



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Letícia Maria Pequeno Madureira

***Balmy.jl*: Desenvolvimento de *Software* para Cálculos de
Aromaticidade: Implementação com ambiente gráfico**

Florianópolis
2022

Letícia Maria Pequeno Madureira

***Balmy.jl*: Desenvolvimento de *Software* para Cálculos de
Aromaticidade: Implementação com ambiente gráfico**

Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em
Química do Centro de Ciências Físicas e Matemáti-
cas da Universidade Federal de Santa Catarina para a ob-
tenção do título de Bacharel(a) em Química.
Orientador: Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori

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

Madureira, Letícia

Balmy.jl : Desenvolvimento de Software para Cálculos de
Aromaticidade : Implementação com ambiente gráfico / Letícia
Madureira ; orientador, Giovanni Finoto Caramori, 2022.
83 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências
Físicas e Matemáticas, Graduação em Química, Florianópolis,
2022.

Inclui referências.

1. Química. 2. Química Computacional. 3. Química Orgânica.
4. Aromaticidade. 5. Software. I. Caramori, Giovanni
Finoto. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Graduação em Química. III. Título.



Documento assinado digitalmente
Leticia Maria Pequeno Madureira
Data: 31/07/2022 00:39:32-0300
CPF: 110.520.059-00
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Letícia Maria Pequeno Madureira

***Balmy.jl*: Desenvolvimento de *Software* para Cálculos de
Aromaticidade: Implementação com ambiente gráfico**

Este Trabalho de Conclusão do Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de Bacharel(a) em Química e aprovado em sua forma final pelo Graduação em Química.

Florianópolis, 27 de julho de 2022.



Documento assinado digitalmente
Danielle Marranquiel Henriques
Data: 02/08/2022 11:53:36-0300
CPF: 804.803.900-10
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Profa. Dra. Danielle Marranquiel Henriques
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:



Documento assinado digitalmente
Giovanni Finoto Caramori
Data: 01/08/2022 09:36:52-0300
CPF: 280.927.338-30
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori
Orientador



Documento assinado digitalmente
Luis Henrique da Silveira Lacerda
Data: 01/08/2022 09:58:10-0300
CPF: 067.967.749-65
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dr. Luis Henrique da Silveira Lacerda
Avaliador(a)
Universidade Federal de Santa Catarina



Documento assinado digitalmente
Thiago Ferreira da Conceicao
Data: 01/08/2022 13:45:26-0300
CPF: 059.178.719-90
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dr. Thiago Ferreira da Conceição
Avaliador(a)
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho aos meus pais, meu orientador, e aos meus colegas de laboratório.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de tecer um agradecimento primeiro à Universidade Federal de Santa Catarina e ao ensino público de qualidade (e que assim permaneça!), aos meus pais, Glauber e Maria, por sempre terem me dado todo o suporte necessário para o aprendizado independentemente de qualquer entrave, e à minha irmã, Larissa, por sempre ter me animado nos períodos difíceis, e aos meus 8 gatos, principalmente o Chokito, por ser o companheiro de estudos mais fiel que alguém poderia ter.

Não poderia deixar de citar todos os professores do Departamento de Química, que contribuíram tanto para a minha formação acadêmica, particularmente o meu orientador Giovanni F. Caramori, que me ouviu, me ensinou e se tornou um exemplo de cientista para mim, por sua seriedade, compaixão e amor ao conhecimento. Levarei para a vida as conversas e momentos de descontração dentro do laboratório junto a ele e aos colegas.

Seria injusto não agradecer meus colegas de laboratório, que tornaram-se amigos, especialmente o Matheus Colaço, pelo carinho e confiança, o Felipe Schneider, pelas conversas e dicas valiosas para a construção deste projeto, o Vinicius Glitz, pela compreensão sempre, o Vinícius Port, pelas piadas infames em momentos de tensão, e o Denner, pela amizade e descontração. Também agradeço à minha amiga Deise, por sempre me inspirar (sua companhia é um presente!). Agradeço também aos meus colegas de graduação que estiveram comigo nas disciplinas, compartilhando referências, estudando junto: Ana Paula, Morgana, Douglas, Nathalia, Hari. Vocês marcaram minha jornada positivamente, com muitas partilhas produtivas e diversão (pois precisamos sorrir para tornar a vida mais leve)!

Como menção honrosa, cito a Alexandra Elbakyan, pois sem a criação do SciHub, a bibliografia do referido documento estaria vazia. Além disso, coloco aqui meu respeito a todas às mulheres na ciência e tecnologia que construíram (e que ainda hão de construir) um caminho que me possibilita estar aqui e desenvolver este trabalho. É uma grande honra fazer parte dessa história.

*“ Classification and theory are not ends in themselves. If they generate new experimental work, new compounds, new processes, new methods - they are good; if they are sterile - they are bad
(Bergmann, E. D, 1971)*

RESUMO

Na química, é comum deparar-se com análises qualitativas de fenômenos através do uso de conceitos multidimensionais bastante difundidos, como a aromaticidade, por exemplo, descrita através de critérios geométricos, magnéticos e topológicos. De maneira geral e sucinta, é estabelecido que um composto aromático apresenta uma estabilização (entenda-se, decréscimo de energia e, conseqüentemente, de reatividade) devido à deslocalização eletrônica. Isso pode ser analisado de formas diversas, seja calculando a alternância dos comprimentos de ligação e/ou comparando as energias dos orbitais moleculares de fronteira de um composto aromático com um análogo sem deslocalização eletrônica. Nesse sentido, o presente trabalho mostra a ferramenta computacional produzida (chamada *Balmy.jl*) com as linguagens de programação Folhas de Estilo em Cascata, do inglês, *Cascading Style Sheets* (CSS), Linguagem de Marcação de Hipertexto, do inglês, *Hypertext Markup Language* (HTML), JavaScript e Julia para representar moléculas e seus orbitais tridimensionalmente, utilizando somente o navegador de internet para realizar cálculos de índices Modelo do Oscilador Harmônico para a Aromaticidade, do inglês, *Harmonic Oscillator Model of Aromaticity* (HOMA), Modelo do Oscilador Harmônico para a Deslocalização Eletrônica, do inglês, *Harmonic Oscillator Model of Electron Delocalization* (HOMED) e Orbital Molecular de Hueckel Estendido, do inglês, *Extended Hückel Molecular Orbital* (EHMO). A implementação dessas metodologias com interface gráfica acessível por um endereço eletrônico é uma novidade na química computacional, pois muitos softwares já disponíveis exigem uma instalação exauriente para o usuário e não possuem uma interface gráfica responsiva e dinâmica. Os resultados apresentados demonstram que os valores de *gap* entre o Orbital Molecular Ocupado mais Alto, do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) e o Orbital Molecular Não-Ocupado mais Baixo, do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO) estão de acordo com aqueles apresentados pela literatura. A aplicação web produzida é, portanto, funcional e está bem implementada, podendo ser usada para análises rápidas da aromaticidade na pesquisa e como ferramenta didática de ensino, por ser gratuita, pública, de fácil uso e acesso.

Palavras-chave: Aromaticidade. Multidimensional. *Balmy.jl*. HOMA. HOMED. EHMO

ABSTRACT

In chemistry, it is common to come across qualitative analyses of phenomena through the use of multidimensional concepts, such as aromaticity, for example, described through geometric, magnetic, and topological criteria. In a general and succinct manner, it is established that an aromatic compound presents a stabilization (that is, a decrease in energy and, consequently, in reactivity) due to electron delocalization. This can be analyzed in various ways, either by calculating the alternation of bond lengths and/or comparing the energies of the frontier molecular orbitals of an aromatic compound with an analog without electron delocalization. In this sense, the present work shows the tool produced (called Balmy.jl) using the CSS, HTML, JavaScript, and Julia to represent molecules and their orbitals three-dimensionally, using only the web browser to HOMA, and EHMO. The presented results show good agreement with the values of HOMO-LUMO gaps presented in the literature. The electronic energies consistent results prove that the web application is functional and well implemented, and can be used for quick aromaticity analysis and as a didactic teaching tool.

Keywords: Aromaticity. Multidimensional. Balmy.jl. HOMA. HOMED. EHMO.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação de hidrogenação de um alceno cíclico catalisada por paládio.	17
Figura 2 – Calores de hidrogenação ($-\Delta H^\circ$) de uma série de hidrocarbonetos cíclicos. Em vermelho, são mostradas as energias de estabilização aromática de cada um dos compostos.	17
Figura 3 – Gráfico que relaciona a média de artigos científicos publicados por dia contendo cada um dos termos mostrados na legenda.	19
Figura 4 – Reconhecimento de compostos aromáticos apenas pelo odor.	21
Figura 5 – Síntese de Mitscherlich – benzeno.	22
Figura 6 – Propostas para a estrutura do benzeno.	22
Figura 7 – Estruturas de ressonância do benzeno.	23
Figura 8 – Correntes de anel e linhas de força induzidas no benzeno	24
Figura 9 – Três estruturas Clar com um número cada vez maior de anéis fundidos: antraceno (à esquerda), fenantreno (no meio), e trifenileno (à direita). A estabilidade química desses compostos aumenta da esquerda para a direita devido ao aumento do número de sextetos π	25
Figura 10 – Exemplos de radialenos.	27
Figura 11 – Valores de $\left(\sum \Delta N\right)$	28
Figura 12 – Círculo de Frost para o benzeno.	38
Figura 13 – Exemplo de um arquivo de <i>input</i> (.xyz) para o <i>Balmy.jl</i> . Essa geometria molecular de partida foi otimizada a um nível de teoria CCSD(T), com uma base def2-TZVP, e correção de dispersão de Grimme D4.	42
Figura 14 – Exemplo ilustrativo de um grafo cíclico não direcionado. Os pontos em azul representam os seis vértices que se conectam através das linhas pretas correspondentes às arestas. O equivalente à esquerda é um anel benzênico de Kekulé, com seis átomos de carbono ocupando os nodos de um ciclo hexagonal.	43
Figura 15 – Representação do grafo mostrado na Figura 14 com nodos enumerados sequencialmente de 1-6.	43
Figura 16 – Representação esquemática do algoritmo DFS (Algoritmo 1). Todos os nodos adjacentes são visitados até que sejam marcados como visitados (cinza). O ciclo é encontrado quando o último nodo é igual ao nodo raiz.	44
Figura 17 – Estrutura monomérica do polietileno, onde Grau de Polimerização, do inglês, <i>Degree of Polimerization</i> (DP) varia de 1 a 1250. Cada monômero de polietileno contém 8 orbitais atômicos de valência: pois cada carbono (C) contribui com 2s, 2p, e cada hidrogênio (H) contribui com 1s.	46
Figura 18 – Gráfico da relação entre o número de bases da estrutura e o tempo de execução, em milissegundos (ms).	47

Figura 19 – A interface gráfica produzida. Os círculos sinalizam as funções associadas às áreas da Interface Gráfica do Usuário, do inglês, <i>Graphical User Interface</i> (GUI).	48
Figura 20 – Fluxo de trabalho do <i>Balmy.jl</i>	48
Figura 21 – Exemplo da aplicação do modelo de Blinn-Phong na molécula de benzeno (coordenadas retiradas da Tabela 4) a partir da alteração dos coeficientes α' para os átomos (representados por esferas). Da direita para a esquerda, os valores atribuídos foram: 0, 10, 50, 100, 1000; respectivamente.	49
Figura 22 – Aba de configurações do cálculo realizado no <i>Balmy.jl</i>	50
Figura 23 – Aba de resultados do cálculo realizado no <i>Balmy.jl</i>	50
Figura 24 – HOMO da molécula de benzeno (coordenadas retiradas da Tabela 4) renderizado no <i>Balmy.jl</i>	51
Figura 25 – LUMO da molécula de benzeno (coordenadas retiradas da Tabela 4) renderizado no <i>Balmy.jl</i>	51
Figura 26 – Diagrama de energia dos orbitais moleculares do benzeno, cujas coordenadas atômicas estão mostrados na Tabela 4.	53
Figura 27 – Valores de HOMA para a estrutura do Kekuleno gerados com o <i>Balmy.jl</i> . Essa geometria molecular de partida foi otimizada a um nível de teoria CCSD(T), com uma base def2-TZVP, e correção de dispersão de Grimme D4.	58
Figura 28 – Estruturas heterocíclicas para as quais os valores de HOMED e Modelo do Oscilador Harmônico para a Aromaticidade reformulado, do inglês, <i>reformulated Harmonic Oscillator Model of Aromaticity</i> (rHOMA) são apresentados na Tabela 8.	59
Figura 29 – Estruturas heterocíclicas para as quais os valores de HOMED e rHOMA são apresentados na Tabela 8.	61
Figura 30 – Orbitais moleculares de Hueckel para o eteno.	77
Figura 31 – Imagem representativa de um grafo simples não direcionado.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 3 – Valores das constantes a e b usadas no cálculo das ordens de ligação de acordo na Equação (2).	28
Tabela 4 – Coordenadas atômicas do benzeno. Essa geometria molecular de partida foi otimizada a um nível de teoria CCSD(T), com uma base def2-TZVP, e correção de dispersão de Grimme D4.	49
Tabela 5 – Energias dos orbitais de fronteira de alguns hidrocarbonetos aromáticos. . .	55
Tabela 6 – Energias dos elétrons π nos compostos aromáticos.	56
Tabela 7 – Comprimentos de ligação entre átomos de carbono. Como notação, adotamos a simbologia C–C para representar a ligação simples, C=C para a ligação dupla, C $\equiv$ C para representar a ligação CC aromática na molécula do benzeno.	56
Tabela 8 – Índices HOMED e rHOMA para sistemas os heteroaromáticos apresentados na Figura 28.	59
Tabela 9 – Índices HOMED e rHOMA para sistemas os heteroaromáticos apresentados na Figura 28. Para que a comparação fosse efetiva, as geometrias foram todas retiradas do artigo [67].	61
Tabela 10 – Valores de H_{rr} tomados a partir do potencial de ionização.	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AOs	Orbitais Atômicos, do inglês, <i>Atomic Orbitals</i>
API	Interface de Programação de Aplicação, do inglês, <i>Application Programming Interfaces</i>
CPK	Corey-Pauling-Koltun
CSS	Folhas de Estilo em Cascata, do inglês, <i>Cascading Style Sheets</i>
DFS	Busca em Profundidade, do inglês, <i>Depth First Search</i>
DFT	Teoria do Funcional da Densidade, do inglês, <i>Density Functional Theory</i>
DP	Grau de Polimerização, do inglês, <i>Degree of Polymerization</i>
EHMO	Orbital Molecular de Hueckel Estendido, do inglês, <i>Extended Hueckel Molecular Orbital</i>
GAI	Índice Geométrico Auxiliar, do inglês, <i>Geometrical Auxiliary Index</i>
GUI	Interface Gráfica do Usuário, do inglês, <i>Graphical User Interface</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
HMO	Orbital Molecular de Hueckel, do inglês, <i>Hueckel Molecular Orbital</i>
HOMA	Modelo do Oscilador Harmônico para a Aromaticidade, do inglês, <i>Harmonic Oscillator Model of Aromaticity</i>
HOMED	Modelo do Oscilador Harmônico para a Deslocalização Eletrônica, do inglês, <i>Harmonic Oscillator Model of Electron Delocalization</i>
HOMO	Orbital Molecular Ocupado mais Alto, do inglês, <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HTML	Linguagem de Marcação de Hipertexto, do inglês, <i>Hypertext Markup Language</i>
HTTP	Protocolo de Transferência de Hipertexto, do inglês, <i>HyperText Transfer Protocol</i>
LCAO	Combinação Linear de Orbitais Atômicos, do inglês, <i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>
LUMO	Orbital Molecular Não-Ocupado mais Baixo, do inglês, <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MOs	Orbitais Moleculares, do inglês, <i>Molecular Orbitals</i>
MS	Espaço Molecular, do inglês, <i>Molecular Space</i>
NICS	Deslocamento Químico Nuclear Independente, do inglês, <i>Nucleus Independent Chemical Shift</i>
NMR	Ressonância Magnética Nuclear, do inglês, <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
PAHs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, do inglês, <i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i>
RHF	Hartree-Fock Restrito, do inglês, <i>Restricted Hartree-Fock</i>
rHOMA	Modelo do Oscilador Harmônico para a Aromaticidade reformulado, do inglês, <i>reformulated Harmonic Oscillator Model of Aromaticity</i>

STO	Orbital de Slater, do inglês, <i>Slater Type Orbital</i>
YAeHMOP	<i>Yet Another extended Hueckel Molecular Orbital Package</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔH°	Entalpia de hidrogenação
α	Coeficiente de brilho
A_j	Índice de Julg
R_{av}	Comprimento de ligação médio
δ	Deslocamento químico
N	Ordem de ligação
N_{av}	Ordem de ligação média
R_{opt}	Comprimento de ligação ótimo
R_s	Comprimento da ligação simples
R_d	Comprimento da ligação dupla
R_i	Comprimento de ligação individual
α_{HOMA}	Constante de normalização do HOMA
α_{rHOMA}	Constante de normalização do rHOMA
α_{HOMED}	Constante de normalização do HOMED
$\mathcal{R}$	Vetor do feixe refletido
$\mathcal{V}$	Vetor do observador
$\mathcal{L}$	Vetor do feixe de luz
$\mathcal{N}$	Vetor normal
$\mathcal{H}$	Vetor normal de Householder
$P_{\mathcal{H}}$	Matriz de Householder
r_w	Raio de van der Waals
V_w	Volume de van der Waals
$\hat{H}$	Operador Hamiltoniano
ψ	Função de onda
N	Constante de normalização de uma STO
α	Integral de Coulomb
β	Integral de ressonância
ϕ	Orbital atômico
Γ	Índice estatístico de aromaticidade
S	Sobreposição de orbitais moleculares
K	Constante de Wolfsberg-Helmholtz

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	CRITÉRIOS GEOMÉTRICOS	25
2.1.1	O índice de Julg Aj (1967)	26
2.1.2	Análise das ordens de ligação	27
2.1.3	Índice de Bird (1985)	29
2.1.4	O modelo do oscilador harmônico	29
2.2	MULTIDIMENSIONALIDADE DA AROMATICIDADE	32
3	OBJETIVOS	34
3.1	OBJETIVO GERAL	34
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	34
4	METODOLOGIA	35
4.1	INTERFACE GRÁFICA	35
4.2	REPRESENTAÇÃO TRIDIMENSIONAL	36
4.3	MÉTODO DE HUECKEL ESTENDIDO	37
4.3.1	Integral de sobreposição	40
4.4	TEORIA DE GRAFOS	42
4.5	TRATAMENTO DE RESÍDUOS	45
5	RESULTADOS	46
5.1	PERFORMANCE	46
5.2	INTERFACE GRÁFICA	47
5.3	ORBITAIS MOLECULARES	51
5.4	HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS	55
5.5	ÍNDICES GEOMÉTRICOS	56
5.5.1	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	57
5.5.2	Heterociclos aromáticos	58
5.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA	62
6	CONCLUSÃO	64
	REFERÊNCIAS	65
	APÊNDICE A – MÉTODO DE HUECKEL	73
	APÊNDICE B – MÉTODO DE HUECKEL ESTENDIDO	79
	APÊNDICE C – TEORIA DE GRAFOS	82

1 INTRODUÇÃO

A profícua evolução do processamento computacional proporcionou avanços importantes em diversas áreas do conhecimento humano, como o *design* de fármacos, o planejamento sintético e a ciência de materiais, tendo alto potencial de aplicabilidade. Essa tendência foi observada por Gordon E. Moore,^{1,2} químico estadunidense cofundador da *Intel Corporation*. A partir dele, foi cunhada uma expressão para designar o aumento bianual de 100% no número de transistores dos chips microprocessadores, pelo mesmo custo. Isso possibilita, de maneira crescente, a implementação de ferramentas capazes de acessar - seja por meio de cálculos de estrutura eletrônica, simulações, ou previsões - propriedades que não podem ser obtidas experimentalmente de forma direta. Isso faz com que os computadores ocupem um lugar de destaque no estudo fenomenológico dentro da química,^{3,4} acessando a escala quântica da matéria através de relações matemáticas.

Portanto, com o advento da lei de Moore, existe uma pungente necessidade de criar novas abordagens de compreensão computacional da química que acompanhem o desenvolvimento dos recursos dentro da era da informática. Um dos caminhos disponíveis para realizar esse feito é a visualização molecular tridimensional, que compreende a interação entre a realidade e a teoria a partir de um **modelo**¹, seja ele filosófico, mecânico ou computacional,⁵ cada qual com sua respectiva aplicação. Por exemplo, os fenômenos físicos envolvendo os núcleos dos átomos e seus elétrons são problemas dinâmicos e matematicamente complexos, de múltiplos corpos. Desse modo, nem sempre é possível calcular analiticamente as grandezas de interesse, como a própria energia eletrônica dos sistemas não-hidrogeniônicos.

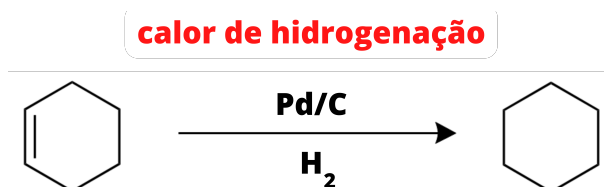
A interpretação desses fenômenos químicos a partir de informações estruturais auxilia na compreensão, seja ela qualitativa ou quantitativa, dos dados observados no mundo real, como a reatividade, por exemplo. Nesse sentido, a aromaticidade faz-se relevante para realizar análises preditivas, uma vez que a deslocalização eletrônica é um efeito estabilizador que gera consequências na seletividade de reações químicas.

No entanto, encontrar uma definição de aromaticidade que seja curta, formal e inequívoca torna-se um desafio para os químicos, pois esta não é uma grandeza física. Para dirimir tal dificuldade, é possível elencar um conjunto de propriedades observadas em compostos que coincidem ao exibir o mesmo caráter aromático, mas de forma multidimensional, ou seja, que concerne a níveis ou campos variados. Isso nos leva a concluir que a aromaticidade, por não ser uma observável física, pode ser caracterizada através de diferentes critérios (geométricos, energéticos, magnéticos e topológicos) que apresentam certo grau de correlação. Classicamente, a aromaticidade pode ser definida pelo aumento da estabilidade termodinâmica de compostos cíclicos π -conjugados quando comparados aos seus análogos cujos elétrons são localizados. Essa

¹ Modelos mentais são dispositivos do pensamento por meio dos quais um ser humano tenta explicar, a si próprio e aos outros, como funciona o mundo real. É um tipo de símbolo interno de representação da realidade externa, hipotética, que tem um papel importante na cognição – ou seja, na forma como apreendemos o mundo.

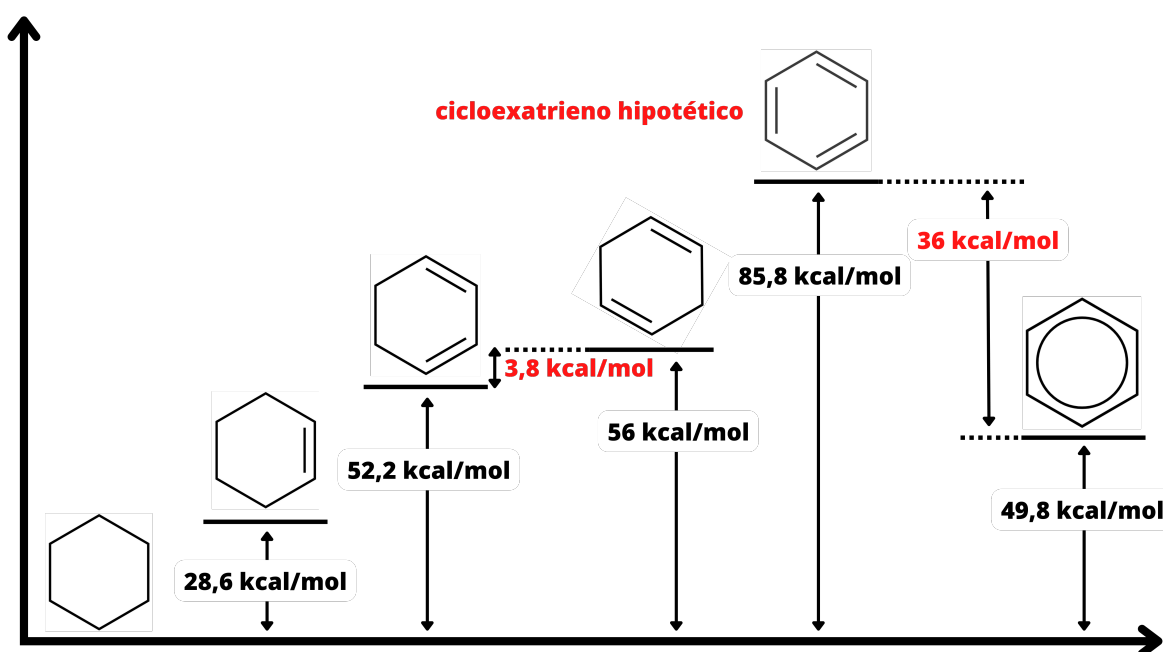
tendência comprova-se avaliando a entalpia envolvida na hidrogenação (ΔH°) de um alceno catalisada por paládio. Tal processo é sempre exotérmico, isto é, libera uma certa quantidade de calor, uma vez que os alcanos (produtos) são mais estáveis do que os alcenos (reagentes). Por exemplo, se analisarmos a reação de um cicloexeno (Figura 1), o valor numérico do ΔH° será -28.6 kcal/mol (Figura 2).

Figura 1 – Reação de hidrogenação de um alceno cíclico catalisada por paládio.



Fonte: Autor(a) (2022).

Figura 2 – Calores de hidrogenação ($-\Delta H^\circ$) de uma série de hidrocarbonetos cíclicos. Em vermelho, são mostradas as energias de estabilização aromática de cada um dos compostos.



Fonte: Autor(a) (2022).

Como essa medida é aditiva, se analisarmos o caso do 1,4-cicloexadieno, que possui duas ligações duplas não conjugadas, o calor envolvido no processo será o dobro do que foi observado na situação anterior, isto é, cerca de -56 kcal/mol. No entanto, o isômero conjugado (1,3-

cicloexadieno), quando hidrogenado sob as mesmas condições, libera 52.2 kcal/mol (Figura 2). A diferença de 3.8 kcal/mol é então chamada de energia de ressonância.

Quando o anel possui três ligações duplas, como na hipótese de um cicloexatrieno, o valor numérico esperado para a entalpia de hidrogenação seria de -85.8 kcal/mol (o triplo do exemplo inicial). Porém, quando essa reação é realizada em condições normais (Pd/C, temperatura ambiente, 1 atm de H₂), nada acontece porque o reagente é inerte. Se a pressão for gradualmente aumentada, o cicloexatrieno (estrutura hipotética) permanece intacto. Finalmente, submetendo o meio a uma situação drástica (temperatura de 180-220°C e 25-30 atm de gás hidrogênio), o reagente, enfim, gera um cicloexano. Ao medir o calor liberado, o resultado é surpreendente, uma vez que a entalpia obtida é -49.8 kcal/mol, isto é, 36 kcal/mol abaixo do resultado que era previsto (Figura 2). Acontece que o substrato do meio reacional em questão é o benzeno, uma estrutura totalmente conjugada e, por conseguinte, estabilizada pela sobreposição dos orbitais $p^{6,7}$ e deslocalização dos seus elétrons. Em função disso, torna-se indispensável a análise comparativa das energias associadas aos Orbitais Moleculares, do inglês, *Molecular Orbitals* (MOs), uma vez que o caráter covalente da ligação aumenta, e a diferença de energia entre os orbitais de fronteira diminui quando comparamos as espécies aromáticas e seus análogos sem conjugação.

Como o conceito de aromaticidade é multidimensional, um problema recorrente na sua representação é que um dado critério utilizado para classificar hidrocarbonetos geralmente não pode ser aplicado de maneira consistente, pois encontrar um ponto de referência apropriado é problemático na grande maioria de casos. Por exemplo, os valores de energia de estabilização aromática dependem profundamente dos sistemas de referência em reações virtuais, uma vez que é praticamente impossível deduzir diferenças na aromaticidade de acordo com tendências de reatividade, a menos que sejam consideradas séries de reações estruturalmente similares, a citar, os hidrocarbonetos benzenoides,^{8,9} do contrário, a interpolação não é verdadeira.

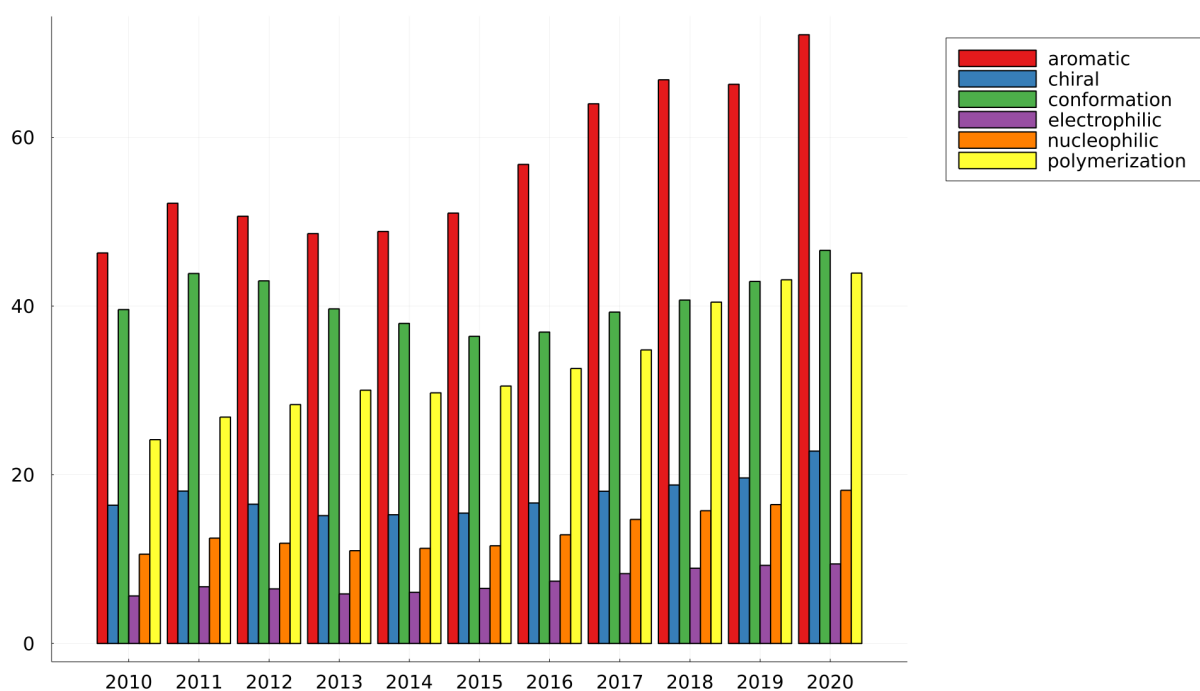
De maneira complementar, os índices baseados na geometria molecular e na alternância dos comprimentos de ligação, tal como o de Julg e de Françoise,¹⁰ também são relativos a uma escala arbitrária definida previamente, porque são parametrizados de acordo com um único grupo de moléculas de interesse, como os sistemas carbocíclicos derivados do benzeno; e falham miseravelmente para descrever aquilo que está fora dessa escala, a exemplo dos heterociclos aromáticos, que contêm diferenças de eletronegatividade nas ligações entre o heteroátomo e o carbono. Consequências espectroscópicas nos deslocamentos químicos e diferenças topológicas na estrutura eletrônica também podem ser consideradas para classificar um composto orgânico de acordo com a sua aromaticidade. Em 1995, Schleyer¹¹ escreveu então que:

Tentativas para se racionalizar e quantificar o conceito de aromaticidade devem empregar o maior número de critérios possíveis. Cada categoria de critérios tem suas limitações e ambiguidades.¹¹

De acordo com McWeeny, existem também muitas outras noções utilizadas nos laboratórios de química e nas discussões científicas que podem ser classificadas como padrões

fundamentais de entendimento (para além da aromaticidade), pois são lançados mão quase que diariamente para compreender processos químicos de maneira intuitiva. De forma mais específica, podem ser mencionados os termos: confôrmero, nucleófilo, eletrófilo, efeito de solvente, ligações de hidrogênio, acidez/basicidade de Lewis. Para analisar isso mais de perto, e de forma comparativa, foi contabilizado o número de trabalhos científicos por dia que citam alguns desses termos em seu texto. Os dados mostrados na Figura 3 foram coletados do a partir de uma busca avançada no *Portal da Capes*. Através dessa pesquisa, nota-se que o tópico da aromaticidade ocupou o topo das pesquisas durante todo o período analisado (2010-2020), com uma média de 60 artigos publicados por dia em 2020, contra 40 relativos ao tema da análise conformacional.

Figura 3 – Gráfico que relaciona a média de artigos científicos publicados por dia contendo cada um dos termos mostrados na legenda.



Fonte: Autor(a) (2022). Os números são do *Portal da Capes*.

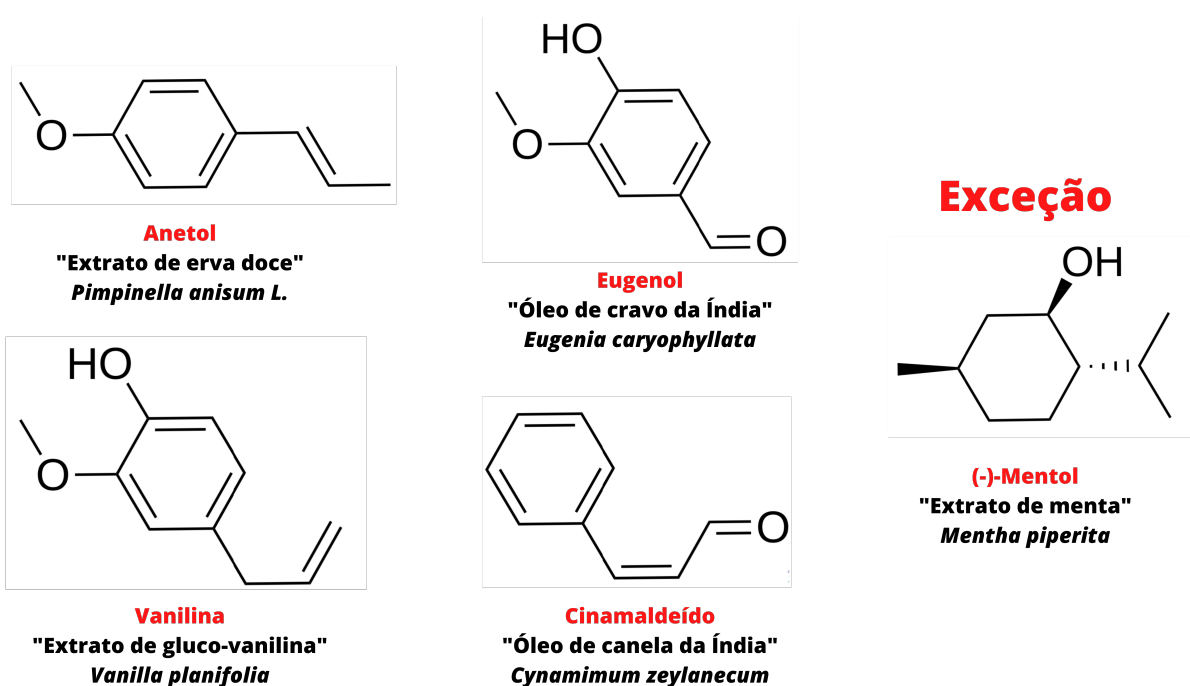
Com base nesse conjunto de informações, o presente trabalho visa relacionar as propriedades extraídas das representações moleculares a partir da computação gráfica de forma facilitada e didática através da construção de uma interface gráfica disponível no navegador de *internet*. É sabido que as dificuldades de compreensão por parte dos químicos (em qualquer nível de titularidade) com relação aos conceitos e fenômenos originam-se na forma com que os mesmos são apresentados.¹² Nesse sentido, a ferramenta proposta poderá ser difundida para uso didático-pedagógico, podendo ser utilizada por discentes e docentes durante as aulas com a intenção de mostrar os modelos de classificação e a multidimensionalidade da aromaticidade. O *software* em questão chama-se *Balmy.jl*. A extensão (*.jl*) junto ao nome indica que

o mesmo foi produzido na linguagem Julia; e o termo *Balmy*, de origem inglesa, faz alusão ao primeiro critério qualitativo de classificação dos compostos aromáticos: o odor, resgatando a historicidade do conceito de forma criativa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Historicamente, as primeiras evidências do uso da terminologia aromática(o) remontam ao ano de 1800, mais especificamente à **classificação qualitativa**¹ de substâncias e óleos essenciais oriundos de produtos naturais através do odor, a exemplo da vanilina e do anetol. Nada obstante, tal ideia caiu em desuso por conduzir, mesmo na época, a associações espúrias como no caso do (-)-mentol (Figura 4), uma vez que eram conhecidos os aromas, mas não as estruturas dos compostos analisados.

Figura 4 – Reconhecimento de compostos aromáticos apenas pelo odor.



Fonte: Autor(a) (2022). Adaptado de Caramori *et al.*¹³

Décadas depois (1825), Michael Faraday¹⁴⁻¹⁶ conseguiu isolar pela primeira vez o **benzeno**², um hidrocarboneto aromático com alto grau de toxicidade associado.¹⁷ Esse produto foi obtido por fracionamento repetido do fluido obtido durante a compressão do gás petrolífero (o acetileno, usado na iluminação das ruas de Londres, e produzido através da pirólise do óleo de baleia) fornecido através do Sr. Gordon da *Portable Gas Company*. Esse episódio representa um marco extremamente significativo para a construção da ideia de aromaticidade,

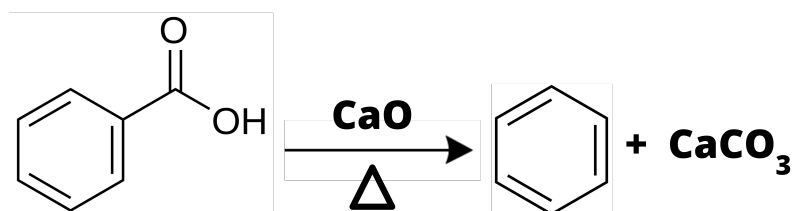
¹ Importante ressaltar que a noção de **classificação qualitativa** citada pelo trabalho refere-se ao fato de, na época, não se ter conhecimento da estrutura química desses compostos.

² O nome do benzeno é derivado do ácido benzoico, descoberto no século XVI. O ácido foi assim designado por ter sido obtido pela destilação seca da goma de benjoim, uma planta nativa da Sumatra, descrita pela primeira vez por Nostradamus em 1555, depois por Aleixo Pedemontanus em 1560 e, em seguida, por Blaise de Vinagère, no ano de 1596

uma vez que o benzeno é inegavelmente o composto mais famoso dessa classe de moléculas com propriedades decorrentes da deslocalização de elétrons π .¹⁸

Poucos anos depois, em 1834, Eilhard Mitscherlich também realizou a síntese do benzeno, mas agora partindo do ácido benzoico. Esse processo (mostrado na Figura 5) ocorre sob aquecimento na presença de cal virgem (CaO), produzindo o benzeno como destilado do meio reacional e calcário (CaCO₃). Uma alternativa foi proposta por Mansfield (1845), que isolou o benzeno a partir do alcatrão de hulha sob um procedimento que *a posteriori* foi adaptado à indústria. Apesar da fórmula molecular do benzeno (C₆H₆) já ser conhecida em meados do século XIX, restavam muitas dúvidas sobre os aspectos estruturais da molécula, uma vez que a elucidação de estruturas químicas era uma área em defasagem na época.

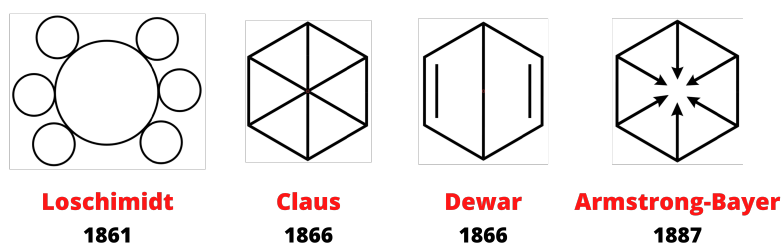
Figura 5 – Síntese de Mitscherlich – benzeno.



Fonte: Autor(a) (2022). Adaptado de Caramori *et al.*¹³

Foi então nos anos 1860 que químicos como Loschmidt (1861), Ladenburg (1869), Claus (1866) e Dewar (1866) (Figura 6), começaram a intencionar hipóteses sobre a estrutura do benzeno, até chegar, em 1865, na proposta de Kekulé, que se assemelha mais ao que seria a real representação estrutural do composto, fato que só foi devidamente reconhecido décadas mais tarde (1890) e comprovado em 1929,¹⁹ com a obtenção da primeira estrutura por difração de raios-X de um derivado, o hexametilbenzeno.

Figura 6 – Propostas para a estrutura do benzeno.

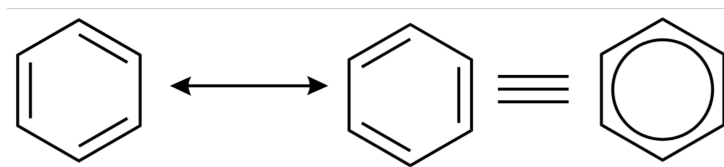


Fonte: Autor(a) (2022). Adaptado de Caramori *et al.*¹³

Com a virada do século XIX para o XX, passou-se a ganhar entendimento da inexistência de um equilíbrio formal entre as formas isoláveis do benzeno, mas sim das estruturas canônicas

de ressonância que perfazem um híbrido com elétrons móveis através de um efeito isomérico chamado mesomeria²⁰⁻²² (Figura 7).

Figura 7 – Estruturas de ressonância do benzeno.



Fonte: Autor(a) (2022). Adaptado de Caramori *et al*¹³

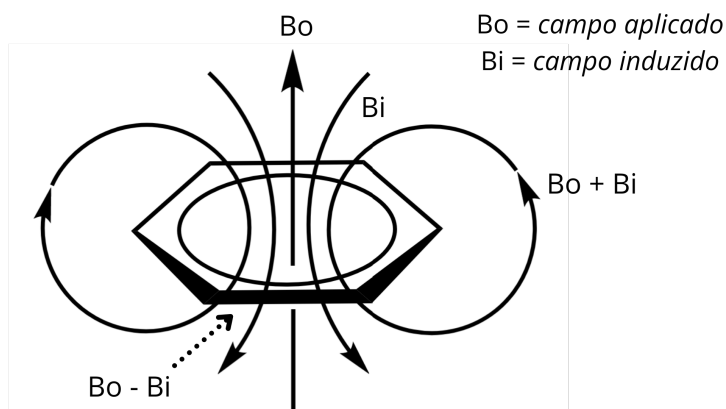
Ou seja, a cada geração de químicos que estudavam a estrutura do benzeno e seus análogos, tanto para fins sintéticos, quanto para fins práticos, de aplicações, o conceito de **aromaticidade** aparecia de forma elusiva e abstrata, mas sem uma conceituação descritiva e quantitativa. Desse modo, as definições prosseguiram das observações experimentais associadas aos resultados termoquímicos, como os calores de hidrogenação, por exemplo, uma vez que os compostos aromáticos (sejam eles benzenoides ou não) são mais estáveis e possuem geometrias mais planares do que análogos saturados. Mais recentemente, a química computacional também tornou-se útil para realizar essas análises,²³ utilizando métodos teóricos (otimização de geometrias, cálculo de orbitais moleculares, simulações espectroscópicas) para investigar esse tipo de propriedade na mais diversa variedade de sistemas, como nanotubos,²⁴ por exemplo. Sumariamente, é correto afirmar que um conceito fenomenológico abstrato (no caso, a aromaticidade) pode ser interpretado de forma multidimensional.

Os compostos insaturados aromáticos também possuem propriedades aditivas inerentes aos átomos e ligações que os constituem, como a exaltação da susceptibilidade magnética.^{11,25,26} Segundo Pascal (1910) no artigo intitulado *Magnetochemical researches*,²⁷ a mobilidade eletrônica em estruturas cujas ligações duplas são alternadas torna-as diamagnéticas, isto é, não possuem magnetização a campo zero e apresentam uma magnetização contrária quando um campo é aplicado. Por isso, os compostos aromáticos são capazes de induzir campos magnéticos significativos a ponto de interferir nas frequências de ressonância de átomos ligados ao anel aromático. Neste caso, são conhecidos os efeitos de proteção e desproteção de núcleos provocados pelas correntes de anel (Figura 8).

Foi então no ano de 1931, quando a fundamentação estrutural da aromaticidade se tornava mais sólida, que surgiu uma das primeiras regras de classificação de moléculas aromáticas desenvolvida por Erich Hueckel.²⁸ Ele baseou-se na ideia de que as estruturas eletrônicas que requerem circuitos fechados de elétron móveis são extremamente sensíveis a alterações na simetria de suas funções de onda em decorrência do número de elétrons.^{11,25,28} Utilizando a teoria dos orbitais moleculares, ele elucidou muitos pontos sobre as propriedades eletrônicas de compostos orgânicos, o que o permitiu demonstrar que hidrocarbonetos cíclicos com $(4n + 2)$

elétrons π (sendo n um número inteiro) possuem um incremento da estabilidade energética. Hueckel^{28,29} justificou este efeito através da distribuição eletrônica dos compostos aromáticos, uma vez que, para ele, a razão do abaixamento da energia dos compostos aromáticos devia-se à ausência de elétrons desemparelhados.

Figura 8 – Correntes de anel e linhas de força induzidas no benzeno



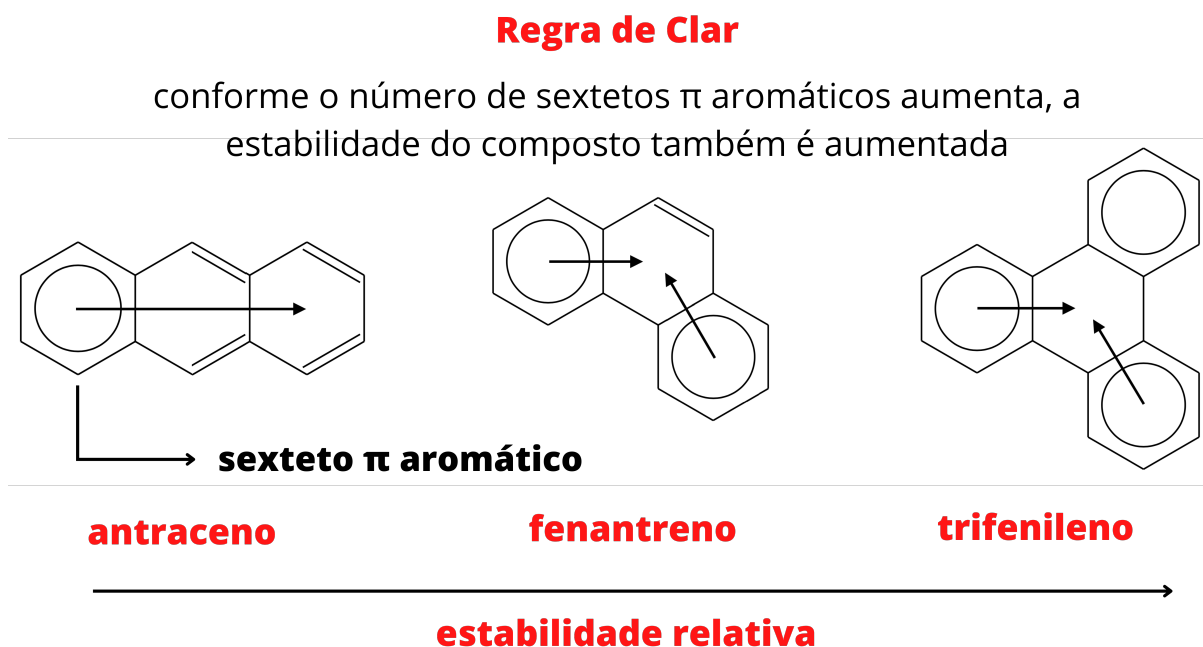
Fonte: Autor(a) (2022). Adaptado de Caramori *et al.*¹³

Tal abordagem tem, no entanto, suas excepcionalidades, a exemplo dos [10]anulenos, que possuem o número adequado de elétrons π , mas não as demais propriedades associadas à aromaticidade (estabilidade, reatividade, propriedades magnéticas típicas). Essa distorção é causada por fatores topológicos e efeitos estereoeletrônicos observados nesses compostos, pois os hidrogênios internos das estruturas dos [10]anulenos afetam a conjugação do sistema π .³⁰

Com a intenção de ampliar a regra de Hueckel para Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, do inglês, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (PAHs), foi criado um modelo inspirado no trabalho de Armit e Robinson, que definiram o que seria um sexteto π , que compreende seis elétrons π num único anel de benzeno, separados por anéis adjacentes com ligações simples CC. A regra de Clar diz que a estrutura de ressonância com o maior número de sextetos π aromáticos disjuntos é a mais importante para a caracterização das propriedades dos PAHs. Múltiplas evidências experimentais e teóricas provam que as propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos benzenoides são bem explicados pela regra de Clar,^{31,32} como os *gaps* entre os orbitais de fronteira dos PAHs e suas respectivas reatividades.

Ou seja, surgiram algumas estratégias experimentais para a determinação das energias de ressonância, que justificam o aumento da estabilidade dos compostos aromáticos. Pauling (1933)^{33,34} e Kistiakowsky (1936) calcularam a energia de ressonância do benzeno (e de alguns compostos benzenoides) baseando-se nos calores de hidrogenação (ΔH°) de algumas reações selecionadas. Eles encontraram valores em torno de 36 kcal/mol para o benzeno, o que serviu para comparar com os parâmetros já conhecidos para alcenos não conjugados e assim aprofundar o estudo físico-químico da aromaticidade. Dessa forma, com o avanço da química

Figura 9 – Três estruturas Clar com um número cada vez maior de anéis fundidos: antraceno (à esquerda), fenantreno (no meio), e trifenileno (à direita). A estabilidade química desses compostos aumenta da esquerda para a direita devido ao aumento do número de sextetos π .



Fonte: Autor(a) (2022).

quântica e dos métodos teóricos de análise dos arranjos atômicos no século XX, evoluíram também os critérios para se avaliar se os compostos podem ser classificados como:

1. *aromáticos* (estabilizados por ressonância de elétrons);
2. *não-aromáticos* (não sofrem efeito mesomérico);
3. *antiaromáticos* (desestabilizados por efeitos geométricos, torcionais e estereoeletrônicos); quais sejam, de origem geométrica, magnética e energética.

2.1 CRITÉRIOS GEOMÉTRICOS

A geometria molecular é um fator primordial para determinar a aromaticidade quantitativamente, uma vez que a equalização dos comprimentos de ligação devido à deslocalização cíclica de elétrons é considerada como um critério fundamental pelo qual a aromaticidade se manifesta. Esse fato não se associa somente aos elétrons π , mas também com elétrons σ ou pode ainda apresentar um caráter misto.^{35–37} Além de poder ser observada em sistemas sólidos, não usuais, ou compostos de coordenação com metais de transição.

Nesse sentido, um parâmetro geométrico só faz-se confiável quando a estrutura analisada é obtida de forma acurada, seja experimentalmente, através de técnicas como **difração de**

raios-X³, ou de maneira teórica, por meio de cálculos *ab initio* e Teoria do Funcional da Densidade, do inglês, *Density Functional Theory* (DFT), em que as geometrias obtidas são totalmente dependentes do nível de teoria empregado. Isso se torna tão mais importante quanto maior é o interesse em visualizar/analisar pequenas diferenças de aromaticidade.

Os critérios geométricos são aplicados não somente à molécula inteira, como nos outros critérios, mas também podem ser utilizados para estudar fragmentos de sistemas π -eletrônicos cíclicos ou não. Os indicadores Deslocamento Químico Nuclear Independente, do inglês, *Nucleus Independent Chemical Shift* (NICS) podem, por sua vez, ser aplicados aos anéis individualmente (dependendo do tamanho do ciclo em questão). Em quase todos os casos considerados, os índices geométricos descrevem o grau de elétrons- π ou deslocalização de ligações duplas. A natureza da equalização dos comprimentos de ligação é amplamente investigada, mas aqui, aceitamos o pressuposto de que ela é advinda da deslocalização eletrônica.

Ou seja, os índices geométricos servem para três propósitos centrais:

1. estimar o caráter aromático de uma dada molécula em comparação a outras;
2. testar novas características numéricas por análises estatísticas de similaridade com outros índices;
3. estudar as mudanças na aromaticidade devido às perturbações intra- ou intermoleculares.

No presente trabalho, daremos enfoque ao estudo dos critérios de classificação e quantificação baseados nesse critério, tratando a aromaticidade do ponto de vista estrutural e eletrônico, pois também serão exploradas análises com base na teoria dos orbitais moleculares de Hueckel, a fim de verificar os efeitos eletrônicos causados pela aromaticidade.

2.1.1 O índice de Julg Aj (1967)

A primeira abordagem quantitativa da definição de aromaticidade foi desenvolvida por Julg *et al.*^{10,38} baseado na ideia de que a alternância dos comprimentos de ligação caracteriza o decréscimo da aromaticidade. Foi construída uma função normalizada da variância dos comprimentos de ligação CC no perímetro de sistemas carbocíclicos π -eletrônicos.

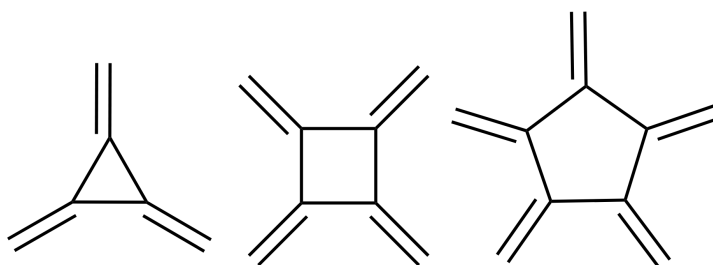
Na Equação (1), a constante 225 resulta da condição de normalização, onde $A_j = 0$ no caso na estrutura do benzeno de Kekulé (cujos comprimentos de ligação seriam diferentes). Para qualquer sistema que possui todas as ligações do mesmo comprimento, o valor de $A_j = 1$. A limitação do método é que este só se aplica a sistemas carbocíclicos, tornando-se inviável sua aplicação a sistemas aromáticos que contenham heteroátomos, pois exclui contribuições que são devidas às interações entre heteroátomos e carbonos levando, portanto, a uma interpretação errônea da aromaticidade.

³ Aqui podem ser citadas outras técnicas, a exemplo da difração de elétrons em fase gás, espectroscopia de microondas e difração de nêutrons, mas a **difração de raios-X** tem sido a mais empregada na determinação de estruturas moleculares, uma vez que os outros métodos são mais restritos por se aplicarem somente a moléculas mais simples e com alta simetria.

$$A_j = 1 - \frac{225}{\underset{\text{número de ligações}}{n}} \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{\overset{\text{comprimento de ligação}}{R_i}}{\underset{R_{av} = \frac{\sum_{i=1}^n R_i}{n}}{R_{av}}} \right)^2 \quad (1)$$

Outro problema intrínseco ao método foi observado ao avaliar a aromaticidade para sistemas de elétrons π contendo todas as ligações com o mesmo comprimento, a exemplo dos radialenos (antiaromáticos) (Figura 10), que apresentam todas as ligações CC alongadas (1.53 Å) em comparação ao benzeno (1.40 Å), mas apesar disso apresenta $A_j = 1$, o que é evidentemente incorreto, conforme demonstrado pelo índice HOMA e pelo NICS para estes compostos.

Figura 10 – Exemplos de radialenos.



Fonte: Autor(a) (2022).

2.1.2 Análise das ordens de ligação

Visando solucionar o problema do índice de Julg na descrição dos heteroátomos em estruturas aromáticas, a próxima tentativa de quantificar a aromaticidade geométrica foi feita por Fringuelli *et al.*,³⁹ que propuseram o uso das ordens de ligação ao invés dos seus comprimentos. Os valores de N (ordem de ligação) foram calculados pela Equação (2), denominada equação de Gordy.⁴⁰

$$N = \left(\frac{a}{R^2} \right) - b \quad (2)$$

$\Delta\delta_1 \bar{V}^{2/3}$ (red arrow pointing to a)
 $\sum_{i,j} \frac{1}{|\Delta(\delta_2)_i - (\delta_2)_j|}$ (red arrow pointing to b)
 R (blue arrow pointing to R^2 , labeled "comprimento de ligação")

onde o R representa o comprimento de ligação observado e as constantes a e b são empíricas, dependentes da natureza da ligação, pois são determinadas a partir dos raios de ligação covalente e valores de eletronegatividades. Além disso, a e b também representam parâmetros de ajuste calculados com base nos deslocamentos químicos dos hidrogênios (os parâmetros δ) e no volume molar das espécies (os valores são mostrados na Tabela 3).

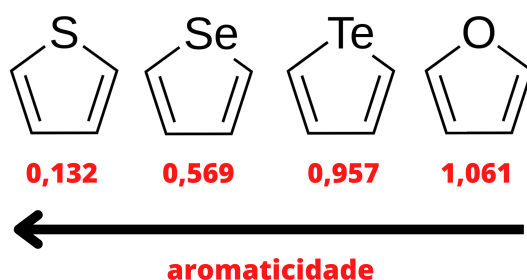
Tabela 3 – Valores das constantes a e b usadas no cálculo das ordens de ligação de acordo na Equação (2).

Tipo de ligação	a	b	Referência
CC	6.80	1.71	[40]
CO	5.75	1.85	[40]
CS	11.9	2.59	[40]
CSe	15.2	3.09	[39]
CTe	21.4	3.81	[39]

Fonte: Autor(a) (2022). Os valores foram retirados de Krygowski *et al.*⁴¹

Portanto, a soma das diferenças nas ordens de ligação em um anel $\left(\sum \Delta N \right)$ foi tomada como uma medida da aromaticidade. Quanto menor esse valor, mais aromático o sistema, gerando uma escala do decréscimo da aromaticidade: benzeno > tiofeno > selenofeno > telurofeno > furano,³⁹ mostrada na (Figura 11).

Figura 11 – Valores de $\left(\sum \Delta N \right)$.



Fonte: Autor(a) (2022). Os valores foram comparados com aqueles obtidos por Fringuelli *et al.*³⁹

2.1.3 Índice de Bird (1985)

Bird⁴²⁻⁴⁴ utilizou a mesma ideia, substituindo os comprimentos de ligação por ordens de ligação,⁴⁰ mostrado na Equação (2). Foi definido então que o coeficiente de variação para as ordens de ligação de um sistema heterocíclico é dado pela Equação (3).

$$V = \frac{100}{N_{av}} \sqrt{\frac{\sum (N - N_{av})^2}{n}} \quad (3)$$

No caso de um sistema heterocíclico totalmente deslocalizado, V assumirá o valor 0, enquanto que para sistemas heterocíclicos com ligações simples e duplas alternadas, o valor dependerá do tipo de anel, sendo definido como um sistema não-deslocalizado de Kekulé e denotado por V_k . Por exemplo, para os anéis de cinco membros, temos $V_k = 35$; para os anéis de seis membros, $V_k = 33.3$; e para anéis fundidos, $V_k = 35$. A escala desses valores foi redefinida por Bird, calculando os seguintes índices: I_5 , I_6 e $I_{5,6}$, dependendo do tipo de anel heterocíclico considerado.

$$I = 100 \left(1 - \frac{V}{V_k} \right) \quad (4)$$

Em 1992, esse termo transformou-se em um índice unificado, denotado por I_A , com base nos valores de energia de deslocalização de Hueckel, os quais são: 2β para o benzeno, 2.47β para o ânion ciclopentadienil e 3.68β para o naftaleno. Desse modo, o índice unificado foi definido como: $I_A = I_6 = 1.235I_5 = 1.34I_{6,6} = 2.085I_{5,6}$. Apesar disso, esse método ainda descreve muito mal os sistemas que contenham comprimentos de ligação equalizados, como o próprio benzeno, que continua sendo tão aromático quanto um radialeno de acordo com esse descritor.

2.1.4 O modelo do oscilador harmônico

O próximo passo foi feito modificando a ideia de Julg, substituindo o **comprimento de ligação médio** (R_{av}) da Equação (1) por um valor conceitual, denominado o comprimento de ligação ótimo (R_{opt})⁴. Tal modelo baseia-se no fato de que a energia do oscilador harmônico relativa à extensão ou compressão de uma ligação química depende das constantes de força, diretamente relacionada aos comprimentos dessa ligação. Ou seja, R_{opt} (Equação (5)) representa a medida da ligação cujo valor de energia requerido para estirá-la até o comprimento de uma ligação simples (R_s) ou restringir até o comprimento de uma ligação dupla (R_d). Desse modo, os comprimentos das ligações CC no etano e no eteno foram tomadas como valores

⁴ No artigo original,⁴⁵ esse valor é denotado por d

de referência, assumindo que a relação entre as constantes de força para ligações simples e duplas é 2:1.

$$R_{opt} = \frac{R_s + 2R_d}{3} = 1.40 \text{ \AA} \quad (5)$$

$R_s = 1.53 \text{ \AA}$ (etano) $R_d = 1.34 \text{ \AA}$ (eteno)

O valor obtido pela Equação (5) apresenta uma boa concordância com o valor experimental obtido para o benzeno (1.40 Å)⁵. A fórmula para o HOMA está abaixo:

$$HOMA = 1 - \frac{\alpha_{HOMA}}{n} \sum_i^n (R_{opt} - R_i)^2 \quad (6)$$

$\alpha_{HOMA} = 98.89$
 (aromático) = 1
 (não aromático) = 0

A Equação (6) pode ser analiticamente convertida na Equação (7).⁴⁷

$$HOMA = 1 - EN - GEO \quad (7)$$

$EN = \frac{1}{n} \sum_i \alpha_{HOMA} (R_{av} - R_i)^2$
 $GEO = \frac{\alpha_{HOMA} (R_{opt} - R_{av})^2}{\frac{1}{n} \sum_i \alpha_{HOMA} (R_{av} - R_i)^2}$

Os componentes EN e GEO fornecem informações mais detalhadas a respeito da aromaticidade, pois representam uma diminuição da aromaticidade devido ao aumento da alternância do comprimento de ligação no sistema de interesse. Enquanto o valor de EN revela quanto o comprimento médio (R_{av}) desvia do comprimento ótimo (R_{opt}), o GEO indica quanto o comprimento individual (R_i) desvia da média de todos os comprimentos de ligação (R_{av}). Note que, no caso do benzeno, por exemplo, todos os comprimentos de ligação são iguais, anulando ambos os termos (EN e GEO) e nos dando um valor de HOMA igual a 1, sendo considerado *perfeitamente aromático*. Essa normalização é feita pelo fator α_{HOMA} presente na Equação (7), que funciona para descrever adequadamente somente compostos carbocíclicos.

No entanto, uma modificação (cunhada rHOMA) foi realizada em 1993 para tornar o índice HOMA aplicável a sistemas heterocíclicos, representando as ligações CX (onde X pode ser o átomo de oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S)) por números de ligação de Pauling. Seguindo o conceito de coordenada de ressonância, cunhado por Jug e Koester,⁴⁸ algumas

⁵ Esse valor foi medido através de difração de raio X a 10 K.⁴⁶

novas moléculas de referência foram propostas para parametrizar o rHOMA. Por exemplo, o 1,3-butadieno e o ácido fórmico foram usados para as ligações CC e CO, respectivamente. Os elétrons π são moderadamente deslocalizados no 1,3-butadieno em razão da conjugação $\pi - \pi$, enquanto que a aromaticidade no ácido fórmico dá-se pela conjugação $n - \pi$. No entanto, para as ligações CN, foram implementadas como referência moléculas com pouca aromaticidade, a citar, a metilamina e a metilimina.

Essa reformulação envolveu a mudança dos parâmetros da equação original do índice HOMA. O R_{opt} foi calculado de acordo com a Equação (8), onde R_s e R_d são, respectivamente, os comprimentos de ligação de referência para as ligações simples e duplas dos compostos tomados como padrão, e ω é a razão das constantes de força para ligações duplas e simples. A constante de normalização α_{HOMA} , por sua vez, precisou ser parametrizada de forma diferente para cada tipo de ligação. De acordo com a Equação (8), os valores de α_{rHOMA} variam de 57.21 (NO), 93.52 (CN), 94.09 (CS), 118.91 (CP), 130.33 (NN), 157.38 (CO), até 257.7 (CC).^{49,50}

$$\alpha_{rHOMA} = \frac{2}{(R_{opt} - R_s)^2 + (R_{opt} - R_d)^2}$$

$$rHOMA = 1 - \frac{\alpha_{rHOMA}}{n} \sum_i^n (R_{opt} - R_i)^2 \quad (8)$$

$$R_{opt} = \frac{R_s + \omega R_d}{1 + \omega}$$

Apesar dos ajustes feitos no índice original (HOMA), o rHOMA ainda fornece valores incoerentes para alguns sistemas heterocíclicos aromáticos quando comparados aos estudos disponíveis na literatura sobre a estrutura eletrônica dos mesmos. Por exemplo, o rHOMA é próximo de 0 para o furano e perto de 0.5 para o pirrol, embora o conhecimento prévio sobre a aromaticidade nesses sistemas permita inferir que esses valores deveriam ser próximos a 1. As variações do índice rHOMA são apenas numéricas e não têm nada em comum com a real deslocalização dos elétrons π em sistemas heterocíclicos, pois usam referências com aromaticidades de diferentes origens ($n - \pi$, $\pi - \pi$).

Para corrigir essas inconsistências, em 2010, Raczyńska *et al*⁵¹ introduziu o índice HOMED. Suas modificações em relação ao rHOMA foram feitas ao utilizar os métodos de química quântica para estimar os comprimentos de ligação para moléculas de referência. Os autores argumentam que, utilizar o mesmo nível de teoria para otimizar as geometrias dos sistemas de referência e dos sistemas heterocíclicos tem a vantagem do cancelamento de erros durante o cálculo do HOMED.

Para um sistema que contém um número par de ligações ($2n$), ou seja, o mesmo número de ligações simples (n) e duplas (n), o α_{HOMED} pode ser calculado pela Equação (8). Porém, caso tenha-se um número ímpar de ligações ($2n + 1$), a constante α_{HOMED} é definida pela

Equação (9), onde o primeiro caso serve quando temos $(n + 1)$ ligações simples e (n) ligações duplas; e o segundo caso aplica-se à situação inversa: (n) ligações simples e $(n + 1)$ ligações duplas.

$$\alpha_{HOMED} = \frac{(2n + 1)}{(n + 1)(R_{opt} - R_s)^2 + n(R_{opt} - R_d)^2} \quad (9)$$

$$\alpha_{HOMED} = \frac{(2n + 1)}{n(R_{opt} - R_s)^2 + (n + 1)(R_{opt} - R_d)^2}$$

A fim de descrever corretamente a deslocalização dos elétrons π em sistemas heteroatômicos cíclicos e acíclicos, o HOMED considera os comprimentos de ligação CC, CX e XY (em que X e Y são heteroátomos) simples e dupla em várias moléculas pequenas que poderiam ser empregadas como referência para o R_{opt} . No procedimento HOMED, os compostos saturados acíclicos como o etano, a metilamina e o metanol podem ser usados para parametrizar os comprimentos de ligação C–C, C–N, e C–O; e as moléculas insaturadas acíclicas como: eteno, metilimina e formaldeído podem ser aplicadas às ligações duplas C=C, C=N e C=O. A escolha dos compostos mais simples como referência possibilita medir a força de qualquer tipo de conjugação em qualquer tipo de sistema heteroatômico: $\sigma - \pi$, $n - \pi$ e $\pi - \pi$.⁴⁵

De um ponto de vista matemático, o método empregado ao índice HOMED é o mesmo do HOMA e do rHOMA, pois os três índices descrevem o mesmo fenômeno - encurtamento da ligação simples e alongamento da ligação dupla devido à deslocalização de elétrons π no sistema de interesse. Eles são diferentes apenas na parametrização dos comprimentos de referência R_s , R_d , R_{opt} e o fator α_{HOMED} , que normaliza a escala dos resultados calculados.

2.2 MULTIDIMENSIONALIDADE DA AROMATICIDADE

Conforme mencionado, ao longo da história da química, a conceituação da aromaticidade enquanto uma propriedade não se dissociou dos aspectos e propriedades observadas nos compostos classificados como aromáticos. Essa subdivisão, no entanto, é arbitrária, e só pode funcionar caso esteja baseada em algum tipo de padrão, de preferência quantificável e mensurável experimentalmente para haver corroboração da hipótese enunciada. De tal necessidade então, emergiram os índices de aromaticidade aplicáveis a múltiplos sistemas π -eletrônicos, dotados de uma estabilização extra em relação a análogos não deslocalizados. Contudo, estimar essa observação não é uma tarefa simples, devido às limitações de precisão que podem surgir quando escolhemos um sistema de referência.

As principais propriedades empregadas nesse tipo de análise são, portanto, baseadas nos critérios geométricos, observados experimentalmente por diversas técnicas, como a difração de raios-X; magnéticos, diretamente obtidos pelos deslocamentos químicos nos espectros de Ressonância Magnética Nuclear, do inglês, *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR); energéticos, medidos pelas entalpias de hidrogenação das reações de interesse; e eletrônicos, obtidos pela diferença de energia entre os orbitais moleculares de fronteira.

Um outro critério comparativo utilizado para verificar a existência de aromaticidade em um determinado sistema de interesse é a reatividade, extremamente correlacionável ao mundo real e fortemente dependente desse fenômeno. Nesse contexto, entra mais uma vez a aplicabilidade do *Balmy.jl*, uma ferramenta que permite fazer esse tipo de abstração e mensuração de uma forma extremamente simples e fácil, calculando as energias dos orbitais moleculares via EHMO e os índices HOMA, rHOMA e HOMED, simultaneamente. Isso é inovador, pois dentre as ferramentas de química computacional já existentes, como o ORCA, Gaussian, GAMESS, não é possível acompanhar a realização dos cálculos de estrutura eletrônica de forma visual em tempo real (isto é, com uma interface gráfica acessável via endereço eletrônico). Essa facilidade apresenta não só uma alternativa, mas um *software* novo, construído de forma inédita e didática, com o foco em performance e amigabilidade ao usuário.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um *software* usando a linguagem Julia, chamado *Balmy.jl*, capaz de representar a molécula tridimensionalmente através da leitura de dados de coordenadas cartesianas atômicas (fornecidas em um arquivo de extensão .xyz) e assim retornar parâmetros eletrônicos da aromaticidade, utilizando o método EHMO para calcular as energias dos orbitais moleculares; e alguns índices geométricos para avaliar compostos aromáticos, como HOMA, rHOMA, HOMED. A partir de tais informações, será possível ao usuário compreender o fenômeno da aromaticidade de forma multidimensional. O *software* será disponibilizado de forma gratuita, com um endereço eletrônico (<https://leticia-maria.github.io/ExtendedHueckel/>) a ser acessado pelo navegador de *internet*. Isso facilita ao usuário experienciar em tempo real a realização de alguns cálculos de estrutura eletrônica, sem precisar se preocupar com a compatibilidade do *Balmy.jl* com o sistema operacional.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Na análise do funcionamento do *Balmy.jl*, serão avaliados dois principais aspectos:

- performance e tempos de execução;
- acurácia e validade dos números obtidos,

a fim de assegurar a fidedignidade dos resultados obtidos pelo *Balmy.jl*, além de demonstrar vantagens com relação à implementação do método EHMO em termos de tempo de execução comparado a outra implementação conhecida do método de Hueckel, o *Yet Another extended Hueckel Molecular Orbital Package* (YAeHMOP). Para esse teste, será utilizado um sistema com capacidade de crescimento (como o polietileno, um polímero), computando-se os tempos de execução em termos do tamanho do sistema molecular utilizado como exemplo.

Para garantir e comparar os índices de aromaticidade geométricos (HOMA, rHOMA, HOMED) implementados no *Balmy.jl*, seus resultados serão diretamente comparados com a literatura. O primeiro a ser avaliado será o HOMA para compostos policíclicos derivados do benzeno (como o kekuleno, que é um PAH que segue a regra de Clar). Em contrapartida, para testar a eficácia do *software* para os sistemas heterocíclicos, serão calculados os valores de HOMA e HOMED para moléculas derivadas do pirrol, da piridina e do furano. Assim, será possível apontar as deficiências de cada método para descrever a aromaticidade em heterociclos aromáticos.

4 METODOLOGIA

4.1 INTERFACE GRÁFICA

De forma descritiva, o *Balmy.jl* classifica-se como uma aplicação *web*, isto é, um sistema projetado para utilização através de um navegador, lançando mão de linguagens HTML, JavaScript, CSS e Julia. Em geral, esse tipo de ferramenta é executada a partir de um servidor Protocolo de Transferência de Hipertexto, do inglês, *HyperText Transfer Protocol* (HTTP) ou localmente, no dispositivo do usuário. Na Interface de Programação de Aplicação, do inglês, *Application Programming Interfaces* (API) em questão (*Balmy.jl*), a publicação foi feita no GitHub Pages, um servidor gratuito que hospeda sites criados a partir de repositórios Git. Esse servidor funciona como um sistema de controle de versionamento distribuído, aplicável principalmente ao desenvolvimento de *software*, pois salva todo o histórico de edições contido no processo de construção de um programa computacional. A função do servidor *web* é receber uma solicitação (requisição) e devolver (resposta) algo para o usuário, mediando essa interação que ocorre em tempo real.

A infraestrutura da aplicação divide-se em duas partes. A primeira delas é o *front-end*, que corresponde ao *design* gráfico da interface com a qual o usuário lida. Esta é construída com JavaScript, HTML e CSS, de maneira composta, pois estas são as únicas linguagens de programação que o navegador consegue interpretar diretamente. Dentro do contexto, torna-se mandatório preocupar-se com a intuitividade dos elementos adicionados e como a experiência do usuário será delineada dentro da arquitetura da API. Do outro lado, temos o *back-end*, que dá suporte para a interface e realiza as operações solicitadas sem que o usuário comunique-se diretamente com o código em Julia, linguagem criada especificamente para ciência e mineração de dados, álgebra linear (com a biblioteca nativa chamada *LinearAlgebra.jl*) e aprendizado de máquina. Sua vantagem principal é a velocidade, devido ao fato de ser compilada via tradução dinâmica (*Just In Time*) e por sua tipagem ser forte e dinâmica. Tais fatores contibuem para o incremento significativo no desempenho da linguagem Julia em relação à linguagem Python, por exemplo. No caso dos cálculos que serão realizados, a escolha é justificada porque a linguagem é otimizada para o uso matemático, devido à sua sintaxe adaptada para equações e expressões numéricas.

As vantagens em desenvolver uma aplicação *web*, cuja API está hospedada em um servidor remoto, em relação a um aplicativo *desktop* são muitas, a começar pela total exclusão da necessidade de instalação local, que torna-se muito complexa à medida que você adiciona dependências ou muda de sistema operacional. Em razão dessa escalabilidade, todas as atualizações do *Balmy.jl* são/serão realizadas no servidor, ou seja, qualquer alteração na aplicação, já permite o acesso direto a todos os usuários de uma vez só. Como consequência, o custo de manutenção e o tempo de trabalho empregados para incrementar novas funcionalidades ao *site* são reduzidos, pois tudo é feito em um servidor centralizado, sem que o usuário precise atualizar em seu computador pessoal.

Por fim, um último ponto a ser destacado é a usabilidade dos sistemas *web*, que são pensados para oferecer uma experiência diferenciada ao usuário, baseada em múltiplos tipos de dispositivos. Um grande exemplo disso é a responsividade, que consiste em adaptar o conteúdo do sistema à tela do dispositivo utilizado. O endereço eletrônico do *Balmy.js*, a citar, pode ser acessado tanto por um computador, quanto por um dispositivo móvel (*smartphone*), sendo altamente versátil.

4.2 REPRESENTAÇÃO TRIDIMENSIONAL

As representações tridimensionais das moléculas foram feitas com o *Three.js*, uma biblioteca que usa *WebGL* para renderizar os objetos no espaço. No caso das moléculas, são aplicados modelos conhecidos, como o *ball and stick*), utilizado para exibir geometrias em 3D por meio de bolas (átomos) e bastões (ligações químicas). As esferas são comumente coloridas de acordo com a convenção Corey-Pauling-Koltun (CPK), que se popularizou por distinguir os elementos químicos com um bom contraste. Em 1952, Corey e Pauling publicaram uma descrição dos modelos de preenchimento de espaço de proteínas e outras biomoléculas que eles haviam construído na Caltech.⁵² Tal proposição foi melhorada em 1965, por Koltun, que estendeu essa técnica aos halogênios e metais.⁵³

Várias das cores do CPK referem-se mnemonicamente às cores dos elementos puros ou de seus compostos notáveis. Por exemplo, o hidrogênio é um gás incolor, o carbono como carvão vegetal ou grafite é preto, o enxofre em pó é amarelo, o cloro é um gás esverdeado, o bromo é um líquido vermelho escuro, o iodo no éter é violeta, o fósforo amorfo é vermelho, a ferrugem é vermelho alaranjado escuro, etc. Para algumas cores, tais como as de oxigênio e nitrogênio, a inspiração é menos clara. Talvez o vermelho para o oxigênio seja inspirado no fato de que o químico que contém oxigênio no sangue, hemoglobina, é vermelho vivo; e o azul para o nitrogênio é uma consequência dele ser o principal componente da atmosfera terrestre, que aos olhos humanos parece ser de cor azul (na tonalidade do céu).

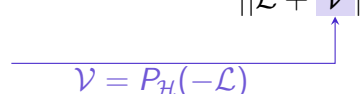
Essa convenção foi muito provavelmente inspirada por modelos no século XIX. Em 1865, August Wilhelm von Hofmann, em uma palestra no *Royal Institution* em Londres, estava usando modelos feitos de bolas de *croquet* para ilustrar vários átomos (por exemplo, preto para o carbono, branco para o hidrogênio, verde para o cloro, vermelho para o oxigênio, azul para o nitrogênio).⁵³ Na época, o *croquet* era o esporte mais popular na Inglaterra, portanto, as bolas eram abundantes.

Para implementar esse modelo molecular utilizando o *Three.js*, foi empregado o modelo de Blinn-Phong, capaz de simular superfícies brilhantes com holofotes especulares. O sombreamento é calculado *per pixel* de acordo com o modelo de Phong. Desse modo, apesar de custar um pouco mais de tempo para renderizar, ele atinge uma acurácia maior do que outros modelos disponíveis no *WebGL* (o de Lambert, por exemplo).

No modelo primeiramente proposto por Phong, é calculado continuamente o produto escalar $\mathcal{R} \cdot \mathcal{V}$ entre um observador $\mathcal{V}$ e o feixe de uma fonte de luz ($\mathcal{L}$) refletida ($\mathcal{R}$) sobre

uma superfície. No ajuste proposto por Blinn, no entanto, calcula-se um vetor a meio caminho entre o espectador e os vetores de fonte luminosa, podendo substituir $\mathcal{R} \cdot \mathcal{V}$ por $\mathcal{N} \cdot \mathcal{H}$, onde $\mathcal{N}$ é o vetor normal à superfície.

Na Equação (10), $P_{\mathcal{H}}$ é a matriz de Householder que reflete um ponto no hiperplano contendo a origem e um vetor normal $\mathcal{H}$. Este produto escalar é o cosseno de um ângulo que é metade do ângulo representado pelo produto escalar de Phong (se $\mathcal{V}$, $\mathcal{L}$, $\mathcal{N}$ e $\mathcal{R}$ estiverem todos no mesmo plano). Esta relação entre os ângulos sofre desvios discretos quando os vetores não se encontram no mesmo plano, especialmente em relação aos ângulos pequenos.

$$\mathcal{H} = \frac{\mathcal{L} + \mathcal{V}}{\|\mathcal{L} + \mathcal{V}\|} \quad (10)$$


Ainda sobre os ajustes de Blinn ao modelo de Phong, consideremos que o ângulo entre o vetor a meio caminho ($\mathcal{N} \cdot \mathcal{H}$) e a superfície normal é provavelmente menor do que o ângulo entre $\mathcal{R}$ e $\mathcal{V}$ usado no modelo original (a menos que a superfície seja vista de um ângulo muito íngreme para o qual é provável que seja maior), e já que Phong está usando $(\mathcal{R} \cdot \mathcal{V})^\alpha$, um expoente (chamado de constante de brilho) pode ser definido como $\alpha' > \alpha$, tal que $(\mathcal{N} \cdot \mathcal{H})^{\alpha'}$ está mais próxima da expressão original de Phong. Os resultados das estruturas geradas no *Balmy.jl* estão na Seção 5.2.

Para detectar as ligações químicas, foi implementado um algoritmo baseado nos raios covalentes de van der Waals (r_w), que representa, pictoricamente, o raio de uma esfera sólida imaginária empregada para representar um átomo. Tal parâmetro é representado a partir de definições termodinâmicas da equação de estado de van der Waals (Equação (11)).⁵⁴

$$V_w = \frac{4\pi}{3}(r_w)^3 \quad (11)$$

O parâmetro V_w é obtido experimentalmente e depende da natureza do gás. Ele é denominado volume de exclusão, referindo-se tanto ao volume próprio dos átomos, como ao volume circundante onde não pode haver outros porque nessa distância predominam as forças de repulsão entre os átomos do gás (forças de van der Waals). Desse modo, se a distância entre os dois átomos que estão sendo analisados é maior do que a soma dos seus raios de van der Waals, não é detectada uma ligação química pelo *Balmy.jl*.

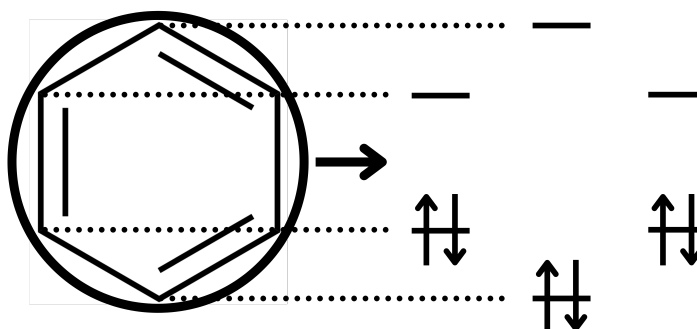
4.3 MÉTODO DE HUECKEL ESTENDIDO

O Orbital Molecular de Hueckel, do inglês, *Hueckel Molecular Orbital* (HMO) foi inicialmente proposto por Erich Hueckel em 1930²⁸ como uma alternativa para calcular orbitais moleculares como combinações lineares de orbitais atômicos.⁵⁵ Essa teoria prediz os orbitais moleculares de elétrons π em moléculas com estrutura eletrônica deslocalizada, tal como o

etileno, benzeno, butadieno e piridina. Isso nos fornece uma base teórica para fundamentar a regra de Hückel, responsável por enunciar que moléculas cíclicas, planares ou espécies químicas iônicas com $4n + 2$ elétrons π são aromáticos, sendo n um número inteiro positivo $0, 1, 2, \dots, n$.

Esse modelo baseia-se no fato de que a interação entre dois orbitais atômicos (sobreposição) produz um orbital molecular ligante mais estável (energia mais baixa), e um orbital molecular antiligante, menos estável do que aqueles que o geraram. Dessa forma, o número de orbitais moleculares novos é igual ao número de orbitais atômicos envolvidos (a combinação linear). A estabilidade relativa ou as energias dos orbitais moleculares em um polieno completamente conjugado, cíclico, planar pode ser predita pela teoria de Hückel. Tomando o benzeno como exemplo, é possível ilustrar, através de um círculo de Frost (Figura 12), os níveis de energia dos seus orbitais moleculares de fronteira.

Figura 12 – Círculo de Frost para o benzeno.



Fonte: Autor(a).

Posteriormente, essa teoria foi estendida para tratar moléculas com heteroátomos (aqueles diferentes do carbono e hidrogênio).⁵⁶ Tal mudança foi feita por Roald Hoffmann,⁵⁷ responsável por desenvolver o método do Orbital Molecular de Hückel Estendido, do inglês *Extended Hückel Molecular Orbital* (EHMO). Esse método é classificado como semiempírico, pois utiliza dados experimentais para facilitar o processo de cálculo das integrais que acessam a interação elétron-elétron para contabilizar os efeitos de correlação eletrônica na estrutura molecular.

Como o objetivo do trabalho é desenvolver uma ferramenta rápida e eficiente para ser utilizada dentro do navegador de internet, esse método foi escolhido pelo seu baixo custo computacional de operação, devido às aproximações das matrizes Hamiltonianas pelo teorema de Koopman, cujas consequências fazem os valores de H_{ii} serem substituídos pelas energias de ionização (leia o Apêndice B para mais detalhes).

A metodologia de Hückel estendido considera todos os elétrons da valência no cálculo (inclusive elétrons σ), e baseia-se no princípio de que os orbitais moleculares são combinações

lineares de orbitais atômicos (assim como no método original de Hueckel). Ou seja, a reunião de todos os Orbitais Atômicos, do inglês, *Atomic Orbitals* (AOs) de valência presentes nos átomos do sistema em estudo, sobre os quais serão feitas iterações e se formarão os MOs, é chamada *conjunto de bases mínimo*. Como referência, estão implementados no *Balmy.jl* os mesmos parâmetros empregados no YAeHMOP,⁵⁸ que será usado para comparação dos tempos de execução e performance sobre um sistema em crescimento (um polímero).

combinção linear

$$\text{LCAO} \Rightarrow \psi_j = \sum_{r=1}^N c_{jr} \phi_r \quad (12)$$

orbitais atômicos

A energia do j -ésimo orbital é dada pela equação monoelétrica de Schroedinger ($\hat{H}_{eff}\psi_j = \epsilon_j\psi_j$) usando um Hamiltoniano ($\hat{H}_{eff}$), que expressa a interação de um elétron com o restante da molécula.

$$\epsilon_j = \frac{\int \psi_j \times \hat{H}_{eff} \times \psi_j d\tau}{\int \psi_j \times \psi_j d\tau} \quad (13)$$

A Equação (13) pode ser escrita como a Equação (14) ao substituirmos a Equação (12) na Equação (13).

$$\epsilon_j = \frac{\left\langle \sum_{r=1}^N c_{jr} \psi_r \left| \hat{H}_{eff} \right| \sum_{s=1}^N c_{js} \psi_s \right\rangle}{\left\langle \sum_{r=1}^N c_{jr} \psi_r \left| \sum_{s=1}^N c_{js} \psi_s \right\rangle} \quad (14)$$

Generalizando a expressão da Equação (14) para quaisquer orbitais moleculares, é omitido o índice j (Equação (15)).

$$\epsilon = \frac{\sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^N c_r^* c_s \langle \psi_r | \hat{H}_{eff} | \psi_s \rangle}{\sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^N c_r^* c_s \langle \psi_r | \psi_s \rangle} \quad (15)$$

Da Equação (15) decorrem as integrais moleculares a serem calculadas (para uma melhor compreensão teórica e detalhamento matemático dessa seção, leia o Apêndice A e o Apêndice B):

- $S_{rs} = \langle \psi_r | \psi_s \rangle$ é a integral de sobreposição. Como estamos trabalhando com orbitais normalizados, $S_{rr} = 1$;
- $H_{rr} = \langle \psi_r | \hat{H}_{eff} | \psi_r \rangle$ é a integral de Coulomb, aproximada pelo oposto do potencial de ionização (como é descrito no Apêndice B);
- $H_{rs} = \langle \psi_r | \hat{H}_{eff} | \psi_s \rangle$ é a integral de ressonância. Essa integral nos dá a energia de um elétron na região do espaço onde as funções ϕ_r e ϕ_s sobrepõem-se. Os valores de H_{rs} são computados pela Equação (B) (no Apêndice B).

Substituindo então os elementos das integrais supracitadas na Equação (15), obtemos a Equação (16).

$$\epsilon = \frac{\sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^N c_r^* c_s H_{rs}}{\sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^N c_r^* c_s S_{rs}} \quad (16)$$

4.3.1 Integral de sobreposição

No Método de Hueckel Estendido, as integrais de sobreposição são calculadas utilizando Orbital de Slater, do inglês, *Slater Type Orbital* (STO) (representado por coordenadas esféricas na Equação (17)), pois seus resultados são mais acurados (mesmo que não sejam solução exata), principalmente pelo fato de reproduzirem mais precisamente a região do cúspide e o decaimento orbital. Essa aproximação é feita porque a descrição matemática dos orbitais atômicos não pode ser exatamente conhecida, mas aproximada pela forma dos orbitais dos sistemas hidrogeniônicos, uma vez que o problema torna-se intratável analiticamente para qualquer sistema multieletrônico. Desse modo, os conjuntos de bases são obtidos pelas regras de Slater.^{59,60}

$$\chi_{nlm}(\zeta, r) = \mathbf{N} \cdot r^{n-1} e^{-\zeta r} \cdot Y_l^m(\theta, \Phi) \quad (17)$$

onde:

$$\mathbf{N} = \sqrt{\frac{(2\zeta)^{n-1}}{(2n)!}} \quad (18)$$

$$Y_l^m(\theta, \Phi) = i^{m+|m|} \left[\frac{(2l+1)(l+|m|)!}{2(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos \theta) \phi_m(\Phi) \quad (19)$$

Avaliando a Equação (17), $\mathbf{N}$ (Equação (18)) representa a constante de normalização, $r^{n-1}e^{-\zeta r}$ representa a parte radial da função (onde r é a distância entre o elétron e o núcleo do átomo e ζ é uma constante de proteção relacionada à carga efetiva do núcleo, sendo a carga nuclear parcialmente protegida por elétrons), e $Y_l^m(\theta, \Phi)$ representa a parte angular, onde os esféricos harmônicos normalizados são relacionados com polinômios de Legendre, definidos pela fórmula geral na Equação (21), e $\phi_m(\Phi)$ representa as funções ortonormais.

$$\phi_m(\Phi) = (2\pi)^{-1/2} e^{im\Phi} \quad (20)$$

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \sum_{u=0}^{l-m} C_{lmu} x^u \quad (21)$$

onde:

$$C_{lmu} = \frac{(-1)^{(l-m-u)/2} [1 + (-1)^{(l-m-u)}] (l+m+u)!}{2^{l+1} ([l-m-u]/2)! ([l+m+u]/2)!} \quad (22)$$

Decorre, portanto, a expressão das integrais de sobreposição⁶¹ definida por coordenadas esféricas.

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\zeta_1; \zeta_2; \mathbf{R}) = \int [\chi_{n_1 l_1 m_1}(\zeta_1, \mathbf{r})]^* \chi_{n_2 l_2 m_2}(\zeta_2, \mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (23)$$

A expressão da Equação (23) pode ser aproximada a uma expressão analítica por uma série de somatórios finitos ponderados por coeficientes binomiais. Isso torna-as mais facilmente computáveis e, portanto, calculáveis.

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\zeta_1; \zeta_2; \mathbf{R}) = \mathbf{N} \mathbf{N}' (R/2)^{n_1+n_2+1} D(l_1, l_2, m) \quad (24)$$

$$\sum_{u=0}^{l_1-m} \sum_{v=0}^{l_2-m} \sum_{p=0}^{n_1-m-u} \sum_{p'=0}^{n_2-m-v} \sum_{q=0}^m \sum_{q'=0}^m \sum_{t=0}^u \sum_{t'=0}^v (-1)^{n_1-m-u} C_{l_1 mu} C_{l_2 mv} \quad (24)$$

$$F_p(n_1 - m - u) F_{p'}(n_2 - m - v) F_q(m) F_{q'}(m) F_t(u) F_{t'}(v) A_i(\alpha) B_j(\beta)$$

onde:

$$D(l_1, l_2, m) = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(l_1-m)!(l_2-m)!}{4(l_1+m)!(l_1+m)!}} \quad (25)$$

Nessa expressão (Equação (24)), $A_i(\alpha)$ e $B_j(\beta)$ são funções auxiliares, $\alpha = R(\zeta_1 + \zeta_2)/2$, $\beta = R(\zeta_1 - \zeta_2)/2$ e $F_n(m)$ são os coeficientes binomiais⁶² e os termos i e j estão descritos na Equação (26) e na Equação (27).

$$i = n_1 + n_2 - 2m - p - p' + 2q - t - t' \quad (26)$$

$$j = p + p' + 2m - 2q' + u + v - t - t' \quad (27)$$

4.4 TEORIA DE GRAFOS

Ao acessar a interface gráfica, será possível ao usuário fornecer um arquivo de extensão .xyz, contendo as informações em coordenadas cartesianas da estrutura a ser analisada (Figura 13). O sistema de interesse será processado computacionalmente e transformado em um grafo G , que corresponde a uma coleção de vértices (pontos) chamados genericamente de V e arestas (linhas) denotadas por E . Formalmente um grafo simples G é definido como um par ordenado $(V(G), E(G))$, o qual consiste de um conjunto $V(G)$ de vértices V não vazio e um conjunto de arestas $E(G) = E$ contendo pares não ordenados de elementos distintos de V , uma vez que cada elemento de $E(G)$ é uma linha que conecta dois pontos de $V(G)$. Para maiores detalhes sobre a teoria de grafos, acesse o Apêndice C.

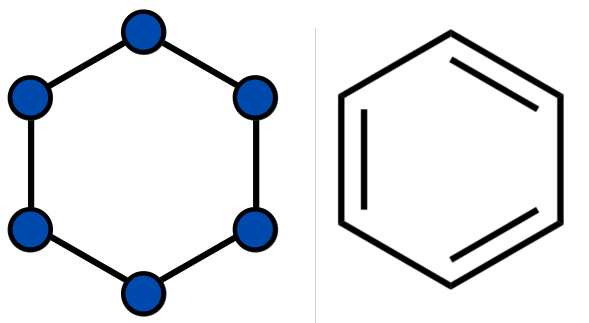
Figura 13 – Exemplo de um arquivo de *input* (.xyz) para o *Balmy.jl*. Essa geometria molecular de partida foi otimizada a um nível de teoria CCSD(T), com uma base def2-TZVP, e correção de dispersão de Grimme D4.

1	benzene	→	nome da molécula
2	// this is a comment line		
3	C	0.000000000000	1.950000000000
4	C	1.205074349366	1.950000000000
5	C	1.205074349366	1.950000000000
6	C	-0.000000000000	1.950000000000
7	C	-1.205074349366	1.950000000000
8	C	-1.205074349366	1.950000000000
9	H	0.000000000000	1.950000000000
10	H	2.140381785453	1.950000000000
11	H	2.140381785453	1.950000000000
12	H	-0.000000000000	1.950000000000
13	H	-2.140381785453	1.950000000000
14	H	-2.140381785453	1.950000000000
	átomos	coordenada no eixo x	coordenada no eixo y

Fonte: Autor(a)

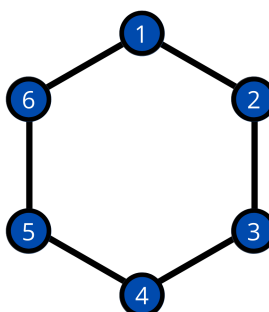
Desse modo, transpõe-se a representação apresentada na Figura 14 para as estruturas químicas de interesse, uma vez que os átomos podem ser considerados os análogos químicos dos vértices, e as ligações, das arestas. Enumerando-se sequencialmente os nodos do grafo derivado do benzeno como na Figura 15, é possível então verificar computacionalmente onde esses pontos estão localizados. Ao identificar a estrutura como um grafo, é mais fácil construir a matriz do determinante secular da teoria EHMO (veja a discussão desse resultado na Seção 5.3).

Figura 14 – Exemplo ilustrativo de um grafo cíclico não direcionado. Os pontos em azul representam os seis vértices que se conectam através das linhas pretas correspondentes às arestas. O equivalente à esquerda é um anel benzênico de Kekulé, com seis átomos de carbono ocupando os nodos de um ciclo hexagonal.



Fonte: Autor(a).

Figura 15 – Representação do grafo mostrado na Figura 14 com nodos enumerados sequencialmente de 1-6.



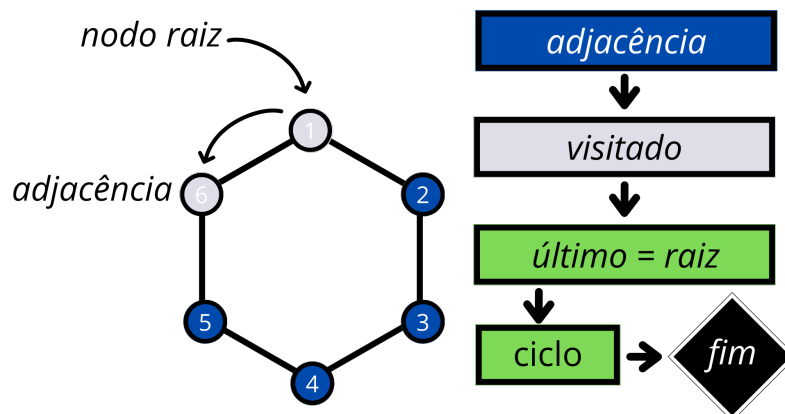
Fonte: Autor(a)

Além desse uso, o grafo também será aplicado para o cálculo dos índices geométricos (HOMA, rHOMA, HOMED) implementados no *Balmy.jl*. No caso das estruturas acíclicas, não há maiores dificuldades, mas para estruturas cíclicas, como o próprio benzeno mostrado na Figura 15, é necessário implementar um tipo de algoritmo específico que identifique o anel (seja ele aromático ou não) da estrutura.

O Busca em Profundidade, do inglês, *Depth First Search* (DFS)^{63,64} é um algoritmo recursivo que perpassa todos os vértices de um grafo ou de uma árvore de dados através do conceito de *backtracing* (retorno). Ou seja, ele começa em um nodo raiz definido arbitrariamente e a partir dele explora suas adjacências através da expansão da árvore de busca, aprofundando-se até que o alvo da busca seja encontrado ou até que ele se depare com um nó que não possui adjacências (nodo folha). Então a busca retrocede (*backtrack*) e começa no

próximo nó. Numa implementação não-recursiva, todos os nós expandidos recentemente são adicionados a uma pilha, para realizar a exploração (Algoritmo 1, Figura 16).

Figura 16 – Representação esquemática do algoritmo DFS (Algoritmo 1). Todos os nodos adjacentes são visitados até que sejam marcados como visitados (cinza). O ciclo é encontrado quando o último nó é igual ao nó raiz.



Fonte: Autor(a)

Algoritmo 1: Detecção de ciclos em grafos via DFS

```

Data: vértice geral  $v_n$ 
Result: true se o ciclo é encontrado
1 Function detectcycle( $v_n$ )
2   mark( $v_n$ , visited);
3   for  $v_{n'} \in neighbors(v_n)$  do
4     if mark( $v_n$ ) == visited then
5       if  $v_n == v_{n'}$  or  $v_n \neq parent(v_{n'})$  then
6         return true;
7       end
8     else
9       if detectcycle( $v_{n'}$ ) then
10        return true;
11      end
12    end
13  end

```

Desse modo, ao identificar os ciclos a partir do algoritmo DFS, é possível classificar os ciclos, análogos aos anéis aromáticos, e calcular os índices geométricos (para uma descrição do formalismo dos índices geométricos, veja a Seção 2.1.4) referente a cada um dos sextetos das estruturas policíclicas (veja um exemplo dessa aplicação na Seção 5.5.1).

4.5 TRATAMENTO DE RESÍDUOS

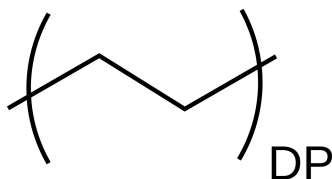
Como o trabalho em questão é teórico, foram utilizadas ferramentas computacionais dentro do Grupo de Estrutura Eletrônica Molecular (GEEM) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) para o desenvolvimento do mesmo. Desse modo, em caso de geração de lixo eletrônico, o descarte foi feito de forma apropriada junto às estações de coleta seletiva específicas, conhecidas como Ecopontos.

5 RESULTADOS

5.1 PERFORMANCE

Embora o *Balmy.jl* tenha funcionalidades adicionais específicas para quantificação da aromaticidade, é extremamente importante mencionar que o método EHMO implementado no *software* é aplicável a uma diversidade de moléculas orgânicas, pois ele é parametrizado para muito além dos compostos aromáticos, podendo ser aplicado até em sistemas poliméricos. Para mostrar a versatilidade do *Balmy.jl*, utilizando um sistema em crescimento, e testar a performance da implementação do cálculo de EHMO no *Balmy.jl*, foi feita a comparação dos tempos de execução para os cálculos das energias eletrônicas do polietileno. Partiu-se do monômero (que contém 8 orbitais atômicos de valência em seu conjunto mínimo de bases) até uma estrutura com DP igual a 1250 (que contém 10000 orbitais atômicos de valência em seu conjunto mínimo de bases) (Figura 17).

Figura 17 – Estrutura monomérica do polietileno, onde DP varia de 1 a 1250. Cada monômero de polietileno contém 8 orbitais atômicos de valência: pois cada carbono (C) contribui com $2s, 2p$, e cada hidrogênio (H) contribui com $1s$.



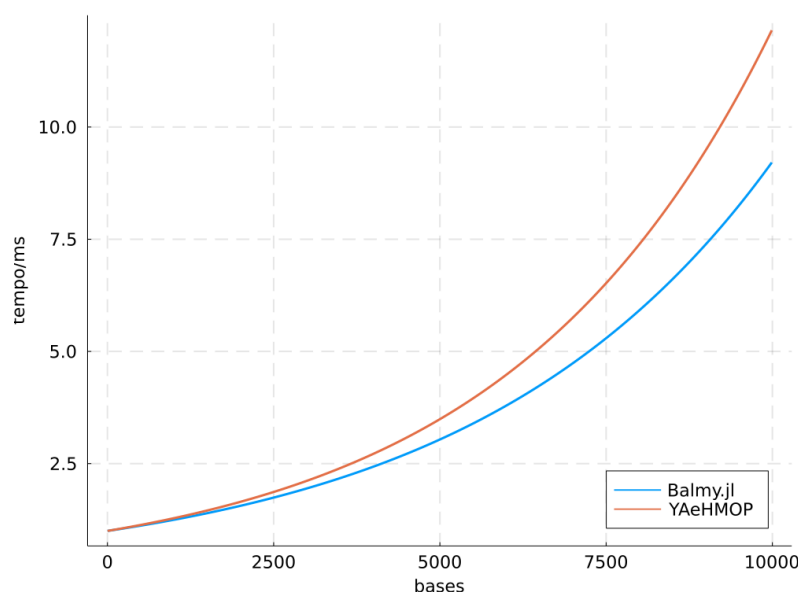
Fonte: Autor(a) (2022).

O perfil do gráfico na Figura 18 mostra que o custo computacional para o cálculo da energia de uma molécula pode crescer exponencialmente (a curva laranja é proporcional a $\exp\left(\frac{bases}{4000}\right)$, enquanto a curva azul é proporcional a $\exp\left(\frac{bases}{4500}\right)$. Comparando as duas, nota-se que há um ganho de aproximadamente 12.5% no tempo de execução do *Balmy.jl* em relação ao YAEHMOP, conforme as estruturas de entrada crescem. O YAEHMOP é escrito na linguagem C, que também é compilada. Porém, a aceleração em Julia ocorre pois, no código do *Balmy.jl*, são implementadas otimizações inerentes à linguagem de programação, como o despacho múltiplo, que torna mais rápida a execução de funções matemáticas, junto à associação com *macros*, que torna mais eficientes as iterações ao computar integrais de sobreposição (Seção 4.3.1).

Além dessa vantagem do *Balmy.jl* em relação ao outro *software*, existem mais, pois o YAEHMOP não possui uma interface gráfica dedicada, não possui funcionalidades adicionais focadas em compostos aromáticos, e precisa ser instalado localmente, fatos que se tornam desvantajosos quando pensamos em usuários computacionalmente inexperientes, como é o caso de muitos estudantes no nível da graduação, ou em instituições de nível médio de ensino.

Ou seja, o *Balmy.jl* é bastante versátil (podendo ser aplicado até a um polímero em expansão), rápido e fácil de utilizar, apresentando ainda mais métodos implementados do que alguns códigos que poderiam ser tratados como análogos (como no caso do YAeHMOP), mais ainda assim apresentam prejuízos em relação ao *Balmy.jl*.

Figura 18 – Gráfico da relação entre o número de bases da estrutura e o tempo de execução, em milissegundos (ms).

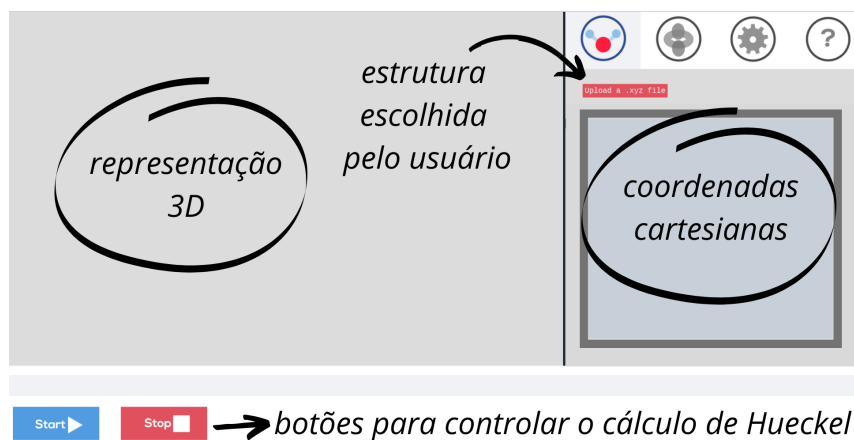


Fonte: Autor(a) (2022).

5.2 INTERFACE GRÁFICA

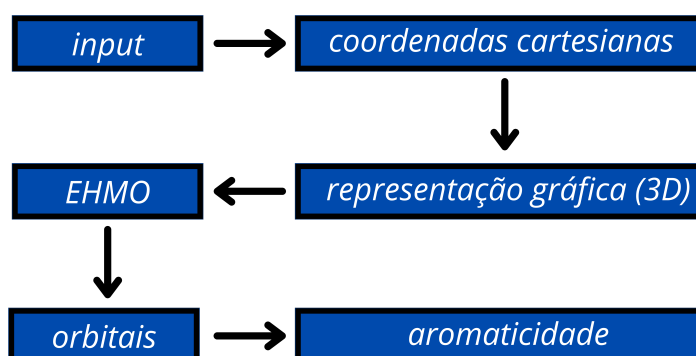
A interface gráfica do *Balmy.jl* é mostrada na Figura 19. Os elementos interativos foram implementados para garantir o suporte e usabilidade do *software*, sendo extremamente intuitivo e fácil de usar, pois é acessado através do navegador e, assim, pode ser utilizado nas salas de aula.

Figura 19 – A interface gráfica produzida. Os círculos sinalizam as funções associadas às áreas da GUI.



Fonte: Autor(a) (2022).

Figura 20 – Fluxo de trabalho do *Balmy.jl*.



Fonte: Autor(a) (2022).

O fluxo de trabalho básico de funcionamento do *Balmy.jl* também é ilustrado pelo esquema da Figura 20, onde é possível notar que o usuário insere, como entrada, o arquivo contendo as coordenadas cartesianas do sistema químico que deseja estudar. A Figura 13 mostra um exemplo de *input* do *Balmy.jl* para a molécula de benzeno. É um arquivo de extensão *.xyz* que contém as coordenadas cartesianas da molécula de interesse (Tabela 4). Na primeira linha, temos o nome da estrutura, em seguida, um comentário, e a partir da terceira linha são mostradas as informações da geometria em quatro colunas. A primeira delas contém os símbolos dos átomos contidos na molécula. Da segunda à quarta coluna, são indicadas as coordenadas cartesianas do eixo *x*, *y* e *z*, respectivamente. Esses dados aparecem na caixa de texto no lado direito da tela (espaço indicado na Figura 19).

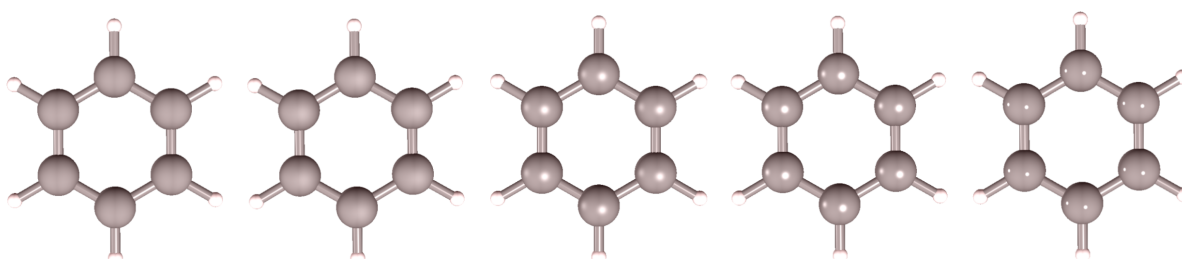
Tabela 4 – Coordenadas atômicas do benzeno. Essa geometria molecular de partida foi otimizada a um nível de teoria CCSD(T), com uma base def2-TZVP, e correção de dispersão de Grimme D4.

Átomo (posição)	coordenada x	coordenada y	coordenada z
C(1)	0.000000000000	1.950000000000	1.391500000000
C(2)	1.205074349366	1.950000000000	0.695750000000
C(3)	1.205074349366	1.950000000000	-0.695750000000
C(4)	-0.000000000000	1.950000000000	-1.391500000000
C(5)	-1.205074349366	1.950000000000	-0.695750000000
C(6)	-1.205074349366	1.950000000000	0.695750000000
H(1)	0.000000000000	1.950000000000	2.471500000000
H(2)	2.140381785453	1.950000000000	1.235750000000
H(3)	2.140381785453	1.950000000000	-1.235750000000
H(4)	-0.000000000000	1.950000000000	-2.471500000000
H(5)	-2.140381785453	1.950000000000	-1.235750000000
H(6)	-2.140381785453	1.950000000000	1.235750000000

Fonte: Autor(a) (2022).

A partir das informações geométricas fornecidas pelo usuário, a estrutura é renderizada e representada tridimensionalmente pelo modelo das superfícies de Blinn-Phong (veja a Seção 4.2 para uma melhor descrição desse método). Nesse sentido, o *Balmy.jl* é bastante versátil, pois é possível customizar o modelo através dos efeitos de iluminação empregados nas estruturas. Por exemplo, variando o valor de α' (coeficiente de brilho), é possível notar que, na Figura 21, quanto maior for o valor, menor será o holofote especular, representado pelos pontos luminosos nas estruturas moleculares.

Figura 21 – Exemplo da aplicação do modelo de Blinn-Phong na molécula de benzeno (coordenadas retiradas da Tabela 4) a partir da alteração dos coeficientes α' para os átomos (representados por esferas). Da direita para a esquerda, os valores atribuídos foram: 0, 10, 50, 100, 1000; respectivamente.

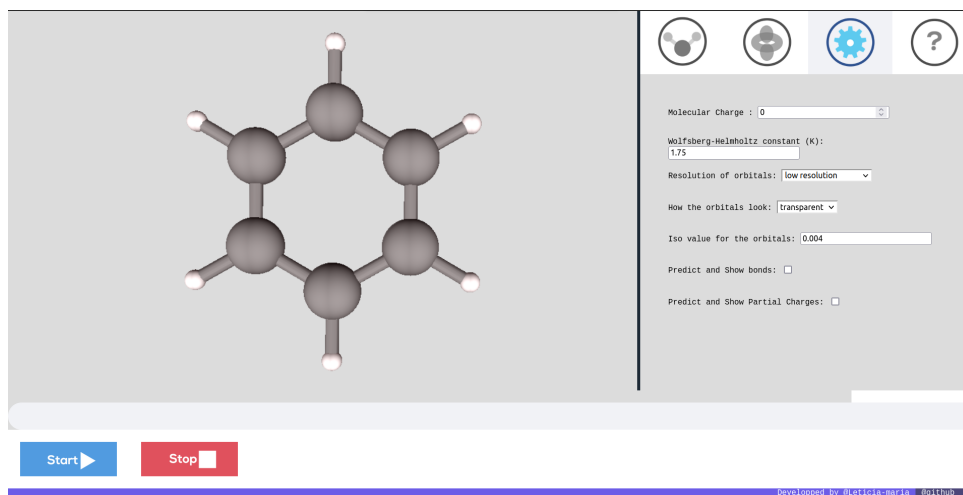


Fonte: Autor(a) (2022).

Antes da realização dos cálculos, é possível ainda acessar a terceira aba do *Balmy.jl* para modificar o padrão das configurações (Figura 22). Por exemplo, é possível alterar a carga

do composto (embora, por definição, o *Balmy.jl* considere a molécula neutra) e o parâmetro de Wolfsberg-Helmholtz (K) (o padrão adotado é 1.75, parametrizado para hidrocarbonetos⁵⁷).

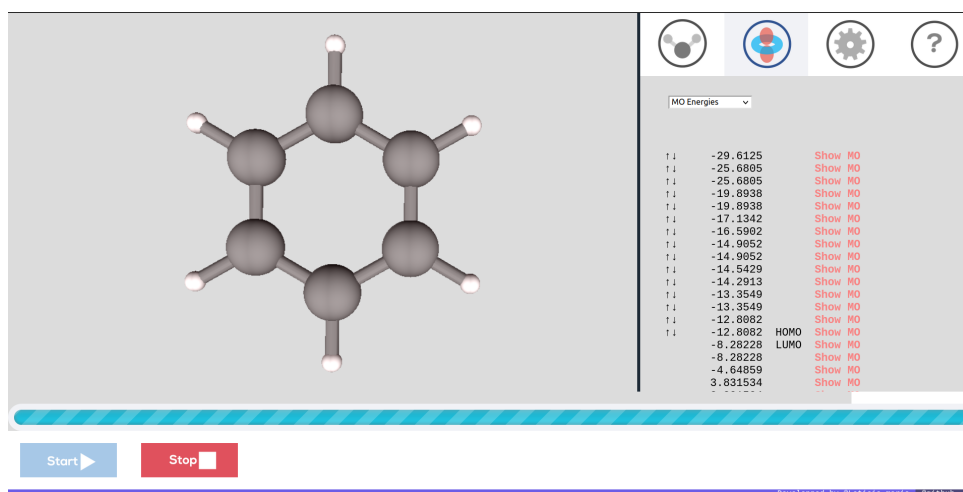
Figura 22 – Aba de configurações do cálculo realizado no *Balmy.jl*



Fonte: Autor(a) (2022).

Ao clicar no botão *Start*, o usuário emite a requisição ao servidor para que o cálculo de EHMO seja iniciado. Em questão de segundos, será possível acessar os resultados relativos às funções de onda e aos MOs na segunda aba (Figura 23). Para o caso do benzeno, os resultados serão discutidos na Seção 5.3.

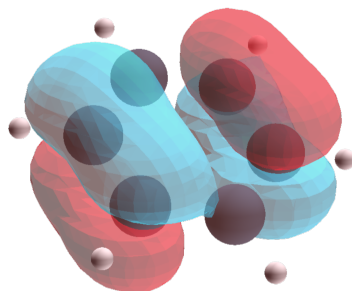
Figura 23 – Aba de resultados do cálculo realizado no *Balmy.jl*



Fonte: Autor(a) (2022).

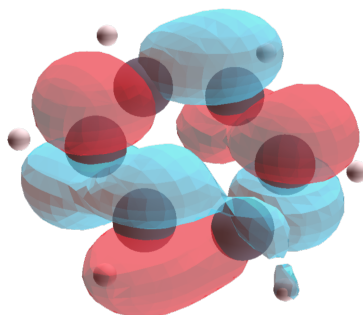
Depois de executado o cálculo, ao clicar em *Show MO*, o orbital molecular de interesse é renderizado, também utilizando o *Three.js*. Na Figura 24 e na Figura 25 são mostrados, respectivamente, os orbitais HOMO e LUMO do benzeno.

Figura 24 – HOMO da molécula de benzeno (coordenadas retiradas da Tabela 4) renderizado no *Balmy.jl*.



Fonte: Autor(a) (2022).

Figura 25 – LUMO da molécula de benzeno (coordenadas retiradas da Tabela 4) renderizado no *Balmy.jl*.



Fonte: Autor(a) (2022).

5.3 ORBITAIS MOLECULARES

Como o enfoque desse trabalho é a análise de compostos aromáticos, analisaremos de maneira mais aprofundada o exemplo do benzeno, cujas coordenadas atômicas estão mostradas na Tabela 4. Segundo o grafo mostrado na Figura 14 e enumerado na Figura 15, é possível construir uma matriz de adjacência (Equação (28)) de dimensão $n \times n$, onde n é o número de átomos, excluindo-se os hidrogênios (veja a Apêndice C para a descrição da matriz de adjacência). No caso do benzeno, a ordem da matriz em questão é 6, devido ao número de carbonos (Figura 15).

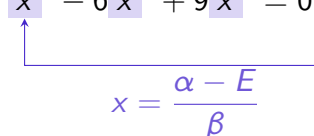
$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (28)$$

Consideremos a_{ij} o elemento geral associado à matriz da Equação (28), sendo igual a uma unidade quando os carbonos i e j estão ligados, e igual a 0 quando os átomos não estão interagindo diretamente. Analogamente, na teoria HMO e EHMO, a matriz do determinante secular (Equação (29)) é aquela cujos autovalores determinam as energias dos orbitais moleculares.

$$\begin{bmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{bmatrix} \quad (29)$$

No caso do benzeno, ao resolver o determinante secular da matriz anterior (através do procedimento mostrado no Apêndice A e no Apêndice B), obtemos a Equação (30).

$$x^6 - 6x^4 + 9x^2 = 0 \quad (30)$$



$$x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

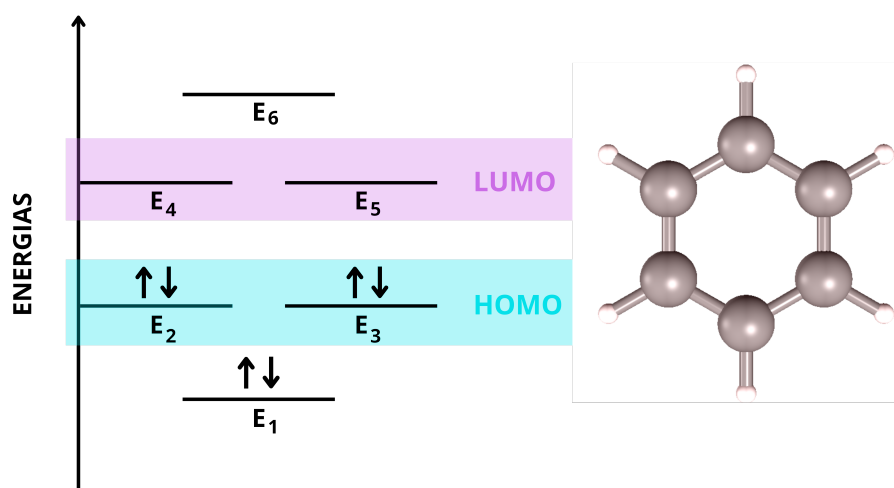
Resolvendo o polinômio (chamado polinômio característico) da Equação (30), obtêm-se as raízes ($x = \pm 1, \pm 1, \pm 2$), que são os autovalores da Equação (29). Esses valores correspondem às energias para os seis orbitais moleculares π do benzeno (HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1). Combinando as raízes do polinômio característico (Equação (30)) com os parâmetros α e β presentes na Equação (29), obtemos a Equação (31) (Figura 26) (veja o Apêndice A para um detalhamento dos parâmetros α e β).

Os autovalores repetidos vão gerar orbitais degenerados, isto é, que estão no mesmo nível energético, como é possível notar no diagrama da Figura 26 e nas expressões de energia da Equação (31). Esses mesmos valores podem ser obtidos se calcularmos os autovalores da matriz de adjacência (Equação (28)). Ou seja, ao solucionar o determinante da matriz secular (Equação (29)), os resultados serão iguais aos autovalores da Equação (28), sendo possível calcular os valores de energia e as populações associadas a cada orbital molecular da molécula

que está sendo analisada (no caso, o benzeno). Dessa forma, ao respeitar o princípio de *Aufbau*, os seis elétrons π da valência são colocados nos três níveis de menor energia (Figura 26).

$$\begin{array}{c}
 \text{HOMO-1} \\
 \downarrow \\
 E_1 = \alpha + 2\beta \\
 \text{HOMO (orbitais degenerados)} \\
 \downarrow \\
 E_2 = E_3 = \alpha + \beta \\
 E_4 = E_5 = \alpha - \beta \\
 \text{LUMO (orbitais degenerados)} \\
 \uparrow \\
 E_6 = \alpha - 2\beta \\
 \uparrow \\
 \text{LUMO+1}
 \end{array} \quad (31)$$

Figura 26 – Diagrama de energia dos orbitais moleculares do benzeno, cujas coordenadas atômicas estão mostrados na Tabela 4.



Fonte: Autor(a) (2022).

Tendo a distribuição eletrônica dos elétrons π nos orbitais moleculares, é possível calcular E_π (Equação (32)) do benzeno (Tabela 6), que corresponde à energia eletrônica dos elétrons π no sistema em estudo. Como o nível de energia E_1 está ocupado por dois elétrons, calculamos E_π multiplicando o valor $\alpha + 2\beta$ por dois e somamos às energias dos elétrons no HOMO do benzeno (Figura 26), em que $E_2 = E_3$ (multiplica-se então $\alpha + \beta$ por 4, pois esse é o número de elétrons que ocupa esse nível de energia).

$$\begin{aligned}
 & \text{energia dos elétrons } \pi \\
 & \downarrow \\
 & E_{\pi} = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) \implies \\
 & E_{\pi} = 6\alpha + 8\beta
 \end{aligned} \tag{32}$$

O *Balmy.jl* fornece aos usuários os MOs e suas representações tridimensionais (veja as renderizações dos orbitais moleculares do benzeno na Figura 24 e na Figura 25) e também as funções de onda (ψ) resultantes para os seis orbitais moleculares π do benzeno (Equação (33)). Essas expressões são da forma: $\psi_i = a_1\phi_1 + a_2\phi_2$ (Equação (41)), onde a_i corresponde ao coeficiente de contribuição (também chamado coeficiente de expansão) de cada orbital atômico (ϕ). Essas funções são substituídas na Equação de Schroedinger (Equação (43)), que torna-se $\hat{H}|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle$, sendo $\hat{H}$ o Hamiltoniano e E_i a energia correspondente ao orbital molecular: $\hat{H}a_1|\phi_1\rangle + \hat{H}a_2|\phi_2\rangle = E a_1|\phi_1\rangle + E a_2|\phi_2\rangle$. Essa expressão, ao ser multiplicada por $\langle\phi_1|$ e, em seguida, integrada, torna-se $a_1(H_{21} - ES_{21}) + a_2(H_{22} - ES_{22}) = 0$, pois $S_{21} = \langle\phi_1|\phi_2\rangle = \int \phi_1\phi_2 d\tau$ e $H_{21} = \langle\phi_1|\hat{H}|\phi_2\rangle = \int \phi_1\hat{H}\phi_2 d\tau$. Isso nos leva ao procedimento da teoria EMO que permite calcular as energias eletrônicas moleculares (Tabela 6).

$$\begin{aligned}
 \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2p_{z1} + 2p_{z2} + 2p_{z3} + 2p_{z4} + 2p_{z5} + 2p_{z6}) \implies E_1 = \alpha + 2\beta \\
 \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{4}}(2p_{z2} + 2p_{z3} - 2p_{z5} - 2p_{z6}) \implies E_2 = \alpha + \beta \\
 \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(2p_{z1} + \frac{1}{2}2p_{z2} - \frac{1}{2}2p_{z3} - 2p_{z4} - \frac{1}{2}2p_{z5} + \frac{1}{2}2p_{z6}) \implies E_3 = \alpha + \beta \\
 \psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{4}}(2p_{z2} - 2p_{z3} + 2p_{z5} - 2p_{z6}) \implies E_4 = \alpha - \beta \\
 \psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(2p_{z1} - \frac{1}{2}2p_{z2} - \frac{1}{2}2p_{z3} + 2p_{z4} - \frac{1}{2}2p_{z5} - \frac{1}{2}2p_{z6}) \implies E_5 = \alpha - \beta \\
 \psi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2p_{z1} - 2p_{z2} + 2p_{z3} - 2p_{z4} + 2p_{z5} - 2p_{z6}) \implies E_6 = \alpha - 2\beta
 \end{aligned} \tag{33}$$

Outros exemplos também foram explorados para demonstrar a aplicabilidade do *Balmy.jl*, sendo calculados os *gaps* entre as energias dos orbitais de fronteira das moléculas mostradas na Tabela 5. Algo importante de ser mencionado é que o fato mais interessante do esquema de energia para alguns compostos aromáticos (como o próprio benzeno, já discutido de forma mais detalhada) da Tabela 5 é que o orbital π ligante de energia mais baixa ainda está localizado abaixo dos níveis σ . No entanto, esse comportamento não é notado para todos os aromáticos: o orbital mais alto ocupado foi do tipo π , assim como os níveis mais baixos não ocupados; mas, os orbitais mais baixos alternam-se entre σ e π .

Pelo teorema de Koopman (veja o Apêndice B para um detalhamento), os *gaps* entre os orbitais HOMO e LUMO correspondem, de forma aproximada, aos valores das energias de ionização. Comparando então o que é mostrado na Tabela 5 com o que está no artigo original da teoria EHMO, concluímos que os valores obtidos foram os mesmos mostrados por Hoffmann.⁵⁷ Isso nos assegura que o método está bem implementado. Discutindo, no entanto, sob a luz do método de Hueckel estendido, observamos que os valores obtidos para as energias de ionização (*gaps*) são muito grandes, se comparadas com as experimentais. Vale ressaltar que esse problema é intrínseco ao método EHMO, e não ao *Balmy.jl*.

Tabela 5 – Energias dos orbitais de fronteira de alguns hidrocarbonetos aromáticos.

Molécula	HOMO/(eV)	LUMO/(eV)	Gap/(eV)
benzeno	-12.808	-8.282	4.452
naftaleno	-12.073	-9.338	2.635
antraceno	-11.642	-9.839	1.803
fenantreno	-12.023	-9.310	2.713
azuleno	-11.730	-9.872	1.858
pentaleno	-11.492	-10.809	0.683
fulveno	-11.991	-10.338	1.653
bifenileno	-11.555	-9.553	2.002
tolueno	-12.502	-8.348	4.154

Fonte: Autor(a) (2022).

5.4 HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

Analisando agora os dados da Tabela 6, cujas energias foram obtidas com o *Balmy.jl*, concluímos que a ordem das estabilidades dos compostos está de acordo com aqueles apresentados por Hoffmann,⁵⁷ e com os dados experimentais publicados por Heilbronner.⁶⁵ Por exemplo, o naftaleno mostra-se 32.3 kcal/mol mais estável do que o azuleno, o que é um ótimo resultado se comparado com o valor de referência (32.6 kcal/mol).⁶⁵ O fulveno, por sua vez, é computado como sendo 25.6 kcal/mol menos estável do que o benzeno, em relação ao valor de 27 kcal/mol tomado como modelo.⁶⁶ O antraceno, por sua vez, é 4.2 kcal/mol mais estável do que o fenantreno, enquanto o último isômero é, na verdade, 6.9 kcal/mol mais estável,⁵⁷ o que provém do fato de que há repulsão estérica entre os hidrogênios do fenantreno.

Tabela 6 – Energias dos elétrons π nos compostos aromáticos.

Molécula	$E_{\pi}/(eV)$	$E_{\pi}/(kcal/mol)$
etileno	-26.336	-609.628
butadieno	-52.964	-1221.38
benzeno	-80.208	-1849.64
fulveno	-78.928	-1820.12
naftaleno	-133.676	-3082.64
azuleno	-132.934	-3065.53
fenantreno	-187.286	-4318.92
antraceno	-187.020	-4312.78

Fonte: Autor(a) (2022).

5.5 ÍNDICES GEOMÉTRICOS

Além dos orbitais moleculares e das funções de onda, o *Balmy.jl* também permite analisar o HOMA. Esse índice geométrico de aromaticidade foi modelado de acordo com uma escala normalizada pelo fator α (Equação (6)), onde o benzeno seria a referência de *aromaticidade perfeita*, tendo $HOMA = 1$, pois o desvio entre os comprimentos de ligação individuais (R_i) e o comprimento ótimo de ligação (R_{opt}) (Equação (5)) é nulo. Isso faz com que os termos EN e GEO , que diminuem a aromaticidade, sejam iguais a 0.

$$\begin{aligned}
 HOMA &= 1 - EN - GEO \implies \\
 HOMA &= 1 - 0 - 0 \implies \\
 HOMA &= 1
 \end{aligned} \tag{34}$$

Tabela 7 – Comprimentos de ligação entre átomos de carbono. Como notação, adotamos a simbologia C–C para representar a ligação simples, C=C para a ligação dupla, C≡C para representar a ligação CC aromática na molécula do benzeno.

Tipo de ligação	Energia de ligação	Comprimento de ligação
C–C	345 kJ/mol	1.53 Å
C=C	612 kJ/mol	1.34 Å
C≡C	420 kJ/mol	1.40 Å

Fonte: Autor(a) (2022).

Por outro lado, $HOMA = 0$ para o cicloexatrieno hipotético (Figura 2), composto por ligações simples e duplas, sem deslocalização eletrônica e, conquanto, aromaticidade. Pode-se facilmente deduzir isso através da substituição dos valores da Tabela 7 na Equação (7).

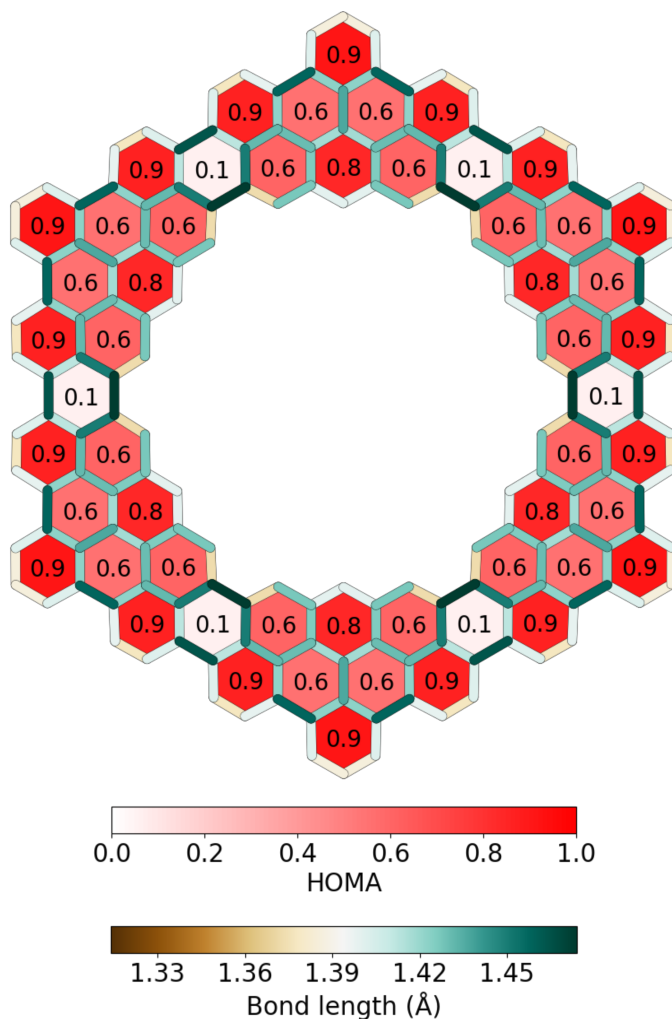
$$\begin{aligned}
HOMA &= 1 - \left\{ \frac{98.89}{6} \{ 3[(1.40 - R_s)^2] + 3[(1.40 - R_d)^2] \} \right\} \Rightarrow \\
HOMA &= 1 - \left\{ \frac{98.89}{6} \{ 3[(1.40 - 1.53)^2] + 3[(1.40 - 1.34)^2] \} \right\} \Rightarrow \\
HOMA &= 1 - \left[\frac{98.89}{6} (0.0615) \right] \Rightarrow \quad (35) \\
HOMA &= 1 - 1 \Rightarrow \\
HOMA &= 0
\end{aligned}$$

5.5.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Essa abordagem do HOMA pode ser estendida aos sistemas aromáticos policíclicos. O arquivo de saída gerado pelo *Balmy.jl* para o usuário analisar e visualizar essas relações está sendo mostrado na Figura 27. Para explorar um pouco mais a importância do HOMA, o índice foi aplicado a alguns sistemas policíclicos aromáticos. Ao observar os valores na Figura 27, nota-se que os sextetos mais aromáticos estão na região periférica mais externa ($HOMA = 0.9$), o que é um fenômeno importante, pois o HOMA conhecidamente superestima os valores de aromaticidade para sextetos periféricos.⁶⁷

No arquivo de saída, a escala de cores em tons de vermelho representa a variação do índice HOMA em cada ciclo do kekuleno, e a escala que varia em tons de amarelo e azul refere-se aos comprimentos de ligação em cada um dos sextetos. Analisando de forma mais detalhada a Figura 27, é possível afirmar que a perda de aromaticidade nos ciclos que apresentam $HOMA = 0.1$ é pelo desvio do comprimento de ligação individual (R_i) em relação ao comprimento médio (R_{av}), uma vez que, na escala de cores, o desvio é sempre comparado com o valor central do comprimento de ligação.

Figura 27 – Valores de HOMA para a estrutura do Kekuleno gerados com o *Balmy.jl*. Essa geometria molecular de partida foi otimizada a um nível de teoria CCSD(T), com uma base def2-TZVP, e correção de dispersão de Grimme D4.

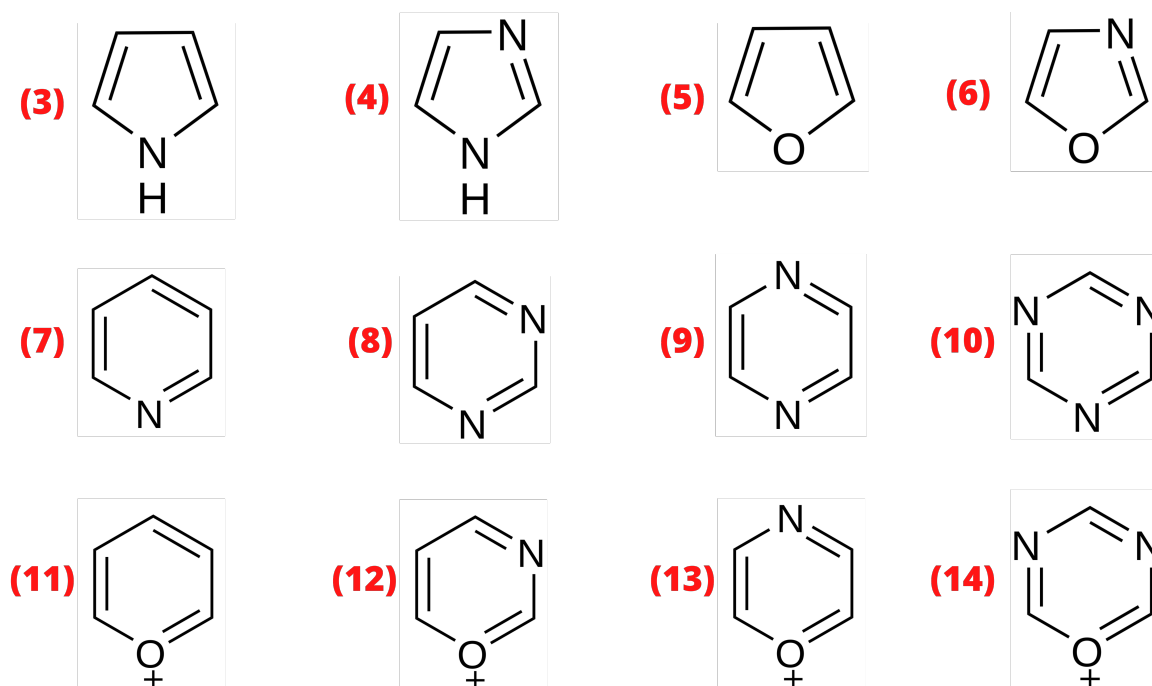


Fonte: Autor(a) (2022).

5.5.2 Heterociclos aromáticos

Como o índice HOMA não é capaz de descrever a aromaticidade em estruturas heterocíclicas, foram implementados no *Balmy.jl* os fatores rHOMA e HOMED para esse fim. O efeito da ressonância em estruturas heterocíclicas depende da geometria do sistema e do tipo de heteroátomo presente no anel (Figura 28). No caso dos compostos que correspondem a anéis de cinco membros, como pirrol, furano, e seus derivados, são possíveis conjugações entre os pares de elétrons livres (do(s) heteroátomo(s)) e o sistema π . Consequentemente, são gerados híbridos de ressonância não equivalentes entre si, um com separação de carga, e outro sem, não permitindo que a deslocalização eletrônica seja completa. Por outro lado, anéis de seis membros, a exemplo da piridina e seus derivados, apresentam conjugação $\pi - \pi$ total, com estruturas de ressonância que não têm separação de carga.

Figura 28 – Estruturas heterocíclicas para as quais os valores de HOMED e rHOMA são apresentados na Tabela 8.



Fonte: Autor(a) (2022). As geometrias foram todas retiradas de Di Giovannantonio *et al.*⁶⁷

Tabela 8 – Índices HOMED e rHOMA para sistemas os heteroaromáticos apresentados na Figura 28.

Molécula	HOMED rHOMA	Molécula	HOMED rHOMA	Molécula	HOMED rHOMA
(3)	0.921 0.854	(7)	0.9997 0.995	(11)	0.926 0.748
(4)	0.903 0.882	(8)	0.9995 0.999	(12)	0.893 0.699
(5)	0.749 0.189	(9)	0.9999 0.996	(13)	0.951 0.816
(6)	0.702 0.224	(10)	1 (padrão) 1.000	(14)	0.870 0.661

Fonte: Autor(a) (2022). As geometrias foram todas retiradas de Di Giovannantonio *et al.*⁶⁷

Após os efeitos de ressonância, os índices HOMED (Tabela 8) calculados para as estruturas otimizadas do pirrol e do furano são inferiores aos dos heteroaromáticos de seis membros, como a piridina e o íon pirranil, respectivamente. O índice HOMED para o íon pirranílico também é menor do que o índice para a piridina. Uma substituição do grupo CH pelo átomo de nitrogênio em anéis com cinco membros parece reduzir o índice HOMED em maior grau para os derivados com oxigênio do que para aqueles com o nitrogênio. Para

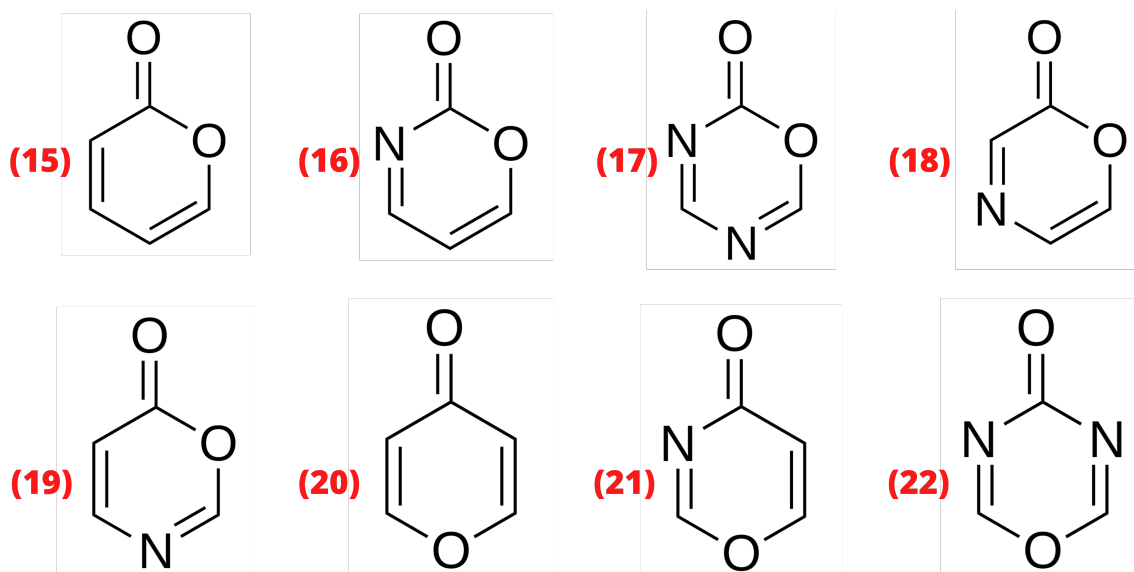
anéis com seis membros, a presença do átomo adicional do nitrogênio em azinas não destrói o sistema de deslocalização completa de elétrons π no sistema. Para os anéis de seis membros com oxigênio, o índice HOMED depende da posição do átomo de nitrogênio. Ele diminui para posições 3 e (3,5), onde o átomo N pode estar próximo do átomo C^+ , e aumenta para a posição 4 onde o átomo N pode assumir a carga positiva. Os valores de rHOMA não descrevem bem a deslocalização nos compostos heteroaromáticos quando comparados com os estudos disponíveis para esses sistemas. Por exemplo, os valores mostrados para o furano e o seu derivado N-aza são próximos de zero, embora estes sejam compostos conhecidamente aromáticos. Para o pirrol, imidazol, e pirranil, os valores de rHOMA são maiores do que 0.6, enquanto que, para as azinas, aproxima-se de 1.

Ou seja, é correto afirmar que o índice HOMED descreve melhor a aromaticidade nos compostos heterocíclicos aromáticos quando comparado ao rHOMA, seguindo as tendências da literatura para as estruturas mais aromáticas. Para sistemas fracamente conjugados, o índice HOMED não é maior do que 0.4. Para sistemas $n - \pi$ ou $\pi - \pi$ conjugados, os índices HOMED estão entre 0.4 e 0.8. Para sistemas fortemente conjugados, os valores de HOMED são próximos de 1.

As discrepâncias entre os dois índices acontecem em função da escolha dos sistemas moleculares como referência para o rHOMA. Para compostos que contêm uma série de heteroátomos, o índice rHOMA não tem sentido físico-químico. Por exemplo, ele é negativo para alguns derivados aromáticos com oxigênio, enquanto é positivo ou próximo de 1 para análogos substituídos por nitrogênio. Os únicos casos em que o rHOMA descreve melhor o comportamento aromático são os sistemas homo ou heteroaromáticos que contêm um número par de ligações CC, CX ou XX (sendo X um átomo de oxigênio (O), ou nitrogênio (N)) do mesmo tipo.

Além disso, o rHOMA, diferentemente do HOMED, não descreve os efeitos de ressonância. Se analisarmos as pironas (Figura 29), por exemplo, conjugações $n - \pi$ mistas são possíveis, similarmente ao furano, embora isso não seja notado pelo rHOMA (Tabela 9). Nessa estrutura, a carbonila está conjugada com as ligações $C=C$ e $C=N$. Devido à separação das cargas nas estruturas de ressonância, as conjugações mistas fornecem índices HOMED mais baixos para a α -pirona (HOMED = 0.618) e γ -pirona (HOMED = 0.666). A presença de grupos azo na estrutura do pirranil reduz o valor de HOMED. Os valores de rHOMA, por sua vez, são erroneamente negativos (ou muito próximos de zero).

Figura 29 – Estruturas heterocíclicas para as quais os valores de HOMED e rHOMA são apresentados na Tabela 8.



Fonte: Autor(a) (2022). As geometrias foram todas retiradas de Di Giovannantonio *et al.*⁶⁷

Tabela 9 – Índices HOMED e rHOMA para sistemas os heteroaromáticos apresentados na Figura 28. Para que a comparação fosse efetiva, as geometrias foram todas retiradas do artigo [67].

Molécula	HOMED rHOMA	Molécula	HOMED rHOMA	Molécula	HOMED rHOMA
(15)	0.618 -0.052	(16)	0.543 -0.122	(17)	0.483 -0.169
		(18)	0.601 -0.044	(19)	0.557 -0.024
(20)	0.666 -0.045	(21)	0.562 0.176	(22)	0.462 0.064

Fonte: Autor(a).

É importante ressaltar que esses problemas do rHOMA dão-se devido a uma questão intrínseca ao método e como ele foi parametrizado, e não são relativas a erros de implementação, uma vez que, ao comparar com os resultados da literatura, observa-se uma boa concordância, indicando que a implementação das equações descritas na Seção 2.1.4 foi precisa.

5.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para além dos resultados já mostrados, ainda é possível discutir o porquê do índice HOMA ser a melhor alternativa para trabalhar com a aromaticidade a nível geométrico. Matematicamente, podemos interpretar o HOMA como uma função de objetos, nesse caso, o quadrado da distância entre dois pontos em um espaço molecular abstrato de dimensão n . Chamemos ele de Espaço Molecular, do inglês, *Molecular Space* (MS), no qual uma molécula pode ser representada por um ponto $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$, onde as coordenadas subsequentes correspondem aos comprimentos da ligação CC selecionada. Uma comparação entre duas moléculas, X e Y , pode ser expressa como uma distância $d(X, Y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2}$ no MS.

Essa comparação também faz sentido se estivermos interessados somente em uma diferença entre os fragmentos restritos, como os anéis, para avaliar sua aromaticidade. É suficiente dizer que, nessa definição:

$$HOMA = 1 - \text{const} \cdot d^2(X, Y) \quad (36)$$

onde $d(\bullet)$ corresponde à distância no MS, X é um anel em uma dada molécula e $Y = (y_1, y_2, \dots, y_n)$ é o benzeno, no qual todas as coordenadas são iguais entre si: $y_1 = y_2 = \dots = y_n = y = d(CC)$. É uma representação espacial do que seria o R_{opt} na Equação (6). Por outro lado, const corresponde ao fator α_{HOMA}/n da Equação (6). Adicionalmente, se nós assumirmos que existe uma molécula Y na qual $y_1 = y_2 = \dots = y_m = y = d(CC_{benzeno})$, mas $m \neq 6$, então nós calculamos o HOMA para qualquer molécula composta por um número arbitrário de átomos de carbono.

No campo da estatística, o k -ésimo momento central da função de probabilidade de uma variável aleatória x , μ_k , ou seja, o k -ésimo grau do valor esperado, é definido como se segue: $\mu_k = \langle (x - \langle x \rangle)^k \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^k$, onde $\langle \bullet \rangle$ e $\bar{x}$ denotam a média aritmética.

Desse modo, o k -ésimo momento, $m_k = \langle x^k \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i)^k$, não é tomado sobre a média e $\mu_2 = m_2 - m_1^2$.

Então, se x_i é identificado como o i -ésimo comprimento R_i em uma molécula (um anel) e $\bar{x}$ como o R_{opt} , então o índice HOMA está conectado à variância, que é o segundo momento central para as múltiplas variáveis discretas aleatórias: $x_1, x_2, \dots, x_n$, ou seja,

$$\begin{aligned} HOMA &= 1 - \alpha_{HOMA} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right] = 1 - \alpha_{HOMA} \cdot \mu_2 \\ &= 1 - \alpha_{HOMA} \cdot (m_2 - m_1^2) \end{aligned} \quad (37)$$

onde o α_{HOMA} corresponde à mesma constante de normalização da Equação (6) (podendo ser substituída por α_{rHOMA} , α_{HOMED} , no caso dos heterociclos). Notemos que a Equação (37)

permite que n seja maior do que 6 porque pode ser compreendido como o número de comparações com o comprimento de ligação ótimo. Ou seja, o índice HOMA pode ser calculado para qualquer molécula composto por um número arbitrário de ligações CC.

Uma vez que o índice HOMA pode ser expresso como uma função linear de d^2 ou μ_2 , uma descrição melhor da aromaticidade geométrica pode ser buscada entre as extensões do HOMA, o que é tratado como uma distância abstrata ou um parâmetro estatístico. Aqui, será explorada a abordagem estatística.

$$\Gamma = 100 \cdot (\mu_1^\circ + \mu_2^\circ + \mu_3^\circ + \mu_4^\circ) \quad (38)$$

onde $\mu_k = \frac{\mu_k}{(m_{1,ref})^k}$ e $m_{1,ref}$ é a média na molécula de referência. Nessa equação, dividir μ_k pela potência de $m_{1,ref}$ garante a adimensionalidade do índice Γ . Para estabelecer melhores correlações com o índice HOMA, foi criado o Índice Geométrico Auxiliar, do inglês, *Geometrical Auxiliary Index* (GAI) (Equação (39)).

$$GAI = \text{sgn}(\Gamma)\Gamma^2 \quad (39)$$

onde a função $\text{sgn}(\bullet)$ atribui o valor 1 para qualquer número positivo, 0 para zero, e -1 para qualquer número negativo. GAI é 0 para o benzeno (referência), e pode assumir valores positivos e negativos.

Em suma, é possível dizer que existem ao menos duas formas de obter novos índices geométricos: seja generalizando as conexões entre o índice HOMA e a distância em um espaço molecular abstrato, ou estabelecendo relações entre o HOMA e índices estatísticos centrais. Seguindo a segunda abordagem, obtemos, como exemplos, o GAI e o Γ . Ou seja, essa análise demonstra matematicamente que o HOMA é bem sucedido enquanto descritor de aromaticidade geométrica (melhor do que seus predecessores). Isso porque seu conceito está conectado a objetos matemáticos bem definidos, como a distância em um espaço molecular abstrato ou o segundo momento estatístico central.

6 CONCLUSÃO

Por meio deste trabalho, foi apresentado o *Balmy.jl*, uma aplicação *web* capaz de auxiliar no cálculo de orbitais moleculares usando o método de Hückel estendido. Comprovou-se, através dos resultados obtidos, que as energias dos orbitais moleculares foram coerentes com a literatura original de Roald Hoffmann, criador da metodologia EHMO. Os tempos de execução dos cálculos em comparação a um código já existente (YAeHMOP) foram extremamente satisfatórios, com ganhos de 12.5% em termos de desempenho e performance conforme aumentamos o número de bases no sistema (no caso, foi testado o polietileno). Isso ocorre devido às otimizações que a linguagem Julia possui para implementação de equações matemáticas em relação a outras linguagens, como C, por exemplo. Além disso, outros ganhos foram observados no uso do *Balmy.jl* se comparado ao YAeHMOP, como a implementação com interface gráfica, o acesso via navegador *web*, e os métodos de avaliação de compostos aromáticos (que não estão presentes no YAeHMOP). Tudo isso torna a experiência do usuário ainda mais completa quando ele utiliza o *Balmy.jl*.

Além dos cálculos via EHMO feitos no *software*, os índices de quantificação da aromaticidade sob o ponto de vista geométrico também mostraram resultados que estão em bom acordo com a literatura, comprovando que toda a implementação foi realizada adequadamente. A abordagem estatística do índice de aromaticidade mostra como o HOMA pode ser adotado enquanto o melhor descritor de aromaticidade geométrica, pois ele é baseado em uma fundamentação físico-química das energias e forças de ligação obtidas pela teoria do oscilador harmônico. Apesar disso, o índice HOMA não é um bom descritor de aromaticidade para sistemas heteroaromáticos. Nesse sentido, o *Balmy.jl* também contém o rHOMA e o HOMED implementados para análise de sistemas heterocíclicos aromáticos. De acordo com os resultados mostrados, o HOMED é um índice de heteroaromaticidade mais adequado do que o rHOMA, devido às parametrizações do comprimento ótimo de ligação levando em conta sistemas aromáticos mínimos, como a metilamina e metilimina, por exemplo.

E foi nesse contexto do estudo da aromaticidade em diferentes famílias de compostos que surgiu o *Balmy.jl*, uma ferramenta publicada na *web* com o objetivo de auxiliar na interpretação eletrônica e geométrica desse fenômeno. O *software* está disponível de forma gratuita, e por ser acessível tal qual uma página na *internet*, não apresenta os mesmos problemas de compatibilidade do que uma aplicação *desktop* com relação a diferentes sistemas operacionais. Além disso, o usuário não precisará se incomodar com atualizações em sua máquina local, pois tudo está hospedado em um servidor remoto, onde as requisições e cálculos são processados. Além disso, a implementação com a interface gráfica permite aos usuários menos experientes utilizar o *Balmy.jl* de maneira extremamente fácil, sem nenhum requisito quanto a conhecimento de linguagens de programação ou códigos de linha de comando. Isso é novo com a relação a outros *softwares* existentes dentro do mundo da química computacional, que não acumulam em si todas as vantagens que o *Balmy.jl* demonstra considerando os métodos implementados.

REFERÊNCIAS

- [1] Chris A. Mack. "Fifty Years of Moore's Law". In: *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing* 24.2 (mai. de 2011), pp. 202–207. DOI: 10.1109/tsm.2010.2096437 (ver p. 16).
- [2] John Shalf. "The future of computing beyond Moore's Law". In: *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 378.2166 (jan. de 2020), p. 20190061. DOI: 10.1098/rsta.2019.0061 (ver p. 16).
- [3] Abdul-Rahman Allouche. "Gabedit—A graphical user interface for computational chemistry softwares". In: *Journal of Computational Chemistry* 32.1 (2011), pp. 174–182. DOI: 10.1002/jcc.21600 (ver p. 16).
- [4] Baraa Rayan e Anwar Rayan. "Avogadro Program for Chemistry Education: To What Extent can Molecular Visualization and Three-dimensional Simulations Enhance Meaningful Chemistry Learning?" In: *World Journal of Chemical Education* 5.4 (ago. de 2017), pp. 136–141. DOI: 10.12691/wjce-5-4-4 (ver p. 16).
- [5] Henry David Snyder e Tugba G. Kucukkal. "Computational Chemistry Activities with Avogadro and ORCA". In: *Journal of Chemical Education* 98.4 (fev. de 2021), pp. 1335–1341. DOI: 10.1021/acs.jchemed.0c00959 (ver p. 16).
- [6] A. Shaabani. "Frontier orbitals aromaticity: A simple approach to the analysis of pericyclic reactions". In: *Journal of the Iranian Chemical Society* 5.S1 (out. de 2008), S47–S53. DOI: 10.1007/bf03246488 (ver p. 18).
- [7] Yabei Xu, Qingzhao Chu, Dongping Chen e Andres Fuentes. "HOMO-LUMO Gaps and Molecular Structures of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soot Formation". In: *Frontiers in Mechanical Engineering* 7 (nov. de 2021). DOI: 10.3389/fmech.2021.744001 (ver p. 18).
- [8] Arkadiusz Ciesielski, Tadeusz M. Krygowski, Michal K. CyraNski, Michal A. Dobrowolski e Jun-ichi Aihara. "Graph-topological approach to magnetic properties of benzenoid hydrocarbons". In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 11.48 (2009), p. 11447. DOI: 10.1039/b913895a (ver p. 18).
- [9] Tadeusz M. Krygowski, Halina Szatyłowicz, Olga A. Stasyuk, Justyna Dominikowska e Marcin Palusiak. "Aromaticity from the Viewpoint of Molecular Geometry: Application

- to Planar Systems". In: *Chemical Reviews* 114.12 (abr. de 2014), pp. 6383–6422. DOI: 10.1021/cr400252h (ver p. 18).
- [10] André Julg e Philippe François. "Recherches sur la geometrie de quelques hydrocarbures non-alternants: son influence sur les energies de transition, une nouvelle definition de l'aromaticite". In: *Theoretica Chimica Acta* 8.3 (1967), pp. 249–259. DOI: 10.1007/bf00527311 (ver pp. 18, 26).
- [11] Paul von Ragué Schleyer, Christoph Maerker, Alk Dransfeld, Haijun Jiao e Nicolaas J. R. van Eikema Hommes. "Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe". In: *Journal of American Chemical Society* 118.26 (jan. de 1996), pp. 6317–6318. DOI: 10.1021/ja960582d (ver pp. 18, 23).
- [12] Silvio Cunha. "Topologia dos orbitais moleculares de polienos para deduzir energias relativas e avaliar aromaticidade". In: *Quimica Nova* (2018). DOI: 10.21577/0100-4042.20170231 (ver p. 19).
- [13] Giovanni Finoto Caramori e Kleber Thiago de Oliveira. "Aromaticidade: evolução histórica do conceito e critérios quantitativos". In: *Química Nova* 32.7 (2009), pp. 1871–1884. DOI: 10.1590/s0100-40422009000700034 (ver pp. 21–24).
- [14] Michael Faraday. "The Centenary of the Discovery of Benzene". In: *Nature* 115.2904 (jun. de 1925), pp. 1001–1001. DOI: 10.1038/1151001a0 (ver p. 21).
- [15] Jennifer Wilson. "Celebrating Michael Faraday Discovery of Benzene". In: *Ambix* 59.3 (nov. de 2012), pp. 241–265. DOI: 10.1179/174582312x13457672281821 (ver p. 21).
- [16] Nazario Martin e Lawrence T. Scott. "Challenges in aromaticity: 150 years after Kekule benzene". In: *Chemical Society Reviews* 44.18 (2015), pp. 6397–6400. DOI: 10.1039/c5cs90085a (ver p. 21).
- [17] Lawrence M. Solomon. "Gamma Benzene Hexachloride Toxicity". In: *Archives of Dermatology* 113.3 (mar. de 1977), p. 353. DOI: 10.1001/archderm.1977.01640030099018 (ver p. 21).
- [18] "XX. On new compounds of carbon and hydrogen, and on certain other products obtained during the decomposition of oil by heat". In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 115 (dez. de 1825), pp. 440–466. DOI: 10.1098/rstl.1825.0022 (ver p. 22).

- [19] “The structure of the benzene ring”. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 123.792 (abr. de 1929), pp. 494–515. DOI: 10.1098/rspa.1929.0081 (ver p. 22).
- [20] J. N. Murrell e K. Lenore McEwen. “Importance of Doubly Excited Configurations in the Interpretation of Electronic Spectra”. In: *The Journal of Chemical Physics* 25.6 (dez. de 1956), pp. 1143–1149. DOI: 10.1063/1.1743166 (ver p. 23).
- [21] C. K. Ingold. “Mesomerism and Tautomerism”. In: *Nature* 133.3373 (jun. de 1934), pp. 946–947. DOI: 10.1038/133946b0 (ver p. 23).
- [22] J.L. Oudar e H. Le Person. “Second-order polarizabilities of some aromatic molecules”. In: *Optics Communications* 15.2 (out. de 1975), pp. 258–262. DOI: 10.1016/0030-4018(75)90298-9 (ver p. 23).
- [23] Haijun Jiao, Paul von Ragué Schleyer, Ralf Warmuth, Kendall N. Houk e Brett R. Beno. “Theoretical Studies of the Structure, Aromaticity, and Magnetic Properties of o-Benzyne”. In: *Angewandte Chemie International Edition in English* 36.24 (jan. de 1997), pp. 2761–2764. DOI: 10.1002/anie.199727611 (ver p. 23).
- [24] Yutaka Matsuo, Kazukuni Tahara e Eiichi Nakamura. “Theoretical Studies on Structures and Aromaticity of Finite-Length Armchair Carbon Nanotubes”. In: *Organic Letters* 5.18 (ago. de 2003), pp. 3181–3184. DOI: 10.1021/o10349514 (ver p. 23).
- [25] Paul von Ragué Schleyer. “Introduction: Aromaticity”. In: *Chemical Reviews* 101.5 (mai. de 2001), pp. 1115–1118. DOI: 10.1021/cr0103221 (ver p. 23).
- [26] Paul von Ragué Schleyer, Judy I. Wu, Fernando P. Cossío e Israel Fernández. “Aromaticity in transition structures”. In: *Chemical Society Reviews* 43.14 (2014), pp. 4909–4921. DOI: 10.1039/c4cs00012a (ver p. 23).
- [27] P. Pascal. “Magnetochemical researches”. In: *Annales de Chimie et de Physique* 19 (1910), pp. 5–70 (ver p. 23).
- [28] Erich Hueckel. “Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem”. In: *Zeitschrift für Physik* 70.3-4 (mar. de 1931), pp. 204–286. DOI: 10.1007/bf01339530 (ver pp. 23, 24, 37).

- [29] F. Brogli e E. Heilbronner. "Correlation of Hückel molecular orbital energies with π -ionization potentials". In: *Theoretica Chimica Acta* 26.4 (1972), pp. 289–299. DOI: 10.1007/bf01036242 (ver p. 24).
- [30] Giovanni F. Caramori, Kleber T. de Oliveira, Sérgio E. Galembeck, Patrick Bultinck e Mauricio G. Constantino. "Aromaticity and Homoaromaticity in Methano[10]annulenes". In: *The Journal of Organic Chemistry* 72.1 (dez. de 2006), pp. 76–85. DOI: 10.1021/jo061702v (ver p. 24).
- [31] Miquel Solà. "Forty years of Clar's aromatic -sextet rule". In: *Frontiers in Chemistry* 1 (2013). ISSN: 2296-2646. DOI: 10.3389/fchem.2013.00022 (ver p. 24).
- [32] E. Clar e M. Zander. "378. 1 : 12-2 : 3-10 : 11-Tribenzoperylene". In: *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1958), p. 1861. DOI: 10.1039/jr9580001861 (ver p. 24).
- [33] Linus Pauling e J. Sherman. "The Nature of the Chemical Bond. VI. The Calculation from Thermochemical Data of the Energy of Resonance of Molecules Among Several Electronic Structures". In: *Journal of Chemical Physics* 1.8 (ago. de 1933), pp. 606–617. DOI: 10.1063/1.1749335 (ver p. 24).
- [34] Linus Pauling. "The Diamagnetic Anisotropy of Aromatic Molecules". In: *Journal of Chemical Physics* 4.10 (out. de 1936), pp. 673–677. DOI: 10.1063/1.1749766 (ver p. 24).
- [35] M. G. Evans e M. Polanyi. "Inertia and driving force of chemical reactions". In: *Transactions of the Faraday Society* 34 (1938), p. 11. DOI: 10.1039/tf9383400011 (ver p. 25).
- [36] M. G. Evans e E. Warhurst. "The activation energy of diene association reactions". In: *Transactions of the Faraday Society* 34 (1938), p. 614. DOI: 10.1039/tf9383400614 (ver p. 25).
- [37] M. G. Evans. "The activation energies of reactions involving conjugated systems". In: *Transactions of the Faraday Society* 35 (1939), p. 824. DOI: 10.1039/tf9393500824 (ver p. 25).
- [38] E D Bergmann e Bernard Pullman, ed. *Aromaticity, Pseudo-aromaticity, Anti-aromaticity*. Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry. San Diego, CA: Academic Press, ago. de 1971 (ver p. 26).

- [39] Francesco Fringuelli, Gianlorenzo Marino, Aldo Taticchi e Giuliano Grandolini. "A comparative study of the aromatic character of furan, thiophen, selenophen, and tellurophen". *In: Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 4 (1974), p. 332. DOI: 10.1039/p29740000332 (ver pp. 27, 28).
- [40] Walter Gordy. "Dependence of Bond Order and of Bond Energy Upon Bond Length". *In: The Journal of Chemical Physics* 15.5 (mai. de 1947), pp. 305–310. DOI: 10.1063/1.1746501 (ver pp. 27–29).
- [41] Tadeusz M. Krygowski, Halina Szatyłowicz, Olga A. Stasyuk, Justyna Dominikowska e Marcin Palusiak. "Aromaticity from the Viewpoint of Molecular Geometry: Application to Planar Systems". *In: Chemical Reviews* 114.12 (2014), pp. 6383–6422. DOI: 10.1021/cr400252h (ver p. 28).
- [42] C.W. Bird. "A new aromaticity index and its application to five-membered ring heterocycles". *In: Tetrahedron* 41.7 (jan. de 1985), pp. 1409–1414. DOI: 10.1016/s0040-4020(01)96543-3 (ver p. 29).
- [43] C.W. Bird. "The application of a new aromaticity index to six-membered ring heterocycles". *In: Tetrahedron* 42.1 (jan. de 1986), pp. 89–92. DOI: 10.1016/s0040-4020(01)87405-6 (ver p. 29).
- [44] Clive W. Bird. "Heteroaromaticity, 5, a unified aromaticity index". *In: Tetrahedron* 48.2 (1992), pp. 335–340. DOI: 10.1016/s0040-4020(01)88145-x (ver p. 29).
- [45] J. Kruszewski e T.M. Krygowski. "Definition of aromaticity basing on the harmonic oscillator model". *In: Tetrahedron Letters* 13.36 (1972), pp. 3839–3842. DOI: 10.1016/s0040-4039(01)94175-9 (ver pp. 29, 32).
- [46] Robert F. Stewart. "Electrostatic Properties of Molecules from Diffraction Data". *In: NATO ASI Series*. Springer US, 1991, pp. 63–101. DOI: 10.1007/978-1-4615-3700-7_4 (ver p. 30).
- [47] Tadeusz Marek Krygowski e Michael Ksawery Cyranski. "Molecular geometry as a source of chemical information for π -electron compounds". *In: Theoretical and Computational Chemistry*. Elsevier, 1998, pp. 153–187. DOI: 10.1016/s1380-7323(98)80008-3 (ver p. 30).

- [48] Karl Jug e Andreas M Koester. "Influence of .sigma. and .pi. electrons on aromaticity". en. *In: J. Am. Chem. Soc.* 112.19 (set. de 1990), pp. 6772–6777 (ver p. 30).
- [49] T.M. Krygowski, M.K. Cyrański, Z. Czarnocki, G. Häfeli e Alan R. Katritzky. "Aromaticity: a Theoretical Concept of Immense Practical Importance". *In: Tetrahedron* 56.13 (mar. de 2000), pp. 1783–1796. DOI: 10.1016/s0040-4020(99)00979-5 (ver p. 31).
- [50] Tadeusz Marek Krygowski e Michał Ksawery Cyrański. "Structural Aspects of Aromaticity". *In: Chemical Reviews* 101.5 (2001). PMID: 11710226, pp. 1385–1420. DOI: 10.1021/cr990326u (ver p. 31).
- [51] Ewa D. Raczynska, Małgorzata Hallman, Katarzyna Kolczyńska e Tomasz M. Stępniewski. "On the Harmonic Oscillator Model of Electron Delocalization (HOMED) Index and its Application to Heteroatomic -Electron Systems". *In: Symmetry* 2.3 (jul. de 2010), pp. 1485–1509. DOI: 10.3390/sym2031485 (ver p. 31).
- [52] Robert B. Corey e Linus Pauling. "Molecular Models of Amino Acids, Peptides, and Proteins". *In: Review of Scientific Instruments* 24.8 (ago. de 1953), pp. 621–627. DOI: 10.1063/1.1770803 (ver p. 36).
- [53] M P Crossland. *Historical studies in the language*. Mineola, NY: Dover Publications, set. de 2004 (ver p. 36).
- [54] Olga V Volodina e <https://pnojurnal.wordpress.com/2022/07/01/volodina-3/>. "Formation of future teachers' worldview culture by means of foreign-language education". *In: P Sci Edu* 57.3 (jul. de 2022), pp. 126–159 (ver p. 37).
- [55] C A (charles Alfred) Coulson. *Hückel theory for organic chemists*. en. Ed. por C A Coulson e etc. San Diego, CA: Academic Press, out. de 1978 (ver p. 37).
- [56] Y. Liwshitz. "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, by Andrew Streitwieser Jr., 1961, John Wiley and Sons Inc., New York, 489 pp. 13.00". *In: Israel Journal of Chemistry* 1.2 (1963), pp. 121–121. DOI: 10.1002/ijch.196300023 (ver p. 38).
- [57] Roald Hoffmann. "An Extended Hückel Theory. I. Hydrocarbons". *In: The Journal of Chemical Physics* 39.6 (set. de 1963), pp. 1397–1412. DOI: 10.1063/1.1734456 (ver pp. 38, 50, 55, 80).

- [58] Patrick Avery, Herbert Ludowieg, Jochen Autschbach e Eva Zurek. "Extended Hückel Calculations on Solids Using the Avogadro Molecular Editor and Visualizer". In: *Journal of Chemical Education* 95.2 (nov. de 2017), pp. 331–337. DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00698 (ver p. 39).
- [59] J. C. Slater. "Atomic Shielding Constants". In: *Physical Review* 36.1 (jul. de 1930), pp. 57–64. DOI: 10.1103/physrev.36.57 (ver p. 40).
- [60] Haigang Lu, Dadi Dai, Pin Yang e Lemin Li. "Atomic orbitals in molecules: general electronegativity and improvement of Mulliken population analysis". In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8.3 (2006), pp. 340–346. DOI: 10.1039/b511516g (ver p. 40).
- [61] Philip Hoggan, Maria Belen Ruiz Ruiz e T. Özdoğan. "Molecular integrals over slater-type orbitals. From pioneers to recent developments". In: *Quantum Frontiers of Atoms and Molecules* (jan. de 2011), pp. 61–89 (ver p. 41).
- [62] Sidi Mohamed Mekelleche e Abdellatif Baba-Ahmed. "Calculation of the one-electron two-center integrals over Slater-type orbitals by means of the ellipsoidal coordinates method". In: *International Journal of Quantum Chemistry* 63.4 (1997), pp. 843–852. DOI: 10.1002/(sici)1097-461x(1997)63:4<843::aid-qua5>3.0.co;2-w (ver p. 41).
- [63] Donald E Knuth. *The art of computer programming*. en. 3^a ed. Boston, MA: Addison Wesley, jul. de 1997 (ver p. 43).
- [64] Michael T Goodrich e Roberto Tamassia. *Algorithm design*. en. Nashville, TN: John Wiley & Sons, out. de 2001 (ver p. 43).
- [65] David Ginsburg. *Non-benzenoid aromatic compounds*. eng. New York: Interscience Publishers, 1959 (ver p. 55).
- [66] C. C. CHENG e ROLAND K. ROBINS. "Potential Purine Antagonists. VI. Synthesis of 1-Alkyl- and 1-Aryl-4-substituted Pyrazolo[3, 4-d]pyrimidines". In: *The Journal of Organic Chemistry* 21.11 (nov. de 1956), pp. 1240–1256. DOI: 10.1021/jo01117a010 (ver p. 55).
- [67] Marco Di Giovannantonio, Xuelin Yao, Kristjan Eimre, José I. Urgel, Pascal Ruffieux, Carlo A. Pignedoli, Klaus Müllen, Roman Fasel e Akimitsu Narita. "Large-Cavity Coronoids with Different Inner and Outer Edge Structures". In: *Journal of the American*

- Chemical Society* 142.28 (2020), pp. 12046–12050. DOI: 10.1021/jacs.0c05268. eprint: <https://doi.org/10.1021/jacs.0c05268> (ver pp. 57, 59, 61).
- [68] Tetiana Zubatiuk, Benjamin Nebgen, Nicholas Lubbers, Justin S. Smith, Roman Zubatyuk, Guoqing Zhou, Christopher Koh, Kipton Barros, Olexandr Isayev e Sergei Tretiak. “Machine learned Hückel theory: Interfacing physics and deep neural networks”. In: *The Journal of Chemical Physics* 154.24 (jun. de 2021), p. 244108. DOI: 10.1063/5.0052857 (ver p. 79).
- [69] William Bro-Jørgensen, Marc H. Garner e Gemma C. Solomon. “Quantification of the Helicality of Helical Molecular Orbitals”. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 125.36 (set. de 2021), pp. 8107–8115. DOI: 10.1021/acs.jpca.1c05799 (ver p. 79).
- [70] T Koopmans. “Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms”. In: *Physica* 1.1-6 (jan. de 1934), pp. 104–113. DOI: 10.1016/s0031-8914(34)90011-2 (ver p. 80).
- [71] AC Muniz Neto. *Tópicos de Matemática Elementar: Volume 4 Combinatória*. 2016 (ver p. 82).
- [72] Gildson Soares de Melo *et al.* “Introdução à Teoria dos Grafos”. In: (2014) (ver p. 82).
- [73] Norman L Allinger. *Molecular structure: understanding steric and electronic effects from molecular mechanics*. John Wiley & Sons, 2010 (ver p. 82).

APÊNDICE A – MÉTODO DE HUECKEL

Considerando métodos semiempíricos fundamentados na teoria *Hartree-Fock* (HF), pode-se citar o HMO, no qual se aplicam as devidas aproximações resultantes dos conceitos e dados experimentais, pois estes tendem a ser intuitivos. Em alcenos e alcinos, os elétrons- π estão presentes nos orbitais p , os quais são considerados como independentes da estrutura sigma dos orbitais híbridos e dos elétrons sigma. A respectiva função de onda (ψ) para esse caso é dada pela Equação (40).

$$\psi = a_1 \phi_1 + a_2 \phi_2 + \cdots + a_i \phi_i \quad (40)$$

Como somente os elétrons dos orbitais p estão contribuindo para essa função de onda, a Equação (40) pode ser escrita como a Equação (41).

$$\psi = a_1 p_1 + a_2 p_2 + \cdots + a_i p_i \quad (41)$$

Tomando o eteno como exemplo, pode-se afirmar que cada carbono contribui com um elétron para a ligação π , sendo p_1 e p_2 os elétrons dos átomos de carbono 1 e 2, cujas respectivas contribuições são ponderadas por a_1 e a_2 . No caso dos orbitais p não hibridizados, os orbitais moleculares são formados pela Combinação Linear de Orbitais Atômicos, do inglês, *Linear Combination of Atomic Orbitals* (LCAO) p_1 e p_2 . Sobreposição entre orbitais atômicos pode ocorrer de forma simétrica (resultando em um orbital ligante) ou antissimétrica (formando um orbital antiligante).

$$\psi = \begin{cases} \psi^+ = a_1 p_1 + a_2 p_2 \\ \psi^- = a_1 p_1 - a_2 p_2 \end{cases} \quad (42)$$

Usando a Equação (43) (equação de Schroedinger) como base para avançar na discussão do cálculo dos valores de energia dos orbitais, pode-se aplicar o princípio variacional como uma aproximação necessária e conveniente para encontrar as funções de minimização da energia relativa aos orbitais no estado fundamental. Este método consiste em escolher uma função de onda inicial que dependa de um ou mais parâmetros, e encontrar os valores destes parâmetros para cada valor esperado onde a energia seja a menor possível. A função de onda obtida

na substituição dos parâmetros pelos valores encontrados será uma aproximação do estado fundamental da função de onda, e o valor esperado de energia neste estado será majorante para a energia deste estado fundamental.

$$\begin{array}{c} \text{autovalor} \quad \text{autofunção} \\ \hat{H} \psi = E \psi \\ \text{operador} \end{array} \quad (43)$$

$$\psi \hat{H} \psi = \psi^2 E \quad (44)$$

Multiplicando ambos os lados por ψ , obtém-se a Equação (44). Aplicado a integral nessa expressão (mantendo a igualdade) e, em seguida, isolando a energia E , obtém-se a Equação (45).

$$E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \quad (45)$$

Na Equação (45), a energia esperada vai ser superestimada em relação ao valor real, em razão do princípio variacional. Desse modo, o resultado calculado vai ser minimizado através de um procedimento matemático submetido a um conjunto de funções de base. No caso do eteno (C_2H_2), podemos substituir o termo ψ da Equação (45) pela Equação (41), obtendo a Equação (46).

$$E = \frac{\int (a_1 p_1 + a_2 p_2) \hat{H} (a_1 p_1 + a_2 p_2) d\tau}{\int (a_1 p_1 + a_2 p_2)^2 d\tau} \quad (46)$$

LCAO do eteno

Abrindo a expressão da Equação (46), é possível isolar as seguintes integrais:

$$\int (p_1 \hat{H} p_1) d\tau = \alpha \quad (47)$$

integral de Coulomb

A integral de Coulomb, mostrada na Equação (47), representa a energia de Coulomb de um elétron com uma função de onda p_i no campo do átomo i e influenciado pelo seu núcleo. Esse elétron não sofre efeito de nenhum outro núcleo. Essa aproximação funciona melhor quando os átomos das vizinhanças não possuem cargas elétricas. Ou seja, α é uma função da carga nuclear e do tipo de orbital. Por ser um termo atrativo, possui um valor negativo.

integral de troca (ou de ressonância)

$$\int (p_1 \hat{H} p_2) d\tau = \int (p_2 \hat{H} p_1) d\tau = \beta \quad (48)$$

As integrais de sobreposição são dadas pelas expressões na Equação (49). Se $i = j$, então $S_{ii} = \int p_i p_i d\tau$ para os orbitais atômicos normalizados. Se $i \neq j$, a integral de sobreposição é igual a 0 para os orbitais atômicos ortogonais. Ou seja, o valor de S varia de 0 a 1 e representa uma medida da não-ortogonalidade dos orbitais. Uma vez que as funções p dos orbitais são amplamente separadas no espaço e são independentes, espera-se que elas sejam ortogonais.

integral de sobreposição ($i = j$)

$$\int (p_i p_j) d\tau = \begin{cases} S_{11} = \int (p_1 p_1) d\tau = S_{22} = \int (p_2 p_2) d\tau \\ S_{12} = \int (p_2 p_1) d\tau = S_{21} = \int (p_1 p_2) d\tau \end{cases} \quad (49)$$

integral de sobreposição ($i \neq j$)

Com as simplificações feitas anteriormente, é possível reescrever a expressão que calcula a energia para a molécula de eteno de acordo com a Equação (50).

numerador(N)

$$E = \frac{a_1^2 \alpha + 2a_1 a_2 \beta + a_2^2 \alpha}{a_1^2 S_{11} + 2a_1 a_2 S_{12} + a_2^2 S_{22}} \quad (50)$$

denominador(D)

Desse modo, conhecendo α , β e S , a energia pode ser calculada. O critério de minimização em relação a alguns parâmetros é mostrado na Equação (51).

$$\frac{\partial E}{\partial a_1} = \frac{\partial E}{\partial a_2} = 0 \quad (51)$$

Como alternativa, ao invés de variar a função teste para encontrar o valor mínimo de E (Equação (50)), pode-se variar os coeficientes lineares. Esse é um caso direto da busca pelo mínimo de uma função. Aplicando, então, a condição da Equação (51), obtém-se a Equação (52).

$$\frac{\partial E}{\partial a_1} = \frac{N' D - E D'}{D^2} = \frac{N' - E D'}{D} = 0 \quad (52)$$

$$\frac{\partial E}{\partial a_2} = \frac{N' D - E D'}{D^2} = \frac{N' - E D'}{D} = 0 \quad (53)$$

Simplificando Equação (A), temos que $N' - E D' = 0$ e, portanto, $N' = E D'$. Desse modo, fazendo as substituições obtidas nas expressões da , obtemos a Equação (54).

$$a_1 \alpha + a_2 \beta = E(a_1 S_{11} + a_2 S_{12}) \quad (54)$$

$$a_1 \beta - E a_1 S_{12} + a_2 \alpha - E a_2 S_{22} = 0 \quad (55)$$

$$a_1(\beta - E S_{12}) + a_2(\alpha - E S_{22}) = 0 \quad (56)$$

Para prosseguir, assumimos que as funções de onda p_1 e p_2 retêm a condição de ortonormalidade, mesmo no estado molecular. Ou seja, $S_{12} = S_{21} = 0$ e $S_{11} = S_{22} = 1$. Substituindo essas aproximações nas equações anteriores, temos:

$$a_1(\alpha - E) + a_2 \beta = 0 \quad (57)$$

$$a_2(\alpha - E) + a_1 \beta = 0 \quad (58)$$

Essas equações ortonormais são chamadas equações seculares, cujos coeficientes podem ser transformados em uma matriz quadrada, para o caso do eteno (Equação (59)). A partir dessa matriz, a solução de E é computacionalmente simples, uma vez que este é autovalor da matriz secular dos coeficientes.

$$\begin{bmatrix} (\alpha - E) & \beta \\ \beta & (\alpha - E) \end{bmatrix} \quad (59)$$

Se dividirmos os elementos da matriz representada na Equação (59) por β , obtemos a Equação (60), que pode ainda ser reduzida à Equação (61).

$$x = \frac{(\alpha - E)}{\beta}$$

$$\begin{bmatrix} \frac{(\alpha - E)}{\beta} & 1 \\ 1 & \frac{(\alpha - E)}{\beta} \end{bmatrix} \quad (60)$$

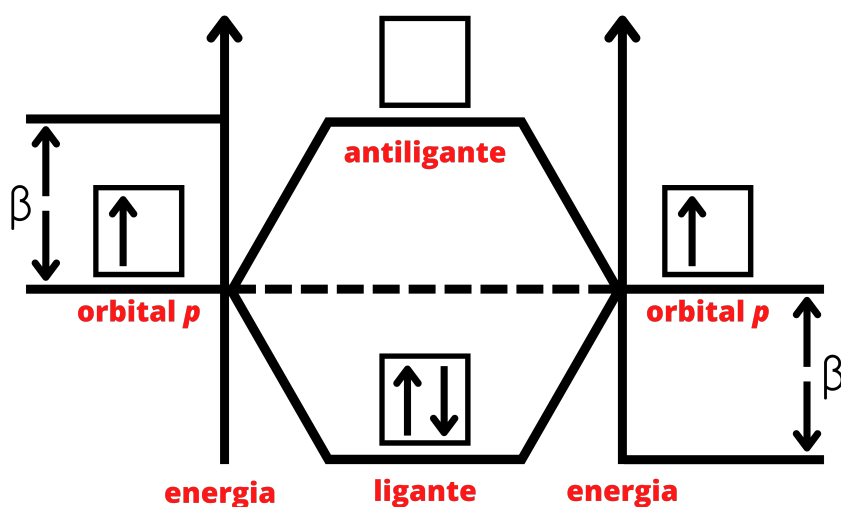
$$\begin{bmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{bmatrix} \quad (61)$$

A solução dessa matriz (Equação (61)) pode ser obtida simplesmente pela expansão do determinante correspondente (determinante secular) ou encontrando os autovalores e autovetores da matriz (matriz secular). Como a situação envolve dependência linear, o determinante secular deve ser igual a zero.

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{cases} x^2 - 1 = 0 \\ x^2 = 1 \\ x = \pm 1 \end{cases} \quad (62)$$

Assim, para o eteno, nós obtemos dois autovalores: $E = \alpha - \beta$ e $E = \alpha + \beta$, gerando um diagrama de orbitais moleculares Figura 30. Essa metodologia pode ser generalizada por sistemas conjugados de qualquer tamanho. Desse modo, dimensão da matriz na Equação (59) é dada pelo número de átomos no sistema π conjugado.

Figura 30 – Orbitais moleculares de Hückel para o eteno.



Fonte: Autor(a) (2022).

Tomemos agora como exemplo um sistema alílico $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-]$, que possui 3 carbonos. Obtém-se, portanto, uma matriz 3×3 como matriz secular dos coeficientes, cujos elementos seguem as seguintes regras:

1. Cada período representa a conectividade do átomo correspondente;
2. Em cada período, o átomo de referência é rotulado como x (posições $i = j$);
3. Se $i \neq j$, e se o átomo correspondente é conectado ao respectivo átomo de referência, o elemento de matriz é igual a 1;
4. Se $i \neq j$, e se o átomo correspondente não é conectado ao respectivo átomo de referência, o elemento de matriz é igual a 0.

A partir de tais afirmações, a matriz secular será dada pela Equação (63).

$$\begin{bmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{bmatrix} \quad (63)$$

Resolvendo-a por meio do mesmo procedimento empregado anteriormente, obtém-se: $E = \alpha$, $E = \alpha + \beta\sqrt{2}$ e $E = \alpha - \beta\sqrt{2}$, no qual o nível mais baixo de energia será ocupado com dois elétrons obtidos de orbitais não hibridizados dos dois átomos de carbono.

APÊNDICE B – MÉTODO DE HUECKEL ESTENDIDO

O EHMO surgiu como um aprimoramento do procedimento enunciado por Hückel, considerando todos os elétrons da valência em um cálculo de orbitais moleculares (Equação (64)). Ou seja, a partir disso, pode-se calcular as barreiras de energia para rotacionar as ligações, e mesmo determinar as energias e estruturas dos estados de transição para reações. Também é comum, em muitos estudos teóricos,^{68,69} utilizar a metodologia em questão como um passo preliminar para determinar os orbitais moleculares por um método mais sofisticado, mais caro computacionalmente, como cálculo *ab initio*.

A função de onda eletrônica é considerada, nesse modelo, como um produto de funções de onda monoelétrônicas:

$$\psi_{\text{total}} = \psi_{\text{núcleo}} + \psi_{\text{valência}} \quad (64)$$

Hueckel estendido

$$\psi_{\text{valência}} = \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3) \dots \psi_j(n) \quad (65)$$

$\psi_j = \sum_{r=1}^N c_{jr} \phi_r$

$n^\circ \text{ de elétrons}$

onde n é o número de elétrons e j identifica o orbital molecular. Novamente, cada um dos MOs é obtido pela LCAO. O conjunto de orbitais aqui definidos são chamados *conjunto mínimo de base*, pois contém somente as informações dos orbitais atômicos para a camada de valência dos átomos.

$$HC = SCE \quad (66)$$

onde H é uma matriz quadrada contendo o H_{rs} , integrais de energia de um único elétron, e C é a matriz dos coeficientes relativos aos orbitais atômicos. Cada coluna em C é C' , que define um orbital molecular em termos das funções de base. Na teoria molecular de Hückel estendido, a sobreposição não é negligenciado, e S é a matriz das integrais de sobreposição. Essas matrizes são quadradas, possuem o tamanho igual ao número de orbitais atômicos usados na combinação linear. Para qualquer cálculo desse tipo, deve-se construir essas matrizes e então encontrar os autovalores (energias orbitais) e autovetores (coeficientes que definem o orbital molecular em termos das funções de base).

Os elementos da matriz H são atribuídos a partir de dados experimentais, uma vez que o método em questão é semi-empírico. Os elementos de matriz Hamiltoniana fora de diagonal são dados por uma aproximação feita por Wolfsberg e Helmholz, que relaciona com os elementos diagonais e o elemento da matriz de sobreposição, seguindo a Equação (B).

$$H_{rs} = \frac{1}{2} K (H_{rr} + H_{ss}) S_{rs} \quad (67)$$

constante de Wolfsberg-Helmholtz (pointing to K)
integral de sobreposição $\Rightarrow S_{rs} = \langle \psi_r | \psi_s \rangle$ (pointing to S_{rs})

A expressão da Equação (B) pode ser racionalizada de forma a tratar a energia dos orbitais atômicos proporcionalmente à energia dos orbitais atômicos, aumentando diretamente de acordo com a integral de sobreposição e sendo escalada pelo parâmetro K . Ou seja, uma vez que, na teoria EHMO, decide-se não ignorar os elementos que estão fora da diagonal da matriz do determinante secular $|H_{rs} - ES_{rs}| = 0$, temos que calcular as integrais de sobreposição e construir as matrizes Hamiltonianas.

Inicialmente, Hoffmann estabeleceu a relação de que $H_{rs} = K' S_{rs}$, onde $K' = -21\text{eV}$. No entanto, se estamos a considerar uma grande variedade de heteroátomos, é necessário utilizar um valor de K' com magnitude significativamente mais alta, pois K' deve ser menor do que qualquer elemento da diagonal da matriz, qual seja, o potencial de ionização. Por exemplo, suponhamos que $H_{rr} = \alpha$, e escolhemos K' igual a α . Nessas condições, a equação secular torna-se $|(\alpha - E)S_{ij}| = 0$, que é satisfeita por todo $E = \alpha$. Hoffmann mostrou que, se $K' > \alpha$, os cálculos geram resultados espúrios.⁵⁷ Desse modo, é imposta a condição de que $K' < \alpha$.

A melhor aproximação proposta foi, então, a Equação (B). Mas, para saber qual o melhor valor de K , diversas análises foram feitas. Por exemplo, se utilizarmos a aproximação de Mulliken (Equação (68)) considerando o produto de duas distribuições de carga χ_r e χ_s , obtém-se $K = 1$. No entanto, Hoffmann mostrou que esses valores conduzem, novamente, a resultados absurdos para o caso homonuclear.

$$\chi_r \chi_s = \frac{1}{2} S_{rs} (\chi_r \chi_r + \chi_s \chi_s) \quad (68)$$

Portanto, aplicando valores de $K > 1$, Hoffmann⁵⁷ demonstrou que os melhores resultados relativos às populações de Mulliken para o etano em diferentes conformações assumiu uma estabilidade maior quando $K = 1.75$. Desse modo, esse valor foi adotado como padrão para os hidrocarbonetos desde 1963.

Os valores de H_{rr} (quais sejam, os elementos da diagonal da matriz) são escolhidos como um estado de potenciais de ionização com o valor negativo, indicando ligação. Isso ocorre em função do teorema de Koopman,⁷⁰ cujo enunciado determina que a primeira energia de ionização de um sistema molecular é o oposto da energia atribuída ao HOMO, uma vez que, no contexto do Hartree-Fock Restrito, do inglês, *Restricted Hartree-Fock* (RHF), considera-se que os orbitais do íon são idênticos àqueles da molécula neutra (segundo a aproximação do orbital *congelado*).

Tabela 10 – Valores de H_{rr} tomados a partir do potencial de ionização.

Sítio de ligação	Potencial de ionização/(eV)	Valores de H_{rr} /(eV)
H-1s	13.60	-13.60
C-2s	21.40	-21.40
C-2p	11.40	-11.40
N-2s	25.58	-25.58
N-2p	13.90	-13.90
O-2s	32.28	-32.28
O-2p	15.85	-15.85
F-2s	40.20	-40.20
F-2p	18.66	-18.66

Fonte: *Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology.*

APÊNDICE C – TEORIA DE GRAFOS

A Teoria dos Grafos tem uma origem relativamente recente (século XVIII) na história da Matemática. Desenvolvida já no século XX, cuja importância se tem imposto por suas ligações e aplicações em outras ciências, bem como em outras áreas da Matemática, pois estuda as relações entre os objetos de um determinado conjunto,^{71,72} permitindo a modelagem de diversas situações do mundo real, como: redes de computadores, de comunicações, a *web* (ligação física entre os nós da rede), árvores genealógicas, Química Orgânica (isômeros), etc. Também pode ser associado um grafo a um qualquer conjunto no qual esteja definida uma relação binária, como a relação (*a* é primo com *b*) que determina um grafo num conjunto fixado de inteiros, ou a relação (*a* é filho de *b*) que permite associar a uma dada família um grafo (árvore genealógica).

As aplicações químicas da teoria de grafos são altamente úteis, por exemplo, para a enumeração e representação de isômeros constitucionais, como para derivados regioisoméricos de benzeno ou para hidrocarbonetos ramificados. Os cálculos da teoria gráfica envolvem procedimentos combinatórios, para gerar grafos como representações topológicas, e álgebra linear - a formação de matrizes e vetores, a extração de autovalores e autovetores e operações relacionadas. Todos estes procedimentos são eficiente e rapidamente implementados com programas para computação simbólica.⁷³

Definição 1. Um **grafo (simples)** *G* consiste de um conjunto finito e não vazio $V(G)$ de objetos chamados **vértices**, juntamente com um conjunto $E(G)$ de pares não ordenados de vértices; os elementos de $E(G)$ são chamados de **arestas**. Pode-se representá-lo por $G = (V; E)$, onde $V = V(G)$ e $E = E(G)$.

Se $G = (V; E)$ é um grafo e *u* e *v* são dois de seus vértices, diremos que são adjacentes se $\{u, v\} \in E$; neste caso, dizemos ainda que a aresta $\{u, v\}$ incide nos vértices *u* e *v*. Podemos denotar a aresta simplesmente por *uv*, sempre que não houver risco de confusão. Se *u* e *v* não forem adjacentes, diremos que são vértices não adjacentes de *G*.

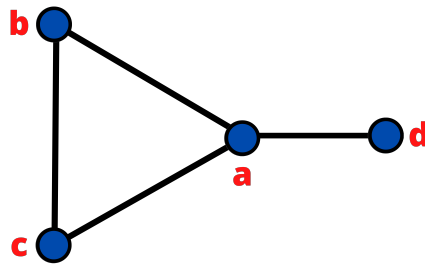
Grafos são geralmente representados por diagramas, onde os elementos de *V* correspondem a pontos no plano e as arestas de *G* correspondem a arcos ligando os vértices correspondentes. A figura assim obtida não tem nenhum significado geométrico, seu propósito sendo somente o de representar esquematicamente as relações de adjacência entre os vértices de *G* (Figura 31).

$$G = (\{a, b, c, d\}; \{\{a, b\}, \{a, c\}, \{a, d\}, \{b, c\}\}) \quad (69)$$

Definição 2. Seja $G = (V, E)$ um grafo. Se *u* $\in$ *G*, o **grau** de *u*, denotado $d_G(u)$, é o número de vértices adjacentes a *u*:

$$d_G(u) = \#N_G(u)$$

Figura 31 – Imagem representativa de um grafo simples não direcionado.



Fonte: Autor(a).

Definição 3. Dado um grafo $G = (V; E)$, com $|V| = n$, suponha que $V = I_n$. A **matriz de adjacência** de G é a matriz $Adj(G) = (a_{ij})_{n \times n}$, tal que

$$a_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{se } i \neq j \text{ e } \{i, j\} \in E \\ 0, & \text{se não} \end{cases}$$

De acordo com o grafo da Figura 31, obtemos a matriz de adjacência na Equação (70).

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (70)$$