

## AROMATICIDADE – EVOLUÇÃO HISTÓRICA DO CONCEITO E CRITÉRIOS QUANTITATIVOS

Giovanni Finoto Caramori\*

Departamento de Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis - SC, Brasil

Kleber Thiago de Oliveira

Endereço atual: Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, R. Santa Adélia 166, 09210-170 Santo André - SP, Brasil

## MATERIAL SUPLEMENTAR

## Apêndice A

## Análise de decomposição de energia

Recentemente, Fernández e Frenking<sup>1</sup> empregaram a análise de decomposição de energia (EDA),<sup>2</sup> para determinar a força das ligações  $\pi$  e da conjugação em moléculas carbocíclicas e heterocíclicas. Os autores analisaram e compararam o termo,  $\Delta E_{\pi}$ , que é obtido a partir da decomposição do termo orbital de diferentes sistemas, empregando diferentes fragmentos e estruturas de referência. Os valores do termo  $\Delta E_{\pi}$  indicam que apesar da grande estabilização aromática do benzeno, a contribuição  $\pi$  para as ligações C-C torna-se mais estabilizadora quando as geometrias são distorcidas para  $D_{3h}$  (hipotético ciclo-hexatrieno) e que as interações  $\sigma$  e eletrostáticas são as responsáveis pelas estruturas de ressonância do benzeno,  $D_{6h}$ .

A análise de decomposição de energia (EDA) está focada na interação instantânea entre fragmentos de uma molécula,  $\Delta E_{int}$ , que é a diferença de energia entre a molécula e seus fragmentos na geometria fixa da molécula.  $\Delta E_{int}$  pode ser decomposta em três componentes diferentes (Equação 1):

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

na qual,  $\Delta E_{elstat}$  é a interação eletrostática quasi-clássica entre os fragmentos e é calculada considerando-se uma distribuição de densidade eletrônica fixa para os fragmentos na geometria da molécula. O segundo termo,  $\Delta E_{Pauli}$ , refere-se às interações repulsivas entre os fragmentos. Este termo é omitido quando se faz com que os determinantes Kohn-Sham dos orbitais dos fragmentos superpostos obedeçam ao princípio de Pauli pela antisimetria e renormalização. Na última etapa do cálculo EDA, o termo  $\Delta E_{orb}$ , é obtido relaxando-se os orbitais moleculares às suas formas ótimas. Este termo é ainda particionado em contribuições dos orbitais pertencentes a diferentes representações irreduzíveis do grupo de ponto do sistema interagente, que por sua vez podem ser recombinados, fornecendo as contribuições  $\Delta E_{\pi}$  e  $\Delta E_{\sigma}$ . A energia de interação,  $\Delta E_{int}$ , junto com a energia de preparação,  $\Delta E_{prep}$ , que é a energia necessária para promover os fragmentos interagentes de suas geometrias de equilíbrio e estados eletrônicos fundamentais para a geometria e estados eletrônicos que adquirirão no composto, podem ser utilizadas para se calcular a energia de dissociação de ligação (Equação 2).<sup>3</sup> Mais detalhes sobre EDA podem ser obtidos na literatura.<sup>4</sup>

$$-De = \Delta E_{prep} + \Delta E_{int} \quad (2)$$

Apesar da técnica EDA ser considerada uma estratégia muito elegante e confiável para se determinar a energia de ressonância, esta não é viável do ponto de vista prático, uma vez que exige uma grande quantidade de cálculos computacionais, pois se utilizam de vários fragmentos, em diferentes estados eletrônicos, tanto para a molécula de interesse quanto

para a molécula de referência. Além disso, possui grande dependência com a simetria da estrutura, de modo que a determinação das componentes  $\Delta E_{\pi}$  e  $\Delta E_{\sigma}$  é decorrente da decomposição do termo orbital,  $\Delta E_{orb}$ , de acordo com as representações irreduzíveis do grupo de ponto da molécula de interesse. Por exemplo, numa molécula pertencente a um grupo de ponto C1, não seria possível estimar as contribuições  $\pi$  e  $\sigma$ .

## REFERÊNCIAS

1. Fernández, I.; Frenking, G.; *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 403 e referências citadas.
2. Morokuma, K.; *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236.
3. Morokuma, K.; *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 294.
4. Zielger, T.; Rauk, A.; *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1.

## Apêndice B

## Energia de ressonância topológica (TRE)

O cálculo da energia de ressonância topológica (TRE)<sup>1</sup> utiliza-se da teoria dos grafos (em especial a de Sachs,<sup>2</sup> que estudou a adjacência de matrizes de grafos, isto é, as matrizes de Hückel de moléculas conjugadas) para formular a teoria de MOS de Hückel. A equação secular para a energia dos orbitais pode ser escrita como:

$$[(\alpha - \epsilon_i) / \beta \cdot \mathbf{E} + \mathbf{I}] = 0 \quad (1)$$

na qual  $\alpha$  e  $\beta$  são as integrais de Coulomb e de ressonância, respectivamente,  $\epsilon_i$  a energia do  $i$ -ésimo orbital molecular e  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{I}$  são as matrizes identidade e de incidência, respectivamente. Se considerarmos uma molécula como um grafo, associa-se a esta um polinômio do tipo:

$$P(G, x) = |x \cdot \mathbf{E} - \mathbf{I}| \quad (2)$$

o qual se relaciona com a equação secular, de modo que:

$$[(\alpha - \epsilon_i) / \beta \cdot \mathbf{E} + \mathbf{I}] = 0 \Leftrightarrow |x_i \cdot \mathbf{E} - \mathbf{I}| = 0 \text{ no qual } x_i = (\alpha - \epsilon_i) / \beta \quad (3)$$

Consequentemente, podemos determinar a energia  $\pi$  a partir da raiz do polinômio do grafo que caracteriza a molécula considerada. Como as matrizes  $H = \alpha \cdot \mathbf{E} + \beta \cdot \mathbf{I}$  e  $\mathbf{I}$  comutam pode-se, então, a partir dos auto-vetores de  $\mathbf{I}$  determinar os orbitais moleculares. O polinômio, segundo a teoria dos grafos, é do seguinte tipo:

$$P(G, x) = \sum_{i=0}^n a_i x^{n-i} \quad (4)$$

sendo  $n$  o número de átomos conjugados na molécula e  $a_i$  os coeficientes de Sachs:

$$a_i = \sum_{s \in S_i} (-1)^{c(s)} 2^{r(s)}, \quad 1 \leq i \leq n, \quad a_0 = 1 \quad (5)$$

na qual  $S_i$  é a quantidade de todos os grafos com  $i$  vértices,  $c(s)$  é o nú-

\*e-mail: caramori@iq.usp.br

mero de componentes (partes disjuntas) em  $S_i$  e,  $r(s)$  o número de anéis que este contém. Portanto, partindo da raiz do polinômio característico,  $X_i$  e da ocupação do  $j$ -ésimo orbital molecular,  $g_j$ , determina-se então a energia  $\pi$  da molécula de interesse através da Equação 6:

$$E_{\pi}^M = \sum_{j=1}^n g_j (\beta x_j + \alpha) \quad (6)$$

Analogamente, define-se um polinômio para um polieno de referência acíclico, de modo que:

$$E_{\pi}^{\text{ref}} = \sum_{j=1}^n g_j^{\text{ac}} (\beta x_j^{\text{ac}} + \alpha) \quad (7)$$

Desse modo, obtemos TRE como:

$TRE = E_{\pi}^M - E_{\pi}^{\text{ref}}$  na condição de  $g_j = g_j^{\text{ac}}$  temos que:

$$TRE = \sum_{j=1}^n g_j (x_j - x_j^{\text{ac}}) \beta \quad (8)$$

Aplicando a Equação 5 para o benzeno e para uma estrutura acíclica de referência obtemos os coeficientes de Sachs, que substituídos na Equação 4 resultam nos seguintes polinômios:

$$\left. \begin{aligned} P(G, x)^{\text{benzeno}} &= x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 \\ P(G, x)^{\text{ref}} &= x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 2 \end{aligned} \right\} \text{resultando em: } TRE = 0,273\beta \quad (9)$$

Este critério tem sido aplicado a uma grande variedade de sistemas, incluindo-se hidrocarbonetos conjugados,<sup>1(a,d)</sup> sistemas heterocíclicos, radicais,<sup>1(i,j)</sup> compostos organometálicos,<sup>1(k)</sup> dentre outros, além de apresentar boa correlação com as energias de ressonância de Hess-Schaad.<sup>1(o)</sup>

## REFERÊNCIAS

- Gutman, I.; Milun, M.; Trinajstić, N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1692.
- Trinajstić, N. Em *Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation*; Segal, G., ed.; Plenum: New York, 1977, Part A.
- Gutman, I.; Milun, M.; Trinajstić, N.; *Mach* **1975**, *1*, 171.
- Trinajstić, N.; *Int. J. Quantum Chem.* **1977**, *511*, 469.
- Aihara, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6840.
- Aihara, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2048.
- Aihara, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3339.
- Aihara, J.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 2202.
- Trinajstić, N.; *Int. J. Chem. Symp.* **1977**, *11*, 469.
- Gutman, I.; Milun, M.; Trinajstić, N.; *Croat. Chem. Acta* **1976**, *48*, 87.
- Aihara, J.; *J. Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 3617.
- Gutman, I.; *Bull. Soc. Chim. Beograd* **1978**, *43*, 191.
- Sachs, H.; *Publ. Math (Debrecen)* **1964**, *11*, 119.

## Apêndice C

### Energia de ressonância pelo modelo dos circuitos conjugados (CCRE)

Parte do pressuposto de que diferentes estruturas de Kekulé têm pesos diferentes, conforme podemos observar para as seguintes estruturas de naftaleno (Figura 1S).

No modelo (CCM)<sup>1</sup> de Randić, um circuito conjugado é definido como um ciclo dentro de uma estrutura de valência de Kekulé, na qual ligações duplas e simples se alternam de maneira regular.<sup>1(c)</sup> Dessa maneira, diz-se que a estrutura (II) possui dois circuitos conjugados, enquanto que as estruturas (I) e (III) possuem apenas um circuito con-

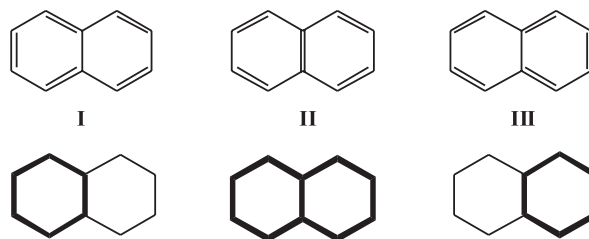


Figura 1S. Representação das três estruturas de valência de Kekulé do naftaleno e suas decomposições em circuitos conjugados

jugado. De acordo com este modelo, circuitos do tipo  $(4n + 2)$  e  $(4n)$  estabilizam e desestabilizam o sistema, respectivamente.<sup>1(c)</sup> Segundo os autores, a energia de ressonância deve ser considerada como a contribuição total de todos os circuitos conjugados da molécula.<sup>1(b)</sup> A energia de ressonância por circuitos conjugados (CCRE) é dada por:

$$CCRE = \frac{1}{k} \sum_n (r_n R_n + q_n Q_n) \quad (1)$$

na qual  $k$  é o número de estruturas de valência de Kekulé para um dado sistema,  $r_n$  e  $q_n$  são os números de circuitos conjugados com anéis de tamanho  $(4n+2)$  e  $(4n)$  na molécula, respectivamente.  $R_n$  e  $Q_n$  são as contribuições à RE, determinadas empiricamente, para circuitos individuais  $(4n + 2)$  e  $(4n)$ . Geralmente o conjunto de circuitos conjugados é truncado em  $n = 4$ , pois as contribuições energéticas  $R_n$  e  $Q_n$  diminuem com o aumento do tamanho do circuito.<sup>1(c)</sup> As aplicações do CCM não estão restritas apenas a hidrocarbonetos policíclicos conjugados, sendo também empregada em íons e radicais desses sistemas, análogos conjugados heterocíclicos, estados excitados de hidrocarbonetos benzenoides, bem como sistemas tridimensionais.<sup>1(c)</sup> Mais detalhes podem ser encontrados no excelente artigo de revisão de Randić.<sup>1(a)</sup>

## REFERÊNCIAS

- Randić, M.; *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3449.
- Randić, M.; *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *38*, 68.
- Randić, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 444.
- Plavšić, D.; Babiać, D.; Nikolić, S.; Trinajstić, N.; *Gazz. Chim. Ital.* **1993**, *123*, 243.

## REFERÊNCIA COMPLETA DO MANUSCRITO

- Gaussian 03*, Revision D 02, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2004., Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.