



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

Letícia Maria Pequeno Madureira

Balmy.jl: Desenvolvimento de *Software* para Cálculos de
Aromaticidade: Implementação com Ambiente Gráfico

Florianópolis
2022

Letícia Maria Pequeno Madureira

***Balmy.jl*: Desenvolvimento de *Software* para Cálculos de
Aromaticidade: Implementação com Ambiente Gráfico**

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

Florianópolis

2022

Letícia Maria Pequeno Madureira

***Balmy.jl*: Desenvolvimento de *Software* para Cálculos de
Aromaticidade: Implementação com Ambiente Gráfico**

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori
Orientador

Letícia Maria Pequeno Madureira

Este trabalho é dedicado aos meus pais, minha irmã
e aos meus colegas de grupo.

AGRADECIMENTOS

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

Não poderia deixar de citar todos os professores do Departamento de Química, particularmente o meu orientador Giovanni F. Caramori, que me ouviu, me ensinou e se tornou um exemplo de cientista para mim, por sua seriedade, compaixão e amor pelo conhecimento.

Seria injusto não agradecer meus colegas de laboratório, especialmente o Matheus Colaço, pelo carinho e confiança, o Felipe Schneider, pelas conversas e dicas valiosas para a construção deste projeto, e o Denner, pela amizade e descontração.

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

“Computer graphics of chemical structures and formulas are most important for the interaction between chemist and computer, particularly in the fields of organic synthesis and sub-structure searching. What appears to be well within the scope of modern technology is surprisingly difficult, because different conventional methods of presenting structures pictorially do not always follow the same rules.”

(David Weiniger, 1989)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Propostas para a estrutura do benzeno	13
Figura 2 – Correntes de anel e linhas de força induzidas no benzeno	14
Figura 3 – Fluxo de trabalho do <i>software</i> a ser produzido	21
Figura 4 – Aqui é mostrada a interface gráfica do projeto em questão, baseada em Gtk, que já foi finalizada. Os círculos sinalizam as funções de cada uma das funções associadas às áreas da GUI (<i>Graphical User Interface</i>)	22
Figura 5 – Estrutura do benzeno de acordo com a Tabela 1	23
Figura 6 – A configuração eletrônica dos elétrons π no estado fundamental	24
Figura 7 – Orbitais HOMO e LUMO do benzeno, segundo o procedimento descrito.	25
Figura 8 – Exemplo ilustrativo de um grafo cíclico não direcionado. Os pontos em azul representam os seis vértices que se conectam através das linhas pretas correspondentes às arestas. O equivalente à esquerda é um anel benzênico de Kekulé, com seis átomos de carbono ocupando os nodos de um ciclo hexagonal.	26
Figura 9 – Representação do grafo mostrado na Figura 8 com nodos enumerados sequencialmente de 1-6.	26
Figura 10 – Representação esquemática do algoritmo DFS (Algoritmo 1). Todos os nodos adjacentes são visitados até que sejam marcados como visitados (cinza). O ciclo é encontrado quando o último nodo é igual ao nodo raiz.	27
Figura 11 – Estrutura do metano de acordo com a Tabela 1	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Coordenadas cartesianas (em angstroms, Å) para átomos do metano. A molécula está representada tridimensionalmente na Figura 11	43
Tabela 2 – Orbitais atômicos para o metano. Na legenda, (a) indica que n, l, m são os números quânticos; (b) mostra que 2_{p_x} e 2_{p_y} são formados pelas combinações lineares dos STOs de $m = -1$ e $m = +1$, e nenhum destes AOs pode ser associado a um valor particular de m	43
Tabela 3 – Matriz de sobreposição para os STOs da Tabela 2 (Seção A.2) .	44
Tabela 4 – Matriz do Hamiltoniano para os STOs da Tabela 2 (Seção A.2)	45
Tabela 5 – Matriz do Hamiltoniano para os STOs da Tabela 2 (Seção A.2)	47
Tabela 6 – Coeficientes dos orbitais moleculares para a Tabela 2 (Seção A.2)	47

LISTA DE ALGORITMOS

1	Detecção de ciclos em grafos via DFS	28
---	--	----

SUMÁRIO

1	JUSTIFICATIVA	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1	AROMATICIDADE	12
2.2	CRITÉRIOS GEOMÉTRICOS	15
2.2.1	HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity)	15
2.3	CRITÉRIOS MAGNÉTICOS	16
2.3.1	Nucleus Independent Chemical Shift (NICS)	17
2.3.2	Anisotropy of the Induced Current Density (ACID)	18
3	OBJETIVOS	20
3.1	OBJETIVO GERAL	20
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
4	METODOLOGIA COMPUTACIONAL	21
4.1	LINGUAGEM DE PROGRAMAÇÃO	21
4.2	MÉTODO DE HUECKEL	22
4.3	DETECÇÃO DE ANÉIS PARA AFERIÇÃO DA AROMATICIDADE	25
4.4	TRATAMENTO DE RESÍDUOS	28
	Bibliografia	29
5	CRONOGRAMA DE ATIVIDADES	34
5.1	ATIVIDADES A SEREM REALIZADAS	34
5.2	CRONOGRAMA DE ATIVIDADES - DIAGRAMA DE GANTT	34
	APÊNDICE A – MÉTODO DE HUECKEL	36
A.1	TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES DE HUECKEL	36
	APÊNDICE B – TEORIA DE GRAFOS	40
	ANEXO A – RESULTADOS PRELIMINARES	42
A.1	COORDENADAS CARTESIANAS MOLECULARES	42
A.2	ORBITAIS ATÔMICOS (AOS)	43
A.3	MATRIZ DE SOBREPOSIÇÃO	44
A.4	MATRIZ DO HAMILTONIANO	44
A.5	AUTOVALORES E AUTOVETORES	46
A.6	ORBITAIS MOLECULARES	47

1 JUSTIFICATIVA

A computação gráfica aplicada a estruturas químicas e fórmulas moleculares é o elemento mais importante para a interação entre o químico e o computador, particularmente a busca de subestruturas na área de síntese orgânica,¹ pois a representação é a ferramenta que o usuário tem para manipular diretamente os objetos do estudo químico, sendo eles: átomos, moléculas (leia-se quaisquer agregados atômicos, independentemente da origem de suas interações) ou partes delas. Para isso, são empenhadas novas tecnologias que auxiliam na representação pictórica dos compostos químicos e dos átomos que os compõem. No entanto, este segue sendo um desafio, pois nem sempre os modelos aplicados utilizam-se das mesmas regras.²

Nesse seguimento, um dos avanços mais importantes é a aplicação da teoria de grafos à notação química e aos sistemas de busca de subestruturas e cálculos de propriedades, como a aromaticidade, que é muito sensível à geometria do sistema π , pois descreve as moléculas estabilizadas energeticamente pela deslocalização de elétrons móveis em ciclos (geometrias fechadas). Tal temática é extremamente explorada por trabalhos que vem sendo somados desde a primeira citação de Hoffmann na literatura, em 1855. Por exemplo, com uma busca sobre os termos aromático/aromaticidade no *Google Scholar* no período de 2016 a 2022, foram encontrados mais de 380 trabalhos/dia publicados, sendo a maioria destes na área de Química, uma vez que, entre os compostos carbocíclicos, destacam-se os derivados aromáticos, cuja estabilidade e reatividade dependem do caráter de deslocalização eletrônica. Para tais sistemas, é possível utilizar a equalização dos comprimentos de ligação como principal critério geométrico de análise quantitativa.

Ou seja, o presente trabalho pretende relacionar as propriedades extraídas das representações moleculares com a computação gráfica das estruturas químicas, produzindo uma interface gráfica para manipular esses compostos. A partir dessa ferramenta, o usuário será capaz de calcular os parâmetros de aromaticidade, cujo critério primário de identificação baseia-se no decréscimo de energia relativo ao efeito da conjugação eletrônica, denominada energia de estabilização aromática (do inglês, ASE). Por ser um conceito multidimensional, existe uma grande variedade de parâmetros capazes de avaliar quantitativamente o fator de estudo.

Além disso, a aromaticidade é um conceito explorado de forma superficial e

pouco visual dentro das salas de aula. Uma vez que as dificuldades de compreensão por parte dos graduandos em relação aos conceitos e fenômenos originam-se na forma com que são apresentados,³ a ferramenta proposta poderá ser difundida para uso didático-pedagógico, podendo ser utilizada por discentes e docentes durante as aulas no sentido de demonstrar os modelos de classificação e a multidimensionalidade da aromaticidade, facilitando o entendimento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AROMATICIDADE

Historicamente, as primeiras evidências do uso da terminologia *aromática(o)* remontam ao ano de 1800, mais especificamente à classificação qualitativa¹ de substâncias e óleos essenciais oriundos de produtos naturais através do odor, a exemplo da vanilina e do anetol. Nada obstante, tal ideia caiu em desuso por conduzir, mesmo na época, a associações espúrias como no caso do (-)-mentol.

Décadas depois (1825), Michael Faraday⁴⁻⁶ conseguiu isolar pela primeira vez o benzeno², um hidrocarboneto aromático com alto grau de toxicidade associado.⁸ Ele foi encontrado por Faraday no gás de iluminação usado em Londres na época, o acetileno, produzido através da pirrólise do óleo de baleia e submetido a forte compressão para gerar o benzeno. Tal episódio representa um marco extremamente significativo para a construção da ideia de aromaticidade, uma vez que o benzeno é inegavelmente o composto mais famoso dessa classe de moléculas com propriedades derivadas da deslocalização de elétrons π .⁹

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

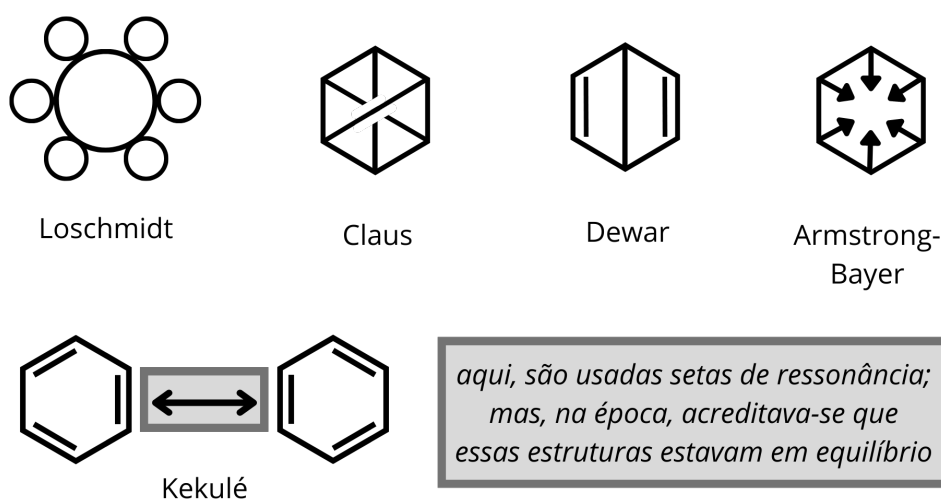
A partir de 1860 os químicos estruturalistas; como Loschmidt (1861) Laderburg (1869), Claus (1866) e Dewar (1866), começaram a intencionar hipóteses sobre a estrutura do benzeno (Figura 1), até chegar, em 1865, na proposta de Kekulé, que se assemelha mais ao que seria a real representação estrutural do composto,

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

² O nome do benzeno é derivado do ácido benzoico, descoberto no século XVI. O ácido foi assim designado por ter sido obtido pela destilação seca da goma de benjoim, uma planta nativa da Sumatra, descrita pela primeira vez por Nostradamus em 1555, depois por Aleixo Pedemontanus em 1560 e, em seguida, por Blaise de Vinagère, no ano de 1596⁷

fato que só foi devidamente reconhecido décadas mais tarde (1890) e comprovado em 1929,¹⁰ com a obtenção da primeira estrutura de raios-X de um derivado, o hexametilbenzeno. A base que sustenta até hoje esse modelo foi relatada inicialmente em todo o seu trabalho envolvendo os ácidos benzóico e salicílico, de ordem crucial para o avanço de diversos conceitos químicos.

Figura 1 – Propostas para a estrutura do benzeno

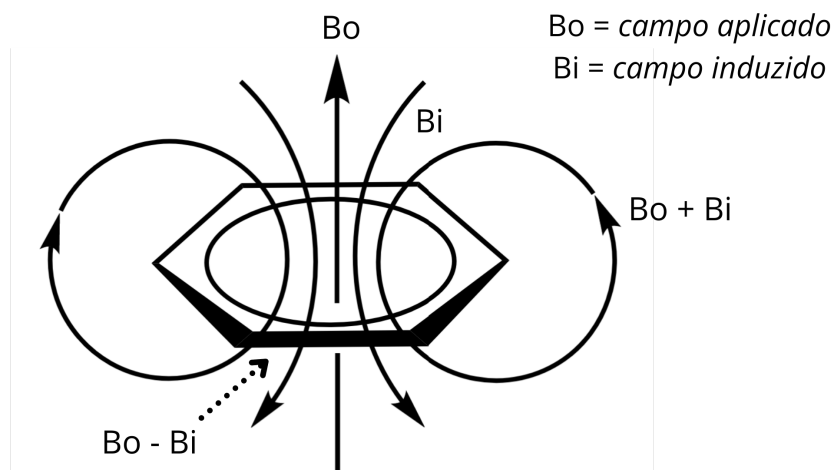


Fonte: Autor(a). Adaptada de Caramori et al.¹¹

Com a virada do século XIX para o XX, passou-se a ganhar entendimento da inexistência de um equilíbrio formal entre as formas isoláveis do benzeno, mas sim das estruturas canônicas de ressonância que perfazem um híbrido com elétrons móveis através de um efeito isomérico chamado mesomeria.¹²⁻¹⁴ Os compostos insaturados aromáticos possuem, também, propriedades aditivas inerentes aos átomos e ligações que os constituem, como a exaltação da susceptibilidade magnética.¹⁵⁻¹⁷ Segundo Pascal (1910) no artigo intitulado *Magnetochemical researches*,¹⁸ a mobilidade eletrônica em estruturas cujas ligações duplas são alternadas torna-as diamagnéticas, isto é, não possuem magnetização a campo zero e apresentam uma magnetização contrária quando um campo é aplicado (Figura 2). Por isso, os compostos aromáticos são capazes de induzir campos magnéticos significativos a

ponto de interferir nas frequências de ressonância de átomos ligados ao anel aromático. Neste caso, são conhecidos os efeitos de proteção e desproteção de núcleos provocados pelas correntes de anel.

Figura 2 – Correntes de anel e linhas de força induzidas no benzeno



Fonte: Autor(a). Adaptado de Caramori et al.¹¹

Foi então no ano de 1931, quando a fundamentação estrutural da aromaticidade se tornava mais sólida, que surgiu uma das primeiras regras de classificação de moléculas aromáticas desenvolvida por Erich Hueckel.¹⁹ Utilizando a teoria dos orbitais moleculares, ele elucidou muitos pontos sobre as propriedades eletrônicas de compostos orgânicos, o que o permitiu demonstrar que hidrocarbonetos cíclicos com $(4n+2)$ elétrons π (sendo n um número inteiro) possuem um incremento da estabilidade energética. Hueckel^{19,20} justificou este efeito através da distribuição eletrônica dos compostos aromáticos, uma vez que, para ele, a razão do abaixamento da energia dos compostos aromáticos devia-se à ausência de elétrons desemparelhados.

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

hidrogênios internos das estruturas dos [10]anulenos afetam boa conjugação do sistema π .²¹

Simultaneamente, surgiram algumas estratégias experimentais para a determinação das energias de ressonância, que justificam o aumento da estabilidade dos compostos aromáticos. Pauling (1933)^{22,23} e Kistiakowsky (1936) calcularam a energia de ressonância do benzeno baseando-se nos calores de hidrogenação ($\Delta H_{\text{hidrogenação}}^{\circ}$) de algumas reações selecionadas. Eles encontraram valores em torno de 36 kcal/mol, o que serviu para comparar com os parâmetros já conhecidos para alcenos não conjugados e assim aprofundar o estudo físico-químico da aromaticidade. Dessa forma, com o avanço da química quântica e dos métodos teóricos de análise dos arranjos atômicos no século XX, evoluíram também os critérios para se avaliar se os compostos podem ser classificados como (i) *aromáticos* (estabilizados por ressonância de elétrons), (ii) *não-aromáticos* (não sofrem efeito mesomérico) ou (iii) *antiaromáticos* (desestabilizados por efeitos geométricos, torcionais e estereoeletrônicos); quais sejam, de origem geométrica (Seção 2.2), magnética (Seção 2.3) e energética.

2.2 CRITÉRIOS GEOMÉTRICOS

2.2.1 HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity)

É um modelo geométrico para a quantificação da aromaticidade local, aplicável tanto para sistemas cujos anéis possuem apenas átomos de carbono, quanto para sistemas contendo heteroátomos. O HOMA emprega o conceito de comprimentos ótimos de ligação, R_{opt} , como referência que traz como correção para a interpretação da aromaticidade a implementação de comprimentos ótimos de ligação como referência, denominados R_{opt} (Equação (1)), dirimindo alguns dos erros supracitados.

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

sendo R_i os descritores de comprimentos individuais de ligação e n o número de ligações sobre o qual o somatório é feito e α é uma constante empírica, de modo a fornecer HOMA=0 para estruturas de Kekulé com comprimentos de ligação

CC iguais aos polienos acíclicos e HOMA=1 para sistemas que possuem todas as ligações com comprimentos iguais a R_{opt} ¹¹ (Equação (2)), nos quais as energias de compressão e expansão são mínimas.

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

Assim, R_{opt} (Equação (2)) é definido pelas médias ponderadas dos comprimentos de ligações simples (R_s) e das duplas (R_d), sendo K_s e K_d as proporções/quantidade de ligações simples e duplas no sistema analisado, respectivamente. Energeticamente, pode se descrever o raio ótimo em termos da minimização da energia de deformação, E_{def} (Equação (3)), determinada pelo potencial harmônico.

$$E_{def} = -\frac{1}{2} \left(k_d \sum [R_r - R_d]^2 + k_s \sum [R_r - R_s]^2 \right) \quad (3)$$

O índice traz um detalhamento da aromaticidade por particionar de maneira analítica os dois descritores que decrescem a propriedade (Equação (4)): o alongamento de comprimento de ligação (denominado parâmetro EN) e o termo geométrico, que descreve o aumento da alternância dos comprimentos de ligação (GEO). Nesse sentido, o HOMA foi aprimorado em relação aos quantificadores de aromaticidade anteriores para ser aplicado a sistemas com heteroátomos, representando essas ligações por números de ligação de Pauling.^{22,24}

$$HOMA = 1 - EN - GEO \quad (4)$$

2.3 CRITÉRIOS MAGNÉTICOS

Por apresentarem correntes diamagnéticas em função de um campo magnético externo, os compostos aromáticos mostraram que, cada um dos elétrons p_z dos carbonos aromáticos são livres para se movimentarem entre átomos com os quais interagem diretamente. Uma das consequências dessa propriedade magnética é o deslocamento químico característico dos prótons, fator bastante explorado pela análise experimental dos compostos químicos através de RMN ¹H, que apresenta diferenças se compararmos sistemas aromáticos (cujo deslocamento dos hidrogênios

está localizada geralmente entre 7-8 ppm) com olefínicos (por volta de 5-6 ppm). Isso ocorre porque os hidrogênios aromáticos possuem maior desblindagem em relação aos hidrocarbonetos (etileno, por exemplo), como definidos pelos modelos de Pople, *double dipole*, *double loop*. No entanto, esse critério deve ser aplicado corretamente, pois as variações nos valores experimentais não se devem somente ao caráter aromático. Além disso, os deslocamentos químicos de hidrogênios não mensuram corretamente a aromaticidade em sistemas moleculares π -stacked, que consiste em anéis empilhados.

A equação 5 representa a magnetização M , observada quando uma dada amostra de um composto é submetida a um campo magnético externo de intensidade B_o , na qual χ_M é a susceptibilidade magnética molar, usada para classificar os compostos em diamagnéticos ($\chi_M < 0$) ou paramagnéticos ($\chi > 0$), sendo representada pela média dos três componentes dos tensores ortogonais (eq. 6).

$$M = \chi_M B_o \quad (5)$$

$$\chi_M = \frac{1}{3} \left(\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz} \right) \quad (6)$$

Esse fator é, portanto, aplicado à investigação da aromaticidade no cálculo da exaltação da susceptibilidade magnética Λ , que representa a diferença entre χ_M e a substância de referência χ'_M , que não contenha deslocalização eletrônica cíclica (eq. 7). Desta forma, designa-se $\Lambda > 0$ para compostos aromáticos e $\Lambda < 0$ para antiaromáticos.

$$\Lambda = \chi_M - \chi'_M \quad (7)$$

2.3.1 Nucleus Independent Chemical Shift (NICS)

É um índice de aromaticidade amplamente utilizado, sendo citado mais de 2700 vezes em 18 anos de uso.¹⁵ Inicialmente foi aplicado para simular o deslocamento químico do hélio nos fulerenos encapsulados de hélio.²⁵⁻²⁷ Apesar da popularidade, o NICS sofre de limitações, por ser um descritor local que não fornece uma imagem clara da densidade de corrente.²⁶

Esse conceito foi introduzido em 1996 por Schleyer,¹⁵ sendo desenvolvida para avaliar aromaticidade local em sistemas policíclicos. Embora tenha recebido críticas, o método é generalizadamente aceito e aplicado. Recentemente, os valores totais de NICS foram utilizados para acessar a aromaticidade de diferentes famílias de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com boa concordância em relação a outros índices.

O primeiro modelo para o fator fora calculado nos centros geométricos dos anéis, mas posteriormente percebeu-se que a estrutura σ influencia esses valores (pelo menos em alguns sistemas, como o ciclopropano), sugerindo que o acesso à aromaticidade e antiaromaticidade por meio do índice NICS deveria ser calculado a uma distância do plano do anel. Desse modo, o valor a 1.0 Å acima do plano é considerado o valor padrão(NICS(1)).

2.3.2 Anisotropy of the Induced Current Density (ACID)

A aromaticidade é a forma cíclica da deslocalização eletrônica. Por não ser um conceito físico rigoroso, é difícil de ser mensurado. Nesse sentido, esquemas de orbitais localizados foram usados como auxiliares para este procedimento, como Foster-Boys e Pipek-Mezey. As observáveis quantificadas foram: geometria (comprimentos de ligação equalizados), energia (estabilização aromática) e propriedades magnéticas (suscetibilidade magnética ou deslocamentos magnéticos nucleares).²⁸

A densidade de corrente indica a corrente do anel nos sistemas aromáticos, construindo uma noção intuitiva de que os elétrons são móveis em uma molécula. Isso é paralelo à corrente macroscópica que é induzida por um campo magnético em um condutor(dotado de mobilidade eletrônica). Nesse sentido, chegamos mais perto de uma definição formal da deslocalização, fisicamente sustentada.

Em termos matemáticos, a função da densidade de corrente em moléculas $\vec{J}_p^{(1)}$ (eq. 10)²⁹ pode ser derivada da definição clássica de densidade de fluxo \vec{J}_o (eq. 8 e eq. 9) (carga \times velocidade)²⁹ ponderando a expressão pela densidade de probabilidade do elétron e introduzindo o potencial vetorial A e aplicando um tratamento perturbativo de 1ª ordem à função de onda em um campo magnético.

$$\vec{J}_o = -e\vec{v} \quad (8)$$

$$\vec{J}_o = \frac{-e}{2m_e}(\Psi^* \vec{p} \Psi + \Psi \vec{p}^* \Psi^*) \quad (9)$$

$$\vec{J}^{(1)} = -i \left(\frac{e\hbar}{2m_e} \right) \sum_{n=1}^N (a_n - a_n^*) (\Psi_n \nabla \Psi_o - \Psi_o \nabla \Psi_n) - \left(\frac{e^2}{m_e} \right) A \Psi_o^2 \quad (10)$$

Na equação 10, a_n são os coeficientes na combinação linear de Ψ_n descrevendo a perturbação da função de onda. A expressão resultante para a corrente pode ser separada em uma contribuição paramagnética e diamagnética. No entanto, somente a densidade de corrente tem uma significância física porque a contribuição dos termos individuais depende da origem do medidor.

As correntes que são induzidas nas camadas internas, onde os elétrons ocupam orbitais centrados no átomo, são várias ordens de magnitude maior do que as chamadas correntes interatômicas. Desse modo, as grandes correntes locais são um problema na visualização das correntes como gráficos das correntes de densidade. Além disso, as correntes desaparecem no plano nodal dos sistemas π .²⁸

No entanto, existem problemas em implementar essa abordagem como uma medida geral da deslocalização. A corrente de densidade é um campo vetorial, onde um vetor é atribuído a cada ponto do espaço. Ou seja, uma visualização é restrita a uma seção de plano escolhida na qual os vetores são projetados para um conjunto de pontos. Nesse modelo de representação, o comprimento dos vetores é proporcional ao módulo e à magnitude da corrente. Além disso, essa técnica é implementada em sistemas planares ou que podem ser aproximados por um plano, dependendo da molécula e da orientação relativa do campo magnético, embora a *default* seja aplicar o campo magnético ortogonalmente ao plano seccional, que por sua vez é paralelo ao sistema molecular.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um *software* de interação gráfica na linguagem de programação **julia** capaz de representar a molécula tridimensionalmente através da leitura de dados de coordenadas atômicas e assim retornar parâmetros de aromaticidade segundo a metodologia definida pelo usuário (HOMA, NICS, ACID). Assim, poderá ser utilizado como uma ferramenta de pós-processamento para o cálculo de propriedades eletrônicas. Além disso, também pretende-se implementar métodos semiempíricos de baixo custo computacional (Hueckel e Hueckel estendido) para auxiliar na avaliação e representação dos orbitais atômicos e moleculares.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

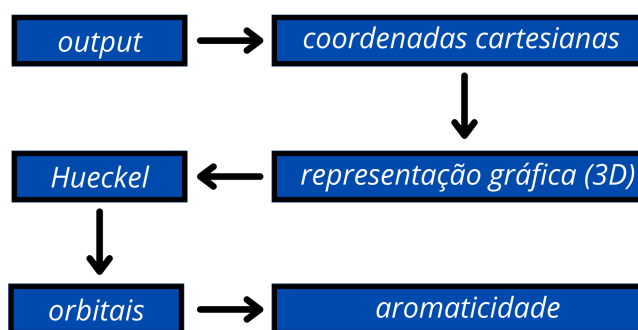
- Utilizar métodos semiempíricos para avaliar orbitais atômicos e moleculares.
- Automatizar a leitura de arquivos de saída *outputs logfiles* de cálculos de estrutura eletrônica molecular visando extrair dados geométricos para determinar critérios de aromaticidade geométricos em sistemas orgânicos, através de uma interface gráfica.
- Utilizar a teoria de grafos para implementar a determinação dos índices HOMA, EN, e GEO;
- Realizar *benchmark* dos resultados obtidos com estruturas já reportadas na literatura para fins de validação e comparação do tempo de computação na metodologia aplicada.

4 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

4.1 LINGUAGEM DE PROGRAMAÇÃO

O código do trabalho em questão será desenvolvido com o uso da linguagem de programação Julia (**julia**),^{30,31} criada especificamente para ciência e mineração de dados, álgebra linear complexa (com a biblioteca nativa chamada LinearAlgebra.jl) e aprendizado de máquina. Sua vantagem principal é a velocidade de resposta, devido ao fato de ser compilada via tradução dinâmica (*Just in time*) e pela sua tipagem ser forte e dinâmica. Tais fatores contribuem para o incremento significativo no desempenho da linguagem **julia** em relação à linguagem Python, por exemplo. No caso dos cálculos que serão realizados, a escolha é justificada porque a linguagem é otimizada para o uso matemático, devido à sua sintaxe adaptada para equações e expressões numéricas.

Figura 3 – Fluxo de trabalho do *software* a ser produzido

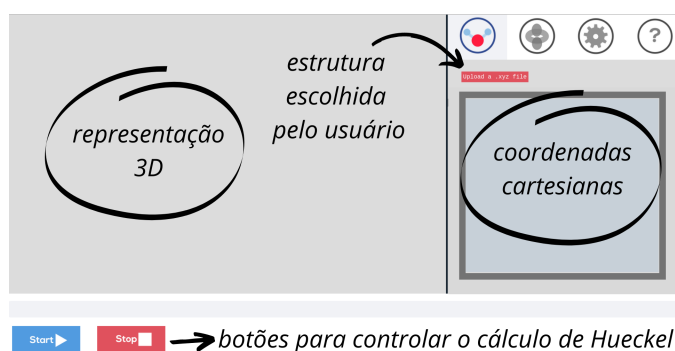


Fonte: Autor(a)

A interface gráfica (Figura 4) será construída com o uso do Gtk.jl e GtkReactive.jl, bibliotecas baseadas na estrutura do Gtk. O software estará disponível para acesso no navegador de internet do usuário, sendo hospedado no GitHub Pages, o qual consiste em um serviço de hospedagem de site estático, ou seja, um projeto que utiliza arquivos HTML, CSS e JavaScript (usado de forma paralela com a linguagem **julia**) diretamente de um repositório no GitHub. Essa hospeda-

gem ocorre pela execução dos arquivos procedida pela publicação em um site. A ferramenta permite hospedar de forma gratuita o seu site no domínio github.io do GitHub ou no próprio domínio personalizado. O nome do código a ser desenvolvido é Balmy.jl, em referência ao termo *balmy*, de origem inglesa, que significa *aromático*, em referência ao foco do *software*.

Figura 4 – Aqui é mostrada a interface gráfica do projeto em questão, baseada em Gtk, que já foi finalizada. Os círculos sinalizam as funções de cada uma das funções associadas às áreas da GUI (*Graphical User Interface*)

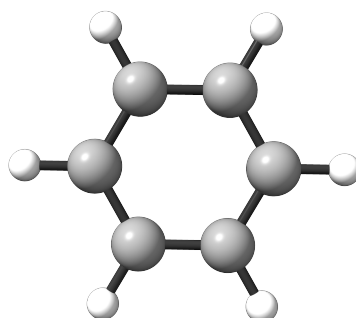


Fonte: Autor(a)

4.2 MÉTODO DE HUECKEL

Para visualizar os orbitais moleculares dos compostos definidos pelo usuário, serão utilizados os métodos semiempíricos de Hueckel e Hueckel estendido (para mais informações sobre a implementação do método de Hueckel estendido no projeto em questão, veja o Apêndice A). Por coerência e simplicidade, será usada como exemplo demonstrativo a estrutura aromática mais simples, qual seja, o benzeno, uma estrutura de seis carbonos (Figura 5), cada um contribuindo com um orbital $2p_z$, através dos quais podem ser construídos os orbitais π . Como estão sendo consideradas as combinações lineares de seis orbitais moleculares, a dimensão do determinante secular vai ser 6×6 , obtendo-se seis diferentes orbitais moleculares π .

Figura 5 – Estrutura do benzeno de acordo com a Tabela 1



Fonte: Autor(a)

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \alpha - E & \beta \end{vmatrix} \quad (11)$$

Esse determinante secular fornece um polinômio de grau 6 para a energia E . Usando a mesma abordagem aplicada ao butadieno, toma-se $x = (\alpha - E)/\beta$. O determinante resultante pode ser expandido para obter-se a Equação (12).

$$x^6 - 6x^4 + 9x^2 = 0 \quad (12)$$

As seis raízes para essa equação são: $x = \pm 1, \pm 1, \pm 2$, dando as energias para os seis orbitais moleculares da Equação (13).

$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha + 2\beta \\ E_2 &= E_3 = \alpha + \beta \\ E_4 &= E_5 = \alpha - \beta \\ E_6 &= \alpha - 2\beta \end{aligned} \quad (13)$$

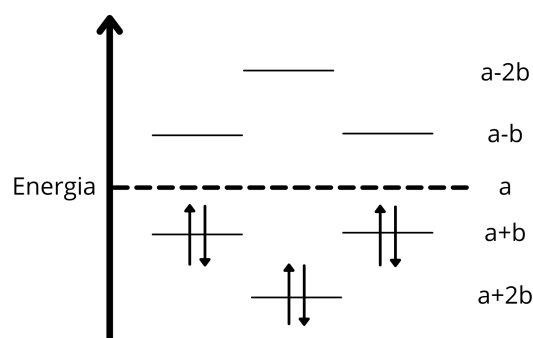
O diagrama de níveis de energia para o benzeno é dado na Figura 6. Os seis elétrons π são colocados nos três níveis de energia mais baixos. Desse modo, a energia eletrônica em benzeno é definida pela Equação (14).

$$E_{\pi} = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta \quad (14)$$

As funções de onda resultantes para os seis orbitais moleculares π do benzeno são dados pela Equação (15).

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2p_{z1} + 2p_{z2} + 2p_{z3} + 2p_{z4} + 2p_{z5} + 2p_{z6}) \implies E_1 = \alpha + 2\beta \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{4}}(2p_{z2} + 2p_{z3} - 2p_{z5} - 2p_{z6}) \implies E_2 = \alpha + \beta \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(2p_{z1} + \frac{1}{2}2p_{z2} - \frac{1}{2}2p_{z3} - 2p_{z4} - \frac{1}{2}2p_{z5} + \frac{1}{2}2p_{z6}) \implies E_3 = \alpha + \beta \\ \psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{4}}(2p_{z2} - 2p_{z3} + 2p_{z5} - 2p_{z6}) \implies E_4 = \alpha - \beta \\ \psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(2p_{z1} - \frac{1}{2}2p_{z2} - \frac{1}{2}2p_{z3} + 2p_{z4} - \frac{1}{2}2p_{z5} - \frac{1}{2}2p_{z6}) \implies E_5 = \alpha - \beta \\ \psi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2p_{z1} - 2p_{z2} + 2p_{z3} - 2p_{z4} + 2p_{z5} - 2p_{z6}) \implies E_6 = \alpha - 2\beta \end{aligned} \quad (15)$$

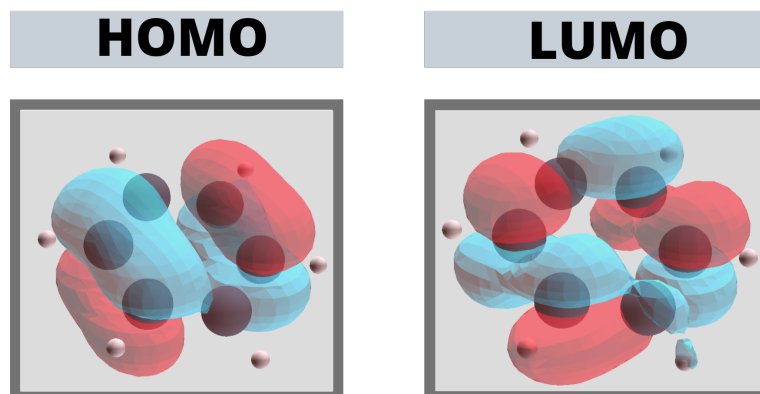
Figura 6 – A configuração eletrônica dos elétrons π no estado fundamental



Fonte: Autor(a)

Para ilustrar os orbitais HOMO e LUMO do procedimento já relatado para o benzeno, foi utilizado o Balmy.jl. O resultado preliminar é mostrado na Figura 7

Figura 7 – Orbitais HOMO e LUMO do benzeno, segundo o procedimento descrito.



Fonte: Autor(a)

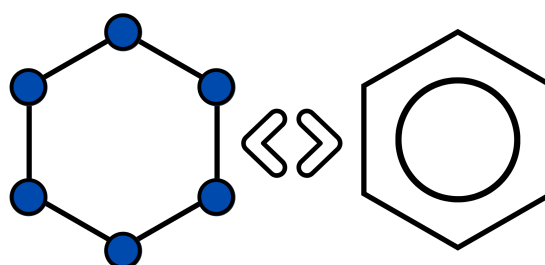
4.3 DETECÇÃO DE ANÉIS PARA AFERIÇÃO DA AROMATICIDADE

Ao acessar a interface gráfica, será possível ao usuário subir um arquivo de extensão .xyz, contendo as informações em coordenadas cartesianas da estrutura a ser analisada (Figura 3). O sistema de interesse será processado computacionalmente e transformado em um grafo G , que corresponde a uma coleção de vértices (pontos) chamados genericamente de V e arestas (linhas) denotadas por E . Formalmente um grafo simples G é definido como um par ordenado $(V(G), E(G))$, o qual consiste de um conjunto $V(G)$ de vértices V não vazio e um conjunto de arestas $E(G) = E$ contendo pares não ordenados de elementos distintos de V , uma vez que cada elemento de $E(G)$ é uma linha que conecta dois pontos de $V(G)$. Para maiores detalhes sobre a teoria de grafos, acesse o Apêndice B.

Desse modo, transpõe-se a representação apresentada na Figura 8 para as estruturas químicas de interesse, uma vez que os átomos podem ser considerados os análogos químicos dos vértices, e as ligações, das arestas. Enumerando-se sequencialmente os nodos do grafo derivado do benzeno como na Figura 9, é possível então verificar computacionalmente onde esses pontos estão localizados.

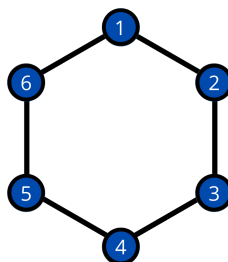
O grafo gerado é, portanto, classificado através de uma matriz de adjacência

Figura 8 – Exemplo ilustrativo de um grafo cíclico não direcionado. Os pontos em azul representam os seis vértices que se conectam através das linhas pretas correspondentes às arestas. O equivalente à esquerda é um anel benzênico de Kekulé, com seis átomos de carbono ocupando os nodos de um ciclo hexagonal.



Fonte: Autor(a)

Figura 9 – Representação do grafo mostrado na Figura 8 com nodos enumerados sequencialmente de 1-6.



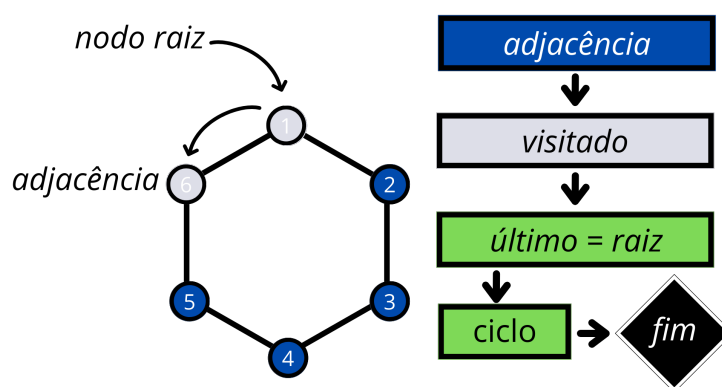
Fonte: Autor(a)

$A(G)$, de ordem n . Tal fator dimensional é igual ao número de vértices do grafo (nesse caso, isso equivale à quantidade de átomos de carbono). Para calcular os parâmetros de aromaticidade listados na Seção 2.2 e Seção 2.3, é necessário primeiramente identificar os anéis das estruturas policíclicas aromáticas. Isso é facilmente feito com o uso da técnica DFS (*Depth First Search*).

O DFS^{32,33} (busca em profundidade) é um algoritmo recursivo que perpassa todos os vértices de um grafo ou de uma árvore de dados através do conceito de

backtracing (retorno). Ou seja, ele começa em um nodo raiz definido arbitrariamente e a partir dele explora suas adjacências através da expansão da árvore de busca, aprofundando-se até que o alvo da busca seja encontrado ou até que ele se depare com um nó que não possui adjacências (nodo folha). Então a busca retrocede (*backtrack*) e começa no próximo nó. Numa implementação não-recursiva, todos os nós expandidos recentemente são adicionados a uma pilha, para realizar a exploração (Algoritmo 1, Figura 10).

Figura 10 – Representação esquemática do algoritmo DFS (Algoritmo 1). Todos os nodos adjacentes são visitados até que sejam marcados como visitados (cinza). O ciclo é encontrado quando o último nodo é igual ao nodo raiz.



Fonte: Autor(a)

Algoritmo 1: Detecção de ciclos em grafos via DFS

Data: vértice geral v_n
Result: *true* se o ciclo é encontrado

```
1 Function detectcycle( $v_n$ )
2   |  $mark(v_n, visited)$ ;
3   | for  $v_{n'} \in neighbors(v_n)$  do
4     |   if  $mark(v_n) == visited$  then
5       |     if  $v_n == v_{n'}$  or  $v_n \neq parent(v_{n'})$  then
6         |       | return true ;
7         |     end
8       |   else
9         |     if  $detectcycle(v_{n'})$  then
10        |       | return true ;
11        |     end
12        |   end
13   | end
```

4.4 TRATAMENTO DE RESÍDUOS

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

BIBLIOGRAFIA

- (1) Weininger, D. *Journal of Chemical Information and Modeling* **1990**, *30*, 237–243, DOI: 10.1021/ci00067a005 (ver p. 10).
- (2) Weininger, D. *Journal of Chemical Information and Modeling* **1988**, *28*, 31–36, DOI: 10.1021/ci00057a005 (ver p. 10).
- (3) Cunha, S. *Química Nova* **2018**, DOI: 10.21577/0100-4042.20170231 (ver p. 11).
- (4) FARADAY, M. *Nature* **1925**, *115*, 1001–1001, DOI: 10.1038/1151001a0 (ver p. 12).
- (5) Wilson, J. *Ambix* **2012**, *59*, 241–265, DOI: 10.1179/174582312x13457672281821 (ver p. 12).
- (6) Martín, N.; Scott, L. T. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 6397–6400, DOI: 10.1039/c5cs90085a (ver p. 12).
- (7) Nagel, B. *Acta Biotechnologica* **1990**, *10*, 444–444, DOI: 10.1002/abio.370100511 (ver p. 12).
- (8) Solomon, L. M. *Archives of Dermatology* **1977**, *113*, 353, DOI: 10.1001/archderm.1977.01640030099018 (ver p. 12).
- (9) *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1825**, *115*, 440–466, DOI: 10.1098/rstl.1825.0022 (ver p. 12).
- (10) *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1929**, *123*, 494–515, DOI: 10.1098/rspa.1929.0081 (ver p. 13).

-
- (11) Caramori, G. F.; de Oliveira, K. T. *Química Nova* **2009**, *32*, 1871–1884, DOI: 10.1590/s0100-40422009000700034 (ver pp. 13, 14, 16).
- (12) Murrell, J. N.; McEwen, K. L. *The Journal of Chemical Physics* **1956**, *25*, 1143–1149, DOI: 10.1063/1.1743166 (ver p. 13).
- (13) INGOLD, C. K. *Nature* **1934**, *133*, 946–947, DOI: 10.1038/133946b0 (ver p. 13).
- (14) Oudar, J.; Person, H. L. *Optics Communications* **1975**, *15*, 258–262, DOI: 10.1016/0030-4018(75)90298-9 (ver p. 13).
- (15) Von Ragué Schleyer, P.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; van Eikema Hommes, N. J. R. *Journal of American Chemical Society* **1996**, *118*, 6317–6318, DOI: 10.1021/ja960582d (ver pp. 13, 17, 18).
- (16) Von Ragué Schleyer, P. *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 1115–1118, DOI: 10.1021/cr0103221 (ver p. 13).
- (17) Von Ragué Schleyer, P.; Wu, J. I.; Cossío, F. P.; Fernández, I. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 4909–4921, DOI: 10.1039/c4cs00012a (ver p. 13).
- (18) Pascal, P. *Annales de Chimie et de Physique* **1910**, *19*, 5–70 (ver p. 13).
- (19) Hueckel, E. *Zeitschrift fur Physik* **1931**, *70*, 204–286, DOI: 10.1007/bf01339530 (ver p. 14).
- (20) Brogli, F.; Heilbronner, E. *Theoretica Chimica Acta* **1972**, *26*, 289–299, DOI: 10.1007/bf01036242 (ver p. 14).

- (21) Caramori, G. F.; de Oliveira, K. T.; Galembeck, S. E.; Bultinck, P.; Constantino, M. G. *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, *72*, 76–85, DOI: 10.1021/jo061702v (ver p. 15).
- (22) Pauling, L.; Sherman, J. *Journal of Chemical Physics* **1933**, *1*, 606–617, DOI: 10.1063/1.1749335 (ver pp. 15, 16).
- (23) Pauling, L. *Journal of Chemical Physics* **1936**, *4*, 673–677, DOI: 10.1063/1.1749766 (ver p. 15).
- (24) Pople, J. A. *Journal of Chemical Physics* **1956**, *24*, 1111–1111, DOI: 10.1063/1.1742701 (ver p. 16).
- (25) Stanger, A. *Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 883–893, DOI: 10.1021/jo051746o (ver p. 17).
- (26) Foroutan-Nejad, C. *Theoretical Chemical Accounts* **2015**, *134*, DOI: 10.1007/s00214-015-1617-7 (ver p. 17).
- (27) Bühl, M.; van Wüllen, C. *Chemical physics letters* **1995**, *247*, 63–68 (ver p. 17).
- (28) Herges, R.; Geuenich, D. *Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 3214–3220, DOI: 10.1021/jp0034426 (ver pp. 18, 19).
- (29) Geuenich, D.; Hess, K.; Köhler, F.; Herges, R. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 3758–3772, DOI: 10.1021/cr0300901 (ver p. 18).
- (30) Bezanson, J.; Edelman, A.; Karpinski, S.; Shah, V. B. *SIAM Review* **2017**, *59*, 65–98, DOI: 10.1137/141000671 (ver p. 21).
- (31) Lubin, M.; Dunning, I. *INFORMS Journal of Computation* **2015**, *27*, 238–248, DOI: 10.1287/ijoc.2014.0623 (ver p. 21).

- (32) Knuth, D. E., *The art of computer programming*, 3^a ed.; Addison Wesley: Boston, MA, 1997 (ver p. 26).
- (33) Goodrich, M. T.; Tamassia, R., *Algorithm design*; John Wiley & Sons: Nashville, TN, 2001 (ver p. 26).
- (34) Wilson, J. M. *European Journal of Operational Research* **2003**, *149*, 430–437, DOI: 10.1016/s0377-2217(02)00769-5 (ver p. 34).
- (35) Neto, A. M. Tópicos de Matemática Elementar: Volume 4 Combinatória, 2016 (ver p. 40).
- (36) Soares de Melo, G. *et al.* **2014** (ver p. 40).
- (37) Allinger, N. L., *Molecular structure: understanding steric and electronic effects from molecular mechanics*; John Wiley & Sons: 2010 (ver p. 40).
- (38) Hoffmann, R. *The Journal of Chemical Physics* **1963**, *39*, 1397–1412, DOI: 10.1063/1.1734456 (ver pp. 42, 45).
- (39) Skinner, H. A.; Pritchard, H. O. *Transactions of the Faraday Society* **1953**, *49*, 1254, DOI: 10.1039/tf9534901254 (ver p. 44).
- (40) Hinze, J.; Jaffe, H. H. *Journal of the American Chemical Society* **1962**, *84*, 540–546, DOI: 10.1021/ja00863a008 (ver p. 45).
- (41) Pople, J. A.; Segal, G. A. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *43*, S136–S151, DOI: 10.1063/1.1701476 (ver p. 45).
- (42) Pople, J. A.; Segal, G. A. *The Journal of Chemical Physics* **1966**, *44*, 3289–3296, DOI: 10.1063/1.1727227 (ver p. 45).

-
- (43) Pople, J. A.; Beveridge, D. L.; Dobosh, P. A. *The Journal of Chemical Physics* **1967**, *47*, 2026–2033, DOI: 10.1063/1.1712233 (ver p. 45).
- (44) Wolfsberg, M.; Helmholz, L. *The Journal of Chemical Physics* **1952**, *20*, 837–843, DOI: 10.1063/1.1700580 (ver p. 45).

5 CRONOGRAMA DE ATIVIDADES

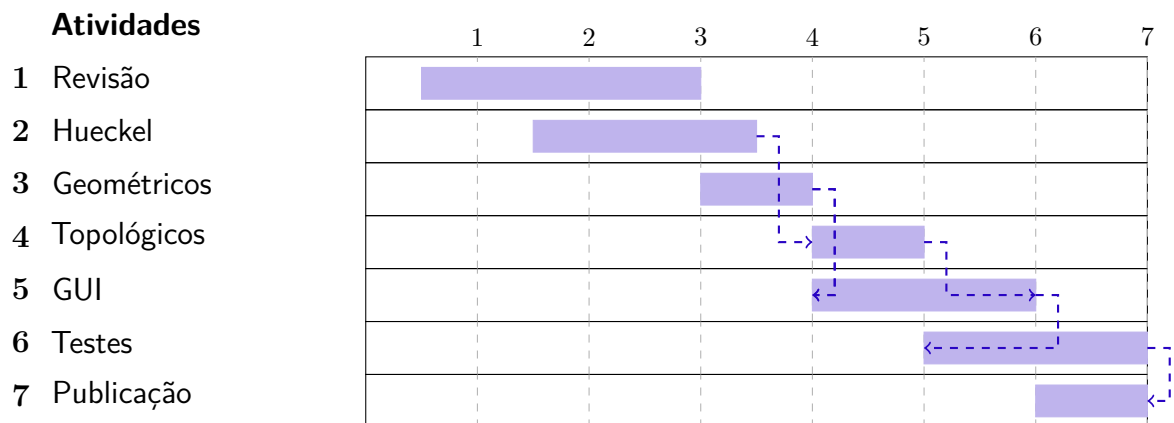
5.1 ATIVIDADES A SEREM REALIZADAS

1. Revisão bibliográfica sobre a linguagem de programação **Julia**;
2. Implementação dos métodos de Hueckel e de Hueckel estendido;
3. Desenvolvimento da interface gráfica (GUI);
4. Implementação dos critérios quantitativos de aromaticidade:
 - a) Geométricos;
 - b) Magnéticos
5. Serão realizados testes de acurácia e performance do software produzido;
6. Os resultados serão descritos em um artigo científico para publicação.

5.2 CRONOGRAMA DE ATIVIDADES - DIAGRAMA DE GANTT

O trabalho em questão começou a ser executado no mês de janeiro de 2022 e pretende ser concluído no mês de julho do presente ano. De forma a organizar o cronograma de atividades, o diagrama de Gantt referente ao processo do projeto é mostrado abaixo. Os meses de trabalho estão representados, respectivamente, como números de 1-7; as barras em lilás, por sua vez, correspondem à duração de cada tarefa proposta; e as setas relacionam tarefas interligadas, com alguma relação de dependência.

Esse modelo de gerenciamento de projetos é aplicado, geralmente, para processos computacionais, sendo criados inicialmente usando uma abordagem de tempo de início precoce, onde cada tarefa é programada para começar imediatamente quando seus pré-requisitos estiverem completos. Este método maximiza o tempo de flutuação disponível para todas as tarefas.³⁴



APÊNDICE A – MÉTODO DE HUECKEL

Um cálculo de estrutura eletrônica por métodos de primeiros princípios (*ab initio*) apresenta uma vastidão de desafios. Muitas integrais devem ser avaliadas seguidas por um processo autoconsistente para acessar as interações intereletrônicas e portanto os efeitos da correlação eletrônica devem ser levados em consideração. No caso dos métodos semiempíricos, o procedimento não é feito analiticamente, pois utilizam dados experimentais para facilitar o processo. No caso, o método utilizado é baseado no modelo de Hückel.

A.1 TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES DE HUECKEL

A teoria dos orbitais moleculares foi aplicada com êxito a sistemas conjugados¹ grandes, especialmente aqueles contendo cadeias de átomos de carbono com alternância de ligações simples e duplas. Uma aproximação introduzida por Hückel em 1931 considera somente os elétrons p deslocalizados movendo-se numa estrutura de ligações π . Na verdade, esse é uma versão mais sofisticada do modelo de elétrons livres.

O hidrocarboneto mais simples que exibe uma ligação π é o etileno (eteno), de fórmula molecular C_2H_4 . Experimentalmente, é sabido que os ângulos $H-C-H$ e $H-C-C$ no etileno são aproximadamente 120° . Isso sugere que os átomos de carbono possuem uma hibridização sp^2 , formando um conjunto de três ligações σ : duas $C-H(sp^2 + s)$ e uma $C-C(sp^2 + sp^2)$. Nesse sentido, a aproximação de Hückel é usada para determinar as energias e formas dos orbitais moleculares π em sistemas conjugados, separando a ligação covalente em duas estruturas diferentes: σ e π .

As funções de onda usadas para descrever os orbitais ligantes em cada uma das situações resultam de diferentes combinações de orbitais atômicos. Ou seja, o método limita-se a abordar os hidrocarbonetos conjugados, incluindo especificamente os orbitais moleculares π , pois estes são determinantes para as propriedades

¹ Um sistema conjugado tem uma região de p -orbitais sobrepostos, fazendo a ponte entre as ligações simples interjacentes, que permitem uma deslocalização de π elétrons através de todos os p -orbitais alinhados adjacentes. Estes π elétrons não pertencem a uma única ligação ou átomo, mas sim a um grupo de átomos.

gerais dos sistemas químicos em questão. Desse modo, os elétrons que compõem as ligações σ são ignorados devido à separabilidade sigma-pi, uma vez que os orbitais moleculares envolvidos são ortogonais em moléculas planares. A aproximação de Hückel pressupõe que os elétrons das ligações π "sentem" um potencial eletrostático devido a toda a estrutura de ligação σ na molécula (ou seja, foca apenas a formação de ligações π , dado que a estrutura de ligação σ já foi formada).

No caso do etileno, os orbitais atômicos de cada carbono que contribuem para a formação de orbitais híbridos nessa molécula são: $2s$, $2p_x$ e $2p_y$, deixando o $2p_z$ inalterado. Esse modelo pode tranquilamente ser escrito em termos das funções de onda, por exemplo, referindo-se ao i -ésimo orbital molecular utilizando os híbridos ou atômicos.

$$|\psi_1\rangle = c_1|sp_1^2\rangle + c_2|1s_a\rangle \quad (16)$$

$$|\psi_1\rangle = a_1|2s\rangle + a_1|2p_x\rangle + a_1|2p_y\rangle + a_4|1s_a\rangle \quad (17)$$

Como esse modelo é derivativo da teoria dos orbitais moleculares, as instâncias $|\psi_i\rangle$ podem ser descritas como uma combinação linear dos orbitais atômicos ϕ no $2p_z$ do carbono e seus respectivos coeficientes c_i :

$$|\psi_i\rangle = c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle \quad (18)$$

Substituindo a equação no formalismo de Schroedinger, sendo \hat{H} o operador Hamiltoniano e E_i a energia correspondente ao orbital molecular, tem-se:

$$\hat{H}c_1|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle \quad (19)$$

$$\hat{H}c_1|\phi_1\rangle + \hat{H}c_2|\phi_2\rangle = Ec_1|\phi_1\rangle + Ec_2|\phi_2\rangle \quad (20)$$

Se a equação acima for multiplicada por $\langle\phi_1$ (e integrada), então obtém-se a Equação (21).

$$c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \Rightarrow \begin{cases} H_{ij} = \langle\phi_i|\hat{H}|\phi_j\rangle = \int \phi_i H \phi_j dv \\ S_{ij} = \langle\phi_i|\phi_j\rangle = \int \phi_i \phi_j dv \end{cases} \quad (21)$$

Por questão de notação e resolução, a Equação (21), pode ser escrita como uma matriz, mostrada na Equação (22).

$$\begin{bmatrix} c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) \\ c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) \end{bmatrix} \quad (22)$$

Além disso, também pode ser representada como um produto de matrizes, mostrado na Equação (23)

$$\begin{bmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = 0 \quad (23)$$

Todas as integrais diagonais H_{ii} do Hamiltoniano são chamadas integrais de Coulomb e as integrais do tipo H_{ij} são chamadas integrais de ressonância. Ambas as integrais são negativas e as integrais de ressonância determinam a força das interações de ligação. As equações descritas pela Equação (23) são chamadas de equações seculares e também terão a solução trivial mostrada na Equação (24).

$$c_1 = c_2 = 0 \quad (24)$$

Para resolver o determinante secular, a teoria de Hueckel faz as seguintes aproximações:

1. As integrais de sobreposição S_{ij} são iguais a zero;
2. Todas as integrais de ressonância H_{ij} dos orbitais que não são vizinhos são iguais a zero;
3. Todas as integrais de ressonância H_{ij} entre átomos vizinhos são iguais a β ;
4. Todas as integrais de Coulomb são iguais a α .

Isso nos permite escrever a Equação (23) da forma que está na Equação (25).

$$\begin{bmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = 0 \quad (25)$$

A partir disso, é possível definir uma variável $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$ e definir um polinômio associado ao determinante, do qual será possível extrair a energia dos orbitais. Procedimento semelhante é apresentado de forma resumida na Seção 4.2.

APÊNDICE B – TEORIA DE GRAFOS

A Teoria dos Grafos tem uma origem relativamente recente (século XVIII) na história da Matemática. Desenvolvida já no século XX, cuja importância se tem imposto por suas ligações e aplicações em outras ciências, bem como em outras áreas da Matemática, pois estuda as relações entre os objetos de um determinado conjunto.^{35,36}

Tal conceito simples torna claro que ele permite a modelagem de situações concretas como: redes de computadores, de comunicações, a Web (ligação física entre os nós da rede), árvores genealógicas, Química Orgânica (isômeros), etc. Contudo, a ligação física não é necessária; também pode ser associado um grafo a um qualquer conjunto no qual esteja definida uma relação binária, como a relação (a é primo com b) que determina um grafo num conjunto fixado de inteiros, ou a relação (a é filho de b) que permite associar a uma dada família um grafo (árvore genealógica).

As aplicações químicas da teoria de grafos são altamente úteis, por exemplo, para a enumeração e representação de isômeros constitucionais, como para derivados regioisoméricos de benzeno ou para hidrocarbonetos ramificados. Os cálculos da teoria gráfica envolvem procedimentos combinatórios, para gerar grafos como representações topológicas, e álgebra linear - a formação de matrizes e vetores, a extração de autovalores e autovetores e operações relacionadas. Todos estes procedimentos são eficiente e rapidamente implementados com programas para computação simbólica.³⁷

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

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

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

$$G = (\{a, b, c, d\}; \{\{a, b\}, \{a, c\}, \{a, d\}, \{b, c\}\}) \quad (26)$$

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

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

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

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

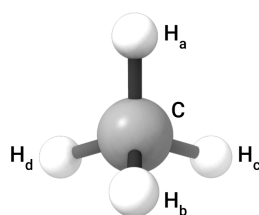
De acordo com o grafo da Equação 19, obtemos a matriz de adjacência na Equação (27).

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (27)$$

ANEXO A – RESULTADOS PRELIMINARES

Como parte do projeto já está em andamento, nesta seção são apresentados resultados preliminares, sendo utilizado o método de Hückel estendido (EHMO) para plotar os orbitais moleculares, o que é muito semelhante ao modelo de Hückel simplificado na maior parte de suas suposições e limitações (como apresentado na Seção 4.2). No entanto, a aplicabilidade dele é maior, pois leva em conta todos os elétrons de valência, σ e π , podendo só pode ser realizado de forma prática com a ajuda de um computador. Aqui, a implementação da teoria de Hückel será fundamentada no método de Hoffmann,³⁸ um dos mais comuns. Por questões de facilitação, a proposta metodológica será descrita através de um exemplo (o CH₄, metano). Salvo que ele não é um composto aromático, o objetivo em mostrá-lo é ressaltar a versatilidade do código em calcular e plotar os orbitais moleculares de outras moléculas orgânicas, para além dos compostos aromáticos.

Figura 11 – Estrutura do metano de acordo com a Tabela 1



Fonte: Autor(a)

A.1 COORDENADAS CARTESIANAS MOLECULARES

As coordenadas cartesianas para os cinco átomos estão listadas na Tabela 1 (Seção A.1), e a orientação dos núcleos no espaço cartesiano é indicado na Figura 11. Ainda que os autovalores e MOs que finalmente se obtém sejam independentes de como o CH₄ é orientado no espaço cartesiano, geralmente é uma boa ideia escolher uma orientação em que alguns eixos de simetria e cartesianos sejam coincidentes¹.

¹ Às vezes é feita uma aproximação que torna a solução dependente da orientação. Isto é chamada "perda de invariância rotacional"(não é o caso do presente trabalho).

As expressões resultantes para MOs em termos de AOs são geralmente muito mais simples de esboçar e interpretar. Conhecer as funções AO e suas posições relativas nos permite calcular a integral e a matriz de sobreposição, que reflete claramente a geometria do sistema. Por exemplo, a sobreposição do orbital atômico $2p_z$ do carbono com o $1s$ do hidrogênio H_a é grande e positiva, enquanto as mesmas sobreposições com o orbital atômico dm H_b , H_c , e H_d são negativas, iguais, e de menor magnitude (Tabela 3).

Tabela 1 – Coordenadas cartesianas (em angstroms, Å) para átomos do metano. A molécula está representada tridimensionalmente na Figura 11

Átomos	x	y	z
C	0.0	0.0	0.0
H_a	0.0	0.0	1.1
H_b	1.03709	0.0	-0.366667
H_c	-0.518545	0.898146	-0.366667
H_d	-0.518545	-0.898146	-0.366667

Fonte: Autor(a)

A.2 ORBITAIS ATÔMICOS (AOS)

Tabela 2 – Orbitais atômicos para o metano. Na legenda, (a) indica que n, l, m são os números quânticos; (b) mostra que $2p_x$ e $2p_y$ são formados pelas combinações lineares dos STOs de $m = -1$ e $m = +1$, e nenhum destes AOs pode ser associado a um valor particular de m

n° do AO	Átomo	Tipo	n^a	l^a	m^a	exp
1	C	$2s$	2	0	0	1.625
2	C	$2p_z$	2	1	0	1.625
3	C	$2p_x$	2	1	(1) ^b	1.625
4	C	$2p_y$	2	1	(1) ^b	1.625
5	H_a	$1s$	1	0	0	1.200
6	H_b	$1s$	1	0	0	1.200
7	H_c	$1s$	1	0	0	1.200
8	H_d	$1s$	1	0	0	1.200

Fonte: Autor(a)

A.3 MATRIZ DE SOBREPOSIÇÃO

A matriz de sobreposição, mostrada na Tabela 3 (Seção A.3) é simétrica (já que a sobreposição entre dois AOs é independente de sua ordem de numeração) e tem elementos diagonais iguais a um, desde que os AOs sejam normalizados. Os valores zero nas primeiras quatro linhas e colunas da Tabela 3 (Seção A.3) refletem a ortogonalidade entre os orbitais atômicos s e p centrados no carbono. Outros valores zero resultam de quando os AOs $1s$ do hidrogênio estão centrados nos planos nodais dos orbitais atômicos p relativos ao carbono. O orbital $2s$ do carbono, por outro lado, sobrepõe-se a todos os $1s$ igualmente. Além disso, a sobreposição entre cada par de orbitais atômicos $1s$ do hidrogênio é a mesma, comprovando a geometria da Figura 11 (Tabela 1)

Tabela 3 – Matriz de sobreposição para os STOs da Tabela 2 (Seção A.2)

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1.0000	0.0	0.0	0.0	0.5133	0.5133	0.5133	0.5133
2	0.0	1.0000	0.0	0.0	0.4855	-0.1618	-0.1618	-0.1618
3	0.0	0.0	1.0000	0.0	0.0	0.4577	-0.2289	-0.2289
4	0.0	0.0	0.0	1.0000	0.0	0.0	0.3964	-0.3964
5	0.5133	0.4855	0.0	0.0	1.0000	0.1805	0.1805	0.1805
6	0.5133	-0.1618	0.4577	0.0	0.1805	1.0000	0.1805	0.1805
7	0.5133	-0.1618	-0.2289	0.3964	0.1805	0.1805	1.0000	0.1805
8	0.5133	-0.1618	-0.2289	-0.3964	0.1805	0.1805	0.1805	1.0000

Fonte: Autor(a)

A.4 MATRIZ DO HAMILTONIANO

A seguir, deve-se encontrar a matriz do Hamiltoniano, H , mostrada na Tabela 4 (Seção A.4). Dessarte, estarão satisfeitas as condições para resolver a equação $HC = SCE$ para C e E . A matriz H é calculada a partir de uma receita muito aproximada, mas simples. As ideias básicas são similares em essência às descritas em conexão com as interpretações de α e β no método de Hueckel simples. A energia integral H_{ii} na teoria estendida é considerada igual à energia de um elétron no i -ésimo orbital do átomo isolado no estado fundamental. As várias energias de ionização dos átomos são conhecidas,³⁹ portanto, isto não apresenta

grande dificuldade. (Utiliza-se aqui os valores de energia de ionização de estado de valência (VSIE)⁴⁰ tabulados por Pople e Segal.⁴¹⁻⁴³ Por causa das grandes aproximações do método de Hueckel estendido, as pequenas variações no VSIE resultantes de as diferentes escolhas são de pouca importância.

$$(C_{2s}) = H_{11} = -19.44 \text{ eV} = -0.7144 \text{ a} \cdot \text{u} \cdot \quad (28a)$$

$$(C_{2p}) = H_{22} = H_{33} = H_{44} = -10.67 \text{ eV} = -0.3921 \text{ a} \cdot \text{u} \cdot \quad (28b)$$

$$(H_{1s}) = H_{55} = H_{66} = H_{77} = H_{88} = -13.60 \text{ eV} = -0.50000 \text{ a} \cdot \text{u} \cdot \quad (28c)$$

Os elementos fora da diagonal de H , mostrados na Tabela 4 (Seção A.4), são avaliadas de acordo com a relação de Wolfsberg-Helmholtz.⁴⁴

$$H_{ij} = K \cdot S_{ij} \left(\frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} \right) \quad (29)$$

onde K é um parâmetro ajustável. A racionalização para tal expressão é que a energia de interação deve ser maior quando a sobreposição entre as AOs for maior, e que uma sobreposição de energia de interação entre AOs de baixa energia deve ser inferior a que é produzido por uma quantidade igual de sobreposição entre os AOs de maior energia. O valor de K sugerido por Hoffmann³⁸ é 1,75. Desse modo, chegamos à matriz hamiltoniana dada na Tabela 4 (Seção A.4).

Tabela 4 – Matriz do Hamiltoniano para os STOs da Tabela 2 (Seção A.2)

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	-0.7144	0.0	0.0	0.0	-0.5454	-0.5454	-0.5454	-0.5454
2	0.0	-0.3921	0.0	0.0	-0.3790	0.1263	0.1263	0.1263
3	0.0	0.0	-0.3921	0.0	0.0	-0.3573	0.1787	0.1787
4	0.0	0.0	0.0	-0.3921	0.0	0.0	-0.3094	0.3094
5	-0.5454	-0.3790	0.0	0.0	-0.5000	-0.1579	-0.1579	-0.1579
6	-0.5454	0.1263	-0.3573	0.0	-0.1579	-0.5000	-0.1579	-0.1579
7	-0.5454	0.1263	0.1787	-0.3094	-0.1579	-0.1579	-0.5000	-0.1579
8	-0.5454	0.1263	0.1787	0.3094	-0.1579	-0.1579	-0.1579	-0.5000

Fonte: Autor(a)

A.5 AUTOVALORES E AUTOVETORES

Tendo H e S , pode-se agora manusear computacionalmente as matrizes para resolver $HC = SCE$ para os autovalores da matriz na diagonal de E e os coeficientes para os orbitais moleculares, que são dados pelas colunas de C . Os autovalores para o caso do metano, juntos com seus números de ocupação, são dados na Tabela 5 (Seção A.5). Os coeficientes correspondentes são dados na Tabela 6 (Seção A.6).

Somente dois dos oito orbitais moleculares não são degenerados. Eles devem ser simétricos ou antissimétricos para toda operação de simetria da molécula. Isso é notável quando esboça-se os orbitais moleculares, referindo-se aos coeficientes correspondentes nas colunas apropriadas da Tabela 6 (Seção A.6). A energia não-degenerada mais baixa ocorre na posição 1 da Tabela 5 (Seção A.5), cujos coeficientes podem ser encontrados na primeira coluna da Tabela 6 (Seção A.6) e indicam que o orbital ϕ_1 é igual à $(0.5842)2s + (0.1858)1s_a + (0.1858)1s_b + (0.1858)1s_c + (0.1858)1s_d$. Por outro lado, ϕ_8 é o de energia mais alta, similar ao ϕ_1 , exceto pelo fato de que os sinais são invertidos nos orbitais atômicos $1s$ (veja a Tabela 6, na Seção A.6).

Os seis MOs restantes estão agrupados em dois níveis de energia, sendo cada nível triplamente degenerado. Considere ϕ_2 , como dado pela coluna 2 da Tabela 6, ele é construído a partir do $2p_z$ sobre o carbono e o $1s$ sobre cada um dos quatro hidrogênios; pequenas contribuições de $2p_x$ e $2p_y$ também estão presentes, no entanto, o que pode ser removido misturando ϕ_2 com quantidades apropriadas de ϕ_3 e ϕ_4 , uma vez que todos eles são degenerados. Desse modo, o orbital molecular final, ϕ'_2 , é dado pela Equação (30).

$$\phi'_2 = d_2\phi_2 + d_3\phi_3 + d_4\phi_4 \quad (30)$$

$$\begin{aligned} (0.0021)d_2 + (0.5313)d_3 - (0.0021)d_4 &= 0 \\ (0.0007)d_2 + (0.0021)d_3 + (0.5313)d_4 &= 0 \\ (d_2)^2 + (d_3)^2 + (d_4)^2 &= 1 \end{aligned} \quad (31)$$

Como resultado, e replicando o procedimento para os orbitais ϕ'_3 e ϕ'_4 , obtém-

se os resultados da Equação (32a), Equação (32b) e Equação (32c)

$$\phi'_2 = (0.9999)\phi_2 - (0.0040)\phi_3 - (0.0013)\phi_4 \quad (32a)$$

$$\phi'_3 = (0.9999)\phi_3 + (0.0040)\phi_2 - (0.0040)\phi_4 \quad (32b)$$

$$\phi'_4 = (0.9999)\phi_4 + (0.0013)\phi_2 + (0.0039)\phi_3 \quad (32c)$$

Tabela 5 – Matriz do Hamiltoniano para os STOs da Tabela 2 (Seção A.2)

n° do MO	Energia (a.u.)	ocupação
8	1.1904	0
7	0.2068	0
6	0.2068	0
5	0.2068	0
4	-0.5487	2
3	-0.5487	2
2	-0.5487	2
1	-0.8519	2

Fonte: Autor(a)

A.6 ORBITAIS MOLECULARES

Tabela 6 – Coeficientes dos orbitais moleculares para a Tabela 2 (Seção A.2)

	Número do MO							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1($2s$)	0.5842	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.6795
2($2p_z$)	0.0	0.5313	-0.0021	-0.0007	-0.0112	-0.0137	1.573	0.0
3($2p_x$)	0.0	0.0021	0.5313	-0.0021	1.1573	-0.0178	0.0110	0.0
4($2p_y$)	0.0	0.0007	0.0021	0.5313	0.0176	1.1572	0.0139	0.0
5($1s_a$)	0.1858	0.5547	-0.0022	-0.0007	0.0105	0.0128	-1.0846	-0.6916
6($1s_b$)	0.1858	-0.1828	0.5237	-0.0019	-1.0260	0.0114	0.3518	-0.6916
7($1s_c$)	0.1858	-0.1853	-0.2589	0.4542	0.4943	-0.8977	0.3558	-0.6916
8($1s_d$)	0.1858	-0.1865	-0.2626	-0.4516	0.5213	0.8734	0.3770	-0.6916

Fonte: Autor(a)