

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

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

Recebido em 4/8/08; aceito em 26/2/09; publicado na web em 28/7/09

AROMATICITY: HISTORICAL EVOLUTION OF THE CONCEPT AND QUANTITATIVE CRITERIA. In this paper the evolution of the concept of aromaticity is discussed. It considers not only historical aspects of the aromaticity concept but also the different criteria (theoretical and experimental) that have appeared to explain the properties of the aromatic compounds. The topics range from the isolation of benzene by Faraday (1825) until the modern criteria based on geometries, magnetic properties, resonance energy (RE), aromatic stabilization energy (ASE), topological analyses, and others. A chronological separation of issues concerning aromaticity was made, splitting the definitions before and after the appearance of the quantum chemistry. This work reviews the concept of aromaticity.

Keywords: aromaticity concept; historic evolution; quantitative indexes.

INTRODUÇÃO

Alguns registros históricos indicam que a palavra “aromático” começou a ser utilizada por volta de 1800 para classificar as substâncias e os óleos essenciais provenientes de algumas plantas de utilidade medicinal.¹ Entretanto, o termo “aromático” só foi utilizado pela primeira vez na literatura em 1855 por Hofmann² em seu trabalho com ácidos orgânicos. Desde então, os termos aromaticidade/aromático têm sido encontrados em inúmeros trabalhos, tornando-se um dos mais recorrentes da química moderna.^{3,4,5,6,7,8,9} Por exemplo, a realização de uma busca pelas palavras aromaticidade e aromático junto ao sítio *Web-of-Science*,¹⁰ revelou que entre 2005 e 2007 foram publicados mais de 24 trabalhos/dia na literatura geral sendo mais de 15 trabalhos/dia somente na área de química. Nesta busca, foi considerada a localização destes termos em qualquer local do texto. Além disso, revistas renomadas como o *Chemical Reviews* e o *Physical Chemistry Chemical Physics* já dedicaram alguns de seus fascículos especialmente à aromaticidade e temas relacionados.¹¹

Ao longo da história da química foram realizadas inúmeras tentativas de explicar o fenômeno da aromaticidade, no entanto, grande parte destes esforços acabaram sendo questionados ou complementados por contra-argumentos, a exemplo de tantas outras situações na história das ciências. Pode-se assim dizer que o fenômeno da aromaticidade é de fato complexo e multidimensional, ou seja, apesar de não ser uma observável física, pode ser caracterizado através de diferentes critérios (geométricos, energéticos, magnéticos e topológicos) que apresentam certo grau de correlação.¹¹ A classificação dos compostos em aromáticos ou não-aromáticos e a quantificação de suas propriedades físicas e químicas podem ser consideradas como um dos grandes impasses travados ao longo da história da química.

Em 1960, durante a Conferência de Jerusalém,¹ chegou-se a um consenso de que os compostos aromáticos deveriam ser planares, cíclicos e possuir um sistema de elétrons π deslocalizados; esta deslocalização seria manifestada por algumas características moleculares típicas, como aumento da estabilidade termodinâmica em comparação com os análogos não cíclicos, equalização dos comprimentos de ligação, propriedades magnéticas associadas com a indução de corrente

cíclica de elétrons π , quando a molécula é exposta a campo magnético externo e, tendência de manter a estrutura π , e com isso realizar preferencialmente reações de substituição.¹ Estas foram algumas premissas para classificar os compostos aromáticos. No entanto, ainda hoje é cada vez mais comum o surgimento de novas propostas para a avaliação da aromaticidade nos sistemas moleculares orgânicos e organometálicos. Podemos nos perguntar: Por que os compostos aromáticos despertam tanto interesse e curiosidade de pesquisadores no mundo todo? O que os tornam, de fato, tão interessantes? Quais propriedades devem ser destacadas? Qual a melhor maneira para classificar um composto em aromático, não-aromático ou antiaromático?

Do ponto de vista da ocorrência de compostos aromáticos na natureza chegamos à conclusão de que há milhares de estruturas orgânicas de origem natural que contêm núcleos aromáticos e que apresentam atividades biológicas significativas, justificando, portanto, o tamanho interesse por esses compostos. Um exemplo é o da aspirina,¹² sintetizada através de uma derivatização simples do ácido salicílico, que é de origem natural. No entanto, é evidente que o interesse dos químicos pelos compostos aromáticos vai além das suas ocorrências naturais. As peculiaridades das estruturas eletrônicas destes compostos despertaram e ainda despertam o interesse dos químicos das mais variadas áreas. Deve-se ainda destacar o papel dos compostos aromáticos, particularmente o benzeno, no desenvolvimento do próprio conceito de estrutura química. Do ponto de vista da química quântica, os compostos aromáticos apresentam-se como estruturas muito promissoras para o desenvolvimento de novos modelos computacionais. Por outro lado, na química preparativa e farmacêutica os interesses são os mais variados, dada a grande aplicabilidade de compostos como flavonoides,^{13,14} alcaloides,^{15,16} porfirinas, ftalocianinas e outros derivados aromáticos.^{17,18,19,20,21}

A proposta deste trabalho é apresentar uma revisão do desenvolvimento histórico dos termos aromático/aromaticidade ao longo da história da química e das várias idéias qualitativas, que surgiram com a finalidade de explicar o comportamento diferenciado dessa classe de compostos. Também serão apresentados os principais critérios quantitativos empregados na atualidade, que se baseiam nas propriedades acima mencionadas e onde os mesmos se aplicam. Este trabalho não busca esgotar o assunto, mas expor o leitor às várias estratégias utilizadas para caracterizar a aromaticidade, e mostrar que a aroma-

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

ticidade vai muito além do que é apresentado em livros didáticos, principalmente os de graduação, que expõem o assunto de maneira restrita e simplista, de modo que muitas pessoas ainda associam a aromaticidade apenas às regras de Hückel. É importante frisar que a aromaticidade não é uma propriedade exclusiva de sistemas ditos usuais, ou seja, sistemas cíclicos conjugados que exibem deslocização de elétrons π , mas também é considerada para sistemas ditos não convencionais como, por exemplo, os compostos inorgânicos,^{22,23} óxidos de metais de transição,²⁴ clusters metálicos,^{25,26} quelatos de metalociclos,²⁷ cátions de adamantodiil,²⁸ dentre outros. Com isso, houve uma proliferação dos tipos de aromaticidade, tais como homoaromaticidade, quasi-aromaticidade, aromaticidade de Möbius, aromaticidade- σ , aromaticidade local, aromaticidade-3D, aromaticidade esférica, metalo-aromaticidade, dentre outros. Maiores detalhes sobre os vários tipos de aromaticidade em sistemas não usuais podem ser encontrados num excelente artigo de revisão de Tsipis.²⁹ Portanto, através da presente revisão, pretende-se mostrar que aromaticidade ainda é um tema atual, muito discutido na literatura e sobre o qual muitos pesquisadores voltam suas atenções e esforços.

EVOLUÇÃO HISTÓRICA DO CONCEITO DE AROMATICIDADE

Historicamente (1800) o odor das substâncias foi considerado como primeiro critério utilizado para classificá-las como aromáticas ou não; surgia então o primeiro critério qualitativo de aromaticidade que era associado ao odor de determinadas substâncias. Muitas destas substâncias, como vanilina, anetol, dentre outras (Figura 1), de fato possuem estrutura aromática (isto porque suas estruturas são hoje muito bem conhecidas), mas na época não se tinha sequer uma idéia bem definida de estrutura química. Já nesta época este critério conduziu a alguns enganos (como no caso do (-)-mentol da Figura 1) dentro do que se define atualmente como compostos aromáticos.

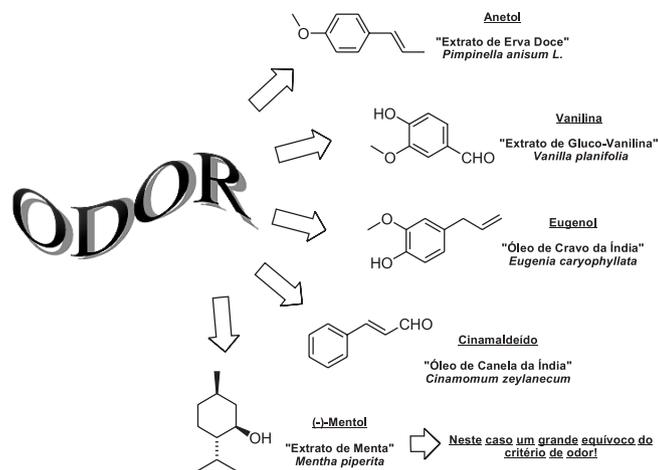
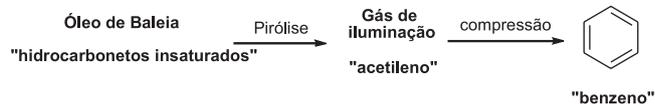


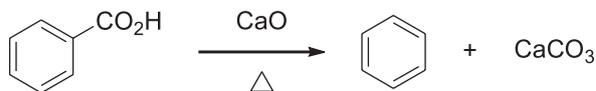
Figura 1. Reconhecimento de compostos aromáticos apenas pelo odor

Alguns anos depois (1825) Michael Faraday isolou pela primeira vez o benzeno, um composto que é inegavelmente um marco na história da aromaticidade.³⁰ Nesta preparação, Faraday, famoso pelos seus estudos sobre eletromagnetismo,³¹ realizou a pirólise de óleo de baleia, que produzia "gás de iluminação", acetileno, que após ser submetido a forte compressão originava o benzeno (Esquema 1).

Em 1834, Eilhard Mitscherlich também realizou uma síntese do benzeno partindo do ácido benzóico.³² Nesta preparação, o aquecimento de ácido benzóico na presença de "cal virgem" produziu o benzeno (destilado do meio reacional) e carbonato de cálcio – calcário (Esquema 2).



Esquema 1. Primeira síntese do benzeno



Esquema 2. Síntese de Mitscherlich – benzeno

Pouco tempo depois (1845) Mansfield trabalhando sob a orientação de Hofmann também isolou o benzeno a partir do alcatrão de hulha, procedimento que mais tarde foi otimizado e possibilitou a primeira produção industrial de benzeno.^{1,33} Nesta época, as idéias relacionadas à estrutura deste composto foram sendo aprimoradas e a fórmula C_6H_6 já era conhecida, no entanto, havia ainda muitas dúvidas sobre a estrutura do benzeno.

Com a idéia atual de estrutura química, seria possível escrever algo em torno de 200 isômeros do benzeno (alguns exemplos – Figura 2),³⁴ contudo, este era mais um problema da época (início do século XIX); nada se sabia acerca das múltiplas ligações carbono-carbono e nem mesmo se tinha uma idéia bem formulada sobre as estruturas químicas.

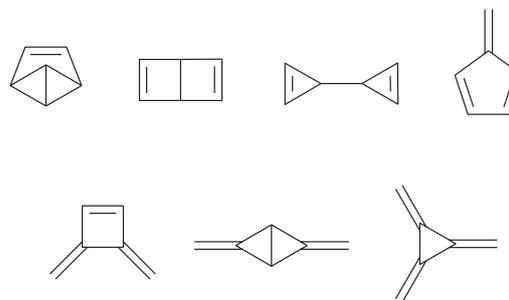


Figura 2. Alguns possíveis isômeros de benzeno

Por volta da metade do século XIX alguns químicos considerados "estruturalistas" começaram a sugerir algumas propostas para a estrutura de benzeno como a de Loschmidt (1861),^{1,35} Ladenburg (1869),^{36,37} Claus (1866),³⁸ Dewar (1866),^{39,40} e Armstrong-Bayer (1887)^{1,41} sendo algumas delas quase ao mesmo tempo que a de Kekulé^{42,43,44} (1865), que seria a mais próxima da real estrutura do benzeno (Figura 3).

Kekulé propôs inicialmente que as duas formas do tipo ciclohexatrieno existiam na forma de equilíbrio, ou seja, duas estruturas químicas distintas e presentes em quantidades iguais. Justiça seja feita, a proposta dele foi uma revolução para a época, tanto do ponto de vista da real estrutura do benzeno, quanto do conceito de estrutura química. A idéia de estruturas ressonantes foi desenvolvida posteriormente.

Sobre as bases científicas de Kekulé há muita história para ser contada.^{45,46}

"...Estava sentado escrevendo meu manual, mas o trabalho não progredia; meus pensamentos estavam dispersos. Virei minha cadeira para a lareira e adormeci. Novamente os átomos saltavam à minha frente. Desta vez os grupos menores permaneciam modestamente no fundo. Meu olho mental, aguçado pelas repetidas visões do gênero, discernia estruturas mais amplas de conformação múltipla; longas fileiras às vezes mais estreitamente encaixadas, todas rodando e torcendo-se em movimentos de cobra. Mas veja só! O que é aquilo? Uma

das cobras havia agarrado a própria cauda e a forma rodopiava de modo a debochar ante meus olhos. Como se à luz de um relâmpago, despertei; e desta vez, também passei o resto da noite tentando estender as consequências da hipótese....”

Devaneios à parte, é evidente que não foi o sonho de Kekulé que o levou a sugerir algo sobre a estrutura do benzeno; pode-se dizer que todo o seu trabalho envolvendo os ácidos benzóico e salicílico foi crucial para a evolução não só da aromaticidade, mas de muitos outros conceitos da química.⁴⁷

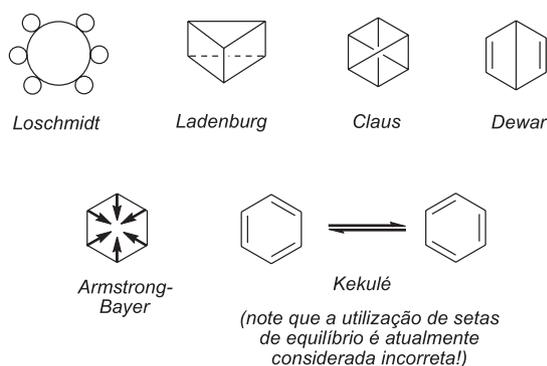


Figura 3. Propostas para a estrutura do benzeno

Um ponto interessante da história do benzeno é que nesta época se travava na Europa uma tensa luta entre aqueles que defendiam o estruturalismo e os que repudiavam a idéia de arranjos atômicos, como Herman Kolbe; neste sentido, as idéias de Kekulé foram radicalmente repudiadas, como pode ser visto nos trechos abaixo escritos pelo próprio Kolbe.⁴⁷

“A teoria do benzeno de Kekulé, que é muito belamente criada e inventada, mas não descoberta como tudo o que segue dele, mais cedo ou mais tarde será derrubada. Em dez anos estará tão pouco discutida quanto a teoria de Gerhardt, agora ignorado por muitos anos.”... “Os estruturalistas estão de acordo que os arranjos atômicos são invisíveis ao olho físico, mas disseram-me que nós devemos usar o nosso “olho mental”. Tal “visão profética”, não me foi dada.”... “Eu considero a teoria de anel, apenas como o tipo mais avançado de teoria, ela é efêmera entre as hipóteses químicas recentes, e seus princípios podem ser incabíveis e errôneos, sem falar que está planejada ingenuamente... estou bem convicto para cegar os químicos mais novos”...

Tanto na sua estada em Marburg quanto em Leipzig (Alemanha), Kolbe foi implacável nas críticas contra Kekulé e estas foram apenas algumas das realizadas entre 1865-1884.⁴⁷ Mesmo assim, a idéia de Kekulé foi sendo reafirmada e em pouco tempo já era aceita por grande parte dos cientistas da época. Kekulé ainda em vida foi recompensado pela sua descoberta tendo recebido, em 1890, uma apreciação honorária da Sociedade Alemã de Química.^{1,33} Nesta época Kolbe já havia falecido (1884) em Leipzig (para a felicidade de seu ego científico).

Já no início do século XX, entendeu-se que não existia nenhum equilíbrio entre as “formas” do benzeno e sim estruturas canônicas de ressonância que perfazem um híbrido (Figura 4).

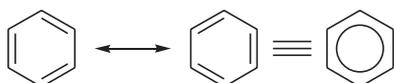


Figura 4. Estruturas de ressonância do benzeno e seu híbrido

Pascal, em 1910,^{48,49,50} descreveu o conceito da susceptibilidade magnética e constatou que era uma propriedade aditiva dos átomos e das ligações que constituíam as moléculas. Mais tarde, alguns autores^{51,52} mostraram que os compostos aromáticos possuíam um aumento desta susceptibilidade se comparados aos compostos livres da estabilização aromática. Observou-se que os compostos aromáticos eram diamagnéticos e possuíam uma “exaltação da susceptibilidade magnética”, idéia que é defendida e ampliada até hoje por grandes nomes da química teórica, como Schleyer.⁵³ Abaixo seguem algumas definições importantes relacionadas a estes conceitos.

Denominam-se diamagnéticas as substâncias que, não possuindo magnetização a campo zero, apresentam uma magnetização contrária a um campo aplicado, ou seja, uma susceptibilidade magnética negativa. Por outro lado, substâncias que não apresentam magnetização espontânea (a campo nulo), mas se magnetizam no mesmo sentido de um campo aplicado, têm uma susceptibilidade magnética positiva, são chamadas paramagnéticas. A molécula de benzeno é invariavelmente um bom exemplo para evidenciar algumas das idéias mencionadas (Figura 5).

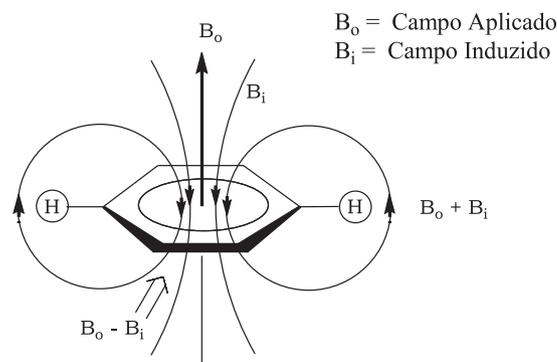


Figura 5. Correntes de anel e linhas de força induzidas no benzeno

Desta maneira, a susceptibilidade magnética pode ser considerada como uma medida do quanto uma corrente eletrônica de anel é capaz de induzir um campo magnético a favor ou contra o campo aplicado. Por isso, compostos aromáticos possuem uma alta susceptibilidade, pois 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.

Em 1929 a estrutura do benzeno seria definitivamente comprovada pela obtenção da primeira estrutura de raios-X de um derivado, o hexametilbenzeno.⁵⁴

Na sequência dos relatos históricos, é importante considerar o ano de 1931 quando Hückel,^{55,56,57,58} utilizando a teoria de orbitais moleculares esclareceu muitos pontos sobre as estruturas eletrônicas dos compostos orgânicos e de aspectos como a aromaticidade. Hückel mostrou que hidrocarbonetos cíclicos com $(4n+2)$ elétrons π (sendo n um número inteiro) possuíam uma estabilidade *extra* de energia, isto porque seriam compostos de camada de valência fechada (sem elétrons desemparelhados) – aromáticos (Figura 6).

A teoria de Hückel passou a explicar um grande número de fenômenos, reações e a fazer parte do próprio conceito da aromaticidade. No entanto, para toda regra há uma exceção. Foi verificado que alguns compostos, como os [10]anulenos (Figura 7), possuíam o número adequado de elétrons π , mas não as demais propriedades de um composto aromático (estabilidade, reatividade, propriedades magnéticas típicas e planaridade da molécula). As explicações foram

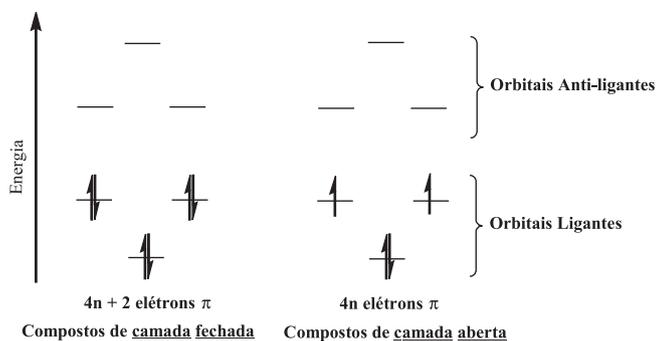


Figura 6. Diagrama de orbitais para compostos de camada de valência aberta e fechada

baseadas na falta de planaridade dos [10]anulenos, provocada pelas repulsões dos hidrogênios internos destas estruturas. Esta falta de planaridade impedia uma boa conjugação do sistema π , justificando o caráter não aromático dos [10]anulenos.

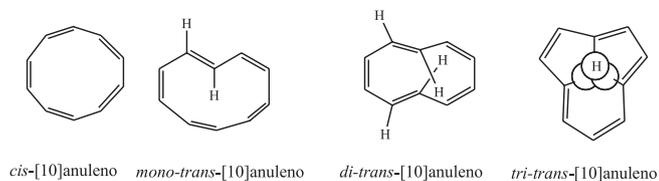


Figura 7. Possíveis isômeros dos [10]anulenos

Na mesma época, surgiram algumas medidas experimentais das “energias de ressonância” ou do ganho de estabilidade conferido aos compostos aromáticos. Pauling (1933)⁵⁹ e Kistiakowsky (1936)⁶⁰ calcularam a energia de ressonância do benzeno baseando-se nos calores de hidrogenação de algumas reações. Em seus experimentos foram encontrados valores em torno de 36 kcal/mol (Figura 8).

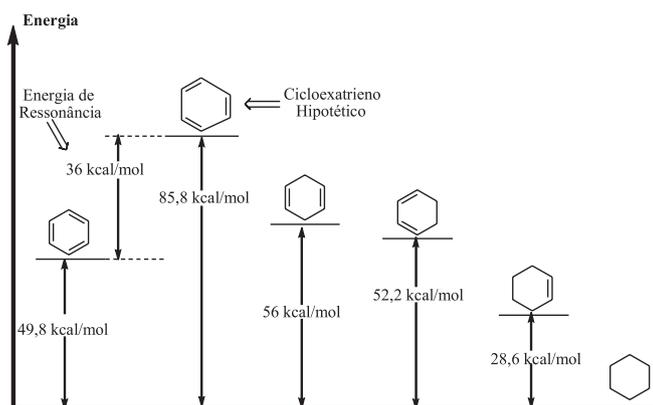


Figura 8. Diagrama de energia – Energia de ressonância do benzeno

Estas medidas de calores de formação serviram também para classificar alguns compostos como não aromáticos ou como antiaromáticos. A exemplo dos compostos aromáticos, a não-aromaticidade e a antiaromaticidade representam estados de energia, ou seja, há compostos com uma estabilização extra de energia conferida pelo sistema π de elétrons (aromáticos), outros compostos sem estabilização extra de energia (não-aromáticos) e, finalmente, há também compostos desestabilizados em função de problemas geométricos, torcionais, ou mesmo do sistema π eletrônico (antiaromáticos). Na Figura 9 são mostrados exemplos destes compostos e seus estados de energia relativos.

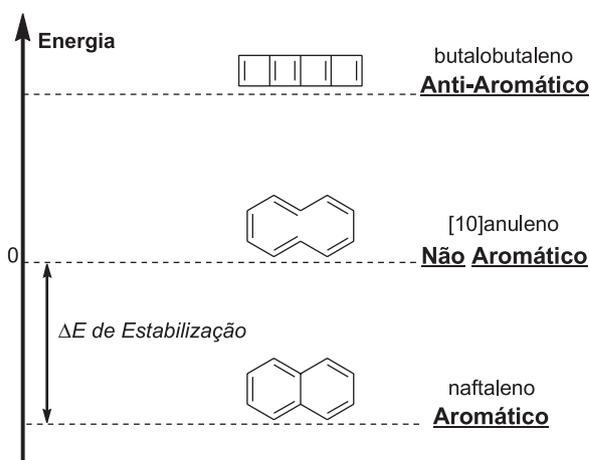


Figura 9. Energias relativas de compostos aromáticos, não aromáticos e anti-aromáticos

Na segunda metade do século XX, vivia-se um momento marcado por inúmeros avanços da química quântica e, com isso, dos métodos de análise teórica dos sistemas atômicos. Estes avanços estiveram sempre atrelados aos recursos computacionais, mas no final dos anos 60 foram surgindo os primeiros métodos ou critérios teóricos para avaliar a aromaticidade em compostos orgânicos.¹ A seguir, serão apresentados alguns dos principais critérios quantitativos utilizados para caracterizar a aromaticidade bem como a evolução deste conceito até o presente momento.

CRITÉRIOS QUANTITATIVOS DE AROMATICIDADE

Em um trabalho intitulado “*Unicorns in the World of Chemical Bonding Models*” Frenking e Krapp,⁶¹ apresentam alguns “unicórnios” (figuras míticas dos contos de fadas, cuja forma todos conhecem, mas ninguém nunca os viu) da química, e dentre eles, a aromaticidade se destaca. Apesar dos termos aromaticidade/aromático terem surgido há mais de 150 anos⁴² e da imensa utilização dos mesmos na literatura,³ ainda não existe uma definição geral, precisa e amplamente aceita para o conceito de aromaticidade, uma vez que o mesmo não é uma observável física.^{4,42} No entanto, este pode ser amplamente caracterizado por diferentes critérios teóricos, usualmente divididos em três categorias: geométricos, magnéticos e energéticos.

A correlação entre os diferentes critérios teóricos é ainda muito dependente da classe de compostos considerada. Por exemplo, Hess e Schaad mostraram em 1970 que energia de ressonância e deslocamentos químicos poderiam se correlacionar.⁶² Posteriormente, Haddon⁶³ correlacionou a corrente induzida em anéis com a energia de ressonância. Em 1989, Katritzky,^{64,65} baseando-se na análise de algumas componentes principais, afirmou que no mínimo duas componentes principais identificadas como aromaticidade geométrica/energética e aromaticidade magnética compunham este fenômeno, concluindo que a aromaticidade seria no mínimo um fenômeno bidimensional. Por outro lado, Schleyer^{66,67} demonstrou em 1995 que para compostos cíclicos do tipo $(CH)_nX$ existem correlações lineares entre os critérios geométricos, energéticos e magnéticos (tridimensional). No entanto, Katritzky em 1998 reafirma que a aromaticidade possui caráter multidimensional.⁶⁵ Desse modo, segundo recomendações do próprio Schleyer,⁶⁷ “*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 ambigüidades*”. Portanto, diferentes critérios devem sempre ser contrastados quando se deseja caracterizar a aromaticidade de uma determinada classe de compostos.

Critérios geométricos

A geometria molecular é considerada como um importante parâmetro para a determinação da aromaticidade, a qual está relacionada com sistemas que possuem arranjos cíclicos de elétrons deslocalizados, enquanto que a antiaromaticidade é associada com sistemas que possuem estruturas eletrônicas localizadas. A correlação entre equalização dos comprimentos de ligação devido à deslocalização cíclica de elétrons tem sido considerada como um critério fundamental de aromaticidade. A determinação dos comprimentos de ligação fornece informação sobre a extensão da deslocalização eletrônica em moléculas. A deslocalização ou mobilidade eletrônica não está associada apenas com os elétrons π , mas também com elétrons σ ou pode ainda apresentar um caráter misto de ambos.^{68,69,70}

Para que um critério geométrico forneça resultados confiáveis, é preciso que o mesmo utilize uma geometria molecular também confiável (experimental ou calculada). Técnicas experimentais como difração de raios-X, difração de elétrons em fase gás, espectroscopia de micro-ondas e difração de nêutrons fornecem geometrias moleculares bastante acuradas, apesar de possuírem princípios diferentes, os quais não influenciam de maneira significativa na proposta de descrever a aromaticidade através da geometria. No entanto, a técnica de difração de raios-X tem sido a mais empregada na determinação de estruturas moleculares,⁷¹ uma vez que as demais técnicas são aplicáveis apenas a moléculas mais simples e com alta simetria. Os cálculos *ab initio* e DFT (cujas geometrias dependem do nível de teoria empregado) são importantes fontes para a obtenção da geometria molecular.^{72,73} Desse modo, a qualidade das medidas experimentais e dos cálculos teóricos é crucial na determinação da aromaticidade via geometria, principalmente nos casos em que se deseja determinar pequenas diferenças de aromaticidade.⁴ Dentro do arquétipo de deslocalização de elétrons π e da equalização das distâncias de ligação, a alternância dos comprimentos de ligação é considerada como uma medida do decréscimo da aromaticidade.⁴

Índices de aromaticidade baseados na alternância dos comprimentos de ligação

Como o aumento da alternância dos comprimentos de ligação caracteriza o decréscimo na aromaticidade, Julg e Françoise formularam em 1967 o primeiro índice de aromaticidade A_j ,⁷⁴ o qual é uma função da variância do perímetro dos comprimentos de ligação (Equação 1)

$$A_j = 1 - \frac{225}{n} \sum \left(1 - \frac{R_r}{R_{av}} \right)^2 \quad (1)$$

na qual R_r é o perímetro dos comprimentos de ligação, R_{av} é o comprimento médio de ligação e o somatório é realizado sobre n ligações CC no perímetro do sistema cíclico de elétrons π . O índice de Julg e Françoise é normalizado para fornecer $A_j = 1,00$ para o benzeno e $A_j = 0,00$ para uma estrutura de Kekulé (ciclo-hexatrieno) com ligações simples e duplas alternadas. A limitação do método é que este só se aplica a sistemas carbocíclicos, tornando-se inviável na aplicação a sistemas aromáticos que contenham heteroátomos, pois o mesmo exclui contribuições que são devidas às interações entre heteroátomos e carbonos levando, portanto, a uma interpretação errônea da aromaticidade. Outro problema apresentado pelo método foi na avaliação da aromaticidade para sistemas de elétrons π contendo todas as ligações com o mesmo comprimento, como é o caso do radialeno, o qual apresenta todas as ligações CC alongadas (1,53 Å) em comparação com o benzeno (1,40 Å) e que apesar disso apresenta $A_j = 1,00$, o que está evidentemente incorreto, conforme demonstrado através dos critérios geométrico HOMA⁴ (*Harmonic Oscillator Model of Aromaticity*) e magnético NICS (*Nucleus Independent Chemical Shift*).⁷

Com o intuito de suprimir o problema dos heteroátomos no índice de Julg e Françoise, Bird⁷⁵ utilizou a mesma idéia, só que substituiu os comprimentos de ligação por ordens de ligação de Gordy (Equação 2).⁷⁶

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

na qual R é o comprimento de ligação observado e a e b são constantes empíricas, dependentes da natureza da ligação.^{75,76} Desse modo, Bird definiu que o coeficiente de variação para as ordens de ligação de um sistema heterocíclico é dado pela expressão (Equação 3):

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

na qual, N é a ordem de ligação individual, $\langle N \rangle$ é a ordem de ligação média, R é o comprimento de ligação observado, a e b são constantes utilizadas no cálculo das ordens de ligação de Gordy^{75,76} (Equação 2) (determinadas a partir dos raios de ligações covalentes e valores de eletronegatividades, utilizando-se a Equação de Schomaker-Stevenson⁷⁷), n é o número de ligações consideradas. No caso de um sistema heterocíclico totalmente deslocalizado, V assumirá o valor 0, enquanto que para sistemas heterocíclicos com ligações simples e duplas alternadas (sistema não-deslocalizado de Kekulé, para o qual se define V_k), o valor dependerá do tipo de anel. Desse modo, para anéis de cinco membros $V_k = 35$, para anéis de seis membros $V_k = 33,3$ e para anéis de cinco e seis membros fundidos, tem-se $V_k = 35$. Para colocar os valores de V numa escala mais conveniente, Bird definiu os seguintes índices de aromaticidades, I_5 , I_6 e $I_{5,6}$, dependendo do tipo de anel heterocíclico considerado (Equação 4)

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

Em 1992 Bird introduziu um índice de aromaticidade unificado, I_A ,⁷⁸ baseado nos valores de energia de deslocalização de Hückel (teoria HMO), os quais são: 2β para o benzeno, $2,47\beta$ para o ânion ciclopentadiênico, $3,68\beta$ para o naftaleno e $4,17\beta$ para o ânion indenflico. Desse modo, o índice unificado de aromaticidade foi definido como: $I_A = I_6 = 1,235I_5 = 1,34I_{6,6} = 2,085I_{5,6}$. Assim como o índice de Julg e Françoise, a aproximação de Bird também apresenta sérias limitações: estima deslocalização π através da teoria HMO, a qual é falha para esse tipo de descrição, o que consequentemente torna o índice unificado de Bird, I_A , como uma medida imprecisa de aromaticidade; o índice de Bird, da mesma maneira que o de Julg, trata de modo inapropriado qualquer sistema que contenha comprimentos de ligação equalizados, como mostrado por Krygowski e colaboradores,⁷ nos casos do benzeno (aromático) e radialeno (antiaromático), para os quais I_A apresentou valores idênticos a 100. Outras idéias similares às de Bird foram publicadas separadamente ao mesmo tempo por Pozharskii⁷⁹ e Nyulaszi.⁸⁰

Outro índice que leva em conta a alternância dos comprimentos de ligação é o chamado índice BAC (*bond alternation coefficient*),⁸¹ que se baseia na soma do quadrado das diferenças dos comprimentos de ligação sequenciais (Equação 5).

$$BAC = \sqrt{\sum_n (R_n - R_{n+1})^2} \quad (5)$$

Este método também apresenta sérias limitações, uma vez que pode ser aplicado apenas a sistemas monocíclicos, além disso, este não pode ser usado em sistemas que contenham heteroátomos. Este método também falha nos casos em que a localização da ligação dupla não é exatamente alternada, como no caso de sistemas quinonoidais, onde duas das diferenças dos comprimentos de ligação são iguais a zero.

Índice de aromaticidade HOMA (*Harmonic Oscillator Model of Aromaticity*)
HOMA^{4, 82,83,84,85} difere de todos os outros índices baseados em

geometria, pois ao invés de considerar comprimentos ou ordens de ligação médios, utiliza-se de comprimentos ótimos de ligação, R_{opt} , como referência (Equação 6) eliminando, portanto, todas as limitações dos índices citados anteriormente.

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

De acordo com a Equação 6, n é o número de ligações consideradas no somatório e α é uma constante empírica, escolhida de modo a fornecer $HOMA = 0$ para estruturas de Kekulé hipotéticas (com comprimentos de ligação CC iguais aos de políenos acíclicos, 1,3-butadieno⁸⁶) e $HOMA = 1$ para sistemas que possuam todas as ligações com comprimentos iguais a R_{opt} . Os comprimentos individuais são descritos por R_i . R_{opt} é definido em termos da minimização da energia de deformação, E_{def} (Equação 7), sendo esta estimada com o uso do potencial harmônico.^{83,84} Desse modo, R_{opt} é o comprimento de ligação CC para o qual as energias de compressão e de expansão, necessárias para obter respectivamente as ligações duplas e simples no 1,3-butadieno, são mínimas.

$$E_{def} = -\frac{1}{2} (k_d \sum [R_r - R_d]^2 + k_s \sum [R_r - R_s]^2) \quad e \quad R_{opt} = \frac{K_s R_s + K_d R_d}{K_s + K_d}$$

se $K_d = 2K_s \rightarrow R_{opt} = \frac{R_s + 2R_d}{3} \quad (7)$

HOMA fornece informações mais detalhadas a respeito da aromaticidade, pois particiona de maneira analítica os dois termos que descrevem o decréscimo da aromaticidade: o termo de alongamento de comprimento de ligação (denominado termo EN) e o termo geométrico, que descreve o aumento da alternância dos comprimentos de ligação, denominado termo GEO. Desse modo, a Equação 6 pode ser re-escrita como:

$$HOMA = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum (R_{opt} - R_i)^2 = 1 - \left[\alpha (R_{opt} - R_{av})^2 + \frac{\alpha}{n} \sum (R_{av} - R_i)^2 \right] = 1 - EN - GEO \quad (8)$$

na qual R_{av} é o comprimento de ligação médio, $R_{av} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_i$. No caso

em que R_{av} é menor que R_{opt} , o termo EN deve ser utilizado com o sinal negativo, uma vez que quanto menor o comprimento de ligação, maior sua energia. A equação de HOMA é, portanto, escrita de acordo com as Equações 9a-c.

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

$$EN = f \alpha (R_{opt} - R_{av})^2 \quad f = \begin{cases} 1 & \text{se } R_{av} > R_{opt} \\ -1 & \text{se } R_{av} < R_{opt} \end{cases} \quad (b)$$

$$GEO = \frac{\alpha}{n} \sum (R_{av} - R_i)^2 \quad (c) \quad (9)$$

Uma modificação adicional no modelo HOMA, (Equação 9), foi realizada,⁸⁴ de modo a torná-lo aplicável a sistemas que contenham heteroátomos. As ligações contendo heteroátomos são representadas por números de ligação de Pauling.⁸⁷ O índice HOMA tem sido aplicado na caracterização da aromaticidade de inúmeros tipos de compostos, dentre eles, compostos policíclicos aromáticos, metano-[10]-anulenos,⁸ ciclofanos,^{9,88} derivados heterocíclicos de ciclopentadieno,^{3-9,64,65,72,73,81-84} nanoestruturas^{89,90} e fulerenos.⁹⁰ Além disso, é empregado como uma referência para a validação de outros critérios de aromaticidade, como os índices PDI e FLU, que serão discutidos adiante.

Critérios magnéticos

Intrínseco ao desenvolvimento histórico do conceito de aromaticidade atribui-se aos compostos aromáticos o fato destes apresentarem correntes diamagnéticas, quando submetidos a um campo magnético externo. Pauling, em 1936, mostrou que cada um dos elétrons p_z dos carbonos aromáticos são livres para se movimentarem entre carbonos adjacentes, quando se encontram sob ação de campo magnético externo.⁹¹ Desse modo, o movimento eletrônico cíclico induz o aparecimento das chamadas correntes de anel, que afetam as propriedades magnéticas das moléculas, por exemplo, prótons aromáticos exibem deslocamentos químicos característicos em comparação com sistemas olefínicos.⁹²

Deslocamentos químicos em espectros de RMN

Um critério muito utilizado no dia-a-dia de experimentalistas é a aplicação dos deslocamentos químicos em espectros de RMN de ¹H.⁹² Os deslocamentos de hidrogênios aromáticos localizam-se geralmente em torno de 7-8 ppm, enquanto que sistemas olefínicos comuns apresentam deslocamentos químicos por volta de 5-6 ppm. A maior desblindagem dos hidrogênios aromáticos em relação a hidrogênios de hidrocarbonetos, como o etileno, é muitas vezes atribuída à presença de correntes de anel, conforme os modelos de Pople, *double dipole* e *double-loop*.^{93,94} No entanto, os deslocamentos químicos não podem ser considerados como um critério único para a aromaticidade ou antiaromaticidade, uma vez que deslocamentos químicos atípicos não são associados unicamente à aromaticidade. Os deslocamentos químicos de hidrogênio devem ser empregados com muita cautela na determinação da aromaticidade, principalmente no caso de espécies que contenham anéis aromáticos empilhados, os chamados π -stacked ou em sistemas policíclicos em geral.^{95,96,97} Por exemplo, Solà e colaboradores⁹⁵ observaram experimentalmente que deslocamentos químicos de ¹H indicam uma redução na aromaticidade de anéis π -stacked de fluorenos com o aumento do número de camadas do empilhamento. No entanto, outros critérios como HOMA,⁸²⁻⁸⁴ PDI e FLU (que serão apresentados posteriormente) mostram que a aromaticidade destes sistemas não varia com o aumento do número de camadas. Os autores concluem, nesse caso, que os valores dos deslocamentos químicos são afetados pelo acoplamento entre os campos magnéticos dos anéis empilhados.⁹⁵

Exaltação da susceptibilidade diamagnética

Conforme mencionado anteriormente, a susceptibilidade magnética descreve o comportamento de um composto, quando exposto a um campo magnético externo. Se uma amostra de um dado composto é exposta a um campo magnético externo de força B_o , o mesmo induz uma magnetização molar M , dada pela Equação 10.

$$M = \chi_M B_o \quad (10)$$

na qual χ_M é a susceptibilidade magnética molar. Compostos com $\chi_M < 0$ e $\chi_M > 0$ são ditos diamagnéticos e paramagnéticos, respectivamente. A susceptibilidade magnética molar é representada como a média das três componentes dos tensores ortogonais $\chi_M = 1/3 (\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz})$. Para sistemas benzenoides, é conhecido que $\chi_{xx} \approx \chi_{yy} < \chi_{zz}$, sendo "z" o eixo normal ao plano molecular. Desse modo, sistemas aromáticos benzenoides exibem um aumento da anisotropia diamagnética (Equação 11), ou seja, o tensor normal ao anel aromático é muito maior que a média dos outros dois. A magnitude da anisotropia diamagnética é atribuída à presença da deslocalização cíclica dos elétrons π .^{98,99,100}

$$\chi_{anis} = \chi_{zz} - 1/2 (\chi_{xx} + \chi_{yy}) \quad (11)$$

Compostos com $\chi_{anis} \gg 0$ são classificados como aromáticos.¹⁰¹ Desse modo, a presença de anisotropia é utilizada como um teste para se avaliar o caráter aromático.^{102,103} No entanto, χ_{anis} é aplicável apenas para moléculas planares ou aproximadamente planares. Além disso, não pode ser utilizado em sistemas esféricos, onde a χ_{anis} desaparece.^{104,105} Medir a anisotropia é difícil e na melhor das hipóteses pode ser obtida apenas para substâncias cristalinas. Um outro problema é que a anisotropia total não é apenas resultado da corrente diamagnética de anel, mas também contém contribuições locais de anisotropias de ligações π e σ , bem como de anisotropias de correntes paramagnéticas locais.¹⁰⁶ A deslocalização eletrônica manifesta-se não apenas pela presença da anisotropia perpendicular ao plano, mas também por um aumento da susceptibilidade magnética molar, em comparação com sistemas que não possuem elétrons deslocalizados. Esta exaltação de χ_M é então empregada como um critério de aromaticidade.¹⁰⁷ A exaltação da susceptibilidade de um composto, Λ , é a diferença entre sua susceptibilidade molar, χ_M , e a de uma substância de referência, χ'_M , que não contenha deslocalização eletrônica cíclica (Equação 12). Compostos que possuam $\Lambda > 0$ são classificados como aromáticos, enquanto aqueles com $\Lambda < 0$ são antiaromáticos.¹⁰¹

$$\Lambda = \chi_M - \chi'_M \quad (12)$$

Índice de aromaticidade NICS (Nucleus Independent Chemical Shift)

O comportamento magnético de sistemas cíclicos conjugados de elétrons π é amplamente aplicado na determinação da aromaticidade. Os efeitos diamagnéticos e paramagnéticos das correntes de anel, que são relacionados diretamente com compostos aromáticos e antiaromáticos, podem ser facilmente medidos através do critério NICS, que propõe o uso de blindagens magnéticas absolutas, computadas no centro dos anéis, NICS (0), 1 Å acima NICS (1) e 1 Å abaixo NICS(-1).¹⁰⁸ Os valores de NICS são computados utilizando-se os chamados *ghost atoms* (átomos que apresentam funções de base e *grids* para integração, mas sem cargas nucleares ou elétrons, simbolizados por Bq) nas posições de interesse. NICS é calculado empregando-se programas de mecânica quântica, como o Gaussian03.¹⁰⁹ Para manter correspondência entre os deslocamentos químicos, NICS é computado pelo negativo do tensor de blindagem magnética total. Desse modo, NICS < 0 indica aromaticidade e NICS > 0 indica antiaromaticidade. NICS é amplamente utilizado para a caracterização da aromaticidade e da antiaromaticidade de anéis,^{108,110,111,112,113,114} clusters,^{108,115,116,117,118} estruturas de estados de transição^{119,120} e em complexos metais de transição.¹²¹ O critério NICS pode ainda ser dissecado¹²² com base no método IGLO (*Individual Gauge for Localized Molecular Orbitals*) de Kutzelnigg,¹²³ fornecendo as contribuições individuais de ligações, pares de elétrons isolados e elétrons de carço para a blindagem total da molécula. No entanto, NICS mostra-se inadequado em sistemas com empilhamento de anéis aromáticos, como em helicenos e ciclofanos,^{124,125} nos quais há um acoplamento dos campos magnéticos gerados pelas densidades de correntes de elétrons dos anéis que se encontram empilhados,⁹⁵ gerando valores ainda mais negativos para NICS, sugerindo desse modo um falso aumento na aromaticidade neste tipo de sistema. Em sistemas como os metano[10]anulenos, a estrutura σ das pontes metilênicas interfere nos valores de NICS(1).⁸

Crítérios energéticos

Os compostos aromáticos possuem estabilização energética em comparação com aqueles que não apresentam aromaticidade. A estabilização energética pode ser separada em dois tipos: a estabilização termodinâmica, a qual nos remete às energias de ressonância, conforme mencionado anteriormente e, a estabilidade cinética, diretamente

relacionada ao comportamento reacional. Nesta seção serão discutidos os critérios termodinâmicos, voltados principalmente para a determinação das energias de ressonância (RE) ou energia de estabilidade aromática (ASE). As características cinéticas não serão abordadas, uma vez que a maioria dos livros de química orgânica discute os aspectos reacionais de compostos aromáticos.^{126,127,128} Além disso, o apêndice A do material suplementar traz uma discussão sobre o uso da análise de decomposição da energia, proposta por Morokuma^{129,130} e modificada posteriormente por Ziegler e Rauk como um critério energético de aromaticidade.¹³¹

Estabilização termodinâmica

De acordo com a Figura 8, a entalpia de hidrogenação de uma ligação dupla do ciclo-hexeno é de 28,6 kcal mol⁻¹ e de um ciclo-hexa-1,3-dieno é aproximadamente 54,1 kcal mol⁻¹, enquanto a entalpia de hidrogenação esperada para um hipotético ciclo-hexatrieno seria de 85,8 kcal mol⁻¹. No entanto, o valor observado para o benzeno é menos exotérmico do que esta comparação sugere, ou seja, é de apenas 49,8 kcal mol⁻¹. Desse modo, o benzeno é 36,0 kcal mol⁻¹ mais estável que um ciclo-hexatrieno hipotético. Esta estabilidade adicional foi denominada como energia de ressonância (RE) do benzeno ou energia de estabilização aromática (EAS).^{132,133,134} Este tipo de determinação leva à chamada energia de ressonância empírica, como mostra o trabalho clássico de Kistiakowsky e colaboradores em 1936.¹³⁴ É bem conhecido que ligações químicas localizadas são aquelas nas quais os elétrons são compartilhados por dois núcleos apenas. Por outro lado, ligações delocalizadas são aquelas onde os elétrons são compartilhados por mais de dois núcleos.¹²⁶⁻¹²⁸

Apesar das observações experimentais, admite-se que o conceito de energia de ressonância nasceu junto com o da teoria de ligação de valência (teoria VB).^{128,132-134} Polienos cíclicos aromáticos foram reconhecidos inicialmente como aqueles em que as propriedades coletivas não são adicionáveis (por exemplo, as entalpias de hidrogenação descritas no parágrafo anterior),¹³² o que confere a esta classe de compostos um comportamento físico-químico característico. A diferença entre a energia dos elétrons π no benzeno e no composto hipotético ciclo-hexatrieno levou Pauling e Wheland ao conceito de energia de ressonância em termos de teoria VB.¹³⁵ Por outro lado, a teoria dos orbitais moleculares mostra que para o benzeno a combinação linear dos seis orbitais atômicos do tipo p_z dos carbonos, ocupados por um elétron, origina seis orbitais moleculares, sendo três ligantes de menor energia, ocupados pelos seis elétrons π , e três antiligantes vazios. Este arranjo dos orbitais moleculares é considerado como o responsável pela estabilidade adicional do benzeno, uma vez que, dentre os OMs ocupados, o de menor energia, a_{2u} , não possui planos nodais e apresenta interações ligantes entre todos os orbitais atômicos $2p_z$. Além disso, os dois orbitais degenerados, e_{1g}/a' e e_{1g}/a'' , possuem apenas um plano nodal (Figura 10). Portanto, a grandeza decisiva para a validação da estabilidade termodinâmica de compostos aromáticos é a energia de ressonância.^{1, 132-136}

Não existe um método único para a determinação da energia de ressonância, por exemplo, em teoria VB, os cálculos que comparam as diferenças de energia entre sistemas com elétrons π deslocalizados e localizados levam à chamada energia de ressonância mecânico-quântica (QMRE).¹³⁶ Outros esquemas aditivos, como o uso da soma de energias de ligação, originam a chamada energia de ressonância termoquímica (TCRE). Por outro lado, à luz da teoria de orbitais moleculares, o conceito de energia de ressonância foi inicialmente investigado utilizando-se o método de Hückel (HRE)^{137,138}, e posteriormente explorado e desenvolvido por Dewar (DRE)^{139,140,141,142} e Hess-Schaad (HSRE).^{143,144,145,146,147,148,149,150} Outras abordagens têm sido consideradas pelas teorias de grafos, contribuindo com a energia de ressonância topológica (TRE)^{151,152,153,154,155,156,157,158,159,160,161,162} e também pelo modelo dos circuitos conjugados (CCM) (Apêndices B

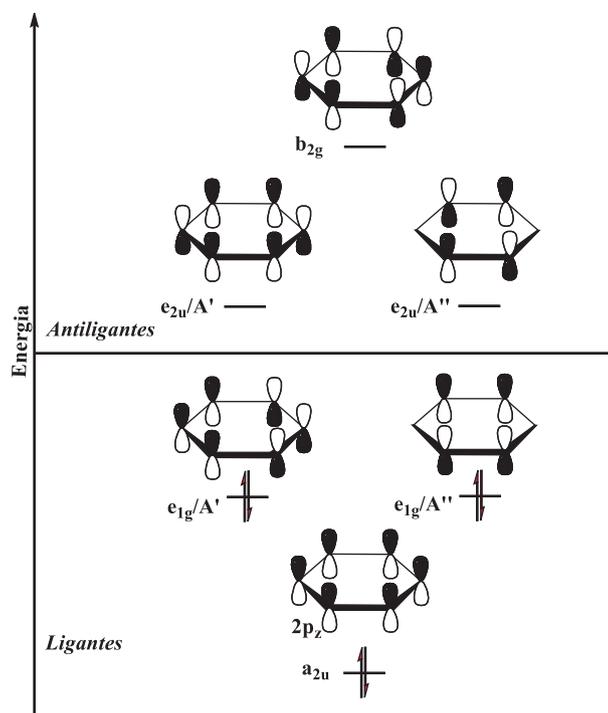


Figura 10. Representação esquemática das contribuições dos orbitais atômicos para os orbitais moleculares do benzeno

e C – material suplementar).^{163,164,165} Reações isodésimicas^{166,167,168,169,170} e homodesmóticas^{171,172,173,174} em conjunção com cálculos *ab initio* e DFT têm contribuído muito para a determinação das energias de ressonância. No entanto, a principal dificuldade para estimar a estabilização energética devido à deslocalização dos elétrons π está na escolha de uma estrutura de referência apropriada. Mesmo que a escolha seja adequada, esta sempre será arbitrária. Como consequência, as energias de estabilização aromática (mesmo para o benzeno) podem variar em valores maiores que 50,0 kcal mol⁻¹, o que decorre da escolha de estruturas inadequadas e, muitas vezes, do baixo nível de teoria empregado, quando dados experimentais são inexistentes.

Energia de ressonância de Dewar (DRE)

As determinações iniciais da energia de ressonância foram feitas por teoria de orbitais moleculares de Hückel.¹³⁸ A energia de ressonância de Hückel (em unidades β), HRE, é definida como a diferença entre a energia dos elétrons π de uma dada molécula conjugada (E_π) e a energia de um sistema de referência que, em grande parte dos casos, é n vezes a energia dos elétrons π do etileno,^{137,143} ou seja, trata-se de uma diferença que irá computar o valor da energia proveniente pelo fenômeno da ressonância (Equação 13).

$$HRE = -[E_\pi - nE_\pi(CH_2 = CH_2)] = E_\pi - 2n \quad (13)$$

onde n é o número de ligações duplas na estrutura de referência. No entanto, os resultados obtidos têm se mostrado não-confiáveis por duas razões: estruturas de referências inadequadas¹⁴³ e método de cálculo muito simplificado. Empregando o método de elétrons π de Pariser-Parr-Pople, Dewar e colaboradores¹³⁹ demonstraram que as energias efetivas de ligações simples e duplas em políenios conjugados acíclicos são independentes do comprimento da cadeia carbônica ou das ramificações. Consequentemente, propuseram que estas energias efetivas de ligação poderiam ser utilizadas para calcular as energias de ligação em estruturas de políenios cíclicos conjugados.¹³⁹⁻¹⁴² A energia de ressonância de Dewar (DRE) para um sistema cíclico conjugado representa a

extensão com que a conjugação ocorre em excesso nestes sistemas, em comparação com a que ocorre em políenios acíclicos. Sistemas cíclicos com DRE = 0 são classificados como não-aromáticos; aqueles com DRE > 0 como aromáticos e aqueles com DRE < 0 como antiaromáticos. A DRE é definida como a diferença de entalpias de atomização da molécula de interesse, ΔH_a^M , e a de um políeno cíclico hipotético, ΔH_a^{add} , construído pela combinação linear de políenios acíclicos com mesmo número de ligações σ e π (Equação 14).¹³⁹⁻¹⁴²

$$DRE = \Delta H_a^M - \Delta H_a^{add} \quad (14)$$

Se forem considerados apenas hidrocarbonetos, a Equação 14 pode ser re-escrita como:

$$DRE = \Delta H_a^M - (n_1 E_{C-C} + n_2 E_{C=C} + n_3 E_{C-H}) \quad (15)$$

na qual n_i é o número de um dado tipo de ligação. Por exemplo, no caso do benzeno temos $\Delta H_a^M = 57,19 \text{ eV}$ e $\Delta H_a^{add} = 3E_{C-C} + 3E_{C=C} + 6E_{C-H} = 56,29 \text{ eV}$, resultando numa $DRE = 0,87 \text{ eV}$ (83,94 kJ mol⁻¹). As idéias de Dewar tiveram grande aceitação e foram expandidas para sistemas cíclicos contendo heteroátomos,^{175,176,177,178} bem como levaram à invenção das reações isodésimicas¹⁶⁶⁻¹⁷⁰ (reações reais ou hipotéticas nas quais os tipos de ligação que se formam nos produtos são os mesmos que se rompem nos reagentes)¹⁷⁰ e, posteriormente, às reações homodesmóticas¹⁷¹⁻¹⁷⁴ (subclasse de reações isodésimicas, nas quais os reagentes e produtos contêm átomos com os mesmos estados de hibridização correspondentes),¹⁷⁰ as quais são consideradas como uma das ferramentas mais importantes na medição a estabilização aromática. A melhora nas energias de ressonância de Dewar (DRE) em comparação com a de Hückel (HRE) vem do fato de que a primeira leva em conta as ligações C-C, que possuem um significativo caráter π , enquanto que a última desconsidera tais ligações nas estruturas de referência.¹⁴³

Energia de ressonância de Hess-Schaad (HSRE)

Empregando o método de Hückel, Hess e Schaad mostraram que uma maior diferenciação nas energias de ligação, dependentes de seu ambiente químico e topologia, se fazia necessária, uma vez que a energia de políenios acíclicos é muito dependente de suas ramificações.¹⁴³⁻¹⁵⁰ Eles classificaram as ligações em políenios acíclicos em oito tipos, dependentes do número de átomos de hidrogênio ligados e do caráter de ligação CC (simples ou dupla) sendo, portanto, cinco tipos de ligações C=C e três tipos de ligações C-C (Tabela 1).

A energia de ressonância de Hess-Schaad é definida como:

$$HSRE = E_\pi - \sum_{ij} n_{ij} E_{ij} \quad (16)$$

na qual E_π é a energia dos elétrons π de um políeno cíclico, calculada no nível HMO, E_{ij} é a energia de um dado tipo de ligação (de acordo com a Tabela 1) e n_{ij} designa o número de vezes que dada ligação ocorre. Os índices (i) designam a ordem de ligação das ligações CC (i = 1 ou 2) e (j) o número de átomos de hidrogênio ligados.¹⁴⁴ No caso de dois átomos de hidrogênio em um carbono de uma ligação dupla, uma plica ou linha (como em álgebra) é adicionada, n_{22} , para distinguir do caso com 2 átomos de hidrogênio, um em cada carbono, n_{22} (Tabela 1). Os índices n_{ij} relacionam-se linearmente de acordo com a Equação 17:

$$\begin{aligned} n_{11} + 2n_{12} &= n_{21} + 2n_{22} + n_{23} \\ 2(n_{10} + n_{11} + n_{12}) &= 4n_{20} + 3n_{21} + 2n_{22} + 2n_{22'} + n_{23} \end{aligned} \quad (17)$$

Como não era possível determinar os oito valores de E_{ij} a partir de seis equações lineares independentes, Hess e Schaad aproximaram de maneira arbitrária $E_{22'}$ e E_{23} por 2β , enquanto que os outros seis

Tabela 1. Energias de elétrons π de Hess-Schaad (em unidades β) para os oito diferentes tipos de ligação CC.¹³⁷

desig.* <i>nij</i>	Tipo de ligação (duplas)	$E\pi$	desig.* <i>nij</i>	Tipo de ligação (simples)	$E\pi$
23	H ₂ C=CH	2.0000	12	HC-CH	0.4660
22	HC=CH	2.0699	11	HC-C	0.4362
22'	H ₂ C=C	2.0000	10	C-C	0.4358
21	HC=C	2.1083			
20	C=C	2.1716			

**nij*, (i) descreve a ordem de ligação CC e (j) o número de átomos de H.

valores foram ajustados pelos mínimos quadrados das energias π de Hückel de 40 polienos acíclicos.¹⁴³⁻¹⁵⁰ Inevitavelmente esta escolha arbitrária faz com que os resultados finais de HSRE sejam tendenciosos, o que já foi mostrado em esquemas de parametrização baseados em orbitais moleculares π localizados, que levou a valores ligeiramente diferentes na energia de ressonância.^{179,180} Apesar desta falha, inúmeros valores de HSRE são reportados para diferentes classes de compostos, tais como hidrocarbonetos benzenoides,¹⁴⁵⁻¹⁴⁶ anulenos¹⁴⁹ e compostos heterocíclicos.¹⁴⁷⁻¹⁴⁸ Como exemplo mostraremos a energia de ressonância do benzeno em unidades β (Equação 18):

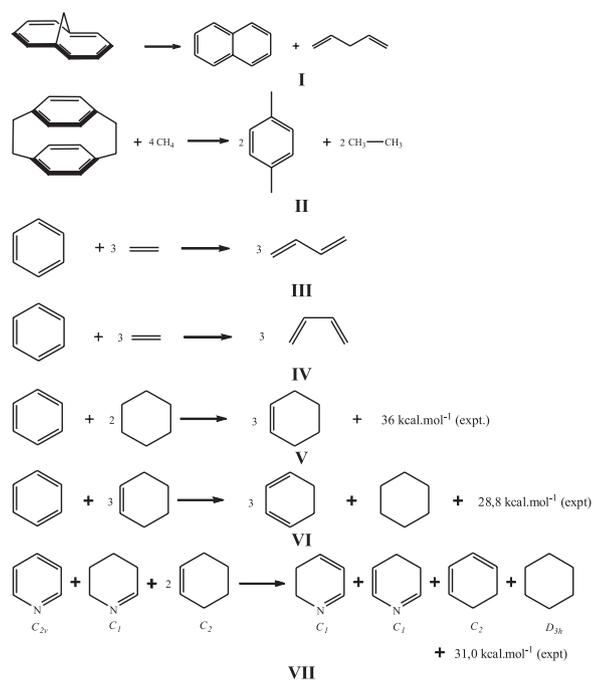
$$\left\{ \begin{array}{l} E_{ref}^{benzeno} = 3E_{22} + 3E_{12} = 3(2.0699 + 0.4660)\beta = 7.6077\beta \\ E_{Hückel}^{benzeno} = 8.000\beta E_{Hückel}^{benzeno} = 8.000\beta \end{array} \right\}$$

$$\therefore RE^{benzeno} = (8.000 - 7.6077)\beta = 0.3923\beta \quad (18)$$

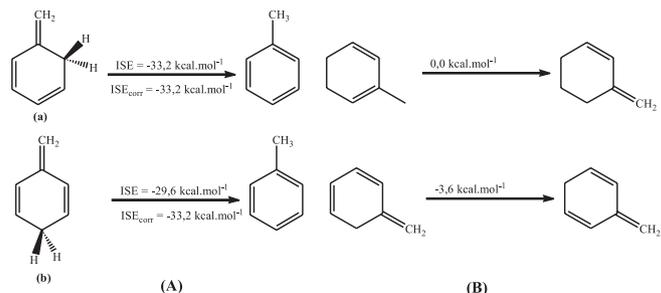
Energia de estabilização homodesmótica (HSE)

As idéias de Dewar impulsionaram o desenvolvimento das chamadas reações isodésmicas¹⁶⁶⁻¹⁷⁰ e homodesmóticas.¹⁷¹⁻¹⁷³ Os valores das energias dos reagentes e produtos envolvidos em ambas as reações podem ser determinados através de cálculos de mecânica quântica ou por dados empíricos obtidos a partir de medidas calorimétricas.¹⁸¹ As reações homodesmóticas são muito eficientes na determinação da deslocalização eletrônica e das tensões intrínsecas, uma vez que mantêm constantes as hibridizações de um dado átomo nos reagentes e produtos. O Esquema 3 apresenta alguns exemplos de reações homodesmóticas empregadas para se determinar energia de estabilização aromática (reações III-VII),^{181,182} tensões em pontes de anulenos (reação I)⁸ e de ciclofanos (reação II).^{9,88}

Alguns cuidados devem ser considerados quando se empregam as reações homodesmóticas ou as isodésmicas na determinação da energia de estabilização aromática, (ASE). Por exemplo, observando as reações III e IV do Esquema 3 (que são homodesmóticas), podemos nos perguntar qual seria a mais adequada para se determinar (ASE), uma vez que elas diferem pelo tipo de fragmento empregado (*trans* ou *cis*-butadieno). A reação IV, que emprega *cis*-butadieno, parece ter uma vantagem sobre a reação III, pois evita a rotação adicional do fragmento. No entanto, IV apresenta também uma desvantagem que é a quantidade significativa de interações repulsivas entre os átomos de hidrogênio, que não estão presentes nos anéis aromáticos. A diferença de energia entre os fragmentos *cis* e *trans*-butadieno (3,4 kcal mol⁻¹ no nível B3LYP/6-311+G**+ZPE) resulta em uma diferença de energia da ordem de 10 kcal mol⁻¹ nas energias de ressonância. Outro problema decorrente deste tipo de reação é que com o aumento do tamanho do sistema aromático, mais conformações são possíveis para as unidades de referências (fragmentos), o que torna os resultados ainda mais problemáticos. Uma solução elegante para o problema da escolha de fragmentos em reações homodesmóticas

**Esquema 3.** Reações homodesmóticas

seria o uso de fragmentos cíclicos, como é o caso da reação V, proposta por Kitiaskowsky.⁶⁰ No entanto, esta apresenta um problema para a determinação da RE que é o fato de que a ligação C=C do ciclo-hexeno é estabilizada por hiperconjugação que, por sua vez, é consideravelmente forte.^{183,184} Para contornar este problema, Schleyer e colaboradores propuseram a equação VI, que fornece (ASE) muito acuradas, mas que tem a desvantagem de utilizar muitas estruturas de referência, como pode ser observado no caso da piridina, reação VII.¹⁸² Uma proposição feita por Schleyer e Pühlhofer (Esquema 4)¹⁸² considera apenas uma única molécula de referência, o isômero não-aromático do tolueno. A energia obtida, nesse caso, foi denominada de energia de estabilização por isomerização (ISE). No caso do benzeno, o valor pode ser derivado a partir do tolueno (que tem (ASE) idêntica à do benzeno) e dois isômeros não-aromáticos do metilenciclo-hexadieno, **a** e **b** (Esquema 4). Este método tem se mostrado muito efetivo para a determinação de (ASEs) em sistemas tencionados, como é o caso dos metano[10]anulenos e ciclofanos, nos quais há perda de planaridade da parte aromática, em função da tensão. Sendo assim, a determinação de (RE) ou (ASE) também passa pelo problema da escolha das estruturas de referência. Desse modo, a maneira mais adequada é empregar diferentes aproximações para uma dada classe de compostos e comparar os resultados, verificando se os mesmos se correlacionam, ou se expressam uma mesma tendência com relação à estabilização aromática.

**Esquema 4.** (A) Reações homodesmóticas empregadas por Schleyer e Pühlhofer na determinação de ISE. (B) Reações homodesmóticas para correção de ISE

Outros critérios

Índice PDI (Para Delocalization Index)

Os índices de deslocalização eletrônica (DI) $\delta(A,B)$ que derivam da teoria AIM (*Atoms in Molecules*)^{185,186,187} podem ser empregados como um índice de aromaticidade local. O termo $\delta(A,B)$ é obtido pela dupla integração da densidade de troca e correlação sobre uma bacia atômica dos átomos A e B (Equação 19).

$$\delta(A,B) = -\int \int_{AB} \Gamma_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \int \int_{BA} \Gamma_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - 2 \int \int_{AB} \Gamma_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (19)$$

O termo $\delta(A,B)$ dá uma idéia quantitativa da quantidade de elétrons deslocalizados ou compartilhados entre os átomos A e B.^{188,189,190,191,192,193,194} O índice de aromaticidade local PDI foi introduzido por Solà e colaboradores e é definido como a média dos índices de deslocalização de Bader entre os átomos de carbono em posição *para* num anel de seis membros. A proposição deste novo critério baseia-se no fato de que a estabilização aromática é decorrente da deslocalização dos elétrons π . Os autores encontraram uma correlação muito satisfatória entre o índice PDI e o critério HOMA na descrição da aromaticidade de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.¹⁹³ Os autores também introduziram o chamado Δ DI, que é definido como a diferença entre os DIs de uma ligação simples C-C, $\delta(C-C)$ e uma ligação dupla C=C, $\delta(C=C)$, em derivados dissustituídos de ciclopentadienil, $(CH)_4X$, como um índice local de aromaticidade para esta classe de compostos, que também apresentou boa correlação com o critério HOMA. Os índices de deslocalização podem ser aplicados a diferentes classes de compostos. Maiores detalhes podem ser encontrados em um excelente artigo de revisão de Poater e colaboradores.¹⁹⁴

Índice FLU (Aromatic Fluctuation Index)

O índice FLU, definido de acordo com a Equação 20, é baseado nos índices de deslocalização eletrônica (DI) e descrevem a flutuação de carga eletrônica entre átomos adjacentes de um dado anel,^{195,196}

$$FLU = \frac{1}{n} \sum_{A-B}^{Ring} \left[\left(\frac{Flu(A \rightarrow B)}{Flu(B \rightarrow A)} \right)^\delta \left(\frac{\delta(A,B) - \delta_{ref}(A,B)}{\delta_{ref}(A,B)} \right) \right]^2 \quad (20)$$

na qual n é o número de membros no anel e $\delta_{ref}(C-C) = 1.4$ é tomado do benzeno como referência,¹⁸⁸ e a flutuação entre os átomos A e B, $Flu(A \rightarrow B)$, é expressa como (Equação 21):

$$Flu(A \rightarrow B) = \frac{\delta(A,B)}{\sum_{B \neq A} \delta(A,B)} = \frac{\delta(A,B)}{2[N(A) - \lambda(A)]} \quad (21)$$

sendo $\delta(A,B)$ o índice de deslocalização eletrônica entre as bacias atômicas dos átomos A e B, $N(A)$ é a população da bacia A e $\lambda(A)$ é o número de elétrons localizados na bacia atômica do átomo A. O índice FLU leva em conta não apenas o compartilhamento eletrônico entre átomos adjacentes, mas também a similaridade do compartilhamento eletrônico entre estes átomos. Os autores validaram o índice aplicando-o na caracterização da aromaticidade de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e comparando os resultados com outros critérios, como HOMA, NICS e PDI, com os quais apresentou correlações satisfatórias.¹⁹⁵⁻¹⁹⁶ O índice FLU pode ser empregado não apenas como um índice para caracterizar a aromaticidade local, mas também para determinar a aromaticidade global em sistemas policíclicos aromá-

ticos. Este também é empregado na caracterização de mudanças na aromaticidade de reagentes, produtos e estados de transição durante o curso de reações.^{195,196}

D_3 BIA (Density, Degeneracy, Delocalization-based Index of Aromaticity)¹⁹⁷

Outro índice baseado em teoria AIM, mais especificamente nos índices de deslocalização (número de elétrons compartilhados entre duas ou mais bacias atômicas) e na degenerescência (átomos com bacias atômicas de mesma energia) e que também encontra suporte na teoria de spins acoplados, SC, o D_3 BIA revela que a aromaticidade e o tamanho do anel considerado se relacionam inversamente, uma vez que a densidade eletrônica no anel diminui, desfavorecendo o recobrimento de estados monoelétrônicos.¹⁹⁷ Além disso, os autores mostram que o aumento do número de heteroátomos no anel leva a uma diminuição da aromaticidade, devido à redução da degenerescência. O índice D_3 BIA é dado pela seguinte expressão:

$$D_3BIA = [RDF][DIU]\delta \quad (22)$$

sendo RDF o fator de densidade de anel, que depende do valor médio dos autovalores da matriz Hessiana, λ_2 , e da densidade no ponto crítico de anel, ρ_{RCP} , Equação 23.

$$RDF = (1 + \lambda_2)\rho_{RCP} \quad (23)$$

O termo DIU é a uniformidade de deslocalização, dada pela Equação 24, onde σ é o desvio médio e \bar{D} a média dos índices de deslocalização, e é utilizada para se ajustar o grau de degenerescência, δ , que é o número de átomos degenerados dividido pelo total de átomos no anel.

$$DIU = 100 - \left(\frac{100\sigma}{\bar{D}} \right) \quad (24)$$

Critério GPA (Generalized Population Analysis)

Há alguns anos, Ponec e colaboradores^{198,199,200} introduziram um novo critério de aromaticidade, denominado de GPA, o qual é uma pequena modificação do esquema inicial sugerido por Giambiagi.²⁰¹ O critério GPA tem apresentado aplicações nos mais variados casos de aromaticidade, incluindo homoaromaticidade heteronuclear. O GPA fornece um índice de ligação de n-centros $P_{AB...N}$ entre os átomos A,B,...N de acordo com a Equação 25:

$$P_{AB...N} = \alpha \sum_{v \in A} \sum_{\mu \in B} \dots \sum_{\sigma \in N} \sum_i \Gamma_i [(PS)_{v\mu} (PS)_{\mu\sigma} \dots (PS)_{\sigma v}] \quad (25)$$

na qual, P e S são as matrizes de densidade e de recobrimento, respectivamente. A notação $v \in A$ significa que o somatório é realizado sobre todas as funções de base $v \in A$ centradas em A. O operador Γ_i é um operador de permutação que gera todos os $(n-1)!$ termos na expressão de $P_{AB...N}$, enquanto que α é uma constante derivada teoricamente. Nota-se que para uma ligação de dois centros, estes índices de ligação são exatamente os mesmos que as ordens de ligação de Wiberg, esta generalizada para o caso não-ortogonal por Giambiagi e posteriormente por Mayer.^{202,203,204} Desse modo, mudanças nas ordens de ligação diatômicas entre átomos adjacentes são um primeiro indicio de modificações na aromaticidade. Outra característica interessante dos índices de multicentros é que os mesmos podem ser aplicados a anéis de quaisquer tamanhos, não sendo necessários quaisquer valores de referência. O critério GPA tem sido utilizado na caracterização da aromaticidade de diferentes sistemas, como polialcenos lineares,²⁰⁰ metano[10]anulenos,⁸ dentre outros.¹⁹⁸⁻²⁰⁰

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na presente revisão, o conceito de aromaticidade é retomado dentro de um panorama que abrange desde as idéias mais primitivas, mostrando a evolução das mesmas ao longo do tempo, até os critérios e/ou índices quantitativos mais recentes. O grande número de métodos teóricos e experimentais que aqui foram apresentados busca estabelecer os limites e critérios para se avaliar a aromaticidade enquanto fenômeno e com isso quantificá-la, a exemplo de outros tantos fenômenos da química. Muito provavelmente, outros critérios teóricos e experimentais devem surgir com o decorrer do tempo, complementando ou até mesmo superpondo-se aos já existentes. De maneira geral, esta revisão apresenta ao leitor o conceito de aromaticidade de uma forma mais pormenorizada, dentro de uma visão mais ampla e menos simplista, que explora desde os aspectos históricos até os índices quantitativos modernos tornando, portanto, evidente o caráter multidimensional que envolve o termo aromaticidade.

Em vista do grande número de índices de aromaticidade apresentados, uma pergunta pode ser colocada: Qual seria o melhor critério utilizado para que o leitor possa quantificar a aromaticidade de compostos de seu interesse? Uma resposta para essa pergunta deve ser baseada nos diferentes fatores que permeiam a escolha de determinado critério. Por exemplo, a classe de compostos em consideração (compostos orgânicos: anulenos, compostos heterocíclicos, ciclofanos, helicenos, derivados de adamantano, dentre outros; inorgânicos: óxidos, clusters, compostos organometálicos etc) de modo que se possa empregar o critério mais adequado. Um exemplo é a utilização de critérios magnéticos, como NICS, para a determinação da aromaticidade em sistemas com empilhamento π ou com pontes, uma vez que a presença da segunda porção aromática ou da ponte interferirá no campo magnético gerado pelas correntes π , de modo que o valor obtido pode ser super- ou subestimado. Um outro fator importante é a praticidade do índice empregado, por exemplo, em sistemas muito conjugados ficaria inviável empregar um método como o EDA, que se baseia na decomposição de energia de Morokuma e que envolveria um grande número de cálculos para se obter uma simples estimativa do grau de aromaticidade do composto em questão. Este fato não invalida o critério, mas o torna específico para determinadas situações. Do ponto de vista prático, se um químico sintetiza um novo composto e quer apenas evidenciar a existência de aromaticidade neste, pode fazer uso de uma análise experimental simples e extremamente rápida, a RMN de ^1H , que trará um forte indicativo de aromaticidade. Contudo, alguns equívocos podem ser cometidos caso haja núcleos de hidrogênio com blindagens semelhantes às dos núcleos presentes em compostos aromáticos.

Portanto, cabe única e exclusivamente ao usuário, leigo ou não, a escolha do melhor índice. Além disso, é sempre recomendável que se utilize mais que um critério para uma dada classe de compostos e que se comparem os resultados, verificando se os mesmos se correlacionam, ou se expressam uma mesma tendência quanto à estabilização aromática.

MATERIAL SUPLEMENTAR

A análise de decomposição de energia, EDA, a energia de ressonância topológica, TRE, a energia de ressonância pelo modelo dos circuitos conjugados, CCRE, e a referência 110 na sua forma completa, são apresentados no material suplementar, que está disponível gratuitamente em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelas Bolsas de Pós-Doutorado (G. F. Caramori, proc. n.º. 2007/04379-3; K. T. de Oliveira, proc. n.º2007/03589-4)). G. F. Caramori agradece ao Laboratório de QSAR e Modelagem Molecular de Compostos Bioativos, em especial à Profa. Dra. A. T. do Amaral pelos recursos computacionais cedidos e a L. de Rezende pelo suporte técnico. K. T. de Oliveira agradece à Profa. Dra. Y. Iamamoto e ao Prof. Dr. O. A. Serra pelas excelentes condições de trabalho oferecidas em seus grupos de pesquisa, em especial, para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Neus, J.; *Aromatizität: Geschichte und mathematische Analyse eines fundamentalen chemischen Begriffs*, HYLE – Publications: Germany, 2002.
2. Hofmann, A. W.; *Proc. R. Soc.* **1855**, 8, 1.
3. Krygowski, T. M.; Cyrański, M. K.; Czarnocki, Z.; Häfelinger, G.; Katritzky, A. R.; *Tetrahedron* **2000**, 56, 1783.
4. Krygowski, T. M.; Cyrański, M. K.; *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1385.
5. De Proft, F.; Geerlings, P.; *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1451.
6. Cyrański, M. K.; Krygowski, T. M.; Katritzky, A. R.; Schleyer, P. R.; *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1333.
7. Krygowski, T. M.; Cyrański, M. K.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 249.
8. Caramori, G. F.; de Oliveira, K. T.; Galembeck, S. E.; Bultinck, P.; Constantino, M. G.; *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 76.
9. Caramori, G. F.; Galembeck, S. E.; Laali, K. K.; *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 3242.
10. Portal ISI: <http://apps.isiknowledge.com>, acessada em Agosto 2008.
11. Jug, K.; Köster, A. M.; *J. Phys. Org. Chem.* **1991**, 4, 163.
12. Anderman, A. A. J.; *McGill J. Med.* **1996**, 2 em <http://www.med.mcgill.ca/mjm/issues/v02n02/aspirin.html>, acessada em Agosto 2008.
13. Gomes, A.; Fernandes, E.; Lima, J. L. F. C.; Mira, L.; Corvo, M. L.; *Curr. Med. Chem.* **2008**, 15, 1586.
14. Kale, A.; Gawande, S.; Kotwal, S.; *Phytother. Res.* **2008**, 22, 567.
15. Bagal, S. K.; Marquez, R.; *Nat. Prod. Rep.* **2008**, 25, 254.
16. Michael, J. P.; *Nat. Prod. Rep.* **2008**, 25, 139.
17. *The Porphyrin Handbook - Applications: Past, Present and Future*; Kadish, K.; Smith, K. M.; Guillard, R., eds.; Academic Press: Boston, 2000, vol. 6.
18. *The Porphyrin Handbook – Phthalocyanines: Synthesis*; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R., eds.; Academic Press: Boston, 2003, vol. 15.
19. *The Porphyrin Handbook – Applications of Phthalocyanines*; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R., eds.; Academic Press: Boston, 2003, vol. 19.
20. Silva, A. M. G.; de Oliveira, K. T.; Faustino, M. A. F.; Neves, M. G. P. M. S.; Tomé, A. C.; Silva, A. M. S.; Cavaleiro, J. A. S.; Brandão, P.; Felix, V.; *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 704.
21. de Oliveira, K. T.; Silva, A. M. S.; Tomé, A. C.; Neves, M. G. P. M. S.; Neri, C. R.; Garcia, V. S.; Serra, O. A.; Iamamoto, Y.; Cavaleiro, J. A. S.; *Tetrahedron* **2008**, 64, 8709.
22. King, R. B.; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1992**, 32, 42.
23. Hirsch, A.; Chen, Z.; Jiao, H.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2834.
24. King, R. B.; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2001**, 41, 517.
25. Corminboeuf, C.; Schleyer, P. V. R.; King, R. B.; *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 978.
26. Corminboeuf, C.; Wannere, C. S.; Roy, D.; King, R. B.; Schleyer, P. V. R.; *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 214.
27. Goldfuss, B.; Schleyer, P. V. R.; *Organometallics* **1997**, 16, 1543.

28. Firme, C. L.; Antunes, O. A. C.; Esteves, P. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 140.
29. Tshipis, C. A.; *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2740.
30. Faraday, M.; *Philos. Trans. R. Soc. London*, **1825**, *115*, 440.
31. Faraday, M. Em *Wikipedia, The Free Encyclopedia*; acessada em Junho 2008, de http://en.wikipedia.org/wiki/Michael_Faraday#Biographies_2.
32. Mitscherlich, E.; *Ann. Pharm.* **1834**, *9*, 39.
33. Benzene Em *Wikipedia, The Free Encyclopedia*; acessada em Julho 2008, de <http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Special:Cite&page=Benzene&id=227855012>.
34. Warren, D. S.; Gimarc, B. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5378.
35. Loschmidt, J.; *Konstitutions-Formeln der Organischen Chemie in Graphischer Darstellung*, Verlag Wilhelm Engelmann: Leipzig, 1913.
36. Ladenburg, A.; *Chem. Ber.* **1869**, *2*, 140; 272.
37. Katz, T. J.; Acton, N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2738.
38. Claus, A.; *Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organischen Chemie*, Freiburg, 1866.
39. Dewar, J.; *Proc. R. Soc. Edinburgh* **1866**, *6*, 82.
40. van Tamelen, E. E.; Pappas, S. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3789.
41. Armstrong, H. E.; *Proc. Chem. Soc. London* **1890**, *6*, 95.
42. Kekulé, F. A.; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1865**, *3*, 98.
43. Kekulé, F. A.; *Bull. Acad. Roy. Belg.* **1865**, *19*, 551.
44. Kekulé, F. A.; *Liebigs Ann. Chem.* **1866**, *137*, 129.
45. Japp, F. R.; *J. Chem. Soc.* **1898**, *73*, 97.
46. Benfey, O. T.; *J. Chem. Ed.* **1958**, *35*, 21.
47. Rocke, A. J.; *The Quiet Revolution: Hermann Kolbe and the Science of Organic Chemistry*, University of California Press: Berkeley, 1993.
48. Pascal, P.; *Lille. Ann. Chim. Phys.* **1910**, *19*, 5.
49. Pascal, P.; *Compt. Rend* **1910**, *150*, 1054.
50. Pascal, P.; *Rev. Gen. Sci. Pur. Appl.* **1923**, *34*, 388.
51. Craig, D. P.; *Non Benzenoid Aromatic Compounds*, ed. D. Insburg, Interscience: New York, 1959.
52. Ingold, C. K.; *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press: New York, 1953.
53. Schleyer, P. R.; Jiao, H.; *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209.
54. Lonsdale, K.; *Proc. R. Soc.* **1929**, *123*, 494.
55. Hückel, E.; *Z. Phys* **1931**, *70*, 204.
56. Hückel, E.; *Z. Phys* **1932**, *72*, 310.
57. Hückel, E.; *Z. Phys* **1932**, *76*, 628.
58. Hückel, E.; *Z. Elektrochem.* **1937**, *9*, 752.
59. Pauling, L.; Sherman, J.; *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 606.
60. Kistiakowski, B.; Ruhoff, J. R.; Smith, H. A.; Vaughan, W. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1657.
61. Frenking, G.; Krapp, A.; *J. Comp. Chem.* **2006**, *28*, 15.
62. Hess, B. A.; Schaad, L. J.; Nakagawa, M.; *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1669.
63. Haddon, R. C.; Raghavachari, K. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 289.
64. Katritzky, A. R.; Barczynski, P.; Musumarra, G.; Pisano, D.; Szafran, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7.
65. Katritzky, A. R.; Karelsen, M.; Sild, S.; Krygowski, T. M.; Jug, K.; *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5228.
66. Schleyer, P. v. R.; Freeman, P. K.; Jiao, H.; Goldfuss, B.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 337.
67. Chen, Z.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. V. R.; *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842.
68. Evans, M. G.; Polanyi, M.; *Trans Faraday Soc.* **1938**, *11*, 24.
69. Evans, M. G.; Warhurst, E.; *Trans Faraday Soc.* **1938**, *34*, 614.
70. Evans, M. G.; *Trans Faraday Soc.* **1939**, *35*, 824.
71. Allen, F. H.; Davies, J. E.; Galloy, J. J.; Johnson, O.; Kennard, O.; McRae, E. M.; Mitchell, G. F.; Smith, J. M.; Watson, D. G.; *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* **1991**, *31*, 187.
72. Domenicano, A.; Hargittai, I.; *Accurate Molecular Structures, Their Determination and Importance*, International Union of Crystallography, Oxford University Press: Oxford, 1992.
73. Párkányi, C. Em *Molecular Geometry as a Source of Chemical Information for π -Electron Compounds, Theoretical Organic Chemistry*; Krygowski, T. M.; Cyrański, M. K., eds.; Elsevier: Amsterdam, 1998, vol. 5, p. 153.
74. Julg, A.; Françoise, P.; *Theor. Chim. Acta* **1967**, *7*, 249.
75. Bird, C. W.; *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1409.
76. Gordy, W. J.; *J. Chem. Phys.* **1947**, *14*, 305.
77. Schomaker, V.; Stevenson, D. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 37.
78. Bird, C. W.; *Tetrahedron* **1992**, *48*, 335.
79. Pozharskii, A. F.; *Khim. Geterotsikl. Soed.* **1985**, 867.
80. Nyulaszi, L.; Varnai, P.; Veszpremi, T.; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1995**, *358*, 55.
81. Krygowski, T. M.; Ciesielski, A.; Cyrański, M. K.; *Chem. Pap.* **1995**, *49*, 128.
82. Kruszewski, J.; Krygowski, T. M.; *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3839.
83. Krygowski, T. M.; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1993**, *33*, 70.
84. Krygowski, T. M.; Cyrański, M. K.; *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10255.
85. Krygowski, T. M.; Cyrański, M. K.; *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1713.
86. Kveseth, K.; Seip, R.; Kohl, D. A.; *Acta Chem. Scand.* **1980**, *A34*, 31.
87. Pauling, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 542.
88. Caramori, G. F.; Galembeck, S. E.; *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 11784.
89. Diudea, M. V.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3626.
90. Diudea, M. V.; Vukičević, D.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, *7*, 1321.
91. Pauling, L.; *J. Chem. Phys.* **1936**, *4*, 673.
92. Pople, J. A.; *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 1111.
93. Waugh, J. S.; Fessenden, R. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 846.
94. Johnson, C. E.; Bovey, F. A.; *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 1012.
95. Osuma, S.; Poater, J.; Bofill, J. M.; Alemany, P.; Solà, M.; *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *428*, 191.
96. Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Allen, W. D.; Schaeffer III, H. F.; Schleyer, P. V. R.; *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1457.
97. Faglionni, F.; Ligabue, A.; Peloni, S.; Soncini, A.; Viglione, R. G.; Ferraro, M. B.; Zanasi, R.; Lazzaretti, P.; *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3457.
98. Abraham, J.; Thomas, W. W.; *J. Chem. Soc., Phys. Org. Sect.* **1966**, 127.
99. Pople, J. A.; *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 2559.
100. Musher, J. I.; *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 4081.
101. Na literatura, o sinal é omitido, de modo que se tenham sempre valores de χ negativos. Outra possibilidade seria na definição de anisotropia utilizar valores das componentes individuais, então se teria $\chi_{anis} > 0$. De maneira análoga à anisotropia, encontra-se na literatura (refs. 26 e 27) o critério $\Lambda > 0$, em que Λ é dado em unidades de $-10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Também estão corretas as formulações $\Lambda < 0$ ou $-\Lambda > 0$.
102. Watanabe, H.; Ito, K.; Kubo, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3294.
103. Mulay, L.; Fox, M. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1308.
104. Schleyer, P. V. R.; Jiao, H.; *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209.
105. Bremer, M.; Schleyer, P. V. R.; Schotz, k.; Kausch, M.; Schindler, M.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1978**, *26*, 761.
106. Flygare, W. H.; Schmalz, T. G.; Norris, C. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7961.
107. Dauben, H. J., Jr.; Wilson, J. D.; Laity, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 811.
108. Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. R. v. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
109. Frisch, M. J. et al.; *Gaussian 03, Revision D 02*, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2004.
110. Subramanian, G.; Schleyer, P. v. R.; Jiao, H.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 2638.
111. Jiao, H.; Schleyer, P. v. R.; Beno, R. B.; Houk, K. N.; Warmuth, R.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 2761.

112. Fokin, A. A.; Jiao, H.; Schleyer P. v. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9364.
113. Zywiets, T.; Jiao, H.; Schleyer, P. v. R.; de Meijere, A.; *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3417.
114. Patchkovskii, S.; Thiel, W.; *J. Mol. Mod.* **2000**, *6*, 67 e referências citadas.
115. Bühl, M.; *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 734.
116. Ferrer, S. M.; Molina, J. M.; *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1412.
117. McKee, M. L.; Wang, Z. X.; Schleyer, P. v. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4781.
118. Hirsch, A.; Chen, Z.; Jiao, H.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3915.
119. Manoharan, M.; De Proft, F.; Geerlings, P.; *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7971.
120. Lera, A. R.; Alvarez, R.; Lecea, B.; Torrado, A.; Cossio, F. P.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 557.
121. Schleyer, P. v. R.; Kiran, B.; Simon, D. V.; Sorensen, T. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 510.
122. Schleyer, P. v. R.; Manoharan, M.; Wang, Z.; Kiran, B.; Jiao, H.; Puchta, R.; Hommes, N. J. R. v. E.; *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2465.
123. Fleischer, U.; Kutzelnigg, W.; Lazzeretti, P.; Mühlkamp, V.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5298 e referências citadas.
124. Portella, G.; Poater, J.; Bofill, J. M.; Alemany, P.; Solà, M.; *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2509; Erratum **2005**, *70*, 4560.
125. Poater, J.; Bofill, J. M.; Alemany, P.; Solà, M.; *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1700.
126. Carey, F. A.; Sundberg, R. J.; *Advanced Organic Chemistry – Part A: Structure and Mechanisms*, 3rd ed., Plenum Press: New York, 1990.
127. Clayden, J.; Warren, S.; Greeves, N.; Wothers, P.; *Organic Chemistry*, 1st ed., Oxford: New York, 2001.
128. March, J.; *Advanced Organic Chemistry, Reaction, Mechanism and Structure*, 4th ed.; Wiley: New York, 1993.
129. Morokuma, K.; *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236.
130. Morokuma, K.; *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 294.
131. Ziegler, T.; Rauk, A.; *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1.
132. Minkin, V. I.; Glukhovtsev, M. N.; Simkin, B. Ya.; *Aromaticity and Antiaromaticity. Electronic and Structural Aspects*; J. Wiley: New York, 1994.
133. Pauling, L.; Sherman, J.; *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 606.
134. Kistiakowsky, G. B.; Ruhoff, J. R.; Smith, H. A.; Vaughan, W. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 146.
135. Pauling, L.; Wheland, G. W.; *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 362.
136. Kollmar, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4832.
137. Streitwieser, A.; *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley: New York, 1961.
138. Cramer, C. J.; *Essentials of Computational Chemistry – Theory and Models*, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc.: England, 2004.
139. Dewar, M. J. S.; *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, Book Co., Inc.: New York, 1969, ch. 5.
140. Dewar, M. J. S.; Gleicher, G. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 685.
141. Dewar, M. J. S.; Gleicher, G. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 692.
142. Dewar, M. J. S.; Llano, C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 789.
143. Schaad, L. J.; Hess, B. A., Jr.; *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1465.
144. Hess, B. A.; Schaad, L. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 305.
145. Schaad, L. J.; Hess, B. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3068.
146. Hess, B. A.; Schaad, L. J.; *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3418.
147. Hess, B. A.; Schaad, L. J.; Holyoke, C. W.; *Tetrahedron* **1972**, *28*, 5299.
148. Hess, B. A.; Schaad, L. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3907.
149. Hess, B. A.; Schaad, L. J.; Agranat, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5268.
150. Hess, B. A.; Schaad, L. J.; Holyoke, C. W.; *Tetrahedron* **1972**, *28*, 3657.
151. Gutman, I.; Milun, M.; Trinajstić, N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1692.
152. Trinajstić, N. Em *Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation*; Segal, G., ed.; Plenum: New York, 1977, Part A.
153. Gutman, I.; Milun, M.; Trinajstić, N.; *Match* **1975**, *1*, 171.
154. Trinajstić, N.; *Int. J. Quantum Chem.* **1977**, *511*, 469.
155. Aihara, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6840.
156. Aihara, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2048.
157. Aihara, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3339.
158. Aihara, J.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 2202.
159. Trinajstić, N.; *Int. J. Chem. Symp.* **1977**, *11*, 469.
160. Gutman, I.; Milun, M.; Trinajstić, N.; *Croat. Chem. Acta* **1976**, *48*, 87.
161. Aihara, J.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 3617.
162. Gutman, I.; *Bull. Soc. Chim. Beograd* **1978**, *43*, 191.
163. Randić, M.; *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3449.
164. Randić, M.; *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *38*, 68; Randić, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 444.
165. Plavšić, D.; Babiać, D.; Nikolić, S.; Trinajstić, N.; *Gazz. Chim. Ital.* **1993**, *123*, 243.
166. Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Radom, L.; Pople, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4796.
167. Radom, L.; Hehre, W. J.; Pople, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 289.
168. George, P.; Trachtman, M.; Bock, C. W.; Brett, A. M.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1976**, 1222.
169. Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A.; *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley: New York, 1986.
170. Glossary of Terms used in Theoretical Organic Chemistry, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1919.
171. Hehre, W. J.; McIver, R. T.; Pople, J. A.; Schleyer, P. v. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7162.
172. Radom, L.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 403.
173. George, P.; Trachtman, M.; Bock, C. W.; Brett, A. M.; *Theor. Chim. Acta* **1975**, *38*, 121.
174. George, P.; Trachtman, M.; Brett, A. M.; Bock, C. W.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 1036.
175. Baird, N. C.; *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 3535.
176. Wiberg, K. B.; Nakaji, D.; Breneman, C. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4178.
177. Fabian, J.; Lewars, E.; *Can. J. Chem.* **2004**, *82*, 50.
178. Cyrański, M. K.; Schleyer, P. v. R.; Krygowski, T. M.; Jiao, H.; Hohlneicher, G.; *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1657.
179. Moyano, A.; Paniagua, J. C.; *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2250.
180. Moyano, A.; Paniagua, J. C.; *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1858.
181. Cyrański, M. K.; *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3773.
182. Schleyer, P. v. R.; Pühlhofer, F.; *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2873.
183. Cappel, D.; Tüllmann, S.; Krapp, A.; Frenking, G.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *117*, 3683.
184. Jarowski, P. D.; Wodrich, M. D.; Wannere, C. S.; Schleyer, P. v. R.; Houk, K. N.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15036.
185. Bader, R. F. W.; *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon: Oxford, 1990.
186. Bader, R. F. W.; *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 9.
187. Bader, R. F. W.; *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
188. Fradera, X.; Austen, M. A.; Bader, R. F. W.; *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 304.
189. Chesnut, D. B.; Bartolotti, L. J.; *Chem. Phys.* **2000**, *257*, 175.
190. Poater, J.; Solà, M.; Duran, M.; Fradera, X.; *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 2052; Poater, J.; Solà, M.; Duran, M.; Fradera, X.; *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 4794.
191. Fradera, X.; Poater, J.; Simon, S.; Duran, M.; Solà, M.; *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *108*, 214.
192. Poater, J.; Solà, M.; Duran, M.; Fradera, X.; *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6249.
193. Poater, J.; Fradera, X.; Duran, M.; Solà, M.; *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 400.

194. Poater, J.; Duran, M.; Solà, M.; Silvi, B.; *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3911.
195. Matito, E.; Duran, M.; Solà, M.; *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 014109.
196. Alonso, M.; Poater, J.; Solà, M.; *Struct. Chem.* **2007**, *18*, 773.
197. Firme, C. L.; Galembek, S. E.; Antunes, O. A. C.; Esteves, P. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 1397.
198. Ponec, R.; Bultinck, P.; Saliner, A. G.; *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6606.
199. Bultinck, P.; Ponec, R.; van Damme, S.; *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 706.
200. Bultinck, P.; Ponec, R.; Carbó-Dorca, R.; *J. Comp. Chem.* **2007**, *28*, 152.
201. Giambiagi, M.; Giambiagi, M. S.; Mundim, K. C.; *Struct. Chem.* **1990**, *1*, 423.
202. Wiberg, K.; *Tetrahedron*, **1968**, *24*, 1083.
203. Giambiagi, M.; de Giambiagi, M. S.; Gempel, D. R.; Heymann, C. D.; *J. Chim Phys.* **1975**, *72*, 15.
204. Mayer, I.; *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, *97*, 270

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 Frenking¹ empregaram a análise de decomposição de energia (EDA),² para determinar a força das ligações π e da conjugação em moléculas carbocíclicas e heterocíclicas. Os autores analisaram e compararam o termo, ΔE_{π} , que é obtido a partir da decomposição do termo orbital de diferentes sistemas, empregando diferentes fragmentos e estruturas de referência. Os valores do termo ΔE_{π} indicam que apesar da grande estabilização aromática do benzeno, a contribuição π para as ligações C-C torna-se mais estabilizadora quando as geometrias são distorcidas para D_{3h} (hipotético ciclo-hexatrieno) e que as interações σ 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, ΔE_{int} , que é a diferença de energia entre a molécula e seus fragmentos na geometria fixa da molécula. ΔE_{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, ΔE_{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, ΔE_{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 ΔE_{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 ΔE_{π} e ΔE_{σ} . A energia de interação, ΔE_{int} , junto com a energia de preparação, ΔE_{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).³ Mais detalhes sobre EDA podem ser obtidos na literatura.⁴

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

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 ΔE_{π} e ΔE_{σ} é decorrente da decomposição do termo orbital, ΔE_{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 π e σ .

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)¹ utiliza-se da teoria dos grafos (em especial a de Sachs,² 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 α e β são as integrais de Coulomb e de ressonância, respectivamente, ϵ_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 π 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 π 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,^{1(a,d)} sistemas heterocíclicos, radicais,^{1(i,j)} compostos organometálicos,^{1(k)} dentre outros, além de apresentar boa correlação com as energias de ressonância de Hess-Schaad.^{1(o)}

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)¹ 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.^{1(c)} Dessa maneira, diz-se que a estrutura (II) possui dois circuitos conjugados, enquanto que as estruturas (I) e (III) possuem apenas um circuito con-

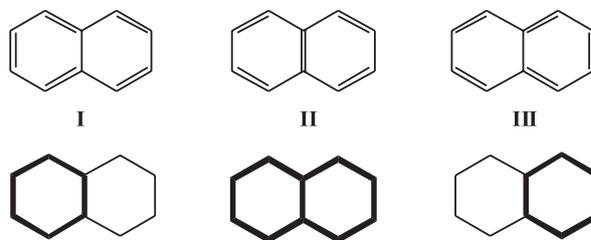


Figura 1S. Representação das três estruturas de valência de Kekulé do naftaleno e suas decomposições em circuitos conjugados

jugado. De acordo com este modelo, circuitos do tipo $(4n + 2)$ e $(4n)$ estabilizam e desestabilizam o sistema, respectivamente.^{1(c)} Segundo os autores, a energia de ressonância deve ser considerada como a contribuição total de todos os circuitos conjugados da molécula.^{1(b)} 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.^{1(c)} 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.^{1(c)} Mais detalhes podem ser encontrados no excelente artigo de revisão de Randić.^{1(a)}

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.