



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA MOLECULAR DE POLIESTANANOS
ALTERNADOS**

ANA MARIA MARQUES

Florianópolis
Julho de 2016

Ana Maria Marques

**ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA MOLECULAR DE POLIESTANANOS
ALTERNADOS**

Relatório apresentado ao Departamento de
Química da Universidade Federal de Santa
Catarina, como requisito parcial da disciplina
de Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador: Prof. Dr. GIOVANNI FINOTO CARAMORI

Florianópolis
Julho de 2016

Ana Maria Marques

**POLIESTANANOS ALTERNADOS COMO FIOS QUÂNTICOS - UM ESTUDO
DA ESTRUTURA ELETRÔNICA MOLECULAR**

Prof. Dr. Alexandre Luis Parize
Coordenador de Estágio do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori
Orientador

Prof. Dr. Bernardo Souza

Profa. Dra. Samira J. Fayad

Florianópolis
Julho de 2016

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, Ana Paula Coelho Marques e Luiz Maurício Marques, por todo amor, apoio, suporte, força e incentivo dados ao longo dos anos. Eles são as peças fundamentais em minha vida.

Aos amigos da época de colégio e aos de graduação pelo incentivo, pelas palavras confortantes, pela compreensão e pela amizade.

Aos colegas de laboratório do Grupo de Estrutura Eletrônica Molecular, começando pelo prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori, por sua orientação, paciência e conhecimento compartilhado. Aos demais membros: Alechania, Alexandre, Daniel, David, Felipe, Glaucio, Johnatan, Karla, Leone, Rafael e Rodrigo, pela amizade construída, por todo conhecimento transmitido, pelos momentos de descontração e por toda a ajuda em momentos difíceis. Em especial, gostaria de agradecer ao Felipe por todas as milhares de dúvidas tiradas, pela paciência e pela ajuda na revisão deste trabalho; e à Karla, por todo o apoio, a disponibilidade de ouvir as minhas lamentações, pela ajuda na revisão deste e outros trabalhos e pelo amizade incrível.

Aos professores do Departamento de Química da UFSC, pelo conhecimento transmitido, levando à formação superior de seus alunos. Também agradeço aos demais funcionários pelo suporte durante a formação acadêmica e à Universidade Federal de Santa Catarina por proporcionar a oportunidade de formação no ensino superior, de realização de pesquisa acadêmica e de acesso ao conhecimento.

Ao Dr. Renato Luiz Tâme Pereira da Universidade de Franca (UNIFRAN) e ao Centro Nacional de Supercomputação (CESUP) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pelos recursos computacionais.

Aos desenvolvedores de software livre.

Ao CNPq e à CAPES pelo fomento fornecido.

Sumário

| | | |
|-----|--------------------------------------|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 5 |
| 2 | REVISÃO DA LITERATURA | 9 |
| 3 | OBJETIVOS | 12 |
| 3.1 | Objetivo Geral | 12 |
| 3.2 | Objetivos Específicos | 12 |
| 4 | METODOLOGIA | 13 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 16 |
| 6 | CONCLUSÕES | 24 |
| 7 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 26 |
| 8 | APÊNDICE | 27 |

RESUMO

O presente trabalho traz um estudo sobre a estrutura eletrônica molecular de poliestananos alternados, compostos que possuem propriedades condutoras pronunciadas, porém apresentam baixa estabilidade frente à luz e à umidade. Poliestananos alternados já mostraram maior estabilidade frente à homopolímeros, por isso são objeto do presente estudo. A natureza da ligação Sn–Sn, bem como a estabilidade dos compostos são influenciadas pela presença de substituintes com diferentes efeitos elétron-doadores e elétron-sacadores. O estudo realizado possui caráter comparativo, utilizando os compostos análogos polisilanos e poligermanos na investigação da natureza das ligações Si–Si, Ge–Ge e Sn–Sn. Os resultados obtidos através dos cálculos de otimização de geometria, frequência numérica e análise de decomposição de energia trazem parâmetros sobre tais compostos, tais como: a magnitude do comprimento de ligação entre os elementos do Grupo XIV; a frequência com a qual essas ligações vibram; a intensidade das interações silício-silício, germânio-germânio e estanho-estanho e o caráter dessas interações (eletrostático ou covalente).

Palavras-chave: poliestananos alternados; estrutura eletrônica; condutores; EDA-NOCV; DFT.

1 Introdução

Os elementos do grupo XIV da tabela periódica são considerados entre os mais importantes, uma vez que carbono é o elemento essencial para a vida e o silício é o elemento principal das formações rochosas da Terra.¹ Entretanto, as propriedades físicas e químicas de carbono, silício, germânio, estanho e chumbo são bastante interessantes e diversificadas² pelo fato de ter-se a presença de não-metais, semi-metais e metais. Entre estas características estão a tendência de formar ligações covalentes, a formação de moléculas orgânicas a partir do carbono, as características de semicondução do silício e do germânio^{3,4} e o fato de o estanho ser pouco oxidável ao ar.

O carbono é o elemento mais leve do grupo, é um não-metal e além de formar os compostos mais importantes da natureza e da vida como um todo, ele também forma muitos compostos com metais⁵ e não-metais⁶ e uma grande variedade de compostos organometálicos.⁷ Em conjunto com hidrogênio e oxigênio, é predominante na biosfera.¹ Existem tantas substâncias que contém carbono devido à posição do mesmo na tabela periódica.⁶ O carbono está no centro do segundo período. Os elementos mais à esquerda possuem a tendência de doar elétrons, e os mais à direita, possuem a de receber elétrons. Por estar no meio, o carbono não libera nem aceita elétrons facilmente, porém compartilha elétrons com facilidade. Quando o carbono compartilha cada um dos seus elétrons de valência, formam-se quatro ligações covalentes.

O silício é também um não-metal e combinado com oxigênio e alumínio forma a maior parte dos minerais do planeta.¹ Ele e o carbono têm eletronegatividades próximas à do hidrogênio e possuem alta afinidade pelos ânions duros O^{2-} e F^{-} , por isso são chamados de oxofílicos e fluorofílicos.²

O germânio é um "metalóide" e possui características de semicondutor, assim como o Si. Ambos são utilizados como semicondutores e fibras ópticas atualmente na indústria.^{3,4}

O estanho e o chumbo são metais e, portanto, apresentam os comportamentos mais divergentes do grupo XIV. O chumbo, porém, compõe a grande maioria das exceções. Ao contrário da afinidade por ânions duros apresentada por carbono e silício, ele gera compostos mais estáveis com I^{-} e S^{2-} , ânions macios. O aumento do raio iônico e a diminuição da energia de ionização do carbono ao chumbo ajudam a explicar o aumento do caráter metálico na mesma ordem. Como a energia de ionização diminui com o aumento da massa atômica, quanto maior o elemento, mais fácil de ser ionizado ele se torna.

O estado de oxidação +4 é o mais comum para esses elementos devido à sua configuração eletrônica $ns^2 np^2$. Porém, o estado de oxidação +2 também é possível e vem sendo objeto de estudo.⁸ Por apresentar maior diferença de energia entre os orbitais s e p do que o carbono, o silício, o germânio e o estanho, o orbital s do chumbo tem maior intensidade de interação com o núcleo do que os outros elementos do grupo XIV, tornando os elétrons presentes neste orbital menos disponíveis. Assim, os elétrons do orbital p do chumbo são facilmente retirados,

enquanto os elétrons presentes no orbital *s* são dificilmente retirados. Esse efeito, conhecido como efeito do par inerte, faz com que o estado de oxidação +2 seja mais estável para o chumbo do que o número de oxidação +4.

O estanho em especial é um elemento do grupo XIV que apresenta características metálicas, porém com pouca maleabilidade, apresentando a formação de óxidos transparentes em sua superfície, fato que o torna pouco oxidável ao ar. Por isso ele sempre é empregado em ligas ou em camadas em superfícies metálicas a fim de prevenir a corrosão. Ele apresenta números de oxidação +2 ou +4 (da mesma forma para o Grupo XIV), como se observa em compostos estáveis como SnCl_2 . Por outro lado, compostos do tipo SnR_2 , onde R pode ser um grupo alquila ou arila, são extremamente reativos, apresentando um comportamento similar aos carbenos. Atualmente, a pesquisa no desenvolvimento dos poliestananos, mostra que os mesmos são altamente condutores, o que faz deles ideais para serem aplicados como fios quânticos em impressões eletrônicas.⁹

A existência de compostos constituídos por ligações covalentes sequenciais é bastante comum para o carbono, destacando-se os polímeros, substâncias formadas por macromoléculas,¹⁰ que são amplamente estudadas.¹¹ Porém, essa tendência de formar compostos poliméricos também está presente nos outros elementos da família do carbono (Si, Ge, Sn e Pb - Grupo XIV)⁹ devido a uma afinidade desses elementos pela formação de ligações covalentes.

Esses últimos vêm despertando grande interesse na comunidade científica pelo fato de apresentarem uma peculiar estrutura eletrônica, causada principalmente por uma deslocalização σ ao longo de sua cadeia principal,¹² conferindo a tais compostos propriedades eletrônicas e ópticas específicas.^{13,14} Devido a tal deslocalização, os polímeros de elementos mais pesados do grupo XIV apresentam uma diminuição (dos polímeros aos polisilanos, poligermanos e poliestananos) na diferença de energia entre a banda de valência ocupada de mais alta energia (HOVB) e a banda de condução desocupada de mais baixa energia (LUCB),¹⁵ como observado na Figura 1. A HOVB pode ser definida como a banda de maior energia totalmente preenchida, onde se acumulam lacunas eletrônicas (estados não preenchidos por elétrons, gerados como consequência do movimento de elétrons¹⁶). A Figura 1 mostra as principais bandas presentes nos polímeros de silício, germânio e estanho com hidrogênio como substituinte. No eixo x, estão plotados os valores de energia em elétron-Volt e no eixo y estão representados dois pontos do espaço recíproco: Γ (ponto de mais alta simetria) e X (ponto qualquer de alta simetria). De um ponto ao outro, foi calculada a estrutura eletrônica dos polímeros, resultando em tais estruturas de bandas.

Características como essas fazem com que os estananos sejam compostos interessantes a serem estudados, uma vez que tornam tais substâncias bons candidatos a serem utilizados como materiais ópticos e fotocondutores.¹⁴ A aplicabilidade destes polímeros como fios quânticos imprimíveis (estruturas unidimensionais em escala nanométrica com propriedades semicondutoras)¹⁷ é viabilizada devido às suas propriedades condutoras, mais pronunciadas que nos silanos e germanos.^{9,18} O grande obstáculo encontrado no caminho para a aplicação

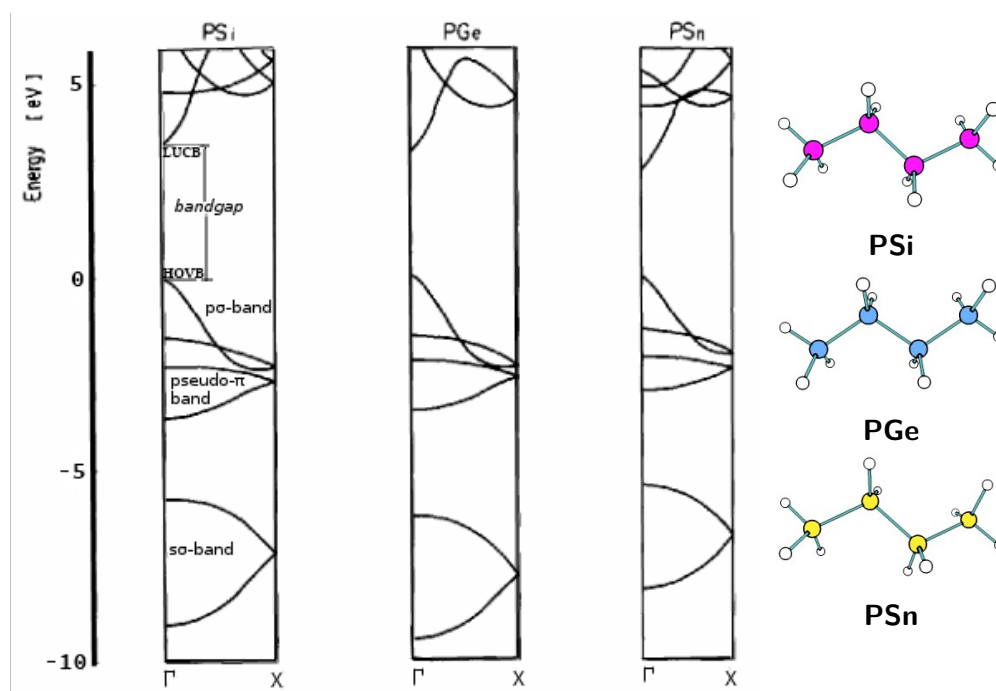


Figura 1: Estrutura de bandas que ilustra as principais presentes nos polisilanos (PSi), poli-germanos (PGe) e poliesthanos (PSn).

destes compostos se encontra no fato de apresentarem uma grande instabilidade frente à luz e à umidade.^{9,13,19}

Estudos sobre a estabilidade dos poliesthanos tem sido realizados e já foi constatado que a natureza da ligação Sn–Sn bem como a natureza e a alternância de substituintes na ligação Sn–Sn influenciam na estabilidade, na condução e nas interações entre os estanhos ligados em sequência. Motivado por isso, o presente projeto realiza um estudo que visa elucidar as interações Sn–Sn, a influência de diferentes substituintes (elétrons-doadores e elétrons-sacadores) e a estabilidade dos polímeros substituídos na busca por espécies mais estáveis utilizando monômeros formadores dos polímeros de elementos mais pesados do Grupo XIV.

Dessa maneira, a escolha dos substituintes foi feita com base no trabalho de Foucher,¹⁹ assim como outros substituintes, baseando-se a escolha em diferentes interações possíveis entre o substituinte e a cadeia principal. Sendo assim, o esqueleto principal das estruturas pode ser representado como mostra a Figura 2 e os substituintes estão listados na Tabela 1.

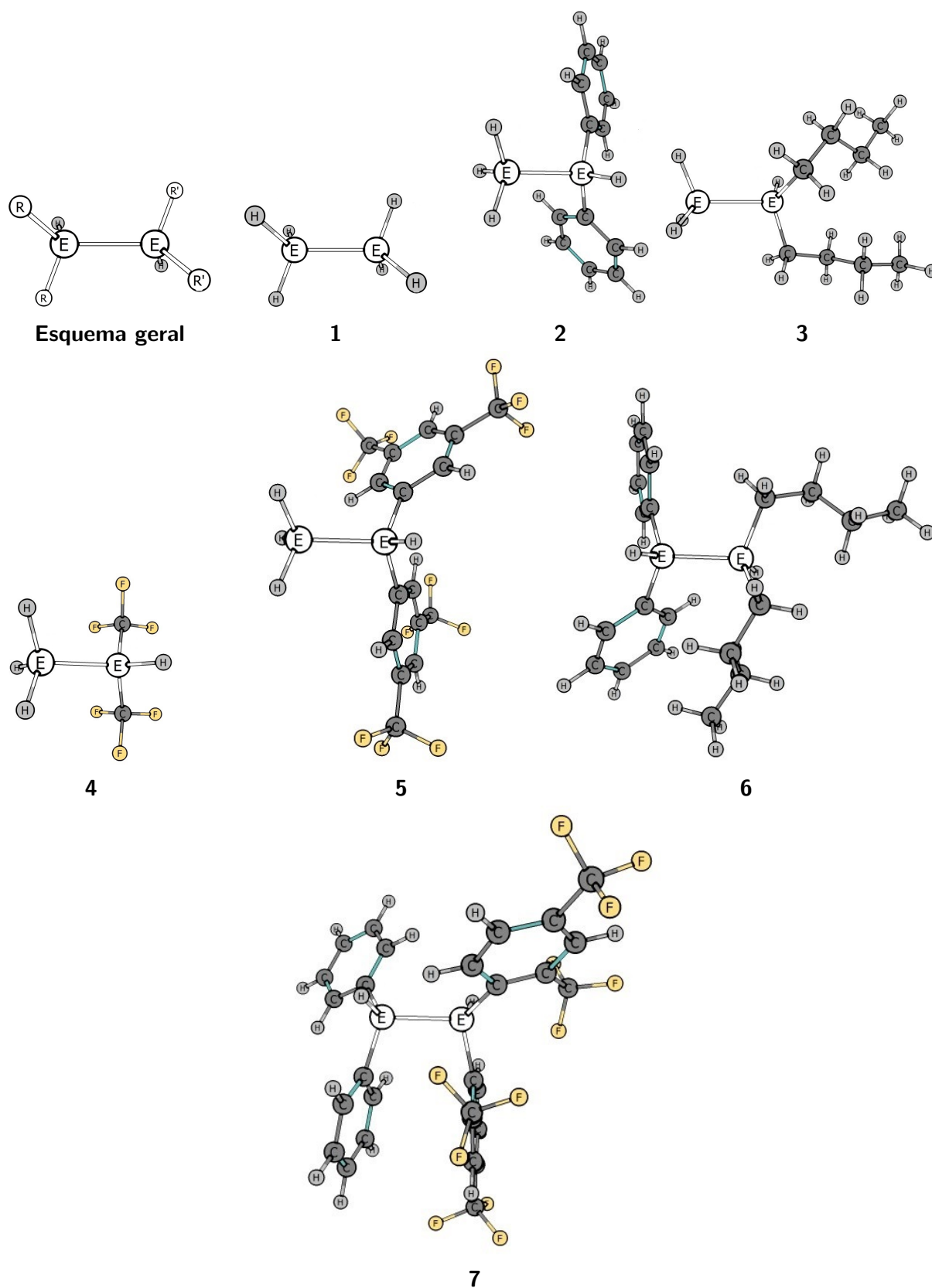


Figura 2: Esquema ilustrativo dos dois compostos de **1a** a **7a** (onde E=Si), **1b** a **7b** (onde E=Ge) e **1c** **7c** (onde E=Sn)

Tabela 1: Nomenclatura dos compostos formados pelos elementos Si(**a**), Ge(**b**) e Sn(**c**) alternados e seus respectivos substituintes.

| E=Si | E=Ge | E=Sn | R | R' |
|-----------|-----------|-----------|----|------------------------------------|
| 1a | 1b | 1c | H | H |
| 2a | 2b | 2c | H | Ph |
| 3a | 3b | 3c | H | n-Bu |
| 4a | 4b | 4c | H | CF ₃ |
| 5a | 5b | 5c | H | Ph-(CF ₃) ₂ |
| 6a | 6b | 6c | Ph | n-Bu |
| 7a | 7b | 7c | Ph | Ph-(CF ₃) ₂ |

2 Revisão da Literatura

Os silanos, por terem maior número de elétrons e forças intermoleculares mais fortes que os análogos de carbono, são menos voláteis que os últimos. Um exemplo é a comparação entre Si₃H₈ e C₃H₈: enquanto o primeiro é um líquido com ponto de ebulição de 53°C, o segundo é um gás (sob condições normais de temperatura e pressão). Algumas características dos silanos os tornam muito mais reativos que os alcanos. Entre elas, estão o maior tamanho do silício devido ao seu raio atômico de 111 pm enquanto o do carbono é igual a 70 pm, que o deixa mais suscetível a ataques nucleofílicos; a maior polaridade da ligação Si-H, que torna essa ligação menos estável que a C-H, e a disponibilidade de orbitais *d* de baixa energia, já que o silício possui orbitais vazios e o carbono não, facilitando uma formação de adutos.² Os germanos são ainda menos estáveis que os alcanos e há ainda muita dificuldade na síntese dos mesmos.¹⁴ O silício e o germânio, apesar de possuírem bandas de condução completamente vazias ou completamente preenchidas, são semicondutores intrínsecos por terem a diferença de energia entre as bandas de valência e condução muito baixa (em torno de 3 - 4 eV ou menos).¹² Comparando os compostos poliméricos do grupo, o "bandgap" do polietileno é maior do que de 8 eV, estando acima da região do ultravioleta, enquanto o "bandgap" para os polisilanos e poligermanos é semelhante e entre os valores de 3-4 eV, próximo à região do ultravioleta.

Os polisilanos têm chamado a atenção por suas propriedades condutoras.²⁰ Propriedades como fotoluminescência,²¹ fotocondução²² e outras são objeto de estudos. O poli(di-hidrosilano) é a forma mais simples para um polisilano. Ele apresenta ambos estados de bandas de fronteira formadas principalmente por orbitais atômicos (AOs) do esqueleto de silício. A banda de valência (VB) é o estado ligante entre os AOs 3*p_x* do Si ao longo da cadeia principal e a banda de condução (CB) é o estado anti-ligante os AOs 3*s* do Si, o que significa que os dois estados de banda de fronteira estão bastante deslocalizados ao longo da cadeia.²⁰ Polisilanos com diferentes substituições alquílicas e arílicas apresentam estrutura de banda semelhante, com a diferença principal de que no último caso, existe uma introdução de seis níveis localizados desocupados no esqueleto original do "bandgap".²⁰ A interação cadeia

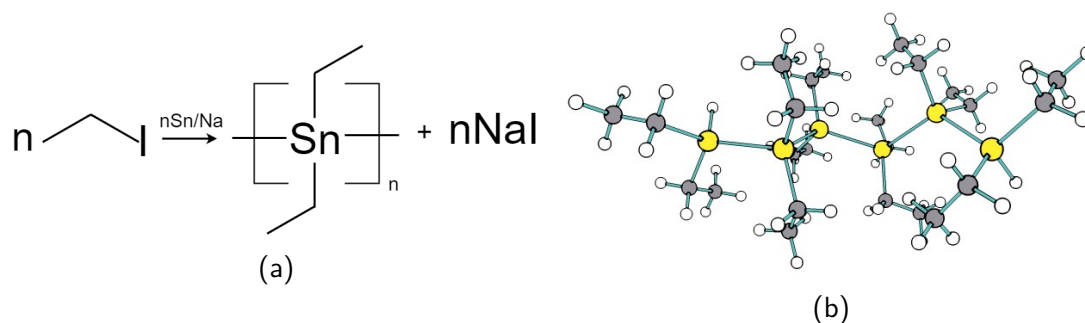


Figura 3: (a)- Esquema geral da reação de Löwig. (b)- Poliestanano chamado de "etil estanílico", com número de monômeros igual a 6

principal-substituinte devido ao acoplamento tipo π resulta numa combinação de bandas σ - π entre a σ -VB do esqueleto e os estados π -HOMO ($C-2p_x$) do grupo fenila.

Para os poligermanos, a estrutura de bandas é similar, devido às semelhanças entre Si e Ge. A VB é formada por três bandas características $s\sigma$, pseudo- π e $p\sigma$ (Figura 1). O nível ocupado de mais alta energia da banda de valência (HOVB) é bem localizado pelo esqueleto e é formado pelo estado $p\sigma$ ligante entre os orbitais $4p_x$ dos germânios. O nível desocupado de mais baixa energia da banda de condução (LUCB) é o estado hibridizado sp contendo caráter $p\sigma^*$ -antiligante entre os orbitais $4p_y$ do Ge. Este estado também se encontra deslocalizado através da espinha dorsal da molécula.¹² As pequenas diferenças existentes estão presentes na CB muito mais do que na VB são causadas principalmente pela extensão das funções de onda dos orbitais $3s$ e $3p$ do Si e dos orbitais $4s$ e $4p$ do Ge.¹² Ao compará-los com alcanos, as diferenças aumentam. O polietileno, por exemplo, tem uma banda pseudo- π que se localiza próximo a HOVB, sobrepondo a banda $p\sigma$. Enquanto isso, os polisilanos e poligermanos têm uma banda pseudo- π estabilizada e separada da banda $p\sigma$, o que significa que a característica π da deslocalização eletrônica ao longo da cadeia principal tende a enfraquecer do polietileno para polisilanos e poligermanos.¹²

Em 1852, os poliestananos foram reportados pela primeira vez por Löwig,²³ que converteu iodoetano com ligas de Sn/K e Sn/Na. De forma parecida, Cahours (em 1860)²⁴ obteve um composto que seria poli(dietilestanano), de acordo com sua fórmula mínima e o mesmo foi chamado de "etil estanílico". Ambos esquema da reação e estrutura do "etil estanílico" estão ilustrados na Figura 3. A formação desse composto foi atribuída à reação de Wurtz.²⁴ Em 1858 ele foi formulado como sendo um composto polimérico de composição $n(\text{SnC}_4\text{H}_5)$.²⁵

Na década de 1990, grupos como os de Okano,²⁶ Sita²⁷ e Tilley²⁸ tentaram encontrar outras rotas de síntese para os poliestananos, incluindo de maiores massas molares. Foram desenvolvidos procedimentos eletroquímicos utilizando cloretos de "organoestanho", como o "triclouroorganoestanho", de onde foram obtidos poliestananos "com um sistema de rede- σ -conjugada"²⁹ e de desidrogenação polimérica de "diorganoestanos" (R_2SnH_2) usando derivados de zirconoceno como catalisadores.²⁸

No mesmo período, foi descoberto, por análises termogravimétricas, que os poliestananos

são termicamente estáveis,²⁸ mas se degradam rapidamente quando expostos à luz estando em solução e nem tão rapidamente quando estão no estado sólido.²⁸ As análises mostraram que o composto $H(Sn^nBu_2)_nH$ não sofreu decomposição observável até 120°C em solução com benzeno, enquanto no estado sólido não foi observada degradação até 200°C.²⁸

Os poli(dialquilestananos) têm estabilidade frente a luz bastante limitada à temperatura ambiente, principalmente em solução^{28,30} onde a degradação começa dentro de uma hora³¹⁻³³ O poli(dibutilestanano), por exemplo, têm sua degradação pela luz retardada significativamente pela adição de corantes intensos, como "Sudan Black B" e "Colloidal Platinum".³³ Devido ao fato de o poli(difenilestanano) ser geralmente insolúvel,³⁴⁻³⁶ foi utilizado o poli[bis(2-butilfenil)estanano] para averiguar a degradação de um poli(diarilestanano). A velocidade de degradação do polímero foi medida nas mesmas condições que o anterior e este se mostrou mais estável que o poliestanano alifático.²⁵ Termicamente, tanto poli(dialquiestananos) quanto poli(diarilestananos) são estáveis e os primeiros podem mostrar um comportamento líquido-cristalino à temperaturas ambiente mais baixas.²⁵

Os poliestananos apresentam cores do amarelo ao amarelo-alaranjado, gerados pela absorção máxima entre 375-410 nm para os poli(dialquilestananos) ou em torno de 470-480 para os poli(difenilestananos). Essas bandas são atribuídas, respectivamente, à deslocalização σ dos elétrons dos centros de estanho ao longo da cadeia polimérica e à deslocalização $\sigma-\pi$ entre os átomos de estanho e os grupos fenila.²⁵

A estrutura de bandas para polisilanos não-alternados foi elucidada apresentando um perfil coincidente com as correspondentes determinadas para os polisilanos e poligermanos.³⁷ A HOVB é formado pelo estado ligante $p\sigma$ entre os orbitais $5p_x$ do estanho e o LUCB é o estado hibridizado sp que contém caráter σ^* antiligante entre os orbitais $5p_y$ e $5s$ dos estanhos vizinhos. Além disso, os estados de bandas de fronteira estão deslocalizados ao longo da cadeia, assim como nos PSi e PGe e as posições relativas das três principais VBs ($s\sigma$ pseudo- π e $p\sigma$) são as mesmas³⁷ (Figura 1).

3 Objetivos

3.1 Objetivo Geral

Elucidar a natureza das ligações Sn-Sn em poliestananos e compará-las com as ligações análogas dos compostos formados pelos elementos do Grupo XIV: Si-Si em polisilanos e Ge-Ge em poligermanos. Investigar o efeito eletrônico que a alternância de substituintes de diversas naturezas causa em poliestananos e identificar se os mesmos efeitos são observados nos polisilanos e poligermanos e avaliar os espectros eletrônicos de tais compostos.

Dessa maneira, a escolha dos substituintes foi feita com base no trabalho de Foucher,¹⁹ assim como outros substituintes, baseando-se a escolha em diferentes interações possíveis entre o substituinte e a cadeia principal. Sendo assim, o esqueleto principal das estruturas está representado na Figura 2.

3.2 Objetivos Específicos

- Compreender a natureza das ligações Si-Si, Ge-Ge e Sn-Sn em seus respectivos compostos poliméricos.
- Elucidar a influência eletrônica de diferentes substituintes nas ligações covalentes entre os elementos do Grupo XIV.
- Determinar como as modificações estruturais e as modificações eletrônicas afetaram a estabilidade eletrônica dos compostos.

4 Metodologia Computacional

As otimizações das geometrias dos compostos escolhidos conforme ilustrado na Figura 2, foram feitas empregando-se a teoria do funcional da densidade (DFT), utilizando-se o funcional de correlação BP86³⁸ juntamente com as funções de base de qualidade *triple-zeta* (def2-TZVP)³⁹ com a aproximação da dispersão de Grimme (D3)⁴⁰ e uso de correções relativísticas através da aproximação ZORA^{41,42} para os compostos com estanho, como implementado no pacote ORCA, versão 3.0.2.⁴³

Para verificar se as estruturas obtidas correspondem à mínimos na superfície de energia, foram determinados os autovalores da matriz Hessiana, através do cálculo das frequências vibracionais numéricas para as estruturas otimizadas, empregando-se o mesmo modelo anteriormente citado, BP86-D3/def2-TZVP.

Para a análise da natureza física das ligações Sn-Sn, Si-Si, Ge-Ge, foi utilizada a técnica de EDA-NOCV,⁴⁴ em um nível de teoria parecido (BP86-D3BJ/TZVP), porém com o uso de funções de base de Slater⁴⁵ e correções relativísticas através da aproximação ZORA^{41,42} em todos os cálculos, como implementado no software ADF.^{45,46} Esta metodologia divide a molécula em dois fragmentos ou mais, calcula a energia de cada fragmento e a total da interação entre eles, sem levar em consideração as modificações geométricas dos fragmentos, e faz a decomposição da energia total de interação (ΔE_{int}) em seus termos constituintes como energia eletrostática (ΔE_{elec}), de repulsão de Pauli (ΔE_{Pauli}) e orbital (ΔE_{orb}). Por utilizarmos a aproximação de dispersão de Grimme, tem-se também a componente da energia de dispersão (ΔE_{disp}). Os cálculos foram realizados levando em conta dois diferentes tipos de fragmentação: homolítica (levando à formação de radicais) e heterolítica (levando à formação de íons) com as cargas invertidas para cada caso.

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{elec} + \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{orb} + \Delta E_{disp} \quad (1)$$

A metodologia de EDA considera a interação entre dois fragmentos A^0 e B^0 em seus estados eletrônico e geométrico fundamentais (ψ_A^0 e ψ_B^0 , com energias E_A^0 e E_B^0) formando uma molécula A–B com função de onda ψ_{AB}^0 e energia E_{AB} como resultado. Esse processo de formação da molécula e os cálculos das energias é dividido em algumas etapas. A primeira etapa da técnica (que não é realizada em NOCV) é formada pela distorção dos fragmentos de seu estados fundamentais A^0 e B^0 (ψ_A^0 e ψ_B^0) para o estados eletrônicos e geométricos ψ_A e ψ_B que eles se encontram quando formam a molécula A–B (com energias E_A e E_B). A quantidade de energia necessária para distorcer os fragmentos a esse estado é chamada de energia de preparação (ΔE_{prep}) e é dada pela Equação 2:

$$\Delta E_{prep} = E_A - E_A^0 + E_B - E_B^0 \quad (2)$$

O grande foco dessa técnica está em analisar a ΔE_{int} , que é resultado da diferença entre

a energia da molécula E_{AB} e as energias dos fragmentos no estado fundamental E_A^0 e E_B^0 (Equação 3):

$$\Delta E_{int} = E_{AB} - E_A - E_B \quad (3)$$

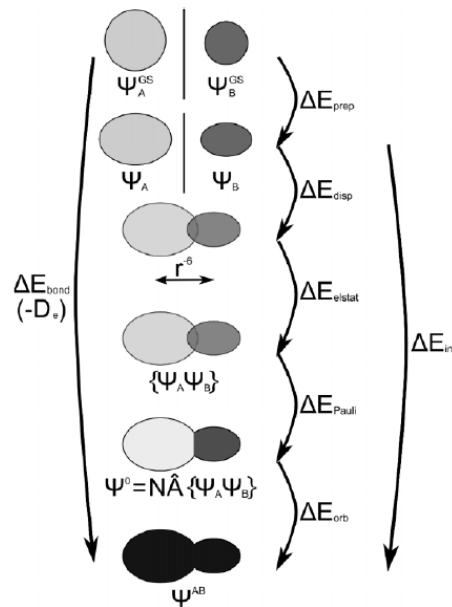


Figura 4: Etapas do cálculo de EDA⁴⁷

Dessa forma, a energia de dissociação da ligação (D_e), que tem sinal oposto por definição, é resultado da soma entre as energias total de interação e de preparação (Equação 4):

$$-D_e = \Delta E_{int} + \Delta E_{prep} \quad (4)$$

De acordo com o EDA, na primeira etapa da formação da ligação os fragmentos A e B distorcidos e com cargas congeladas são levados de uma separação infinita para a posição em que ocupam quando formam a molécula final. Este estado é definido como uma pró-molécula, no qual a função de onda é o produto $\psi_A \psi_B$ e a energia é E_{AB}^0 . A interação entre as cargas congeladas de A e B na geometria de equilíbrio de AB dá a interação coulômbica quasiclássica ΔE_{elec} , que geralmente é atrativa (negativa), mas em casos específicos pode gerar contribuições repulsivas.

Na segunda etapa, é realizada a antissimetrização e a renormalização do produto de funções de onda $\psi_A \psi_B$, que era normalizado mas violava o princípio de Pauli, dando o estado intermediário ψ^0 (Equação 5) com energia E^0 .

$$\psi^0 = N \hat{A} \psi_A \psi_B \quad (5)$$

A diferença entre as energias E_{AB}^0 e E^0 dá o termo de energia de repulsão de troca de Pauli (ΔE_{Pauli}), como mostra a Equação 6. Esta contribuição é sempre repulsivo pois restrições

são adicionadas à função de onda.

$$\Delta E_{Pauli} = E_{AB}^0 - E^0 \quad (6)$$

O estado ψ^0 é relaxado para produzir o estado final ψ_{AB}^0 da molécula A–B com energia E_{AB} na terceira etapa. O abaixamento de energia associado à esse processo vem da sobreposição de orbitais, podendo ser identificada como a contribuição covalente da ligação. Essa diferença de energia é o termo de interação orbital ΔE_{orb} (Equação 7) que é sempre atrativo visto que a função de onda total é otimizada durante seu cálculo.

$$\Delta E_{orb} = E_{AB} - E_{AB}^0 \quad (7)$$

Dessa forma, a soma entre as contribuições ΔE_{elec} , ΔE_{Pauli} e ΔE_{orb} dá a energia total de interação ΔE_{int} , como mostra a Equação 8:

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{elec} + \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{orb} \quad (8)$$

Foi empregado termo de correção para dispersão de Grimme, que não muda o modo como o EDA é calculado, apenas adiciona um termo extra que dá a diferença de energia dos fragmentos separados, mas na geometria que possuem quando formam a molécula e depois de estarem na posição de formação da molécula, ainda com suas funções de onda separadas (ψ_A e ψ_B).

5 Resultados e discussões

O substituinte **1** ajuda a elucidar a natureza da ligação E–E sem a influência de substituintes doadores ou sacadores de elétrons, sendo utilizados, assim, os compostos **1a**, **1b** e **1c** (Figura 5 como referência para comparação com os demais. Os substituintes **2** e **3** ajudam na previsão da influência de substituintes arila e alquila separadamente, enquanto o substituinte **6** dá parâmetros para os efeitos da alternância entre um substituinte arílico e um alquílico. Os substituintes **5** e **7** trazem como é possível modificar a natureza da ligação E–E através de substituintes arílicos que possuem grupos elétron-sacadores em sua estrutura, tanto isolados como alternados com um substituinte arílico comum (Figura 2). A Figura 5 mostra as estruturas otimizadas dos compostos **1a**, **1b** e **1c**. Além disso, as demais estruturas otimizadas (**2a-7c**) estão representadas nas Figuras 14, 16 e 18 do Apêndice.

Através dos cálculos das estruturas geométricas de menor energia e das frequências vibracionais, os dados de comprimento de ligação e frequência para as ligações E–E obtidos para os compostos **1a** a **7c** estão apresentados na Tabela 2.

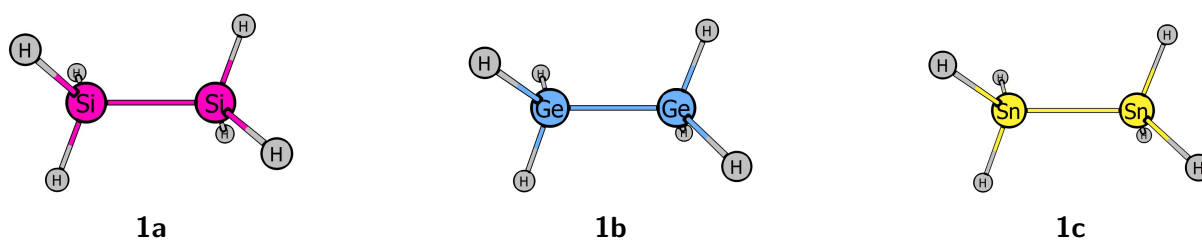


Figura 5: Estruturas otimizadas para os compostos **1a**, **1b** e **1c**.

Foram realizados os cálculos de análise de decomposição de energia (EDA) para três tipos diferentes de fragmentação (ilustradas na Figura 6) para que seja possível elucidar o tipo de clivagem da ligação E–E mais provável de acontecer. Os dados de energia total de interação e suas contribuições foram organizados em tabelas para as fragmentações heterolíticas (Tabelas 4 e 5 do Apêndice) e para a fragmentação homolítica (Tabela 3 do Apêndice). Os valores para as energias de dissociação das ligações E–E e as energias de preparação dos compostos estão apresentados nas Tabelas 6 e 7.

Analisando-se a Tabela 2, percebe-se uma tendência geral de aumento do comprimento de ligação E–E na ordem $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$, enquanto que para as frequências vibracionais a tendência de crescimento é contrária: $\text{Sn} < \text{Ge} < \text{Si}$. Essas tendências concordantes sugerem que as interações E–E nos compostos com estanho sejam mais fracas que nos compostos com germânio e ainda mais do que os compostos com silício. Os valores de comprimentos de ligação e frequência sugerem que a interação Sn–Sn é menos intensa que as interações Ge–Ge e Si–Si, sugerindo que a sobreposição dos orbitais formadores da ligação é menos efetiva.

Conforme pode ser visto na Tabela 3, os valores de energia total de interação para os compostos se tornam menos estabilizantes conforme muda-se de silício a germânio e estanho.

Tabela 2: Comprimentos (\AA) e número de onda (cm^{-1}) das ligações E–E, no nível BP86-D3/def2-TZVP.

| | a | | b | | c | |
|----------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| | E–E(\AA) | $\nu(\text{cm}^{-1})$ | E–E(\AA) | $\nu(\text{cm}^{-1})$ | E–E(\AA) | $\nu(\text{cm}^{-1})$ |
| 1 | 2.344 | 417.94 | 2.420 | 255.63 | 2.780 | 178.77 |
| 2 | 2.346 | 431.73 | 2.424 | 190.46 | 2.783 | 154.72 |
| 3 | 2.349 | 416.81 | 2.431 | 237.17 | 2.790 | 170.06 |
| 4 | 2.345 | 452.87 | 2.423 | 262.56 | 2.788 | 155.72 |
| 5 | 2.346 | 242.83 | 2.421 | 273.96 | 2.780 | 165.90 |
| 6 | 2.352 | 492.61 | 2.431 | 299.72 | 2.789 | 153.68 |
| 7 | 2.371 | 486.73 | 2.446 | 283.85 | 2.787 | 204.79 |

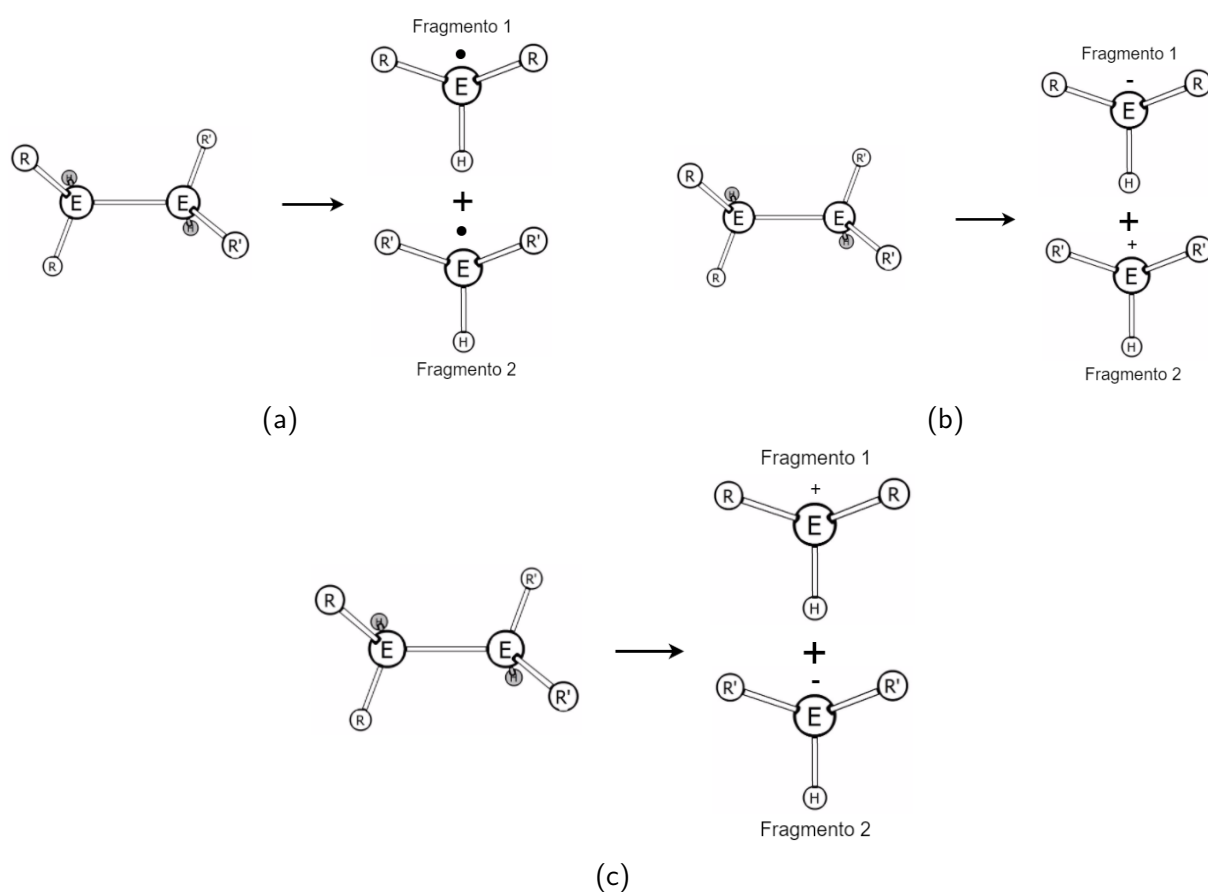


Figura 6: Esquema ilustrativo dos tipos de fragmentação realizados no cálculo de EDA-NOCV: (a) - fragmentação homolítica; (b) - fragmentação heterolítica 1 e (c) - fragmentação heterolítica 2

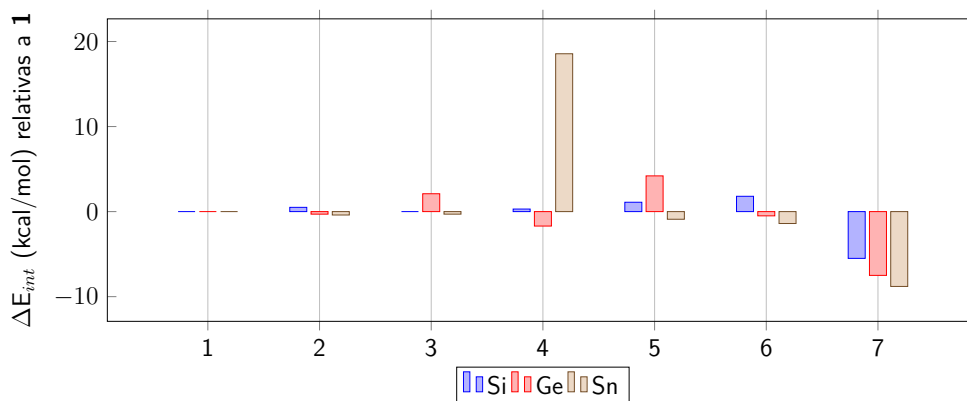


Figura 7: Relação entre as ΔE_{int} (kcal/mol) relativas a **1** para os compostos de **1a** a **7c** para a fragmentação homolítica.

Fato que concorda com os comprimentos de ligação e frequências vibracionais, mostrando que as ligações E–E nos poliestananos são menos estáveis que nos poligermanos, menos estáveis que nos polisilanos.

Ao observar, porém, os valores referentes às de frequências (número de onda) de ligação para os compostos com silício, pode-se perceber que o substituinte **5** faz com que esse valor esteja fora do padrão em relação aos outros substituintes, pois enquanto os outros estão entre 400 e 500 cm^{-1} , este apresenta número de onda de 242.83 cm^{-1} . Este valor mais baixo do que os outros pode indicar que a presença de um substituinte fenila contendo dois grupos CF_3 tem grande influência na natureza da ligação Si–Si. Na fragmentação homolítica, os valores de $-D_e$ (62.3 kcal/mol) e de ΔE_{prep} (14.6 kcal/mol) concordam com essas observações, visto que a primeira apresenta o menor valor em relação aos outros polisilanos, mostrando que é a ligação Si–Si mais fácil de ser quebrada (apesar de o comprimento e a frequência vibracional da ligação Si–Si apontarem o contrário), e a segunda apresenta o maior valor entre todos os compostos com silício (mostrando que a geometria e a estrutura eletrônica do fragmento sofrem maior distorção em relação aos outros polisilanos), bem como o valor de ΔE_{int} igual a -242.5 kcal/mol que é menos estabilizante que para o composto de referência **1a** (-262.9 kcal/mol). Tais fatos podem indicar um enfraquecimento da magnitude da interação Si–Si para este caso. Essa fuga da tendência não é observada nem para o germânio, tampouco para o estanho, indicando que o fenila contendo dois grupos CF_3 tem maior influência sobre o silício.

A influência do substituinte dos compostos **5** para os poligermanos é análoga ao caso dos polisilanos: seu valor de frequência (número de onda) não é baixo em relação aos outros compostos com silício (273.96 cm^{-1}), porém tal composto apresenta energia de associação igual a -53.4 kcal/mol, ΔE_{prep} igual a 14.0 kcal/mol e ΔE_{int} igual a -225.7 kcal/mol frente à -248.6 kcal/mol para o **1b** seguindo o mesmo padrão de desestabilização observado anteriormente.

Já no caso dos poliestananos, a influência deste mesmo substituinte é o contrário das situações anteriores. Apesar de a energia total de interação para este composto não ser mais estabilizante que os compostos **1c** (-197.0 kcal/mol contra -224.5 kcal/mol para o composto de

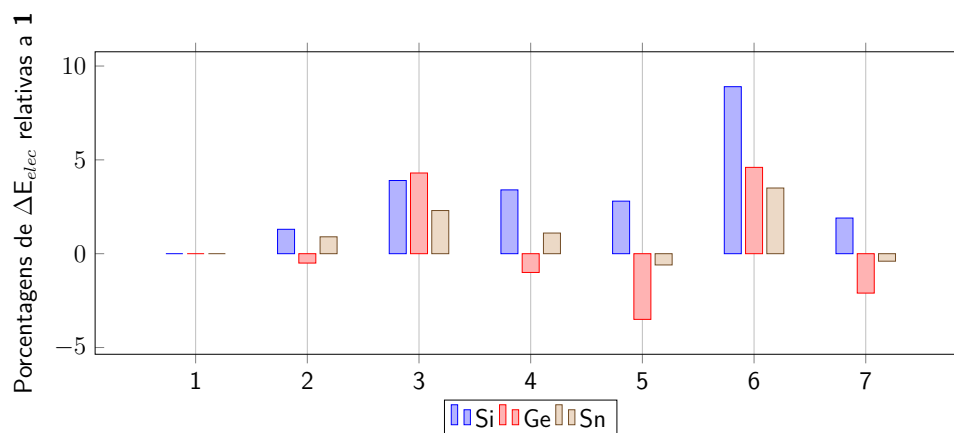


Figura 8: Porcentagens de ΔE_{elec} relativas a **1** para os compostos de **1a** e **7c** para a fragmentação homolítica.

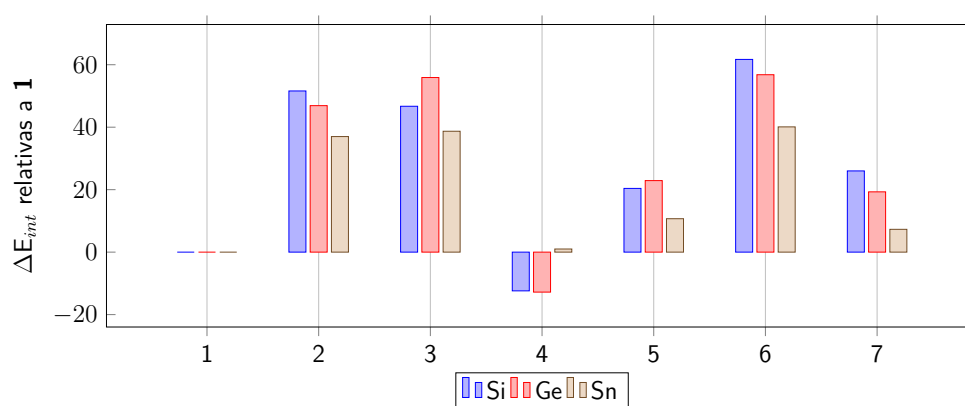


Figura 9: Valores de ΔE_{int} (kcal/mol) relativos a **1** para os compostos de **1a** a **7c** para a fragmentação heterolítica 1.

referência), o composto **5c** apresenta $-D_e$ igual a 62.8 kcal/mol (a segunda mais estabilizante) e ΔE_{prep} de 0.1 kcal/mol, mostrando um baixíssimo gasto energético dos fragmentos para serem distorcidos à geometria que possuem no complexo.

Os valores para as energias de preparação dos fragmentos para o caso da formação da ligação E–E de forma radicalar (fragmentação homolítica para os cálculos de EDA) são menores em todos os casos, comparando aos valores para a formação da ligação a partir de fragmentos iônicos (fragmentações heterolíticas para os cálculos de EDA). Como exemplo, pode-se citar os valores para os compostos simétricos **1a**, **1b** e **1c**: 0.6, 0.1 e 0.1 kcal/mol, respectivamente, para os fragmentos radicalares e 30.9, 34.8 e 32.7 kcal/mol para uma das formas iônicas de fragmentação (Tabela 7). A energia de dissociação para os estes compostos é igual a 77.3 kcal/mol para a ligação formada por radicais e igual a 232.0 kcal/mol para ambas ligações formada por íons. Essas observações concordantes mostram que a forma mais provável de ocorrer a clivagem da ligação E–E na natureza é a homolítica.

Observando-se os valores de energia de dissociação para cada molécula, é possível ver que a formação homolítica da ligação E–E libera menos energia que duas possíveis as formações heterolíticas da mesma (ex: 77.26 e 232.0 kcal/mol, respectivamente, para o composto **1a**;

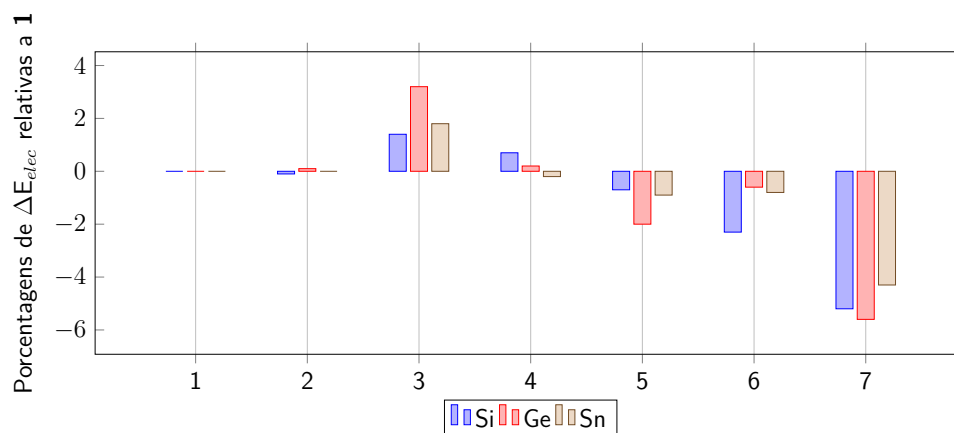


Figura 10: Percentagens de ΔE_{elec} relativas a **1** para os compostos de **1a** e **7c** para a fragmentação heterolítica 1.

77.25, 181.53 e 241.93 kcal/mol para o composto **3a**). Tal constatação mostra que a quebra da ligação E–E tende a acontecer de forma homolítica já que a energia requerida para tanto é menor do que para as quebras heterolíticas. No entanto, para a formação dessa ligação, partir de reagentes iônicos libera mais energia, mostrando que estes são menos estáveis que os radiculares.

Percebe-se que para a formação dos compostos simétricos, os fragmentos iônicos (fragmentações heterolíticas) possuem ΔE_{prep} idêntica para ambas situações heterolíticas nos casos **1a** e **1c**, com uma pequena variação para o **1b** (30.86 e 32.67 kcal/mol em ambas separações iônicas, enquanto o **1b** muda de 34.76 kcal/mol para 32.67 kcal/mol de uma forma para a outra). Os valores de ΔE_{prep} para todas os compostos estão na Tabela 7 do Apêndice.

As cargas de Hirshfeld⁴⁸ mostram quanta carga está sendo doada de um fragmento para outro. A carga líquida transferida de um fragmento ao outro é calculada pela diferença da carga de um mesmo fragmento em dois ambientes diferentes.

Analisando os valores de carga de Hirshfeld para os compostos **2**, **6** e **7**, é visto que, em **2**, as cargas dos fragmentos 1 (Figura 6) são negativas enquanto as dos fragmentos 2 são positivas; o composto **6** segue o mesmo padrão e para o **11** acontece o contrário. Isso mostra que no composto **2** há uma transferência de carga do fragmento contendo o grupo fenila para o contendo hidrogênio, já no composto **6**, o fragmento que possui o substituinte n-butila doa para o outro fragmento (substituinte fenila) e, por último, no composto **7** o grupo fenila, ligado ao tetrageno, doa para o fragmento composto pelo substituinte fenila com dois CF_3 substituídos. A doação da n-butila para a fenila no caso **6c** (-0.0282) é maior do que a doação da fenila para o hidrogênio no caso **2c** (-0.0102) e a doação da fenila para a fenila com dois CF_3 substituídos em **7c** é ainda maior (-0.0496). Os compostos **3** apresentam maior valor de doação de carga do que os compostos **2** em para todos os tetragenos em todos os tipos de fragmentação (por exemplo, a carga doada pelo fragmento constituído pelo substituinte fenila em **2b** é igual a -0.008 enquanto a carga doada pelo fragmento que possui o substituinte n-butila em **2b** doa carga igual a -0.043 para a fragmentação homolítica da ligação Ge–Ge.

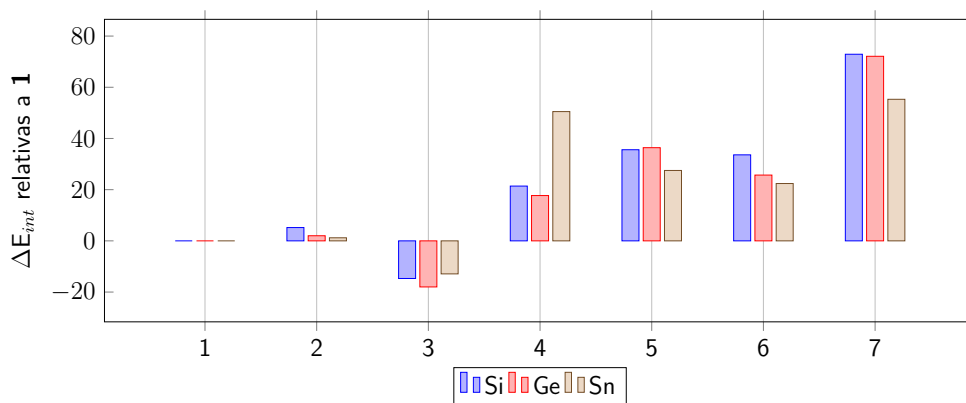


Figura 11: Valores de ΔE_{int} (kcal/mol) relativas a **1** para os compostos de **1a** a **7c** para a fragmentação heterolítica 2.

Esses dados mostram que, frente ao substituinte fenila, o substituinte n-butila tem maior capacidade doadora de cargas do que o fenila.

As cargas dos fragmentos dos compostos **1** e **2** indicam que para os compostos **1**, todos possuem valor de carga igual a zero, o que faz sentido pelo fato de serem moléculas simétricas e apenas com hidrogênios. No caso dos compostos **2**, os fragmentos **1** possuem carga negativa (-0.0088 para o **2a**, -0.0083 para o **2b** e -0.0102 para o **2c**), mostrando que o substituinte fenila doa densidade eletrônica para o fragmento que possui substituintes hidrogênio.

Comparando os compostos **3** e **5**: em ambos os casos o fragmento que possui n-butila doa densidade de carga para os fragmentos que possuem hidrogênio para o caso dos compostos **3** e também doa para o fragmento que possui grupos fenila como substituinte, no caso dos compostos **5**.

Para os compostos **4**, percebe-se que o valor de energia de ligação aumenta (se torna menos negativo) conforme muda-se de silício a estanho, assim como o comprimento de ligação passa dos menores aos maiores entre os compostos com o mesmo tetrageno. Percebe-se que o valor de energia para quebrar a ligação do composto **4c** é muito baixo, o que significa que a ligação E–E neste caso é muito instável, concordando com seu alto valor de comprimento de ligação (2.788Å), o terceiro maior valor para os poliestananos. Tal valor bastante pequeno em relação aos outros pode se dar devido ao alto valor de ΔE_{prep} para a molécula **4c**. A energia de preparação, por sua vez tem valor tão alto devido ao fragmento 2, que possui o CF₃ como substituinte, indicando que há uma grande distorção na geometria deste fragmento. Pode-se ver, através das cargas de Hirshfeld, que este substituinte tem efeito elétron-sacador, apresentando para o composto **4c** o maior valor de acúmulo de densidade (-0.1087) entre todos os compostos, sendo quase três vezes maior do que para o **4b** que é 1,13 vezes maior do que para o **4a**. Este valor de carga muito maior para o **4c**, explica o fato de a energia da contribuição eletrostática e a repulsão de Pauli terem os maiores valores para os compostos com estanho, já que há uma grande doação de elétrons entre os fragmentos, estando mais localizados em uma pequena região.

O composto **7** é o que apresenta o valor de energia mais estabilizante para a ΔE_{int}

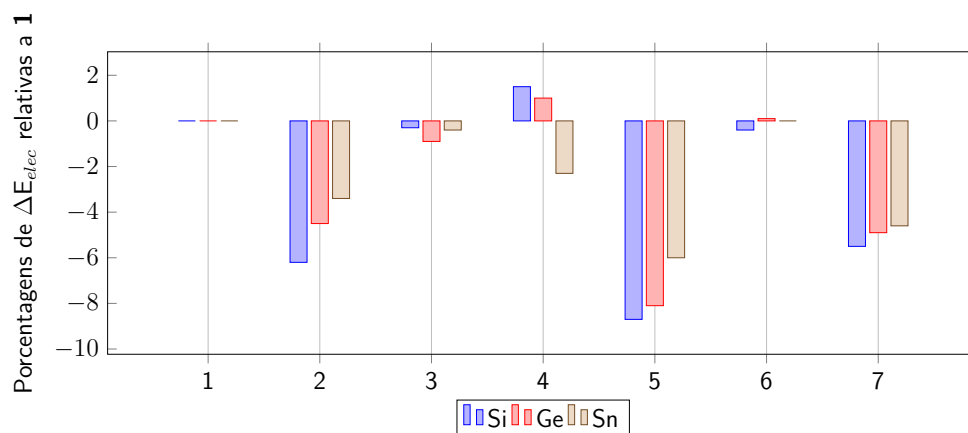


Figura 12: Percentagens de ΔE_{elec} relativas a **1** para os compostos de **1a** e **7c** para a fragmentação heterolítica **2**.

para os três tetragenos (-83.4, -79.1 e -70.8 kcal/mol, respectivamente dos P_{Si} aos P_{Sn}, Tabela 3). Seus comprimentos de ligação, porém, são os maiores valores comparados entre o mesmo tetrageno (2.371, 2.446 e 2.787 Å, Tabela 2). As energias de dissociação para estes compostos são as maiores (81.1, 76 e 69.2 kcal/mol, Tabela 6) indicando que as ligações E–E nestes casos são mais difíceis de serem quebradas do que para as outras moléculas e concordando com o observado para a energia total de interação.

Os compostos **5** e **7** possuem o substituinte fenil-(CF₃)₂ em comum. Ao analisar os valores de carga de Hirshfeld para o composto **5**, percebe-se que a tendência se inverte do silício ao estanho indo de -0.0292 para polisilano, passando por -0.0336 para o poligermano e chegando a -0.0261 de doação de carga do fragmento que possui somente hidrogênios ao fragmento composto pelo fenila substituído com dois grupos CF₃. Para o composto **7**, a doação de carga do fragmento possuidor do grupo fenila ao seguinte é igual a -0.0195 para o composto **7a**, igual a -0.0385 para o composto **7b** e igual a -0.0496 para o composto **7c**. Estes valores mostram que, para o silício, a doação de carga é mais facilitada do hidrogênio ao fenil-(CF₃)₂, enquanto ligados ao germânio existe baixa diferença na doação de cargas. Já no caso dos poliestanos percebe-se que o estanho facilita a doação da fenila ao fenil-(CF₃)₂, ao contrário do silício.

Através da análise da Tabela 4, observa-se que todas as ligações tem maior contribuição eletrostática do que orbital para a ΔE_{int}) ao realizar-se a fragmentação heterolítica das ligações E–E dos compostos de **1a** a **7c**, mantendo a carga negativa no fragmento 1 (Figura 6), enquanto a análise da Tabela 5 mostra que apenas os compostos **5a** e **5b** apresentam mais contribuição orbital do que eletrostática no caso em que a carga negativa fica no fragmento 2, com contribuição em porcentagem de ΔE_{orb} iguais a 52.3 e 50.4% para a ΔE_{int} , respectivamente. Já para a fragmentação homolítica dos compostos a natureza da ligação E–E muda bastante, inclusive apresentando inversões de caráter para os compostos **1**, **2** e **7**, que passam de maior caráter orbital em **1a**, **2a** e **7a** (porcentagem de ΔE_{elec} = (48.0, 49.3 e 49.9% frente à contribuição ΔE_{orb} = 52.0, 50.7 e 50.1% respectivamente) para maior caráter eletrostático em **1b**, **1c**, **2b**, **2c**, **7b** e **7c** (contribuição da ΔE_{elec} = 52.8, 55.0, 52.3, 55.9, 50.7 e 54.6%).

Tais valores são apresentados com a ressalva de que as contribuições em porcentagem para a ΔE_{disp} não estão incluídas no cálculo das porcentagens das contribuições de ΔE_{elec} e ΔE_{orb} . Isto afetaria mais pronunciadamente os compostos **6a-6c** e **7a-7c** que possuem valores mais significativos de ΔE_{disp} . Porém, não afeta o caráter da ligação E–E, pois ambos os valores de porcentagem para as contribuições orbital e eletrostática diminuiria de maneira proporcional ao ser introduzido o cálculo da porcentagem da contribuição de ΔE_{disp} para a ΔE_{int} .

Nos compostos **5a** e **6a**, o aumento da ΔE_{Pauli} em relação ao composto de referência **1a** (143.6, 181.5 e 102.9 kcal/mol, respectivamente) compensa o aumento na estabilização dos termos ΔE_{elec} (-109.4, -141.1 e -85.5 kcal/mol, na mesma sequência anteriormente apresentada) e ΔE_{orb} (-106.0, -106.8 e -92.6 kcal/mol, respectivamente), tornando a energia total de interação (ΔE_{int}) de **5a** e **6a** menos estabilizante (-76.8 e -76.1 kcal/mol contra -77.9 kcal/mol). A diferença entre as ΔE_{int} não são muito pronunciadas, mas o papel de ΔE_{Pauli} fica bem claro nessas situações, desestabilizando ou impedindo uma maior estabilidade da ΔE_{int} . Efeitos muito semelhantes acontecem para os compostos **3b**, **6b**, **4c** e **6c**.

O composto **1a** apresenta mudança no caráter da ligação quando muda-se ao **1b** e ao **1c**. Na fragmentação homolítica, **1a** tem maior caráter covalente, que passa a ser mais eletrostático em **1b** e **1c**. Nas fragmentações heterolíticas, **1a** possui maior caráter eletrostático, que aumenta em **1b** e **1c**.

6 Conclusões

O caráter das ligações E–E é mais eletrostático do que covalente quando a clivagem da mesma se dá de forma heterolítica com a carga negativa no fragmento 1 (Figura 6). Porém, quando a carga negativa é localizada no fragmento 2, dois compostos apresentam maior caráter orbital (**5a** e **5b**). No esquema homolítico, os compostos com os substituintes **1**, **2** e **7** seguem tendência idêntica, apresentando caráter mais covalente com o silício e caráter mais eletrostático com o germânio e o estanho. O caráter eletrostático é crescente no sentido dos polisilanos para os poliestananos em todos os casos.

Através da análise das cargas de Hirshfeld para os compostos **2**, **3** e **6**, percebe-se que, o substituinte n-butila tem maior capacidade doadora de cargas do que o grupo fenila frente ao mesmo, assim como a possibilidade de diferentes comportamentos para o substituinte fenila dependendo do outro substituinte alternado. Tal fato deve-se à melhor estabilidade da carga negativa no substituinte do que no n-butila, devido à sua ressonância.

O termo de repulsão de Pauli (ΔE_{Pauli}) para os compostos em que foi realizada a cisão homolítica da ligação E–E apresenta maior influência sobre os compostos **5a** e **6a** para os polisilanos, **3b** e **6b** para os poligermanos e **4c** e **6c** para os poliestananos. Nestes compostos, ΔE_{Pauli} possui as maiores magnitudes entre as moléculas de mesmo E, contrabalanceando os valores de ΔE_{elec} e ΔE_{orb} de modo que a ΔE_{int} seja muito próxima do composto **1a**, sendo em alguns casos menos estabilizante.

Referências

- [1] Klein, C.; Dutrow, B. *Manual de ciência dos minerais*; Bookman, 2012.
- [2] Peter Atkins, J. R. M. W. F. A., Tina Overton *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry, 5th Edition*, 5th ed.; W. H. Freeman, 2009.
- [3] Traver, F.; John, S.; Merrill, D. Silicone coated optical fibers. 1987; US Patent 4,689,248.
- [4] Ballato, J.; Hawkins, T.; Foy, P.; Yazgan-Kokuoz, B.; Stolen, R.; McMillen, C.; Hon, N. K.; Jalali, B.; Rice, R. *Opt. Express* **2009**, *17*, 8029–8035.
- [5] Caires, A. C. F.; Mauro, A. E. *Quim. Nova* **1996**, *19*, 59–72.
- [6] Bruice, P. Y. *Organic Chemistry*, 4th ed.; Prentice Hall, 2003.
- [7] others,, et al. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 494.
- [8] Frenking, G.; Tonner, R.; Klein, S.; Takagi, N.; Shimizu, T.; Krapp, A.; Pandey, K. K.; Parameswaran, P. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5106–5139.
- [9] Choffat, F.; Smith, P.; Caseri, W. *Adv. Mat.* **2008**, *20*, 2225–2229.
- [10] *Gold Book*; International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).
- [11] Jensen, W. B. *Journal of Chemical Education* **2008**, *85*, 624.
- [12] Takeda, K.; Shiraishi, K.; Matsumoto, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5043–5052.
- [13] Trummer, M.; Choffat, F.; Smith, P.; Caseri, W. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 448–460.
- [14] Fa, W.; Zeng, X. C. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9126–9129.
- [15] Adams, S.; Dräger, M. *Angew. Chem.Int. Ed.* **1987**, *26*, 1255–1256.
- [16] Swart, J. W. UNICAMP. CAMPINAS. www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap02.pdf **2011**,
- [17] Chaves, A. Confinamento em Fios Quânticos Semicondutores. Ph.D. thesis, Universidade Federal do Ceará, 2007.
- [18] de Haas, M. P.; Choffat, F.; Caseri, W.; Smith, P.; Warman, J. M. *Adv. Mat.* **2006**, *18*, 44–47.
- [19] Harrypersad, S.; Foucher, D. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7120–7123.
- [20] Takeda, K.; Teramae, H.; Matsumoto, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8186–8190.
- [21] Ito, O.; Terazima, M.; Matsumoto, N.; Takeda, K.; Fujino, M.; Azumi, T. *Macromolecules* **1989**, *22*, 1718–1722.
- [22] Fujino, M. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *136*, 451–453.
- [23] Löwig, C. *J. Prakt. Chem.* **1852**, *57*, 385–434.
- [24] Cahours, A. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1860**, *114*, 227–255.
- [25] Trummer, M.; Choffat, F.; Smith, P.; Caseri, W. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 448–460.

- [26] Okano, M.; Matsumoto, N.; Arakawa, M.; Tsuruta, T.; Hamano, H. *Chem. Commun.* **1998**, 1799–1800.
- [27] Babcock, J. R.; Sita, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12481–12482.
- [28] Imori, T.; Lu, V.; Cai, H.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9931–9940.
- [29] YAMADA, K.; OKANO, M. *Electrochemistry* **2006**, *74*, 668–671.
- [30] Lu, V. Y.; Tilley, T. D. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2403–2412.
- [31] Choffat, F.; Smith, P.; Caseri, W. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1789–1792.
- [32] Choffat, F.; Buchmüller, Y.; Mensing, C.; Smith, P.; Caseri, W. *JIOPM* **2009**, *19*, 166–175.
- [33] Choffat, F.; Wolfer, P.; Smith, P.; Caseri, W. *Macromol. Mater. Eng.* **2010**, *295*, 210–221.
- [34] Trummer, M.; Solenthaler, D.; Smith, P.; Caseri, W. *RSC Advances* **2011**, *1*, 823–833.
- [35] Schittelkopf, K.; Fischer, R. C.; Meyer, S.; Wilfling, P.; Uhlig, F. *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, *24*, 897–901.
- [36] Trummer, M.; Nauser, T.; Lechner, M.-L.; Uhlig, F.; Caseri, W. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96*, 1841–1846.
- [37] Takeda, K.; Shiraishi, K. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *195*, 121–126.
- [38] Perdew, J. P. *Physical Review B* **1986**, *33*, 8822.
- [39] Weigend, F.; Ahlrichs, R. *PCCP* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [40] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [41] van Lenthe, E.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6505.
- [42] van Wüllen, C. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 392–399.
- [43] Neese, F. *WIREs Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 73–78.
- [44] Mitoraj, M. P.; Michalak, A.; Ziegler, T. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962–975.
- [45] te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. a.; Snijders, J. G.; Ziegler, T.; Velde, G. T. E.; Guerra, C. F.; Gisbergen, S. J. A. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967.
- [46] Fonseca Guerra, C.; Snijders, J. G.; Te Velde, G.; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Accounts Theory, Comput. Model. (Theoretica Chim. Acta)* **1998**, *99*, 391–403.
- [47] Raupach, M.; Tonner, R. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*.
- [48] Hirshfeld, F. L. *Theoretica chimica acta* **1977**, *44*, 129–138.

8 Apêndice

Estruturas otimizadas, no nível de teoria BP86-D3/def2-TZVP.

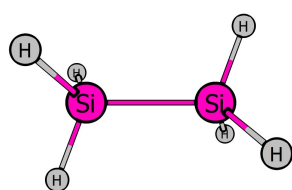
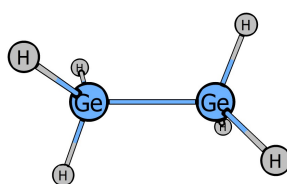
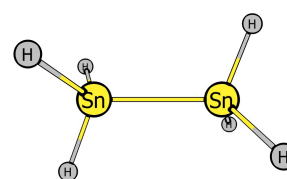
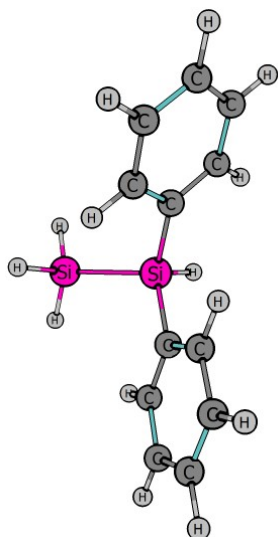
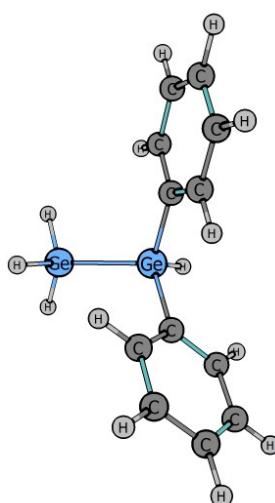
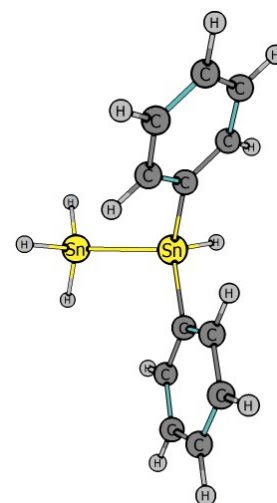
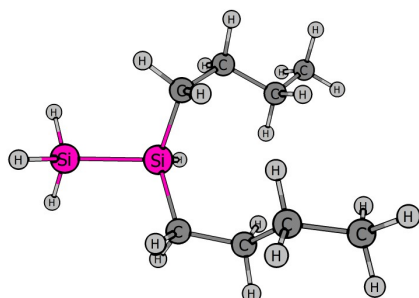
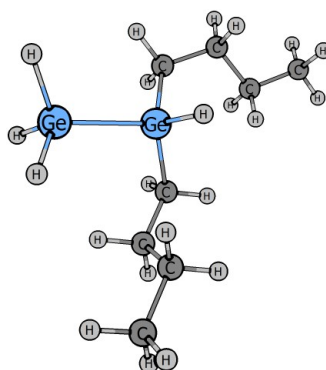
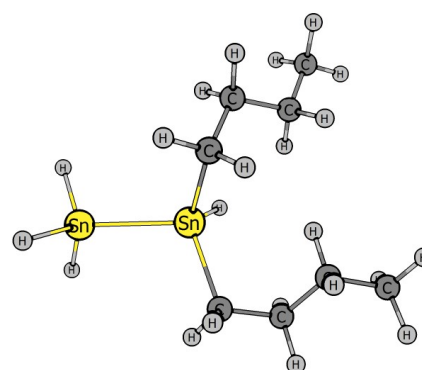
**1a****1b****1c****2a****2b****2c****3a****3b****3c**

Figura 14: Estruturas otimizadas dos compostos **1a** a **3c**.

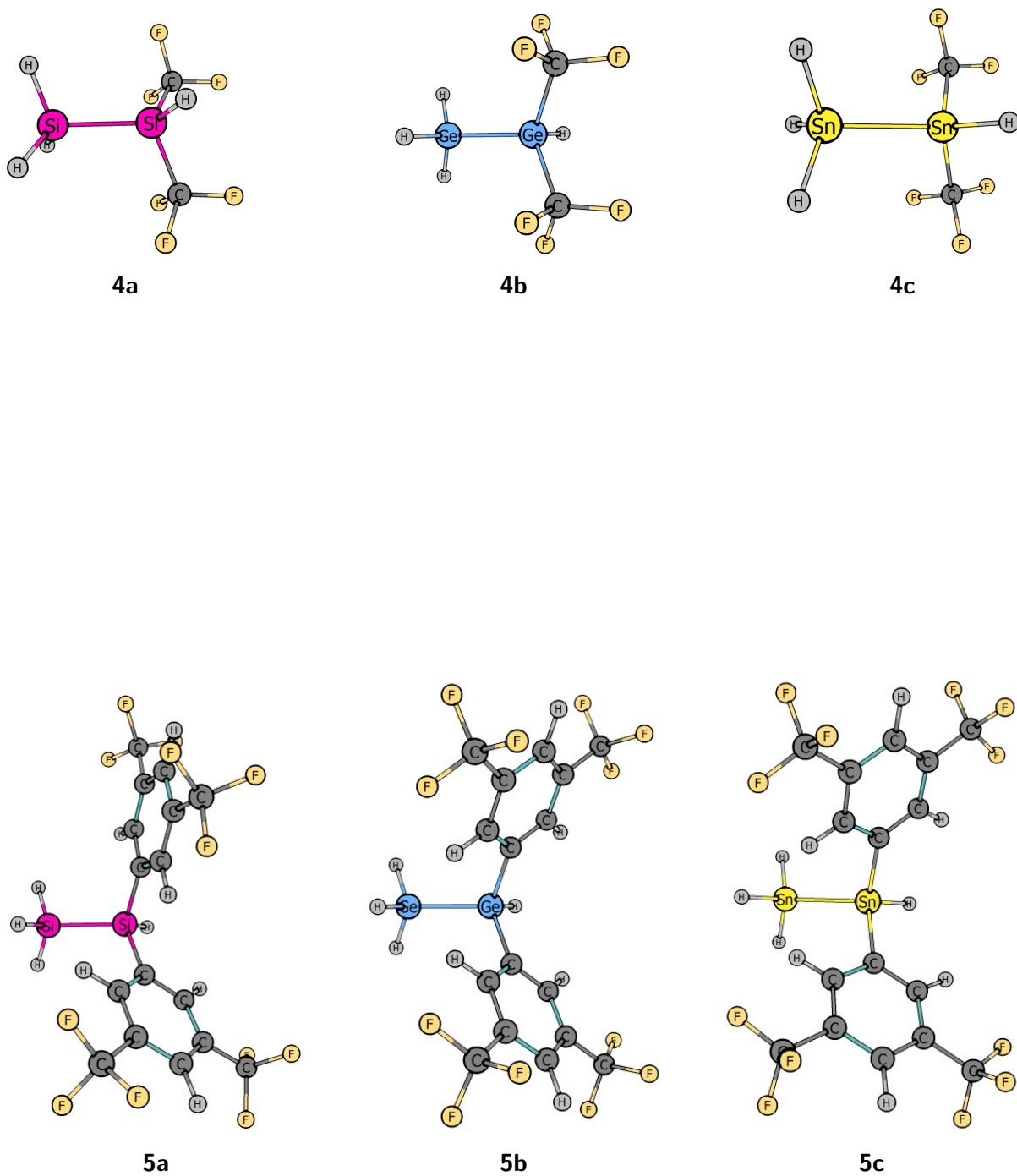


Figura 16: Estruturas otimizadas dos compostos **4a** a **5c**

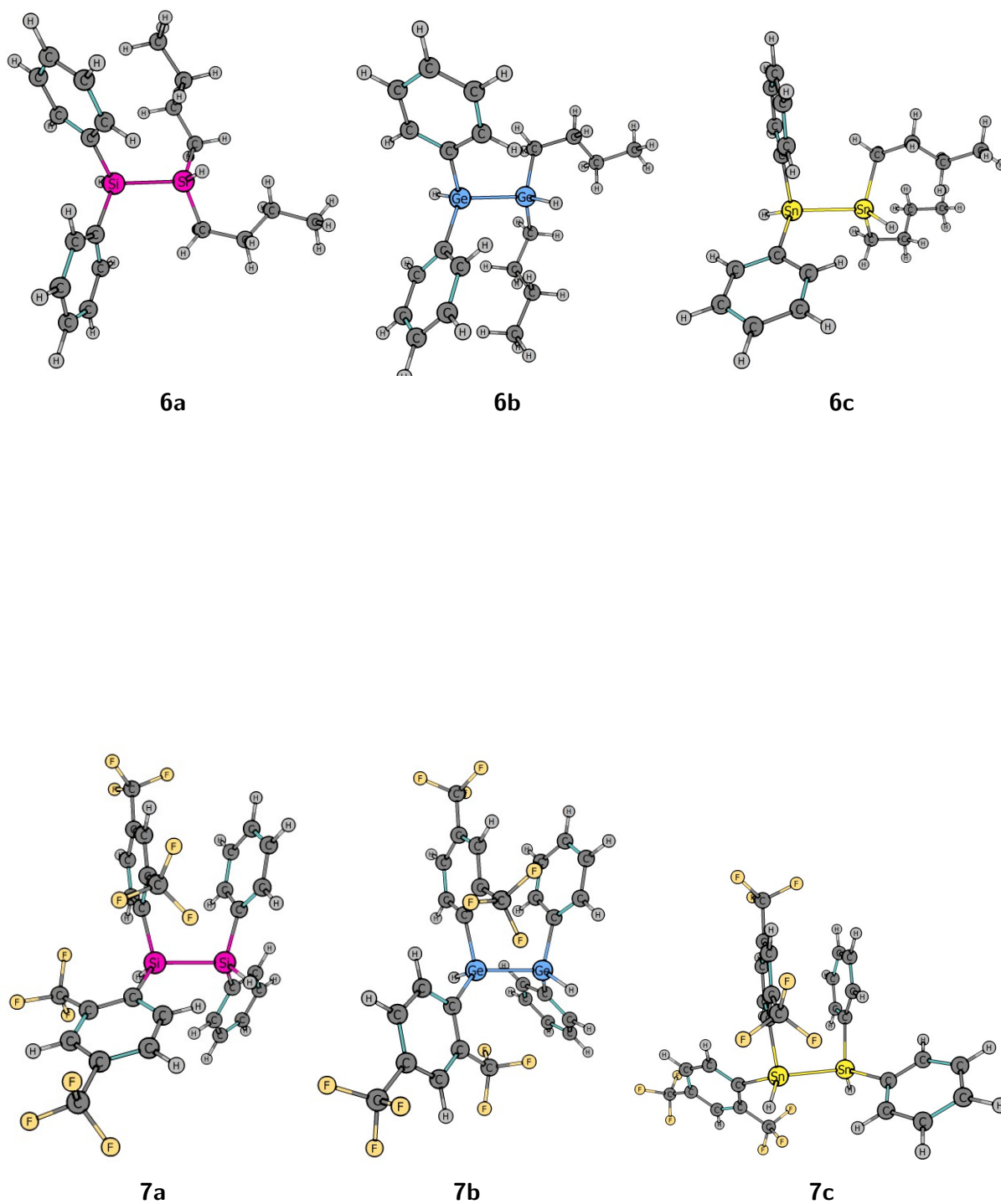


Figura 18: Estruturas otimizadas dos compostos 4a a 5c

Tabela 3: Análise de Decomposição de Energia (EDA-NOCV) ($kcal.mol^{-1}$) da interação E–E com a cisão homolítica da ligação. As porcentagens representam as contribuições dos termos eletrostático e orbital para a energia de estabilização.

| Composto | ΔE_{int} | ΔE_{elec} | ΔE_{Pauli} | ΔE_{orb} | ΔE_{disp} | q_1 | q_2 |
|-----------|------------------|-------------------|--------------------|------------------|-------------------|--------|--------|
| 1a | -77.9 | -85.5 (48.0%) | 102.9 | -92.6 (52.0%) | -2.7 | 0.000 | 0.000 |
| 2a | -77.4 | -94.3 (49.3%) | 119.2 | -96.9 (50.7%) | -5.3 | -0.009 | 0.009 |
| 3a | -77.9 | -100.4 (51.9%) | 119.4 | -93.0 (48.1%) | -4.0 | -0.013 | 0.013 |
| 4a | -77.6 | -110.1 (51.4%) | 141.4 | -104.2 (48.6%) | -4.7 | 0.032 | -0.032 |
| 5a | -76.8 | -109.4 (50.8%) | 143.6 | -106.0 (49.2%) | -5.1 | 0.029 | -0.029 |
| 6a | -76.1 | -141.1 (56.9%) | 181.5 | -106.8 (43.1%) | -9.7 | -0.029 | 0.029 |
| 7a | -83.4 | -99.6 (49.9%) | 134.8 | -100.1 (50.1%) | -18.6 | 0.019 | -0.019 |
| 1b | -71.6 | -101.7 (52.8%) | 124.0 | -91.0 (47.2%) | -2.9 | -0.000 | 0.000 |
| 2b | -71.9 | -100.6 (52.3%) | 126.0 | -91.6 (47.7%) | -5.6 | -0.008 | 0.008 |
| 3b | -69.5 | -124.1 (57.1%) | 152.7 | -93.2 (42.9%) | -4.9 | -0.043 | 0.043 |
| 4b | -73.3 | -100.5 (51.8%) | 125.4 | -93.5 (48.2%) | -4.7 | 0.037 | -0.037 |
| 5b | -67.4 | -90.6 (49.3%) | 120.8 | -93.1 (50.7%) | -4.4 | 0.033 | -0.033 |
| 6b | -72.1 | -128.4 (57.4%) | 161.0 | -95.3 (42.6%) | -9.3 | -0.042 | 0.042 |
| 7b | -79.1 | -98.2 (50.7%) | 135.6 | -95.6 (49.3%) | -20.9 | 0.038 | -0.038 |
| 1c | -62.0 | -86.6 (55.0%) | 98.7 | -70.9 (45.0%) | -3.2 | 0.000 | 0.000 |
| 2c | -62.4 | -91.7 (55.9%) | 107.4 | -72.3 (44.1%) | -5.8 | -0.010 | 0.010 |
| 3c | -62.3 | -95.3 (57.3%) | 108.6 | -71.0 (42.7%) | -4.6 | -0.031 | 0.031 |
| 4c | -43.44 | -116.4 (56.1%) | 169.79 | -91.1 (43.9%) | -5.8 | 0.109 | -0.109 |
| 5c | -62.9 | -87.4 (54.4%) | 104.0 | -73.3 (45.6%) | -6.2 | 0.026 | -0.026 |
| 6c | -63.4 | -102.4 (58.5%) | 120.7 | -72.6 (41.5%) | -9.0 | -0.028 | 0.028 |
| 7c | -70.8 | -92.1 (54.6%) | 118.5 | -76.5 (45.4%) | -20.8 | 0.049 | -0.049 |

Tabela 4: Análise de Decomposição de Energia (EDA-NOCV) (kcal.mol^{-1}) das ligações E–E com fragmentação heterolítica (carga negativa no fragmento 1). Os valores de porcentagem representam as contribuições das componentes eletrostática e orbital para a anergia de estabilização.

| Composto | ΔE_{int} | ΔE_{elec} | ΔE_{Pauli} | ΔE_{orb} | ΔE_{disp} | q_1 | q_2 |
|-----------|------------------|-------------------|--------------------|------------------|-------------------|--------|-------|
| 1a | -262.9 | -241.9 (56.3%) | 169.7 | -188.0 (43.7%) | -2.7 | -0.622 | 0.622 |
| 2a | -211.3 | -233.6 (56.2%) | 209.5 | -181.9 (43.8%) | -5.34 | -0.504 | 0.504 |
| 3a | -216.2 | -230.9 (57.7%) | 187.6 | -168.9 (42.2%) | -4.0 | -0.579 | 0.579 |
| 4a | -275.3 | -289.9 (57.0%) | 237.8 | -218.4 (43.0%) | -4.7 | -0.584 | 0.584 |
| 5a | -242.5 | -267.6 (55.6%) | 243.6 | -213.6 (44.4%) | -5.1 | -0.487 | 0.487 |
| 6a | -201.2 | -216.4 (54.0%) | 208.9 | -184.0 (45.9%) | -9.7 | -0.526 | 0.526 |
| 7a | -236.9 | -203.2 (51.1%) | 179.1 | -194.3 (48.9%) | -18.6 | -0.391 | 0.391 |
| 1b | -248.6 | -250.8 (57.7%) | 188.7 | -183.7 (42.3%) | -2.9 | -0.547 | 0.547 |
| 2b | -201.7 | -234.5 (57.8%) | 209.2 | -170.8 (42.1%) | -5.6 | -0.442 | 0.442 |
| 3b | -192.7 | -246.5 (60.9%) | 216.7 | -158.0 (39.1%) | -4.9 | -0.562 | 0.562 |
| 4b | -261.4 | -269.8 (57.9%) | 209.2 | -196.1 (42.1%) | -4.7 | -0.469 | 0.469 |
| 5b | -225.7 | -240.2 (55.7%) | 210.0 | -191.0 (44.3%) | -4.4 | -0.368 | 0.368 |
| 6b | -191.8 | -209.6 (57.1%) | 184.6 | -157.4 (42.9%) | -9.3 | -0.479 | 0.478 |
| 7b | -229.3 | -206.0 (52.1%) | 186.7 | -189.0 (47.8%) | -20.9 | -0.304 | 0.304 |
| 1c | -224.5 | -231.6 (61.4%) | 155.7 | -145.5 (38.6%) | -3.2 | -0.500 | 0.500 |
| 2c | -187.5 | -219.8 (61.4%) | 176.5 | -138.4 (38.6%) | -5.8 | -0.428 | 0.428 |
| 3c | -185.8 | -215.4 (63.2%) | 159.8 | -125.6 (36.8%) | -4.6 | -0.496 | 0.496 |
| 4c | -223.5 | -316.7 (61.2%) | 299.8 | -200.9 (38.8%) | -5.8 | -0.301 | 0.301 |
| 5c | -213.8 | -233.9 (60.5%) | 179.2 | -152.9 (39.5%) | -6.2 | -0.392 | 0.392 |
| 6c | -184.4 | -196.9 (60.6%) | 149.5 | -127.9 (39.4%) | -9.0 | -0.451 | 0.451 |
| 7c | -217.2 | -211.6 (57.1%) | 174.3 | -159.1 (42.9%) | -20.8 | -0.321 | 0.321 |

Tabela 5: Análise de Decomposição de Energia (EDA-NOCV) (kcal.mol^{-1}) das ligações E–E com fragmentação heterolítica (carga negativa no fragmento 2). Os valores de porcentagem representam as contribuições das componentes eletrostática e orbital para a anergia de estabilização.

| Composto | ΔE_{int} | ΔE_{elec} | ΔE_{Pauli} | ΔE_{orb} | ΔE_{disp} | q_1 | q_2 |
|-----------|------------------|-------------------|--------------------|------------------|-------------------|-------|--------|
| 1a | -262.9 | -241.9 (56.3%) | 169.7 | -188.0 (43.7%) | -2.73 | 0.622 | -0.622 |
| 2a | -257.7 | -198.6 (50.1%) | 143.9 | -197.6 (49.9%) | -5.34 | 0.522 | -0.522 |
| 3a | -277.6 | -258.6 (56.0%) | 188.3 | -203.3 (44.0%) | -3.98 | 0.620 | -0.620 |
| 4a | -241.5 | -244.1 (57.8%) | 190.8 | -183.6 (42.9%) | -4.74 | 0.668 | -0.668 |
| 5a | -227.3 | -182.6 (47.6%) | 161.1 | -200.6 (52.3%) | -5.07 | 0.573 | -0.573 |
| 6a | -229.3 | -275.1 (55.9%) | 272.5 | -217.0 (44.1%) | -9.7 | 0.475 | -0.475 |
| 7a | -190.0 | -175.6 (50.8%) | 174.2 | -170.1 (49.2%) | -18.56 | 0.394 | -0.394 |
| 1b | -248.7 | -250.9 (57.7%) | 188.8 | -183.8 (42.3%) | -2.86 | 0.546 | -0.546 |
| 2b | -246.7 | -209.9 (53.2%) | 153.1 | -184.3 (46.8%) | -5.64 | 0.458 | -0.458 |
| 3b | -266.7 | -278.3 (56.8%) | 228.3 | -211.8 (43.2%) | -4.87 | 0.535 | -0.534 |
| 4b | -231.0 | -234.8 (58.7%) | 173.3 | -164.8 (41.2%) | -4.71 | 0.561 | -0.561 |
| 5b | -212.3 | -166.5 (49.6%) | 128.0 | -169.4 (50.4%) | -4.45 | 0.457 | -0.456 |
| 6b | -222.0 | -271.2 (57.8%) | 256.7 | -198.2 (42.2%) | -9.31 | 0.413 | -0.413 |
| 7b | -176.6 | -165.7 (52.8%) | 158.2 | -148.2 (47.2%) | -20.89 | 0.354 | -0.354 |
| 1c | -224.5 | -231.6 (61.4%) | 155.7 | -145.5 (38.6%) | -3.21 | 0.501 | -0.501 |
| 2c | -223.3 | -207.3 (58.0%) | 139.7 | -149.9 (42.0%) | -5.84 | 0.443 | -0.443 |
| 3c | -237.4 | -247.8 (61.0%) | 173.5 | -158.5 (39.0%) | -4.58 | 0.487 | -0.487 |
| 4c | -174.0 | -183.4 (59.1%) | 141.9 | -126.7 (40.9%) | -5.79 | 0.528 | -0.528 |
| 5c | -197.0 | -174.4 (55.4%) | 124.1 | -140.4 (44.6%) | -6.24 | 0.461 | -0.461 |
| 6c | -202.1 | -240.3 (61.4%) | 198.5 | -151.3 (38.6%) | -9.00 | 0.409 | -0.409 |
| 7c | -169.2 | -163.8 (56.8%) | 140.1 | -124.8 (43.2%) | -20.78 | 0.390 | -0.390 |

Tabela 6: Energia de dissociação ($-D_e$ em kcal.mol⁻¹) das ligações E–E em suas diferentes fragmentações.

| Composto | Homolítica | Heterolítica 1 | Heterolítica 2 |
|-----------|------------|----------------|----------------|
| 1a | 77.3 | 232.0 | 232.0 |
| 2a | 76.1 | 179.8 | 227.7 |
| 3a | 77.2 | 181.5 | 241.9 |
| 4a | 71.2 | 198.2 | 192.5 |
| 5a | 62.3 | 188.2 | 188.2 |
| 6a | 65.6 | 167.2 | 178.8 |
| 7a | 81.1 | 173.8 | 159.3 |
| 1b | 71.4 | 213.9 | 213.8 |
| 2b | 71.6 | 167.9 | 211.8 |
| 3b | 62.7 | 160.5 | 211.8 |
| 4b | 66.7 | 222.0 | 177.5 |
| 5b | 53.4 | 172.2 | 169.2 |
| 6b | 68.8 | 159.8 | 164.5 |
| 7b | 76.2 | 185.2 | 148.5 |
| 1c | 61.9 | 191.9 | 191.9 |
| 2c | 62.3 | 157.6 | 188.0 |
| 3c | 61.7 | 155.9 | 197.3 |
| 4c | 9.3 | 152.5 | 109.5 |
| 5c | 62.8 | 177.8 | 163.9 |
| 6c | 62.0 | 153.5 | 164.4 |
| 7c | 69.2 | 173.0 | 139.5 |

Tabela 7: Energias de preparação das moléculas E–E (kcal.mol⁻¹).

| Composto | Homolítica | Heterolítica 1 | Heterolítica 2 |
|-----------|------------|----------------|----------------|
| 1a | 0.6 | 30.9 | 30.9 |
| 2a | 1.4 | 31.6 | 30.0 |
| 3a | 0.7 | 34.7 | 35.7 |
| 4a | 6.4 | 77.1 | 49.1 |
| 5a | 14.6 | 54.3 | 39.1 |
| 6a | 10.5 | 34.0 | 50.5 |
| 7a | 2.3 | 63.2 | 30.7 |
| 1b | 0.1 | 34.8 | 34.8 |
| 2b | 0.4 | 33.8 | 34.9 |
| 3b | 6.8 | 32.2 | 54.9 |
| 4b | 6.6 | 39.4 | 53.5 |
| 5b | 14.0 | 53.4 | 43.1 |
| 6b | 3.3 | 32.0 | 57.5 |
| 7b | 2.9 | 44.0 | 28.0 |
| 1c | 0.1 | 32.7 | 32.7 |
| 2c | 0.2 | 29.9 | 35.3 |
| 3c | 0.6 | 29.9 | 40.1 |
| 4c | 34.2 | 71.1 | 64.5 |
| 5c | 0.1 | 36.0 | 33.1 |
| 6c | 1.4 | 30.8 | 37.7 |
| 7c | 1.6 | 44.1 | 29.7 |