bond, and ring properties have been considered to describe the electronic structure of mesoionic compounds. The results show that not only the ring type, but also the substituent groups have great influence

on these properties. In addition, there is a significant and heterogeneous π -bonding contribution throughout the mesoionic rings. Finally, we conclude that some classical conceptions of charge localization and π -bonding contribution in these compounds are misleading or incomplete. © 2015 Wiley Periodicals, Inc.

DOI: 10.1002/jcc.24027

Introduction

The heterocyclic compounds known as mesoionic have been studied for over a century.^[1–4] Highly delocalized structure and strong charge separation are some of their main electronic features.^[1,3,5,6] They are used in the synthesis of other heterocycles,^[7–10] such as ligands in transition metals complexes^[11–13] and in nanocomplexes.^[14] In addition, their biological activity against many organisms^[15–20] and nonlinear optical properties^[21–25] complement their range of applications.

Although there are several experimental and theoretical studies of these molecules, some of their properties are still controversial. One of these disagreements regards the size of the mesoionic ring: although there are reports of would be six-membered mesoionic compounds^[13,26] and some classical references covering this possibility,^[2,27] many papers, dating as far back as the 1970s, state that the term “mesoionic” should be restricted to five-membered rings.^[3,6,28]

Another issue concerns the aromaticity of the mesoionic compounds: some studies state that these compounds have a sextet of π electrons and an aromatic character,^[1–3] but others support that their properties and reactivity are very different from those of the aromatic compounds.^[28,29] Finally, there is no agreement about where the positive and negative charges are localized in the mesoionic compounds. Most papers support that the positive charge is distributed throughout the mesoionic ring and that the negative one is localized in the exocyclic group,^[1–3] however, other papers suggest that the negative region also includes some ring atoms and the groups attached to them.^[6,28,29] Figure 1 shows the mesoionic base structures according to both views.

In a previous work, we assessed the electronic structure of three groups of mesoionic compounds: 1,3-diazole-4-thione (NNCS), 1,3-thiazole-5-thione (NSS), and 1,3-oxazol-5-one (NOO) through a combination of density functional theory and natural resonance theory (NRT) calculations.^[30] The results showed

that C2–X (or a–b according to Fig. 1) was the weakest bond in the mesoionic ring and that the NOO compounds with a fluorine substituent (c position according to Fig. 1) resulted in acyclic structures following geometry optimization, with no C2–X (or a–b according to Fig. 1) bond. In addition, NRT calculations reveal the contribution of several canonical forms (90–400) to the electronic structure of these compounds. Finally, some of the substituents bonded to the mesoionic ring modified the properties of these molecules as much as the ring atoms themselves.

In this work, we deepen our understanding of the electronic structure of 54 mesoionic compounds using natural bond orbitals (NBO) and a combination of topological methodologies, including the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM), and electron localization function (ELF). We focus our study on the ring atoms and the exocyclic group (Z) to better understand the nature of the bonds and charge distribution in these compounds. Figure 2 shows the base structure of the compounds studied in this work.

Theoretical Background

The QTAIM^[31] has been widely used to study molecules,^[32–34] solids,^[35–37] complexes,^[38–41] and chemical reactions.^[42–44] Using the topology of the electron density, the atoms inside a molecule are defined by regions in space called atomic basins, which are bounded by zero-flux surfaces. Atomic properties (e.g., electron population and atomic volume) are calculated using the volume integral of the appropriate variable over the atomic basin.

I. C. Anjos, G. B. Rocha
Departamento de Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba,
58.059–970, João Pessoa, Paraíba, Brazil
E-mail: gbr@quimica.ufpb.br
© 2015 Wiley Periodicals, Inc.



XVIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica – SBQT 2015
Pirenópolis – GO, 22-25 Novembro de 2015

Assessing the Mesoionic Compounds Definitions by QTAIM, NBO and Spackman charge models

Italo Curvelo dos Anjos^a (PG), Gerd Bruno Rocha^a (PQ)

^aDepartamento de Química, Universidade Federal da Paraíba
Cidade Universitária - João Pessoa - PB - Brasil - CEP: 58051-900
italocurvelo@gmail.com

Keywords: mesoionic compounds, QTAIM, NBO, Spackman charge

INTRODUCTION

The mesoionic compounds have been widely studied since late 19th century. Despite this, the definition of these compounds is still controversial. Most authors agree that mesoionic compounds have an important π -bonding delocalization and a large charge separation, but there is no agreement about how the π -bonds and the positive and negative charges are (de)localized throughout these compounds. The two main models commonly used to describe these molecules are shown in Figure 1.

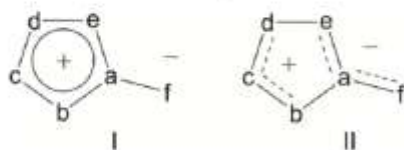


Figure 1. Mesoionic models I¹ and II²

In this work, we used three different charge models to evaluate the positive and negative charge distributions in these compounds: (i) Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM), (ii) Natural Bond Orbitals (NBO) and (iii) the Spackman's Geodesic scheme derived from Electrostatic Potential.

METHODS

We considered three different mesoionic rings: 1,3-diazole-4-thione (NNCS), 1,3-thiazole-5-thione (NSS) and 1,3-oxazol-5-one (NOO) and we also varied substituent groups to an overall of 48 structures. The structures were fully optimized to minimum geometries using M06-2X functional and cc-pVTZ basis set. Then, the charge calculations were performed with each method.

RESULTS AND DISCUSSION

The different charge models show some qualitative agreement in the mean charges of most

atoms; but a few cases exhibit large differences. In addition, the absolute values differ much from a method to another, QTAIM charges, in general, have larger absolute values. Finally, the three methods disagree with both mesoionic models regarding the individual charges (Table 1) in these compounds.

Table 1. QTAIM, NBO and Spackman mean charges for the 48 mesoionic compounds

		d	c	b	e	a	f
QTAIM	NNCS	-1.273	1.297	-1.229	0.485	0.099	-0.161
	NSS	-1.267	0.529	0.380	0.526	-0.393	-0.032
	NOO	-1.286	1.267	-1.086	0.448	1.402	-1.245
		d	c	b	e	a	f
NBO	NNCS	-0.391	0.394	-0.337	0.049	-0.015	-0.372
	NSS	-0.370	0.041	0.458	0.046	-0.356	-0.232
	NOO	-0.366	0.386	-0.467	-0.125	0.676	-0.621
		d	c	b	e	a	f
Spackman	NNCS	-0.074	-0.095	0.333	0.233	-0.249	-0.467
	NSS	0.011	-0.100	0.151	0.172	-0.163	-0.360
	NOO	-0.036	0.057	-0.231	-0.138	0.500	-0.496

CONCLUSIONS

Therefore, the results show that mesoionic compounds have a complex electronic structure and do not follow the models I or II. Thus, a new and improved definition of mesoionic compounds is still needed.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank CAPES, CNPq and INCT-INAMI for financial support, and CENAPAD-SP for providing computational resources.

¹ W. Ollis, C. A. Ramsden, Adv. Heterocycl. Chem., 19, 1 (1976)

² M. B. de Oliveira et al., Phos. Sulf. Silic. Relat. Elem., 108, 75 (1996)