

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

Vitor Meurer Besen

**CICLOFANOS TIPO CÚPULA E CILINDROFANOS COMO
CAPTURADORES DE ÍONS: *INSIGHTS*
COMPUTACIONAIS**

Florianópolis
2021

Vitor Meurer Besen

Ciclofanos tipo cúpula e cilindrofanos como capturadores de íons: *insights* computacionais

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Química do Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Bacharel em Química.
Orientador: Prof. Giovanni Finoto Caramori, Dr.

Florianópolis
2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Meurer Besen, Vitor
Ciclofanos tipo cúpula e cilindrofanos como
capturadores de íons:insights computacionais / Vitor Meurer
Besen ; orientador, Giovanni Finoto Caramori, 2021.
86 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências
Físicas e Matemáticas, Graduação em Química, Florianópolis,
2021.

Inclui referências.

1. Química. 2. Química Computacional. 3. Ciclofanos. 4.
Teoria do Funcional de Densidade. 5. Análise de
Decomposição de Energia. I. Finoto Caramori, Giovanni . II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em
Química. III. Título.

Vitor Meurer Besen

Ciclofanos tipo cúpula e cilindrofanos como capturadores de íons: *insights* computacionais

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de “Bacharel em Química” e aprovado em sua forma final pelo Curso de Bacharelado em Química.

Florianópolis, 10 de maio de 2021.

Prof.^a Iolanda da Cruz Vieira, Dra.
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Giovanni Finoto Caramori, Dr.
Orientador

Prof. Luís Otávio de Brito Benetoli, Dr.
Avaliador
UFSC

Prof.^a Rosely Aparecida Peralta, Dra.
Avaliadora
UFSC

Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por todo amor, pela vida que me deram, por todas condições e por seus incessantes apoios aos meus estudos.

Ao professor Alexandre Karsten, que, há anos, no ensino médio, despertou em mim o anseio pela Química que venho cultivando.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori, por toda transmissão de conhecimento, experiência e direções, que foram indispensáveis para minha formação como químico e para a conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Renato Parreira pela disponibilização de recursos computacionais, e ao <GE|EM> pelo mesmo, e aos órgãos e agências de fomento à pesquisa como CAPES, CNPQ, FAPESP E FAPESC.

Aos colegas do <GE|EM> pelo acolhimento e por todas as ajudas prestadas. E aos demais colegas de curso que estiveram sempre ao meu lado.

RESUMO

Foram propostos quatro ciclofanos do tipo cúpula inéditos, modificados com oxigênio e enxofre nas pontes e nitrogênio e fósforo nas posições apicais a fim de se avaliar *in silico* suas capacidades de hospedar o cátion lítio. As geometrias de menor energia foram obtidas a partir da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) sob nível de teoria BP86-D3(BJ)/def2-TZVP(-f) para os sistemas no vácuo e utilizando-se o modelo de solvatação SMD para clorofórmio e acetonitrila, o qual demonstrou que a estabilização do lítio nesses meios segue a ordem vácuo > clorofórmio > acetonitrila. O método de decomposição de energia (EDA), revelou que as interações eram dominadas pelo termo orbital seguido pelos termos eletrostático e dispersivo. Sob a ótica da teoria dos orbitais naturais de ligação (NBO), as interações mais relevantes para a estabilização dos complexos foram aquelas entre os orbitais σ_{C-C}^{bzn} , σ_{C-A} , π_{C-C} e n_A , onde A refere-se a nitrogênio ou fósforo, dos ciclofanos e o orbital 2s vazio do lítio, variando entre $-68 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $-76 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. A contribuição eletrostática demonstrou estar mais relacionada com a presença do nitrogênio nas posições apicais do que com as pontes contendo oxigênio, como poderia se esperar da teoria de ácido-base duro e macio. Para os complexos contendo nitrogênio, a interação eletrostática ficou por volta de $-27.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ enquanto que os complexos com fósforo apresentaram o menor valor ($-7.90 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ciclofanos de formato cilíndrico, previamente reportados como *hosts* seletivos ao fluoreto, tiveram a adição de porções $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)]^{2+}$, $[\text{Tc}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ e $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)]^0$ às suas porções aromáticas e as novas interações computadas sob o nível de teoria BP86-D3(BJ)-ZORA/def2-TZ2P. As principais vias de interação do fluoreto dentro da cavidade foram: as ligações de hidrogênio com os ligantes NH e NH_2^+ das pontes, da atração através do espaço entre os metais positivamente carregados e as interações orbitais entre os pares não ligantes do fluoreto e os orbitais π^* dos anéis aromáticos. Sob uma perspectiva eletrostática, a partir da complexação do fluoreto no interior da cavidade, há um balanço entre atrações de curto e longo alcances nas interações com o fluoreto. Os efeitos de curto alcance, providos pelas pontes, tendem a afastar as porções aromáticas metaladas para liberar tensão das pontes. Por outro lado, a atração das porções metaladas ao fluoreto, tende a afastar as pontes do centro. A combinação dessas duas forças opostas é chamada de **ação antagonista** e a responsável pela mudanças estruturais dos cilindrofanos aqui estudados. A quantidade de carga positiva sob os metais isoeletrônicos Mo(0), Tc(I) ou Ru(II) (assim como a quantidade de metais coordenados) e a natureza dos grupos ligantes das pontes, NH ou NH_2^+ , determinam a estabilização total do sistema. Para dez dos doze complexos estudados, a componente eletrostática de interação representa mais de metade do termos de estabilização, seguido pelo orbital e por última o termo dispersivo. Foi mostrado que conforme a carga total de metais complexados às porções aromáticas aumenta, maior é a estabilização do fluoreto no interior da cavidade, seguindo a ordem: $\text{Mo}(0) < 2 \text{ Mo}(0) < \text{Tc}(\text{I}) < 2 \text{ Tc}(\text{I}) < \text{Ru}(\text{II}) < 2 \text{ Ru}(\text{II})$. Assim, dentre os doze cilindrofanos estudados, aquele com dois Ru(II) e pontes de amônio, **12**, teve um valor de interação de $-550.82 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e energia de dissociação de ligação de $529.52 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Com exceção do cilindrofano **3**, o qual formou um complexo σ com o anel aromático, todos os demais complexos são mantidos por interações não covalentes. Assim, a complexação de metais positivamente carregados, em especial Ru(II) aos cilindrofanos demonstrou-se acentuar o reconhecimento aniônico de fluoreto.

Palavras-chave: Ciclofanos. *Host-guest*. DFT. EDA-NOCV. NBO.

ABSTRACT

Four novel dome cage-type cyclophanes scaffold have been proposed, which were modified at their bridges with oxygen and sulfur and with nitrogen and phosphorus at their apical sites in order to assess their *in-silico* ability to host lithium cation. The energy minimum structures were obtained by Density Functional Theory (DFT) at a BP86-D3(BJ)/def2-TZVP(-f) level of theory, in vacuum and combined with the SMD solvation model for chloroform and acetonitrile, which have demonstrated that the lithium stabilization inside the cage in these media follow the above trend order, *i.e.*, vacuum being the most stable media. The Energy Decomposition Analysis (EDA) revealed that the orbital interactions are essential to the overall interaction, followed by the electrostatic and the dispersive interactions in this order. From the perspective of the Natural Bonding Orbital (NBO), the main orbital interactions is between cyclophane's σ_{C-C}^{bzn} , σ_{C-A} , π_{C-C} and n_A , A = nitrogen or phosphorus and the vacant $2s$ lithium orbital, and orbital interaction energies ranging from $-68 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ to $-76 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Rather than the presence of oxygen at the bridges, the electrostatic interaction energy is more closely related with the presence of nitrogen at the apical sites. For example, the electrostatic for those containing nitrogen, are around $-27.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ whereas for those with phosphorus, the most stable contribution found was $-7.90 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cylindric cage-type cyclophanes, which have been previously reported in literature as selective hosts for fluoride, had their new interaction energies calculated at BP86-D3(BJ)-ZORA/def2-TZ2P level of theory upon metallation of their aromatic π -systems with either $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)]^{2+}$, $[\text{Tc}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ or $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)]^0$. The stabilization of fluoride inside the cavity occur mainly through the formation of hydrogen bonds of ligands' bridges NH or NH_2^+ and through-space interactions between the positively charged metals and the fluoride's nonbonding pairs and the antiligand π^* orbital of the aromatic systems. From the electrostatic standpoint, upon the fluoride's complexation inside the cyclophane cavity, short- and long-range attraction forces interplay to interact with the anion. The former tend to keep the metalated aromatic portions far apart to release the strain built in the bridges. Conversely, the latter tend to keep the bridges far apart from the cavity centre in order to gain stability through the approximation between the metalated aromatic portions and the anion. This interplay between these two opposite forces is called **antagonist action** and it is responsible for the structural changes seen for the cylindrophanes herein studied. The amount of positive charge in the metals, Mo(0), Tc(I) and Ru(II) (as well the amount of coordinated metals) and the nature of the bridges' ligands group, NH or NH_2^+ , determine the total stabilization of the system. The electrostatic component encompass more than half of the contribution for the overall stabilization for ten among the twelve host-guest complexes herein studied, followed by the orbital component and last by the dispersive interaction. The findings show that as the overall charge of the metals bonded at the π systems increases, so does the stabilization of fluoride in the cavity, following the trend $\text{Mo}(0) < 2 \text{ Mo}(0) < \text{Tc}(\text{I}) < 2 \text{ Tc}(\text{I}) < \text{Ru}(\text{II}) < 2 \text{ Ru}(\text{II})$. Thus, the cylindrophane **12**, which contains two Ru(II) half-sandwich portions and three ammonium at the bridges, has a total interaction energy of $550.82 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ and a bonding dissociation energy of $529.52 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Except from the cylindrophane **3**, which formed a σ -complex between the aromatic system and fluoride, the others complexes are maintained by non-covalent interactions. Therefore, the complexation of positively charged metals such as Tc(I) and Ru(II) to the face of the π -systems have shown to be a very effective way to enhance the cylindrophane's selectivity towards fluoride.

Keywords: Cyclophanes. Host-guest. DFT. EDA-NOCV. NBO.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas moleculares sintéticas pioneiras no estudo da química supramolecular. (a) éter-coroa, (b) criptante, e (c) esferante.	26
Figura 2 – Principais diferenças entre química molecular e a química supramolecular <i>host-guest</i> por Lehn.	26
Figura 3 – (a) Representação dos momentos de quadrupolo do hexafluorbenzeno e do benzeno (à esquerda), e dipolo induzido por um ânion (à direita). ¹ $B = 3.336 \times 10^{-40} \text{ C}\cdot\text{m}^2$ e α_{\parallel} em Unidades Atômicas, em inglês, <i>atomic units</i> (a.u.) (b) Mapas de Potencial Eletrostático do benzeno (esquerda) e do hexafluorobenzeno (direita). As regiões azuis indicam depleção de carga negativa, enquanto que a região vermelha indica acúmulo de carga negativa. ²	29
Figura 4 – Estruturas moleculares de alguns ciclofanos. As estruturas (a) e (b) diferenciam-se pelas posições de junção das pontes etilênicas. As estrutura (c) e (d) apresentam, respectivamente, três e seis pontes. (e) e (f) ilustram ciclofanos do tipo cilíndrico, com diferentes pontes. (g) um calixareno. (h) um ciclofano tipo cúpula com carbono metínico na posição apical.	30
Figura 5 – Porções aromáticas dos cilindrofanos analisados computacionalmente por Mascali. ³	32
Figura 6 – Ciclofanos estudados por Østrøm <i>et al.</i> ⁴	33
Figura 7 – Estrutura química dos ciclofanos tipo cúpula estudados neste projeto.	37
Figura 8 – Ciclofanos tipo cilindro estudados neste projeto.	39
Figura 9 – Esquema referente ao processo de obtenção das energias de preparação e interação. $\Psi_{\mathbf{J}}$ representa o determinante de Slater do fragmento molecular genérico \mathbf{J}	40
Figura 10 – Esquema das etapas envolvidas na Decomposição de Energia da formação de um complexo \mathbf{AB} a partir dos fragmentos \mathbf{A} e \mathbf{B} . À direita estão indicadas as funções de onda dos respectivos estados, em ordem crescente de energia.	41
Figura 11 – Esquema de fragmentação empregada para os ciclofanos tipo cúpula em vácuo, clorofórmio e acetonitrila, exemplificado para $\mathbf{I}\cdot\text{Li}^+$	43
Figura 12 – Orbitais naturais de ligação selecionados, para o complexo $\mathbf{I}\cdot\text{Li}^+$. A primeira coluna mostra o orbital receptor vazio do lítio, $2s_{\text{Li}}$. A segunda coluna comporta os orbitais doadores selecionados do ciclofano tipo cúpula ($\mathbf{I}\cdot\text{Li}^+$). A terceira coluna é a soma dos orbitais doadores e aceitadores.	49

Figura 13 – Orbitais σ_{C-H} para os complexos I ·Li ⁺ e IV ·Li ⁺	50
Figura 14 – Parâmetros geométricos avaliados para os ciclofanos tipo cilindro.	53
Figura 15 – Ações antagonistas entre efeitos de curto e longo alcance nos ciclofanos tipo cilindro.	54
Figura A.1–Parâmetros geométricos avaliados para os ciclofanos tipo cúpula., tomando como exemplo o complexo <i>host-guest</i> I ·Li ⁺	69
Figura A.2–Ciclofanos tipo cúpula I–IV . As cores representam: branco = hidrogênio; bege = carbono; azul = nitrogênio; vermelho = oxigênio; laranja = fósforo; amarelo = nitrogênio; lilás = lítio.	70
Figura A.3–Complexos de inclusão dos ciclofanos tipo cúpula I–IV ·Li ⁺	71
Figura B.1–Estruturas otimizadas dos cilindrofanos 1–12	74
Figura B.2–Estruturas otimizadas dos complexos <i>host-guest</i> 1–12 ·F ⁻	75
Figura B.3–Esquema de fragmentação dos cilindrofanos para análise de efeitos de curto e longo alcances. Hidrogênios dos esqueletos carbônicos omitidos.	76
Figura B.4–Mapas de Potencial Eletrostático para o cilindrofanos 1–12 de geometria preparada. Valores de potencial em a.u. e superfícies com isovalores de 0.03.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 3 – Classificação de ligações de hidrogênio quanto a parâmetros de distância e ângulo.	27
Tabela 4 – Valores de energia em kcal·mol ⁻¹ de deformação e interação para ciclofanos tipo cúpula em acetonitrila, clorofórmio e vácuo.	44
Tabela 5 – Sumário dos dados de Análise de Decomposição de Energia, do inglês, <i>Energy Decomposition Analysis</i> (EDA) para os respectivos complexos de inclusão dos ciclofanos tipo cúpula I–IV ·Li ⁺ . Valores de energia em kcal·mol ⁻¹ . Cargas q de Hirshfeld em a.u. Valores em parentêsis correspondem ao percentual das contribuições para os termos estabilizantes (eletrostático, orbital e dispersivo).	46
Tabela 6 – Energia de segunda ordem entre os orbitais naturais doadores do <i>host</i> ao orbital aceitador do lítio e suas respectivas energias em kcal·mol ⁻¹	48
Tabela 7 – Parâmetros estruturais avaliados para os cilindrofanos 1–12 e 1–12 ·F ⁻ . Valores de distância em Å; valores de ângulo em graus.	53
Tabela 8 – Análise de Decomposição de Energia para os cilindrofanos 1–12 ·F ⁻ , com valores de energia em kcal·mol ⁻¹ . Cargas de Hirshfeld em unidades atômicas.	55
Tabela 9 – Resumo das EDAs de fragmentação dos cilindrofanos 1–12 ·F ⁻	57
Tabela A.1 – Variação dos parâmetros geométricos do ciclofanos tipo cúpula I–IV e seus respectivos complexos <i>host-guest</i> com lítio em vácuo.	69
Tabela B.1 – Fragmentação das porções aromáticas dos cilindrofanos 1–6 ·F ⁻	77
Tabela B.2 – Fragmentação das porções aromáticas contendo os metais para os cilindrofanos 1–12 ·F ⁻	77
Tabela B.3 – Fragmentação das pontes.	77
Tabela B.4 – Análise de Decomposição de Energia para os cilindrofanos 1'–9' ·F ⁻ , estudados por Ostrøm <i>et al.</i> ⁴ com valores de energia em kcal·mol ⁻¹ . Cargas de Hirshfeld em a.u.	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a.u.	Unidades Atômicas, em inglês, <i>atomic units</i>
ADF	Software Funcional de Densidade de Amsterdam, em inglês, <i>Amsterdam Density Functional</i>
BDE	Energia de dissociação de ligação, em inglês, <i>Bonding Dissociation Energy</i>
BJ	Funções de amortecimento de Becke-Johnson
BP86	Funcional GGA de troca de Becke (1988) e correlação de Perdew (1986)
D3	Correção de dispersão de Grimme
def2-TZ2P	Conjunto de base do tipo Slater desenvolvida por Ahlrich, com valência de qualidade triplo- ζ e duas funções de polarização
def2-TZVP	Conjunto de base do tipo Gaussiana desenvolvida por Ahlrich com valência de qualidade triplo- ζ mais polarização
def2-TZVP(-f)	Conjunto de base do tipo Gaussiana desenvolvida por Ahlrich, com valência de qualidade triplo- ζ sem polarização extra de orbitais f
DFT	Teoria do Funcional de Densidade, em inglês, <i>Density Functional Theory</i>
EDA	Análise de Decomposição de Energia, do inglês, <i>Energy Decomposition Analysis</i>
ETS	Estado de Transição Estendido, em inglês, <i>Extended Transition State</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada, em inglês, <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MEP	Mapa de Potencial Eletrostático, do inglês, <i>Map of Electrostatic Potential</i>
NBO	Orbital Natural de Ligação, em inglês, <i>Natural Bond Orbital</i>
NOCV	Orbitais Naturais para Valência Química, em inglês, <i>Natural Orbitals for Chemical Valence</i>
STO	Orbitais do Tipo Slater, em inglês, <i>Slater Type Orbital</i>
VSEPR	Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência, em inglês, <i>Valence Shell Electron Pair Repulsion</i>
ZORA	Aproximação Regular de Ordem Zero, em inglês, <i>Zeroth Order Regular Approximation</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

σ_{C-C}^{bn}	Orbital natural σ entre dois carbonos do anel aromático
σ_{C-A}	Orbital natural σ da ligação entre o carbono e o átomo apical
π_{C-C}	Orbital natural π da ligação entre o carbonos do anel aromático
n_A	Orbital natural não ligante de A
$\alpha_{ }$	Polarizabilidade
Ψ_J	Determinante de Slater da espécie genérica J
AB	Entidade interagente formada pelos fragmentos A e B
A	Fragmento molecular da entidade AB
B	Fragmento molecular da entidade AB
σ_{C-H}	Orbital natural σ da ligação entre o carbono adjacente ao átomo apical e o hidrogênio
Θ_k	Orbital natural k genérico
Θ_i	Orbital natural doador
Θ_j^*	Orbital natural aceitador
H	<i>Host</i>
G	<i>Guest</i>
ε	Constante dielétrica
ΔE^{prep}	Energia de preparação
E_A^0	Energia do fragmento A preparado para interação com B
E_B^0	Energia do fragmento B preparado para interação com A
E_A^{GS}	Energia do fragmento A no estado fundamental
E_B^{GS}	Energia do fragmento B no estado fundamental
ΔE^{int}	Energia total de interação
$E_{\text{AB}}^{\text{GS}}$	Energia da entidade interagente AB no estado fundamental
ΔE^{els}	Termo eletrostático
ΔE^{Pauli}	Termo da repulsão de Pauli
ΔE^{orb}	Termo orbital
ΔE^{dis}	Termo dispersivo
Ψ_A^{GS}	Determinante de Slater do fragmento A no estado fundamental
Ψ_B^{GS}	Determinante de Slater do fragmento B no estado fundamental
Ψ_B^0	Determinante de Slater do fragmento molecular B preparado
Ψ_A^0	Determinante de Slater do fragmento molecular A preparado
$\Psi_{\text{AB}}^{\text{GS}}$	Determinante de Slater da entidade interagente AB no estado fundamental
\hat{A}	Operador de antissimetriação
N	Constante de normalização
$\hat{\Gamma}$	Operador de densidade
q_k	Ocupação do orbital natural Θ_k

\hat{F}	Operador de Fock
ε_i	Energia do orbital natural Θ_i
q_i	Ocupação do orbital natural Θ_i
ε_{j^*}	Ocupação do orbital natural Θ_{j^*}
$\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$	Energia de estabilização de segunda ordem da interação entre Θ_i e Θ_{j^*}
$\Delta E_{\mathbf{A}}^{\text{def}}$	Energia de deformação da espécie AH_3
$\Delta E_{\mathbf{B}}^{\text{def}}$	Energia de deformação das pontes
$\Delta E_{\mathbf{R}}^{\text{def}}$	Energia de deformação da porção aromática
$\Delta E_{\mathbf{A}}^{\text{int}}$	Energia de interação do fragmento do átomo apical e o cátion lítio.
$\Delta E_{\mathbf{B}}^{\text{int}}$	Energia de interação do fragmento das pontes e o <i>guest</i>
$\Delta E_{\mathbf{R}}^{\text{int}}$	Energia de interação do fragmento do anel aromático e o <i>guest</i>
$\Delta E_{\text{tot}}^{\text{def}}$	Energia de deformação total
$\Delta E_{\text{tot}}^{\text{int}}$	Energia de interação total
$\angle \mathbf{A}$	Média dos ângulos de ligação do átomo apical
$\mathbf{A} \cdots \mathbf{R}$	Distância entre o átomo apical e o centróide do anel aromático
$\mathbf{L} \cdots \text{Li}^+$	Média da distância entre os heteroátomos das pontes até o lítio
$\angle \mathbf{L}$	Média dos ângulos de ligação dos ligantes da pontes
$\angle \mathbf{C}$	Média dos ângulos de ligação dos carbonos cabeça de ponte do anel aromático
HG	Sistema interagente <i>host-guest</i>
$q_{\mathbf{H}}$	Carga de Hirshfeld do <i>host</i> H
$q_{\mathbf{G}}$	Carga de Hirshfeld do <i>guest</i> G
$\sigma_{\text{C-L}}$	Orbital natural σ entre o carbono e heteroátomo ligante das pontes
$n_{\mathbf{L}}$	Orbital natural não ligante de L
$\mathbf{R} \cdots \text{Li}^+$	Distância do centróide do anel aromático até o lítio
$\text{L} - \text{H}$	Média das distâncias entre o nitrogênio e o hidrogênio
$\text{H} \cdots \text{F}^-$	Média das distâncias entre o hidrogênio e o fluoreto
$\angle \alpha$	Média do desvio angular do fluoreto em relação à reta formada pelos átomos de nitrogênio e hidrogênio
$\text{R}_1 \cdots \text{R}_2$	Média das distâncias entre o centróide dos anéis aromáticos superior e inferior do cilindrofano
$\text{M} \cdots \text{R}$	Média das distâncias entre o centróide do anel aromático do cilindrofano e o centro metálico
$\text{M} \cdots \text{F}^-$	Média das distâncias entre o metal e o fluoreto
$\Delta E_{\mathbf{M}}^{\text{int}}$	Energia de interação entre o fragmento $[\text{M}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]^{\text{m}}$ e o fluoreto
$\mathbf{A} \cdots \text{Li}^+$	Distância do átomo apical até o lítio
$q_{\mathbf{R}}$	Carga de Hirshfeld do fragmento do anel aromático
$q_{\mathbf{M}}$	Carga de Hirshfeld do fragmento $[\text{M}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]^{\text{m}}$
$q_{\mathbf{B}}$	Carga de Hirshfeld do fragmento das pontes

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1	QUÍMICA SUPRAMOLECULAR: ALÉM DAS MOLÉCULAS	25
2.2	INTERAÇÕES NÃO COVALENTES	27
2.2.1	Ligação de Hidrogênio	27
2.2.2	Interações Cátion-π e Ânion-π	28
2.3	CICLOFANOS	29
2.3.1	Ciclofanos tipo cúpula	29
2.3.2	Ciclofanos tipo cilindro	30
2.4	RECONHECIMENTO ANIÔNICO DE FLUORETO	31
2.4.1	Cilindrofanos como receptores de fluoreto	31
2.5	METALAÇÃO DE CENTROS AROMÁTICOS	32
3	OBJETIVOS	35
3.1	OBJETIVOS GERAIS	35
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
4	METODOLOGIA	37
4.1	CICLOFANOS TIPO CÚPULA	37
4.2	CICLOFANOS TIPO CILINDRO	38
4.3	ANÁLISE DE DECOMPOSIÇÃO DE ENERGIA	39
4.4	ANÁLISE DE ORBITAIS NATURAIS DE LIGAÇÃO	41
4.5	RECURSOS COMPUTACIONAIS	42
4.6	SEGURANÇA NO LABORATÓRIO E TRATAMENTO DE RESÍDUOS	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	CICLOFANOS TIPO CÚPULA	43
5.1.1	Análise de tensão estrutural e efeito de solvente	43
5.1.2	Análise de Decomposição de Energia	45
5.1.3	Orbitais Naturais de Ligação	48
5.2	CICLOFANOS TIPO CILINDRO	51
5.2.1	Análise de parâmetros estruturais	51
5.2.2	Análise das interações	54
5.2.2.1	Cilindrofanos metalados e não metalados	58
6	CONCLUSÕES	61
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
	APÊNDICE A – INFORMAÇÕES ADICIONAIS CICLOFANOS TIPO CÚPULA	69
A.1	PARÂMETROS GEOMÉTRICOS	69
A.2	FIGURAS DAS ESTRUTURAS OTIMIZADAS	70

	APÊNDICE B – INFORMAÇÕES ADICIONAIS DOS CILINDROFANOS	73
B.1	FIGURAS DAS ESTRUTURAS OTIMIZADAS	73
B.2	ANÁLISE DE DECOMPOSIÇÃO DE ENERGIA	76
B.3	MAPAS DE POTENCIAL ELETROSTÁTICO	78
B.4	ANÁLISE DE DECOMPOSIÇÃO DE ENERGIA DE CILINDROFANOS NÃO METALADOS	79
	ANEXO A – ARTIGO PUBLICADO	81
	ANEXO B – DIREITOS AUTORAIS	83

1 INTRODUÇÃO

À química supramolecular compete a investigação, subsequente aperfeiçoamento e exploração de fenômenos não covalentes tais como a automontagem, o reconhecimento de moléculas e íons, a associação de *hosts* e *guests*, e máquinas moleculares, por exemplo. Sob o contexto da química *host-guest* e do reconhecimento iônico, busca-se desenvolver estruturas químicas cada vez mais capazes de atender à demanda por seletividade.

São escassos os relatos na literatura de *hosts* exclusivamente seletivos à complexação de íons como o lítio e o fluoreto, sobretudo em meio aquoso. Esta carência está atrelada à dificuldades inerentes ao lidar com esses íons, que surgem em virtude de suas altas densidades de carga, tamanhos diminutos e altas entalpias de hidratação. Dessarte, não só a investigação, como também a proposta de novas estruturas quimicamente plausíveis tornam-se imprescindíveis para suprir essa necessidade.

Ciclofanos compõem uma classe de moléculas estruturalmente diversificadas e multifacetadas quanto às suas propriedades físico-químicas. Tal variedade surge por meio de mudanças estruturais, as quais permitem modular essas propriedades para que se alcance os objetivos almejados. À vista disto, em sua profusão de utilidades, ciclofanos tornam-se bons candidatos na busca de *hosts* seletivos para os íons lítio e fluoreto.

Possuindo uma diminuta e congestionada cavidade molecular, propícia para incluir cátions pequenos, ciclofanos tipo cúpula podem ser estruturalmente modificados em suas pontes e em suas porções apicais de tal modo a maximizar as interações não covalentes de curto alcance, e por conseguinte, potencializar a seletividade ao cátion de lítio, menor dentre os elementos de sua família.

Aos ciclofanos tipo cilindro, são propostas mudanças na natureza dos ligantes das pontes e na natureza das porções aromáticas, a partir da complexação de metais de coordenação de diferentes cargas, ambas com o intuito de intensificar as interações entre o *host* cilindrofanico e o íon fluoreto, além de investigar as mudanças provocadas.

Desse modo, este projeto busca elucidar e racionalizar do ponto de vista físico a natureza de interações não covalentes entre *host* e *guest*, quantificando-as por meio de técnicas computacionais, a fim de se obter uma melhor compreensão acerca dos parâmetros que governam a estabilidade desses sistemas e propor possíveis melhoras para a estabilidade dos mesmos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR: ALÉM DAS MOLÉCULAS

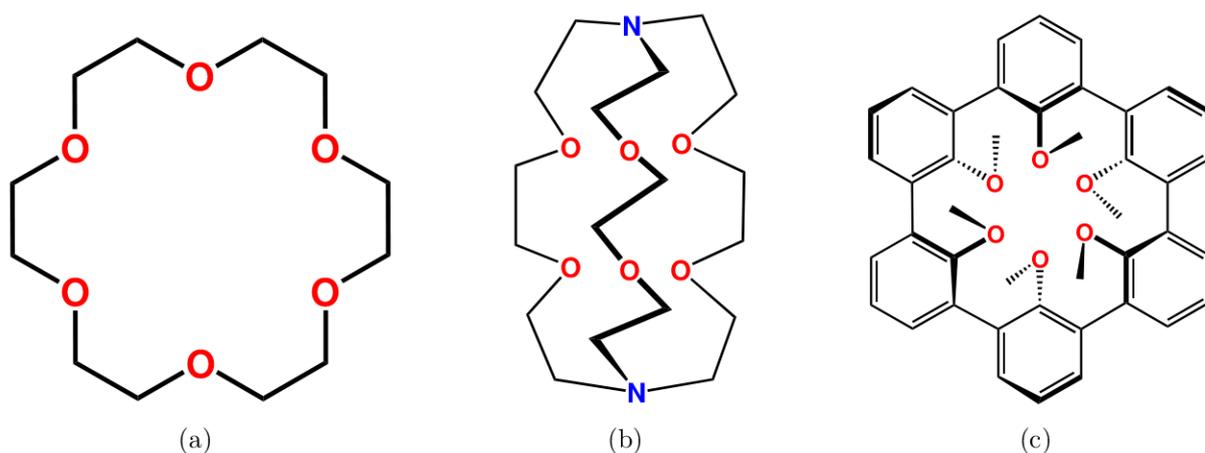
Complexos envolvendo proteínas e ácidos nucleicos dos quais desempenham transformações vitais em organismos têm motivado o desenvolvimento de moléculas sintéticas capazes de imitar suas funções. A base para esse e para muitos outros processos biológicos, como a catálise enzimática, transporte de moléculas e automontagem, é o reconhecimento molecular. O modelo chave-fechadura de Emil Fischer foi um dos primeiros modelos cuja tentativa era prover uma explicação geral à capacidade que enzimas têm de reconhecer um substrato específico. Sua falha, contudo, foi considerar as estruturas interagentes com geometrias perfeitamente complementares, pré-definidas e estáticas. Daniel Koshland⁵ propôs um modelo mutuamente interativo, mais fidedigno à realidade, no qual o processo decorre de modificações estruturais que a aproximação do substrato causa à enzima e vice-versa, ficando conhecido como *encaixe induzido*. Questões acerca da natureza de tais modificações e das propriedades que lideram a interação vêm surgindo e têm sido estudadas com o auxílio de ferramentas computacionais.^{6, 7}

Os processos de reconhecimento molecular não se limitam somente aos organismos biológicos. Para os mais diversos sistemas, define-se a molécula ou agregado capaz de incorporar uma molécula menor, *guest*, de *host*. Uma relação *host-guest* envolve um rearranjo estereoeletrônico mútuo entre ambas estruturas. Cram *et al.* definiram:⁸ "O *host* é definido como uma molécula orgânica ou íon cujos sítios de ligação convergem no complexo. O *guest* é uma molécula ou íon cujo sítios divergem no complexo". O termo orgânico foi removido da definição, já que moléculas inorgânicas também podem formar complexos de inclusão. Um sítio de ligação é o local do *host* ou do *guest* de tamanho, geometria, e natureza química capaz de interagir com a outra entidade e formar uma ligação. Os fatores determinantes para uma boa interação *host-guest* é a compatibilidade de tamanhos, formas, e propriedades eletrônicas dos sítios ligantes de ambas as partes.

Pedersen,⁹ em 1967, reportou a síntese de estruturas macrocíclicas, denominadas de éteres coroa, *hosts* dos quais apresentam surpreendente seletividade, regulada pelos tamanhos das cavidades, essencialmente. Lehn,^{10, 11} estendeu o trabalho de Pedersen por meio do estudo de polimacrociclos chamados de criptantes, os quais também apresentaram a capacidade de formar complexos de inclusão bastante seletivos. Motivado pelos trabalhos de Pedersen e Lehn,^{9, 11} Cram^{12, 13} dedicou-se à síntese de estruturas que ficaram conhecidas como esferantes, devido ao seu formato esférico. Na figura 1 estão exemplificados estruturas representativas desses complexantes pioneiros da química supramolecular.

Jean-Marie Lehn, que compartilhou o prêmio Nobel de 1987 com Pedersen e Cram, definiu a química supramolecular como a química da associação molecular e de ligações intermoleculares, cujos objetos são entidades supramoleculares possuidoras de propriedades

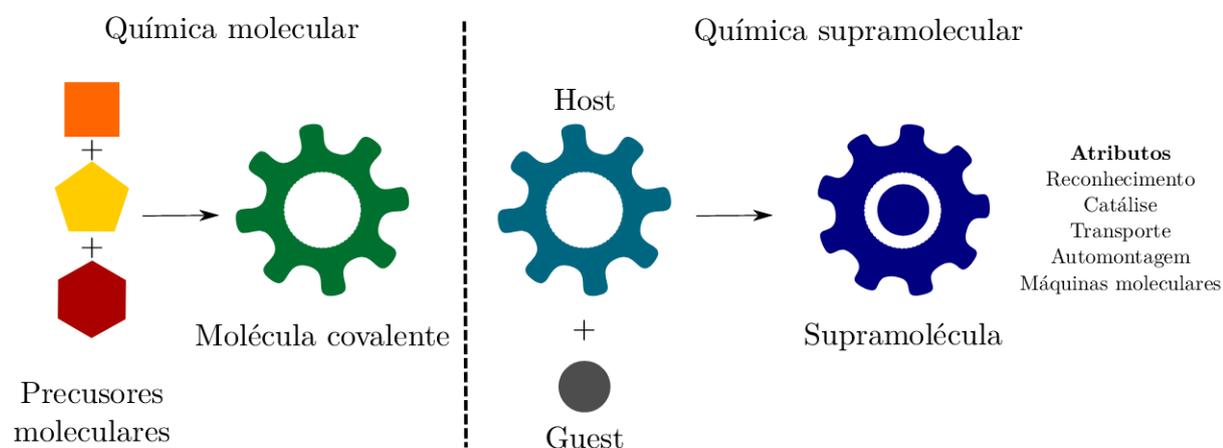
Figura 1 – Estruturas moleculares sintéticas pioneiras no estudo da química supramolecular. (a) éter-coroa, (b) criptante, e (c) esferante.



Fonte: Próprio autor.

bem definidas como as próprias moléculas que as constituem.¹⁴ Termos como "química da ligação não covalente" e "química não molecular" dão suporte à definição atual. Ao quebrar os paradigmas vigentes, as novas descobertas espantaram os cientistas da época, transcendendo conceitos químicos tradicionais e as limitações físico-químicas de moléculas ordinárias, deu-se origem a uma nova área, a Química Supramolecular, cujo escopo se estende além das moléculas. A figura 2 ilustra algumas das principais características que distinguem a química supramolecular da química molecular.

Figura 2 – Principais diferenças entre química molecular e a química supramolecular *host-guest* por Lehn.



Fonte: Reproduzida a partir de Østrøm¹⁵ e adaptado de Steed *et al.*¹⁶ com autorização de John Wiley & Sons.

2.2 INTERAÇÕES NÃO COVALENTES

No âmbito de reconhecimento molecular, as interações não covalentes são protagonistas. Ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo, cátion- π , ânion- π e π - π fazem parte dessa lista. Elas são consideravelmente mais fracas que as ligações ditas covalentes¹⁶ e algumas destas são discutidas a seguir.

2.2.1 Ligação de Hidrogênio

Presente em diversos sistemas químicos, com grande ocorrência e vital para organismos, a ligação de hidrogênio é responsável pelo elevado ponto de ebulição da água, pelas ligações entre bases nitrogenadas purinas e pirimidinas do DNA e RNA, atividade enzimática, reconhecimento molecular, automontagem, dentre outros fenômenos.¹⁷

A interação atrativa de uma molécula ou de um fragmento molecular X-H (com X sendo mais eletronegativo que H, denominado de doador de ligação de H) e um átomo ou grupo eletronegativo, denominado de aceptor de ligação de hidrogênio, Y-Z, em uma mesma molécula ou não, é a definição dada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada, em inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) para a ligação de hidrogênio.¹⁸ Representa-se essa interação por X-H...Y-Z. Os valores de energia são da faixa de 4-60 kJ·mol⁻¹ (podendo ser maior ou menor), com a contribuição majoritária sendo eletrostática. Além da eletronegatividade dos átomos envolvidos, outros fatores são analisados para avaliar a intensidade uma ligação de hidrogênio, como a distância entre o átomo de hidrogênio e o aceptor, $d_{\text{H}\dots\text{Y}}$, a distância entre o átomo X e o átomo aceptor Y, $d_{\text{X}\dots\text{Y}}$, e o ângulo $\theta_{\text{X-H,A}}$, entre outros fatores.

Tabela 3 – Classificação de ligações de hidrogênio quanto a parâmetros de distância e ângulo.

Parâmetros	Muito Forte	Forte	Fraca
Energia de ligação/kcal·mol ⁻¹	15-40	4-15	<4
$d_{\text{X,Y}}$	2.2-2.5 Å	2.5-3.2 Å	3.0-4.0 Å
$d_{\text{H}\dots\text{Y}}$	1.2-1.5 Å	1.5-2.2 Å	3.0-4.0 Å
$\theta_{\text{X-H,Y}}$	175-180°	130-180°	90-180°

Fonte: Adaptado de Desiraju.^{17, 19}

A IUPAC recomenda uma lista de critérios que auxiliam na caracterização de uma ligação de hidrogênio:²⁰ (i) Ligações de hidrogênio apresentam contribuições eletrostática, dispersiva e covalente. (ii) A força da ligação de hidrogênio aumenta à medida que a eletronegatividade de X aumenta. (iii) O ângulo da ligação X-H...Y costuma ser próximo de 180°, e quanto mais próximo o valor real for deste, mais forte será a ligação, e menor será a distância H...A. (iv) Como a distância da ligação X-H usualmente aumenta quando forma-se uma ligação de hidrogênio, há deslocamento batocrômico da banda de

estiramento de X–H no infravermelho.²¹ Quanto maior o alargamento da ligação X–H, mais forte será a interação H···Y. (v) Observa-se desblindagem do átomo de hidrogênio e acoplamento *spin-spin* entre X e Y por conta da ligação de hidrogênio em RMN de ¹H.²¹ (vi) Para ser detectável experimentalmente, a energia de Gibbs de formação da ligação de hidrogênio deve ser superior à energia térmica do sistema.

2.2.2 Interações Cátion- π e Ânion- π

A atração entre um cátion e a face de um sistema π pode ser descrito por um modelo eletrostático. Embora o benzeno não possua momento dipolar permanente, ele possui momento quadrupolar $Q_{zz} < 0$, perpendicular ao plano do anel, capaz de interagir favoravelmente com cátions.^{22, 23} Um quadrupolo pode ser visto como dois dipolos alinhados de tal modo que o dipolo resultante seja nulo.²⁴ Foi mostrado que a polarizabilidade $\alpha_{||}$ também é um fator de significativa importância nesse tipo de interação.²⁵ A contribuição da polarizabilidade para as interações envolvendo nuvens π é sempre favorável,^{26, 27} tendo em vista que essa propriedade corresponde à capacidade de adaptação da nuvem eletrônica, e portanto o dipolo induzido sempre tem o sinal oposto ao do íon.

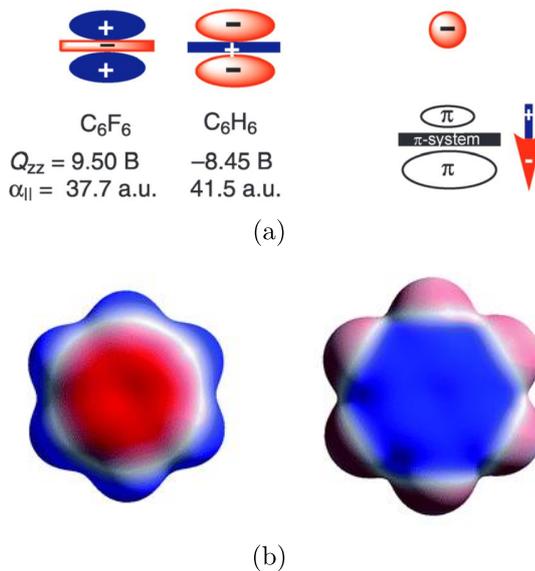
Intuitivamente, a interação entre um sistema de elétrons π e um ânion aparenta ser desfavorável por conta da repulsão entre as cargas dos elétrons. Entretanto a polarização do anel gerada pela presença do ânion induz um dipolo, o qual interage favoravelmente com esse. Outra maneira de obter-se uma interação favorável ânion- π é por meio da introdução de substituintes retiradores de elétrons: o quadrupolo negativo do anel benzênico torna-se positivo, permitindo à interação uma maior contribuição eletrostática (figura 3a).

Interações cátions- π ocorrem majoritariamente com o cátion localizado ligeiramente acima das proximidades do centro do sistema π .²⁶ Por outro lado, ânions possuem até três modos de ligações com sistemas aromáticos,²⁸ sendo uma delas idêntica a esta descrita para cátions.²⁹ Se átomos de hidrogênio estiverem ligados a algum átomo do anel, então ligação de hidrogênio torna-se possível.²⁸ Outra maneira é quando um par de elétrons do ânion interage com o orbital vazio π^* , dando origem a um complexo σ , ou complexo Meisenheimer,^{28, 29} presentes em reações de substituição nucleofílica aromática como intermediário, por exemplo.

Além da natureza do anel aromático, algumas características dos próprios ânions devem ser consideradas. Ânions pequenos, como o fluoreto, apresentam raio iônico pequeno e são polarizantes. Em virtude disso as distâncias de equilíbrio do complexo ânion- π são menores, tornando essas interações mais favoráveis. À medida que o raio iônico aumenta, as distâncias de equilíbrio tornam-se maiores, aumentando a energia de estabilização da interação.²⁷ Portanto as interações ânion- π costumam ser mais fracas que as análogas cátion- π . Frontera *et al.*²⁷ mostraram que frente às contribuições eletrostática e de polarizabilidade, as interações de van der Waals e transferência de carga podem ser negligenciadas, e as forças dispersivas são mais relevantes apenas para complexos ânion- π .

Figura 3 – (a) Representação dos momentos de quadrupolo do hexafluorbenzeno e do benzeno (à esquerda), e dipolo induzido por um ânion (à direita).¹ $B = 3.336 \times 10^{-40} \text{ C} \cdot \text{m}^2$ e $\alpha_{||}$ em a.u.

(b) Mapas de Potencial Eletrostático do benzeno (esquerda) e do hexafluorobenzeno (direita). As regiões azuis indicam depleção de carga negativa, enquanto que a região vermelha indica acúmulo de carga negativa.²



Fonte: Reproduzida com autorização John Wiley & Sons (a) e *Royal Society of Chemistry* (b).

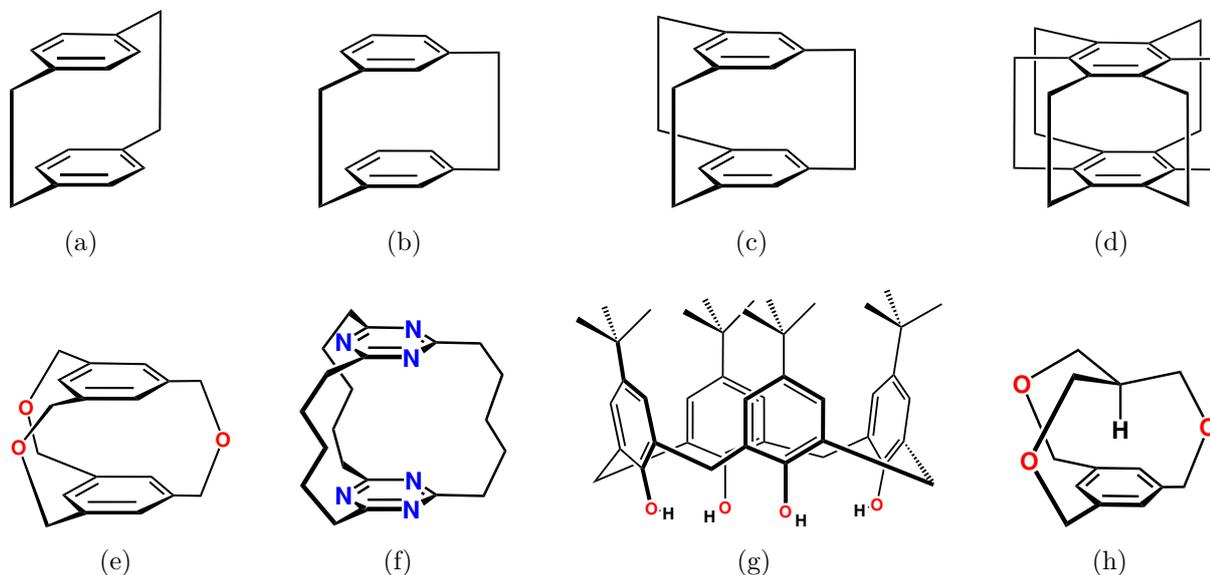
2.3 CICLOFANOS

Originalmente o termo ciclofano³⁰ foi utilizado para designar estruturas químicas de alcanos onde dois grupos *p*-fenileno eram conectados por pontes de metileno $-\text{[CH}_2\text{]}_n-$, e mantidos frente a frente. Conquanto o termo passou a incluir estruturas químicas onde anéis aromáticos, incluindo heterociclos aromáticos, eram conectados por pontes, independente de suas posições de junção.³⁰ Dessarte, uma extensa variedade de estruturas passaram a ser incorporadas nessa classificação, aliás quaisquer macrociclos contendo anéis aromáticos podem ser nomeados de ciclofanos de acordo com o contexto. A figura 4 ilustra alguns exemplos. Diversas modificações químicas são efetuadas nessas estruturas com os mais distintos propósitos. Às porções aromáticas e às pontes podem ser inseridos heteroátomos, substituintes e demais funcionalizações em geral. Por conseguinte, ciclofanos apresentam uma abundância de aplicações, tais como, como rotores moleculares,^{31, 32} catalisadores³³ (incluindo na síntese assimétrica),³⁴ e como *hosts* quirais.^{35, 36} Em suma, suas estruturas químicas podem ser moduladas a fim de contemplar a aplicação almejada.

2.3.1 Ciclofanos tipo cúpula

Ciclofanos como o representado na figura 4(h), denominados de *Iron Maiden*,³⁷ apresentam isomeria do tipo *in/out*, onde o hidrogênio apical está direcionado para fora

Figura 4 – Estruturas moleculares de alguns ciclofanos. As estruturas (a) e (b) diferenciam-se pelas posições de junção das pontes etilênicas. As estruturas (c) e (d) apresentam, respectivamente, três e seis pontes. (e) e (f) ilustram ciclofanos do tipo cilíndrico, com diferentes pontes. (g) um calixareno. (h) um ciclofano tipo cúpula com carbono metínico na posição apical.



Fonte: Próprio autor.

ou para dentro da gaiola. Ricci *et al.*³⁸ elaboram em 1976 a síntese de algumas dessas gaiolas. 9 anos depois, Pascal e Grossman³⁹ identificaram um septeto de ^1H NMR em -1,68 ppm, atribuindo-o a presença de um contato próximo entre o hidrogênio apical e o sistema π . Este fenômeno de proximidade entre uma ligação C–H e um sistema π incentivou a investigação de diversas outras estruturas que compartilham do mesmo fenômeno.³⁷ Com estrutura semelhante a estes *Iron Maidens*, Baumeister *et al.* sintetizaram receptores de Ag(I) e Cu(I), combinando coordenação cátion- π e de ligante tripodal NS_3 , em uma estrutura única, adquirindo vantagem dos efeitos de pré-organização e da estrutura altamente tensionada.

Nesse mesmo sentido, essas estruturas pouco flexíveis e de tamanho diminuto podem ser são passíveis de mudanças estruturais com o intuito de testar sua susceptibilidade à complexação de cátions pequenos como o lítio.

2.3.2 Ciclofanos tipo cilindro

Desde os primeiros relatos na literatura, os ciclofanos tipo cilindro foram associados à potenciais receptores de ânions. Pascal *et al.*⁴⁰ exploraram, em seu trabalho de 1986, a síntese de um ciclofano contendo grupo funcional amida nas três pontes. Dados preliminares de RMN de ^1H e ^{19}F em dimetilsulfóxido mostraram que houve algum tipo de coordenação entre o íon fluoreto e o composto sintetizado.⁴⁰ Lehn e Heyer,⁴¹ no mesmo ano, mostraram que alguns cilindrofanos por estes sintetizados, exibiram coordenação dos

ânions inorgânicos cloreto, nitrato, sulfato, oxalato, ditionato e azida por meio de análises de RMN de ^1H e ^{15}N . No entanto nenhum desses dois trabalhos conseguiu estabelecer se os resultados eram oriundos de complexos de inclusão, com o ânions dentro da cavidade, ou de exclusão, com os ânions fora da cavidade, coordenados às pontes. Mais tarde, em 1999, Mascal *et al.*^{42, 43} mostraram que cilindrofanos não só coordenavam-se a ânions, mas que também formam complexos de inclusão com cátions Ag(I) e Cu(I) , metais os quais já possuem preferência por coordenarem-se a sistemas π .⁴⁴

Os cilindrofanos dos artigos citados nesta seção têm um fator comum: um número ímpar de átomos nas pontes que unem os anéis aromáticos. Conforme apontado por Dale,⁴⁵ em 1,3,5-ciclofanos, pontes contendo um número ímpar de átomos no esqueleto minimizam as repulsões *gauche* quando comparado à pontes com número par de átomos. Assim, são atribuídas estabilidade e flexibilidade excepcional a esses *hosts*, tornando-os capazes de discriminar possíveis *guests* por seus tamanhos.³

2.4 RECONHECIMENTO ANIÔNICO DE FLUORETO

Algumas propriedades inerentes aos ânions tornam o ramo de desenvolvimento de receptores aniônicos ao mesmo tempo que instigante, desafiador. Quando comparados cátions e ânions isoeletrônicos, estes têm raios maiores, e portanto interações eletrostáticas são menos efetivas, já que as distâncias de equilíbrio são maiores; ânions fortemente solvatados por espécies polares próticas, como o fluoreto, apresentam alta energia de solvatação, requerendo do *host* muita energia para ligar-se com êxito. Consequentemente, o escopo central desse ramo consiste em buscar por estruturas receptoras cada vez mais seletivas. Na literatura são poucos os relatos de receptores exclusivamente seletivos ao fluoreto.^{46, 47} Essa escassez deve-se a algumas propriedades físico-químicas deste, como pequeno raio iônico, alta densidade de carga, elevada energia de hidratação e maior basicidade de Brønsted dentre os íons halogênios. Aqueles que obtiveram sucesso em tal papel adotaram estratégias como cavidades estreitas capazes de acomodar apenas o fluoreto, formação de ligação de hidrogênio e centros de ligação ácidos.⁴⁸

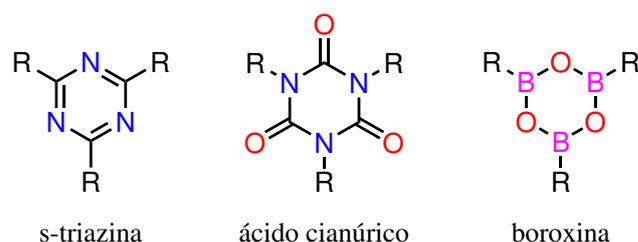
A alta concentração de fluoreto em água potável e no meio ambiente têm sido relacionadas com algumas patologias como câncer,⁴⁹ disfunções metabólicas e neurológicas,⁵⁰ e a osteoporose.⁵¹ Algumas aplicações recentes de fluoreto vem surgindo, como sua utilização em baterias,⁵² melhoramento de fotocorrente em células solares supramoleculares,⁵³ e possivelmente em supercondutores,⁵⁴ e no armazenamento de hidrogênio.⁵⁵

2.4.1 Cilindrofanos como receptores de fluoreto

O *design* de cilindrofanos como *hosts* é baseado em três principais modificações estruturais que estes proporcionam: (i) o tamanho da cavidade, regulada pelo número de átomos nas pontes; (ii) a natureza química dos átomos e grupos funcionais presentes na

ponte; (iii) a natureza química dos anéis aromáticos. Com base nisso, em 2006, Mascial³ analisou a interação entre os íons cloreto e fluoreto com três diferentes cilindrofanos sob a perspectiva computacional, empregando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d,p). Ambos ciclofanos continham pontes com cinco átomos, capazes de comportar o íon fluoreto e o íon cloreto, e grupos amônio NH_2^+ , que estabeleciam ligações de hidrogênio com esses. As porções aromáticas π ácidas foram s-triazina, ácido cianúrico e boroxina (figura 5). Os resultados revelaram que a energia de interação para com o fluoreto são mais estabilizantes que àqueles que seus análogos para com o cloreto, tanto nas ligações de hidrogênio como na interação com as nuvens π . As razões que convergem para esses resultados são devidos ao menor raio iônico do fluoreto: (i) permitindo-o estabelecer menores distâncias de equilíbrio entre os sistemas π (diferença média entre cloreto-fluoreto foi 0.66 Å para os sistemas estudados); (ii) ao seu alto poder polarizante, distorcendo as nuvens π ; (iii) sendo mais fortemente engajado em ligações de hidrogênio que o cloreto. O *host* contendo ácido cianúrico foi o que interagiu mais fortemente com o fluoreto.

Figura 5 – Porções aromáticas dos cilindrofanos analisados computacionalmente por Mascial.³

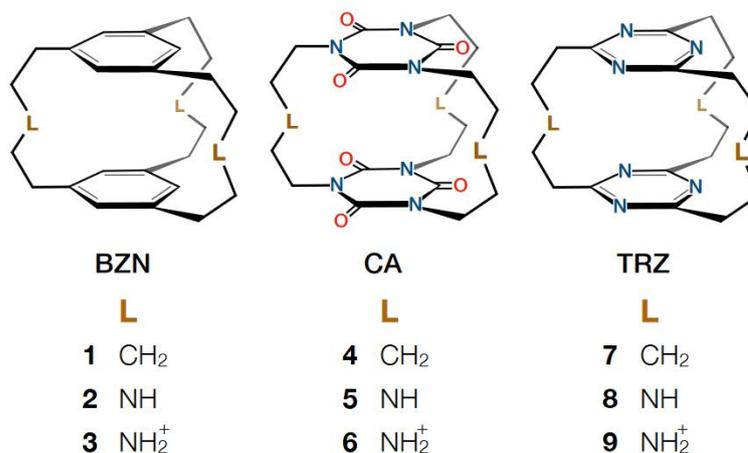


Fonte: Próprio autor.

Østrøm *et al.*⁴ investigaram a interação entre o íon fluoreto diferentes de cilindrofanos (figura 6) empregando o nível de teoria ZORA-BP86-D3(BJ)/def2-TZ2P, inspirados pelo trabalho prévio de Mascial.^{3, 56} No total foram nove pares (com e sem o fluoreto) de estruturas estudadas (figura 6), as quais alternavam-se entre modificações nos ligantes da pontes: CH_2 , NH e NH_2^+ , modulando efeitos de curto alcance, e modificações nos sistemas aromáticos entre benzeno, ácido cianúrico e s-triazina, modulando efeitos de longo alcance. Os resultados corroboram os de Mascial:^{4, 56} os ciclofanos com porção aromática de ácido cianúrico foram os mais estabilizantes. Ademais, os ciclofanos cujas pontes continham o grupo amônio tiveram as maiores energias de interação e força de ligação, em que a principal contribuinte para energia foi eletrostática.

2.5 METALAÇÃO DE CENTROS AROMÁTICOS

Ortolan *et al.*⁵⁷ analisaram computacionalmente como as interações *host-guest* entre calix[4]arenos e ânions como fluoreto, brometo, iodeto e tetrafluorborato eram afetadas

Figura 6 – Ciclofanos estudados por Østrøm *et al.*⁴

Fonte: Østrøm *et al.*⁴ Figura reproduzida com autorização de John Wiley & Sons.

pela complexação de metais isoeletrônicos Mo(0), Tc(I) e Ru(II) às porções aromáticas dos *hosts*. A escolha desta série isoeletrônica de metais reside no fato de que estes metais de configuração eletrônica d^6 formam complexos sanduíche de baixo *spin*, resultando em estados de multiplicidade singleto. A principal vantagem computacional disto é evitar complicações computacionais que possam surgir por conta de contaminação de *spin* em sistemas de camada aberta,⁵⁸ reduzindo o custo computacional dos cálculos. Ainda, tendo em vista que objetivo de Ortolan *et al.*⁵⁷ não foi computar as propriedades físico-químicas e eletrônicas dos metais, como atividade fotoquímica, potencial de redução/oxidação, orbitais moleculares *etc*, a identidade do metal não se torna tão relevante, mas sim a sua carga. Mostrou-se, portanto, que calixarenos complexados com Ru(II) e Tc(I) apresentaram as energias de interação mais estabilizantes, conforme maior a carga sob o metal. Esse estudo mostrou que esses dois metais tornaram as cavidades bastante ácidas devido a capacidade dos metais de drenar carga das porções aromáticas,⁵⁷ enquanto que o oposto foi observado para Mo(0). A quantidade de metais complexadas nas porções aromáticas dos calixarenos também teve influência sob a estabilização total do complexo *host-guest*, aumentando conforme metais são acrescentados.

A mesma estratégia de modulação da acidez π pode ser estendida para os mais diversos *hosts* contendo porções aromáticas com o intuito de provocar uma melhoria no reconhecimento de espécies aniônicas, como por exemplo, para o cilindrofanos e o fluoreto.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Sob perspectiva da química computacional, este projeto visa avaliar o desempenho de estruturas químicas inéditas como possíveis receptores do cátion lítio, e o aperfeiçoamento das interação entre cilindrofanos e o íon fluoreto.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

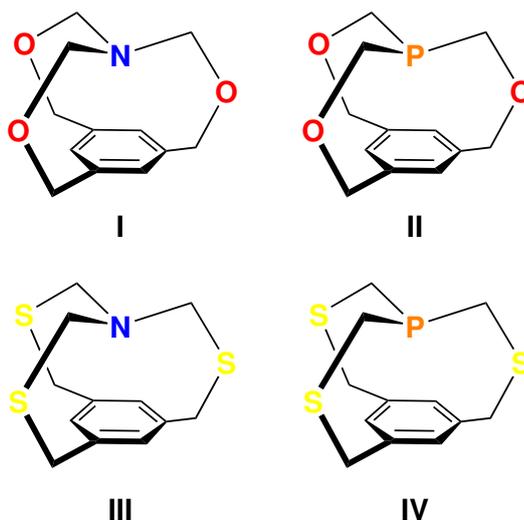
1. Investigar as alterações estruturais causadas nos ciclofanos tipo cúpula e tipo cilindro devido a presença do *guest*, comparando os parâmetros estruturais dos complexos *host-guest* anteriormente e posteriormente à complexação;
2. Observar a influência que (i) heteroátomos (oxigênio e enxofre) nas pontes e (ii) o átomo doador apical (nitrogênio ou fósforo) nas gaiolas tipo cúpula têm na formação do complexo de inclusão com o íon Li^+ , e as quais as principais vias dessas interações;
3. Calcular implicitamente os efeitos de solvente sob os complexos de inclusão ciclofanos tipo cúpula em acetonitrila e clorofórmio;
4. Examinar como a coordenação das espécies isoeletrônicas $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)]^{2+}$, $[\text{Tc}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ e $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)]^0$ às porções aromáticas dos cilindrofanos influenciam a interação da gaiola com o íon F^- .

4 METODOLOGIA

4.1 CICLOFANOS TIPO CÚPULA

Os ciclofanos tipo cúpula (**I–IV**, figura 7) foram otimizados sem a presença do lítio e reotimizados após a inserção deste. As otimizações ocorreram através do *software* ORCA,⁵⁹ versão 4.2.0, utilizando-se do método da Teoria do Funcional de Densidade, em inglês, *Density Functional Theory* (DFT),⁶⁰ empregando o funcional Funcional GGA de troca de Becke (1988) e correlação de Perdew (1986) (BP86)^{61, 62} Foi empregada o Conjunto de base do tipo Gaussiana desenvolvida por Ahlrich, com valência de qualidade triplo- ζ sem polarização extra de orbitais f (def2-TZVP(-f)), desenvolvida por Ahlrich *et al.*,⁶³. Tendo em vista as interações não covalentes entre a gaiola e o íon lítio, Correção de dispersão de Grimme (D3),⁶⁴ atrelado às Funções de amortecimento de Becke-Johnson (BJ),⁶⁵ simbolizado por D3(BJ),⁶⁶ foi utilizada. Os efeitos de solvente também foram computados sob este mesmo nível de teoria, por meio do modelo de solvatação SMD,⁶⁷ implementado no ORCA⁵⁹ versão 4.2.0, utilizando-se acetonitrila (constante dielétrica, $\epsilon = 36.6$) e clorofórmio ($\epsilon = 4.9$). É proposto um modelo de fragmentação para esses complexos envolvendo a interação entre o cátion de lítio e os três componentes das gaiolas moleculares: átomo apical e heteroátomos nas pontes e porções aromáticas, bem como suas energias de preparação para avaliar efeitos de tensão, afim de se obter também uma compreensão dos efeitos de solvente.

Figura 7 – Estrutura química dos ciclofanos tipo cúpula estudados neste projeto.



Fonte: Próprio autor.

A fim de desvendar as interações químicas entre o lítio e as gaiolas, utilizou o método de decomposição de energia Estado de Transição Estendido, em inglês, *Extended Transition State* (ETS)-Orbitais Naturais para Valência Química, em inglês, *Natural Orbitals for*

Chemical Valence (NOCV),^{68, 69} presente no *Software* Funcional de Densidade de Amsterdam, em inglês, *Amsterdam Density Functional* (ADF) versão 2019.⁷⁰ Um nível de teoria semelhante ao das otimizações foi usado, com ressalva das funções de base, pois o *software* ADF⁷⁰ implementa funções orbitais do tipo Slater (em inglês, *Slater Type Orbitals*, *STO*). Sendo assim, o nível de teoria para essas análises foi BP86-D3(BJ)/Conjunto de base do tipo Slater desenvolvida por Ahlrich, com valência de qualidade triplo- ζ e duas funções de polarização (def2-TZ2P), onde TZ2P é a função de base Orbitais do Tipo Slater, em inglês, *Slater Type Orbital* (STO) de qualidade triplo- ζ com duas funções de polarização.⁷¹

Os Orbital Natural de Ligação, em inglês, *Natural Bond Orbital* (NBO)^{72, 73} foram calculados com o nível de teoria BP86-D3(BJ)/Conjunto de base do tipo Gaussiana desenvolvida por Ahlrich com valência de qualidade triplo- ζ mais polarização (def2-TZVP)⁶³ por meio do *software* Gaussian16.⁷⁴

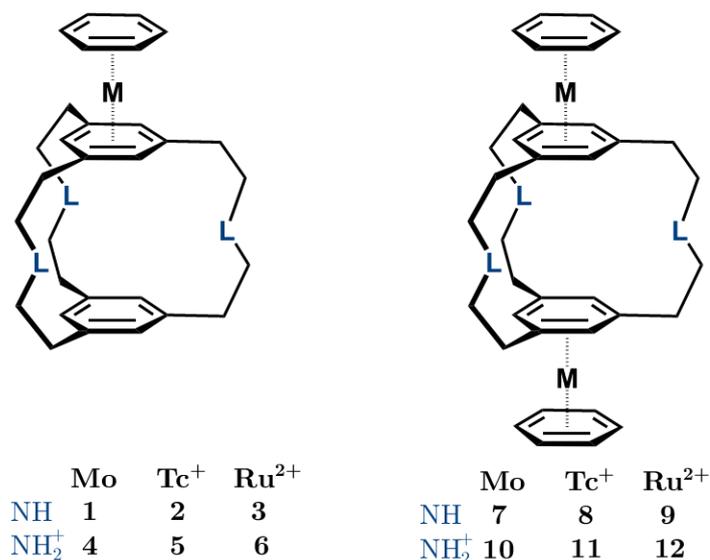
Todas estruturas obtidas neste trabalho correspondem às geometrias de menor energia das superfícies de energia potencial, verificadas pela ausência de valores negativos na matriz Hessiana.

4.2 CICLOFANOS TIPO CILINDRO

As otimizações e cálculo de frequência destas geometrias (figura 8) ocorreu pelo *software* ORCA⁵⁹ versão 4.2.0, empregando o funcional BP86 com a base relativística à todos os elétrons triplo- ζ def2-TZVP,⁶³ concomitante ao Hamiltoniano relativístico Aproximação Regular de Ordem Zero, em inglês, *Zeroth Order Regular Approximation* (ZORA)^{75, 76} (sigla em inglês para *Zeroth Order Regular Approximation*), e a correção de dispersão D3(BJ). De maneira semelhante, o nível de teoria dos cálculos de EDA realizados no ADF foi BP86-D3(BJ)-ZORA/def2-TZ2P,⁷¹ idêntico ao nível de teoria empregado no estudo de cilindrofanos estudados por Østrøm.⁴ A presença de metais de transição, em que efeitos de acoplamento spin-órbita tornam-se relevantes para determinação da energia de orbitais (e conseqüentemente da energia do sistema como um todo), é imperativo o uso de correções relativísticas a fim de minimizar inexatidões. A partir da expansão regular do termo $E/(2c^2 - V)$ da equação relativística de Dirac, incorpora-se o termo de ordem zero ao Hamiltoniano, dando origem ao ZORA.⁷⁵ A plotagem dos Mapa de Potencial Eletrostático, do inglês, *Map of Electrostatic Potential* (MEP) foi feita sob o mesmo nível de teoria.

Todas estruturas obtidas neste trabalho correspondem às geometrias de menor energia das superfícies de energia potencial, verificadas pela ausência de valores negativos na matriz Hessiana.

Figura 8 – Ciclofanos tipo cilindro estudados neste projeto.



Fonte: Próprio autor.

4.3 ANÁLISE DE DECOMPOSIÇÃO DE ENERGIA

O método de decomposição de energia implementado pelo ADF segue a descrição de Morokuma,⁷⁷ ao passo que as etapas descritas a nesta seção foram adaptadas dos trabalhos de Raupache e Toner,⁷⁸ e te Velde *et al.*⁷⁹

Consideram-se dois fragmentos moleculares, **A** e **B**, que formam uma entidade molecular **AB**. Em um primeiro momento, as estruturas relaxadas, em seus respectivos estados fundamentais (designados pelo sobrescrito GS, do inglês, *Ground State*) e infinitamente separadas são levados para a estrutura que ambas adquirem no sistema interagente **AB** (designados pelo sobrescrito 0) e excitadas aos seus respectivos estados eletrônicos presentes em **AB**. A energia associada a esse processo é denotada por ΔE^{prep} (equação 4.1) e nomeada de energia de preparação, pois ela prepara as geometrias e as respectivas funções de onda dos fragmentos para a interação.

$$\Delta E^{\text{prep}} = (E_{\mathbf{A}}^0 + E_{\mathbf{B}}^0) - (E_{\mathbf{A}}^{\text{GS}} + E_{\mathbf{B}}^{\text{GS}}) \quad (4.1)$$

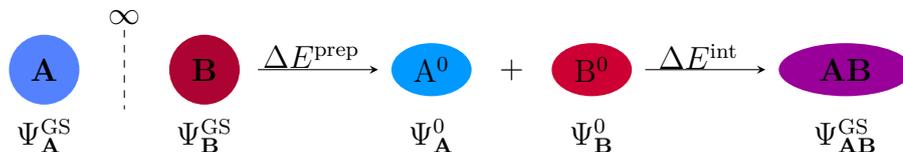
A segunda etapa consiste em computar a energia de interação, ΔE^{int} , entre os fragmentos. Para tal, permite-se que os fragmentos preparados interajam entre si, resultando no complexo **AB**. Na figura 9 está ilustrado um esquema que retrata os dois processos.

$$\Delta E^{\text{int}} = E_{\mathbf{AB}}^{\text{GS}} - (E_{\mathbf{A}}^0 + E_{\mathbf{B}}^0) \quad (4.2)$$

A energia de interação é particionada em quatro componentes, conforme a equação 4.3 apresenta.

$$\Delta E^{\text{int}} = \Delta E^{\text{els}} + \Delta E^{\text{Pauli}} + \Delta E^{\text{orb}} + \Delta E^{\text{dis}} \quad (4.3)$$

Figura 9 – Esquema referente ao processo de obtenção das energias de preparação e interação. $\Psi_{\mathbf{J}}$ representa o determinante de Slater do fragmento molecular genérico \mathbf{J} .



Fonte: Próprio autor.

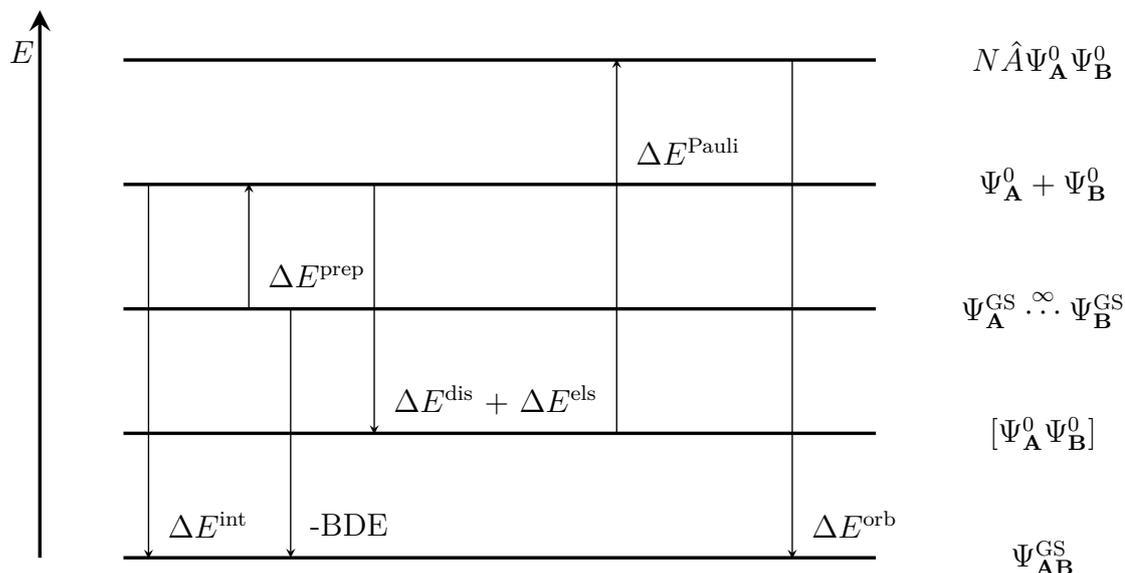
O termo eletrostático, ΔE^{els} , corresponde à interação clássica entre a distribuição de carga dos fragmentos preparados à medida que estes são levados à formação de \mathbf{AB} , sem otimização da nova função de onda resultante dessa aproximação, o produto $[\Psi_{\mathbf{A}}^0 \Psi_{\mathbf{B}}^0]$. Essa função de onda, todavia, não cumpre o princípio da exclusão de Pauli, cuja origem se deve à exigência de antissimetria da função de onda frente ao intercâmbio de dois elétrons.⁸⁰ A função de onda deve então ser normalizada e antissimetrizada, critérios os quais são forçados operando-a com \hat{A} e multiplicando-a pela constante de normalização N , resultando em $N\hat{A}[\Psi_{\mathbf{A}}^0 \Psi_{\mathbf{B}}^0]$. ΔE^{Pauli} é a energia do processo de levar a função de onda de $[\Psi_{\mathbf{A}}^0 \Psi_{\mathbf{B}}^0]$ a $N\hat{A}[\Psi_{\mathbf{A}}^0 \Psi_{\mathbf{B}}^0]$. A formação de ligação, pareamento de elétrons, transferência de carga e polarização de orbitais são contemplados pelo termo ΔE^{orb} , o qual é obtido a partir do relaxamento da última função de onda até à função de onda do complexo \mathbf{AB} no estado fundamental, $\Psi_{\mathbf{AB}}^{\text{GS}}$. A energia de dispersão entre os fragmentos interagentes, ΔE^{dis} , é abrangida pela correção de dispersão de Grimme, D3(BJ), na mesma etapa onde o termo eletrostático é obtido.⁷⁸

A diferença de energia entre o estado fundamental dos respectivos fragmentos \mathbf{A} e \mathbf{B} infinitamente separados e o complexo \mathbf{AB} é intitulada de energia de dissociação de ligação (energia de dissociação de ligação, em inglês, *Bond Dissociation Energy* (Energia de dissociação de ligação, em inglês, *Bonding Dissociation Energy* (BDE)) e não corrige o valor de energia vibracional do ponto zero. Ela pode ser obtida a partir da soma da energia de preparação e de interação (equação 4.4). A figura 10 apresenta um resumo acerca da decomposição de energia e das respectivas funções de ondas supramencionadas.

$$-BDE = -(E_{\mathbf{A}}^{\text{GS}} + E_{\mathbf{B}}^{\text{GS}}) + E_{\mathbf{AB}}^{\text{GS}} = \Delta E^{\text{prep}} + \Delta E^{\text{int}} \quad (4.4)$$

Baseado nos resultados de cada termo da decomposição de energia, obtém-se uma melhor compreensão acerca dos tipos de interações que regem o sistema em questão, conduzindo, subsequentemente, à técnicas de análise de caráter específico, permitindo dissecar a natureza da interação de maneira mais completa.

Figura 10 – Esquema das etapas envolvidas na Decomposição de Energia da formação de um complexo **AB** a partir dos fragmentos **A** e **B**. À direita estão indicadas as funções de onda dos respectivos estados, em ordem crescente de energia.



Fonte: Adaptada de Raupach e Tonner.⁷⁸

4.4 ANÁLISE DE ORBITAIS NATURAIS DE LIGAÇÃO

Orbitais naturais, Θ_k , são definidos como autovetores do operador de densidade $\hat{\Gamma}$ (equação 4.5), o qual é a projeção de um elétron sob a densidade de probabilidade de N -elétrons ($|\Psi|^2$), ou seja, o conjunto formado pelos orbitais naturais é ortonormal. O autovalor q_k representa a ocupação do respectivo orbital Θ_k .⁷³

$$\hat{\Gamma}\Theta_k = q_k\Theta_k \quad k = 1, 2, \dots \quad (4.5)$$

Baseada no operador de energia de Fock \hat{F} , a energia entre a interação de um orbital natural doador Θ_i de energia ε_i e ocupação q_i , e um orbital natural acceptor Θ_j^* de energia ε_{j^*} é provida pelo termo de segunda ordem da teoria da perturbação conforme a equação 4.6.

$$\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = -q_i \frac{\langle \Theta_i | \hat{F} | \Theta_j^* \rangle^2}{\varepsilon_{j^*} - \varepsilon_i} \quad (4.6)$$

O âmago dos NBOs é de resgatar a representação localizada da ligação química, respaldada sob a função de onda molecular obtida por meio de métodos robustos *ab initio*, como o DFT. Possibilitando, assim, analisar e descrever a ligação química em termos da teoria de ligação de Lewis, que desfruta de conceitos familiares para um químico, como pares de elétrons isolados e ligantes, em conjunto com hibridização de orbitais, eletronegatividade, ressonância *etc.*⁸¹

4.5 RECURSOS COMPUTACIONAIS

O Grupo de Estrutura Eletrônica e Molecular, (GE|EM), localizado na Universidade Federal de Santa Catarina, dispõe de um *cluster* Beowulf de computadores, denominado Júpiter, onde podem ser realizados os cálculos de otimização de geometrias, frequência e dos efeitos de solventes.

O cluster Tarsus da Universidade de Franca (UNIFRAN) do grupo de eletrônica molecular do Prof. Dr. Renato Luis Tâme Parreira também foi utilizado para os cálculos de EDA no *software* ADF 2019.⁷⁰

4.6 SEGURANÇA NO LABORATÓRIO E TRATAMENTO DE RESÍDUOS

Tratando-se de um estudo exclusivamente teórico-computacional, e feito de maneira remota devido a pandemia do vírus Sars-CoV-2, o laboratório do grupo de pesquisa (GE|EM) é isento de reagentes químicos, e portanto descarta-se a iminência de intoxicação e contaminação de indivíduos. Lixo eletrônico, sem opções de manutenção, que porventura veio a ser produzido, é devidamente entregue no Ponto de Entrega Voluntária de Resíduos Eletroeletrônicos no Campus Florianópolis, que se encontra na Reitoria Central da UFSC.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CICLOFANOS TIPO CÚPULA

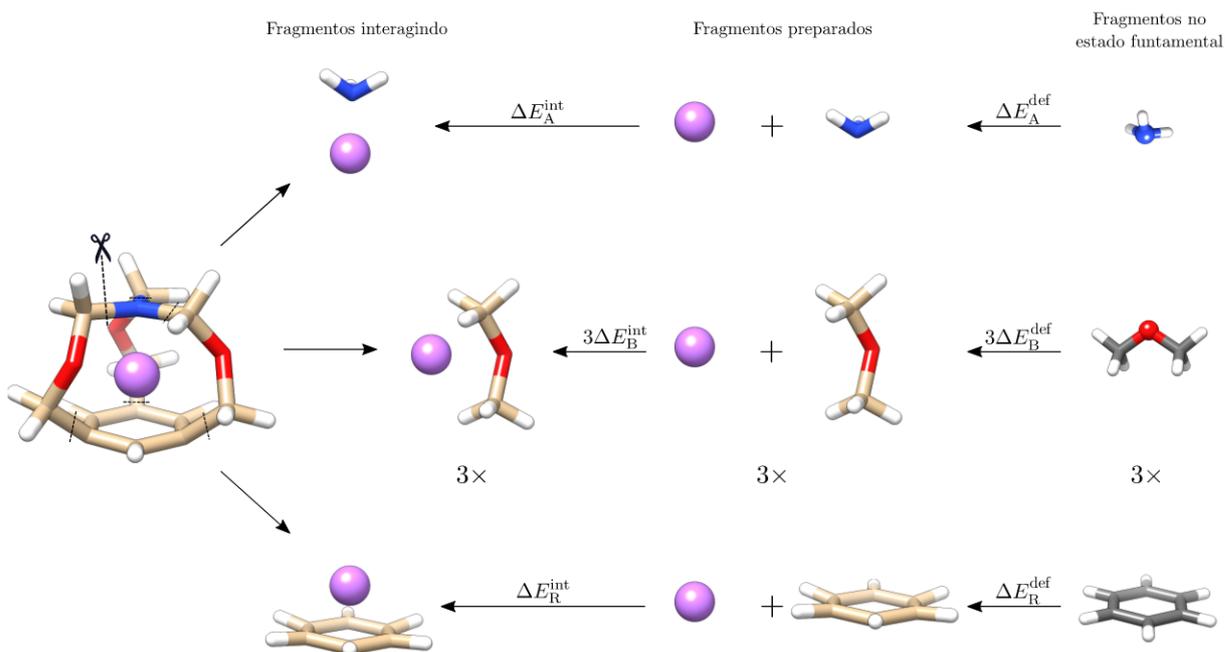
5.1.1 Análise de tensão estrutural e efeito de solvente

Ciclofanos tipo cúpula (**I–IV**) possuem estruturas com baixa flexibilidade e com ângulos de ligações não usuais. Para avaliar as tensões dessas estruturas, um modelo de fragmentação foi proposta conforme figura 11, computar as energias de deformação dos átomos apicais ($\Delta E_{\mathbf{A}}^{\text{def}}$), das pontes ($\Delta E_{\mathbf{B}}^{\text{def}}$), e do anel aromático ($\Delta E_{\mathbf{R}}^{\text{def}}$) e suas respectivas energias de interação ($\Delta E_{\mathbf{A}}^{\text{int}}$, $\Delta E_{\mathbf{B}}^{\text{int}}$, $\Delta E_{\mathbf{R}}^{\text{int}}$), os quais estão presentes na tabela 4.

Para o complexo **II**·Li⁺, a energia de deformação total é 9,91 kcal·mol⁻¹ menor que seu análogo contendo nitrogênio na posição apical, **I**·Li⁺. Parte da tensão da ponte e do anel são aliviadas quando o fósforo se faz presente; inclusive, a energia de preparação para este aumenta. Assim pode-se inferir que por ser mais flexível, o fósforo consegue aumentar a tensão sobre si e assim diminuir a tensão total sobre o complexo. A interação entre o lítio e o fósforo apical acabam prejudicadas, já que o fósforo adquire uma posição mais piramidal e longe do lítio, enfraquecendo a interação. Entretanto há uma leve melhora na interação com as pontes, possivelmente promovida pela maior flexibilidade que permite maximizar esta interação. A interação com o anel aromático é substancialmente melhorada, já que o fósforo está mais distante, o lítio se aproxima do anel aromático.

Em ambos solventes nota-se que $\Delta E_{\mathbf{A}}^{\text{def}}$ para **II**·Li⁺ e **IV**·Li⁺, que contêm fósforo, são

Figura 11 – Esquema de fragmentação empregada para os ciclofanos tipo cúpula em vácuo, clorofórmio e acetonitrila, exemplificado para **I**·Li⁺.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4 – Valores de energia em kcal·mol⁻¹ de deformação e interação para ciclofanos tipo cúpula em acetonitrila, clorofórmio e vácuo.

		$\Delta E_{\mathbf{A}}^{\text{def}}$	$3\Delta E_{\mathbf{B}}^{\text{def}}$	$\Delta E_{\mathbf{R}}^{\text{def}}$	$\Delta E_{\text{tot}}^{\text{def}}$	$\Delta E_{\mathbf{A}}^{\text{int}}$	$3\Delta E_{\mathbf{B}}^{\text{int}}$	$\Delta E_{\mathbf{R}}^{\text{int}}$	$\Delta E_{\text{tot}}^{\text{int}}$
MeCN	I ·Li ⁺	0,01	22,35	6,63	28,99	-17,77	-6,82	-0,05	-24,64
	II ·Li ⁺	0,30	14,92	3,86	19,08	-5,96	-7,93	-5,58	-19,47
	III ·Li ⁺	0,02	16,59	4,20	20,81	-17,82	-1,29	-1,21	-20,32
	IV ·Li ⁺	0,70	11,70	2,12	14,52	-7,35	-2,91	-6,43	-16,69
CHCl ₃	I ·Li ⁺	0,04	22,78	6,66	29,48	-21,95	-15,49	-5,74	-43,18
	II ·Li ⁺	0,88	15,28	2,39	18,55	-9,75	-16,10	-10,97	-36,82
	III ·Li ⁺	0,05	17,04	4,23	21,32	-21,86	-8,90	-6,66	-37,42
	IV ·Li ⁺	0,87	12,10	2,14	15,11	-10,57	-10,09	-11,80	-32,46
Vácuo	I ·Li ⁺	0,20	23,22	6,62	30,04	-26,19	-21,75	-6,93	-54,87
	II ·Li ⁺	1,62	16,35	4,09	22,06	-13,06	-20,34	-12,03	-45,43
	III ·Li ⁺	0,21	17,59	4,34	22,13	-26,00	-14,60	-8,02	-48,60
	IV ·Li ⁺	1,61	12,78	2,30	16,69	-13,76	-15,02	-12,72	-41,50

Fonte: Próprio autor.

maiores que aqueles que contêm nitrogênio. Contudo, os mesmos complexos que contêm fósforo na posição apical apresentam os menores valores de $3\Delta E_{\mathbf{B}}^{\text{def}}$ do que aqueles que contêm nitrogênio. Além disso, a mesma tendência é vista para os valores de $\Delta E_{\mathbf{R}}^{\text{def}}$. Isso indica que o aumento de tensão sob as ligações envolvendo o fósforo é capaz de aliviar parcialmente as tensões criadas em outras partes do ciclofano mais do que as geradas nesse processo, resultando em uma diminuição. A energia gasta para esse aumento da tensão sob as ligações do fósforo, na ordem de dezenas após a vírgula, quando comparado com o nitrogênio, é extremamente compensatória pela diminuição da tensões nas outras partes, na ordem de dezenas. Por exemplo, sejam os complexos **I**·Li⁺ e **II**·Li⁺ em vácuo. A diferença entre $\Delta E_{\mathbf{A}}^{\text{def}}$ entre os dois é 1,42 kcal·mol⁻¹, enquanto que a diferença entre $3\Delta E_{\mathbf{B}}^{\text{def}}$ é 6,87 kcal·mol⁻¹, mostrando que o este leve aumento na tensão sob as ligações do fósforo é compensando pelo alívio de tensão sob as pontes. Do ponto de vista da teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência, em inglês, *Valence Shell Electron Pair Repulsion* (VSEPR),⁸² a maior eletronegatividade do nitrogênio drena densidade eletrônica de seus átomos adjacentes mais fortemente, aumentando a concentração de elétrons sob si, e por conseguinte, aumentando a repulsão dos pares de elétrons ligantes, causando repulsão e ângulos maiores de ligação do que aquele contendo fósforo, que é menos eletronegativo. Isso é confirmado pela tabela A.1, em que $\angle \mathbf{A}$ médio é 102,2° para o fósforo e 119,2° para o nitrogênio. Ademais, as o fósforo, por ter orbitais maiores, que estendem por uma região maior no espaço, forma ligações que são mais longas que às análogas do nitrogênio contribuindo para a redução da repulsão eletrônica entre os pares ligantes no fósforo, permitindo ângulos de ligação menores.⁸³

Entre solventes, a maior diferença entre os valores de deformação que se nota é para os valores de $\Delta E_{\mathbf{A}}^{\text{def}}$. Em $3\Delta E_{\mathbf{B}}^{\text{def}}$ e $\Delta E_{\mathbf{R}}^{\text{def}}$ os valores são essencialmente os mesmos, tanto em vácuo, clorofórmio e acetonitrila, de acordo com o fato de que numericamente, a diferença dos parâmetros geométricos é irrisória. Pequenas diferenças nesses valores surgem, essencialmente, apenas pelos valores de constante dielétrica usados na computação dos cálculos. De qualquer forma, nota-se que os valores de $\Delta E_{\text{tot}}^{\text{def}}$ são crescentes na ordem acetonitrila < clorofórmio < vácuo, esta é a ordem inversa das constantes dielétricas desses meios: $36,6 > 4,9 > 1$. Em contrapartida ao gradual aumento dos valores de deformação existe uma maior estabilização do lítio conforme a polaridade do solvente aumenta. Tanto a interação com o átomo apical como com as pontes exibem essa tendência. O incremento da estabilização provocada pela diminuição da constante dielétrica do meio é suficiente para cobrir a desestabilização das energias de deformação. Toma-se por exemplo o complexo $\text{II}\cdot\text{Li}^+$ em clorofórmio e em vácuo, que possuem uma diferença de energia de deformação total de $3.51 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, que, em contrapartida, é suplantado pela diferença de $-8,61 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ no valor de $\Delta E_{\text{tot}}^{\text{int}}$.

Nota-se em ambos solventes que o complexos $\text{I}\cdot\text{Li}^+$ e $\text{III}\cdot\text{Li}^+$, que contêm nitrogênio, têm valores de $\Delta E_{\mathbf{A}}^{\text{int}}$ cerca de duas vezes maiores do que seus análogos contendo fósforo. O nitrogênio, sendo mais eletronegativo que o fósforo, têm maior densidade eletrônica sob si, e portanto essa interação têm uma parcial contribuição eletrostática significativa, e também orbital, já que há maior disparidade entre os tamanhos dos orbitais do lítio e do fósforo. Além disso, as interações com os átomos apicais mostram-se ser mais estabilizadores do que qualquer outra porção do ciclofano tipo cúpula, superando até mesmo a interação simultânea de três pontes.

É notável na tabela 4 que os valores de $\Delta E_{\mathbf{B}}^{\text{int}}$ para o complexos contendo enxofre na pontes, $\text{III}\cdot\text{Li}^+$ e $\text{IV}\cdot\text{Li}^+$, são consideravelmente maiores, isto é, provêm menos estabilização, que aqueles contendo oxigênio. Novamente, a razão aqui é majoritariamente eletrostática.

É evidente que a inclusão do lítio na cavidade provoca expansão, como pode ser visto pelo aumento dos valores de $\mathbf{A}\cdots\mathbf{R}$ após a complexação. Isso é acompanhada pela aproximação dos ligantes ao lítio, como nota-se por $\mathbf{L}\cdots\text{Li}^+$, mas causa um afastamento do átomo apical. A complexação do lítio para I – III causa um aumento de $\angle\mathbf{L}$, enquanto que para IV existe uma leve diminuição. Nota-se também que os valores de $\Delta\angle\mathbf{L}$ estão atrelados aos valores de $3\Delta E_{\mathbf{B}}^{\text{def}}$ da tabela 4, similar ao que ocorre para os pares $\angle\mathbf{A}$ e $\Delta E_{\mathbf{A}}^{\text{def}}$ e $\angle\mathbf{C}$ e $\Delta E_{\mathbf{R}}^{\text{def}}$.

5.1.2 Análise de Decomposição de Energia

Os resultados numéricos obtidos de acordo com o nível de teoria descritos na seção 4 para a análise de decomposição de energia estão arranjados na tabela 5. Ressalta-se que os dados desta tabela são distintos daqueles presentes na tabela 4 já que os esquemas para

obtenção de cada um desses valores são distintos. Ademais, os níveis de teoria para cada um desses também são diferentes. Tendo em vista que o termo de Pauli não contribui para a estabilização do complexo, é comum tomar a soma dos termos eletrostático, orbital e dispersivo (quando estabilizantes) como os únicos contribuintes da estabilização. Sendo assim, a soma $\Delta E^{\text{els}} + \Delta E^{\text{orb}} + \Delta E^{\text{dis}}$ é igualada a 100% dos termos estabilizadores, e o percentual contribuinte de qualquer outra forma estabilizadora é obtido a partir da razão entre seu valor e os valor desta soma. A ilustração dos complexos de inclusão é mostrada na figura A.3.

Tabela 5 – Sumário dos dados de EDA para os respectivos complexos de inclusão dos ciclofanos tipo cúpula **I–IV**·Li⁺. Valores de energia em kcal·mol⁻¹. Cargas q de Hirshfeld em a.u. Valores em parentêsis correspondem ao percentual das contribuições para os termos estabilizantes (eletrostático, orbital e dispersivo).

HG	ΔE^{prep}	ΔE^{int}	ΔE^{Pauli}	ΔE^{els}	ΔE^{orb}	ΔE^{dis}	BDE	q_{H}	q_{G}
I ·Li ⁺	22,95	-46,38	59,57	-27,18 (25,65%)	-74,15 (69,97%)	-4,64 (4,38%)	23,43	0,0481	0,9522
II ·Li ⁺	10,29	-45,84	35,15	-7,90 (9,75%)	-68,18 (84,16%)	-4,93 (6,09%)	35,55	0,0518	0,9483
III ·Li ⁺	14,14	-49,43	60,34	-28,68 (26,12%)	-75,41 (68,68%)	-5,71 (5,20%)	35,30	0,0449	0,9546
IV ·Li ⁺	4,10	-45,86	32,94	-4,49 (5,70%)	-68,35 (86,72%)	-5,98 (7,58%)	41,76	0,0499	0,9499

Fonte: Próprio autor.

Ao trocar-se o átomo apical de nitrogênio em **I** por fósforo obtém-se **II**, e uma diferença dos valores de ΔE^{prep} de 12,66 kcal·mol⁻¹. A troca de oxigênio em **I** por enxofre resulta em **III**, com uma diferença de ΔE^{prep} de 8,81 kcal·mol⁻¹. Isto demonstra que a energia de deformação despendida na formação dos complexos contendo fósforo é menor para aqueles ciclofanos tipo cúpula do que para aqueles contendo nitrogênio, de acordo com a tabela 4 para os valores de $\Delta E_{\text{tot}}^{\text{def}}$.

Indo de **IV** ao **III**, com mudança sob o átomo apical de fósforo a nitrogênio, nota-se um aumento de 10,04 kcal·mol⁻¹. Enquanto que indo de **IV** a **II**, onde a mudança é nos heteroátomos da pontes de enxofre a oxigênio, essa diferença é menos expressiva: 6,19 kcal·mol⁻¹. Estes resultam ilustram que parte da energia de preparação é devido à capacidade de flexibilização do átomo apical em sustentar as mudanças estruturais das pontes promovida pela inserção do lítio na cavidade. Isto não implica que a preparação das pontes seja desprezível, pois de fato elas não são. Embora a flexibilidade, isto é, a capacidade de piramidalização do fósforo seja maior, parte dessa tensão é repassada aos carbonos adjacentes, sendo, em parte, responsável pelo aumento da tensão das pontes.

Os valores de ΔE^{int} são muito próximos entre os complexos. A distinção entre os complexos se dá essencialmente com base na contribuição percentual de cada termo. **II**·Li⁺ e **IV**·Li⁺, aqueles que contém fósforo como átomo apical, o termo orbital tem maior participação: 84,16% e 86,72%, respectivamente. Conquanto os valores absoluto são menores: -68,18 e -68,35 kcal·mol⁻¹, respectivamente. A razão para tal ocorrência é que, em termos absolutos, ΔE^{els} é de até seis vezes menor nesses complexos, e por conseguinte,

o peso de ΔE^{orb} se sobressai.

O valor de repulsão de Pauli ΔE^{Pauli} é maior para o complexo **III**·Li⁺, seguido por **I**·Li⁺, **II**·Li⁺ e **IV**·Li⁺. Os ciclofanos contendo como átomo apical o nitrogênio têm maiores repulsões de Pauli, devido ao menor tamanho da cavidade. Já os complexos que contém fósforo na posição apical possuem ΔE^{Pauli} expressivamente menores, cerca de 1,7 vezes.

A presença do átomo de nitrogênio apical é extremamente importante para a contribuição da interação eletrostática ΔE^{els} dos complexos, sendo -27,18 kcal·mol⁻¹ para **I**·Li⁺ e -7,90 kcal·mol⁻¹ para **II**·Li⁺ valores similares são encontrados para **III**·Li⁺ (-28,68 kcal·mol⁻¹) e **IV**·Li⁺ (-4,49 kcal·mol⁻¹). Nota-se que a influência do oxigênio para esse termo é pouca. Para esses complexos contendo nitrogênio, ΔE^{els} representa cerca de 26% da contribuição para estabilização. Isto é esperado, tendo em vista que o nitrogênio é consideravelmente mais eletronegativo que o fósforo. Sob a terminologia da teoria ácido-base de Pearson, o nitrogênio é mais duro que o fósforo, e portanto melhor interage com o lítio, um cátion metálico duro, pois o nitrogênio têm uma carga parcial mais negativa.

Dentre os termos estabilizadores, em todos os complexos, ΔE^{orb} possui a maior contribuição. Os valores de ΔE^{orb} são muito próximos para os dentro dos pares de ciclofanos **I** e **III**, e **II** e **IV**, em que cada um desses par possui o mesmo átomo na posição apical: nitrogênio (média de -74,78 kcal·mol⁻¹) e fósforo (média de 68,27 kcal·mol⁻¹), respectivamente. Na próxima seção será visto quais orbitais são responsáveis pela interação.

Os termos de dispersão pouco contribuem para a estabilização total dos complexos, porém não podem ser negligenciados: compõem de 4,38% a 7,58% da estabilização total do sistema. Embora tanto os termos ΔE^{orb} quanto os termos ΔE^{dis} sejam próximos entre os complexos, poderia-se, equivocadamente, imaginar-se que ΔE^{int} seja dominada, portanto, pela ΔE^{els} , que possui uma maior disparidade entre os complexos. Contudo o termo ΔE^{Pauli} é evidentemente importante nesta análise. Para os ciclofanos tipo cúpula aqui estudados, é ele que equilibra os valores de ΔE^{int} .

O complexo com maior valor de BDE é **IV**·Li⁺. A principal razão para isto é que o mesmo possui a menor energia de preparação dentre os ciclofanos tipo cúpula: apenas 4,10 kcal·mol⁻¹, enquanto que o segundo maior possui 10,29 kcal·mol⁻¹. Além disso, outra razão que contribui para isto é seu menor valor de ΔE^{Pauli} , que reflete diretamente no valor de ΔE^{int} . Dessa forma, a interação entre o cátion e a gaiola não é tão prejudicada quanto poderia, compensando, assim, seus maiores valores de ΔE^{els} e ΔE^{orb} frente aos outros complexos. Em contrapartida, a penalidade obtida ao preparar o ciclofano **I** para a interação é tão grande que seu valor BDE é de 23,43 kcal·mol⁻¹, embora seu valor de interação seja muito próximo ao de **IV**·Li⁺. Os complexos **II**·Li⁺ e **III**·Li⁺ têm valores quase idênticos de BDE, pois, apesar de possuírem ΔE^{prep} e ΔE^{int} distintos, a diferença em cada um deles é essencialmente de 4 unidades, e a soma resultante é, portanto, a mesma, resultando em um BDE aproximadamente 35,43 kcal·mol⁻¹. À vista disso o ciclofano

tipo cúpula **IV** destaca-se como sendo, dentre os demais, o melhor capturador de cátions de lítio.

5.1.3 Orbitais Naturais de Ligação

O cátion de lítio apresenta configuração eletrônica $1s^2$, assim, o próximo orbital vazio de menor energia é o $2s$, mais propício às interações com orbitais doadores dos ciclofanos tipo cúpula. Nesta análise é considerado apenas alguns desses orbitais doadores dos ciclofanos tipo cúpula cujas interações com o orbital $2s$ do lítio, aceitador, são energeticamente significantes. A simbologia aqui utilizada indica: σ_{C-C}^{bzn} um orbital natural da ligação σ entre dois carbonos do anel aromático; σ_{C-L} o orbital natural da ligação σ entre o carbono e o heteroátomo da ponte; σ_{C-A} o orbital natural da ligação σ entre o carbono e o átomo heteroátomo apical A; σ_{C-H} o orbital natural da ligação σ entre o carbono adjacente ao átomo apical e o hidrogênio; π_{C-C} o orbital natural da ligação π dos átomos anel aromático; n_A o orbital natural do par de elétrons não ligante de A; n_L o orbital natural do par de elétron não ligante de L. O sobrescrito t indica o valor de energia da ligação correspondente localizada no topo ao heteroátomo L; ao passo que o sobrescrito b indica a ligação abaixo desse, como o carbono da ponte diretamente ligado ao carbono do anel aromático.

O orbital aceitador e alguns dos orbitais doadores são mostrados pela figura 12, bem como a soma resultante dessas interações. Os valores, em módulo, da energia de interação de segunda ordem calculada pelo modelo NBO (equação 4.6) são mostrados na tabela 6. Foram escolhidas as interações com energia de interação mais significativas entre os complexos *host-guest*, com valores de energia superior a $3.20 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

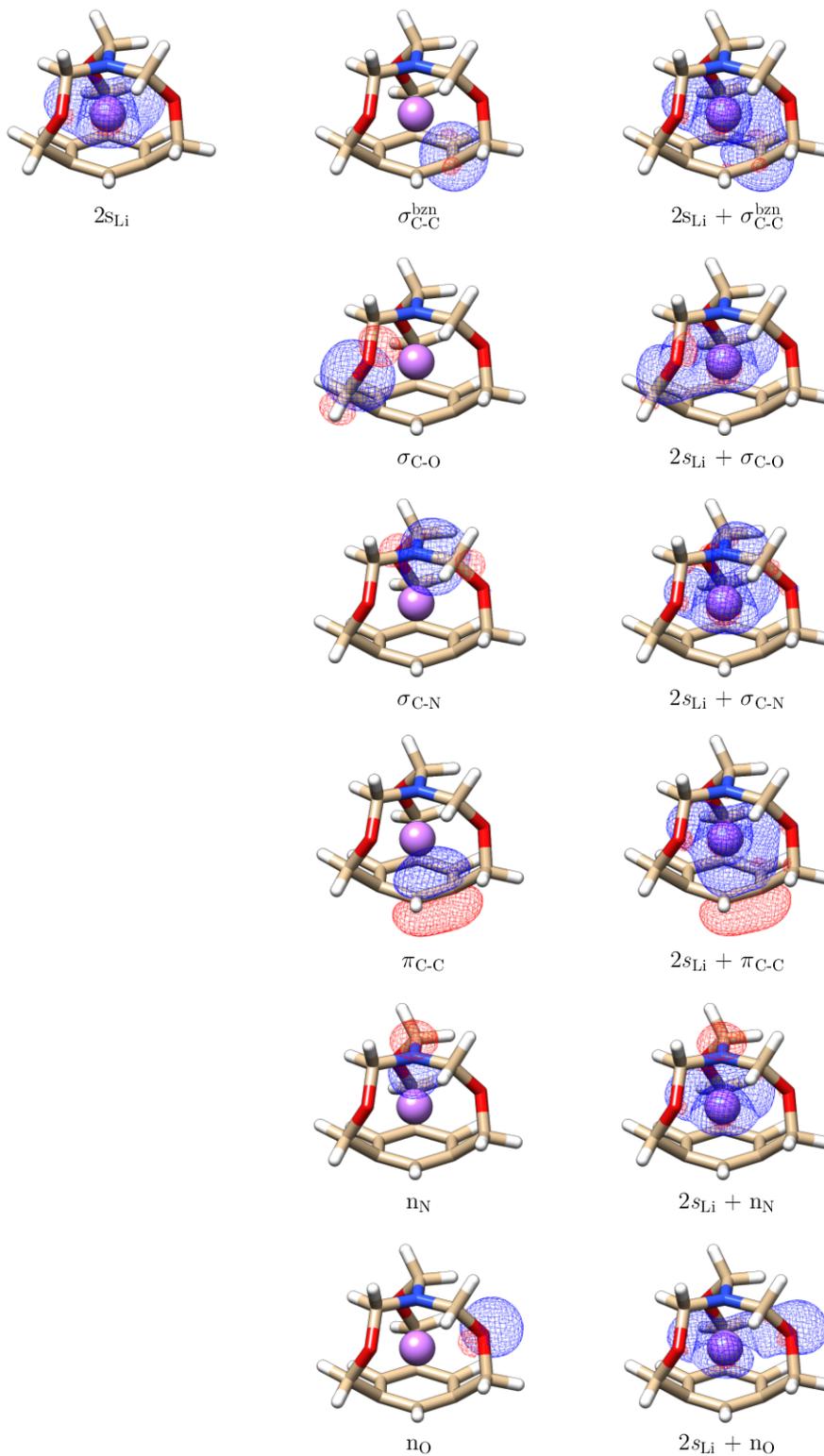
Tabela 6 – Energia de segunda ordem entre os orbitais naturais doadores do *host* ao orbital aceitador do lítio e suas respectivas energias em $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Orbital Doador	$\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$			
	I·Li ⁺	II·Li ⁺	III·Li ⁺	IV·Li ⁺
σ_{C-C}^{bzn}	10,35	8,05	9,46	7,69
σ_{C-L}	3,40 ^t , 2,72 ^b	3,33 ^t , 2,25 ^b	4,02 ^t , 2,63 ^b	4,35 ^t , 2,31 ^b
σ_{C-A}	8,36	22,23	5,48	16,9
σ_{C-H}	3,21	7,36	1,60	7,56
π_{C-C}	6,06	9,00	5,05	8,26
n_A	6,90 (2p)	8,65 (2s), 5,90 (3p)	9,66 (2p)	7,21 (2s), 6,21 (3p)
n_L	3,72, 2,45	4,25, 2,87	4,19, 3,33	4,50, 3,25

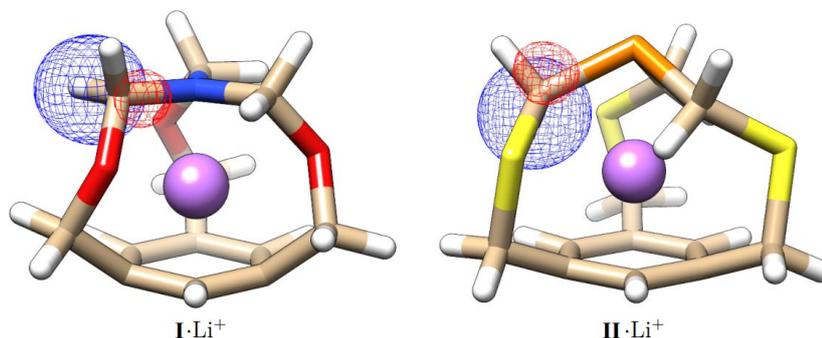
Fonte: Próprio autor.

As interações do lítio com o orbital σ_{C-C}^{bzn} são mais estabilizantes para os complexos **I**·Li⁺ e **III**·Li⁺, que possuem nitrogênio na posição apical e que possuem a menor distância **R**···Li⁺ (tabela A.1). As energias mais estabilizantes entre o lítio e o orbital σ_{C-L} ocorre

Figura 12 – Orbitais naturais de ligação selecionados, para o complexo $\mathbf{I}\cdot\text{Li}^+$. A primeira coluna mostra o orbital receptor vazio do lítio, $2s_{\text{Li}}$. A segunda coluna comporta os orbitais doadores selecionados do ciclofano tipo cúpula ($\mathbf{I}\cdot\text{Li}^+$). A terceira coluna é a soma do orbitais doadores e aceitadores.



Fonte: Próprio autor.

Figura 13 – Orbitais σ_{C-H} para os complexos **I**·Li⁺ e **IV**·Li⁺.

Fonte: Próprio autor.

para os complexos que possuem enxofre na pontes, presumidamente por conta da maior energia destes orbitais, já que os orbitais ocupados envolvidos na ligação do enxofre têm maior energia, e conseqüentemente têm energia mais apropriada para a interação com o lítio. Ainda, as ligações σ_{C-L} da porção superior estabilizam melhor que aquelas da porção inferior, a razão aqui é a orientação desses orbitais, que influencia na sobreposição, e o fato de que estas ligações estão conjugadas com o anel aromático, diminuindo, por conseguinte na estabilização. Por possuírem oxigênio no lugar de enxofre, esses orbitais têm menor energia potencial e portanto esse mesmo tipo de interação tem uma menor estabilização.

A estabilização promovida pela ligação σ_{C-A} é muito superior para os complexos contendo fósforo (22,23 kcal·mol⁻¹ e 16,9 kcal·mol⁻¹) do que para seus análogos contendo nitrogênio (8,36 kcal·mol⁻¹ e 16,9 kcal·mol⁻¹). Essa estabilização é ainda maior com o oxigênio nas pontes, por encurtar a distância desta ligação com o fósforo. A razão é semelhante àquela anteriormente descrita para o enxofre, porém aplicado para o fósforo, que forma orbitais de ligação com energia potencial maior, e portanto mais dispostos a interação de doação ao lítio, do que os orbitais de ligação do nitrogênio.

A ligação σ_{C-H} do carbono adjacente ao átomo apical é responsável pela estabilização de um pouco mais de 7 kcal·mol⁻¹) no complexos contendo fósforo: **II**·Li⁺ e **IV**·Li⁺. Diferentemente das ligações análogas nos complexos contendo nitrogênio, **I**·Li⁺ e **III**·Li⁺, em que estas ligações são quase paralelas ao plano do anel aromático, e portanto não possuem orientação e nem aproximação adequadas para interagir com o lítio. Contudo naqueles contendo fósforo, essa ligação se encontra mais próxima e com uma orientação mais adequada, provendo esta maior estabilização. Isto é ilustrado pela figura 13.

A estabilização provida pela ligação π do anel aromático para **II** e **IV** é maior que aquela provida pela ligação σ , como mostra a tabela 6. Tendo em vista que as interações entre orbitais são sensíveis às distâncias internucleares, e que a ligação σ se posiciona mais distantemente do lítio que a ligação π ela acaba sendo mais estabilizante. O contrário é observado para os ciclofanos **I** e **III**, em que essa distância é encurtada, criando uma preferência pela interação com os orbitais σ_{C-C}^{bzn} , já que nesse caso a sobreposição com os

orbitais π é menor.

A configuração eletrônica do fósforo em seu estado fundamental é $[\text{He}]2s^22p^63s^23p^3$, ao passo que a configuração eletrônica do nitrogênio é $[\text{He}]2s^22p^3$. Sob essa perspectiva, os elétrons da segunda camada do fósforo estão mais fortemente ligados ao núcleo, já que a carga nuclear deste é maior do que a do nitrogênio. A justificativa para os diferentes valores de n_A envolve um balanço de dois fatores: as diferenças de energia entre os estados interagentes e o grau de sobreposição e ocupação relativa dos mesmos, como exibido pela equação 6. Assim, embora o orbital $2s$ do fósforo esteja mais fortemente ligado ao núcleo e portanto tenha um menor recobrimento, sua energia é mais compatível para a interação com o lítio, enquanto que o inverso ocorre para o orbital $3p$ do fósforo. Ao comparar-se o orbital $2s$ do fósforo com o $2p$ do nitrogênio, a mesma razão anterior se aplica.

Tanto o oxigênio como o enxofre possuem dois pares de elétrons não ligantes em orbitais p perpendiculares. Cada um desses orbitais interage em maior ou menor grau com o lítio, dependendo de um aspecto principal: a orientação. As energias mais estabilizantes neste caso foram para os dois complexos que contêm fósforo: **II**·Li⁺ e **IV**·Li⁺. Nesse sentido, com o primeiro possuindo oxigênio e o segundo enxofre, supõe-se que isso está relacionado não diretamente com a natureza do heteroátomo da ponte, mas com a flexibilidade que o fósforo oferece, permitindo uma maximização da energia de interação. Ademais, a diferença de energia entre este par e os outros complexos não é tão grande, os valores diferem-se no máximo em 0,78 kcal·mol⁻¹. Essa diferença é ligeiramente maior, 0,88 kcal·mol⁻¹ quando considera-se o segundo par de elétrons não ligante.

5.2 CICLOFANOS TIPO CILINDRO

5.2.1 Análise de parâmetros estruturais

As geometrias obtidas para os cilindrofanos **1-12** e seus respectivos complexos *host-guest* são ilustrados pelas figuras B.1 e B.2, respectivamente, presente no apêndice B.1.

A escolha destes parâmetros para análise foi tal que permitisse a correlação entre os resultados encontrados com os efeitos de curta e longa distância apresentados na seção 5.2.2. Os valores compilados na tabela 7 tratam-se de médias aritméticas dos parâmetros ilustrados pela figura 14 e descritos como sendo: L – H a distância da ligação entre o nitrogênio e o hidrogênio interno das pontes; a distância entre o hidrogênio interno e o fluoreto, H···F⁻; $\angle\alpha$ o ângulo de desvio do fluoreto com relação à reta formada entre os átomos de nitrogênio e o hidrogênio interno; R₁···R₂ a distância entre o centro dos anéis aromáticos; M···R a distância entre o centro do anel aromático R e o centro metálico; a distância M···F⁻ entre o centro metálico e o íon fluoreto. Nos cilindrofanos onde o fluoreto era ausente, adicionou-se um *dummy atom* entre ao longo do eixo dos centróides dos anéis aromáticos e os respectivos valores compilados.

Comparando o comprimento das ligações L–H entre os cilindrofanos e seus respectivos

complexos *host-guest*, nota-se um aumento nestes. Isso decorre de dois fatores: ao engajar-se na ligação de hidrogênio, o ânion fluoreto (*i*) atrai eletrostaticamente o hidrogênio parcialmente positivo; e (*ii*) densidade eletrônica do fluoreto é doado ao orbital σ^* da ligação L–H, enfraquecendo-a, o que a torna mais longa. Ainda, a distância $H \cdots F^-$ diminui consideravelmente quando os complexos *host-guest* são formados, por esta mesma razão. Essa diferença é ainda maior para os complexos cujas pontes contêm o grupo amônio, isto é, os hidrogênio são ainda mais próximos do fluoreto. Isto decorre também em virtude da atração eletrostática que um grupo positivamente carregado causa ao ânion.

O ângulo $\angle \alpha$ refletem tanto a sobreposição dos orbitais doadores do fluoreto e o orbital antiligante da ligação L–H quanto o alinhamento entre o dipolo da ligação L–H e o aceitador da ligação de hidrogênio. Em suma, ambas essas interações que compõem a ligação de hidrogênio são otimizadas quanto o ângulo entre os três átomos envolvidos são próximos de 180° .

A distância entre os centróides dos anéis aromáticos reflete no tamanho da cavidade do *host*. Para ocorrer a complexação do fluoreto, a cavidade se expande para melhor acomodá-lo. Todavia a expansão depende de um balanço entre duas forças opostas: (*i*) a atração entre o centro metálico e o fluoreto na cavidade tende a diminuir a cavidade; (*ii*) a atração entre os ligantes das pontes e o fluoreto tende a aumentar o tamanho da cavidade e portanto a variação deste valor depende mutuamente da capacidade que cada uma destas porções têm em estabilizar a interação com o ânion e minimizar as repulsões entre as porções positivamente carregadas. Por exemplo, a variação destes valores para os cilindrofanos **10**, **11** e **12** é 0,66 Å, 0,54 Å, 0,37 Å, respectivamente, enquanto que as distâncias $M \cdots F^-$ variam 0,38 Å, 0,31 Å e 0,20 Å. Ou seja, a expansão da cavidade é controlada pela atração metal-fluoreto. A variação da distância metal-fluoreto é ainda menor para os cilindrofanos contendo amina na ponte, já que sua atração é menor: 0,26 Å(**7**), 0,14 Å(**8**) e 0,02 Å(**9**). Ou seja, nesta situação, a atração entre metal e o fluoreto é muito superior àquela entre metal e o ligante da ponte, como é visto pelos dados de EDA das tabelas B.2 e B.3.

Quando comparam-se os complexos com apenas um centro metálico (**1–12**· F^-) que possuem o mesmo ligante nas pontes, observa-se que quanto maior a carga sobre o metal, menor é diferença da distância entre o centro metálico e o íon fluoreto antes e depois de complexação, indicando uma preferência pela aproximação, capaz de melhor estabilizar o ânion.

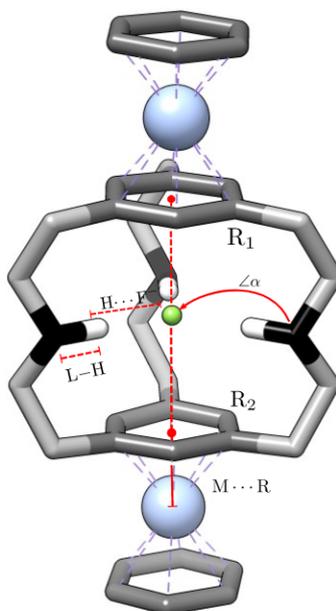
Como as estruturas aqui estudadas tratam-se de mínimos de energia, pode-se afirmar que as estruturas obtidas anteriormente à complexação com o fluoreto são aquelas que melhor conseguem minimizar as repulsões entre as pontes e as porções aromáticas metálicas. Após a complexação com o fluoreto, há uma disputa entre os efeitos de curto e longo alcance na estabilização do ânion no interior da cavidade do ciclofano. Os efeitos de *curto alcance*, ditado pela interação entre o fluoreto e os ligantes das pontes, tendem a afastar

Tabela 7 – Parâmetros estruturais avaliados para os cilindrofanos **1–12** e **1–12·F⁻**. Valores de distância em Å; valores de ângulo em graus.

H → HG	L – H	H ··· F ⁻	∠α	R ₁ ··· R ₂	M ··· R	M ··· F ⁻
1 → 1·F⁻	1,02 1,06	2,08 1,75	170,7 177,8	4,95 5,41	1,78 1,84	4,26 4,51
2 → 2·F⁻	1,02 1,05	2,03 1,79	173,1 172,7	4,93 5,32	1,75 1,80	4,21 4,29
3 → 3·F⁻	1,03 1,03	1,95 2,26	162,2 150,8	4,84 5,07	1,75 1,71	4,17 3,90
4 → 4·F⁻	1,04 1,09	2,20 1,61	169,2 174,7	4,74 5,48	1,71 1,76	4,08 4,50
5 → 5·F⁻	1,04 1,06	2,32 1,75	159,7 177,8	4,80 5,41	1,71 1,84	4,11 4,42
6 → 6·F⁻	1,04 1,08	2,46 1,72	149,8 168,2	4,85 5,48	1,73 1,77	4,15 4,34
7 → 7·F⁻	1,02 1,06	2,08 1,77	171,7 178,6	4,97 5,38	1,78 1,84	4,27 4,53
8 → 8·F⁻	1,02 1,05	2,09 1,80	171,2 179,3	4,97 5,63	1,78 1,78	4,27 4,41
9 → 9·F⁻	1,03 1,04	1,60 1,81	162,3 178,3	5,24 5,25	1,75 1,77	4,37 4,39
10 → 10·F⁻	1,04 1,09	2,14 1,62	174,9 174,9	4,82 5,48	1,72 1,76	4,13 4,51
11 → 11·F⁻	1,03 1,08	2,32 1,67	158,9 177,2	4,99 5,53	1,70 1,74	4,20 4,51
12 → 12·F⁻	1,03 1,07	2,61 1,71	137,6 179,4	5,32 5,69	1,76 1,78	4,42 4,62

Fonte: Próprio autor.

Figura 14 – Parâmetros geométricos avaliados para os ciclofanos tipo cilindro.



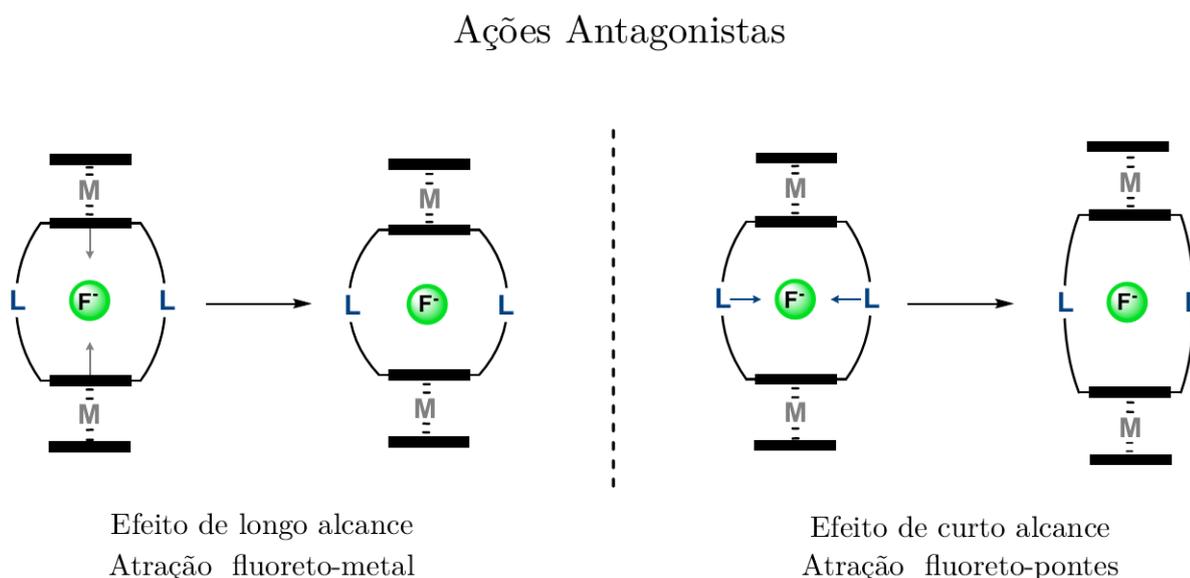
Fonte: Próprio autor.

as porções aromáticas metaladas para aliviar a tensão gerada sob as pontes. Já os efeitos de *longo alcance*, ditado pelas porções aromáticas (metaladas ou não), tende a diminuir a distâncias entre os anéis, afastando as pontes do centro da cavidade. Essas duas forças opostas governam as mudanças estruturais mostrada na tabela 7 são chamadas aqui de ações antagonistas e é exemplificada pelo diagrama da figura 15.

A aproximação das pontes ao fluoreto leva a uma menor distância da ligação de hidrogênio, aumentando a contribuição dos termos eletrostático, orbital e dispersivo desse

tipo de interação. No entanto essa aproximação é limitada pela repulsão entre cada uma das pontes e também pela tensão que seria criada sob as pontes, já que elas devem sustentar o resto da estrutura. A aproximação das porções aromáticas, metaladas ou não, confere estabilidade à interação, porém cria tensão sob as pontes. O balanço entre a quantidade energética estabilizada pela interação e aquela criada pela tensão da estrutura como um todo é o que determinará em qual extensão cada uma dessas diferentes interação ocorrerá.

Figura 15 – Ações antagonistas entre efeitos de curto e longo alcance nos ciclofanos tipo cilindro.



Fonte: Próprio autor.

5.2.2 Análise das interações

A tabela 8 sumariza os dados de EDA para os complexos **1–12**·F⁻. Dentre as diferentes séries de metais, aqueles contendo Ru(II) foram mais estáveis que aqueles contendo Tc(I) e Mo(0) nessa ordem, sobretudo pela atração eletrostática. Ademais, as pontes de amônio (média de -339,5 kcal·mol⁻¹), frente as de amina (média de -51,8 kcal·mol⁻¹), promovem uma substancial estabilidade na formação dos complexos, como mostra a tabela B.3. Ainda, a estabilidade promovida por dois Ru(II) (média de -294 kcal·mol⁻¹) é menor que aquela promovida pelas três pontes de amônio. As duas interações mais favoráveis ocorreram para os complexos **12**·F⁻ e **6**·F⁻, ambos contendo Ru(II) e pontes de amônio. Em seguida, tem-se o complexo **11**·F⁻ com a terceira maior energia de interação, que possui a mesma carga global que o complexo **6**·F⁻, porém com dois Tc(I) invés de um Ru(II). Para os demais cilindrofanos, a ordem decrescente de energia de interação e de BDE é **5** > **9** > **4** > **10** > **3** > **8** > **2** > **7** > **1**.

As energias de preparação para os cilindrofanos contendo amina nas pontes é consideravelmente menor do que aqueles que contêm o grupo amônio (em média 5,3 kcal·mol⁻¹),

Tabela 8 – Análise de Decomposição de Energia para os cilindrofanos $1-12 \cdot F^-$, com valores de energia em $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cargas de Hirshfeld em unidades atômicas.

HG	ΔE^{prep}	ΔE^{int}	ΔE^{Pauli}	ΔE^{els}	ΔE^{orb}	ΔE^{dis}	BDE	q_{H}	q_{C}
1 ·F ⁻	8,58	-55,08	62,75	-47,01 (39,9%)	-65,61 (55,7%)	-5,21 (4,40%)	46,50	-0,2038	-0,7973
2 ·F ⁻	6,48	-119,48	63,75	-113,86 (62,1%)	-64,10 (35,0%)	-5,26 (2,90%)	113,19	0,7970	-0,7981
3 ·F ⁻	37,66	-245,92	329,01	-330,05 (57,4%)	-241,46 (42,0%)	-3,42 (0,6%)	208,26	1,5102	-0,5096
4 ·F ⁻	25,11	-302,12	102,38	-306,80 (75,84%)	-92,38 (22,84%)	-5,31 (1,32%)	276,89	2,7092	-0,7082
5 ·F ⁻	25,76	-370,96	77,97	-367,53 (81,87%)	-76,11 (16,95%)	-5,29 (1,18%)	345,20	3,7712	-0,7699
6 ·F ⁻	24,13	-435,48	67,48	-428,49 (85,2%)	-69,22 (13,8%)	-5,25 (1,00%)	411,35	4,7825	-0,7817
7 ·F ⁻	7,93	-57,73	60,75	-45,73 (36,60%)	-67,51 (58,97%)	-5,24 (4,42%)	49,80	-0,2041	-0,7977
8 ·F ⁻	1,31	-181,96	60,96	-172,78 (71,13%)	-64,84 (26,69%)	-5,29 (2,18%)	180,65	1,8002	-0,8023
9 ·F ⁻	2,14	-312,35	60,98	-304,03 (81,4%)	-64,03 (17,15%)	-5,27 (1,45%)	310,21	3,7898	-0,7917
10 ·F ⁻	22,05	-290,35	107,73	-293,60 (73,75%)	-99,14 (24,90%)	-5,34 (1,34%)	268,30	2,6854	-0,6877
11 ·F ⁻	22,11	-422,57	72,17	-413,75 (83,63%)	-75,74 (15,31%)	-5,25 (1,06%)	400,46	4,7701	-0,7720
12 ·F ⁻	21,30	-550,82	58,30	-536,92 (88,14%)	-67,15 (11,02%)	-5,05 (0,84%)	529,52	6,7901	-0,7916

Fonte: Próprio autor.

com exceção do complexo $3 \cdot F^-$ que forma um complexo σ . Entretanto o ganho de estabilidade das interações com o grupo amônio é muito superior (média de $-339,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). A diferença entre as energias de preparação é principalmente atribuída à energia necessária para superar a repulsão causada pela aproximação entre estes grupos positivamente carregados. Em $8 \cdot F^-$ e em $9 \cdot F^-$ as energias de preparação são bastante reduzidas: $1,31 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $2,14 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, sendo estes explicados bom base na baixa variação dos parâmetros geométricos dos estados anteriores e posteriores a complexação.

O sistema com maior ΔE^{Pauli} ($3 \cdot F^-$) é um complexo de Meisenheimer, sendo justificado pela aproximação forçada entre o fluoreto e a estrutura do cilindrofano, o que gera grande repulsão dos fragmentos interagentes. Em seguida, os sistemas com maiores ΔE^{Pauli} são sistemas contendo Mo(0) e pontes de amônio: $10 \cdot F^-$, que é bimetalado, e $4 \cdot F^-$, que contém apenas um metal. Esta ocorrência pode ser atribuída não apenas à natureza do metal, mas à combinação entre esta e a natureza da ponte, pois observa-se que para os complexos $1-2 \cdot F^-$, $5-6 \cdot F^-$, $7-9 \cdot F^-$ e $11-12 \cdot F^-$ os valores de ΔE^{Pauli} são próximos. A tabela B.2 mostra que os valores ΔE^{Pauli} para os complexos $4 \cdot F^-$ e $10 \cdot F^-$ são $7,84 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $15,95 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ e não são altos quando comparados a outros valores de ΔE^{Pauli} da mesma tabela. Todavia os respectivos valores de ΔE^{Pauli} das pontes (tabela B.3 para estes sistemas ($71,44 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $71,79 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) são cerca de $18 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ superiores à média. Isso está atrelado ao fato de que, quando o metal exerce pouco atração ao fluoreto, as pontes aproximam-se mais do centro, que posteriormente leva à repulsão com o fluoreto. Inclusive, neste mesmo sentido, observa-se na tabela B.3 que nas séries dos sistemas contendo mesmo tipo de pontes, o valor de ΔE^{Pauli} decresce conforme a carga sobre o metal aumenta.

É evidente que, com exceção dos sistemas, $1 \cdot F^-$ e $7 \cdot F^-$, os termos ΔE^{els} dominam a interação nos complexos, seja pela majoritariamente pelo metal ou pelas pontes. As tabelas B.2 e B.3 mostram que ΔE^{int} entre as duas porções metálicas de Ru(II) em $9 \cdot F^-$ e $11 \cdot F^-$

são $-299,18 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $-290,31 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente, enquanto que nesses mesmos sistemas, as interações com as pontes são $-61,01 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $-334,34 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Isto indica que apenas as pontes positivamente carregadas são capazes de melhor estabilizar o fluoreto na cavidade do que apenas o mesmo cilindrofano bimetalado com Ru(II). As energia de interação entre o fragmento das pontes e o fluoreto pouco varia entre um sistema e outro (para aqueles que tem a mesma ponte) e essas diferenças ocorrem principalmente pelas pequenas diferenças estruturais citadas na seção anterior deste trabalho. O complexo *host-guest* com maior contribuição eletrostática é $\mathbf{12}\cdot\text{F}^-$ ($-536,92 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, 88,14%), já que este possui dois metais positivamente carregados, além das pontes. A tendência observada para o percentual de contribuição de ΔE^{els} para os sistemas varia de acordo com a carga global do sistema: quanto maior o segundo, maior será o primeiro, mas também depende da magnitude dos outros termos.

Observa-se pela tabela 9 que o menor valor de interação entre F^- e uma porção $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]^{2+}$, presente em $\mathbf{6}\cdot\text{F}^-$, é $182,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, enquanto que o maior valor entre a interação F^- e uma ponte contendo amina é de $63,15 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Assim, se for imaginado esta interação ocorrendo no complexo $\mathbf{3}\cdot\text{F}^-$, a disparidade das energias de interação entre esses fragmentos é tão elevado que o ânion F^- se adiciona ao carbono do anel aromático de $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]^{2+}$.

Os MEPs são mostrados na figura B.4, para o cilindrofanos preparados $\mathbf{1-12}$. Conforme a carga sob o metal aumenta, os valores de potencial eletrostático sob as faces aromáticas complexadas tornam-se maiores, isto é, suas acidez π aumentam. Contudo os maiores valores de potencial são especialmente encontrados nos hidrogênios ligados aos nitrogênios. Isso é corroborado pelos valores de ΔE^{els} para os fragmentos **M** e **B** (tabelas B.2 e B.3), embora a magnitude do termo ΔE^{orb} sejam maiores para as pontes.

Elevados valores de ΔE^{orb} são atrelados a maiores transferências de carga, como indicam as cargas de Hirshfeld. O complexo $\sigma \mathbf{3}\cdot\text{F}^-$ apresenta maior magnitude de ΔE^{orb} ($-241,46 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) por ser formado uma ligação covalente entre o fluoreto e o cilindrofano. Com esta exceção, na série de metais, aqueles contendo Mo(0) apresentam maiores magnitudes de ΔE^{orb} , seguidos daqueles contendo Tc(I), e Ru(II) nesta ordem. A presença de um ou dois metais pouco parece afetar os termos de ΔE^{orb} , indicando que maior parte desse valor surge das pontes. Por mais que na tabela B.2 a ordem para ΔE^{orb} apresentada seja contrária à tendência dos metais supracitada, isso se deve ao fato de que neste esquema de fragmentação é considerado a interação isolada do fragmento em questão com o fluoreto, enquanto que no cilindrofanos como um todo, cada um desses termos é dividido entre os diferentes fragmentos. O termo ΔE^{orb} é muito sensível à distância entre os fragmentos interagentes e portanto espera-se que parte deste termo surja principalmente pela interação com a pontes, que são interações de curto alcance. Se for considerado uma combinação linear de orbitais atômicos entre os fragmentos interagentes, o coeficiente de contribuição de cada termo (e conseqüentemente a energia da interação) é limitada pela

normalização da função de onda. Ou seja, quando considera-se o cilindrofano como os diferentes fragmentos isolados **M**, **B** e **R**, e suas interações com o fluoreto, esta não é a melhor representação da situação no cilindrofano, já que outros tipos de componentes são desconsideradas ao isolar-se cada parte. Nesse sentido, comparando-se diferentes metais com uma mesma ponte, o que pode ser racionalizado é que a presença de um metal positivamente carregado afasta as pontes do fluoreto, do que aqueles que têm menor carga, como evidencia a tabela 7 pelos parâmetros $M \cdots F^-$ e $H \cdots F^-$, e descrito como sendo resultado das ações antagonistas. Assim o engajamento das pontes no ΔE^{orb} é menor conforme a carga sob o metal aumenta.

Os complexos $1 \cdot F^-$ e $2 \cdot F^-$ apresentam valores próximos de ΔE^{orb} ($-65,61 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $-64,10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente), assim como valores próximos de transferência de carga (0,203 a.u. e 0,202 a.u., respectivamente). O mesmo ocorre para $8 \cdot F^-$ e $9 \cdot F^-$, em que pode-se observa-ser na tabela 7 a proximidade dos parâmetros geométricos. Essa diferença é ainda mais pronunciada quando complexos de Mo(0) e Ru(II) são comparados: $4 \cdot F^-$, contendo Mo(0), tem $\Delta E^{\text{orb}} = -92,38 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ e uma carga transferida de 0,291 u.a., enquanto que seu análogo contendo Ru(II), $6 \cdot F^-$, possui uma contribuição orbital consideravelmente menor, de $-69,22 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, transferindo 0,218 a.u. Observa-se que o segundo complexo contendo maior termo ΔE^{orb} ($10 \cdot F^-$, $-99,14 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ possui a segunda maior carga de Hirshfeld para o fluoreto, $-0,6877$ a.u., enquanto que o primeiro ($3 \cdot F^-$) possui $-0,5096$ a.u.

Tabela 9 – Resumo das EDAs de fragmentação dos cilindrofanos $1-12 \cdot F^-$.

HG	$\Delta E_{\mathbf{R}}^{\text{int}}$	$\Delta E_{\mathbf{B}}^{\text{int}}$	$\Delta E_{\mathbf{M}}^{\text{int}}$	HG	$\Delta E_{\mathbf{B}}^{\text{int}}$	$\Delta E_{\mathbf{M}}^{\text{int}}$
1 ·F ⁻	-1,37	-63,15	-9,25	7 ·F ⁻	-62,79	-13,15
2 ·F ⁻	-1,61	-61,9	-90,3	8 ·F ⁻	-61,81	-152,03
3 ·F ⁻	-1,75	-37,62	-273,46	9 ·F ⁻	-61,01	-299,18
4 ·F ⁻	-0,99	-342,87	-6,16	10 ·F ⁻	-342,83	-8,43
5 ·F ⁻	-0,95	-341,3	-86,81	11 ·F ⁻	-340,75	-147,27
6 ·F ⁻	-1,30	-334,62	-182,0	12 ·F ⁻	-334,34	-290,31

Fonte: Próprio autor.

A contribuição das interações dispersivas são mais consideráveis quanto menor for a carga sob o metal, tendo seu valor máximo de 4,42% ($7 \cdot F^-$) e mínimo de 0,6% ($3 \cdot F^-$). No entanto ainda sim as contribuições dispersivas são baixas face às demais. O modelo de fragmentação proposto pela figura B.3 e expostos pelas tabelas B.1, B.2 e B.3 mostram que as pontes têm valores de ΔE^{dis} que vão de $-2,68 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $-3,05 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; os metais têm valores de ΔE^{dis} que vão de $-1,11 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $-3,09 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; e as porções aromáticas têm valores de ΔE^{dis} que vão de $-1,16 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $-1,41 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Os valores de ΔE^{dis} , assim como os valores de ΔE^{orb} são extremamente sensíveis às distâncias.

5.2.2.1 Cilindrofanos metalados e não metalados

Os nove cilindrofanos estudados por Østrøm *et al.*,⁴ são não metalados, e suas estruturas variam em dois aspectos: (i) porções aromáticas de benzeno (**1'**–**3'**), ácido cianúrico (**4'**–**6'**), e triazina (**7'**–**9'**); e (ii) ligantes das pontes de CH₂ (**1'**, **4'** e **7'**), amina, NH (**2'**, **5'** e **8'**) e amônio, NH₂⁺ (**3'**, **6'** e **9'**). Os valores de EDA para esses complexos *host-guest* são mostrados na tabela B.4. Para referir-se a essas estruturas e diferenciá-las daquelas estudadas neste trabalho, utiliza-se a numeração empregada na figura 6 acompanhada de um apóstrofo (').

Comparando-se **1**·F⁻ e **2'**·F⁻, observa-se um ligeiro aumento de -3.18 kcal·mol⁻¹ no valor de ΔE^{int} causado pela presença do Mo(0), majoritariamente pela interação orbitalar proporcionada pela interação entre o fluoreto e a ligação π^* , causando também um ligeiro aumento no valor de BDE. Esse aumento é ainda maior quando os metais positivamente carregados estão presentes (Tc(I) e Ru(II)), pois conforme já visto, há uma boa melhora da interação eletrostática. Conforme o número de metais coordenados aumenta, os valores de interação chegam a ser de 3.5 (**8**·F⁻) a 6,0 (**9**·F⁻) maiores que aquele presente em **2'**·F⁻.

Quando as pontes de amônio são consideradas, como em **3'**·F⁻, a diferença de torna menor, já que a estabilização proporcionada pelas pontes de amônio são superior àquelas proporcionada a qualquer modificação feita na natureza dos anéis aromáticos, seja por metalação com complexos meio-sanduíches de Mo(0), Tc(I) e Ru(II) ou pela modificação da natureza π como benzeno, ácido cianúrico ou triazina. Ao confrontar os valores ΔE^{int} para **3'**·F⁻ e **4**·F⁻, nota-se que a presença de Mo(0) desestabiliza o sistema em 14,88 kcal·mol⁻¹ devido a um aumento no valor ΔE^{els} , caracterizando um aumento na repulsão. Como apontado por Ortolan *et al.*,⁵⁷ a presença do metal neutro Mo(0) não só reduz a doação de carga *host-metal* como também amplifica a retrodoação *metal-host*, diminuindo a capacidade de reconhecimento aniônico do *host*. A diferença do valor de ΔE^{int} entre **3'**·F⁻, **5**·F⁻ e **6**·F⁻ é -50,96 kcal·mol⁻¹ e -115,48 kcal·mol⁻¹ respectivamente. Quando compara-se os cilindrofanos metalados e não metalados, nota-se também que a presença dos metais positivamente carregados torna os valores de ΔE^{orb} mais positivos, que como já explicado, é devido as ações antagonistas.

A modulação da acidez π dos cilindrofanos é mais efetiva por meio da metalação das porções aromáticas com $[M(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^m$ com M = Tc(I) e Ru(II) do que pela mudança dos átomos que compõem as porções aromáticas como triazina e ácido cianúrico. Por exemplo, dentre os cilindrofanos estudados por Østrøm *et al.*,⁴ aqueles contendo as porções aromáticas de ácido cianúrico foram os que melhor estabilizaram o fluoreto que seus análogos contendo benzeno e triazina. A estrutura **6'**·F⁻ tem um valor de ΔE^{int} de -342,5 kcal·mol⁻¹. Quando comparado este valor aos complexos *host-guest* **1**–**12**·F⁻ nota-se que ele é mais estável que os complexos contendo apenas NH nas pontes e aos complexos coordenados com Mo(0), o que é esperado, já que as pontes são as maiores responsáveis

pela estabilização, e a estabilização provocada pelos metais não é superior a esta, como já visto. Contudo a estabilização provocada pela complexação do metal é superior ao do anel aromático. Por exemplo, os complexos contendo apenas um metal complexado $\mathbf{4}\cdot\text{F}^-$ e $\mathbf{5}\cdot\text{F}^-$ possuem valores de estabilização adicionais de $-28,46 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $-92,98 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ referente ao $\mathbf{4}'\cdot\text{F}^-$. A disparidade desses valores é ainda maior quando consideram-se os cilindrofanos bimetalados: $-80,07 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $-208,32 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para $\mathbf{11}\cdot\text{F}^-$ e $\mathbf{12}\cdot\text{F}^-$ respectivamente, mostrando uma substancial melhoria no reconhecimento aniônico do fluoreto.

6 CONCLUSÕES

Os ciclofanos tipo cúpula mostraram-se *host* adequados à complexação do cátion lítio, com interações predominantemente de contribuições orbitais, eletrostático em menor extensão e dispersiva minimamente. Embora o valor de interação seja essencial para uma forte ligação *host-guest*, considerar a energia de preparação também têm relevância, especialmente em estruturas tensionadas como essas. O ciclofano tipo cúpula **IV**, que têm o segundo menor módulo de energia de interação, mas a menor energia de preparação, é aquele que age como o melhor receptor para o lítio.

A dureza e maciez dos heteroátomos das pontes e dos átomos nas porções apicais afetam tanto no valor de interação quanto na energia de preparação do complexo. A grande vantagem do átomo de fósforo é sua capacidade de substancialmente diminuir a tensão sobre as pontes e o anel aromático em detrimento de um aumento de tensão sob si, permitindo assim maximizar a energia de interação e minimizar a de preparação.

Os efeitos de solventes mostraram que a interação com o lítio é mais estabilizante no vácuo, seguido por clorofórmio e menos estabilizante em acetonitrila. Não foram constatadas mudanças estruturais nos diferentes meios, conforme corroborado pelos valores de ΔE^{prep} ; apenas de interação. No geral, o desempenho dos ciclofanos tipo cúpula como capturadores reduz com o aumento da polaridade do solvente.

A monometalação ou bimetalação de $[M(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^m$ com $M = \text{Mo}(0)$, $\text{Tc}(\text{I})$ e $\text{Ru}(\text{II})$ às porções aromáticas dos cilindrofanos mostrou-se ser eficaz na melhora do reconhecimento aniônico de fluoreto por essas estruturas. A principal origem dessa estabilização é o aumento da acidez π das cavidades do cilindro provocada pela habilidade do metal em drenar densidade eletrônica dessas porções aromáticas. Esta habilidade cresce à medida que a carga sob o metal aumenta e também conforme o número de metais coordenados aumenta, sendo a ordem de estabilidade obtida: $\text{Mo}(0) < 2 \text{ Mo}(0) < \text{Tc}(\text{I}) < 2 \text{ Tc}(\text{I}) < \text{Ru}(\text{II}) < 2 \text{ Ru}(\text{II})$. A estabilização oferecida pelas pontes, que interagem via ligação de hidrogênio, de amônio é maior que aquelas oferecida pela ponte de amina: $\text{NH} < \text{NH}_2^+$. Ambas tendências supramencionadas estão principalmente atreladas à estabilização que a carga positiva oferece ao fluoreto, negativamente carregado.

As componentes orbitais também são indispensáveis para a interação, e ocorrem principalmente pela formação das ligações de hidrogênio, sendo que a estabilidade promovida por três grupos amônios é superior àquela oferecida por dois $\text{Ru}(\text{II})$.

A geometria final que cada um dos complexos *host-guest* dos cilindrofanos depende de ações antagonistas entre a proximidade dos hidrogênios do ligante ao fluoreto, que tende a aumentar o comprimento da cavidade e afastar os metais, e a proximidade das porções aromáticas metaladas ao fluoreto, que tende a afastar as pontes do fluoreto. A extensão da qual um desses movimentos ocorre é limitado pelo outro e vice-versa.

Dessarte, tendo em vista a prévia seletividade ao fluoreto frente a outros ânions,

pode-se afirmar que os cilindrofanos organometálicos apresentam uma grande melhora no reconhecimento aniônico de fluoreto. Destacam-se os cilindrofanos **11** e **12**, os quais contêm três pontes de grupo amônio, NH_2^+ e são bimetalados com $[\text{Tc}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$ e $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^{2+}$, respectivamente, possuindo substancial melhora na capacidade de reconhecimento do fluoreto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 FRONTERA, A. et al. Putting Anion- π Interactions Into Perspective. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 50, n. 41, p. 9564–9583, out. 2011. ISSN 1433-7851. 13, 29
- 2 EDWARDS, A. J. Intermolecular interactions in molecular crystals: what's in a name? *Faraday Discussions*, p. 20. 13, 29
- 3 MASCAL, M. Precedent and Theory Unite in the Hypothesis of a Highly Selective Fluoride Receptor. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 45, n. 18, p. 2890–2893, 2006. ISSN 1521-3773. 13, 31, 32
- 4 ØSTRØM, I. et al. In Silico Design of Cyliandrophanes: The Role of Functional Groups in a Fluoride Selective Host. *ChemPhysChem*, v. 21, n. 17, p. 1989–2005, 2020. ISSN 1439-7641. 13, 15, 32, 33, 38, 58, 79
- 5 JR, D. E. K. Das schüssel-schloß-prinzip und die induced-fit-theorie. *Angewandte Chemie*, Wiley Online Library, v. 106, n. 23-24, p. 2468–2472, 1994. 25
- 6 ST-JACQUES, A. D.; EYAHPAISE, M.- C.; CHICA, R. A. Computational Design of Multisubstrate Enzyme Specificity. *ACS Catal.*, v. 9, n. 6, p. 5480–5485, jun. 2019. Publisher: American Chemical Society. 25
- 7 MENDOZA, F.; LLUCH, J. M.; MASGRAU, L. Computational insights into active site shaping for substrate specificity and reaction regioselectivity in the EXTL2 retaining glycosyltransferase. *Org. Biomol. Chem.*, v. 15, n. 43, p. 9095–9107, nov. 2017. ISSN 1477-0539. Publisher: The Royal Society of Chemistry. 25
- 8 CRAM, D. J. et al. Host-guest complexation. 35. Spherands, the first completely preorganized ligand systems. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 107, n. 12, p. 3645–3657, jun. 1985. ISSN 0002-7863. 25
- 9 PEDERSEN, C. J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 89, n. 26, p. 7017–7036, dez. 1967. ISSN 0002-7863. 25
- 10 DIETRICH, B.; LEHN, J.; SAUVAGE, J. Les Cryptates. *Tetrahedron Letters*, v. 10, n. 34, p. 2889–2892, jan. 1969. ISSN 00404039. 25
- 11 LEHN, J. M. Cryptates: the chemistry of macropolycyclic inclusion complexes. *Acc. Chem. Res.*, v. 11, n. 2, p. 49–57, fev. 1978. ISSN 0001-4842. 25
- 12 KYBA, E. P. et al. Chiral, hinged, and functionalized multiheteromacrocycles. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 95, n. 8, p. 2691–2692, abr. 1973. ISSN 0002-7863. 25
- 13 CRAM, D. J. et al. Spherands - ligands whose binding of cations relieves enforced electron-electron repulsions. *J. Am. Chem. Soc.*, n. 22, p. 3, oct 1979. 25
- 14 LEHN, J. Supramolecular chemistry. *Science*, v. 260, n. 5115, p. 1762–1763, jun. 1993. ISSN 0036-8075, 1095-9203. 26
- 15 OESTROEM, I. *In-silico design of cage-type cyclophanes*. Tese (Dissertação de mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2019. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/215270>>. 26

- 16 STEED, J. W.; ATWOOD, J. L.; GALE, P. A. Definition and Emergence of Supramolecular Chemistry Adapted in part from *Supramolecular Chemistry*, J. W. Steed and J. L. Atwood, Wiley: Chichester, 2nd Ed., 2009. In: GALE, P. A.; STEED, J. W. (Ed.). *Supramolecular Chemistry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2012. p. smc002. ISBN 978-0-470-74640-0 978-0-470-66134-5. 26, 27
- 17 DESIRAJU, G. Hydrogen Bonding. In: *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*. [S.l.]: CRC Press, 2004. v. 1,2, p. 1648. ISBN 0-8247-4725-9. 27
- 18 MULLER, P. Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry*, v. 66, n. 5, p. 1077–1184, 1994. ISSN 1365-3075. 27
- 19 DESIRAJU, G. R.; STEINER, T. *The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology*. 1ª edição. ed. Oxford ; New York: Oxford University Press, 1999. ISBN 978-0-19-850252-4. 27
- 20 ARUNAN, E. et al. Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure and Applied Chemistry*, v. 83, n. 8, p. 1637–1641, jul. 2011. ISSN 1365-3075, 0033-4545. 27
- 21 HANSEN, P. E.; SPANGET-LARSEN, J. NMR and IR Investigations of Strong Intramolecular Hydrogen Bonds. *Molecules*, v. 22, n. 4, p. 552, abr. 2017. Number: 4 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute. 28
- 22 MA, J. C.; DOUGHERTY, D. A. The Cation π Interaction. *Chem. Rev.*, v. 97, n. 5, p. 1303–1324, ago. 1997. ISSN 0009-2665. 28
- 23 DOUGHERTY, D. A. The Cation Interaction1. *Acc. Chem. Res.*, v. 46, n. 4, p. 885–893, abr. 2013. ISSN 0001-4842. 28
- 24 JACKSON, J. D. *Classical Electrodynamics Third Edition*. 3rd edition. ed. New York: Wiley, 1998. ISBN 978-0-471-30932-1. 28
- 25 CUBERO, E.; LUQUE, F. J.; OROZCO, M. Is polarization important in cation- π interactions? *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 95, n. 11, p. 5976–5980, 1998. 28
- 26 FRONTERA, A.; QUIÑONERO, D.; DEYÀ, P. M. Cation- π and anion- π interactions. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, Wiley Online Library, v. 1, n. 3, p. 440–459, 2011. 28
- 27 GARAU, C. et al. Cation π versus Anion π Interactions: Energetic, Charge Transfer, and Aromatic Aspects. *J. Phys. Chem. A*, v. 108, n. 43, p. 9423–9427, out. 2004. ISSN 1089-5639, 1520-5215. 28
- 28 ALBRECHT, M. et al. Structural Versatility of Anion π Interactions in Halide Salts with Pentafluorophenyl Substituted Cations. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 130, n. 14, p. 4600–4601, abr. 2008. ISSN 0002-7863, 1520-5126. 28
- 29 BERRYMAN, O. B. et al. Structural Criteria for the Design of Anion Receptors: The Interaction of Halides with Electron-Deficient Arenes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 129, n. 1, p. 48–58, jan. 2007. ISSN 0002-7863, 1520-5126. 28

- 30 Cyclophanes. In: NIČ, M. et al. (Ed.). *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. 2.1.0. ed. Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2009. ISBN 978-0-9678550-9-7. 29
- 31 PELLONI, S. et al. Magnetic Field-Induced Alignment of Molecular Rotor-Shaped Cyclophanes. *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 1, n. 9, p. 1463–1467, maio 2010. ISSN 1948-7185. 29
- 32 FLOOD, A. H.; LIU, Y.; STODDART, J. F. From Cyclophanes to Molecular Machines. In: GLEITER, R.; HOPF, H. (Ed.). *Modern Cyclophane Chemistry*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. p. 485–518. ISBN 978-3-527-60396-1 978-3-527-30713-5. 29
- 33 MATTEI, P.; DIEDERICH, F. Catalytic Cyclophanes. Part XI. A flavo-thiazolium-cyclophane as a biomimetic catalyst for the preparative-scale electro-oxidation of aromatic aldehydes to methyl esters. *Helv. Chim. Acta*, v. 80, n. 5, p. 1555–1588, ago. 1997. ISSN 0018-019X, 1522-2675. 29
- 34 PYE, P. J. et al. A New Planar Chiral Bisphosphine Ligand for Asymmetric Catalysis: Highly Enantioselective Hydrogenations under Mild Conditions. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 119, n. 26, p. 6207–6208, jul. 1997. ISSN 0002-7863, 1520-5126. 29
- 35 MURAKAMI, Y.; HAYASHIDA, O.; NAGAI, Y. Enantioselective Discrimination by Cage-Type Cyclophanes Bearing Chiral Binding Sites in Aqueous Media. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 116, n. 6, p. 2611–2612, mar. 1994. ISSN 0002-7863. 29
- 36 GAVIN, J. A. et al. Chiral Molecular Recognition in a Tripeptide Benzylviologen Cyclophane Host. *J. Org. Chem.*, v. 63, n. 22, p. 7663–7669, out. 1998. ISSN 0022-3263, 1520-6904. 29
- 37 PASCAL, R. A. Molecular “Iron Maidens”: Ultrashort Nonbonded Contacts in Cyclophanes and Other Crowded Molecules. *European Journal of Organic Chemistry*, v. 2004, n. 18, p. 3763–3771, 2004. ISSN 1099-0690. 29, 30
- 38 RICCI, A.; DANIELI, R.; ROSSINI, S. Macrocyclic sulphide synthesis: trithia[n $n+1, 2n+4$][$2n+1$]metacyclophanes. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, n. 16, p. 1691, 1976. ISSN 0300-922X, 1364-5463. 30
- 39 PASCAL, R. A.; GROSSMAN, R. B. A comment on the structure and proton NMR spectrum of 2,8,17-trithia[45,12][9]metacyclophane. *J. Org. Chem.*, v. 52, n. 20, p. 4616–4617, out. 1987. ISSN 0022-3263, 1520-6904. 30
- 40 PASCAL, R. A.; SPERGEL, J.; ENGEN, D. V. Synthesis and X-ray crystallographic characterization of a (1,3,5)cyclophane with three amide N-H groups surrounding a central cavity. A neutral host for anion complexation. *Tetrahedron Letters*, v. 27, n. 35, p. 4099–4102, jan. 1986. ISSN 0040-4039. 30
- 41 HEYER, D.; LEHN, J.-M. Anion coordination chemistry - synthesis and anion binding features of cyclophane type macrobicyclic anion receptor molecules. *Tetrahedron Letters*, v. 27, n. 48, p. 5869–5872, jan. 1986. ISSN 0040-4039. 30
- 42 MASCAL, M. et al. S-Cylindrophanes: From Metal Tweezers to Metal Sandwiches. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 38, n. 13-14, p. 1968–1971, 1999. ISSN 1521-3773. 31

- 43 MASCAL, M. et al. On the Nature of Arene η^6 Interactions in the Solid State and the Use of Cyliandrophanes as Ligands for Sandwich Complexation of Metals with Longer-Range Interactions with the Benzene Ring. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2000, n. 3, p. 485–490, 2000. ISSN 1099-0682. 31
- 44 COTTON, F. A. et al. *Advanced Inorganic Chemistry*. 6th edition. ed. New York: Wiley-Interscience, 1999. ISBN 978-0-471-19957-1. 31
- 45 DALE, J. Conformational Aspects of Many-Membered Rings. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v. 5, n. 12, p. 1000–1021, dez. 1966. ISSN 0570-0833, 1521-3773. 31
- 46 SAMANTA, R.; KUMAR, B. S.; PANDA, P. K. Calix[4]pyrroles with Shortest Possible Strap: Exclusively Selective toward Fluoride Ion. *Org. Lett.*, v. 17, n. 17, p. 4140–4143, set. 2015. ISSN 1523-7060, 1523-7052. 31
- 47 KIM, S. K.; LYNCH, V. M.; SESSLER, J. L. Cone Calix[4]arene Diethyl Ester Strapped Calix[4]pyrrole: A Selective Receptor for the Fluoride Anion. *Org. Lett.*, v. 16, n. 23, p. 6128–6131, dez. 2014. ISSN 1523-7060, 1523-7052. 31
- 48 DELECLUSE, M. et al. Highly Selective Fluoride Recognition by a Small Tris-Urea Covalent Cage. *J. Org. Chem.*, v. 85, n. 7, p. 4706–4711, abr. 2020. ISSN 0022-3263. Publisher: American Chemical Society. 31
- 49 SANDHU, R. et al. Serum Fluoride and Sialic Acid Levels in Osteosarcoma. *Biol Trace Elem Res*, v. 144, n. 1, p. 1–5, dez. 2011. ISSN 1559-0720. 31
- 50 GRANDJEAN, P.; LANDRIGAN, P. J. Developmental neurotoxicity of industrial chemicals. *The Lancet*, v. 368, n. 9553, p. 2167–2178, dez. 2006. ISSN 0140-6736, 1474-547X. Publisher: Elsevier. 31
- 51 GAZZANO, E. et al. Fluoride Effects: The Two Faces of Janus. *CMC*, v. 17, n. 22, p. 2431–2441, ago. 2010. ISSN 09298673. 31
- 52 REDDY, M. A.; FICHTNER, M. Batteries based on fluoride shuttle. *J. Mater. Chem.*, v. 21, n. 43, p. 17059–17062, out. 2011. ISSN 1364-5501. Publisher: The Royal Society of Chemistry. 31
- 53 SUBBAIYAN, N. K. et al. Enhanced photocurrents via redox modulation by fluoride binding to oxoporphyrinogen in a zinc porphyrin-oxoporphyrinogen surface modified TiO₂ supramolecular solar cell. *Chem. Commun.*, v. 47, n. 21, p. 6003–6005, maio 2011. ISSN 1364-548X. Publisher: The Royal Society of Chemistry. 31
- 54 GROCHALA, W. The theory-driven quest for a novel family of superconductors: fluorides. *J. Mater. Chem.*, v. 19, n. 38, p. 6949, 2009. ISSN 0959-9428, 1364-5501. 31
- 55 MAKOWSKI, P. et al. Organic materials for hydrogen storage applications: from physisorption on organic solids to chemisorption in organic molecules. *Energy Environ. Sci.*, v. 2, n. 5, p. 480, 2009. ISSN 1754-5692, 1754-5706. 31
- 56 MASCAL, M. et al. Fluoride-Selective Host Based on Anion- π Interactions, Ion Pairing, and Hydrogen Bonding: Synthesis and Fluoride-Ion Sandwich Complex. *Angew. Chem.*, v. 119, n. 46, p. 8938–8940, nov. 2007. ISSN 00448249, 15213757. 32

- 57 ORTOLAN, A. O. et al. Anion Recognition by Organometallic Calixarenes: Analysis from Relativistic DFT Calculations. *Organometallics*, v. 37, n. 13, p. 2167–2176, jul. 2018. ISSN 0276-7333, 1520-6041. 32, 33, 58
- 58 MENON, A. S.; RADOM, L. Consequences of Spin Contamination in Unrestricted Calculations on Open-Shell Species: Effect of HartreeFock and MøllerPlesset Contributions in Hybrid and Double-Hybrid Density Functional Theory Approaches †. *J. Phys. Chem. A*, v. 112, n. 50, p. 13225–13230, dez. 2008. ISSN 1089-5639, 1520-5215. 33
- 59 NEESE, F. The ORCA program system. *WIREs Computational Molecular Science*, v. 2, n. 1, 2012. ISSN 1759-0884. 37, 38
- 60 KOHN, W.; BECKE, A. D.; PARR, R. G. Density Functional Theory of Electronic Structure. *J. Phys. Chem.*, v. 100, n. 31, p. 12974–12980, jan. 1996. ISSN 0022-3654, 1541-5740. 37
- 61 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, set. 1988. ISSN 0556-2791. 37
- 62 PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, v. 33, n. 12, p. 8822–8824, jun. 1986. ISSN 0163-1829. 37
- 63 WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 7, n. 18, p. 3297, 2005. ISSN 1463-9076, 1463-9084. 37, 38
- 64 GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, v. 132, n. 15, p. 154104, abr. 2010. ISSN 0021-9606. Publisher: American Institute of Physics. 37
- 65 JOHNSON, E. R.; BECKE, A. D. A post-Hartree–Fock model of intermolecular interactions. *J. Chem. Phys.*, v. 123, n. 2, p. 024101, jul. 2005. ISSN 0021-9606. Publisher: American Institute of Physics. 37
- 66 GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, v. 32, n. 7, 2011. ISSN 1096-987X. 37
- 67 MARENICH, A. V.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, n. 18, p. 6378–6396, maio 2009. ISSN 1520-6106, 1520-5207. 37
- 68 MITORAJ, M. P.; MICHALAK, A.; ZIEGLER, T. A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 5, n. 4, p. 962–975, abr. 2009. ISSN 1549-9618, 1549-9626. 38
- 69 ZIEGLER, T.; RAUK, A. On the calculation of bonding energies by the Hartree Fock Slater method. *Theoret. Chim. Acta*, v. 46, n. 1, p. 1–10, mar. 1977. ISSN 1432-2234. 38

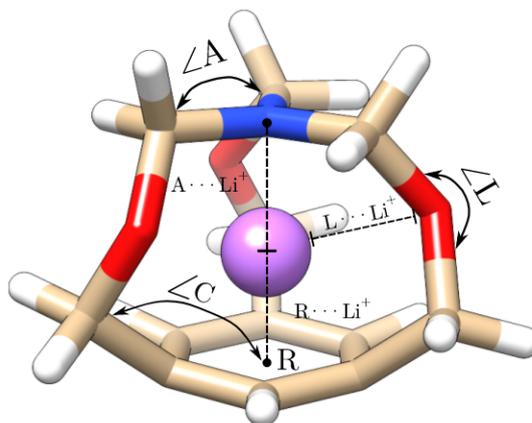
- 70 VELDE, G. te et al. Chemistry with adf. *J. Comput. Chem.*, John Wiley & Sons, Inc., v. 22, n. 9, p. 931–967, 2001. ISSN 1096-987X. 38, 42
- 71 LENTHE, E. V.; BAERENDS, E. J. Optimized Slater-type basis sets for the elements 1-118. *J. Comput. Chem.*, v. 24, n. 9, p. 1142–1156, jul. 2003. ISSN 0192-8651, 1096-987X. 38
- 72 WEINHOLD, F.; LANDIS, C. R. NATURAL BOND ORBITALS AND EXTENSIONS OF LOCALIZED BONDING CONCEPTS. *Chem. Educ. Res. Pract.*, v. 2, n. 2, p. 91–104, maio 2001. ISSN 1756-1108. Publisher: The Royal Society of Chemistry. 38
- 73 GLENDENING, E. D.; LANDIS, C. R.; WEINHOLD, F. Natural bond orbital methods. *WIREs Computational Molecular Science*, v. 2, n. 1, 2012. ISSN 1759-0884. 38, 41
- 74 FRISCH, M. J. et al. *Gaussian~16 Revision C.01*. 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT. 38
- 75 LENTHE, E. v.; BAERENDS, E. J.; SNIJDERS, J. G. Relativistic regular two-component Hamiltonians. *J. Chem. Phys.*, v. 99, n. 6, p. 4597–4610, set. 1993. ISSN 0021-9606. Publisher: American Institute of Physics. 38
- 76 LEEUWEN, R. van et al. Exact solutions of regular approximate relativistic wave equations for hydrogen-like atoms. *J. Chem. Phys.*, v. 101, n. 2, p. 1272–1281, jul. 1994. ISSN 0021-9606. Publisher: American Institute of Physics. 38
- 77 MOROKUMA, K. EDA morokuma. *The Journal of Chemical Physics*, v. 55, n. 3, p. 1236–1244, ago. 1971. ISSN 0021-9606, 1089-7690. 39
- 78 RAUPACH, M.; TONNER, R. A periodic energy decomposition analysis method for the investigation of chemical bonding in extended systems. *The Journal of Chemical Physics*, v. 142, n. 19, p. 194105, maio 2015. ISSN 0021-9606, 1089-7690. 39, 40, 41
- 79 VELDE, G. te et al. Chemistry with ADF. *Journal of Computational Chemistry*, v. 22, n. 9, p. 931–967, jul. 2001. ISSN 0192-8651, 1096-987X. 39
- 80 LEVINE, I. *Quantum Chemistry*. 8. ed. New York: Pearson, 2014. ISBN ISBN-13: 978-0-321-80345-0. 40
- 81 LANDIS, C. R.; WEINHOLD, F. The NBO View of Chemical Bonding. In: *The Chemical Bond*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2014. p. 91–120. ISBN 978-3-527-66469-6. Section: 3. 41
- 82 GILLESPIE, R. J. The valence-shell electron-pair repulsion (VSEPR) theory of directed valency. *J. Chem. Educ.*, v. 40, n. 6, p. 295, jun. 1963. ISSN 0021-9584. Publisher: American Chemical Society. 44
- 83 MIESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. *Inorganic Chemistry*. 5^a edição. ed. Boston: Prentice Hall, 2013. ISBN 978-0-321-81105-9. 44
- 84 CARAMORI, G. F. et al. The usefulness of energy decomposition schemes to rationalize host–guest interactions. *Dalton Trans.*, v. 49, n. 48, p. 17457–17471, 2020. ISSN 1477-9226, 1477-9234. 81

APÊNDICE A – INFORMAÇÕES ADICIONAIS CICLOFANOS TIPO CÚPULA

A.1 PARÂMETROS GEOMÉTRICOS

Ao incorporar o íon lítio à estrutura do *host* notou-se a mudança de parâmetros estruturais. Esses parâmetros estão ilustrados na figura A.1 e indicam: $\mathbf{A} \cdots \text{Li}^+$ a distância entre o átomo apical e o lítio; $\mathbf{R} \cdots \text{Li}^+$ a distância entre o centróide do anel aromático e o lítio; $\mathbf{L} \cdots \text{Li}^+$ a média das distâncias do lítio aos heteroátomos das pontes; $\mathbf{A} \cdots \mathbf{R}$ a distância do átomo apical ao centróide do anel aromático; $\angle \mathbf{L}$ a média dos ângulos de ligação dos heteroátomos das pontes; $\angle \mathbf{A}$ a média dos ângulos de ligação do átomo apical; $\angle \mathbf{C}$ a média dos ângulos de ligação do carbono cabeça de ponte do anel aromático. Esses valores estão compilados na tabela A.1. No caso dos ciclofanos na ausência de lítio, foi inserido um *dummy atom* no ponto médio entre o centróide do anel aromático e o átomo apical, e os respectivos valores computados.

Figura A.1 – Parâmetros geométricos avaliados para os ciclofanos tipo cúpula., tomando como exemplo o complexo *host-guest* **I**·Li⁺.



Fonte: Próprio autor.

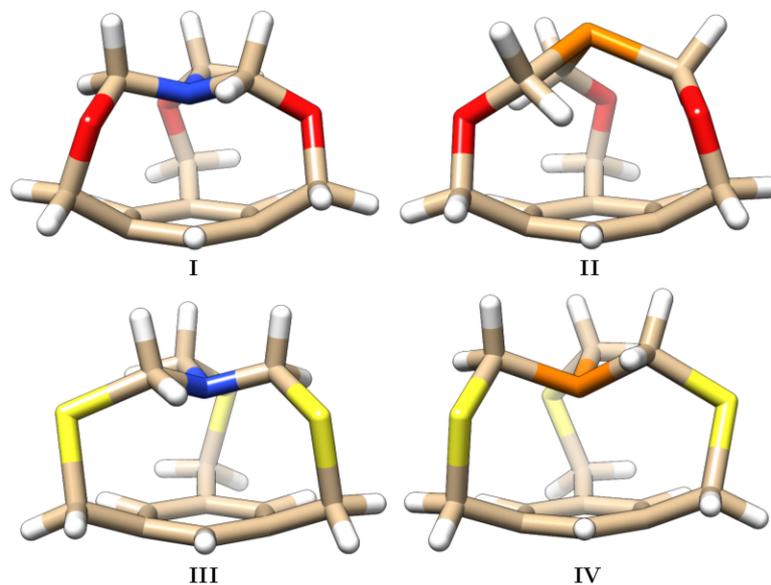
Tabela A.1 – Variação dos parâmetros geométricos do ciclofanos tipo cúpula **I–IV** e seus respectivos complexos *host-guest* com lítio em vácuo.

	$\mathbf{A} \cdots \text{Li}^+$	$\mathbf{R} \cdots \text{Li}^+$	$\mathbf{L} \cdots \text{Li}^+$	$\mathbf{A} \cdots \mathbf{R}$	$\angle \mathbf{L}$	$\angle \mathbf{A}$	$\angle \mathbf{C}$
I → I ·Li ⁺	1.27 1.78	1.27 1.49	2.58 2.34	2.54 3.28	117.2 124.5	114.7 120.1	149.6 143.2
II → II ·Li ⁺	1.80 2.29	1.80 1.67	2.51 2.35	3.60 3.96	116.0 119.1	105.1 102.1	152.9 148.7
III → III ·Li ⁺	1.34 1.78	1.34 1.51	2.98 2.88	2.69 3.29	104.8 111.4	113.6 118.2	160.2 154.5
IV → IV ·Li ⁺	1.32 2.33	1.32 1.70	3.16 2.89	2.63 4.04	106.8 105.4	107.7 102.3	160.3 160.2

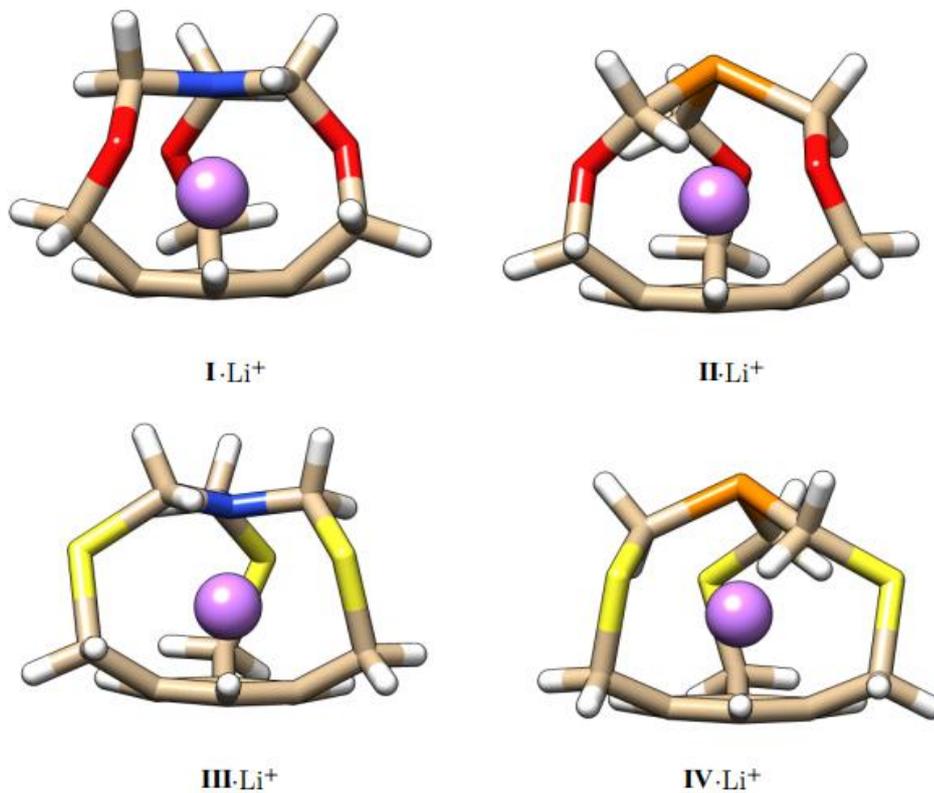
Fonte: Próprio autor.

A.2 FIGURAS DAS ESTRUTURAS OTIMIZADAS

Figura A.2 – Ciclofanos tipo cúpula **I–IV**. As cores representam: branco = hidrogênio; bege = carbono; azul = nitrogênio; vermelho = oxigênio; laranja = fósforo; amarelo = nitrogênio; lilás = lítio.



Fonte: Próprio autor.

Figura A.3 – Complexos de inclusão dos ciclofanos tipo cúpula I–IV·Li⁺.

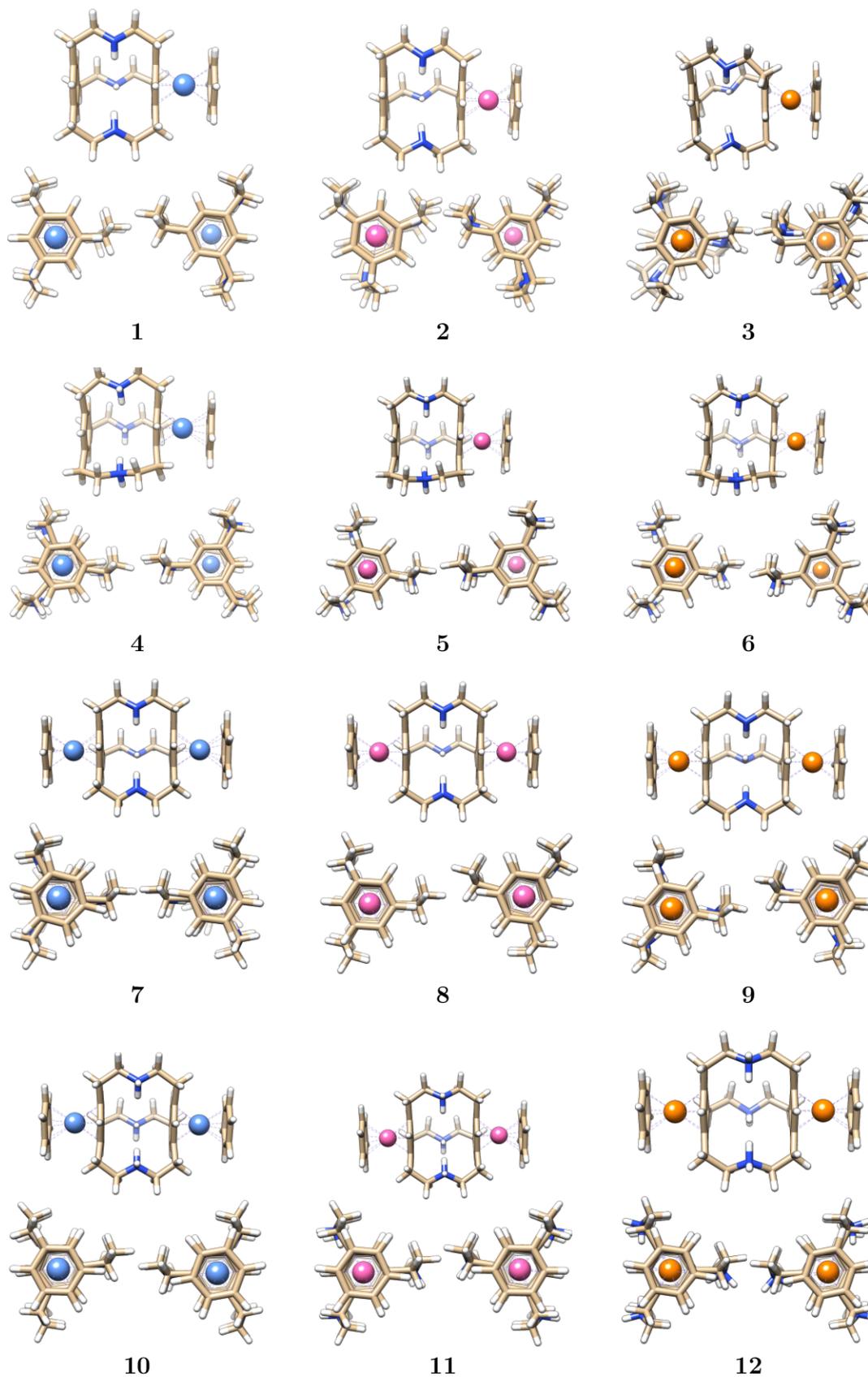
Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE B – INFORMAÇÕES ADICIONAIS DOS CILINDROFANOS

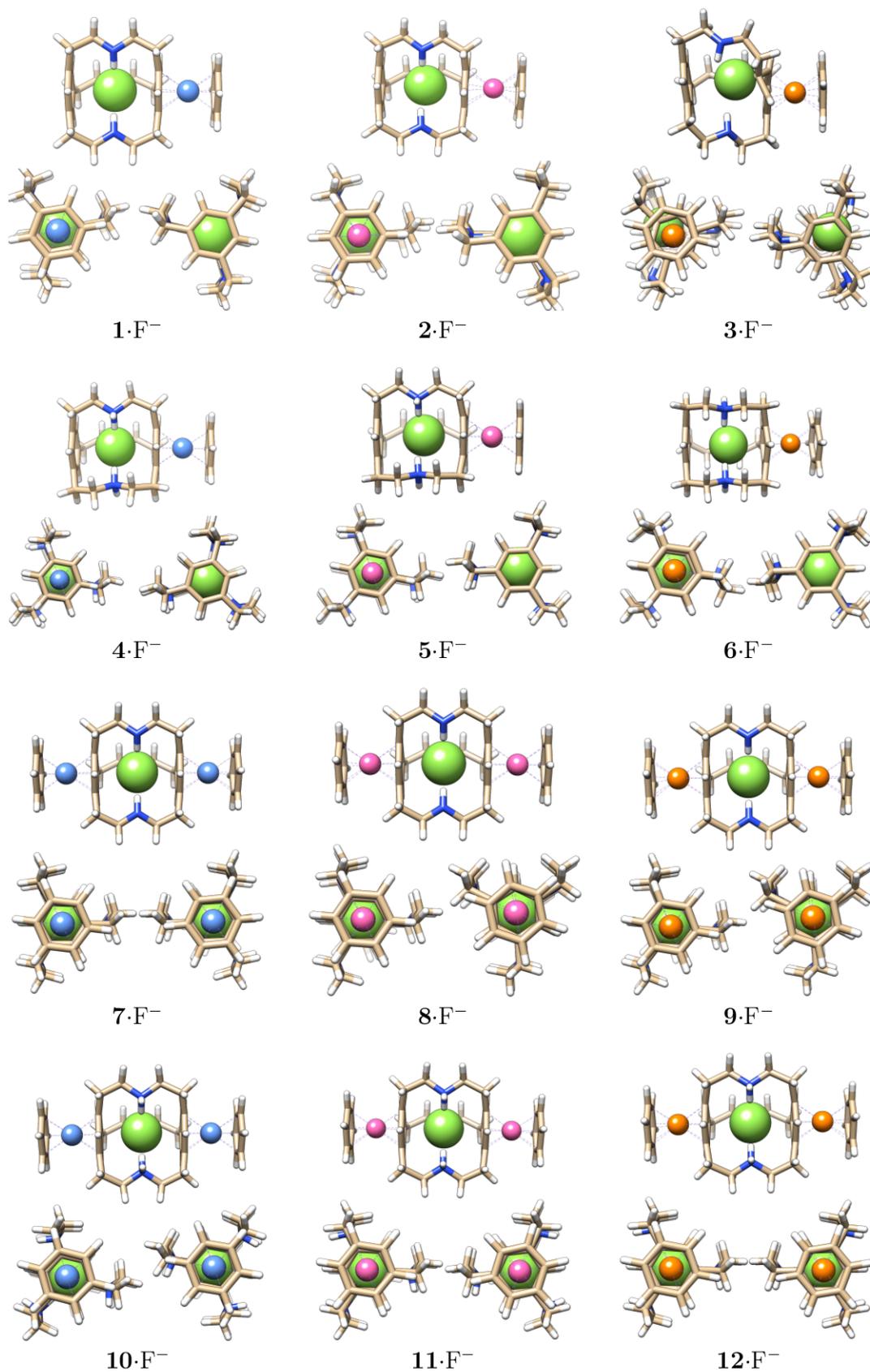
B.1 FIGURAS DAS ESTRUTURAS OTIMIZADAS

As figuras B.1 e B.2 ilustram as visões frontal (ao centro), superior (à esquerda) e inferior (à direita) das estruturas otimizadas dos cilindrofanos e dos complexos *host-guest* **1–12**·F⁻, respectivamente. As cores designam: azul flor de milho para Mo(0), rosa choque para Tc(I), e laranja para Ru(II).

Figura B.1 – Estruturas otimizadas dos cilindrofanos 1–12.



Fonte: Próprio autor.

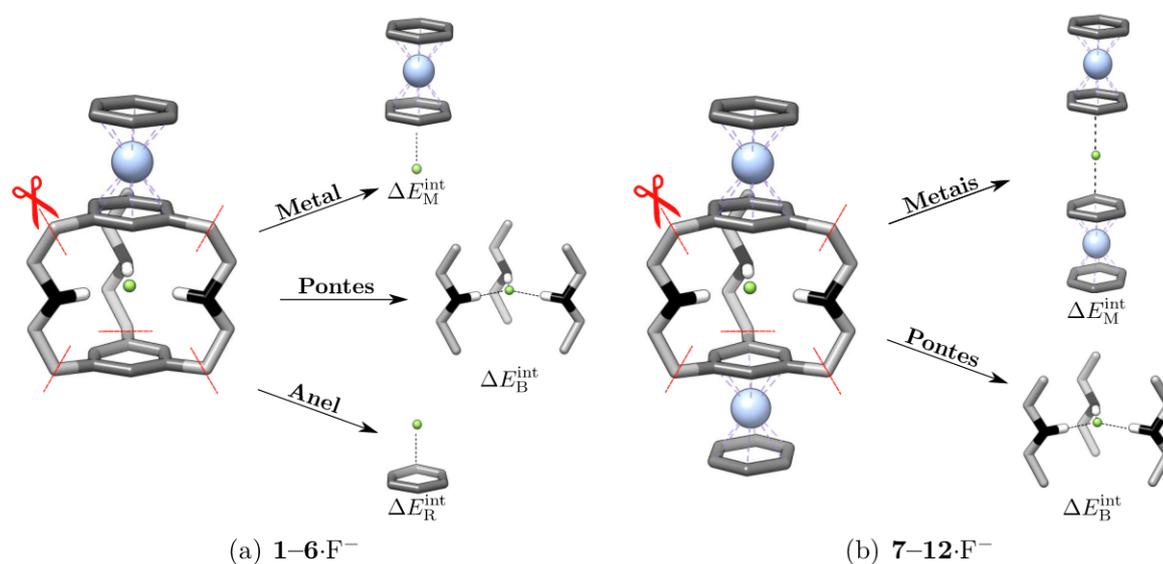
Figura B.2 – Estruturas otimizadas dos complexos *host-guest* 1–12·F⁻.

Fonte: Próprio autor.

B.2 ANÁLISE DE DECOMPOSIÇÃO DE ENERGIA

A interação entre os cilindrofanos e o fluoreto podem ser divididas em interações de curto alcance e de longo alcance. A primeira consiste na formação das ligações de hidrogênio entre os ligantes das pontes e o ânion, presentes nos sistemas **1–12**·F⁻. A última é composta por dois tipos: interação entre o íon fluoreto e o anel aromático (exclusivo aos sistemas **1–6**·F⁻) e a interação com os complexos sanduíches metálicos, presentes em todos os sistemas. A figura B.3 ilustra os esquemas de fragmentação utilizados, onde os hidrogênios dos esqueletos carbônicos foram omitidos por questão de limpeza. Completou-se a valência dos átomos seccionados com hidrogênios dos quais foram otimizados na ausência de fluoreto, de maneira que os demais dos átomos mantiveram-se estáticos. Por fim, as energias de interação desses fragmentos foram calculadas pela análise de decomposição de energia (tabela 9). A simbologia aqui utilizada denota a interação com as pontes, $\Delta E_{\mathbf{B}}^{\text{int}}$; com o anel aromático, $\Delta E_{\mathbf{R}}^{\text{int}}$; e com o(s) complexo(s) metálico(s), $\Delta E_{\mathbf{M}}^{\text{int}}$. A fragmentação das energias de interações com os anéis aromáticos dos cilindrofanos (**R**), com as pontes (**B**) e com os complexos sanduíches $[\text{M}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]^m$ (**M**) são mostradas nas tabelas B.1, B.3, B.2, respectivamente.

Figura B.3 – Esquema de fragmentação dos cilindrofanos para análise de efeitos de curto e longo alcances. Hidrogênios dos esqueletos carbônicos omitidos.



Fonte: Próprio autor.

Tabela B.1 – Fragmentação das porções aromáticas dos cilindrofanos **1–6**·F⁻.

R	ΔE^{int}	ΔE^{Pauli}	ΔE^{els}	ΔE^{orb}	ΔE^{dis}	$q_{\mathbf{R}}$	$q_{\mathbf{G}}$
1 ·F ⁻	-1.37	8.12	5.58	-13.65 (90.6%)	-1.42 (9.40%)	-0.0775	-0.9225
2 ·F ⁻	-1.61	6.84	6.15	-12.90 (90.6%)	-1.34 (9.40%)	-0.0763	-0.9238
3 ·F ⁻	-1.75	3.92	6.91	-11.42 (90.78%)	-1.16 (9.22%)	-0.0765	-0.9235
4 ·F ⁻	-0.99	8.37	5.87	-13.82 (90.7%)	-1.41 (9.30%)	-0.0795	-0.9205
5 ·F ⁻	-0.95	7.04	6.59	-13.22 (90.7%)	-1.35 (9.30%)	-0.0780	-0.9220
6 ·F ⁻	-1.30	5.07	7.01	-12.14 (90.7%)	-1.25 (9.30%)	-0.0749	-0.9251

Fonte: Próprio autor.

Tabela B.2 – Fragmentação das porções aromáticas contendo os metais para os cilindrofanos **1–12**·F⁻.

M	ΔE^{int}	ΔE^{Pauli}	ΔE^{els}	ΔE^{orb}	ΔE^{dis}	$q_{\mathbf{M}}$	$q_{\mathbf{G}}$
1 ·F ⁻	-9.25	9.73	4.75	-22.02 (93.5%)	-1.52 (6.5%)	-0.1071	-0.8941
2 ·F ⁻	-90.34	16.17	-76.38(71.7%)	-28.45 (26.7%)	-1.68 (1.6%)	0.8105	-0.8105
3 ·F ⁻	-273.46	281.34	-324.18 (58.43%)	-229.50 (41.37%)	-1.11 (0.20%)	1.4740	-0.4734
4 ·F ⁻	-6.16	7.84	8.37	-20.91 (90.5%)	-1.45 (6.5%)	-0.1032	-0.8958
5 ·F ⁻	-86.81	9.71	-69.48 (72.0%)	-25.52 (26.4%)	-1.51 (1.56%)	0.8093	-0.8080
6 ·F ⁻	-182.05	13.02	-151.45 (77.6%)	-42.03 (21.5%)	-1.59 (0.9%)	1.6443	-0.6437
7 ·F ⁻	-13.15	18.34	8.50	-36.99 (92.52%)	-2.99 (7.48%)	-0.1483	-0.8536
8 ·F ⁻	-152.03	21.33	-132.94 (76.69%)	-37.32 (21.53%)	-3.09 (1.78%)	1.8325	-0.8346
9 ·F ⁻	-299.18	21.34	-277.08 (86.45%)	-40.36 (12.59%)	-3.08 (0.96%)	3.7709	-0.7729
10 ·F ⁻	-8.43	15.95	14.54	-36.02 (92.55%)	-2.90 (7.45%)	-0.1500	-0.8524
11 ·F ⁻	-147.27	14.54	-124.67 (77.05%)	-34.31 (21.21%)	-2.82 (1.74%)	1.8337	-0.8356
12 ·F ⁻	-290.31	11.48	-262.85 (87.10%)	-36.31 (12.03%)	-2.63 (0.87%)	3.7534	-0.7538

Fonte: Próprio autor.

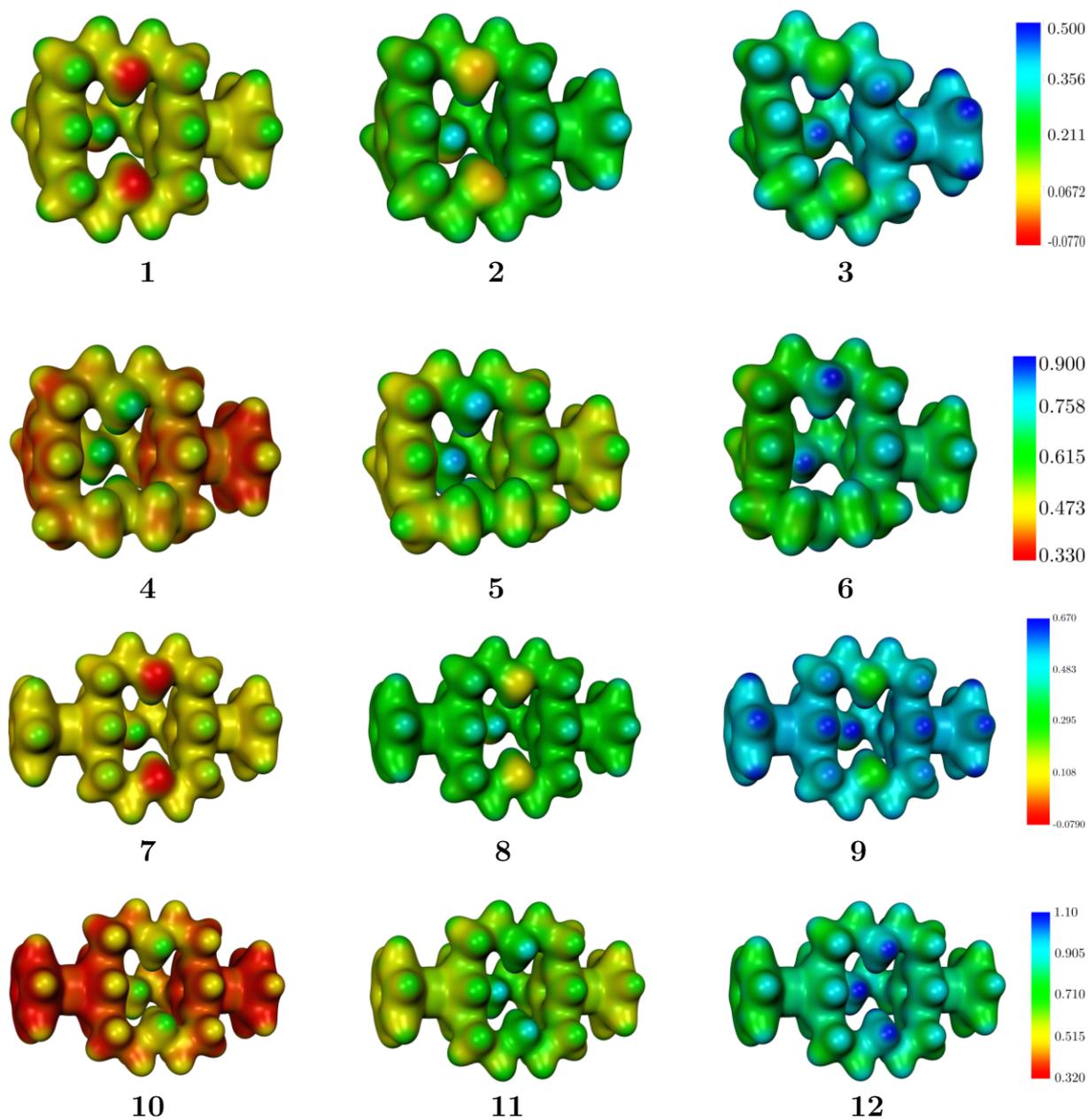
Tabela B.3 – Fragmentação das pontes.

B	ΔE^{int}	ΔE^{Pauli}	ΔE^{els}	ΔE^{orb}	ΔE^{dis}	$q_{\mathbf{B}}$	$q_{\mathbf{G}}$
1 ·F ⁻	-63.15	47.50	-55.08 (49.8%)	-52.69 (47.6%)	-2.89 (2.6%)	-0.2035	-0.7965
2 ·F ⁻	-61.95	43.18	-51.67 (49.1%)	-50.60 (48.1%)	-2.88 (2.8%)	-0.1974	-0.8026
3 ·F ⁻	-37.62	57.60	-46.37 (48.70%)	-46.17 (48.49%)	-2.68 (5.14%)	-0.1783	-0.8218
4 ·F ⁻	-342.87	71.44	-344.95 (83.3%)	-66.31 (16.0%)	-3.05 (0.7%)	2.7663	-0.7664
5 ·F ⁻	-341.30	62.53	-338.87 (83.9%)	-61.91 (15.3%)	-3.05 (0.8%)	2.7772	-0.7772
6 ·F ⁻	-334.62	49.77	-325.47 (84.7%)	-55.93 (14.6%)	-2.99 (0.7%)	2.7925	-0.7924
7 ·F ⁻	-62.79	44.79	-53.28 (49.53%)	-51.44 (47.81%)	-2.86 (2.66%)	-0.2003	-0.7996
8 ·F ⁻	-61.81	40.97	-50.40 (49.04%)	-49.55 (48.21%)	-2.83 (2.75%)	-0.1946	-0.8053
9 ·F ⁻	-61.01	39.53	-49.07 (48.81%)	-48.65 (48.39%)	-2.81 (2.80%)	-0.1912	-0.8087
10 ·F ⁻	-342.83	71.79	-345.00 (83.21%)	-66.59 (16.06%)	-3.03 (0.73%)	2.7656	-0.7655
11 ·F ⁻	-340.75	57.21	-336.38 (84.51%)	-58.71 (14.75%)	-2.87 (0.74%)	2.7846	-0.7845
12 ·F ⁻	-334.34	47.48	-324.60 (85.02%)	-54.27 (14.21%)	-2.94 (0.77%)	2.7979	-0.7979

Fonte: Próprio autor.

B.3 MAPAS DE POTENCIAL ELETROSTÁTICO

Figura B.4 – Mapas de Potencial Eletrostático para o cilindrofanos **1–12** de geometria preparada. Valores de potencial em a.u. e superfícies com isovalores de 0.03.



Fonte: Próprio autor.

B.4 ANÁLISE DE DECOMPOSIÇÃO DE ENERGIA DE CILINDROFANOS NÃO METALADOS

Os dados da tabela B.4 foram extraídos do trabalho de Ostrøm *et al.*,⁴ onde foram estudados os nove cilindrofanos da figura 6). Para referir-se a essas estruturas, e diferenciá-las deste trabalho, utilizará-se a numeração empregada nessa figura acompanhada de um apóstrofo (').

Tabela B.4 – Análise de Decomposição de Energia para os cilindrofanos $1'-9'\cdot F^-$, estudados por Ostrøm *et al.*⁴ com valores de energia em kcal·mol⁻¹. Cargas de Hirshfeld em a.u.

HG	ΔE^{prep}	ΔE^{int}	ΔE^{Pauli}	ΔE^{els}	ΔE^{orb}	ΔE^{dis}	BDE	q_{H}	q_{G}
$1'\cdot F^-$	2.4	-26.1	64.4	-24.9 (28%)	-60.4 (67%)	-5.1 (5%)	23.7	-0.204	-0.796
$2'\cdot F^-$	9.0	-51.9	64.3	-47.8 (62.1%)	-63.3(54%)	-5.2 (5%)	42.9	-0.203	-0.797
$3'\cdot F^-$	28.5	-317.0	86.3	-320.0 (79%)	-78.0 (19%)	-5.3 (2%)	288.5	2.763	-0.763
$4'\cdot F^-$	2.1	-56.4	61.5	-55.6 (47%)	-56.9 (48%)	-5.4 (5%)	288.5	-0.188	-0.812
$5'\cdot F^-$	4.62	-80.3	62.3	-78.0 (55%)	-59.3 (41%)	-5.2 (4%)	54.2	-0.188	-0.812
$6'\cdot F^-$	38.6	-342.5	78.6	-346.6 (82%)	-68.8 (16%)	-5.7 (1%)	303.8	2.798	-0.798
$7'\cdot F^-$	9.8	-40.4	64.8	-42.4 (40%)	-57.7 (55%)	-5.1 (5.1%)	30.6	-0.191	-0.809
$8'\cdot F^-$	4.8	-66.2	68.6	-67.8 (50%)	-61.9 (46%)	-5.1 (4%)	61.4	-0.195	-0.805
$9'\cdot F^-$	45.7	-336.7	85.9	-344.1 (81%)	-73.3 (17%)	-5.2 (2%)	291.0	2.782	-0.782

Fonte: Ostrøm *et al.*⁴ Tabela reproduzida com autorização de John Wiley & Sons.

ANEXO A – ARTIGO PUBLICADO

O artigo de perspectiva "*The usefulness of energy decomposition schemes to rationalize host-guest interactions*"⁸⁴ aborda como as análises de decomposição de energias são parte essencial de uma compreensão mais profunda das interações em complexos *host-guest* para diversos sistemas.



Cite this: *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 17457

The usefulness of energy decomposition schemes to rationalize host–guest interactions

Giovanni F. Caramori,^a Ina Østrøm,^a Alexandre O. Ortolan,^a Glaucio R. Nagurniak,^a Vitor M. Besen,^a Alvaro Muñoz-Castro,^b Renato P. Orenha,^c Renato L. T. Parreira^c and Sérgio E. Galembeck^d

This perspective focuses on the crucial role that energy decomposition schemes play in elucidating the physical nature of non-covalent interactions in supramolecular systems, particularly from the point of view of host–guest systems stabilized by non-covalent interactions, which are fundamental to molecular recognition. The findings reported here reveal the robustness and practical application of methods such as EDA-NOCV in rationalizing molecular recognition situations in systems such as calixarenes, cyclophanes and other box-shaped hosts, capable of incorporating different chemical species as anions and PAHs. We expect that the discussed cases in this perspective can be viewed as an initial assessment for the multidimensional nature of the weak interactions underlying supramolecular aggregations, which can be recognized in a plethora of different structures constantly synthesized and characterized by chemists around the world.

Received 10th October 2020,
Accepted 13th November 2020
DOI: 10.1039/d0dt03518a
rsc.li/dalton

1 Introduction

Noncovalent interactions, NCIs, are the driving force of supramolecular chemistry.^{1–7} Since there are no quantum chemical operators to evaluate the magnitude of these interactions, energy decomposition schemes emerge as an alternative to provide physical insight, helping to elucidate the nature of NCIs. Intermolecular interactions are the cornerstone of many processes in different fields as supramolecular chemistry, medicinal chemistry, mechanostereochemistry, catalysis, and many others. The comprehension of such interactions is a crucial step to the rational design of compounds with desirable and adjustable properties, being fundamental to propel up-and-coming technologies. The comprehension of NCIs includes not only to evaluate their strength but also to understand their nature. Since experimental techniques are not able to provide easily-identifiable values about the physical forces controlling NCIs phenomena, energy decomposition analyses

have proven to be crucial to the physical reasoning of covalent, non-covalent, as well as mechanical interactions, present in molecular, supramolecular and mechanically bonded systems.

It has been shown that EDA is a very useful tool that provides chemical and physical insights about the nature of NCIs,^{8–11} since it decomposes intermolecular interaction energy values into terms such as electrostatic, polarization, repulsion, charge transfer, exchange, and correlation. Since the seminal papers of Morokuma and Kitaura^{12,13} and Ziegler,^{14,15} a plethora of energy decomposition schemes have been proposed and discussed in the literature.^{10,16–22} Variational^{12,13} and perturbative²³ (SAPT – Symmetry Adapted Perturbation Theory) approaches have become popular and the main fronts of development. For instance, the combination of SAPT with DFT (DFT-SAPT) made it possible to carry out perturbative energy decompositions in systems containing dozens or even hundreds of atoms.^{24,25}

Other decomposition schemes include Block-Localized Wave function (BLW)²⁶ and the Generalized Product Function (GPF),²⁷ both based on Valence Bond (VB) theory. Variational decomposition schemes are not restricted to HF or DFT,¹⁸ but also to post-HF energies as MP2^{28,29} or CCSD(T).³⁰ All these numerous approaches arise from efforts to overcome the limitations of the original proposals and to improve both the physical meaning and chemical implications of the terms obtained, since they are not defined in a single way. In this perspective we will highlight the theoretical aspects concerning a variational energy decomposition scheme, EDA-NOCV,^{16,31} that has been proven to be very useful to shed light on bonding

^aDepartment of Chemistry, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, SC 88040-900, Brazil. E-mail: giovanni.caramori@ufsc.br; Tel: +55 48 3721-3644

^bLaboratorio de Química Inorgánica y Materiales Moleculares, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Chile, Llano Subercaseaux 2801, San Miguel, Santiago, Chile

^cNúcleo de Pesquisas em Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade de Franca, 14404-600 Franca, SP, Brazil

^dDepartamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes, 3900, 14040-90 Ribeirão Preto, São Paulo, Brazil

† These authors contributed equally to this work.

ANEXO B – DIREITOS AUTORAIS

RightsLink - Your Account

<https://s100.copyright.com/MyAccount/viewPrin...>

JOHN WILEY AND SONS LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Mar 30, 2021

This Agreement between Vitor Me Besen ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	5038960579298
License date	Mar 30, 2021
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Wiley Books
Licensed Content Title	Supramolecular Chemistry, 2nd Edition
Licensed Content Author	Jerry L. Atwood Jonathan W. Steed
Licensed Content Date	Feb 1, 2009
Licensed Content Pages	1
Type of Use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	1
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of languages	1
Title	CICLOFANOS TIPO CÚPULA E CILINDROFANOS COMO CAPTURADORES DE ÍONS: INSIGHTS COMPUTACIONAIS
Institution name	Universidade Federal de Santa Catarina
Expected presentation date	May 2021
Portions	figure 1
Specific Languages	portuguese
Requestor Location	Vitor Meurer Besen Federal University of Santa Catarina Chemistry Department Molecular Electronic Structure Group Florianópolis, SC 88040-900 Brazil Attn: Mr. Vitor Besen
Publisher Tax ID	EU826007151
Customer VAT ID	BR88040900
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	

TERMS AND CONDITIONS

This copyrighted material is owned by or exclusively licensed to John Wiley & Sons, Inc. or one of its group companies (each a "Wiley Company") or handled on behalf of a society with which a Wiley Company has exclusive

RightsLink - Your Account

<https://s100.copyright.com/MyAccount/viewPrin...>

JOHN WILEY AND SONS LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Mar 30, 2021

This Agreement between Vitor Me Besen ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	5038961481762
License date	Mar 30, 2021
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Angewandte Chemie International Edition
Licensed Content Title	Putting Anion- π Interactions Into Perspective
Licensed Content Author	Antonio Frontera, Patrick Gamez, Mark Mascal, et al
Licensed Content Date	Sep 16, 2011
Licensed Content Volume	50
Licensed Content Issue	41
Licensed Content Pages	20
Type of Use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	1
Will you be translating?	No
Title	CICLOFANOS TIPO CÚPULA E CILINDROFANOS COMO CAPTURADORES DE ÍONS: INSIGHTS COMPUTACIONAIS
Institution name	Universidade Federal de Santa Catarina
Expected presentation date	May 2021
Portions	figure 2
Requestor Location	Vitor Meurer Besen Federal University of Santa Catarina Chemistry Department Molecular Electronic Structure Group Florianópolis, SC 88040900 Brazil Attn: Mr. Vitor Besen
Publisher Tax ID	EU826007151
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	

RightsLink - Your Account

<https://s100.copyright.com/MyAccount/viewPrin...>

JOHN WILEY AND SONS LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Apr 11, 2021

This Agreement between Vitor Me Besen ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	5045960147171
License date	Apr 11, 2021
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	ChemPhysChem
Licensed Content Title	In Silico Design of Cylindrophanes: The Role of Functional Groups in a Fluoride Selective Host
Licensed Content Author	Renato L. T. Parreira, Alvaro Muñoz-Castro, Mark Mascal, et al
Licensed Content Date	Aug 6, 2020
Licensed Content Volume	21
Licensed Content Issue	17
Licensed Content Pages	17
Type of Use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	2
Will you be translating?	No
Title	CICLOFANOS TIPO CÚPULA E CILINDROFANOS COMO CAPTURADORES DE ÍONS: INSIGHTS COMPUTACIONAIS
Institution name	Universidade Federal de Santa Catarina
Expected presentation date	May 2021
Portions	figure 2 and table 1
Requestor Location	Vitor Meurer Besen Federal University of Santa Catarina Chemistry Department Molecular Electronic Structure Group Florianópolis, SC 88040900 Brazil Attn: Mr. Vitor Besen
Publisher Tax ID	EU826007151
Total	0 JPY
Terms and Conditions	