

POLARIZABILIDADES E PRIMEIRA HIPERPOLARIZABILIDADES ELÉTRICAS DIPOLARES DE ÉSTERES *E*-4-AMINO-*TRANS*-1,3-BUTADIENIL-(1',2'-DI-HIDROXIBENZENO) DE BORO, ALUMÍNIO E GÁLIO

Márcia Barsottelli Procópio e Amary Cesar*

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antonio Carlos, 6627, 31270-901 Belo Horizonte - MG, Brasil

Recebido em 7/5/08; aceito em 12/1/09; publicado na web em 28/5/09

DIPOLE POLARIZABILITIES AND FIRST HYPERPOLARIZABILITIES OF *E*-4-AMINO-*TRANS*-1,3-BUTADIENYL-(1',2'-DIHYDROXIBENZENE) ESTERS OF BORON, ALUMINUM AND GALLIUM. Static electric dipole polarizabilities and first hyperpolarizabilities have been calculated for the title molecules and their 3' and 4'-nitro derivatives at *ab-initio* Hartree-Fock/6-31G(*d,p*) level. The influence of the pivotal *p* vacant 3A elements (B, Al or Ga) substitution on the electrical properties of these molecules is detailed. The axial vector components of the first hyperpolarizabilities $\beta(0)$ of the *push-pull* 4'-nitro derivatives, -18.2×10^{-32} esu (B), -21.1×10^{-32} esu (Al) and -20.8×10^{-32} esu (Ga) are calculated to be as much as fourfold larger than that calculated for the *p*-nitroaniline, a reference organic molecule for comparison for this type of molecular property.

Keywords: dipole (hyper)polarizabilities; boronates, aluminates and galiates; Hartree-Fock calculations.

INTRODUÇÃO

Moléculas orgânicas insaturadas contendo um sistema de elétrons conjugados, localizados em unidades individuais ou estendidas na forma de cadeias poliméricas, formam uma grande classe de materiais que apresentam ótimas características óticas não-lineares.¹⁻⁴ A combinação desses sistemas orgânicos com centros metálicos adequados produz, complementarmente, importantes exemplos de derivados organometálicos que desenvolvem valores promissores para os parâmetros que descrevem essas propriedades óticas.⁵

As respostas óticas não-lineares de compostos moleculares originam-se, microscopicamente, nas excitações virtuais que seus elétrons podem sofrer ao se moverem de orbitais ocupados para orbitais não ocupados, em especial, entre os orbitais de valência de menores energias HOMO e LUMO. A facilidade com que essas excitações ocorrem está diretamente relacionada com a capacidade da radiação eletromagnética em interagir com um sistema molecular e, assim, induzir consideráveis transferências de cargas entre o estado eletrônico fundamental e os estados eletrônicos excitados de baixa energia. Essa polarização de cargas favorece o surgimento de polarizabilidades $\alpha(0)$ e hiperpolarizabilidades elétricas ($\beta(0)$ (primeira), $\gamma(0)$ (segunda) etc.) apropriadas para o desenvolvimento de materiais com propriedades óticas não lineares.^{1,2} A união de grupos doadores (D) e retiradores (R) eficientes de elétrons, intercalados por um sistema de elétrons π -conjugados como, por exemplo, o grupo aromático fenila ou a cadeia aberta do *trans*-1,3-butadienila, formam um conjunto de moléculas (chamados sistemas eletrônicos do tipo *push-pull* D-R) que apresentam excelentes hiperpolarizabilidades elétricas moleculares. A escolha da combinação adequada do par D e R e a presença de um intercalador insaturado, que atua como caminho para deslocalização dos elétrons é fundamental na construção de moléculas que apresentam maiores parâmetros óticos não-lineares. Usualmente, os grupos amino $-\text{NH}_2$, e nitro $-\text{NO}_2$ são os mais utilizados como unidades doadoras e retiradoras de elétrons e a *p*-nitroanilina ou o 4-nitro,4'-aminoestilbeno são exemplos de sistemas de referência com hiperpolarizabilidades moleculares médias.²

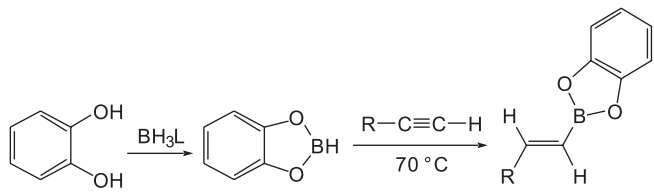
Estudos experimentais e computacionais mostram que os derivados organoboranos contendo um ou dois grupos mesitila (mesitila=2,4,6-trimetilfenila) ligados diretamente a um átomo trivalente de boro, apresentam valores relativamente atrativos para a primeira e segunda hiperpolarizabilidades elétricas.⁶ Nesses compostos, o fragmento borodimesitila atua como um grupo retirador de elétrons, com uma eficiência igual ou maior que o grupo nitro, e com a vantagem extra de poder ser quimicamente modificado por substituições adequadas nas posições 3 e/ou 5 em cada um dos anéis aromáticos. Resultados análogos foram também obtidos para os compostos boroxínicos octupolares em experimentos de geração e espalhamento de harmônicos de luz laser.⁷ A presença de um orbital vacante *p* propicia ao átomo de boro, inserido em uma cadeia carbônica insaturada, uma participação ativa na dinâmica do sistema conjugado de elétrons, estendendo-lhe a conjugação e permitindo o surgimento de uma pequena ou grande separação de cargas devido ao seu caráter receptor de elétrons. Espera-se que essa característica ímpar dote os compostos organoboranos trivalentes de boas ou ótimas propriedades óticas não-lineares. De fato, Reyes *et al.*⁸ estudaram a eficiência da geração de segundo harmônico (SHG) por amostras sólidas (pó) de boranos tetravalentes imino fenólicos do ácido salicílico, e, nesses experimentos, não foram observados sinais SHG para moléculas contendo grupos doadores de elétrons fortes como dietilamina. Somente os derivados metóxi exibiram uma modesta eficiência na geração de um segundo harmônico (SHG).

Paralelamente a essas características óticas de compostos organoboranos moleculares, os materiais boratos inorgânicos distinguem-se por apresentarem excelentes respostas óticas não-lineares e são, portanto, sistemas de grande interesse científico e tecnológico.⁹ Boratos como o pentaborato de potássio tetra-hidratado, $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, o α -diborato de bário, $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$ e o hexaborato de cério e lítio, $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$, encontram aplicações tecnológicas como materiais úteis na manipulação de luz por processos não-lineares. Boratos são, em geral, superiores a outros materiais empregados na modificação das propriedades da luz, como o niobato de lítio, LiNbO_3 , e o bifosfato de potássio (KDP), KH_2PO_4 , por apresentarem uma faixa mais ampla de transparência na região do ultravioleta próximo, uma boa estabilidade térmica e química etc.⁹⁻¹¹

*e-mail: yrta@ufmg.br

Estas perspectivas abrem-nos a possibilidade de propormos derivados organoboratos protótipos não centro-simétricos que possam servir de base para o desenho de moléculas apresentando hiperpolarizabilidades competitivas. Três classes de organoboratos simples foram estudadas anteriormente por nós: os derivados do ácido borônico $R-B(OH)_2$, ésteres boronatos alicíclicos simples p - X -fenil(1,3-propanodiol)boronato ($X = H, NH_2, NO_2$) e ésteres aromáticos do tipo D-R, entre eles, os ésteres p - X -fenil[(4'-Y)-1',2'-di-hidroxibenzeno]boronatos, ($X, Y = (H, H), (NH_2, NO_2), (NO_2, NH_2)$),¹² ((1',2'-di-hidroxibenzeno)boronato é também anotado como 1',2'-benzodioxaborol ou simplesmente catecol boronato). Os resultados mostram que, dentre esses compostos, os ésteres p -nitrofenil(1',2'-di-hidroxibenzeno)boronato, p -aminofenil[(4'-nitro)-1',2'-di-hidroxibenzeno]boronato e p -nitrofenil[(4'-amino)-1',2'-di-hidroxibenzeno]boronato são os que apresentam as melhores primeira hiperpolarizabilidades estáticas $\beta(0)$ e dinâmicas $\beta(\omega)$, com valores calculados (HF/6-31G++(d,p)) da ordem de 20×10^{-30} - 30×10^{-30} esu.¹²

Ésteres boronatos são formados a partir de reações de condensação de dióis com boranos formando dialcoxi-boranos, $H[BO_2]RR'$, que, ao reagirem com alcenos ou alcinos, conduzem aos derivados desejados, Esquema 1. Os ésteres boronatos são bons ácidos de Lewis, devido ao caráter vancante do orbital $2p$ do átomo de boro trivalente. Esse orbital pode, também, interagir com os orbitais p_π ou p_n dos átomos de carbono ou oxigênio adjacentes formando unidades conjugadas estendidas.¹³



Esquema 1. Reação de formação dos catecóis boranos a partir de alcoxi-boranos

Os elementos metálicos np do grupo **3A**, alumínio ($n = 3$) e gálio ($n = 4$), podem vantajosamente substituir o átomo de boro nos boronatos orgânicos, conferindo aos homólogos organoaluminatos ou organogaliatos um aumento comparativo nas suas propriedades óticas não-lineares. Os raios iônicos dos elementos B, Al e Ga são, respectivamente, 0,41; 0,675 e 0,76 Å, e suas eletronegatividades, na escala de Pauling, são 1,61 (Al) e 1,81 (Ga), um pouco menor que 2,04, a eletronegatividade do átomo de boro. Como complemento, a polarizabilidade atômica desses elementos é $3,03 \text{ \AA}^3$ (B), $6,8 \text{ \AA}^3$ (Al) e $8,12 \text{ \AA}^3$ (Ga).¹⁴ A partir dos valores dessas propriedades atômicas, pode-se esperar que os derivados contendo o átomo mais volumoso e mais polarizável do Ga apresentem polarizabilidades, e possivelmente as primeiras hiperpolarizabilidades, relativamente maiores que a dos seus análogos mais leves aluminatos e boronatos.

Motivados por essas expectativas, uma investigação teórica simples foi realizada para se determinar, por meio de cálculos *ab-initio* de estruturas eletrônicas Hartree-Fock, as polarizabilidades e primeira hiperpolarizabilidades de um conjunto de ésteres homólogos E -4-amino-*trans*-1,3-butadienil-(1',2'-di-hidroxibenzeno)boronato (**B1**), E -4-amino-*trans*-1,3-butadienil-(1',2'-di-hidroxibenzeno)aluminato (**A11**) e E -4-amino-*trans*-1,3-butadienil-(1',2'-di-hidroxibenzeno)galiato (**Ga1**). Foram estudadas três séries de moléculas, duas delas contendo um grupo nitro nas posições 3' (**B2**, **A12**, **Ga2**) ou 4' (**B3**, **A13**, **Ga3**) do anel fenílico. O par de substituintes nitro e amino foram estrategicamente incluídos ao esqueleto básico do *trans*-1,3-butadienil-(1',2'-di-hidroxibenzeno) para se ter uma estrutura análoga a um composto do tipo *push-pull* D-R e, conseqüentemente, boas hiperpolarizabilidades moleculares.

PARTE EXPERIMENTAL

A energia eletrônica de uma molécula $E(\mathbf{E})$ é alterada em resposta a uma perturbação de um campo elétrico externo estático $\mathbf{E}(0)$ ou dependente da frequência $\mathbf{E}(\omega)$. Para campos elétricos relativamente fracos, essa energia pode ser expandida em uma série de Taylor nas componentes do campo aplicado, tal que,

$$E(\mathbf{E}) = E(\mathbf{0}) + \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\alpha} : \mathbf{E} : \mathbf{E} + \frac{1}{6} \boldsymbol{\beta} : \mathbf{E} : \mathbf{E} : \mathbf{E} + \frac{1}{24} \boldsymbol{\gamma} : \mathbf{E} : \mathbf{E} : \mathbf{E} : \mathbf{E} + \dots \quad (1)$$

Os coeficientes vetorial $\boldsymbol{\mu}$ e tensoriais $\boldsymbol{\alpha}$, $\boldsymbol{\beta}$, $\boldsymbol{\gamma}$ etc. na expansão acima definem, respectivamente, as propriedades moleculares elétricas, momento de dipolo permanente, polarizabilidade, primeira hiperpolarizabilidade, segunda hiperpolarizabilidade etc. Para campos elétricos externos dependentes do tempo (na forma de uma fase ωt), a polarizabilidade e as hiperpolarizabilidades moleculares tornam-se quantidades dependentes da frequência ω do campo elétrico da perturbação.¹⁵⁻¹⁸

Dentre os objetos requeridos para a previsão *ab-initio* das (hiper)polarizabilidades moleculares estão um conjunto de base de funções atômicas adequadas, o tratamento de correlação eletrônica e a dependência dessas propriedades moleculares (dispersão) com a frequência da radiação eletromagnética aplicada. Neste trabalho, foram obtidas (hiper)polarizabilidades aproximadas utilizando-se de funções de onda Hartree-Fock não correlacionadas, expandidas em uma base de funções atômicas duplas na região de valência (*double-zeta*) mais funções difusas e de polarização. O emprego do método de cálculo não correlacionado se justifica, em parte, em razão de desejarmos, com estes estudos, respostas comparativas simples para as (hiper)polarizabilidades de moléculas homólogas contendo diferentes elementos do grupo **3A**. A expectativa é que as diferenças dos efeitos da correlação eletrônica nas propriedades elétricas entre pares dessas moléculas sejam desprezíveis. Também, resultados anteriores apontam que as hiperpolarizabilidades de moléculas estendidas são relativamente menos dependentes da contribuição da correlação eletrônica e mais da qualidade do conjunto de bases atômicas empregadas.¹

Todos os cálculos foram realizados para as funções de onda com uma simetria de pontos do grupo C_j . A orientação comum adotada para as todas as moléculas se fez tal que o segmento de linha reta que passa pela ligação Z-C ($Z = B, Al, Ga$) define o eixo x e o plano base das moléculas coincide como o plano xy de um sistema de coordenadas cartesianas, conforme ilustrado na Figura 1.

Nenhuma correção devido aos movimentos vibracionais ou para as contribuições devido aos possíveis efeitos de um meio solvente foi considerada. Essas correções, quando aplicáveis, são estimadas contribuir entre 5-10% para os valores obtidos para as (hiper)polarizabilidades de moléculas pequenas isoladas.¹⁸⁻²⁰

As geometrias moleculares foram otimizadas utilizando-se um conjunto de bases atômicas tipo 6-31G(d,p)²¹ para os átomos de B, C, N e O ($\alpha_d = 0,8$) e hidrogênio ($\alpha_p = 1,1$). Para os átomos de alumínio e gálio foram utilizados um conjunto equivalente 6-31G(d,p)²² com o esquema de contração $Al[16s10p1d][4s3p1d]$ e $Ga[22s16p5d][5s4p3d]$. Os cálculos das propriedades elétricas lineares e não-lineares foram realizados utilizando-se bases de funções atômicas do tipo 6-31++G(d,p).²¹ Todas as estruturas moleculares foram otimizadas utilizando o conjunto de programas de cálculos de estruturas e propriedades eletrônicas GAMESS²³ enquanto que os momentos de dipolo, polarizabilidades e hiperpolarizabilidades elétricas foram obtidas utilizando-se o método da teoria de resposta^{17,18} implementada no programa DALTON.²⁴ As (hiper)polarizabilidades foram calculadas para perturbações elétricas estáticas $\omega = 0$ e dependentes da frequência de uma radiação eletromagnética. As polarizabilidades $\alpha(\omega)$ e primeira hiperpolarizabilidades $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$

das moléculas de interesse deste trabalho foram calculadas para três frequências da radiação eletromagnética, 1064, 694 e 465 nm, que

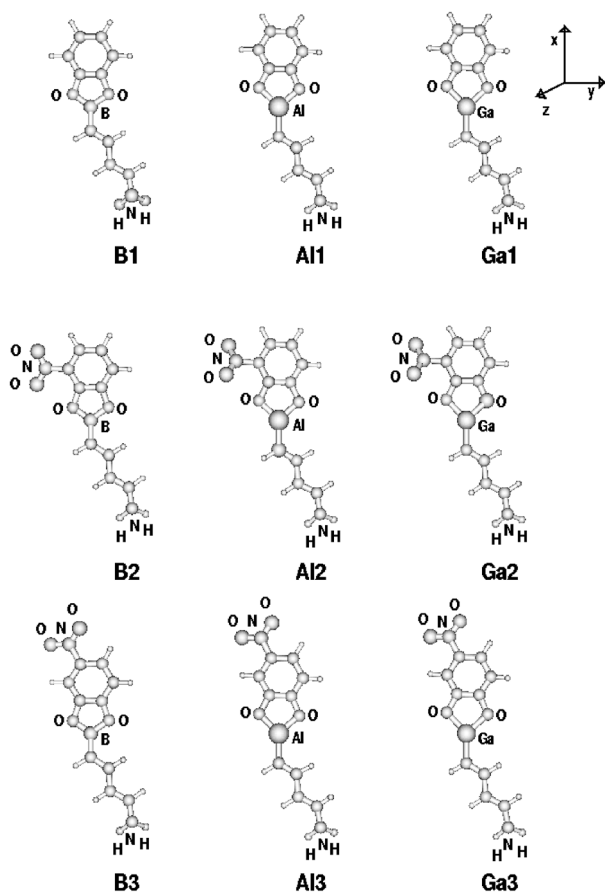


Figura 1. Estruturas moleculares otimizadas, HF/6-31G(d,p) para as moléculas

E-4-amino-trans-1,3-butadienil-(1',2'-dihidroxibenzeno)boronato B1,
E-4-amino-trans-1,3-butadienil-(1',2'-dihidroxibenzeno)aluminato Al1,
E-4-amino-trans-1,3-butadienil-(1',2'-dihidroxibenzeno)galiato Ga1,
E-4-amino-trans-1,3-butadienil-(1',2'-dihidroxibenzeno)-3'-nitrobenzono)boronato B2,
E-4-amino-trans-1,3-butadienil-(1',2'-dihidroxibenzeno)-3'-nitrobenzono)aluminato Al2,
E-4-amino-trans-1,3-butadienil-(1',2'-dihidroxibenzeno)-3'-nitrobenzono)galiato Ga2,
E-4-amino-trans-1,3-butadienil-(1',2'-dihidroxibenzeno)-4'-nitrobenzono)boronato B3,
E-4-amino-trans-1,3-butadienil-(1',2'-dihidroxibenzeno)-4'-nitrobenzono)aluminato Al3,
E-4-amino-trans-1,3-butadienil-(1',2'-dihidroxibenzeno)-4'-nitrobenzono)galiato Ga3

Tabela 1. Distâncias de equilíbrio r_{eq} (em angström) e ângulos de ligação (em graus) calculados para os aminobutadienil catecóis boronatos B1-B3, aluminatos Al1-Al3 e galiato Ga1-Ga3

Molécula	B1	Al1	Ga1	B2	Al2	Ga2	B3	Al3	Ga3
$r_{eq}(ZO)^a$	1,38	1,73	1,81	1,39	1,74	1,81	1,39	1,74	1,82
$r_{eq}(CZ)$	1,54	1,90	1,91	1,53	1,90	1,90	1,53	1,90	1,90
$\theta(OZO)$	110	96	92	109	94	91	109	94	91
$\theta(ZOC)^a$	106	107	107	107	108	109	106	108	108

(^a) Valores médios. Z = B, Al, Ga.

correspondem às frequências de operação dos lasers Nd³⁺:YAG, rubi e (o centro da banda de emissão) do laser do corante de cumarina, respectivamente. Os resultados¹² mostram que $\alpha(\omega)$ e $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$ aumentam muito lentamente com ω e, no que se segue, apenas as polarizabilidades $\alpha(0)$ e primeira hiperpolarizabilidades $\beta(0)$ estáticas serão referidas.

As polarizabilidades moleculares serão dadas para as suas componentes tensoriais e médias isotrópicas,

$$\alpha_{av} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

$$\beta_i = \sum_{j=x,y,z} (\beta_{ij} + \beta_{ji} + \beta_{ji}), \quad j = x, y, z$$

As quantidades $\beta_i(0)$ são conhecidas como as componentes vetoriais do tensor da primeira hiperpolarizabilidade. As projeções dessas componentes ao longo das direções do vetor momento de dipolo elétrico são parâmetros importantes em experimentos que requerem a orientação de uma molécula por um campo elétrico externo.²⁵

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estruturas e momentos de dipolo elétricos

A estrutura base dos *E-4-amino-trans-1,3-butadienil-(1',2'-dihidroxibenzeno)*, ou simplesmente amino-butadienil catecóis, contem o grupo funcional $[ZO_2]$, (Z=B, Al, Ga) central promovendo a conjugação de elétrons entre dois fragmentos insaturados. Três variedades desses compostos foram selecionadas para investigações *ab-initio* de suas polarizabilidades e primeira hiperpolarizabilidades elétricas. As estruturas moleculares dos catecóis boronatos, aluminatos e galiatos otimizadas pelo método Hartree-Fock e funções de onda 6-31G(*p,d*) são apresentadas na Figura 1 e os principais parâmetros estruturais estão especificados na Tabela 1. Uma visão geral dessas estruturas é dada pelo produto da síntese esquemática apresentado no Esquema 1, fazendo $R = -CH=CHNH_2$.

Todas as moléculas mostram uma base estrutural plana em torno dos elementos B, Al ou Ga, enquanto que aquelas contendo o grupo amino mostram uma estrutura piramidal local em torno do átomo de nitrogênio. Os derivados 2'-nitro catecol de alumínio e gálio têm, ambos, o plano do grupo nitro alinhando-se fora do plano do anel aromático com um ângulo de torção de $\sim 28^\circ$. Claramente, observa-se a tendência esperada de um aumento entre as distâncias de equilíbrio $r_{eq}(C-Z)$ e $r_{eq}(Z-O)$ e os raios iônicos dos elementos Z do grupo 3A da tabela periódica, $r(B) < r(Al) < r(Ga)$, assim como uma consequente diminuição do ângulo de ligação $\theta(OZO)$ que se aproxima de 90° para moléculas contendo o átomo mais volumoso de gálio.

Os parâmetros geométricos calculados apresentam-se próximos dos valores relatados na literatura. Na literatura encontramos os catecóis boronatos, como o dicloreto $Cl[BO_2C_6H_2O_2B]Cl$ ²⁶ ou fenil-,²⁷ *p*-toluil-²⁸ ou mesmo estiril-²⁹ catecol boronatos, com as distâncias

Tabela 2. Momento de dipolo elétrico (em unidades de Debye, 1 Debye = 10^{-18} esu), polarizabilidade elétrica (em unidades de 10^{-24} cm³) para os aminobutadienil catecóis boronatos B1-B3, aluminatos Al1-Al3 e galiatos Ga1-Ga3, calculados para funções de onda Hartree-Fock e um conjunto de base atômicas 6-31++G(d,p)

	μ_x	μ_y	$\ \mu\ ^a$	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xy}	α_{yz}
B1	-2,543	-2,013	3,401	215,2	149,5	78,4	147,7	44,3
Al1	-5,921	-2,167	6,374	223,6	156,0	85,6	155,1	42,8
Ga1	-7,318	-2,342	7,735	236,1	156,5	85,7	159,4	44,1
B2	-3,956	-7,331	8,386	239,1	174,5	82,0	165,2	48,8
Al2	-7,747	-7,385	10,737	243,8	179,3	92,4	171,8	47,5
Ga2	-9,223	-7,641	12,004	245,3	165,9	63,6	158,3	47,7
B3	-8,025	-4,923	9,462	244,7	167,9	81,5	164,7	51,5
Al3	-11,726	-4,868	12,725	256,1	173,7	88,5	172,8	50,8
Ga3	-13,266	-5,046	14,215	269,1	175,0	88,6	177,6	52,7

$$^a) \|\mu\| = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}$$

e ângulos de ligação B–O e θ (OBO) determinadas experimentalmente em torno de 1,39 Å e 111°, respectivamente. As distâncias de ligação B–C medidas experimentalmente são da ordem de 1,533 Å.^{27–29} Da mesma forma, encontramos nos aluminatos trivalentes, como o Al(OAr)₃, a distância de ligação r (Al–O) em torno de 1,65 Å, e nos galiatos do tipo β -Ga₂O₃ as distâncias de ligação r (Ga–O) da ordem de 1,83 Å.²⁶

Todas as estruturas moleculares otimizadas representam geometrias de equilíbrio autênticas, com todas as frequências vibracionais harmônicas reais. Em particular, os modos normais de vibração correspondentes aos modos de estiramento ν_1 (CZ), estiramentos simétrico ν_{2S} (ZO₂) e assimétrico ν_{2A} (ZO₂) foram calculados com os valores (não escalonados) de ν_1 (CB) = 906, ν_1 (CAI) = 841, ν_1 (CGa) = 807, ν_{2S} (BO₂) = 894, ν_{2S} (AlO₂) = 943, ν_{2S} (GaO₂) = 885, ν_{2A} (BO₂) = 1392, ν_{2A} (AlO₂) = 855 e ν_{2A} (GaO₂) = 777 cm⁻¹, para os compostos amino derivados mais simples **B1**, **Al1** e **Ga1**, respectivamente.

As estruturas moleculares dos aminobutadienil catecóis geram distribuições de cargas que produzem os momentos de dipolo elétricos permanentes apresentados na Tabela 2. A componente longa μ_x dos momentos de dipolo elétricos de todas as moléculas tem a carga negativa apontando na direção ao grupo amino. Isso indica que os centros borato [BO₂], aluminato [AlO₂] e galiatos [GaO₂] atuam como grupos doadores eficientes de elétrons. Esses grupos são, por outro lado, receptores de elétrons π . A habilidade doadora de elétrons desses grupos aparentemente aumenta com o aumento do número quântico principal n do elemento central np^1 ; (B($n=2$), Al($n=3$), Ga($n=4$)), em uma relação inversa com as suas eletronegatividades de Pauling. Assim, as componentes dos momentos de dipolo longitudinal do conjunto das moléculas homólogas **Z1**, **Z2**, **Z3**, variam na ordem (**Ga1**) > (**Al1**) > (**B1**); (**Ga2**) > (**Al2**) > (**B2**) e (**Ga3**) > (**Al3**) > (**B3**). A inclusão de um grupo nitro no anel aromático causa um aumento nos momentos de dipolo da ordem de duas vezes (três vezes no caso dos catecóis boronato), com o melhor efeito visto para os derivados com a substituição 4'-nitro (substituição "meta"). A componente do transversal momento de dipolo μ_y , coplanar ao plano da molécula, e causada principalmente pela disposição assimétrica do fragmento *E*-4-amino-*trans*-butadienila e das substituições 3' ou 4' do grupo nitro, nos derivados nitrocatecóis. A configuração piramidal do grupo amino e a torção estabilizadora do grupo nitro, observada nos derivados 3-nitrocatecol de alumínio e gálio, induzem uma pequena contribuição no momento de dipolo μ_z na direção perpendicular do plano da molécula, que soma algo da ordem de 1 D.

Polarizabilidades elétricas dipolares

As polarizabilidades elétricas dipolares dos aminobutadienil

catecóis, apresentadas na Tabela 2, por força de suas estruturas moleculares, mostram um alto grau de assimetria, com $\alpha_{xx} \approx (3/2)\alpha_{yy} \approx 3\alpha_{zz}$, e um valor médio α_{av} que se aproxima da componente transversal no plano α_{yy} . Devido à escolha da orientação do sistema de coordenadas cartesiano de referência, as componentes fora da diagonal α_{xz} e α_{yz} do tensor de polarizabilidade são todas desprezíveis, enquanto que a componente fora da diagonal no plano α_{xy} tem um valor da ordem da metade do valor das menores componentes diagonais, α_{zz} .

A introdução do grupo nitro no anel aromático afeta modestamente as polarizabilidades do grupo dessas moléculas independente do átomo **3A** central de ligação. É visto, também, que um substituinte nitro na posição 4' do anel aromático favorece uma polarizabilidade com um valor ligeiramente maior que a correspondente determinada para a substituição em 3'. As polarizabilidades moleculares variam muito lentamente com a troca dos elementos do grupo **3A**, sendo observada uma diferença da ordem de 10% entre os valores máximos e mínimos da polarizabilidade média α_{av} correspondentes aos catecóis boronatos e galiatos.

Nenhuma relação quantitativa simples é observada entre α_{av} e as polarizabilidades atômicas do B, Al e Ga ou entre as distâncias interatômicas C–Z ou Z–O. Isso indica que as polarizabilidades moleculares dos compostos estudados não podem ser entendidas como uma propriedade aditiva simples, formadas a partir das polarizabilidades dos fragmentos que as definem, os cromóforos conjugados aminobutadienila e catecoila e os átomos pivô B, Al e Ga. Espera-se que efeitos cooperativos entre as polarizabilidades de grupo atuem decisivamente para a formação das polarizabilidades das unidades moleculares. Investigações equivalentes foram relatadas na literatura para a dependência das polarizabilidades (e primeira hiperpolarizabilidade) elétricas dos heterociclos de cinco membros C₄H₆Z. Para Z=(BH,AlH), Z=(CH₂,SiH₂), Z=(NH,PH) e Z=(O,S) cálculos teóricos foram realizados para funções de onda Hartree-Fock e, em alguns casos, com a inclusão dos efeitos de correlação através de correções MP2.³⁰ Também, resultados DFT (DFT mais pseudo-potencial efetivo, para as moléculas contendo átomos pesados) foram apresentados para os heterociclos de cinco membros C₄H₆Z contendo os elementos da família **5A**, Z=N, P, As, Sb, Bi.³¹ Os resultados mostram que as polarizabilidades (e primeira hiperpolarizabilidades) moleculares aumentam uniformemente, ao longo de uma mesma família, para a substituição do heteroátomo mais pesado. Nesses trabalhos foram também exploradas possíveis correlações existentes entre a polarizabilidade elétrica e a eletronegatividade atômica de Pauling do heteroátomo e no parâmetro geométrico correspondente à distância de equilíbrio Z–C encontradas para os anéis de cinco membros.

As polarizabilidades dos aminobutadienil catecóis **B1-B3**, **Al1-Al3** e **Ga1-Ga3** têm origem na facilidade com que a densidade

eletrônica é deformada, sob ação de um campo elétrico perturbativo, causado pela transferência de cargas entre as unidades catecoila e aminobutadienila, unidos entre si pelos átomos de B, Al ou Ga. Uma inspeção nos primeiros orbitais de fronteira dessas moléculas, Figuras 2-4, é esclarecedora nesses aspectos. Basicamente, os orbitais HOMO, HOMO-1 e HOMO-2 correspondem aos orbitais ocupados de maior energia, grandemente localizados sobre os fragmentos aminobutadienila ou catecoila. Alguns desses orbitais contêm contribuições importantes de amplitudes eletrônicas sobre o grupo amino. Por outro lado, os orbitais LUMO (LUMO+1 em **B2** e **B3**) mostram sistematicamente uma grande amplitude eletrônica na forma de um orbital ligante sobre os centros CZ ($Z=B, Al, Ga$), e que contribui, assim, para o aumento da deslocalização eletrônica interfragmentos, aminobutadienila e catecoila. Nos derivados nitrocatecóis, os orbitais LUMO ou LUMO+1 carregam uma amplitude eletrônica apreciavelmente localizada sobre o grupo nitro. Do ponto de vista da expressão que permite o cálculo de polarizabilidade elétrica como uma soma-sobre-estados quânticos.^{1,2} As principais contribuições que entram na composição da polarizabilidade eletrônicas são devidas aos grupos de excitações eletrônicas HOMO→LUMO, HOMO→(LUMO+1), (HOMO-1)→LUMO e (HOMO-1)→(LUMO+1) associadas com as menores energias de transição ($E=E_m - E_g$) se dotadas, obviamente, de amplitudes de transições apreciáveis. No caso dos aminobutadienil catecóis de interesse, as transições HOMO→LUMO ou HOMO→LUMO+1, com energias de excitações da ordem de 4,5-6,5 eV, introduzem uma polarização efetiva intra e interfragmentos equivalentes para os derivados de boro, alumínio ou gálio. Espera-se que essas transições contribuam predominantemente para a formação das polarizabilidades elétricas desses compostos. Esses resultados devem ser entendidos como informações parciais, contudo, visto que as correções incluídas com o uso de uma base de funções atômicas mais difusas e melhor polarizadas e, com um menor peso, os efeitos devidos à correlação eletrônica podem alterar quantitativamente os valores obtidos para a polarizabilidade HF/6-311++G(d,p) aqui relatadas. Porém, pode-se estabelecer que, aparentemente, a vacância orbital np , $n=2,3,4$ dos átomos B, Al ou Ga, contribui aproximadamente de forma equivalente na composição dos orbitais de fronteira HOMO-LUMO conferindo, assim, uma polarizabilidade equivalente aos derivados aminobutadienil catecóis contendo esses átomos centrais.

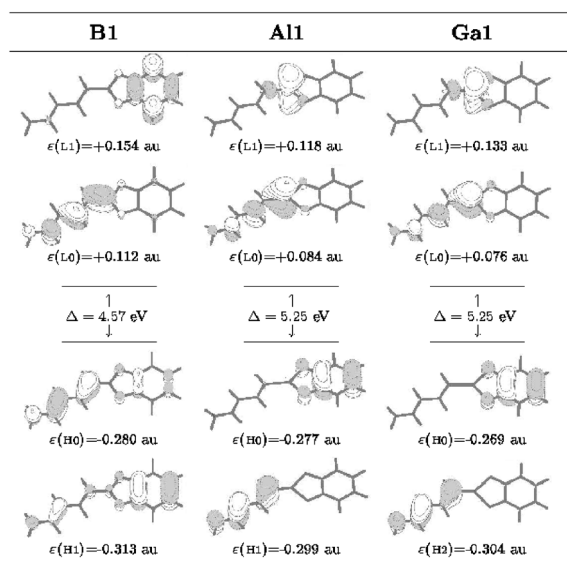


Figura 2. Primeiros orbitais de fronteira dos ésteres **B1**, **Al1** e **Ga1** e suas diferenças de energias orbitais HOMO-LUMO

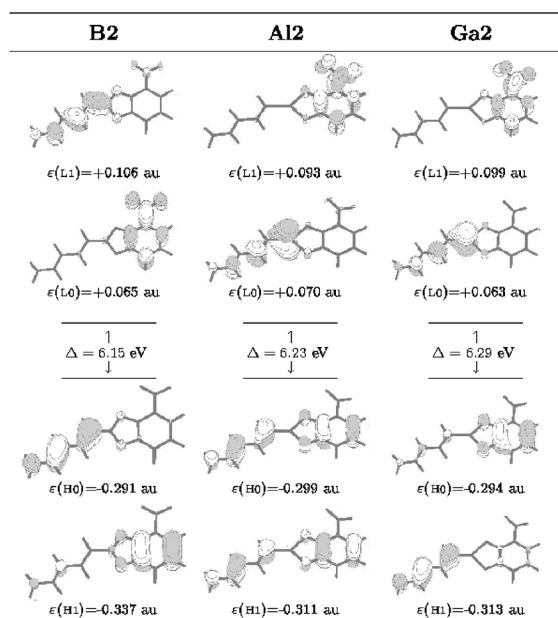


Figura 3. Primeiros orbitais de fronteira dos ésteres **B2**, **Al2** e **Ga2** e suas diferenças de energias orbitais HOMO-LUMO

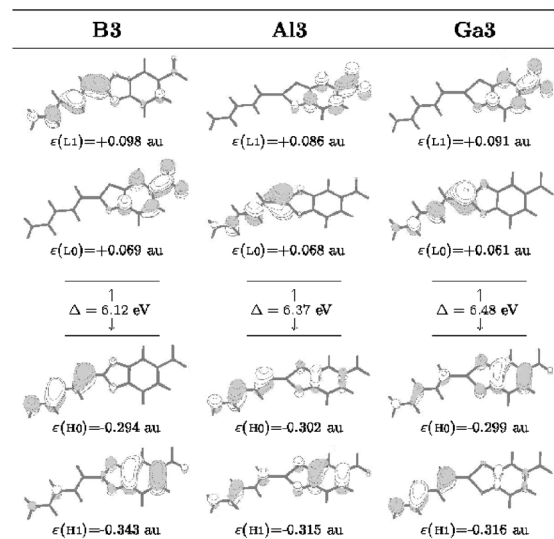


Figura 4. Primeiros orbitais de fronteira dos ésteres **B3**, **Al3** e **Ga3** e suas diferenças de energias orbitais HOMO-LUMO

Primeira hiperpolarizabilidades elétricas dipolares

Em um dos primeiros estudos teóricos realizados, Oudar e Chemla²⁵ mostraram que a variação na posição relativa dos grupos substituintes amino e nitro, posições *orto* (1,2), *meta* (1,3) ou *para* (1,4) no anel fenólico da nitroanilina influencia consideravelmente os valores das suas polarizabilidades e primeira hiperpolarizabilidades. Analogamente pode-se esperar que os isômeros nitro substituídos **B2** e **B3**, **Al2** e **Al3** e **Ga2** e **Ga3** apresentem polarizabilidades e hiperpolarizabilidades diferenciadas. É antecipado que os isômeros contendo o grupo nitro na posição 4' do anel catecoila apresente melhores resultados para as primeiras hiperpolarizabilidades $\beta(0)$, devido à formação de uma incipiente estrutura do tipo *push-pull* D-R. Assim, pode-se formular que as moléculas dos compostos **B2**,

Al2 e **Ga2**, e, particularmente, **B3**, **Al3** e **Ga3** podem ser vistas como formadas por dois pares de unidades eletrônicas D–R dispostos em fase, com o grupo [ZO2] (Z=B,Al,Ga) chaveando o fluxo da densidade eletrônica entre as extremidades doadora (NH₂) e retiradora (NO₂) de elétrons.

As componentes $\beta_x(0)$ e $\beta_y(0)$, no plano base das moléculas **B1-B3**, **Al1-Al3** e **Ga-Ga3** estão apresentadas na Tabela 3. A contribuição de $\beta_x(0)$, para cada um dos compostos estudados, é pequena e tem um valor típico da ordem de 1% do valor da componente longitudinal $\beta_x(0)$. Como antecipado, a primeira hiperpolarizabilidade desses derivados aumenta suavemente com a introdução do grupo nitro no anel catecófla e, esse efeito, é maior para a substituição na posição 4' ("orto"). Uma exceção é notada, entretanto, entre as hiperpolarizabilidades dos derivados de gálio **Ga1** e **Ga2** que, essencialmente, possuem os mesmos valores para as hiperpolarizabilidades moleculares calculadas.

Os resultados encontrados para as hiperpolarizabilidades dos aminobutadienila catecóis comparam-se aos valores relatados para a *p*-nitroanilina, (em módulo) $4,40 \times 10^{-32}$ esu de um cálculo Hartree-Fock empregando um conjunto de bases atômicas do tipo DZV+2d,³² e $15,74 \times 10^{-32}$ esu, para cálculos correlacionados DFT/B3LYP^{33,34} usando um conjunto de bases atômicas desenvolvido por Sadlej.³⁵ Para efeitos comparativos, utilizando a mesma metodologia e funções de base atômicas empregadas nos cálculos das hiperpolarizabilidades das moléculas dos aminobutadienila catecóis, obtemos o valor de $\beta_x(0) = 6,34 \times 10^{-32}$ esu para a *p*-nitroanilina. Isto significa que os derivados aminobutadienila catecóis têm uma eficiência prevista da ordem de 2 a 3 vezes maiores que a *p*-nitroanilina para um processo ótico não-linear, como, por exemplo, a geração de um segundo harmônico. Não raramente, não é imediata uma comparação direta de hiperpolarizabilidades moleculares calculadas teoricamente e aquelas determinadas por meio de métodos experimentais diferentes. Uma discussão sobre esse ponto foi apresentada por Willetts *et al.*³⁶ e re-examinada recentemente por Reis,³⁷ que apresenta exemplos de valores experimentais obtidos por diferentes métodos computacionais *ab-initio* e experimentais para a primeira hiperpolarizabilidade da *p*-nitroanilina.

Diferentemente da tendência apresentada para as polarizabilidades, as primeiras hiperpolarizabilidades dos derivados **B1-B3**, **Al1-Al3** e **Ga1-Ga3** aumentam (em módulo) com a substituição do átomo de boro por alumínio, mas reduzem se uma nova substituição do átomo de alumínio pelo gálio for feita; as relações $\beta_x(\mathbf{Al1}) > \beta_x(\mathbf{Ga1}) > \beta_x(\mathbf{B1})$; $\beta_x(\mathbf{Al2}) > \beta_x(\mathbf{B2}) > \beta_x(\mathbf{Ga2})$ e $\beta_x(\mathbf{Al3}) > \beta_x(\mathbf{Ga3})$

$> \beta_x(\mathbf{B3})$ são agora observadas. Esse comportamento pode ser prontamente entendido se observarmos as hiperpolarizabilidades calculadas (HF/631++G(d,p)), $\beta_x(0)[\mathbf{B0}] = -1,79 \times 10^{-32}$ esu, $\beta_x(0)[\mathbf{Al0}] = -0,45 \times 10^{-32}$ esu e $\beta_x(0)[\mathbf{Ga0}] = +0,88 \times 10^{-32}$ esu, para as moléculas dos derivados não substituídos do benzodioxoboro **B0** (H[BO₂]C₆H₄), benzodioxoalumínio **Al0** (H[AlO₂]C₆H₄) e benzodioxogálio **Ga0** (H[GaO₂]C₆H₄). Como destaque, vemos a suave diminuição dos valores de $\beta_x(0)$ nesta série, que culmina com a troca de sinal para o derivado de Ga. Essa mesma tendência pode ser verificada nos valores das hiperpolarizabilidades da série **Al1-Ga1**, **Al2-Ga2** e **Al3-Ga3**, quando $\beta_x(0)$ dos derivados de Ga tornam-se menos negativos que os correspondentes dos homólogos de Al. A polarização introduzida pelo grupo aminobutadienila compensa a redução do valor de $\beta_x(0)$ para os pares **B1-Al1**, **B2-Al2** e **B3-Al3**, se comparados com **B0-Al0**.

Deve-se notar o sinal negativo da componente vetorial $\beta_x(0)$ calculada para todos os derivados aminobutadienil catecófla. Essa mesma tendência é também vista nas hiperpolarizabilidades de heterociclos de cinco membros C₄H₄Z; Z=N, P, As, Sb, Bi, como calculadas por Alparone *et al.*³¹ De acordo com um modelo de dois estados,^{2,38} a componente vetorial da primeira hiperpolarizabilidade pode ser estimada pela relação

$$\beta(0) \propto \frac{(\mu_{mm} - \mu_{gg})|\mu_{gm}|^2}{(E_g - E_m)^2}$$

Nesta aproximação, a soma sobre todos os estados quânticos excitados é restrita a um único estado excitado, $\beta(0)$ mostra uma dependência no quadrado do momento de dipolo de transição μ_{gm} e da diferença Δ_μ entre os momentos de dipolo permanentes μ_{mm} e μ_{gg} dos estados fundamental *g* e excitado *m*. O sinal negativo para uma componente vetorial da hiperpolarizabilidade é, então, interpretado pela diferença negativa de Δ_μ para as componentes cartesianas de interesse dos respectivos momentos de dipolo. No nosso caso, (μ_x)_{gg} são quantidades negativas, Tabela 2, e, portanto, espera-se que os momentos de dipolo (μ_x)_{mm} do estado excitado relevante (possivelmente um dos primeiros estados excitados) de todos os aminobutadienil catecóis considerados tenham um sinal negativo e, em módulo, maiores que (μ_x)_{gg}. Finalmente, pode-se inferir que, observando que os orbitais LUMO ou LUMO+1 de **Z2-Z3** (Z=B,Al,Ga) recebem uma grande amplitude de probabilidade sobre o grupo nitro, seus isômeros formados pela inversão entre as posições dos grupos nitro e amino, isto é, os derivados *E-4-nitro-trans-1,3-butadienil*-(1',2'-di-hidroxi-3'-aminobenzeno)boronato, aluminato ou galiato, ou

Tabela 3. Componentes β_{ijk} e a parte vetorial β_i da primeira hiperpolarizabilidade (em unidades de 10^{-32} esu) para os aminobutadienil catecóis boronatos **B1-B3**, aluminatos **Al1-Al3** e galiatos **Ga1-Ga3**, calculados para funções de onda Hartree-Fock e um conjunto de bases atômicas 6-31++G(d,p). 1 esu = $3,71134 \times 10^{-21}$ C³m³J⁻²

$$\beta_{i=x,y,z} = \frac{1}{3} \sum_j (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji})$$

	β_{xxx}	β_{yyy}	β_{zzz}	β_x	β_{yxx}	β_{yyx}	β_{yzz}	β_y
B1	-11,9	-0,6	-1,2	-13,7	-2,9	+0,4	-0,3	-2,8
Al1	-13,1	-1,2	-1,8	-16,1	-3,8	+0,1	-0,5	-4,2
Ga1	-12,2	-1,1	-1,6	-14,9	-3,8	+0,2	-0,5	-4,0
B2	-14,9	-0,9	-0,9	-16,7	-3,5	-0,8	+0,1	-4,2
Al2	-15,1	-1,4	-1,5	-18,0	-4,0	-1,0	+0,0	-5,0
Ga2	-13,1	-0,9	-0,7	-14,8	-3,9	-0,4	-0,3	-4,7
B3	-16,5	-1,3	-0,5	-18,2	-5,9	+1,0	0,0	-5,0
Al3	-18,1	-2,0	-1,0	-21,1	-7,4	+0,8	-0,3	-6,8
Ga3	-18,0	-2,0	-0,8	-20,8	-2,0	+0,9	-0,2	-1,2

E-4-nitro-*trans*-1,3-butadienil-(1',2'-di-hidroxi-4'-aminobenzeno) boronato, aluminato ou galiato terão ainda ($\mu_{x,gg}$) negativos, mas ($\mu_{x,mm}$) positivos. Assim, Δ_{μ} será um parâmetro positivo e grande, o que implica que essas moléculas devem gerar as melhores primeira hiperpolarizabilidades $\beta_x(0)$ para esta classe de compostos.

AGRADECIMENTOS

M. B. Procópio agradece ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brasil.

REFERÊNCIAS

- Kanis, D. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J.; *Chem. Rev.* (Washington, DC, U.S.) **1994**, *94*, 195.
- Parasad, P. N.; Williams, D. J.; *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, John Wiley & Sons: New York, 1991.
- Garito, A.; Shi, R. F.; Wu, M.; *Phys. Today* **1994**, *47*, 51.
- Hasanein, A. A.; *Adv. Chem. Phys.* **1993**, *85* (Modern Nonlinear Optics, parte 2), 415.
- Um exemplo de uma lista não exaustiva: Calabrese, J. C.; Cheng, L.-T.; Green, J. C.; Marder, S. R.; Tamt, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1221; Marder, S. R.; Perry, J. W.; Tiemann, B. G.; *Organometallics* **1991**, *10*, 1896; Kanis, D. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10338; Kanis, D. R.; Lacroix, P. G.; Ratner, M. A.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10089; Long, N. J.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 21; Alain, V.; Forth, A.; Barzoukas, M.; Chen, C.-T.; Blanchard-Desce, M.; Marder, S. R.; Perry, J. W.; *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *242*, 43; Barlow, S.; Bunting, H. E.; Ringhan, C.; Green, J. C.; Bublitz, G. U.; Boxer, S. G.; Perry, J. W.; Marder, S. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3715; Balavoine, G. G. A.; Daran, J.-C.; Iftime, G.; Lacroix, P. G.; Manoury, E.; Delaire, A.; Maltey-Fanton, I.; Nakatani, K.; Di Bella, S.; *Organometallics* **1999**, *18*, 21; Barlow, S.; Marder, S. R.; *Chem. Commun.* (Cambridge, U.K) **2000**, 1555; Asselberghs, I.; Clays, K.; Persoons, A.; Ward, M. D.; McCleverty, J.; *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2831.
- Yuan, Z.; Taylor, N. J.; Marder, T. B.; Williams, I. D.; Kurtz, S. K.; Cheng, L.-T.; *Chem. Commun.* (Cambridge, U.K) **1990**, *21*, 1489; Yuan, Z.; Taylor, N. J.; Sun, Y.; Marder, T. B.; Williams, D.; Cheng, L.-T.; *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, 27; Yuan, Z.; Collings, J. C.; Taylor, N. J.; Marder, T. B.; Jardin, C.; Halet, J.-F.; *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 5; Yuan, Z.; Entwistle, C. D.; Collings, J. C.; Albesa-Jovè, D.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K.; Taylor, J.; Kaiser, H. M.; Kaufmann, D. E.; Poon, S.-Y.; Wong, W.-Y.; Jardin, C.; Fathallah, S.; Boucekkine, A.; Halet, J.-F.; Marder, T. B.; *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2758; Lequan, M.; Lequan, R. M.; Ching, K. C.; *J. Mat. Chem.* **1991**, *1*, 997; Lequan, M.; Lequan, R. M.; Ching, K. C.; Barzoukas, M.; Fort, A.; Lahoucine, H.; Bravic, G.; Chasseua, D.; Gaultier, J.; *J. Mat. Chem.* **1992**, *2*, 719; Branger, C.; Lequan, M.; Lequan, R. M.; Barzoukas, M.; Fort, A.; *J. Mat. Chem.* **1996**, *6*, 555; Branger, C.; Lequan, M.; Lequan, R. M.; Large, M.; Kajzar, F.; *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 265; Entwistle, C. D.; Marder, T. B.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2927; Entwistle, C. D.; Marder, T. B.; *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4574.
- Alcaraz, G.; Euzenat, L.; Mongin, O.; Katan, C.; Ledoux, I.; Zyss, J.; Blanchard-Desce, M.; Vaultier, M.; *Chem. Commun.* (Cambridge, U.K) **2003**, *22*, 2766.
- Reyes, H.; Muñoz, B. M.; Farfan, N.; Santillan, R.; Rojas-Lima, S.; Lacroix, P.; Nakatani, K.; *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2898.
- Becker, P.; *Adv. Mater.* (Wienheim, Ger.) **1998**, *10*, 979.
- Keszler, D. A. Em *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*; ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1994, p. 318.
- Sasaki, T.; Mori, Y.; Kuroda, I.; Nakajima, S.; Yamaguchi, K.; Watanabe, S.; *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1995**, *51*, 2222.
- Procópio, M. B.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2009.
- Greenwood, N. N.; *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Pergamon Press: Oxford, 1973, Cap. 11.
- Lide, D. R., Editor-in-Chief; *Handbook of Chemistry and Physics*, 71st ed., CRC Press: falta cidade, 1990, Cap. 10.
- Jensen, F.; *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons: New York, 2007.
- Pople, J. A.; Krishnan, R.; Schlegel, H. B.; Binkley, J. S.; *Int. J. Quantum Chem. Symp. S13* **1979**, 225; Yamaguchi, Y.; Osamura, Y.; Schaefer, H. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7506; Alter, E. A.; Bartlett, R. J.; *J. Chem. Phys.* **1989**, *3*, 1767; Pulay, P.; *Mol. Phys.* **1969**, *17*, 197.
- Helgaker, T.; Jørgensen, P.; *Theor. Chim. Acta* **1989**, *2*, 111; Norman, P.; Jonsson, D.; Vahtras, O.; Ågren, H.; *Chem. Phys.* **1996**, *203*, 23.
- Luo, Y.; Ågren, H.; Jørgensen, P.; Mikkelsen, K. V.; *Adv. Quantum Chem.* **1995**, *26*, 165.
- Ruud, K.; Astrand, P. O.; Taylor, P. R.; *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 2668.
- Torrent-Sucarrat, M.; Solà, M.; Duran, M.; Luis, J. M.; Kirtman, B.; *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 711.
- Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S.; *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265.
- Rassolov, V. A.; Pople, J. A.; Ratner, M. A.; Windus, T. L.; *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223; Rassolov, V. A.; Ratner, M. A.; Pople, J. A.; Redfern, P. C.; Curtiss, L. A.; *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 976.
- Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A.; *Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347; GAMESS: *General Atomic and Molecular Electronic Structure System*, <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>, acessada em Maio 2009.
- Helgaker *et. al.*; DALTON, a molecular electronic structure program, Release 2.0, 2005, acessada em Maio 2009.
- Oudar, J. L.; Chemla, D. S.; *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2664.
- Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., John Wiley & Sons: New York, 1999, cap. 6.
- von Zettler, F.; Hausen, H. D.; Hess, H.; *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1974**, *30*, 1876.
- Bramham, G.; Batsanov, A. S.; Marder, T. B.; Norman, N. C.; *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *62*, o972.
- Clegg, W.; Marder, T. B.; Scott, A. J.; Wiesauer, C.; Weissensteiner, W.; *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2001**, *57*, o63.
- Hinchliffe, A.; Soscun, M. H. J.; *J. Mol. Struct.* **1995**, *331*, 109.
- Alparone, A.; Reis, H.; Papadopoulos, M. G.; *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5909.
- Daniel, C.; Dupuis, M.; *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *171*, 209.
- Salek, P.; Helgaker, T.; Vahtras, O.; Ågren, H.; Jonsson, D.; Gauss, J.; *Mol. Phys.* **2005**, *103*, 439.
- Soscun, H.; Castellano, O.; Bermúdez, Y.; Toro, C.; Cubillán, N.; Hinchliffe, A.; Phu, X. N.; *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *106*, 1130.
- Sadlej, A. J.; *Theor. Chim. Acta* **1991**, *79*, 123; Sadlej, A. J.; *Theor. Chim. Acta* **1992**, *81*, 45; Sadlej, A. J.; *Theor. Chim. Acta* **1992**, *83*, 351.
- Willets, A.; Rice, J. E.; Burland, D. H.; Shelton, D. P.; *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7590.
- Reis, H.; *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 014506.
- Marder, S. R.; Beratan, D. N.; Cheng, T.; *Science* (Washington, DC, U.S.) **1991**, *252*, 103.