



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciência

Instituto de Química

Kelly Fernandes Pessoa Laeber

**Estudo Teórico da Interação π - π *stacking* em dímeros de coroneno
na presença de CO₂**

Rio de Janeiro

2024

Kelly Fernandes Pessôa Laeber

**Estudo Teórico da Interação $\pi - \pi$ *stacking* em dímeros de coroneno na
presença de CO₂**



Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-
Graduação em Química, da Universidade do
Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração:
Química Ambiental.

Orientador: Prof.º Dr. Maurício Tavares de Macedo Cruz

Coorientador: Prof.º Dr. Leonardo Baptista

Rio de Janeiro

2024

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

L158 Laeber, Kelly Fernandes Pessoa.

Estudo Teórico da Interação $\pi - \pi$ stacking em dímeros de coroneno na presença de CO₂. – 2024.
309 f.

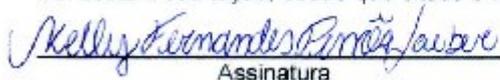
Orientador (a): Maurício Tavares de Macedo Cruz
Coorientador (a): Leonardo Baptista

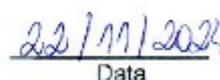
Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Asfaltenos – Teses. 2. Temperatura – Teses. 3. Petróleo – Teses. I. Cruz, Maurício Tavares de Macedo. II. Baptista, Leonardo. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 622.323

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.


Assinatura


Data

Kelly Fernandes Pessôa Laeber
Estudo Teórico da Interação $\pi - \pi$ stacking em dímeros de coroneno na presença de CO₂

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental.

Tese apresentada em 04 de outubro de 2024.

Aprovada pela Banca examinadora:



Prof. Dr. Leonardo Baptista (Coorientador)
Instituto de Química e Ambiental – FAT/UERJ



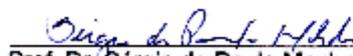
Prof. Dr. Haroldo Candal da Silva
Instituto de Química – UERJ



Prof. Dr. Leonardo Moreira da Costa
Universidade Federal Fluminense - UFF



Prof. Dr. Ricardo Rodrigues de Oliveira Junior
Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ



Prof. Dr. Sérgio de Paula Machado
Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese a cada aluna de uma pós-graduação que é mãe. Que ela sirva como um lembrete de que, a maternidade não te paralisa, pelo contrário, é um combustível para a realização de sonhos.

AGRADECIMENTOS

A Deus Pai, ao Deus Filho, ao Deus Espírito Santo, autor e consumidor da minha fé sejam dados toda honra, glória e louvor pela conclusão deste trabalho. Socorro sempre presente nos dias os quais eu achei que não chegaria até o fim.

A minha querida família, meu pai João (*in memoriam*) por toda a variedade de valores que o senhor me ensinou, o qual a perseverança, fez toda a diferença para que concluísse essa jornada. Como eu gostaria que o senhor pudesse ver que seu esforço valeu a pena. A minha amada e estimada mãe, Clara, por não permitir que eu desistisse do meu grande sonho. Sendo sempre a minha maior incentivadora em todos os aspectos dessa caminhada. Mãe, você é meu maior exemplo e as palavras são poucas para expressar o tamanho da minha gratidão.

Ao meu querido irmão Felipe Thiago por todos os momentos compartilhados nessa vida e por toda ajuda e torcida.

As minhas razões de viver, as minhas heranças, minhas amadas filhas Yasmin e Rafaelly. Sempre foi por vocês e para vocês. Ser a mãe de vocês com certeza é o maior título da minha vida. Vocês são o meu legado mais precioso.

A minha querida irmã de coração e alma, amiga Letícia Maia, por cada momento de cumplicidade nessa longa caminhada. Você sabe bem o lugar que tem nesse projeto, eu sei e agora cada um que ler vai saber também.

Aos professores que foram meus grandes mestres que não me transmitiram só conhecimento acadêmico, mas também me transmitiram sabedoria. Ao Prof. Dr. Alexandre Carauta por ter visto em mim o que eu mesma não fazia ideia e me guiou na pesquisa, desde a iniciação científica até o mestrado. Mesmo sem me orientar no doutorado, continuou sendo meu grande incentivador.

Ao meu orientador, que durante a caminhada se tornou um amigo mais que querido, o Prof. Dr. Mauricio Cruz. Ele abriu as portas dessa grande oportunidade e nunca duvidou que eu ia conseguir. Mesmo à custa de uma renúncia pessoal não abriu mão de chegar comigo até o fim.

Ao meu coorientador, o Prof. Dr. Leonardo Baptista que aos 90 min do segundo tempo desse jogo aceitou, com tamanha abnegação, a tarefa de caminhar comigo nessa reta final. Eu com certeza aprendi demais com você.

Aos meus queridos amigos de laboratório, Maria Clara, Leandro Silva, Arianne Aparecida, Erika Muñoz e Verônica Lima. Cada um de vocês, a sua maneira, foi essencial para que eu concluísse esse projeto. Em muitos dias escuros, vocês foram luz.

As minhas queridas amigas de vida Luana Dias e Fernanda Barbosa. Vocês são a prova de que distância física não é impedimento para ser presente.

A minha amada IBNFBangu e aos meus pastores queridos, Hozana e Lemos, por cada oração durante este período. Nessa unidade, a benção foi ordenada. Vocês refletem Cristo pra mim.

A minha querida amiga e intercessora de todas as horas, Isabel Cristina, por cada oração, acolhimento, Palavra e socorro. Você é pra mim, um grande exemplo de vida em Jesus.

E por fim, mas de maneira nenhuma, menos importante, pelo contrário com muita honra, um agradecimento mais que especial ao meu marido Rafael Laeber. A quem eu devo não só este trabalho, mas as delícias e dificuldades de dividir uma vida a dois. Você foi a minha estabilidade durante as tempestades dessa caminhada, a segurança que eu precisava para ir em direção ao meu sonho. Ninguém chega a lugar nenhum sozinho e pra mim é um privilégio chegar aqui tendo você comigo.

As agências de fomento CAPES, FAPERJ e CNPq, pelo apoio financeiro. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O preço pra quem acredita é o processo, mas a recompensa é a promessa.

Quézia Cádimo

Todavia, como está escrito: Olho nenhum viu, ouvido nenhum ouviu, mente nenhuma imaginou o que Deus preparou para aqueles que o amam

Apóstolo Paulo em I Coríntios 2:9

RESUMO

LAEBER, Kelly Fernandes Pessôa. *Estudo Teórico da Interação π - π stacking em dímeros de coroneno na presença de CO₂*. 2024. 309 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

As interações π - π entre anéis aromáticos são importantes na indústria do petróleo, e são consideradas um dos principais fatores que contribuem para a formação de agregados asfálticos. Modificações nas condições termodinâmicas do reservatório de petróleo, como a injeção de dióxido de carbono (CO₂), podem contribuir para a agregação e precipitação dos asfaltenos. Investigar os principais fatores envolvidos na interação de asfaltenos com CO₂ é de suma importância para entender a agregação asfáltica visto que, o Pré-Sal Brasileiro possui alta concentração de CO₂ em seus reservatórios. Neste trabalho, cálculos DFT e DFTB foram realizados para o estudo da interação aromático-CO₂ em aglomerados de coroneno com e sem substituição por N e S. No presente trabalho foi assumido que o coroneno é um bom modelo para representar a parte aromática de asfaltenos. A influência da substituição e das diferentes superfícies de adsorção expostas ao CO₂ nos monômeros e dímeros foi avaliada por meio da análise QTAIM, NCI e EDA-FF. Os resultados apontam que a posição do heteroátomo no anel aromático interfere tanto na agregação, como na interação com a molécula CO₂. Nos dímeros a magnitude da interação é influenciada pela substituição. Dímeros nitrogenados possuem maior interação que os dímeros sem substituição e sulfurados. As análises QTAIM e NCI mostram que a interação CO₂ estruturas é majoritariamente de caráter de van der Waals e que a magnitude difere de acordo com a substituição. O nitrogênio favorece a formação de ligação de hidrogênio não convencional e o enxofre aumenta a repulsão entre os anéis. A maior interação entre os anéis de coroneno foi encontrada na substituição do nitrogênio na borda. O EDA-FF indica que a contribuição da dispersão para a energia de interação total com o CO₂ é a maior contribuição em todas as estruturas, corroborando os outros métodos de análise. Além disso os resultados apontam que à medida que o número de moléculas CO₂ cresce, a agregação asfáltica aumenta principalmente nos dímeros de nitrogênio periférico, o que indica influência do gás neste fenômeno.

Palavras-chave: agregação asfalteno/CO₂; interações π ; coroneno; DFT; DFTB.

ABSTRACT

LAEBER, Kelly Fernandes Pessôa. *Theoretical Study of π - π stacking interaction in coronene dimers in the presence of CO₂*. 2024. 309 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

π - π interactions between aromatic rings are important in the petroleum industry and are considered one of the main factors contributing to forming asphaltene aggregates. Despite the asphaltenes being stable in petroleum, any influence on thermodynamic conditions, such as carbon dioxide (CO₂) injection, can contribute to the aggregation and precipitation of these structures. Investigating the main factors involved in the interaction of asphaltenes with CO₂ is of paramount importance to understand asphaltene aggregation since the Brazilian pre-salt has a large concentration of CO₂ in its reservoirs. This work employed DFT and DFTB methods to study the aromatic-CO₂ interaction in coronene clusters with and without substitution by N and S. The present work assumed that coronene is a good model to represent the aromatic part of asphaltenes. The influence of substitution and different adsorption surfaces exposed to CO₂ on monomers and dimers was evaluated by QTAIM, NCI, and EDA-FF analysis. The results indicate that the position of the heteroatom in the aromatic ring interferes with the aggregation and the interaction with the CO₂ molecule. In dimers, the magnitude of the interaction is influenced by substitution. Nitrogen-containing dimers have more significant interaction than unsubstituted and sulfur-containing dimers. QTAIM and NCI analyses show that the CO₂\structure interaction is mostly of van der Waals character and that the magnitude differs according to the substitution. Nitrogen favors the formation of unconventional hydrogen bonds, while sulfur increases the repulsion between the rings. The greatest interaction between the coronene rings was found in the nitrogen substitution at the edge. EDA-FF indicates that the contribution of dispersion to the total interaction energy with CO₂ is the major contribution in all structures, corroborating the other analysis methods. Furthermore, the results indicate that as the number of CO₂ molecules increases, asphaltene aggregation increases mainly in peripheral nitrogen dimers, which indicates the influence of the gas on this phenomenon.

Keywords: asphaltene/CO₂ aggregation; π stacking; coronene; DFT; DFTB.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Histórico da Produção de Petróleo e Gás, no Brasil, de acordo com o ambiente.....	31
Figura 2 – Curva de Keeling em julho de 2024.	35
Figura 3 – Panorama das emissões de GEE no Brasil no período de 2019 a 2022.	36
Figura 4 – Modelos de asfaltenos	44
Figura 5 – Dimensões de aglomerado asfáltico segundo o modelo Yen.....	46
Figura 6 – Estruturas molecular e coloidal dos asfaltenos – O modelo de Yen Mullins.....	46
Figura 7 – Principais tipos de interação na agregação dos asfaltenos segundo GRAY <i>et al.</i> , 2011.	48
Figura 8 – Componente radial do orbital do tipo Slater para o orbital s.	73
Figura 9 – Componente radial do orbital do tipo Gaussiana.	75
Figura 10 – Esquema do fluxo auto - consistente dos métodos HF e DFT para determinar energia e propriedades dos sistemas eletrônicos.	87
Figura 11 – As regras de contagem de elétrons para descrever a aromaticidade do coroneno.	100
Figura 12 – Gráfico de RDG vs. $\text{sing}(\lambda_2)\rho$ e plot da Isosuperfície RDG para um modelo de dímero de asfaleno.	110
Figura 13 – Configurações para os dímeros.	115
Figura 14 – Orientações iniciais paralelas (0°), (90°) e perpendiculares para uma única molécula de CO_2 aproximada sobre o anel, átomo, ligação e borda.	118
Figura 15 – Esquema de identificação dos átomos com numeração no sentido horário.....	121
Figura 16 – Exemplo ilustrativo para a compreensão da notação de identificação de um átomo em monômeros superior e inferior de um dímero e da notação para a estrutura do dímero e de seus respectivos monômeros.	122
Figura 17 – Monômeros de coroneno e S/N-coroneno otimizados com a metodologia CAM–B3LYP–GD3/6–311G(d,p).....	125

Figura 18 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos dos monômeros P1 , I1 , C1 e S1 calculada com o método MSK.	135
Figura 19 – Mapa de Potencial Eletrostático Molecular do COR , P1 , I1 , C1 e S1 com suas respectivas simetrias moleculares otimizadas usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).	138
Figura 20 – Distribuição dos sextetos no coroneno, segundo Clar.	141
Figura 21 – Esquema da "interrupção" de migração dos elétrons.	143
Figura 22 – Conformações distintas para o COR^D otimizadas usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).	145
Figura 23 – Esquemas dos Pontos Críticos de Ligação (BCps(ρ)) nos COR^D	148
Figura 24 – Diagrama RDG x $\text{sing}(\lambda_2\rho)$ para os COR^D	149
Figura 25 – Isosuperfícies de interações intermoleculares no COR^D	150
Figura 26 – Dímeros N–substituídos, P1^D , otimizadas usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).	154
Figura 27 – Dímeros N–substituídos, I1^D , otimizadas usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).	155
Figura 28 – Dímeros N–substituídos, C1^D , otimizadas usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).	157
Figura 29 – Esquemas dos BCps(ρ) nos P1^D	162
Figura 30 – Esquemas dos BCps(ρ) nos I1^D	165
Figura 31 – Esquemas dos BCps(ρ) nos C1^D	168
Figura 32– Diagrama RDG x $\text{sing}(\lambda_2)\rho$ para os P1^D	171
Figura 33 – Gráfico 3D das Isosuperfícies de interações intermoleculares nos P1^D	172
Figura 34 – Diagrama RDG x $\text{sing}(\lambda_2)\rho$ para os I1^D	173
Figura 35 – Gráfico 3D das Isosuperfícies de interações intermoleculares nos I1^D	175
Figura 36 – Diagrama RDG x $\text{sing}(\lambda_2)\rho$ para os C1^D	176
Figura 37 – Gráfico 3D das Isosuperfícies de interações intermoleculares nos C1^D	177
Figura 38 – Dímeros C1 nas conformações $\theta = 60^\circ$ e 90° otimizados usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).	178
Figura 39 –	179
Figura 40 – Esquemas dos BCps(ρ) para os C1^D 60° e 90°	180

Figura 41 – Diagrama RDG x $\text{sing}(\lambda_2)\rho$ para os C1^D 60° e 90°.	181
Figura 42 – Gráfico 3D das Isosuperfícies de interações intermoleculares nos C1^D 60° e 90°.	182
Figura 43 – Estruturas otimizadas dos S1^D	183
Figura 44 – Esquemas dos BCps(ρ) nos S1^D	188
Figura 45 – Diagrama RDG x $\text{sing}(\lambda_2)\rho$ para S1^D	189
Figura 46 – Gráfico 3D das Isosuperfícies de interações intermoleculares nos S1^D	190
Figura 47 – Contribuição atômica de acordo com a cor nos dímeros de menor interação.	194
Figura 48 – Contribuição atômica de acordo com a cor nos dímeros de maior interação.	195
Figura 49 – Estruturas dos complexos (vistas lateral e de face) obtidas pela interação entre CO ₂ e as unidades coroneno e N/S–coroneno otimizados usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).	197
Figura 50 – Esquemas dos pontos críticos nos complexos Mon/CO ₂	203
Figura 51 – Mapa do potencial eletrostático da molécula CO ₂ antes da interação com os monômeros.	204
Figura 52 – Mapas do potencial eletrostático dos complexos Mon/CO ₂	206
Figura 53 – Energias LUMO e HOMO e o Gap LUMO/HOMO (eV) dos complexos otimizados usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).	208
Figura 54 – Diagramas de $s(\text{sign}\lambda_2)\rho$ e Isosuperfícies RDG para os complexos Mon/CO ₂	210
Figura 55 – Análise de decomposição da energia (EDA–FF) de interação (em percentual) nos complexos MON/CO ₂	212
Figura 56 – Contribuição atômica de acordo com a cor nos complexos Mon/CO ₂	213
Figura 57 – Complexos Dim/CO ₂ com destaque as distâncias entre a molécula de CO ₂ e as superfícies do dímero otimizados usando a metodologia CAM–B3LYP/6–311GD3(d,p).	215
Figura 58 – Esquemas dos BCps(ρ) nos complexos COR^D/CO₂	218
Figura 59 – Esquemas dos BCps(ρ) nos complexos P1^D/CO₂	219
Figura 60 – Esquemas dos BCps(ρ) nos complexos I1^D/CO₂	220
Figura 61 – Esquemas dos BCps(ρ) nos complexos C1^D/CO₂	221

Figura 62 – Esquemas dos BCps(ρ) nos complexos C1^D /CO ₂ (60°,90°).....	221
Figura 63 – Esquemas dos BCps(ρ) nos complexos S1^D /CO ₂	222
Figura 64 – Diagrama RDG x $\text{sing}(\lambda_2)\rho$ para os complexos Dim/CO ₂ mais agregados	226
Figura 65 – Isosuperfícies RDG para os complexos Dim/CO ₂ mais agregados.	228
Figura 66 – Diagrama RDG x $\text{sing}(\lambda_2)\rho$ para os complexos Dim/CO ₂ menos agregados.	230
Figura 67 – Isosuperfícies RDG para os complexos Dim/CO ₂ menos agregados.	233
Figura 68 – Contribuição atômica de acordo com a cor nos dímeros de menor interação.....	236
Figura 69 – Contribuição atômica de acordo com a cor nos dímeros de menor interação.....	238
Figura 70 – Contribuição atômica de acordo com a cor nos C1 ^D /CO ₂ (60° e 90°).	240
Figura 71 – Dímeros do P1^D na presença de moléculas CO ₂	244
Figura A1 – Conformações do Modelo P1^D	274
Figura A2 – Conformações do modelo I1^D	274
Figura A3 – Conformações do Modelo C1^D	275
Figura A4 – Conformações do Modelo S1^D	275
Figura A5 – Complexos mon-CO ₂ paralelo pós otimização.....	296
Figura A6 – Complexos mon-CO ₂ perpendicular pós otimização.....	297

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais contribuições (em %) dos orbitais atômicos na formação dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO/LUMO) otimizadas usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).....	131
Tabela 2 – Parâmetros de atividade global para COR , P1 , I1 , C1 e S1 , otimizadas usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).	133
Tabela 3 - Índices HOMA calculados para as espécies COR , P1 , I1 , C1 e S1	139
Tabela 4 – Parâmetros estruturais: distância interplanar d_{intp} (em Å), ângulo diedro θ (em °) e simetria molecular – e energia de interação E_{int} (kcal mol ⁻¹), para três conformações distintas do COR^D otimizadas usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).	144
Tabela 5 – Energia HOMO–LUMO do monômero isolado e dos dímeros de COR otimizadas usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).	146
Tabela 6 – Parâmetros estruturais, ângulo de giro (θ°) e distâncias (em Å) interplanar (d_{int}) e dN–N (em Å) e energia de interação (kcal mol ⁻¹) dos dímeros N–substituídos otimizadas usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).	152
Tabela 7 – Energias LUMO e HOMO e o <i>gap</i> HOMO/LUMO (eV) dos dímeros N–substituídos otimizadas usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).	158
Tabela 8 – Valores mínimos e máximos da densidade eletrônica, ρ , e do laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho$, para os diferentes tipos de interações não covalentes identificadas nos P1^D (u.a).	164
Tabela 9 – Valores mínimos e máximos da densidade eletrônica, ρ , e do laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho$, para os diferentes tipos de interações não covalentes identificadas nos I1^D	167
Tabela 10 – Valores mínimos e máximos da densidade eletrônica, ρ , e do laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho$, para os diferentes tipos de interações não covalentes identificadas nos C1^D	168
Tabela 11 – Energias LUMO e HOMO e o <i>gap</i> HOMO/LUMO (eV) dos dímeros C1^D 60° e 90° otimizadas usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p)....	179

Tabela 12 – Valores mínimos e máximos da densidade eletrônica, ρ , e do laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho$, para os diferentes tipos de interações não covalentes identificadas nos C1^D 60° e 90°.	181
Tabela 13 – Parâmetros estruturais, ângulo de giro (θ°) e distâncias (em Å) interplanar (d_{int}) e S—S (d_{S-S}) e energia de interação (kcal mol^{-1}) nos S1^D otimizados usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).	184
Tabela 14 – Energias LUMO e HOMO e o <i>gap</i> HOMO/LUMO (eV) do monômero isolado e dos dímeros otimizados usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).	185
Tabela 15 – Valores mínimos e máximos da densidade eletrônica, ρ , e do laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho$, para os diferentes tipos de interações não covalentes identificadas nos S1^D	186
Tabela 16 – Energia de interação (E_{int} kcal mol^{-1}) e distância CO ₂ -monômero ($D_{CO_2/mon}$ Å) para os complexos obtidos a partir das aproximações paralela e perpendicular da molécula CO ₂ otimizados usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).	198
Tabela 17 – Parâmetros estruturais (Å) e Energia de interação (kcal mol^{-1}) para os dímeros na presença do CO ₂ otimizados usando a metodologia CAM B3LYP/6–311GD3(d,p).	217
Tabela 18 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos do modelo N – substituídos, calculada com os métodos Chelpg, MSK, NBO e Hirshfeld (Hirsh.).	281
Tabela 19 – Energia (kcal mol^{-1}) dos dímeros N–substituídos na presença do CO ₂ otimizados com DFTB. (CONTINUA)	307
Tabela 20 – Energia (kcal mol^{-1}) dos dímeros N–substituídos na presença do CO ₂ otimizados com DFTB. (CONTINUAÇÃO)	308
Tabela A1 – Energia (Hartree) e do Diagnóstico T1 dos Monômeros de coroneno e substituídos.	276
Tabela A2 – Frequências dos Monômeros de coroneno e substituídos.	276
Tabela A3 – Tabela de comprimento de ligação C–C e C–H do coroneno (Å).	277
Tabela A4 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos do coroneno calculada com os métodos Chelpg, MSK, NPO e Hirshfeld (Hirsh.).	278
Tabela A5 - Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos do S1 calculada com os métodos Chelpg, MSK, NPO e Hirshfeld (Hirsh.).	279

Tabela A6 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos do modelo N – substituídos, calculada com os métodos Chelpg, MSK, NPO e Hirshfeld (Hirsh.). (continua)	281
Tabela A7 – Tabela de comprimento de ligação C–C para os monômeros substituídos (Å).	282
Tabela A8 – Tabela de comprimento de ligação C–H para os monômeros substituídos	282
Tabela A9 – Tabela de energia para os dímeros grafiticos no estado singleto.	283
Tabela A10 – Distância Heteroátomo/Heteroátomo nos dímeros (Å).	283
Tabela A11 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos dos COR^D calculada com o método MSK.	284
Tabela A12 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos dos P1^D calculada com o método MSK.	285
Tabela A13 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos dos I1^D calculada com o método MSK.	288
Tabela A14 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos dos C1^D calculada com o método MSK.	291
Tabela A15 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos dos C1^D (60 e 90°) calculada com o método MSK.	293
Tabela A16 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos dos S1^D calculada com o método MSK.	294
Tabela A17 – Comparação entre Energia de interação (kcal mol ⁻¹), Energia absoluta (Hartree) e estabilidade em cada complexo mon/CO ₂ .	298
Tabela A18 – Energia de interação (em kcal mol ⁻¹) no nível Coupled Cluster.	299
Tabela A19 – Energias de HOMO/LUMO (eV) para os complexos mon/CO ₂ .	299
Tabela A20 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos do CO ₂ calculada com o método MSK.	299
Tabela A21 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos dos monômeros na presença do CO ₂ calculada com o método MSK.	300
Tabela A22 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos dos dímeros mais agregados na presença de duas moléculas CO ₂ calculada com o método MSK.	301
Tabela A 23 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos das duas moléculas CO ₂ adicionadas aos dímeros mais e menos agregados e dos casos especiais calculada com o método MSK.	302

Tabela A24 – Distribuição de carga (em e) nos átomos dos dímeros menos agregados na presença de duas moléculas CO ₂ calculada com o método MSK.	303
Tabela A25 – Distribuição de carga (em e) nos átomos dos C1^D (60 E 90°) na presença de duas moléculas CO ₂ calculada com o método MSK.	304
Tabela A26 – Energia (kcal mol ⁻¹) dos dímeros coroneno na presença do CO ₂ calculados com DFTB.	306
Tabela A27 – Energia de interação (kcal mol ⁻¹) nCO ₂ –nCO ₂ (n= 2 até 18) para os complexos	306

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Comprimentos de ligação C–C (ou C–N), em Å, nas diferentes regiões nas estruturas coroneno (COR) e N–coroneno (P1 , I1 e C1) otimizadas usando a metodologia CAM–B3LYP/6–311G(d,p).....	126
Gráfico 2 – Energias do LUMO e HOMO (eixo vertical, in eV) e do Gap LUMO/HOMO (valores mostrados no gráfico) das estruturas COR , P1 , I1 , C1 e S1 otimizadas usando a metodologia CAM–B3LYP/6–311G(d,p).	129
Gráfico 3 – Distribuição de cargas atômicas (em e) de Merz-Kolmman em COR^D (0°)-SA e (30°)-CR.	147
Gráfico 4 - Distribuição das Cargas atômicas MK sobre os átomos localizados nas regiões Periférica, Intermediária e Central e nos átomos de hidrogênio, dos diferentes dímeros de coroneno (COR^D , N1^D , I1^D e C1^D).....	160
Gráfico 5 – Análise de decomposição da energia (EDA–FF) de interação nos dímeros.....	191
Gráfico 6 – Análise de decomposição da energia (EDA–FF) de interação (em percentual) nos dímeros sem e com substituição de menor interação.	192
Gráfico 7 – Análise de decomposição da energia (EDA–FF) de interação (em percentual) nos dímeros sem e com substituição com maior interação.....	193
Gráfico 8 – Análise de decomposição da energia (EDA–FF) de interação nos complexos Dim/CO ₂	235
Gráfico 9 – Análise de decomposição da energia (EDA–FF) de interação (em percentual) nos complexos Dim\CO ₂ com maior interação.....	236
Gráfico 10 – Análise de decomposição da energia (EDA–FF) de interação (em percentual) nos complexos Dim\CO ₂ com maior interação.....	238
Gráfico 11 – Análise de decomposição da energia (EDA–FF) de interação (em percentual) nos C1^D /CO ₂ (60° e 90°).....	240
Gráfico 12 – Comportamento da energia de interação com a adição sequencial da molécula CO ₂ nos COR^D	242
Gráfico 13 – Comportamento da energia de interação com a adição sequencial da molécula CO ₂ nos P1^D	243
Gráfico 14 – Comportamento da energia de interação com a adição sequencial da molécula CO ₂ nos I1^D	245

Gráfico 15 – Comportamento da energia de interação com a adição sequencial da molécula CO ₂ nos C1^D	246
Gráfico 16 – Comportamento da energia de interação com a adição sequencial da molécula CO ₂ nos C1^D (60° e 90°).	247
Gráfico A1 – Variação na magnitude das Carga Parciais nos dímeros após a adsorção do CO ₂	305
Gráfico A2 – Variação na densidade eletrônica do CO ₂ após adsorção nos dímeros.	305

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AO	Orbital Atômico
API	Grau API
BCP	Ponto Crítico de Ligação
BOED	Barris de Óleo Equivalente por Dia
BSSE	Erro de Superposição de Base
CAM	Método Atenuante de Coulomb
CC	<i>Coupled Cluster</i>
CCSD	<i>Coupled Cluster single-double</i>
CDFT	Teoria Funcional da Densidade Conceitual
CGTO	Função Gaussiana Contraída
COR	Monômero de Coroneno
CR	Configuração Cruzada dos Dímeros
C1	Monômero de Coroneno substituído com um átomo de nitrogênio na posição central 1
C1 ^D	Dímero de Coroneno substituído com um átomo de nitrogênio na posição central 1
D3	Correção Empírica D3
D3BJ	Correção Empírica de <i>Becke-Johnson</i>
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
DFTB	Teoria do Funcional <i>Tight Binding</i>
DFTBA	Teoria do Funcional <i>Tight Binding</i>

DFT-D	Teoria do Funcional de Densidade com correções empíricas de dispersão
DRX	Difração de Raios X
EDA-FF	Análise da Decomposição de Energia com Campo de Força
EOR	Método de recuperação avançada do petróleo
ESP	Mapa do Potencial Eletrostático
FMO	Orbitais de Fronteira
GEE	Gases do Efeito Estufa
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
GTO	Orbital do Tipo Gaussiana
HF	Método Hartree-Fock
HOMA	Modelo Oscilador Harmônico para Aromaticidade
HOMO	Orbital Molecular de Mais Alta Energia Ocupado
HPA	Hydrocarbonetos policíclicos aromáticos
I1	Monômero de Coroneno substituído com um átomo de nitrogênio na posição 1
I1 ^D	Dímero de Coroneno substituído com um átomo de nitrogênio na posição 1
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IPCC	Painel Intergovernamental Sobre Mudanças Climáticas
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
KS	KOHN-SHAM
LCAO	Combinação Linear de Orbitais Atômicos
LDA	Aproximação da Densidade Local
LSDA	Aproximação da Densidade de Spin Local

LUMO	Orbital Molecular de Mais Baixa Energia Desocupado
MO	Orbital molecular
MP2	Teoria de Perturbação de Segunda-ordem de <i>Møller-Plesset</i>
MSK	Modelo de cálculo de cargas atômicas de <i>Merz–Singh–Kollman</i>
N ^G	Nitrogênio Grafítico
N ^P	Nitrogênio Píridinico
NBO	Orbital Natural de Ligação
NCI	Interações Não Covalentes
NPA	Análise de População Natural
ONU	Organização das Nações Unidas
P1	Monômero de Coroneno substituído com um átomo de nitrogênio na posição Periférica
P1 ^D	Dímero de Coroneno substituído com um átomo de nitrogênio na posição Periférica
PES	Superfície de Energia Potencial
PGTO	Função Gaussiana Primitiva
PIB	Produto Interno Bruto
PPM	Partes por milhão
ϕS	Determinante de Slater
QTAIM	Teoria Quântica de Átomos em Moléculas
RCP	Ponto Crítico de Anel
RDG	Gradiente de Densidade Reduzida
SA	Configuração Sanduíche dos dímeros
S1	Monômero de Coroneno substituído com um átomo de enxofre
S1 ^D	Dímero de Coroneno substituído com um átomo de enxofre

SCF	Campo Autoconsistente
STO	Orbital do Tipo Slater
WMO	Organização Meteorológica Mundial

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	25
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
1.1. Pré-Sal	30
1.2. A questão ambiental do CO₂	33
1.2.1. <u>A recuperação avançada do petróleo (EOR)</u>	40
1.3. Asfaltenos e o fenômeno da agregação	42
1.3.1. <u>Interações $\pi - \pi$</u>	49
1.4. Modelos representativos para simulação dos asfaltenos, o Coroneno como opção	54
2. OBJETIVO	58
2.1. Objetivo geral	58
2.2. Objetivos específicos	58
3. MÉTODOS	60
3.1. A Aproximação de Born-Oppenheimer	62
3.2. O Método Hartree-Fock	64
3.2.1. <u>Funções de Base</u>	71
3.2.1.1. Funções de Slater (STO)	72
3.2.1.2. Funções Gaussianas (GTO)	74
3.2.2. <u>O Erro de Superposição de Base – BSSE</u>	77
3.3. Teoria do Funcional de Densidade (DFT)	79
3.3.1. <u>As equações de KOHN-SHAM</u>	83
3.3.2. <u>Aproximações Para o Funcional de Troca-Correlação</u>	88
3.3.3. <u>Correções empíricas de dispersão</u>	90
4.4. O método da Teoria do Funcional “<i>Tight Binding</i>” – DFTB	91
4.5. Teoria Quântica de Átomos em Moléculas - QTAIM	96
4.6. Aromaticidade	99
4.6.1. <u>Índices de Aromaticidade</u>	101
4.6.1.1. Critério Estrutural	102
4.6.1.2. Critério Energético	104
4.7. Métodos de cálculo de cargas atômicas	104
4.7.1. <u>Métodos com base nos Orbitais Atômicos</u>	105

4.7.1.1. Análise dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO).....	106
4.7.2. <u>Métodos com base no Potencial Eletrostático</u>	106
4.7.3. <u>Métodos com base na densidade eletrônica</u>	108
4.7.3.1. Método de Hirshfeld.....	108
4.8. Análise das Interações Não Covalentes – O Método NCI	109
4.9. Análise de decomposição de energia baseada em campo de força molecular (EDA-FF)	111
5. METODOLOGIA	113
5.1. Parte I – Otimização estrutural e análise eletrônica de monômeros e dímeros	113
5.2. Parte II – Influência do CO₂	117
5.3. Notação dos átomos, monômeros e dímeros	120
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	124
6.1. Monômeros	124
6.1.1. <u>Avaliação de parâmetros de geometria</u>	124
6.1.2. <u>Análise do Orbital Molecular de Fronteira (FMO)</u>	128
6.1.3. <u>Análise de descritores de reatividade baseados em CDFT</u>	132
6.1.4. <u>Distribuição das cargas atômicas</u>	134
6.1.5. <u>Mapa de potencial eletrostático molecular</u>	136
6.1.6. <u>Aromaticidade</u>	139
6.2. Dímeros	143
6.2.1. <u>Dímeros de Coroneno</u>	144
6.1.2. <u>Dímeros N–Substituídos</u>	151
a) Os C1 ^D 60° e 90°.....	178
6.1.3. <u>Dímeros S–Substituídos</u>	183
6.1.4. <u>Análise de decomposição de energia baseada no campo de força</u>	190
6.3. Interação Monômero/CO₂	196
6.4. Dímeros com CO₂	214
6.4.1. <u>Interação com 2 moléculas de CO₂</u>	214
6.4.2. <u>Interação com n₂₋₃₀ moléculas calculada com o método DFTB</u>	241
CONCLUSÃO	248
APÊNDICE - Resultados	274

INTRODUÇÃO

As forças de empilhamento π - π (π -stacking) são interações majoritariamente atrativas de natureza não covalente que ocorrem entre estruturas aromáticas. Estas interações são amplamente exploradas em diversas aplicações dentro dos campos da química, biologia e ciência de materiais. As configurações geométricas e a presença de heteroátomos (N, O e S) e de grupos funcionais são fatores que devem modular estas interações. Assim, o entendimento da influência destes fatores na magnitude das interações π - π é de enorme importância para o avanço científico em temas que abordam sistemas moleculares e supramoleculares, tais como: empilhamento de bases nitrogenadas no DNA e RNA, desenvolvimento de biossensores, liberação controlada de fármacos, dobramento de proteínas, reconhecimento molecular etc, além de colaborar para a abertura do leque de perspectivas de potenciais aplicações das interações de empilhamento π - π (Chen; Li; Liu, 2018; Fenk; Herbert, 2020).

Outra área de elevado interesse onde as interações π - π tem papel muito relevante, está relacionada com a exploração do petróleo. O petróleo é uma mistura complexa constituída de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (espécies de elevado peso molecular contendo anéis aromáticos) (Sedghi *et al.*, 2013). Estudos indicam que os asfaltenos podem precipitar espontaneamente nos reservatórios devido, principalmente, às interações π - π , que levam à formação de dímeros, trímeros e até de tetrâmeros destas espécies (Balestrin; Loh, 2017; 2020; Carauta *et al.*, 2005; Dickie; Yen, 1967; Mullins *et al.*, 2010; 2012). Isto resulta em graves problemas operacionais, desde a diminuição da produção dos poços, bloqueando poros e reduzindo o fluxo de óleo dentro dos dutos, até o transporte do óleo, após o processo de extração (Soleymanzadeh, *et al.*, 2019; Zendehboudi *et al.*, 2014).

Nos óleos brasileiros é comum o problema de precipitação de asfaltenos, causados pela reinjeção de CO₂ nos poços, mas estudos indicam que este fenômeno pode ocorrer em magnitude crítica nos campos do Pré-Sal (Marques *et al.*, 2024). O tratamento do óleo oriundo de reservas do Pré-Sal tem produzido um volume considerável de CO₂, gás responsável por aproximadamente 98% dos gases

de efeito estufa lançados na atmosfera pelas refinarias de petróleo (Beltrão *et al.*, 2009; Gamboa, 2008; Guan *et al.*, 2021; Rochedo *et al.*, 2016).

A principal estratégia, utilizada há décadas pela maioria das indústrias petrolíferas, para mitigar ou diminuir as emissões de CO₂ é a reinjeção deste gás no próprio poço, um método conhecido como recuperação avançada do petróleo (EOR do inglês *Enhanced Oil Recovery*) (Hargreaves, 2019; Romero; Pereira, 2014). Entretanto, um problema grave associado ao método EOR está no fato do CO₂ atuar como um fator que favorece significativamente a agregação dos asfaltenos (Cruz *et al.*, 2019; Fakher *et al.*, 2019, 2020; Golshahi *et al.*, 2019; Nascimento *et al.*, 2021; Zanganeh *et al.*, 2012).

Desta forma, o mecanismo de agregação entre asfaltenos e das alterações promovidas pela presença de moléculas de CO₂, tem papel crucial no desenvolvimento de inibidores químicos, uma parte da pesquisa científica na área de petróleo que vem crescendo exponencialmente nas últimas décadas (Ghamartale; Zendejboudi; Rezaei, 2020; Madhi; Kharrat; Hamoule, 2018).

Existe uma quantidade razoável de estudos sobre interações de empilhamento π - π empregando métodos computacionais mecânico quânticos em dímeros formados entre espécies aromáticas de baixo e médio peso molecular (Castellano; Gimon; Soscun, 2011; Ghosh *et al.*, 2016; Janowski; Ford; Pulay, 2010; Janowski; Pulay, 2012; Adkins *et al.*, 2017; Ruiz Morales *et al.*, 2019). Embora muitos avanços tenham ocorrido com o suporte de modelos teóricos, permanecem lacunas no entendimento claro de todas as variáveis envolvidas na formação de agregados asfáltênicos e o papel de cada uma delas dentro do processo.

A grande maioria dos trabalhos teóricos descreve modelos estruturais propostos por meio de métodos mecânico-clássicos, a fim de diminuir o custo computacional (Pacheco; Sanchez *et al.*, 2003; Alvarez; Ramirez; Ramirez; Jaramillo; Ruiz; Morales, 2006; Sedghi *et al.* 2013; Castellano; Gimon; Soscun 2011; BIAN *et al.*, 2021; EKRAMIPOOYA *et al.*, 2021; LIN *et al.*, 2022; HAMMOND *et al.*, 2022; Headen *et al.*, 2009; Headen; Boek, 2011; Khalaf; Mansoori, 2018; Mohammed; Gadikota, 2019; Fang *et al.* 2018; Yaseen; Mansoori, 2017, 2018).

Uma proposta alternativa a esse problema, que será abordado neste trabalho, é atribuir a uma molécula, ou a um pequeno grupo de moléculas, características químicas que certamente devem ser encontradas nos asfaltenos, e que possam ter

papel relevante no processo de agregação. Este trabalho tem como objetivo empregar Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e a Teoria do Funcional *Tight-Binding* (DFTB) (Porezag *et al.*, 1995; Elstner *et al.*, 1998, 2000; Zheng *et al.*, 2007), as interações entre aglomerados formados por moléculas aromáticas (tendo como base a molécula de coroneno) na ausência e na presença do dióxido de carbono. Compreender como o gás afeta o processo de agregação de asfaltenos, tendo como foco a influência na interação $\pi - \pi$.

A estrutura deste manuscrito está subdividida nos seguintes tópicos: introdução, revisão bibliográfica, objetivos (geral e específico), métodos, metodologia, resultados, conclusões, referências bibliográficas e apêndice (vide sumário).

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Pré-Sal

O Pré-Sal brasileiro é um polígono de aproximadamente 800 quilômetros de extensão por 200 quilômetros de largura de litoral entre os estados de Santa Catarina e Espírito Santo, englobando três grandes bacias sedimentares (Espírito Santo, Campos e Santos), localizados a aproximadamente 300 km da costa brasileira. As profundidades totais são acima de 5.000 m, sob camadas de sal de até 2.000 m e seus reservatórios produzem um óleo de excelente qualidade e economicamente atrativo, com uma quantidade maior de hidrocarbonetos, °API¹ 28, o que faz com que esse óleo produza derivados de alto valor comercial (Morais, 2013).

Embora, uma maior concentração de asfaltenos seja encontrada em óleos pesados, isso não inviabiliza a presença deles em óleos leves, como os encontrados nas reservas do Pré-Sal. Nestas reservas, os asfaltenos podem ser encontrados na forma de pequenas moléculas de hidrocarbonetos poliaromáticos com diâmetro de 1,5 nanômetros (Forte; Taylor, 2015).

Com elevada produção média dos poços da camada Pré-Sal, o Brasil se encontra em posição estratégica frente à grande demanda de energia mundial. Segundo a Agência Nacional de Petróleo - ANP, no ano de 2023, a produção média anual de petróleo no Brasil ficou em 3,402 milhões de barris/dia, valor 12,57% acima do observado em 2022, quando atingiu 3,022 milhões de barris/dia. A produção de gás natural atingiu a produção média anual de 150 milhões de metros cúbicos/dia, cerca de 8,7% maior do que em 2022, quando atingiu 138 milhões de metros cúbicos/dia. Com isso, a produção de petróleo e gás natural atingiu a marca de

¹ Segundo o Instituto Americano de Petróleo (do inglês American Petroleum Institute - API), o petróleo pode ser classificado, de acordo com a sua densidade. O °API é definido pela equação: $^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d_{15,6/15,6}} - 131,5$, na qual a $d_{15,6/15,6}$ é a densidade relativa do petróleo a 15,6°C referido à água a 15,6°C. Quanto maior o °API, mais leve é considerado o óleo e maior será o seu valor agregado.

4,344 milhões de barris de óleo equivalente/dia, cerca de 11,69 % acima do alcançado em 2022 (ANP, 2023).

Em 2023 a maior parte da produção foi proveniente do reservatório do Pré-Sal que representa, em média, 76,07% da produção nacional, em barris de óleo equivalente, superando a de 2022 em 13,03%, e em mais de oito vezes à de 2013. O Campo de Tupi foi responsável por 25,04% da produção de petróleo do Pré-Sal em barris/dia, tendo um decréscimo de 3,5% em relação ao ano de 2022. Já as produções do Pós-Sal e terrestre representam, em média, 19,03% e 4,9%, respectivamente, do total produzido no país, também em barris de óleo equivalente. A Figura 1 relaciona a variação anual da produção, por ambiente, desde 2013 e é possível observar que o crescimento da produção do Brasil aumentou conforme aumentou a produção nos campos do Pré-Sal (ANP, 2023).

Figura 1 – Histórico da Produção de Petróleo e Gás, no Brasil, de acordo com o ambiente.



Fonte: ANP, 2023. (Adaptada)

O Estado do Rio de Janeiro, em 2023, ampliou a sua participação na produção nacional de petróleo em 1,04% quando comparado ao ano anterior. Em relação à produção de gás natural, o Estado do Rio de Janeiro se manteve em

primeiro lugar, com participação de 72,26% na produção nacional, 3,17% superior à participação observada em 2022. A Bacia de Santos lidera a produção nacional de petróleo, com 74,08% de participação e a Bacia de Campos segue na 2ª posição, com participação 23,43% na produção nacional.

Apesar dos dados mencionados a cima serem animadores para a produção do Pré-Sal, as características dos reservatórios são um desafio à parte para a sua exploração e conseqüentemente produção do óleo, e por isso vêm exigindo o desenvolvimento de novas tecnologias, capazes de suportar as altas pressões dos reservatórios e os contaminantes presentes nos fluidos, e de novos procedimentos operacionais para garantir o escoamento do óleo produzido de modo a manter o fluxo constante mesmo frente aos desafios que a heterogeneidade destes reservatórios exige.

As principais dificuldades para exploração incluem as águas ultraprofundas (superiores a 2.000 m), reservatórios carbonáticos profundos (superiores a 5.000 m) distribuídos em áreas muito extensas com alta relação gás-óleo, uma espessa camada de sal (mais de 2.000 m) e uma localização a cerca de 300 km da costa. Além disso esses reservatórios possuem um conjunto de condições termodinâmicas como o teor elevado de CO₂, a alta pressão e a alta temperatura e as condições oceânicas muitas vezes severas fazem da sua exploração um desafio à parte (Beltrão *et al.*, 2009; Gamboa, 2008).

De acordo com a ANP, nos campos do Pré-Sal a concentração de CO₂ presente no gás natural destes reservatórios (10 a 45% mol/L) está muito acima dos limites toleráveis para o gás a ser comercializado (3% de CO₂). Conseqüentemente, o tratamento do óleo oriundo dessas reservas produz um volume considerável deste gás, bem superior do que na maioria de outros campos já explorados (ANP, 2021; Rochedo *et al.*, 2016). A alta concentração de CO₂ exige um desenvolvimento no processamento e exportação do gás, visando minimizar suas emissões para a atmosfera. Apesar deste gás não ser tóxico e nem tenha o maior potencial de aquecimento global em 100 anos, o CO₂ é considerado o mais importante gás causador do efeito estufa por causa da sua grande disponibilidade e pelo tempo de permanência na atmosfera (EPA, 2018), o que é hoje uma das maiores preocupações globais em termos de meio ambiente.

Como o CO₂ é produzido junto com o óleo e liberado no processo de produção junto com o gás natural, tem sido uma prática em operações no Pré-Sal

realizar a separação da corrente rica em CO₂ na Unidade Estacionária de Produção e reinjetá-lo no reservatório. Desta forma é evitado a emissão deste gás diretamente na atmosfera. As questões ambientais referentes aos gases causadores do efeito estufa serão discutidas no próximo tópico.

1.2. A questão ambiental do CO₂

O papel do CO₂, assim como o próprio efeito estufa tem sido debatido exaustivamente nas últimas décadas por conta da associação de ambos com as variações climáticas. Apesar de ser um fenômeno natural de extrema importância para a existência de vida na Terra, já que é responsável por manter as temperaturas médias globais, o aumento do efeito estufa tem sido considerado uma das grandes forças causadora das mudanças climáticas.

É sabido que as mudanças climáticas sempre ocorreram em diversas eras geológicas mudando o clima da Terra ao longo do tempo. Inclusive, para uma grande parcela de cientistas (Lomborg, 2002; Molion, 2008; Baptista, 2009; Maruyama, 2009) a grande quantidade de gases de efeito estufa (GEE) emitida pelas florestas em decomposição e pelos oceanos são causas naturais que já influenciavam as mudanças do clima em períodos pré-industriais. E por este motivo, não teriam uma relação direta com o aumento da concentração de CO₂ causada pela Revolução industrial.

O aumento das temperaturas seria considerado um aquecimento normal do sistema terrestre, precedendo uma era de resfriamento e glaciação. Outra objeção desta vertente ideológica é o de que os invernos em muitos locais têm sido mais frios, contradizendo a ideia de aquecimento global causado pelo efeito estufa (Steffen *et al.*, 2011). Contudo, a era Antropoceno², a qual, vivemos atualmente, constitui um período em que a ação humana se sobrepõe às forças da natureza,

² O termo Antropoceno é uma junção das raízes das palavras em grego *anthropo-* (humano) e *-ceno* (novo). É um termo usado por alguns cientistas para descrever o período mais recente na história do planeta, onde as atividades humanas começaram a ter um impacto global significativo no clima da Terra e no funcionamento dos seus ecossistemas (Steffen *et al.*, 2011).

principalmente a partir da Revolução Industrial, onde esse fenômeno intensificou-se devido ao aumento significativo da concentração atmosférica de gases poluentes.

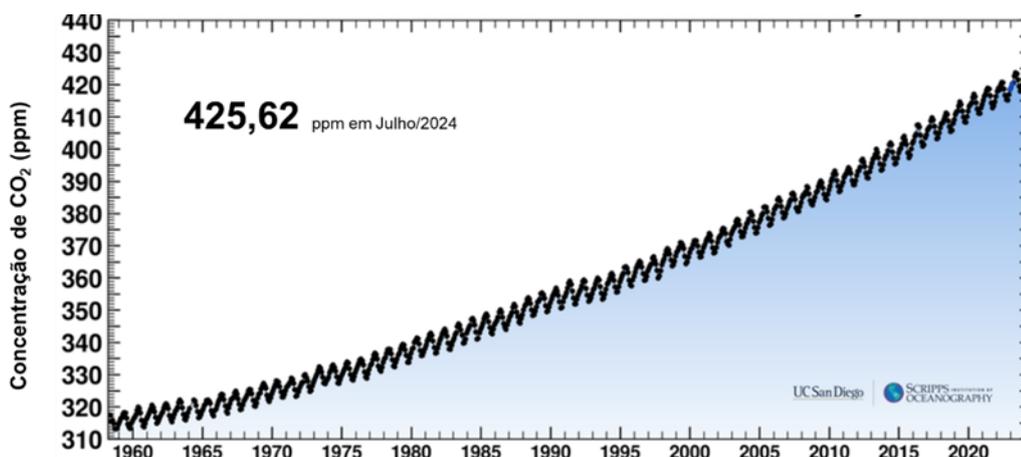
Quando em grande quantidade, os GEE acabam formando um “filtro” na atmosfera, retendo na Terra, o calor. Como estes gases interagem a nível molecular com a radiação térmica emitida para a Terra parte da radiação infravermelha emitida pela superfície do planeta é absorvida e reemitida em todas as direções, inibindo a perda de infravermelho para o espaço e deixando a baixa troposfera mais quente (Junges, 2020).

O CO₂ é considerado o mais importante de todos os GEE e o aumento da sua concentração é diretamente atrelado à variação das mudanças climáticas. Ele é responsável por 80% do total de gases do efeito estufa produzidos mundialmente (IPCC, 2014). Além disso, ele é um poluente primário, ou seja, lançado diretamente na atmosfera pelas suas fontes de emissão, e permanece na atmosfera por muito tempo, o que faz com que as emissões de cada ano se somam às dos anos anteriores aumentando cada vez mais a quantidade deste gás na atmosfera.

Com a arrancada do crescimento demográfico e econômico global propiciados pela Revolução Industrial e Energética que fizeram uso da queima de combustíveis fósseis e o desmatamento das florestas em larga escala. A concentração de CO₂ chegou a 300 partes por milhão (ppm) em 1920, atingindo um patamar de 317 ppm em março de 1960 e atualmente (julho/2024) ela atingiu o nível de 425,62 ppm (Keeling Curve, 2024).

Segundo o Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas, o IPCC, estima-se que as atividades humanas tenham causado cerca de 1,0°C de aquecimento global acima dos níveis pré-industriais, com uma variação provável de 0,8°C a 1,2°C (IPCC, 2021). Ainda segundo o IPCC, o mundo inteiro precisaria derrubar suas emissões em 7,6% todos os anos entre 2021 e 2030 para cumprir o objetivo do Acordo de Paris de estabilizar o aquecimento da Terra em 1,5°C neste século (PNUMA,2019). Entretanto parece que esta meta está longe de ser atingida, pois as emissões de GEE continuam em patamares muito elevados e não param de subir. Atualmente as emissões são quase um terço maior do que no início das medições em 1960, conforme mostra a Figura 2.

Figura 2 – Curva de Keeling em julho de 2024.



Fonte: <https://keelingcurve.ucsd.edu/> Acesso em: 20 jul. 2024

Essa realidade é diferente do que está proposto para alcançar a média de diminuição nas emissões, pois o necessário seria o de aproximadamente 14 bilhões de toneladas de CO₂ equivalente³ de emissões precisam ser abatidas em 2030 para que o mundo entre na trajetória de 1,5°C (IPCC, 2022). O maior problema desse aumento nas emissões, está relacionado a uma escala de tempo extremamente rápida, de poucas décadas ou 100 anos, diferente do que ocorreu em outros períodos.

Alguns países contribuem com a maioria das emissões de gases de efeito estufa, sendo os 10 principais emissores os responsáveis por mais de dois terços das emissões globais anuais de gases de efeito estufa. A maior parte deles possuem grandes populações e economias, representando juntos mais de 50% da população global e quase 60% do PIB mundial (Mengpin; Friedrich, 2020). O Brasil foi considerado o 6º país que mais emitiu Gases de Efeito Estufa no mundo em 2022, com 3% das emissões líquidas globais, atrás apenas da China, dos Estados Unidos, da Índia, da Rússia e da Indonésia (Potenza *et al.*, 2023).

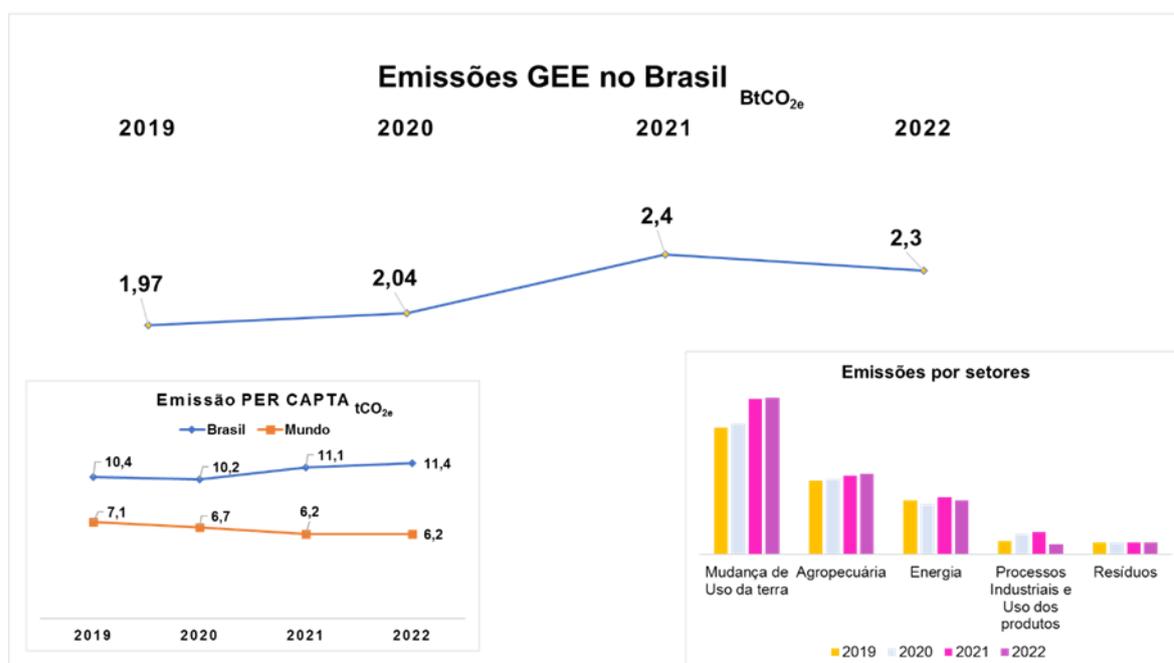
No Brasil existem algumas variações, mas a tendência de produção dos gases de efeito estufa segue a estatística global. De acordo com o 11º relatório do Sistema de Estimativas de Emissões e Remoções de Gases de Efeito Estufa

³ CO₂ equivalente (CO₂e) é a unidade de medida utilizada pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, na sigla em inglês) para agregar todos os tipos de gases de efeito estufa. Por exemplo, uma tonelada de metano (CH₄) representa 28 CO₂e, pois seu efeito na atmosfera é 28 vezes superior ao de uma tonelada de CO₂.

(SEEG), realizado pelo Observatório do Clima (2023), o Brasil teve um aumento significativo nas suas emissões durante o período de 2019 a 2022, conforme mostra a *Figura 3* (Tsai *et al.*, 2023).

Durante este período, nosso país emitiu cerca de 9,4 bilhões de toneladas brutas de gases de efeito estufa, onde 75% das emissões de 2022 tiveram relação com atividades rurais, como a agropecuária e mudanças no uso do solo. Segundo os autores, isso ocorreu devido a taxa de desmatamento, em especial na Amazônia e no Cerrado. Uma floresta primária ou secundária derrubada para dar lugar à pecuária ou à agricultura propicia a liberação de CO₂, assim como uma pastagem convertida para cultivo agrícola.

Figura 3 – Panorama das emissões de GEE no Brasil no período de 2019 a 2022.



Fonte: Tsai *et al.*, 2023. (Adaptada)

As emissões per capita do Brasil são maiores que a média mundial, somente em 2022 cerca de 11,4 toneladas de CO₂ e foram emitidas por pessoa em nosso país, quando a média mundial é de 6,2 tCO_{2e}. Somente no estado do Mato Grosso foram emitidas 106 toneladas o que corresponde a dezessete vezes a média mundial (Tsai *et al.*, 2023).

As mudanças climáticas geradas pelos aumentos de emissões estão relacionadas ainda a uma série de riscos aos ecossistemas e à própria atividade

humana. As emissões não geram somente efeitos localizados, mas provocam alterações no padrão climático em todo o planeta. E diferentemente do que é associada, não se trata apenas do aumento das temperaturas médias globais. Um dos principais efeitos secundários deste fenômeno é a ocorrência de climas extremos, sejam eles mais frios, mais úmidos ou mais secos. No Brasil, por exemplo, ultimamente o frio tem sido intenso em regiões que geralmente não é considerado comum (Paulo *et al.*, 2024).

A variação da temperatura global ocasiona alterações nos regimes de pluviosidade, tanto na quantidade quanto na intensidade, ligada diretamente ao aumento da umidade do ar. Além disso, essa variação de temperatura principalmente nas superfícies da Terra como nos seus oceanos pode potencializar a formação de furacões e ciclones. Os modelos climáticos geralmente preveem que algumas regiões do planeta, especialmente no Oceano Pacífico, não serão capazes de suportar furacões mais intensos no futuro vindo a desaparecer (Trenberth, 2011).

O aumento da temperatura pode causar impactos ambientais tais como a diminuição da capacidade natural dos oceanos de serem sumidouros de CO₂, o branqueamento dos recifes de corais (Kavousi *et al.*, 2015), a acidificação dos oceanos, e a perda das camadas de gelo permanente da Groenlândia, com consequente aumento do nível do mar (Kirk; Davidoff, 2018).

No Brasil, cada Região do país sofre efeitos específicos das mudanças climáticas, entretanto, a Região Norte e Nordeste são as mais vulneráveis às mudanças climáticas atuais por serem consideradas extremos climáticos (Marengo; Nobre; Ambrizzi, 2007). Com temperaturas mais altas, menor é a precipitação nessas áreas ocasionando secas ainda mais intensas e frequentes.

A floresta Amazônica poderá se transformar numa savana, semelhante a vegetação do cerrado, mas com uma diversidade biológica de espécies inferior e uma quantidade menor de carbono estocada na vegetação. Esse efeito é causado pelo aumento na temperatura e a diminuição de água no solo (Nobre; Lovejoy, 2018), ocasionado por uma perda de área de floresta talvez superior a 50%. Além disso, estas regiões apresentaram uma emissão de carbono 10 vezes maior que as regiões com desmatamento inferior a 20%. A Amazônia sem desmatamento, seria capaz de retirar da atmosfera 0,19 bilhões de toneladas de gás carbônico por ano (Gatti *et al.*, 2021).

Os impactos da perda da floresta, além de afetarem diretamente o bioma da região, interferem no clima de toda a América do Sul, e no Brasil visto que aqui a climatologia está relacionada com a floresta. Por este motivo, a pluviosidade na região Sudeste tem aumentado ocasionando aumento da frequência e da intensidade das inundações nas grandes cidades como Rio de Janeiro, São Paulo e o Espírito Santo.

Além do impacto ambiental, as atividades sociais e econômicas também são afetadas pelas mudanças climáticas, ocasionando restrições de oferta de produtos e de áreas físicas para realização de cultivos de alimentos. Com isso, migrações populacionais tem alta probabilidade de tornarem-se mais intensas, especialmente oriundas das regiões menos desenvolvidas, pressionando os índices de violência e desenvolvimento social de outras regiões.

Segundo o IPCC (2022) cerca de 3,3 bilhões a 3,6 bilhões de pessoas, o que corresponde a praticamente metade da população mundial, vive em regiões ou contextos “altamente vulneráveis” aos impactos da transformação do clima.

O Brasil está totalmente inserido nessa realidade, além disso o IPCC constata que o risco é maior em áreas pobres, com desafios de governança e acesso limitado a serviços e recursos básicos, conflitos violentos e modos de vida sensíveis ao clima. A vulnerabilidade se agrava ainda mais sob influência das desigualdades de gênero, raça, renda e suas intersecções, o que atinge sobretudo populações indígenas e comunidades locais ou tradicionais. De acordo com a ONU (2017), cerca de 25 milhões de pessoas são forçadas a deixar seus países a cada ano devido a problemas ambientais como secas, inundações, tempestades e incêndios florestais e até 2050 esse número chegará a 1 bilhão de pessoas.

No Brasil, a falta de condições de vida adequada em cidades, em regiões semiáridas que podem se tornar áridas, principalmente no Nordeste, pode levar a fluxos migratórios para as capitais de seus estados, ou para outras regiões como por exemplo o Sul e o Sudeste do país, o que impactaria diretamente em custos como o do sistema de saúde das cidades.

Além disso, o litoral brasileiro, pode ser impactado diretamente pelas mudanças climáticas com o aumento do nível do mar, pois de acordo com as projeções de elevação do nível do mar, em boa parte das capitais brasileiras, sendo cidades litorâneas, as consequências serão muito severas para a infraestrutura costeira e o sistema de esgotamento sanitário.

A recente enchente no Rio Grande do Sul é um exemplo de uma ocorrência de origem natural e antrópica, mas que foi intensificada pelas mudanças climáticas e por uma total ausência de planos de ação voltados para as mudanças do clima (Munhoz, 2024).

Em nosso país a economia está totalmente desvinculada das emissões, em 2022, o país ficou mais pobre e poluiu mais, o produto interno bruto (PIB) teve um aumento de 2,9% em relação ao ano anterior que foi de retomada pós pandemia. Entretanto esse aumento não acompanha o crescimento das emissões de GEE. Isso sugere que as emissões no Brasil, diferentemente das da maioria das outras grandes economias, estão descoladas da geração de riqueza (Potenza *et al.*, 2021).

O aumento da intensidade de emissões por unidade de PIB está intrinsecamente ligado a aceleração do desmatamento, atividade que por ser extremamente ilegal gera pouca riqueza para o país. Em 2022 o país emitiu 0,59 kg CO_{2e} por dólar, quando o PIB mundial tem uma média de US\$ 1.583 gerada por tCO_{2e} emitida.

Outro ponto que merece ser destacado é o crescimento da chamada intensidade de carbono da economia. Esse crescimento não é satisfatório, pois significa que, estamos gerando menos riqueza para cada tonelada de carbono emitida, isso porque, no Brasil, segue essencialmente atrelada ao desmatamento e não mostra tendência de queda consistente na última década nem mesmo quando as mudanças de uso da terra são excluídas, como seria de esperar num país que estivesse no rumo da descarbonização de sua economia.

As empresas de combustíveis fósseis são também grandes responsáveis pela emissão de grandes quantidades de CO₂ na atmosfera ao lançarem na atmosfera 480,16 bilhões de toneladas de dióxido de carbono e metano desde 1965 (Heede, 2019). É por isso que a indústria petrolífera tem buscado investir em estratégias de mitigação que objetivam minimizar ou evitar os impactos ambientais provocados pela produção e consumo de energia.

Os investimentos têm como foco a integração energética, modernizando plantas e processos por tecnologias menos poluidoras e mais eficientes através de energia limpa e renovável, ser capaz de capturar e armazenar o CO₂ inevitavelmente produzido, transformá-lo em produtos de alto valor agregado, economicamente viáveis, para que assim possa atrair investimentos (Marques *et al.*, 2024).

O sequestro de carbono é um importante serviço provido pelas florestas e também pelos oceanos. A vegetação (árvores, arbustos e gramados), pelo processo de fotossíntese, absorve gás carbônico da atmosfera e, durante certo tempo, armazena carbono orgânico na planta e na biomassa da raiz. Os oceanos capturam carbono a partir de dois processos, de maneira física e ou biológica (Fajardo; Timofeiczuk, 2015).

Essa técnica natural foi adaptada para um sequestro geológico de carbono ou a captura e armazenamento geológico de CO₂ de processos industriais. E consiste na separação do CO₂ de processos relacionados à geração e/ou consumo de energia, (tais como, sistemas estacionários de geração de energia, campos de exploração de óleo e gás, refinarias de petróleo, cimenteiras, siderúrgicas, unidades de produção de gás natural, unidades de produção de fertilizante), seguido de transporte para um local de estocagem segura, de modo que haja o isolamento do gás em relação à atmosfera por um longo período de tempo (Costa, 2014).

1.2.1. A recuperação avançada do petróleo (EOR)

Uma outra maneira de aproveitar o CO₂, principalmente aquele que é oriundo da extração de petróleo, é a captura do gás para posterior reinjeção com o objetivo de aumentar a produtividade dos reservatórios. Conhecida como recuperação avançada do petróleo (EOR), este método consiste na injeção de fluidos em reservatórios com o objetivo de aumentar a eficiência no processo de recuperação de petróleo e vem sendo utilizado há décadas pela maioria das indústrias petrolíferas pelo mundo (Romero; Pereira, 2014).

A reinjeção é um meio nobre para aproveitar o gás, além de ser uma opção à queima do gás natural, é também uma forma específica de armazenamento geológico (Hargreaves, 2019), que possibilita antecipar e maximizar a extração de petróleo dos campos, aumentando o valor das participações governamentais pagas em benefício de toda a sociedade brasileira. Normalmente utilizada em reservatórios considerados maduros, isto é, aqueles que atingiram a sua capacidade máxima de exploração, a EOR pode ser utilizada em reservatórios como o do Pré-Sal, que é considerado jovem e está em plena capacidade de exploração. Este método já é

realizado pela Petrobrás e segundo Godec, Kuuskraa e Dipietro, (2013), para cada tonelada de CO₂ injetado, 2,5 barris de óleo são recuperados. A alta concentração de CO₂ nos reservatórios do Pré-Sal não é um empecilho para a injeção, já que, o gás que foi reinjetado pode ser recuperado junto com o do óleo e com isso não é perdido.

O CO₂ é reinjetado no óleo do reservatório é separado do petróleo e do gás natural por um sistema de membranas, que fazem distinção entre as moléculas do gás carbônico dos demais fluidos, por permeação seletiva. A solubilização do fluido injetado contribui para maior eficiência de deslocamento, o que gera uma maior recuperação de óleo, pois há uma redução significativa da viscosidade do mesmo. Além disso a injeção gera um aumento na pressão dentro do reservatório, gerando uma produção maior do óleo. Dependendo das características específicas de cada reservatório, a injeção de gás conjugada com a injeção de água, por exemplo, recupera cerca de 15% a 25% a mais de petróleo que a injeção exclusiva de água (Homem, 2020).

Dos gases utilizados no processo de reinjeção, geralmente o CO₂ é considerado o preferencial. Além do impacto ambiental, é preciso levar em consideração que as temperaturas dos reservatórios de petróleo geralmente são superiores a 30,7°C, e por isso o CO₂ é injetado como fluido supercrítico. Desta forma, o CO₂ possui um comportamento próximo da fase líquida, apresentando densidade maior que a do ar, o que permite um menor impacto à segregação gravitacional durante o deslocamento do ar (Rosa; Carvalho; Xavier, 2011).

Segundo a Petrobras, desde 2008, já foram reinjetadas 9,8 milhões de toneladas de CO₂ dos campos de Pré-Sal, e reduziu em 5% as emissões absolutas de gases de efeito estufa em 2020. Em 2022, cerca de 10,6 milhões de toneladas foram reinjetadas (o que equivale a 5,8 bilhões de m³ de CO₂) (PETROBRAS, 2023). A projeção é de que sejam reinjetados, até 2025, cerca de 40 milhões de toneladas (Corrêa, 2019). Embora a reinjeção contribua para diminuir o impacto ambiental, ela influencia na deposição das moléculas conhecidas como asfaltenos presentes no petróleo.

Essas estruturas possuem forte tendência a formar agregados, precipitar, flocular e principalmente adsorver em interfaces. Quando certas condições, como temperatura e pressão, ou a concentração de CO₂ sofrem alterações durante o processo de extração, esses compostos tendem a ficar instáveis, o que leva à sua

deposição na coluna de produção, inviabilizando o escoamento do óleo. Este fenômeno gera a indústria petrolífera prejuízos ainda maiores quando se trata da exploração dos reservatórios do Pré-Sal.

Com os fatos apresentados nesta breve revisão podemos observar que a alegação de que o clima não está sendo afetado de maneira alguma pelo aumento da concentração de CO₂, é perigosa e inverídica. São questões técnicas relevantes para a tomada de decisões sociais e políticas e com isso devem ser levadas em consideração com mais credibilidade.

1.3. Asfaltenos e o fenômeno da agregação

Asfaltenos são misturas complexas contendo anéis aromáticos poli condensados, que possuem cadeias laterais alifáticas e pequenas proporções de heteroátomos (sendo oxigênio, enxofre e nitrogênio com 0,3–4,9%, 0,3–10% e 0,6–3,3%, respectivamente (Alimohammadi *et al.*, 2019) e grupos funcionais ácidos. O oxigênio está presente na forma cetônica, fenólica e carboxílica. Já o enxofre, aparece na forma de tióis ou tiofenos, enquanto o nitrogênio, em arranjos heterocíclicos (Speight, 2004). Alguns metais como níquel e vanádio, podem estar presentes e costumam estar associados as estruturas na forma de porfirinas.

Em sua maioria, possuem razão carbono/hidrogênio entre 1,0 e 1,2, com aproximadamente 40% dos carbonos pertencentes à parte aromática (Corrêa, *et al.*, 2009; Chacon; Patiño *et al.*, 2017). Estes elementos presentes neste tipo de molécula, estão distribuídos em diferentes grupos: naftênicos, naftenoaromático, aromáticos e parafínicos. Além disso, estudos têm mostrado que a porção poliaromática dos asfaltenos concentra a maior parte dos heteroátomos presentes em um petróleo bruto (Ruiz; Morales; Mullins 2009).

A natureza, a formação, suas principais propriedades, seu comportamento na mistura que é o petróleo, assim como as interações presentes fazem com que sua definição seja mais complexa que a definição histórica que faz uso da classe de solubilidade, isto é, asfaltenos são moléculas que são dissolvidas em solventes aromáticos e precipitando em alcanos. Esta definição muitas vezes apresentou complicações ao tentar determinar o peso molecular, a estrutura, e as propriedades

asfaltênicas (Hassanzadeh; Abdouss, 2022), pois asfaltenos de diversas origens podem possuir solubilidade semelhantes, mas podem ter composição estrutural diferentes (Ruiz; Morales; Alvarez; Ramírez, 2023).

A complexidade das moléculas asfaltênicas estão diretamente atreladas a formação do petróleo (as condições do reservatório geralmente envolvem pressão, temperatura), é possível que duas moléculas de asfaltenos não sejam iguais, uma vez que existem diversos tipos de óleo, e sua composição química está ligada as condições inerentes a com a condição geofísica e com a idade do reservatório (Fakhe; Imqam, 2019). Embora, uma maior concentração de asfaltenos seja encontrada em óleos pesados, isso não inviabiliza a presença deles em óleos leves, como os encontrados nas reservas do Pré-Sal. Nestas reservas, os asfaltenos podem ser encontrados na forma de pequenas moléculas de hidrocarbonetos poliaromáticos com diâmetro de 1,5 nanômetros (Forte; Taylor, 2015).

A deposição de asfaleno nos reservatórios, tubulações e instalações de superfície causa sérios problemas de garantia de fluxo que geram prejuízos a indústria petrolífera. O desafio da garantia de fluxo do asfaleno resulta do esgotamento da pressão, mudança na composição do fluido e interações eletrostáticas entre o sistema rocha-fluido o que resulta em agregação e precipitação dessas espécies dentro do reservatório alterando propriedades petrofísicas fundamentais como permeabilidade e molhabilidade (Bimuratkyzy; Sagindykov, 2016).

Segundo Hasanvand e colaboradores (2015), a deposição dos asfaltenos é um dos problemas mais graves que a indústria de óleo e gás enfrenta em sua cadeia de produção do petróleo. Por este motivo, o estudo do asfaleno tem ganhado atenção significativa na indústria de petróleo e gás durante as últimas décadas. Essa tendência auto associativa das moléculas asfaltênicas, assim como os fatores que a influenciam ainda despertam interesse, pois um conhecimento significativo dessas interações tem papel fundamental na compreensão da natureza das forças que ajustam o equilíbrio de fases no petróleo.

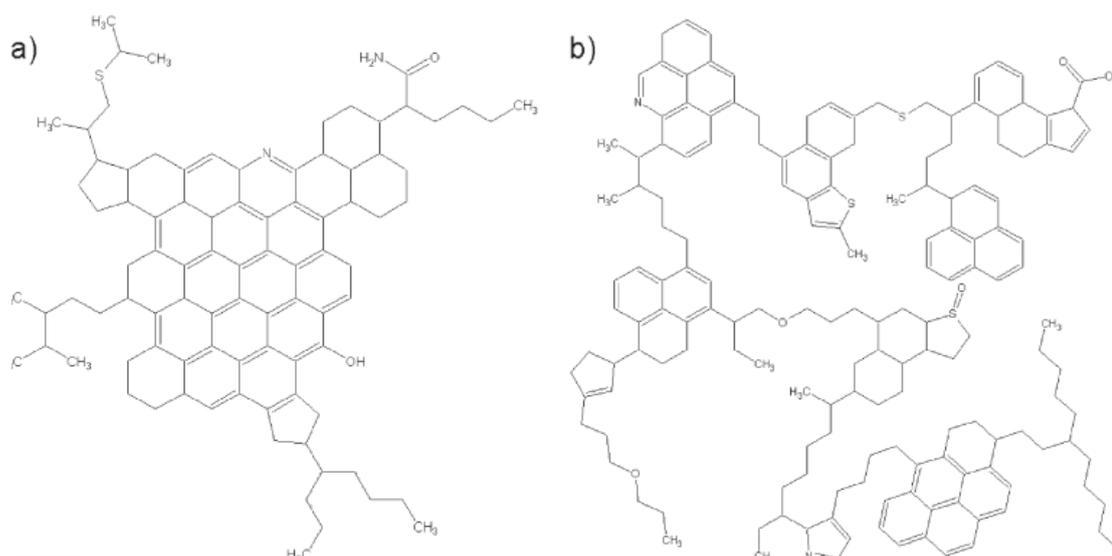
A compreensão atual dos asfaltenos passa por um compilado de análises físicas e químicas, assim como tentativas de modelagem de algumas de suas propriedades principais que juntas consolidam um quadro mais abrangente de definição (Rashid, 2019).

Um dos mais sérios problemas para caracterização dos asfaltenos está ligado as incertezas que giravam em torno do debate sobre o seu peso molecular e estrutura. E justamente a capacidade de agregação dessas estruturas foi considerada um grande empecilho para determinar uma estrutura comum representativa dos asfaltenos, assim como o peso molecular (Rashid *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2020).

Atualmente, dois modelos estruturais para a representação dos asfaltenos são descritos na literatura, o modelo continental (Figura 4 – a), conhecido também como modelo de ilha ou modelo de mão. Consiste em pequenas partes poliaromáticas (por um ou dois hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) ligadas entre si por pontes de carbono-alquílico de porções alifáticas ou naftênicas. De acordo com este modelo, o que mantém a atração entre as moléculas de asfaltenos são as interações entre as folhas poliaromáticas sendo limitada pelas repulsões estéricas entre as cadeias que cercam o núcleo aromático (Rogel, 2004). O modelo arquipélago

Figura 4 – b) pressupõe um centro aromático contendo mais de sete anéis encontra-se ligado a grupos alifáticos por ligações covalentes. Estruturas deste tipo podem apresentar forte agregação em solução por conta da substituição favorável na periferia do anel aromático (Mullins, 2010).

Figura 4 – Modelos de asfaltenos



Legenda: a) modelo continental, b) modelo arquipélago.

Fonte: Durand *et al.*, 2010.

A falta de compreensão da propriedade de agregação do asfalto levou à atribuição das propriedades do agregado a propriedades moleculares que impediram o desenvolvimento de um modelo confiável levando a superestimação das propriedades do asfalto.

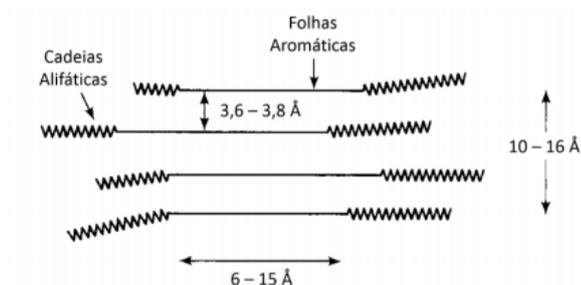
Uma avaliação mais ampla no vasto número de estudos divulgados cientificamente sobre agregação dos asfaltos indica a presença de duas principais premissas: abordagem dos asfaltos como moléculas individuais ou como agregados moleculares. Na primeira delas, conhecida como modelo termodinâmico, as estruturas de asfalto se mantêm na forma polímeros polidispersos cuja estabilidade depende da massa molecular dos asfaltos (Henriques *et al.*, 2011). A precipitação ocorre como resultado da diminuição da solubilidade destas espécies asfálticas no óleo. A segunda premissa, conhecida como modelo estérico coloidal, estabelece que os asfaltos seriam partículas coloidais que se agregam e levam a precipitação, relacionando o teor de agregação com as interações entre as partículas, que geralmente são associadas ao tamanho e sua carga superficial.

Na literatura existem alguns tipos de modelos coloidais. No modelo proposto por Nellensteyn (1924), os asfaltos são formados por hidrocarbonetos de massa molecular elevada distribuídos no óleo e formam micelas termodinamicamente estáveis por meio de núcleos aromáticos empilhados. O segundo modelo, proposto por Pfeiffer e Saal (1940), asfaltos são considerados uma estrutura composta de um núcleo aromático no centro dos colóides, envolvidos e mantidos em solução pelas resinas e pelo material aromático. Consequentemente a dessorção das resinas nos asfaltos seria a causa da precipitação dos mesmos.

O terceiro modelo, implementado por Dickie e Yen (1967), une os dois modelos citados ao conceito de autoassociação dos asfaltos. Neste modelo, as resinas são estabelecidas como estruturas pesadas e polares, assim como os asfaltos, mas não teriam a tendência de agregação. A função delas seria proporcionar um tipo de peptização dos asfaltos (isto é, uma dispersão espontânea de uma substância sólida num líquido, quando se adiciona uma pequena quantidade de uma terceira substância) e com isso mantê-los em suspensão no óleo. As moléculas de asfalto estariam associadas em grupos formando partículas que por sua vez se arranjam na forma de micelas. O

agrupamento entre moléculas de asfaltenos se daria principalmente pela interação entre os centros de anéis condensados, numa distância que estaria compreendida entre 3 a 4 Å (Carauta *et al.*, 2005), que formam os chamados cristalitos, ou regiões cristalinas (Figura 5).

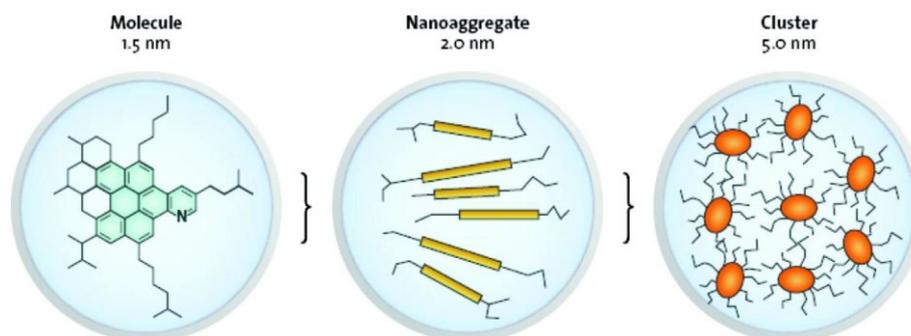
Figura 5 – Dimensões de aglomerado asfáltênico segundo o modelo Yen.



Fonte: BERKOWITZ, 1997 (Adaptada)

Embora aceito até hoje, este modelo, divergia no que diz respeito a algumas interações se apenas ele for considerado. Por este motivo, este modelo foi aprimorado dando origem ao modelo conhecido como Yen Mullins (Mullins *et al.*, 2012), onde os asfaltenos existem no petróleo bruto como três estruturas hierárquicas distintas: moléculas, nanoagregados e aglomerados, conforme a Figura 6 abaixo.

Figura 6 – Estruturas molecular e coloidal dos asfaltenos – O modelo de Yen Mullins.



Fonte: Mullins *et al.*, 2012.

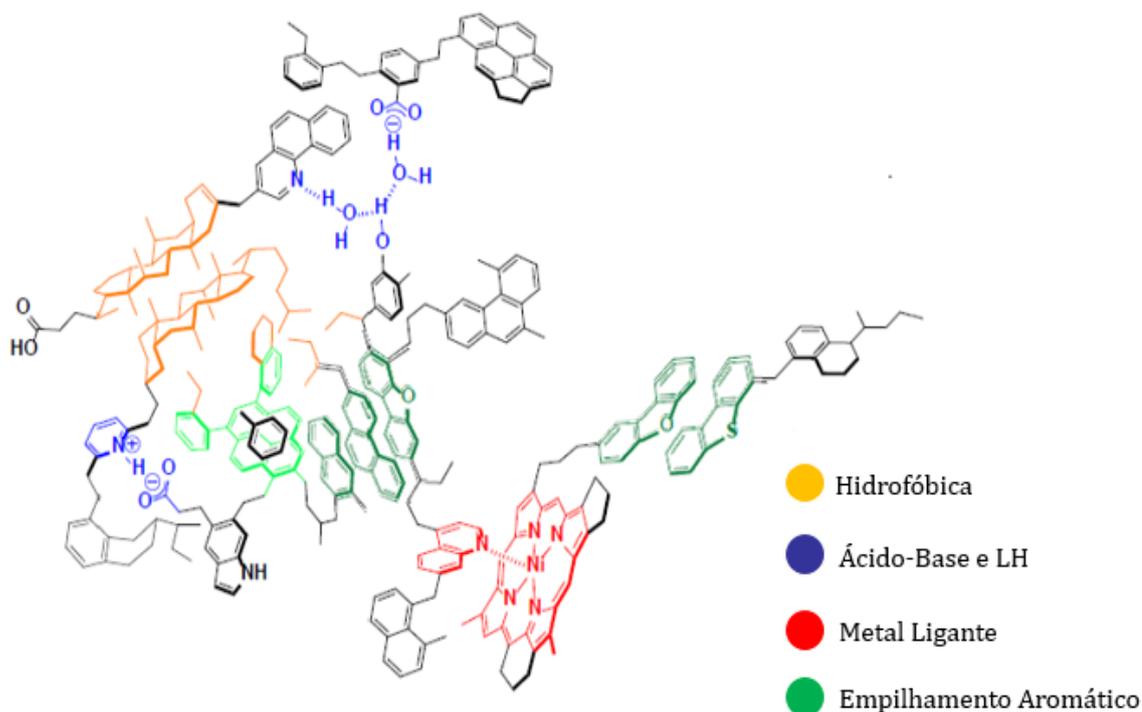
Neste modelo, a arquitetura molecular que predomina consiste em um único sistema de anéis de HPA, esta estrutura pode conter substituintes heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre, além de metais, de tamanho moderado com substituintes de alcanos periféricos que formam pilhas e o HPA é o principal local de atração intermolecular, por causa das interações aromáticas conhecidas como interações $\pi - \pi$, as forças repulsivas seriam efeito apenas do impedimento estérico causado pelas cadeias alifáticas laterais (Dutta Majumdar *et al.*, 2013, 2017; Headen *et al.*, 2009; Ghosh *et al.*, 2016; Pomerantz *et al.*, 2015). Estes nanoagregados sofrem uma agregação secundária e formam clusters de nanoagregados contendo em torno de oito nanoagregados.

Desde a sua criação, o modelo Yen Mullins vem sendo bastante empregado como base de compreensão da estrutura molecular e do comportamento das moléculas de asfalto em estudos teóricos e experimentais (Balestrin; Cardoso; Loh, 2017; Balestrin; Loh, 2020; Carauta *et al.*, 2005; Dutta Majumdar, *et al.*, 2013, 2017; Ghosh *et al.*, 2016; Sedghi *et al.*, 2013).

Gray e colaboradores, (2011), divergem da premissa de que a interação $\pi - \pi$, é a grande responsável pelo processo de agregação porque elas não são fortes (assim como Murgich, 2002; Andersen; Jensen; Speight, 2005; Gray *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2019). Para eles, ela é apenas uma das interações responsáveis pela formação dos agregados de asfaltos e por isso propuseram um novo modelo supramolecular para agregação de asfaltos (Figura 7).

Neste modelo, a agregação é regida por uma série de forças associativas como a interação ácido-base, a ligação de hidrogênio, a coordenação de metais, além do empilhamento pela interação $\pi - \pi$, as quais agem concomitantemente formando um modelo supramolecular asfaltênico.

Figura 7 – Principais tipos de interação na agregação dos asfaltenos segundo Gray *et al.*, 2011.



Fonte: Gray *et al.*, 2011. (Adaptada)

Independente do modelo o qual a agregação será tratada, a literatura nos mostra a importância das interações $\pi - \pi$. Importância essa que não está restrita somente as moléculas de asfaltenos, visto que é um tipo de interação não covalente atrativa e não destrutiva, que têm sido amplamente exploradas para aplicações em química moderna, biologia molecular, como sequenciamento de ácidos nucleicos, dobramento de proteínas, biossensores, a liberação controlada de drogas, etc (Chen; Liu; Li, 2018).

Entretanto o controle dessas interações ainda está em estágio incipiente, o que demanda ainda investigações necessárias para um entendimento mais abrangente, principalmente quando há heteroátomos na parte aromática. A união de abordagens empíricas simples e cálculos teóricos se mostra essencial para compreensão das interações $\pi - \pi$.

1.3.1. Interações $\pi - \pi$

As forças intermoleculares podem ser interações tanto fracas quanto fortes. São extremamente importantes para determinar propriedades físico-químicas de uma variedade de moléculas, pois contribuem de maneira significativa e variada na formação de ligações químicas. Sendo de suma importância também para o desenvolvimento de materiais estruturados formados por partículas com tamanhos na escala de nanômetros a micrômetros (Israelachvili, 2011; Taylor *et al.*, 2014).

As interações de empilhamento $\pi - \pi$ são muito fracas e pouco direcionais em comparação com as ligações de hidrogênio e halogênio. Entretanto são estratégias poderosas na engenharia de materiais devido a uma série de vantagens, como inocuidade para os materiais projetados, manobrabilidade conveniente, viabilidade e estabilidade (Grimme, 2008; Wheeler, 2013).

Esse tipo de interação é considerado atrativa, na maioria dos casos, e por isso, têm sido avaliada para aplicações não só na química, mas na biologia molecular (como o empilhamento de nucleobases, a liberação controlada de fármacos, assim como no estudo de proteínas) (Martinez; Iverson, 2012; Chen; Li; Liu, 2018).

A maior parte dos estudos envolvendo as interações $\pi - \pi$ priorizam moléculas menores, como o benzeno, entretanto esses modelos podem não levar em consideração o tamanho da parte aromática real dos asfaltenos. O trabalho pioneiro de Hunters e Sanders (1990), baseado na combinação de interações de van der Waals σ e π , cargas atômicas e orientações relativas, mostrou que quando há uma interação entre duas moléculas de benzeno, a orientação *T - shape* é tida como preferencial em detrimento da *face - to - face*. Diferentemente das moléculas de asfaltenos que tem, na configuração *face - to - face*, a preferencial (Headen *et al.*, 2009; Qiao *et al.*, 2017; Dutta Majumdar *et al.*, 2017), principalmente por conta das cadeias laterais que oferecem um impedimento estérico.

O entendimento das contribuições das diferentes forças participantes e dirigentes no mecanismo de agregação entre asfaltenos, têm papel crucial no desenvolvimento de inibidores químicos. No geral são adicionados ao petróleo bruto antes da precipitação (ou deposição) do asfaleno, mantendo-os suspensos em

variadas condições termodinâmicas. Consequentemente atuam na redução e/ou mitigação dos fenômenos de precipitação dos asfaltenos, e são uma parte da pesquisa científica na área de petróleo que vem crescendo exponencialmente nas últimas décadas (Ghamartale; Zendehboudi; Rezaei, 2020; Madhi; Kharrat; Hamoule, 2018).

1.3.2. Fatores que influenciam a agregação dos asfaltenos

Como já mencionado, o grande problema das estruturas asfálticas é a sua forte tendência para formar agregados, precipitar, flocular e principalmente adsorver em interfaces, o que causa diversos tipos de problemas a indústria petrolífera. A agregação acontece pela associação das partículas de asfaltenos e, devido ao conseqüente crescimento dos agregados, leva à precipitação. De acordo com Porte, Zhou e Lazzeri, (2003) a agregação e a precipitação são presumivelmente controladas por diferentes forças intermoleculares. A primeira é induzida por fortes interações específicas em bons solventes apolares, e a segunda, determinada por atrações de dispersão fracas em solventes apolares.

Essa capacidade de formar partículas em suspensão é atribuída à atividade superficial dos asfaltenos. Como eles são constituídos por anéis aromáticos policondensados e cadeias alifáticas laterais, suas interfaces funcionam como uma espécie de "carga" que busca unir outras espécies que também possuem certa polaridade (Zendehboudi *et al.*, 2014).

Alguns fatores são cruciais para acelerar os efeitos da agregação e posteriormente precipitação destas estruturas. Mudanças nas condições termodinâmicas como pressão (Afonso; Pereira, 2010; Zendehboudi *et al.*, 2014) temperatura (PAcheco; Sánchez *et al.*, 2003; Verdier *et al.*, 2006), concentração de asfalto, proporção do precipitante (Dastjerdi *et al.*, 2023) e o próprio CO₂ podem influenciar na agregação dessas estruturas (Fang *et al.*, 2018; Fakher; Imqam, 2019, 2020; Mejia; Li; Zheng 2022; Mejia; Li, 2023).

O dióxido de carbono (CO₂), o metano, o tolueno, vapores surfactantes e muitos outros solventes são usados para alterar as propriedades do óleo bruto e através da adição de certa quantidade desses solventes à mistura de petróleo, pode

favorecer a precipitação do asfalteno, visto que, a qualidade do solvente está justamente atrelada a capacidade do solvente em substituir as interações entre moléculas de asfalteno pelas interações entre asfalteno e solvente.

A pressão pode afetar as interações CO₂/asfalteno de uma maneira não linear o que pode estar diretamente ligado as características do reservatório (De Boer *et al.*, 1995). Um estudo experimental realizado por Zanganeh e colaboradores (2012) investigou o mecanismo de deposição de asfaltenos durante o esgotamento natural e a injeção de CO₂ a diferentes pressões, temperaturas e composições. A injeção de CO₂ aumentou a deposição de asfalteno em todas as faixas de pressão, em comparação para testes sem injeção. De acordo com este estudo isso ocorre pois à medida que a concentração de CO₂ nos diferentes testes realizados aumenta, a interação entre o CO₂ e o asfalteno aumenta de maneira significativa, o que pode ser explicado pela polaridade de ambas e essa interação chega a ser maior do que a do sistema tolueno/asfalteno.

Cruz e colaboradores (2019), também estudaram a influência da variação das condições termodinâmicas (pressão, temperatura e composição) na precipitação de asfaltenos induzida por CO₂ em sistemas de óleos modelos diferentes e perceberam que a composição do sistema de modelo de óleo foi o parâmetro que mais afetou a estabilidade do asfalteno.

Golshahi e colaboradores (2019) investigaram os efeitos do CO₂ nos asfaltenos isolados por meio de várias técnicas analíticas de modo a caracterizar as estruturas químicas dos asfaltenos precipitados na presença e ausência de CO₂. Eles chegaram a uma conclusão de que a instabilidade do asfalteno na presença de CO₂ pode ser uma consequência da alteração estrutural química dos asfaltenos ou da solubilidade da matriz oleosa, já que estes são a única porção de óleo cru que pode ter uma reação química com dióxido de carbono.

Fakher e colaboradores (2019) relataram que o aumento da pressão do reservatório reduz o teor de asfaltenos no petróleo bruto porque eles são impelidos contra os nanoporos, que retêm as nanopartículas de asfaltenos no lugar. Em compensação, o aumento da temperatura do reservatório leva a um aumento na concentração de asfaltenos no petróleo bruto devido à maior instabilidade dos asfaltenos em temperaturas mais altas. Eles descobriram também que o CO₂ se mistura preferencialmente com as frações mais leves, promovendo a precipitação

dos componentes mais pesados, incluindo os asfaltenos, o que pode ser um sério problema para os reservatórios do Pré-Sal.

Entretanto, a literatura ainda não tem dados suficientes sobre o comportamento dos asfaltenos em meio a presença do CO₂, pois além de não existir uma boa relação entre as condições experimentais no laboratório e as existentes nos reservatórios, alguns reservatórios não apresentam nenhum efeito prejudicial do CO₂ em relação aos asfaltenos. Este efeito pode estar atrelado às variadas estruturas químicas diferentes dos asfaltenos que podem não responder a interação com o CO₂ de maneira semelhante (Gonçalves *et al.*, 2018; Marques *et al.*, 2024; Mejia; Li, 2023). O que leva a necessidade da investigação de quais interações podem ser responsáveis pela desestabilização dos asfaltenos desencadeados pelo CO₂ em condições de reservatório mais próxima do real possível, visto que não existem dois asfaltenos iguais na natureza.

Por este motivo o estudo da influência dos heteroátomos na agregação é de suma importância, visto que ainda não está bem claro o papel deles na agregação. Alguns estudos disponíveis na literatura (Castellano; Gimon; Soscun 2011; Ekramipooya *et al.*, 2021; Silva, *et al.*, 2016; Sodero *et al.*, 2016) indicam que um aumento no teor deles, pode promover um desequilíbrio na densidade de carga, induzindo os dipolos permanentes ou parciais que estão ausentes em espécies não polares (Ekramipooya *et al.*, 2021; Rashid *et al.*, 2019) e com isso contribuir para o aumento do fenômeno de agregação formando complexos estáveis. Embora o número de anéis aromáticos seja eficaz no processo de autoagregação, a presença de heteroátomo nos anéis aromáticos e nas cadeias laterais alifáticas também é outro fator determinante (Castellano; Gimon; Soscun 2011; Wang *et al.*, 2017). Além disso dependendo da posição na estrutura podem provocar vários tipos de interação com moléculas orgânicas de baixa polaridade e também favorecer interações intermoleculares (Hassanzadeh; Abdouss, 2022).

Entretanto, o efeito dos heteroátomos na autoagregação não é totalmente compreendido, pois alguns autores divergem quanto a influência deles em relação a dependência da posição a qual estão inseridos. Sedghi e colaboradores (2013), por meio de dinâmica molecular, observaram o impacto de alterações estruturais na autoagregação pela adição dos heteroátomos em estruturas modelos de asfaltenos. O estudo mostra que a formação de nanoagregados asfaltênicos, seguida pela construção de clusters, está alinhada com o modelo de Yen-Mullins para

autoagregação de asfalteno. E os núcleos aromáticos tiveram o efeito mais significativo na autoagregação e que, no entanto, o comprimento das cadeias laterais alifáticas e dos heteroátomos não desempenhou nenhum papel substancial neste processo, pelo contrário, a presença de heteroátomos no núcleo aromático aumentou a autoagregação.

O que foi reforçado por Silva e colaboradores (2016) onde mostraram que a autoagregação do asfalteno depende do heteroátomo no núcleo conjugado e que este processo é fortemente dependente do heteroátomo da extremidade da cadeia e do tamanho do núcleo conjugado.

Já Ekramipooya e colaboradores (2021) que estudaram, também por meio de dinâmica molecular, a influência dos heteroátomos em uma série de modelos de asfaltenos, mostraram que a presença do heteroátomo na posição terminal da cadeia alifática lateral favoreceu mais o processo de agregação do que no núcleo aromático.

Ramírez e colaboradores (2021) realizaram simulações de dinâmica molecular para avaliar a autoagregação das moléculas de asfalteno com três heteroátomos diferentes (N, O e S). O estudo mostrou que moléculas contendo heteroátomos demonstraram uma maior tendência de autoagregação e que estruturas asfaltênicas, com enxofre em sua composição, exercem maior influência neste fenômeno.

Devido à alta complexidade do processo de agregação de asfaltenos e tendo em vista que a interação envolvendo a parte aromática dos mesmos é parte fundamental no processo a investigação dos principais fatores que governam essa interação é de suma importância para descrição do mecanismo de agregação na presença e ausência de heteroátomos, principalmente ao relacionar estas estruturas com o CO₂, visto que a reinjeção do gás nos reservatórios é uma prática cada vez mais comum e pouco relacionada na literatura.

A simulação molecular tem sido muito útil para a compreensão das estruturas asfaltênicas. Um grande número de estudos computacionais visa entender, em nível microscópico, as forças motrizes da agregação do asfalteno, bem como explorar as estruturas dos agregados.

Grande parte dos estudos, tendo os asfaltenos como assunto, foi realizada usando abordagens de mecânica e dinâmica molecular (Pacheco; Sanchez *et al.*,

2003; Alvarez; Ramirez; Ramirez; Jaramillo; Ruiz; Morales, 2006; Sedghi *et al.* 2013; Castellano; Gimón; Soscun 2011; Costa *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2017; Bian *et al.*, 2021; Ekramipooya *et al.*, 2021; Lin *et al.*, 2022; Hammond *et al.*, 2022; Headen *et al.*, 2009; Headen; Boek, 2011; Khalaf; Mansoori, 2018; Mohammed; Gadikota, 2019; Fang *et al.* 2018; Yaseen; Mansoori, 2017, 2018), mas são encontrados na literatura trabalhos com métodos quânticos (Da Costa *et al.*, 2012; Moreira Da Costa *et al.*, 2014; Tirjoo *et al.*, 2019; Wang *et al.* 2017; Ruiz; Morales; Alvarez; Ramírez, 2023; Deng *et al.*, 2023) ou ainda uma junção de ambos (Dastjerdi *et al.*, 2023).

Os cálculos de dinâmica molecular não levam em consideração parâmetros importantes da distribuição eletrônica presentes nos cálculos quânticos. Os cálculos quânticos podem determinar com precisão a energia de interação entre as moléculas e, além disso, avaliar a estabilidade da estrutura formada.

Entretanto, devido à complexidade de se estabelecer um modelo único para definir como a agregação ocorre, ao longo das últimas décadas, pesquisadores vêm estudando características estruturais e propriedades dos asfaltenos a partir de modelos teóricos razoáveis que forneçam propostas mecanísticas que possam contribuir para o entendimento desse processo. (Balestrin; Loh, 2020; Boek; Yakovlev; Headen, 2009; Carauta *et al.*, 2005; Costa *et al.*, 2016; Durand *et al.*, 2010; Forte; Taylor, 2015; Neuhaus *et al.* 2019; Rogel, 1995, 2000, 2002; 2004).

Sob o contexto das forças intermoleculares, estudos *ab initio* de dímeros e trímeros foram realizados de maneira abundante tendo o dímero de benzeno como objeto de estudo em detrimento aos estudos de aglomerados de HPA maior, como o coroneno por conta do custo computacional.

1.4. Modelos representativos para simulação dos asfaltenos, o Coroneno como opção.

A partir da breve visão geral dessa revisão bibliográfica, podemos identificar o quão complexo é definir propriedades importantes dos asfaltenos, pois as variações estruturais dificultam e muito as caracterizações quantitativas dos componentes mais pesados presentes nestas estruturas. E o quão importante é para as simulações, a

descrição correta de propriedades inacessíveis em comportamentos macroscópicos e experimentais.

Uma alternativa a esse problema é atribuir a uma molécula ou a um pequeno grupo de moléculas, características químicas que certamente devem ser encontradas nos asfaltenos, e que possam ter papel relevante no processo de agregação.

Na literatura encontramos alguns trabalhos que utilizam modelos para simular os asfaltenos, e ou, algumas partes importantes desta estrutura. Tan, Fenniri e Gray (2008) estudaram um composto modelo, de massa molecular semelhante aos asfaltenos, de síntese própria tendo o pireno como base. Castellano, Gimon e Soscun (2011), estudaram a influência dos heteroátomos a partir da agregação dos complexos diméricos das menores unidades básicas que constituem os asfaltenos, o benzeno, o tiofeno e a piridina. Moreira Da Costa e colaboradores (2014), estudaram por meio do método DFT-D, uma série de compostos modelo de asfaltenos do tipo bipyridina, mono e dissubstituídos com grupos aromáticos e alifáticos. Costa e colaboradores (2016) estudaram o comportamento de uma molécula proposta (o hexa-terc-butilhexa-peri-hexabenzocoroneno) como modelo de asfalto, por dinâmica molecular.

Lessa e colaboradores (2024) estudaram por meio do método DFT por meio do ω B97X-D/Def2-SVP um processo supramolecular envolvendo interações eletrostáticas e de dispersão e agregação de asfalto utilizando homodímeros de sete compostos modelo heterocíclicos, representativos de frações comumente encontradas em estruturas de asfalto.

Nesse contexto, o coroneno surge como modelo promissor pela viabilidade em termos do custo computacional e por disponibilizar uma região aromática razoavelmente grande para possibilitar substituições em diferentes posições de heteroátomos e adição de cadeias alifáticas. Além disso, está bem estabelecido que a região do anel aromático fundido nos asfaltenos é semelhante a hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (Ruiz; Morales, 2019; Schuler *et al.*, 2015; 2017).

O Coroneno ($C_{24}H_{12}$), também conhecido como hexabenzobenzeno ou superbenzeno, é um policíclico pericondensado representado por HPAs altamente planos com simetria D_{6h} , onde todas as ligações C-C do anel central estão compartilhadas com os anéis periféricos (Fujikawa; Segawa; Itami, 2015). Ademais, é um dos melhores exemplos de um hidrocarboneto policíclico benzenóide com

perímetro eletrônico $(4n + 2)\pi$ e com estabilização aromática (Steiner; Fowler; Jenneskens, 2001).

Estudar as interações, tendo o coroneno como modelo, pode ser utilizado além da agregação asfáltica, principalmente por causa da conjugação altamente expandida na forma plana e simétrica. Estudos utilizando este HPA, são desenvolvidos nas mais diversas áreas tais como a área de semicondutores orgânicos em células solares orgânicas (Aumaitre; Morin, 2019), captadores de CO₂ (Santos *et al.*, 2021), síntese de novos produtos tendo ele como base (Raouafi; Aloui, 2019; Kumar; Tao, 2021), na astrofísica (Chen; Luo; Li, 2020) e no campo da ciência dos materiais por causa de sua relação com o grafeno (Jennings *et al.*, 2010; Talyzin, *et al.*, 2011; Zhao *et al.*, 2013).

Além disso, o dímero de coroneno tem sido historicamente considerado um modelo econômico para estudar uma série de principais propriedades de sistemas mais estendidos, como a adsorção e armazenamento de hidrogênio em materiais em camadas, ou a influência de substituintes eletroativos na ordem de longo alcance em nano-amostras. Lilienfeld; Andrienko, 2006; Janowski; Pulay, 2010; 2012; Marzec, 2000; Novoselov *et al.*, 2017; Rubio; Ortí; Marín, 1996, são estudos que utilizaram modelos teóricos e o coroneno para avaliar algumas dessas interações.

Devido à alta complexidade do processo de agregação de asfaltenos e tendo o conhecimento prévio de que a interação envolvendo a parte aromática dos mesmos é parte fundamental no processo, a investigação dos principais fatores que governam essa interação é de suma importância na contribuição para o mecanismo de agregação. Inclusive quando há presença de heteroátomos na parte aromática.

Somando-se a isto, a avaliação do comportamento de tais fatores quando moléculas de CO₂ solvatam agregados aromáticos, tem alto valor perante a relevância do CO₂ no processo de agregação de asfaltenos observada na literatura e presente no processo de produção de petróleo nos dias atuais, inclusive no pré-sal brasileiro. Tais contribuições certamente agregam conhecimento para o desenvolvimento de métodos experimentais para promover a desestabilização dos agregados asfálticos evitando consequências graves no processo de produção nas indústrias petrolíferas.

Com base na literatura consultada e verificação das questões ainda não exploradas tais como a avaliação da parte aromática em específico com adição dos

heteroátomos pelos estudos experimentais e teóricos encontrados, o presente projeto de tese propõe uma investigação em nível molecular dos processos envolvidos na interação de aglomerados de Coroneno e dióxido de carbono para identificar a influência na instabilidade do asfalto.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é investigar os principais fatores envolvidos na interação entre modelos de moléculas aromáticas que representam asfaltenos. Investigar modelos de hidrocarbonetos aromáticos, substituídos ou não por nitrogênio e enxofre, na ausência e na presença de moléculas de CO₂. O foco principal será o processo de agregação de asfaltenos.

2.2. Objetivos específicos

- Estudar e validar modelos para representar estruturas asfaltênicas baseadas no coroneno substituído, ou não, com nitrogênio ou enxofre;
- Avaliação da substituição nos Monômeros e Dímeros de Coroneno;
- Obtenção de parâmetros, por meio de cálculos DFT, nos monômeros otimizados, tais como:
 - ✓ Energéticos: Energias absolutas, Energias de interação;
 - ✓ Eletrônicos: Cargas atômicas, densidade eletrônica, mapa do potencial eletrostático, ocupação dos orbitais moleculares envolvidos nas interações, aromaticidade;
 - ✓ Geométricos: comprimentos de ligação, ângulos de ligação e diedros, dentre outros.
- Obtenção de parâmetros, por meio de cálculos DFT, nos dímeros:
 - ✓ Energéticos: Energias absolutas, Energias de interação;
 - ✓ Geométricos: Distância interplanar, Distância N-N; Distância S-S

- ✓ Eletrônicos: Cargas atômicas, densidade eletrônica, ocupação de elétrons nos orbitais moleculares envolvidos nas interações, Análise das interações não covalentes (RDG);
- ✓ Topológicos: Análise QTAIM;
- ✓ Fragmentação de energia por meio do campo de força;
- Investigação do processo de interação entre as estruturas: monômeros e dímeros com o CO₂, por meio de cálculos DFT;
- Investigação do processo de interação entre as estruturas diméricas e o CO₂, por meio de cálculos DFTB;
- Racionalizar sobre os resultados obtidos identificando o papel das moléculas CO₂ e do heteroátomo presentes.

3. MÉTODOS

Nesta tese, a proposta foi estudar a agregação asfáltica por meio dos métodos quânticos e por isso eles serão descritos com mais ênfase. O objetivo central dos métodos quânticos é obter soluções da equação de *Schrödinger* para a determinar propriedades de sistemas atômicos e moleculares. Como a solução exata dessa equação não é possível para átomos além do hidrogênio e hidrogenóides, torna-se necessária a utilização de métodos aproximados.

A investigação por soluções aproximadas da Equação de *Schrödinger* para sistemas multieletrônicos corresponde a base fundamental da química quântica (Cramer, 2004). Na sua forma mais simples, independentemente do tempo (estado estacionário) e não-relativística, e é descrita pela Equação 1 como:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Onde, \hat{H} é chamado de operador Hamiltoniano, e Ψ é a função de onda que descreve o sistema e E é a energia total. Essa equação também é denominada de *equação de autovalor*, pois a energia é o autovalor do operador \hat{H} e a função de onda é a sua autofunção e vai ser diferente para cada autovalor. Para a resolução da equação de Schrödinger é necessário encontrar as autofunções e os autovalores para o operador Hamiltoniano (Atkins; Paula, 2006). A função de onda, Ψ^* , deve ser unívoca, contínua, quadraticamente integrável e normalizada, conforme Equação 2:

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1 \quad (2)$$

O operador Hamiltoniano não-relativístico para uma molécula poliatômica leva em consideração seis contribuições para a energia total, conforme Equação 3 abaixo:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{H}_{pm} \quad (3)$$

Onde, \hat{T}_N e \hat{T}_e são as energias cinéticas dos núcleos e dos elétrons respectivamente, \hat{V}_{Ne} a energia potencial de atração elétron – núcleo, \hat{V}_{ee} e \hat{V}_{NN} são as energias de repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo respectivamente e por fim \hat{H}_{pm} , o termo de polarização de massa. Cada uma dessas contribuições do Hamiltoniano (em unidades atômicas) (Jensen, 2007) podem ser descritas pelas Equações 4 - 9 abaixo:

$$\hat{T}_N = \sum_{A=1}^N \frac{\hat{P}_A^2}{2M_A} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\hat{\nabla}_A^2}{M_A} \quad (4)$$

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^n \frac{\hat{P}_i^2}{2m_e} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\hat{\nabla}_i^2}{1} \quad (5)$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (6)$$

$$\hat{V}_{Ne} = \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{iA}} \quad (7)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (8)$$

$$\hat{H}_{pm} = \frac{-1}{2M} \left(\sum_i^n \nabla_i \right)^2 \quad (9)$$

Onde, o N (maiúsculo) representa os núcleos e e (minúsculo) os elétrons. Assim como \hat{P}_A e \hat{P}_i são os operadores do momento linear de núcleos e dos elétrons, respectivamente. M_A a massa do núcleo A. Z_A e Z_B são as cargas dos núcleos A e

B, respectivamente. R_{AB} é a distância entre o núcleo A e o núcleo B. R_{iA} a distância entre o elétron i e o núcleo A. E por fim, r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j .

Como não é possível, separar rigorosamente o movimento do centro de massa do movimento interno para um sistema com mais de duas partículas, ou seja, o centro de massa dos núcleos não é exatamente o mesmo que o centro de massa da molécula, surge com isso o termo de polarização de massa. Isso ocorre, pois a contribuição do \hat{H}_{pm} na energia é pequena, e só é observado experimentalmente em espectroscopia de alta resolução de moléculas leves e por isso para facilitar, ele pode ser considerado igual a zero (Jensen, 2007).

A Equação (1) possui solução analítica somente para modelos e átomos hidrogenóides. Quaisquer sistemas moleculares com dois ou mais elétrons necessita de métodos aproximados para a sua resolução e um deles é a aproximação de Born-Oppenheimer. Esta aproximação proporciona uma simplificação, ao separar o movimento dos elétrons da parte nuclear e isso facilita a resolução da equação de Schrödinger.

3.1. A Aproximação de Born-Oppenheimer.

Max Born e Robert Oppenheimer propuseram em 1927 uma forma para tratar a equação de *Schrödinger* para sistemas poliatômicos. A massa dos núcleos é muito maior do que a dos elétrons, e por isso eles se movem de forma muito lenta quando comparado aos elétrons. Para o núcleo, os elétrons são como uma nuvem de carga, e por isso eles interagem com núcleos estáticos. Desta forma, os elétrons adaptam-se quase instantaneamente a qualquer posição dos núcleos, e é possível desacoplar o movimento nuclear do eletrônico, de modo que a função de onda total passa a ser dada pela primeira aproximação, sendo descrita como um produto, conforme a Equação 10 (Levine, 2009; Jensen, 2007),

$$\Psi(r, R) = \Psi_{\text{eletrônica}}(r; R) \Psi_{\text{nuclear}}(R) \quad (10)$$

Onde $\Psi_{\text{eletrônica}}(r; R)$ corresponde a uma função eletrônica quadraticamente integrável, que descreve o comportamento dos elétrons e que depende parametricamente das coordenadas nucleares, R. O termo $r = (r_1, r_2, r_3 \dots)$ são coordenadas eletrônicas e para cada posição nuclear temos uma função de onda eletrônica. O termo $\Psi_{\text{nuclear}}(R)$ é a função de onda nuclear (Szabo; Stlund, 1989).

Substituindo a Equação 10 na Equação 1, e escrevendo o operador \hat{H} como em 4, temos:

$$(\hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee})\Psi_e(r; R)\Psi_N(R) = E\Psi_e(r; R)\Psi_N(R) \quad (11)$$

Os termos da Equação (11) separando as variáveis (Levine, 2009):

$$\frac{1}{\Psi_e} \hat{T}_e \Psi_e + (\hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee}) = E - \frac{1}{\Psi_N} \hat{T}_N \Psi_N = E(R) \quad (12)$$

Desse modo, ao invés de resolver a equação de *Schrödinger* para todas as partículas simultaneamente, primeiramente a parte eletrônica para cada posição fixa dos núcleos é resolvida e na sequência, o movimento nuclear.

Sendo assim, a resolução da equação em função de várias posições nucleares vai fornecer a energia eletrônica para variadas posições nucleares (R). Desta resolução vem o conceito de superfície de energia potencial (PES do inglês *Potential Energy Surface*), já que a cada variação das posições dos núcleos, as quais condizem com os modos de vibração e rotação das moléculas, geram novas geometrias de equilíbrio, as quais são encontradas no processo de otimização de geometria (Atkins; Friedman, 2005).

Para resolver a equação de *Schrödinger* para uma determinada molécula é primeiramente necessária a construção de um operador Hamiltoniano específico para o sistema. A partir do Hamiltoniano construído, a segunda etapa é a obtenção das funções de onda teste eletrônica (Ψ) e dos autovalores E . Ao determinar a função de onda, qualquer propriedade de interesse pode ser calculada desde que seja utilizado um operador intrínseco para ela.

A resolução da equação faz uso de uma função de onda teste, diferente da função de onda teste eletrônica do estado fundamental (Ψ_0), de energia E_0 ,

conforme Equação 13. Essa alternativa é conhecida como o método variacional, um princípio importante em química quântica (Cramer, 2004; Koch; Holthausen, 2001).

$$E_0 = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau E_j \delta_{ij} \quad (13)$$

Tendo como base um sistema com operador Hamiltoniano (\hat{H}), onde, (Ψ) é uma função de onda teste eletrônica, normalizada, bem comportada e que satisfaz as condições de contorno do problema, esta função assume que o valor esperado do operador Hamiltoniano para uma função de onda aproximada é sempre maior que a energia exata equivalente a esse Hamiltoniano (\hat{H}), conforme Equação 14.

$$\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \geq E_0 \quad (14)$$

Sendo (E_0) o valor verdadeiro o qual corresponde a da mais baixa energia do sistema, o autovalor (\hat{H}), ou seja, a função de onda eletrônica aproximada leva à menor energia possível, pois os coeficientes dos orbitais moleculares são determinados de modo a conduzirem ao valor mínimo de energia associada a esse orbital molecular. No entanto, este mínimo de energia tem sempre valor igual ou superior a energia do estado fundamental.

3.2. O Método Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock, busca uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de muitos elétrons. O método é uma aproximação da equação de Schrödinger para sistemas polieletrônicos, onde, ao invés da utilização de uma função de onda de N elétrons, esta é substituída determinante de Slater. Ao fazer esta aproximação que, Ψ pode ser escrita como uma combinação linear de funções ψ dependentes somente das coordenadas de um elétron, temos a Equação 15:

$$\phi_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_n(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(n) & \psi_2(n) & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (23) \quad (15)$$

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}, \begin{cases} \psi_i = \phi_i \alpha \\ \psi_i = \phi_i \beta \end{cases} \text{ ou}$$

Onde, $\sqrt{N!}$, é um fator de normalização. A função de onda deve ser anti-simétrica no que concerne à permutação de quaisquer dois elétrons, respeitando o Princípio de exclusão de Pauli, o qual estabelece que dois elétrons em um átomo ou molécula não podem ter todos os quatro números quânticos iguais (Pauli, 1925).

A solução, para descrever a função (Ψ), preservando o princípio da exclusão de Pauli, é por meio de um determinante de Slater, onde para um conjunto de N elétrons, a Ψ anti-simétrica pode ser escrita na forma de um determinante normalizado, que contém os spin-orbitais do (ϕ_S) (Fock, 1930; 1934 Slater, 1929).

As funções ψ no determinante de Slater são ortonormais e representam os spin-orbitais (os quais são um produto de uma função orbital (ϕ) por uma função de spin (α ou β)). Portanto os N elétrons do sistema ocupam N orbitais de spin sem determinar qual elétron ocupa cada orbital.

Sendo assim, a matriz é construída de maneira que nas linhas estejam localizadas as coordenadas iguais dos elétrons e nas colunas, os orbitais de spin iguais. Com isso ao trocar as coordenadas de dois elétrons, conseqüentemente duas linhas trocam de posição, e, portanto, essa troca ocasiona a mudança do sinal do determinante. E se dois elétrons ocuparem o mesmo orbital de spin, duas colunas vão se igualar, o que leva o determinante a zero. Com isso, tanto o Princípio da antissimetria como o da Exclusão de Pauli são atingidos.

Qualquer número de determinantes é possível para se escrever Ψ , entretanto é mais simples escrever a função eletrônica como um único determinante de Slater, no qual cada estado eletrônico será caracterizado por uma única configuração, onde $\Psi \approx \phi_S$. O próximo passo é determinar as funções de orbitais (ϕ) do determinante de Slater (ϕ_S), correspondente à melhor aproximação para o estado fundamental do sistema de N elétrons, por meio do uso do Princípio variacional. A energia de uma

função (ω) qualquer pode ser obtida calculando o valor esperado do operador hamiltoniano dividido pela norma dessa função, conforme Equação 16.

$$W = \frac{\int \omega^* \hat{H} \omega d\tau}{\int \omega^* \omega d\tau} \quad (16)$$

Aplicando o Princípio variacional, a energia obtida com uma função arbitrária será sempre maior ou igual que a energia obtida com a função exata do hamiltoniano (função real E_0). O operador \hat{H} em (da Equação 1), então pode ser escrito conforme Equação 20,

$$H = \sum_i h_i + \sum_i \sum_{j>i} g_{ij} + V_{NN} \quad (17)$$

Onde,

$$h_i = \frac{-1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A'} \frac{Z_{A'}}{|R_{A'} - r_i|} \quad (18)$$

$$g_{ij} = \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (19)$$

Como V_{NN} é dependente exclusivamente das coordenadas dos núcleos ele passa a ser uma constante. O operador h_i é um operador de uma partícula (uma soma de operadores dependentes das coordenadas de apenas um elétron), e por isso atua somente sobre uma função orbital. Agora o operador g_{ij} , atua sobre duas funções orbitais (ϕ), e por isso é um operador de duas partículas.

Como $\Psi \approx \Phi$, é normalizada, a energia W , após certo algebrismo, pode ser escrita conforme Equação 20:

$$W = \sum_i \langle \phi_i | h_i | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \langle \phi_i \phi_j | g_{ij} | \phi_i \phi_j \rangle + V_{NN} \quad (20)$$

Onde,

$$\langle \phi_i | h_i | \phi_i \rangle = \langle \phi_i(i) | h_i | \phi_i(i) \rangle \quad (21)$$

$$\langle \phi_i \phi_j | \phi_i \phi_j \rangle = \langle \phi_i \phi_j | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_j \phi_i \rangle = J_{ij} - K_{ij} \quad (22)$$

$$\langle \phi_i \phi_j | \phi_k \phi_l \rangle = \langle \phi_i(i) \phi_j(j) | g_{ij} | \phi_k(i) \phi_l(j) \rangle \quad (23)$$

No qual, $\langle \phi_i | h_i | \phi_i \rangle$ refere-se à energia cinética do elétron e à atração elétron-núcleo. O uso dos multiplicadores de Lagrange garante que as funções (ϕ_i) sejam ortonormais durante o processo de minimização de energia com o Φ_s . Dessa forma as equações de Hartree-Fock assumem o seguinte formato (Cruz, 2008; Koch; Holthausen, 2001):

$$\hat{F}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (24)$$

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_j \hat{J}_j - \hat{K}_j \quad (25)$$

$$\hat{J}_j \phi_i(i) = \langle \phi_j(j) | g_{ij} | \phi_j(j) \rangle \phi_i(i) \quad (26)$$

$$\hat{K}_j \phi_i(i) = \langle \phi_j(j) | g_{ij} | \phi_j(i) \rangle \phi_i(j) \quad (27)$$

A Equação 24 é conhecida como a equação canônica de Hartree-Fock. Onde o termo \hat{F}_i é o operador de um elétron de Fock, e o termo ε_i , autovalor do operador de Fock, e possui como interpretação a energia dos orbitais. O termo \hat{J} é chamado de operador de Coulomb e representa a repulsão coulombiana entre duas densidades de carga

O termo \hat{K} é chamado de operador de troca e não possui um significado físico clássico, pois está relacionado as alterações na energia associadas aos efeitos da correlação entre os spins (Atkins; Friedman, 2005), conforme Equação 27. Quando o operador \hat{K}_j atua em i , o resultado é a troca entre as variáveis de dois orbitais de spin. Aqui cabe ressaltar que este termo é decorrente unicamente da antissimetria do Φ_S e existe apenas para elétrons de mesmo spin. Sendo assim, os termos J_{ij} e K_{ij} na Equação 22 são valores esperados desses operadores.

A soma dos N operadores \hat{F} individuais define um operador total que tem como autofunção ϕ (Equação 24). Entretanto, este somatório insere um erro, pois as interações aos pares de elétrons são duplamente contabilizadas. Ou seja, a energia de repulsão entre um dado elétron (o qual a equação está sendo resolvida) e todos os demais. Isso faz com que a energia total não possa ser calculada pelo somatório dos autovalores ϵ_i , pois ela não será igual à soma das energias orbitais. Para compensar essa dupla contagem, a energia de repulsão elétron-elétron deve ser subtraída pela inclusão de um fator $(\frac{1}{2})$ (Morgon; Coutinho 2007).

A respeito da Equação 24 é necessário ressaltar que sua resolução consiste em encontrar as autofunções (ϕ) do operador \hat{F} e seus respectivos autovalores ϵ_i . Porém, podemos perceber pela Equação 25 que \hat{F} depende das funções (ϕ) através dos operadores \hat{J} e \hat{K} .

Entretanto, a aplicação inicial do método se restringia apenas ao nível atômico, já que é simplificada devido à simetria esférica (Roothaan, 1951). Para sistemas moleculares este mesmo procedimento é mais complexo, já que a simetria é perdida. A solução da equação de Hartree-Fock para um sistema com N elétrons foi facilitada com os trabalhos de Roothaan (1951) e Hall (1951)b e o desenvolvimento de tecnologias computacionais melhores. As chamadas equações Roothaan-Hall são na forma matricial e aplicam a aproximação conhecida como Combinação Linear de Orbitais Atômicos (do inglês *Linear Combination of Atomic Orbitals* – LCAO).

A combinação de orbitais atômicos (AO) é utilizada para os casos de sistemas moleculares com muito elétrons, e são funções aproximadas para formar os orbitais moleculares. Dessa forma os MOs poderiam ser obtidos a partir de funções algébricas conhecidas, como funções base. Estas bases podem ser do tipo *slater* ou

gaussiano centrados nos átomos. Portanto, a função de onda molecular é escrita como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), conforme a Equação 28:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1} C_{i\mu} x_{i\mu} \quad (28)$$

Onde, ϕ_i é o i -ésimo orbital molecular, $C_{i\mu}$ correspondem aos coeficientes da combinação linear dos orbitais, $x_{i\mu}$ é o μ i -ésimo orbital atômico. Substituindo a Equação 28 na Equação 24 temos a Equação 29 abaixo:

$$\hat{F} \sum_{\mu} C_{i\mu} x_{i\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu} C_{i\mu} x_{i\mu} \quad (29)$$

Assim sendo, ao conhecer as funções ($x_{i\mu}$ e o \hat{F}), a próxima etapa é encontrar os valores dos coeficientes LCAO e as energias. Ao multiplicar ambos os lados da Equação 29 por ϕ_i e integrar sobre todo o espaço, após algumas manipulações algébricas temos a Equação 30 abaixo.

$$\sum_{i=1}^{\mu} C_i F_{\mu i} = \varepsilon \sum_{i=1}^{\mu} C_i S_{\mu i} \quad (30)$$

A integral da Equação 31 é a representação matricial do operador \hat{F} com a integral da energia empregada pelas funções $\phi_{\mu} \phi_i$. A segunda integral, (Equação 32), corresponde a integral de sobreposição que indica o grau da sobreposição das funções $\phi_{\mu} \phi_i$.

$$F_{\mu i} = \int \phi_{\mu} \hat{F} \phi_i d\tau \quad (31)$$

$$S_{\mu i} = \int \phi_{\mu} \phi_i d\tau \quad (32)$$

Assim sendo, a Equação 30 pode ser reescrita conforme Equação 33 abaixo:

$$\sum_{i=1}^{\mu} (F_{\mu i} - S_{\mu i} \varepsilon_i) C_{\mu i} = 0 \quad (33)$$

A partir dela, se tem um conjunto de μ equações que determinam os coeficientes $C_{\mu i}$. O método proposto por Roothaan, é a resolução dessa equação por meio de determinantes.

As soluções resultantes da aproximação do conjunto de funções base são geradas num processo conhecido por campo autoconsistente (SCF). Neste processo, o cálculo dos autovalores e autovetores é feito de forma iterativa. Os coeficientes computados em uma primeira etapa, são utilizados para construir uma nova matriz de Fock, permitindo encontrar energias melhores que as anteriores. Esse procedimento é realizado iterativamente, através de ajustes variacionais, até alcançar um pré-determinado critério de convergência.

O método Hartree–Fock apresenta algumas limitações, que não é exclusivo dele, mas dos métodos *Ab initio* em geral. A primeira delas é que este método possui uma imprecisão associada à expansão em um conjunto de funções - bases finitos. Visto que um conjunto de funções – base completo deve possuir um número infinito de funções, o que aumenta e muito o custo computacional, tornando inviável (Morgon; Coutinho, 2007).

Na segunda limitação o método HF não leva em consideração o chamado efeito de correlação eletrônica, ou seja, o movimento de um elétron não vai depender do movimento dos outros. Considerando a interação elétron-elétron como uma interação autoconsistente, o método negligencia o fato de cada elétron participar do potencial que dá origem ao movimento de todos os elétrons. A diferença entre a energia exata (não-relativística) e a energia de Hartree–Fock (no limite da extrapolação da base infinita) é chamada de energia de correlação eletrônica e pode ser descrita conforme Equação 34 (Löwdin; 1959):

$$E_{\text{correlação}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}} \quad (34)$$

Ainda que a energia de correlação seja pequena, quando comparada a energia total, ela é fundamental para descrever alguns processos eletrônicos e ignorá-la pode levar a resultados errôneos. Além disso, a suposição de que a função de onda que descreve o sistema molecular pode ser representada por um único Φ_S , do estado fundamental não é uma boa aproximação do estado fundamental verdadeiro, pois podem existir determinantes com energias comparáveis.

A vantagem, tomando o método HF como referencial, é justamente obter a energia de correlação de forma sistemática de modo a adquirir a descrição precisa dos processos físicos e químicos. Estes métodos, denominados Pós-HF, usam apenas as equações Hartree-Fock/Roothaan-Hall sem quaisquer aproximações de integrais ou de termos no Hamiltoniano. Os métodos Interação de Configuração (CI, no inglês, *Configuration Interaction*) (Fano, 1961) *Coupled Cluster* (CC) (Purvis; Bartlett, 1982) e os conhecidos como pós-Hartree-Fock, a Teoria de Perturbação de Segunda e Quarta Ordem de Møller-Plesset (MP2 e MP4) (Møller; Plesset, 1934; Schlegel, 1986) são exemplos desses tipos de métodos.

Entretanto estes métodos possuem um alto custo computacional, tornando sua escolha inviável para alguns sistemas de muitos átomos. Uma opção é a chamada Teoria do Funcional de Densidade, onde a energia eletrônica é obtida utilizando um conjunto de equações diferentes do HF, e em sua formulação inclui a energia de troca-correlação.

3.2.1. Funções de Base

O conjunto de funções de base pode ser definido como um conjunto de funções matemáticas lineares, comumente funções gaussianas, a partir das quais a função de onda é construída. Como já mencionado, no método HF, os orbitais moleculares (MO) são determinados pela combinação linear de funções de base, cujos coeficientes são determinados a partir da solução iterativa do SCF. As funções de base não são necessariamente representações de um orbital atômico, podendo ser apenas um conjunto de funções matemáticas que, combinadas, fornecem representações satisfatórias de um orbital molecular (Lewars, 2011). O limite do método HF é alcançado pelo uso de um conjunto de base infinita, o que permite uma

boa descrição da densidade de probabilidade eletrônica, entretanto, como vimos, não se pode fazer uso de um conjunto de bases infinito.

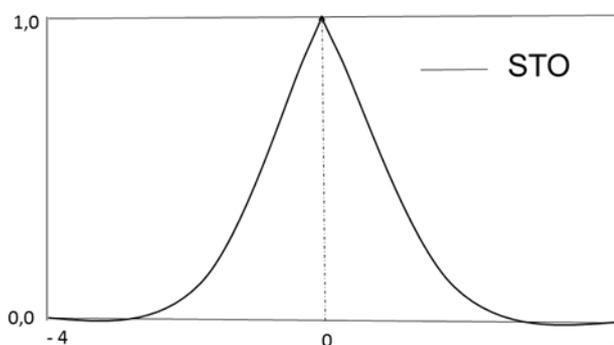
As funções de base formam literalmente a base (matemática) para a expansão dos orbitais. A distribuição eletrônica será obtida após o processo SCF para o átomo ou molécula em funções dos orbitais. Ao longo dos anos, muitos estudos foram realizados para buscar funções de base que melhor descrevessem os MOs e assim permitir que as funções de onda se aproximem arbitrariamente do limite de HF de uma maneira tão eficiente quanto possível (Cramer, 2004).

Geralmente três critérios são considerados para orientar a escolha com relação ao tipo e número de funções de base. No primeiro deles, as funções de base devem levar em consideração a facilidade com que se ajustam em relação ao sistema escolhido, bem como garantir a obtenção de propriedades físicas semelhantes as observadas experimentalmente. O segundo critério está relacionado com a dependência em relação ao número de funções de base. Para o método não ser dependente da base, o número de funções de base precisa ser uma série completa, ou tão próximo desta quanto possível. O terceiro critério é computacional, onde a escolha do tipo e do número de funções de base passa pela determinação de todas as integrais necessárias ao cálculo de qualquer propriedade do sistema deve ser obtida sem grande dificuldade.

3.2.1.1. Funções de Slater (STO)

Para descrever a função de onda atômica, devem ser levadas em consideração duas importantes características, quando se deseja obter uma solução aproximada. O decaimento exponencial da densidade eletrônica a distâncias afastadas do núcleo e a densidade do elétron em um orbital do tipo s deve apresentar uma cúspide, ou seja, a derivada da função tem de ser diferente de zero na região próxima do núcleo, conforme Figura 8.

Figura 8 – Componente radial do orbital do tipo Slater para o orbital s.



Fonte: O autor, 2022. (Adaptada Bachrach, 2007)

Slater (1930) propôs a utilização de uma função para representar a característica principal da parte radial e um orbital atômico, satisfazendo ambas características. Essas funções ficaram conhecidas como funções de Slater (STO). Semelhantes as funções hidrogenóides as funções STO, em coordenadas polares, são dadas pela seguinte expressão:

$$R_n(r, \zeta) = N(n, \zeta)r^{n-1}\exp(-\zeta r) \quad (35)$$

Sendo, $N(n, \zeta)$, um fator de normalização que corresponde a:

$$N(n, \zeta) = \left(\frac{2}{\zeta}\right)^{\left(n+\frac{1}{2}\right)} / [(2n)!]^{\frac{1}{2}} \quad (36)$$

Onde ζ é o expoente do orbital e geralmente o critério de mínima energia é utilizado para determinar o seu valor. Esse expoente é um número positivo maior que zero que determina a extensão radial ou a difusividade da função de base.

As STO's têm uma série de boas características principalmente associadas com o grau em que elas se assemelham aos orbitais atômicos. No entanto, o tratamento matemático para as integrais de dois elétrons de mais de um centro torna o uso das STO's impraticáveis.

Em sistemas poliatômicos, os orbitais são centrados em cada um dos átomos, por isso sistemas de três átomos, devem ser tratados com integrais de três, dois e

um centro. Para sistemas maiores, integrais de até quatro centros, no máximo, devem de ser levadas em consideração e avaliadas.

A exigência de que tais integrais sejam resolvidas por métodos numéricos limita e muito o seu uso em sistemas moleculares de qualquer tamanho significativo. Entretanto é possível usar conjuntos de base STO em cálculos para aplicações atômicas e diatômicas, onde tais limitações não ocorrem (Ema *et al.*, 2003). Devido à essa incapacidade computacional das STOs, Boys (1950) apresentou uma solução que consiste em fazer uso de funções conhecidas como gaussianas (do inglês *Gaussian Type Orbitals* - GTO) para simular as STOs, na expansão linear das funções de um elétron.

3.2.1.2. Funções Gaussianas (GTO)

As funções gaussianas podem ser representadas em coordenadas polares onde a função radial deve ser substituída conforme a Equação 37:

$$R_n(r, \alpha) = N(n, \alpha) r^{n-1} \exp(-\alpha r^2) \quad (37)$$

Onde:

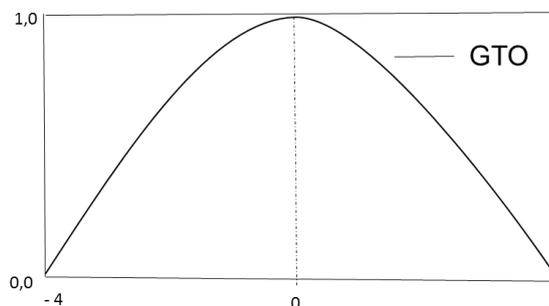
$$N(n, \alpha) = 2^{(2n+1)} \alpha^{\frac{2n+1}{4}} [(2n-1)!]^{-\frac{1}{2}} (2\pi)^{-1/4} \quad (38)$$

No qual, α é o expoente do orbital e determina o seu tamanho e geralmente o critério de mínima energia é utilizado para determinar o seu valor. Assim como ζ , esse expoente é um número positivos maior que zero e vai determinar a extensão radial ou a difusividade da função de base (Morgon; Custódio, 2001).

Aqui cabe ressaltar a diferença entre a função radial de Slater (Equação 35) e a função radial gaussianas. Além do fator de normalização, o termo exponencial (r^2), que na função gaussianas está ao quadrado. Isso ocasiona uma importante propriedade que favorece as funções gaussianas, em detrimento das STO's, pois o produto de duas ou mais funções gaussianas será sempre uma função gaussianas. Essa dependência quadrática das GTO's resulta em uma simplificação nos cálculos

das integrais de vários centros, já que o produto de duas ou mais funções gaussianas é outra gaussiana (Cramer, 2004), conforme Figura 9.

Figura 9 – Componente radial do orbital do tipo Gaussiana.



Fonte: O autor, 2022. (Adaptada Bachrach, 2007)

Embora as GTO's serem computacionalmente mais eficientes que as STO's, o comportamento delas não se aproxima a um orbital atômico, já que uma vez essas funções não apresentam cúspide sob o núcleo. Quando r for igual a zero, a derivada da função se tornará nula o que gera uma representação pobre dos orbitais atômicos. Entretanto, para grandes valores de r ($r \rightarrow \infty$) o decaimento rápido faz com que a parte mais afastada da função de onda em relação ao núcleo seja representada em forma inadequada (Leach, 2001).

Portanto, para alcançar uma representação satisfatória dos orbitais atômicos se faz necessário o uso de uma combinação linear de gaussianas. Cada GTO utilizada nessa expansão é chamada de função primitiva (do inglês *Primitive Gaussian Type Orbitals* - PGTO), e a sua combinação chamada de contraída (do inglês *Contracted Gaussian Type Orbitals* - CGTO) (Peintinger; Oliveira; Bredow, 2013), conforme Equação 39:

$$X^{(CGTO)} = \sum_i^k a_i X_i^{(PGTO)} \quad (39)$$

Onde, k corresponde ao número de funções na expansão ou o comprimento da contração, o termo a_i corresponde aos coeficientes da expansão e $X_i^{(PGTO)}$, às

gaussianas primitivas. Tanto os coeficientes como os parâmetros descrevendo cada função primitiva, permanecem fixos durante o cálculo, ao passo que o número de parâmetros a serem otimizados diminui. Os conjuntos de base contraídos são menos flexíveis que as bases originais, pois as bases não conseguem ajustar o seu tamanho a diferentes ambientes moleculares. Por este motivo, a escolha da base precisa balancear a perda de precisão com o ganho de tempo computacional. Bases contraídas são muito utilizadas no tratamento dos orbitais que descrevem os elétrons mais internos, visto que é necessário um número considerável de CGTO's para descrever de maneira apropriada a função de onda nas regiões perto do núcleo.

A nomenclatura das funções de base é feita de acordo com o número de funções para cada orbital atômico. Uma base mínima contém apenas uma única função de base para cada um dos orbitais da camada interna e da camada externa ocupados no átomo em seu estado fundamental. O conjunto mais utilizado é o STO- n G, no qual n representa o número de primitivas na contração. As chamadas bases estendidas, onde para dois conjuntos contraídos, cada uma das funções da base mínima é representada por um determinado número de funções que diferem entre si em seus expoentes. Com isso, cada orbital atômico ou molecular é representado como uma combinação linear de duas funções de base, o que gera o dobro do conjunto de base mínima.

Com o objetivo de descrever de forma mais adequada as propriedades moleculares e preservar a transferência de funções de base desenvolvidas em ambientes atômicos, algumas funções de base deveriam ser acrescentadas na função de base original, quando aplicada em sistemas moleculares. Essas funções de base diferenciam a importância dos elétrons de caroço daqueles de valência.

Os conjuntos de base dividida permitem mudar o tamanho do orbital, mas não a sua forma, para otimizar esse processo as funções de polarização ajudam na descrição das distorções da nuvem eletrônica no ambiente molecular, o que é fundamental na formação das ligações químicas, e correspondem a funções adicionais com momento angular diferente daquele apresentado pela base original. As funções difusas, são necessárias em cálculos onde as moléculas possuem pares de elétrons livres, ânions, dímeros com ligações de hidrogênio e sistemas em estados excitados, pois estes apresentam densidade eletrônica longe dos centros

nucleares, já que normalmente as funções de base são desenvolvidas para sistemas atômicos neutros. Como o alcance das funções de base vai diminuindo para longe do núcleo, é necessária então uma forma de ampliar esse alcance.

3.2.2. O Erro de Superposição de Base – BSSE

O chamado erro de superposição de base (BSSE, do inglês *Basis set superposition error*) é um erro comum que ocorre principalmente quando se deseja calcular a energia de formação ou de adsorção de um sistema, e que ocorre uma diferença de energia nas partes do mesmo. A energia de interação, de um complexo molecular pode ser determinada como a diferença entre a energia do complexo (E) e a energia dos subsistemas isolados que formam o complexo, conforme Equação 40 abaixo:

$$E_t = E - \sum E_i \quad (40)$$

Onde E_i é a energia do i -ésimo subsistema. Normalmente, os valores de E e $\sum E_i$ diferem por vários kcal mol⁻¹. Esse cálculo é passível de erros se o conjunto de base usado for finito, tanto pela limitação imposta às funções de onda, que pode ser diferente em termos relativos para os fragmentos ou moléculas individuais, envolvidos na interação, quanto pela sobreposição das funções de bases, que ocorre quando os fragmentos que compõem o aglomerado se aproximam, os quais dependem tanto da natureza dos subsistemas envolvidos, quanto da maneira como eles se aproximam (orientação e distância). Com isso, a base utilizada para descrever o aglomerado será maior do que as bases utilizadas para cada fragmento isolado. O aglomerado, tendo uma base mais completa, pode alcançar uma energia de estabilização mais negativa do que a esperada, gerando o efeito de cálculo conhecido como erro de superposição de base (BSSE) (Clementi, 1967; KESTNER, 1968).

Um método muito utilizado com o objetivo de eliminar ou minimizar ou pelo menos estimar sua magnitude para que possa corrigir os efeitos BSSE, é conhecido

como correção de *counterpoise*, (CP do inglês *counterpoise approach*,) (Boys; Bernardi, 1970). Desenvolvido para dimerizações atômicas ou monômeros rígidos, o cálculo tem como base a energia de um monômero na presença das funções básicas de todo o dímero e conseqüentemente subtraindo a energia de um monômero calculada apenas com as suas funções de base. O processo é realizado de maneira igual para ambos monômeros, este cálculo permite quantificar a estabilização artificial no dímero.

Por exemplo, para um complexo genérico AB, com os dois fragmentos A e B, descritos pela base a e b interagindo entre si, o método vai calcular a energia dos fragmentos com a mesmo conjunto base utilizado no cálculo do complexo. Sendo assim, cada fragmento terá além de seus orbitais, os orbitais relativos ao outro fragmento, embora os átomos que a eles se referem não estejam presentes, chamadas de “orbitais fantasmas”. Sendo assim, a energia de interação corrigida será menos negativa que a calculada sem a correção. Então, para o complexo AB, com os dois fragmentos A e B interagindo, a energia de interação CP corrigida será dada pela Equação 41 abaixo:

$$\begin{aligned} \Delta E^{CP}(AB) &= [E_{AB}^{ab}(AB) - E_{AB}^{ab}(A) - E_{AB}^{ab}(B)] + [E_{AB}^a(A) + E_{AB}^b(B) - E_A^a(A) - E_B^b(B)] \\ &= [E_{AB}^{ab}(AB) - E_A^a(A) - E_B^b(B)] + [E_{AB}^a(A) + E_{AB}^b(B) - E_{AB}^{ab}(A) - E_{AB}^{ab}(B)] \quad (41) \\ &= \Delta_E(AB) + \delta_{AB}^{BSSSE} \end{aligned}$$

Este cálculo é considerado uma boa aproximação da energia de interação exata. Entretanto, envolve a realização de cálculos adicionais com comportamentos difíceis de prever que dependem do tamanho e da qualidade da base utilizada, assim como da distância e da orientação do fragmento.

3.3. Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

A Teoria do Funcional de Densidade (do inglês *Density Functional Theory* - DFT) é uma maneira de reescrever as equações da mecânica quântica baseada no conceito de densidade eletrônica (ρ), o qual permitiu cálculos para sistemas polieletrônicos de maneira eficiente e com menor custo computacional que os métodos HF e pós - HF. A principal vantagem da (ρ) quando comparada a (Ψ), está justamente no fato de que a segunda é dependente das coordenadas espaciais e de spin, enquanto que a primeira é uma função positiva representada por um conjunto de apenas três coordenadas e independente do número de elétrons (Cramer, 2004; Jensen, 2007).

A densidade eletrônica é obtida pelo quadrado da função de onda. Na verdade a grandeza $\rho(r)$ é uma densidade de probabilidade, mas por termos práticos é denominado de densidade eletrônica (Cramer, 2004; Koch; Holthausen, 2001). A integral sobre todo o espaço, independente do tempo, deve retornar o número total de elétrons do sistema, condição essa satisfeita pela densidade eletrônica (Equação 42):

$$\int \rho(r) dr = N \quad (42)$$

Hohenberg; Kohn (1964) validaram o uso da (ρ) como uma variável fundamental, o que permitiu, a partir disso, a construção dos chamados funcionais da densidade. Além disso, mostraram matematicamente que o estado fundamental de um sistema atômico ou molecular, pode ser obtido por um funcional da densidade eletrônica.

De acordo com o primeiro teorema existe uma relação entre a densidade eletrônica e as posições nucleares, descrita por um potencial externo (\hat{U}). Sendo assim não só o Hamiltoniano, mas todas as propriedades derivadas dele podem ser obtidas a partir da densidade eletrônica. Considerando um sistema de N-elétrons, o qual é descrito pelo Hamiltoniano não relativístico (Equação 43), temos:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_e + \hat{U} \quad (43)$$

No qual o termo \hat{T} é a energia cinética, o termo \hat{V}_e o operador de repulsão eletrônica e nele está incluído a repulsão Coulombiana e todos os termos não clássicos (isto é, a troca e a correlação) e por fim o termo \hat{U} como potencial externo em relação aos elétrons, geralmente associadas às cargas nucleares (Z_α), conforme Equação 44:

$$\hat{U} = \sum_i^N \sum_\alpha \frac{-Z_\alpha}{|R_\alpha - r_i|} = \sum_i U(r_i) \quad (44)$$

A suposição inicial é que o estado fundamental é não degenerado. A energia total do sistema se o potencial externo for separado em um funcional trivial da densidade eletrônica a E_0 pode ser definida pela Equação 45:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle + \int \rho(r) U(r) dr \quad (45)$$

Sendo assim, a partir desse teorema, estabelece-se que, conhecendo a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema, é possível determinar a energia exata de tal estado. O número de elétrons e o potencial externo, no qual os elétrons se movem, definem o sistema de muitos elétrons. Portanto, o potencial externo é um funcional único da $\rho(r)$, além de uma constante aditiva.

Como o único termo dependente do sistema é o que contém o potencial externo, os demais termos que contêm a energia cinética eletrônica e o potencial de repulsão elétron-elétron podem ser separados neste termo independente chamado de Funcional universal de Hohenberg-Kohn (F) (Equação 46):

$$F[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle \quad (46)$$

Onde \hat{T} e \hat{V}_e aplicam-se de maneira universal a todos os sistemas eletrônicos. Toda a parte independente do sistema e desconhecida é agrupada dentro do

funcional. Pelo segundo teorema, a energia do estado fundamental, $E_0[\rho]$, é mínima para a densidade $\rho(r)$ exata, de tal modo que (Equação 47):

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(r) &\geq 0 \\ \int \tilde{\rho}(r) dr &= N \end{aligned} \tag{47}$$

Onde N é o número total de elétrons, tem-se que a energia total aproximada ($E[\tilde{\rho}]$) será um limite superior da energia eletrônica exata ($E[\rho]$), do estado fundamental do sistema. Toda densidade eletrônica $[\tilde{\rho}]$, diferente da exata referente ao estado fundamental, terá associado a ela, valor de energia maior, do que a energia do estado fundamental, que é a mínima. Ao se encontrar a densidade eletrônica que minimiza o valor de energia, portanto, encontra-se a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema $[\rho]$, conforme Equação 48:

$$E_0 = E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] \tag{48}$$

Então para um sistema com um dado potencial externo e densidade eletrônica, o funcional para a energia eletrônica do estado fundamental, de acordo com o princípio variacional é dada por (Equação 49):

$$E_0 = E_v[\rho] = F[\rho] + \int U(r)\rho(r) dr \leq E_v[\tilde{\rho}] + \int U(r)\tilde{\rho}(r) dr \tag{49}$$

Ambos os teoremas demonstram que é possível determinar o estado fundamental de um sistema, a partir de um dado potencial externo, por meio da densidade eletrônica como variável ao invés de utilizar a Ψ de N -elétrons que é bem mais complexa. Entretanto, para a maioria dos sistemas químicos onde o cálculo eletrônico é requisitado, o potencial externo é determinado com facilidade, o impasse é determinar a ρ a partir dele.

Ainda que o segundo teorema forneça uma solução desse problema, ao encontrar a ρ de um sistema eletrônico com um dado $U(r)$ por meio do Princípio Variacional, não há meio de garantir que o potencial externo é representável, ou

seja, como garantir que a densidade eletrônica tentativa determina o real $U(r)$, visto que não há uma definição das condições que permitem a densidade serem consideradas $U(r)$ representável.

Entretanto, no que diz respeito à aplicação do teorema de Hohenberg-Kohn, esta questão não é considerada importante e pode ser substituída pela condição da N-representabilidade. A densidade eletrônica é considerada N-representável, quando ela é obtida a partir de uma função de onda antissimétrica, o que segundo Gilbert (1975), acontece quando as condições das Equações 47 e 50 são alcançadas:

$$\int \left| \nabla \rho(r)^{\frac{1}{2}} \right|^2 dr < \infty \quad (50)$$

Foi através de um procedimento conhecido como busca restrita de Levy (do inglês *Levy Constrained Search*) que a Teoria do Funcional de Densidade foi reformulada (Levy, 1979), conforme Equação 51:

$$F[\rho] = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi_0 \rangle = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi_0 \rangle \quad (51)$$

A procura restrita consiste em testar todas as densidades tentativas, e para cada uma, encontrar as funções de onda $\Psi (r_1, r_2, \dots, r_n)$ que minimizem $F[\rho]$ e gerem aquela densidade, assim temos que (Equação 52):

$$E_0 = \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr \right\} = \min_{\rho} E_v[\rho] \quad (52)$$

Sendo assim a minimização interna está restringida a todas as (Ψ) , que fornecem a (ρ) , e a minimização externa é realizada tendo como base todas as possíveis (ρ) . A busca restrita de Levy não leva em consideração a u -representatividade da densidade eletrônica, já que $\rho(r)$ tem como origem uma função de onda antissimétrica. Outra importante contribuição da busca restrita reside no fato de que ela elimina a limitação dos teoremas de Hohenberg – Kohn, em relação ao

estado fundamental ter que ser não-degenerado. A N-representatividade é garantida pelas Equações 51- 53 (Morgon; Coutinho 2007).

Aqui cabe ressaltar que a busca restrita de Levy permite o cálculo da função de onda do estado fundamental, a partir da densidade eletrônica do estado fundamental, ainda que para aplicações reais isso não seja necessário, pois basta que a densidade eletrônica do estado fundamental seja conhecida.

3.3.1. As equações de KOHN-SHAM

A energia total do sistema pode ser expressa em termos da densidade eletrônica, podendo ser obtida a energia do estado fundamental conforme a Equação 53:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(r)U(r)dr + \iint \frac{\rho_2(r_1, r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (53)$$

Contudo, não é possível derivar analiticamente uma expressão para o funcional exato da energia cinética ($T[\rho]$) para qualquer sistema, sendo necessário fazer uma aproximação.

Kohn e Sham (1965) propuseram uma expressão aproximada para o funcional de energia eletrônica como uma maneira simplificada de se resolver o teorema HS reescrevendo a energia total do sistema ao definir uma nova função universal ($G[\rho]$), pela Equação 54 (Morgon; Coutinho, 2007):

$$E[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \int \rho(r)U(r)dr \quad (54)$$

Onde:

$$G[\rho] = T_{KS}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (55)$$

O termo $T_{KS}[\rho]$ é o funcional de energia cinética de Kohn-Sham, o qual representa uma aproximação para o funcional exato desconhecido. É certo que esta aproximação gera um erro na energia total, entretanto o modo como o novo funcional universal é escrito, permite inserir a contribuição restante da energia cinética ($T[\rho] - T_{KS}[\rho]$), no termo $E_{xc}[\rho]$. Termo este também leva em consideração as interações não clássicas elétron-elétron, ou seja, as interações de troca e de correlação. Portanto $E_{xc}[\rho]$ pode ser escrito como (Equação 56):

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{KS}[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (56)$$

Segundo Kohn e Sham é possível obter uma forma exata para o funcional $T_{KS}[\rho]$ no caso de um sistema referência de elétrons não interagentes que possui a mesma densidade eletrônica que o sistema de elétrons interagentes do qual se quer obter a solução exata. A ideia é partir de um sistema fictício de elétrons não interativos que têm para sua densidade geral do estado fundamental a mesma densidade do sistema real de interesse onde os elétrons interagem (como a densidade determina a posição e os números atômicos dos núcleos, essas quantidades são necessariamente idênticas nos sistemas não interativos e nos sistemas reais) (Cramer, 2004).

Sendo assim, é possível utilizar um sistema referencial de elétrons não interativos com um Hamiltoniano com um potencial local efetivo ($U_{ef}(r)$ – no qual não aparece nenhum termo relacionado à repulsão eletrônica), conforme Equação 57:

$$H^{KS} = \frac{-1}{2} \nabla^2 + U_{ef}(r) \quad (57)$$

O H^{KS} , descreve um sistema de elétrons que não interagem, e também não contém nenhuma interação elétron-elétron. Para se obter a ϕ^{KS} , do estado fundamental desses sistemas de elétrons que não interagem, descritos pelo H^{KS} , utiliza-se a mesma aproximação realizada no método HF, onde a ϕ^{KS} , será aproximada por um produto antissimétrico de N funções de onda de um elétron, $\phi_i(r_i)$, representado pelo determinante de Slater. Sendo assim, os orbitais de KS (ϕ_i^{KS}), são obtidos por meio da Equação 58:

$$\left(\frac{-1}{2}\nabla^2 + U_{ef}\right)\phi_i^{KS} = \varepsilon_i\phi_i^{KS} \quad (58)$$

Ao se desconsiderar o spin, existem somente $N/2$ orbitais espaciais (ϕ_{KS}), conforme Equação 59:

$$\rho_s(r) = \sum_i^{N/2} 2|\phi_i^{KS}(r)|^2 \quad (59)$$

Com a condição de que os orbitais sejam ortonormais (Equação 60):

$$\langle\phi_i^{KS}|\phi_j^{KS}\rangle = \delta_{ij} \quad (60)$$

Portanto, a energia cinética calculada utilizando o determinante de Slater ($T_{KS}[\rho]$) pode ser expressa como a energia cinética para elétrons independentes, conforme Equação 61 abaixo:

$$T_{KS}[\rho] = \sum_{i=1}^N \left\langle\phi_i^{KS}\left|\frac{-1}{2}\nabla_i^2\right|\phi_i^{KS}\right\rangle \quad (61)$$

Embora os sistemas, real e fictício, possuam densidade igual, as suas energias cinéticas são diferentes ($T \neq T_{KS}$). O grande diferencial proposto por Kohn e Sham está no fato de que se a energia cinética real não pode ser calculada através de um funcional explícito, é necessário calcular de maneira mais acurada possível a energia cinética de forma exata, e a parte residual deve ser, portanto, obtida de forma aproximada. O potencial efetivo do sistema pode ser encontrado a partir da energia total do sistema de elétrons interagentes (Equação 62), onde $E[\rho]$:

$$U_{ef}(r) = \sum_{X=1}^M \frac{Z_X}{r_{Xi}} \rho(r) dr + \int \frac{\rho(r_1)}{|r - r_1|} dr_1 + U_{xc}(r) \quad (62)$$

Onde foi definido que o potencial de troca-correlação (U_{xc} pode ser descrito como na Equação 63 abaixo:

$$U_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (63)$$

A solução da energia total do sistema é dada minimizando-se a energia da Equação 54, conforme Equação 64 abaixo:

$$E = \sum \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r)U_{xc}(r)dr \quad (64)$$

Como o potencial efetivo depende da densidade do sistema interagente (e consequentemente dos orbitais), as equações de Kohn-Sham são resolvidas de maneira iterativa, (Equações 58, 59 e 62), o chamado método autoconsistente de Kohn-Sham (do inglês *Self Consistent Field* - KS-SCF) (Figura 10), as quais representam um problema de equações diferenciais não lineares que deve ser resolvido iterativamente assim como no método HF.

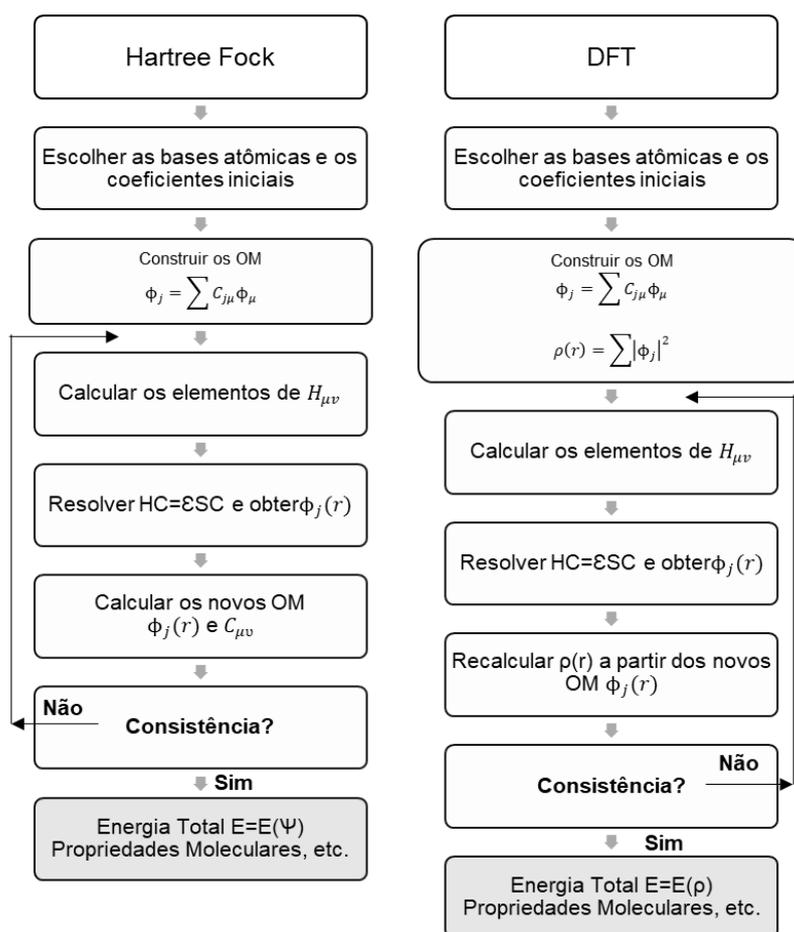
O U_{ef} , nas equações KS, não faz menção ao spin eletrônico, o que significa que, ainda que o sistema possua um número ímpar de elétrons, resultando em densidades diferentes para os elétrons α e β , a variável decisiva não muda e continua sendo a densidade total, conforme Equação 65 abaixo:

$$\rho(r) = \rho_\alpha(r) + \rho_\beta(r) \quad (65)$$

Sendo assim, a energia só será um funcional das densidades de spin individuais caso o potencial contenha partes dependentes do spin, com um campo magnético externo. Com isso o DFT é um método que pode ser utilizado para

sistemas de camada fechada tanto quanto os de camada aberta. Todavia, alguns funcionais podem não serem adequados para as melhor tratar os sistemas de camada aberta, entretanto, neste caso, o ideal são funcionais que dependem explicitamente das densidades de spin α e β (Koch; Holthausen, 2001)

Figura 10 – Esquema do fluxo auto-consistente dos métodos HF e DFT para determinar energia e propriedades dos sistemas eletrônicos.



Fonte: O autor, 2002. (Adaptada de Morgon; Custódio, 1995)

A escolha do funcional de densidade, que melhor relaciona os valores de energia com a densidade eletrônica do sistema, torna-se um importante fator para obtenção de um cálculo mais acurado, e não somente a escolha do conjunto base, como acontece com os métodos de função de onda. Como o termo de troca-correlação é complexo, e está em constante desenvolvimento dentro do DFT, alguns funcionais incluem formas de aproximação, muitas vezes representadas por parâmetros empíricos. Uma grande variedade de funcionais vem sendo

desenvolvidos ao longo dos anos e são divididos em várias categorias, que serão abordadas nas próximas seções.

3.3.2. Aproximações Para o Funcional de Troca-Correlação

Um dos maiores problemas no método DFT é encontrar aproximações para o funcional de troca - correlação que sejam capazes de descrever a maior quantidade possível de sistemas. Uma abordagem prática e considerada uma forma simples e eficiente para minimizar esse problema é dividir a energia de troca-correlação em dois termos, os quais também são funcionais da densidade, conforme Equação 66 (Jensen, 2007).

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (66)$$

Onde o termo $E_x[\rho]$ é o funcional de troca e $E_c[\rho]$ o de correlação. Essa aproximação é útil apenas para entender a estrutura do funcional, destacando que nenhum resultado físico pode ser atribuído a cada funcional de maneira independente.

A Aproximação da Densidade Local (do inglês *Local Density Approximation* - LDA) que foi proposta em 1965 por Kohn e Sham (Kohn; Sham, 1965) é considerada a mais antiga e simplificada aproximação no DFT, nela, os funcionais são dependentes somente e de maneira exclusiva da densidade (ρ), considerando que de maneira local, ela pode ser tratada como um gás uniforme de elétrons. A aproximação LDA não é recomendada para sistemas reais que não possuem comportamento semelhante ao gás de elétrons, como é o caso das moléculas. Esta aproximação superestima as energias de ligação e superestima as energias do estado fundamental e de ionização (Koch; Holthausen, 2001). Na tentativa de buscar melhorar a descrição dos sistemas mais próximo possível do real considerando sua não homogeneidade, uma nova aproximação surge de maneira que não somente a densidade é levada em consideração, mas algumas informações sobre o gradiente

da densidade de carga, assim sendo surgiam os funcionais de gradiente generalizado.

A Aproximação do Gradiente Generalizado (do inglês *Generalized Gradient Approximation* – GGA), considera também o gradiente da densidade eletrônica do sistema, mas com o intuito de incluir a descrição da não homogeneidade do sistema eletrônico. Estes funcionais conferem semilocalidade ao funcional de troca-correlação.

O grande problema dos funcionais está relacionado ao não cancelamento da energia de autointeração (não física) que aparece no potencial de Coulomb, devido à ausência de um termo de troca exato como no método HF. Ademais como o efeito é não local (ou seja, a energia da densidade em um ponto envolve uma integral sobre todo o espaço), a energia exata de troca-correlação também deve ser não local para corrigir essa aproximação de Coulomb.

Surge então uma aproximação que introduz uma fração do funcional de troca exata do método HF com o objetivo de compensar este efeito, os chamados funcionais híbridos. Um funcional híbrido, portanto, pode ser considerado como uma mistura de um funcional de troca, obtido através dos orbitais de Kohn-Sham por meio de uma expressão semelhante à do método HF (termo de troca exata), com funcionais de troca e correlação de outras fontes (como aqueles da aproximação GGA, tendo como base uma conexão adiabática). Este método considera a ideia de que dois sistemas, um não-interagente e outro real, se comunicam por meio de um parâmetro de força de acoplamento que aumenta gradualmente de 0 a 1.

Alguns funcionais tratam de forma incorreta o potencial de troca-correlação à longas distâncias do átomo ou da molécula, pois não conseguem reproduzir o padrão assintótico do potencial. O que faz do potencial aproximado menos atrativo do que o exato em raios maiores, levando a um decaimento exponencial dos valores. Isso se torna uma dificuldade em cálculos que buscam valores para propriedades que são dependentes da descrição de orbitais virtuais, tais como distâncias intermoleculares e processos de transferência de carga à longas distâncias. Para melhorar a descrição de sistemas afetados por estes efeitos, foram criados funcionais que mesclam uma porção do termo de troca Hartree-Fock no funcional de troca-correlação. O operador de Coulomb (repulsão eletrônica) é dividido em dois termos, um de curto alcance - SR (do inglês *short range*) e outro de longo alcance - LR (do inglês *long range*), por meio uma função de erro padrão, (erf,

no inglês, *standard error function*), encontrada na integração da distribuição normal (função gaussiana normalizada) (Peverati; Truhlar, 2014).

O funcional CAM-B3LYP, usado neste trabalho (Yanai; Tew; Handy, 2004; Tawada *et al.*, 2004), é um exemplo de funcional que utiliza combina as qualidades energéticas de B3LYP com o LC. Embora os funcionais sejam precisos na descrição de muitas propriedades químicas das moléculas, como por exemplo resultados confiáveis de ligações do tipo covalente, iônica, metálica e pontes de hidrogênio, eles não são indicados para a análise das interações de van der Waals, em especial as interações de dispersão.

Por este motivo, os esforços em se tratar essas interações, têm gerado uma variedade de aproximações tais como a adição de parâmetros empíricos que buscam melhorar a descrição dessas interações nos funcionais híbridos. Um dos métodos é conhecido como DFT-D, ou seja, DFT com correções empíricas de dispersão (do inglês, *DFT with empirical dispersion corrections*).

3.3.3. Correções empíricas de dispersão

As forças de dispersão não estão incluídas nos funcionais de troca-correlação locais e semilocais, do DFT, pois estes funcionais descrevem a densidade eletrônica e seu gradiente em um único ponto no espaço, enquanto as forças de dispersão são geradas a partir do movimento correlacionado das partículas do sistema, descrevendo flutuações correlacionadas na densidade. Para levar em consideração as forças de dispersão nos cálculos DFT, uma abordagem simples utilizada é adicionar um termo de energia adicional que explique a falta de atração de longo alcance, as chamadas correções de dispersão.

O método DFT-D (Grimme, 2004; Becke, 2005; Johnson; Becke, 2005; Becke; Johnson, 2005; Grimme, 2006; Grimme, *et al.* 2010; Caldeweyher, *et al.*, 2018), usado neste trabalho, consiste na criação de correções da interação de dispersão por meio de ajustes paramétricos baseados em resultados experimentais e é uma das abordagens em uso para este tipo de cálculo. A simplicidade das correções do tipo DFT-D deriva principalmente do fato da energia de dispersão (E_d) ser calculada

de forma independente da energia Kohn-Sham (E_{KS}) (Equação 67) para produzir a energia total do sistema de maneira que não há influência na densidade eletrônica.

$$E_{DFT-D} = E_{KS} + E_d \quad (67)$$

No qual E_{KS} é a energia total DFT calculada com um dado funcional e a E_d a energia de dispersão. A energia de dispersão, é dimensionada de acordo com o funcional escolhido e como resultado a energia de interação de dois monômeros bem separados não é constante, mas sensível à escolha do funcional. Sendo assim novas propostas de correções de dispersão foram criadas, tais como a correção DFT-D2 (Grimme (2006), a DFT-D3 (Grimme, *et al.*, 2010, 2011), usada neste trabalho, o modelo de Becke e Johnson (D3BJ) (Becke; Johnson, 2005; Grimme; Ehrlich; Goerigk, 2011; Ehrlich; Moellmann; Grimme, 2013) e a mais recente DFT-D4 (Caldeweyher, *et al.*, 2019). O conceito que une estes métodos parte do princípio que o coeficiente de dispersão de um átomo em uma molécula é dependente do volume efetivo do átomo.

4.4. O método da Teoria do Funcional “*Tight Binding*” – DFTB

O método da Teoria do Funcional *Tight-Binding* (DFTB) é um método que tem como base a estrutura do DFT e requer grandes quantidades de parâmetros empíricos. Por ser derivado deste método, acaba herdando seus pontos positivos, mas também os negativos. Pode ser visto como um método do formalismo *Tight-Binding* de que faz uso de funções de base não ortogonal parametrizado a partir do DFT. Onde os parâmetros são consistentemente obtidos a partir de cálculos DFT de poucas moléculas por par de tipos de átomos (Oliveira *et al.*, 2009).

O *Tight-Binding* teve origem no trabalho de Slater e Koster, em 1951, (Slater, 1951) que tinha como objetivo de estudo a investigação da estrutura eletrônica de bandas de sólidos. Neste caso, os auto-estados de um sistema são expandidos em termos de uma base ortogonal de orbitais atômicos, e o operador Hamiltoniano é substituído por uma matriz Hamiltoniana parametrizada, onde os elementos da

matriz são ajustados à estrutura eletrônica de um sistema de referência adequado. Contudo, o cálculo *Tight-Binding* e seus resultados são extremamente dependentes da parametrização utilizada, e a transferibilidade dos parâmetros a diferentes sistemas é muito limitada (Frauenheim *et al.*, 2000).

Para contornar as adversidades decorrentes da parametrização empírica, Porezag e colaboradores desenvolveram um método no qual as matrizes Hamiltoniana e superposição são calculados pela utilização da teoria do funcional de densidade via aproximação da densidade local (DFT-LDA) e algumas aproximações nas integrais (Porezag *et al.*, 1995). Os orbitais Kohn-Sham (KS) são representados por uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO).

No método DFTB, somente os elementos da matriz Hamiltoniana de dois centros são calculados, e a parte do potencial de repulsão de curto alcance precisa ser ajustada em relação a um cálculo LDA. No DFTB, os orbitais de Kohn-Sham de um elétron, $\psi_i(r)$, são descritos como uma combinação linear de orbitais atômicos, conforme Equação 68:

$$\psi_i(r) = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}(r - R_{\alpha}) \quad (68)$$

Onde o núcleo α está centrado em R_{α} . Os orbitais atômicos (ϕ_{μ}) são determinados por cálculos auto-consistentes de átomos neutros. Por meio desta aproximação, as equações de KS são transformadas conforme Equação 69:

$$\sum_{\mu} c_{\mu i} (H_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad (69)$$

Onde os elementos da matriz Hamiltoniana, H, e de superposição, S, são definidos pela Equação 70:

$$H_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \hat{T} + v_{KS}(r) | \phi_{\nu} \rangle \text{ e } S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle \quad (70)$$

O potencial efetivo de KS (v_{KS}) é aproximado como a superposição de potenciais centrados em um átomo neutro, centro simétrico, conforme descrito na Equação 71:

$$v_{KS}(r) \cong v_{KS}^{\alpha}(r) \quad (71)$$

A aproximação realizada para o potencial é consistente com a aproximação da Equação 72 para os elementos da matriz Hamiltoniana e a partir dela percebe-se que o potencial efetivo se transforma em um pseudopotencial para todos os átomos do sistema, exceto para os átomos aos quais pertencem ϕ_{μ} e ϕ_{ν} .

$$H_{\mu\nu} = \begin{cases} \langle \phi_{\mu} | \hat{T} + v_{KS}^{\alpha}(r) + v_{KS}^{\beta}(r) | \phi_{\nu} \rangle, & \mu \in \{\alpha\}, \nu \in \{\beta\} \\ \langle \phi_{\mu} | \hat{T} + v_{KS}^{\alpha}(r) | \phi_{\nu} \rangle, & \mu, \nu \in \{\alpha\} \end{cases} \quad (72)$$

No cálculo do potencial atômico efetivo de um pseudoátomo é adicionado um termo $(r/r_0)^n$ com o objetivo de otimizar o cálculo de estrutura de bandas por meio do método LCAO (Eschrig; Berget, 1988). Este termo vai exercer uma influência na densidade eletrônica de modo a que ela evite regiões distantes do núcleo, uma vez que a densidade do átomo livre é muito difusa (potencial de longa distância), resultando na compressão da densidade e do potencial efetivo quando comparados ao átomo livre como mostra a Equação 73:

$$v_{KS}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{XC} + \left(\frac{r}{r_0}\right)^n \quad (73)$$

O valor do parâmetro r_0 deve ser otimizado para gerar bons resultados. Com base nas Equações 71 e 72, os elementos da matriz Hamiltoniana são reescritos conforme Equação 74:

$$H_{\mu\nu} = \begin{cases} \varepsilon_{\text{átomo livre}} & \text{se } \mu = \nu \\ \langle \phi_{\mu} | \hat{T} + v_{KS}^{\alpha}(r) + v_{KS}^{\beta}(r) | \phi_{\nu} \rangle & \text{se } \alpha \neq \beta \\ 0 & \text{demais casos} \end{cases} \quad (74)$$

Os índices α e β são indicativos do átomo os quais os orbitais atômicos e os potenciais estão centrados. E somente são tratados os elementos de dois centros da matriz Hamiltoniana, portanto os termos com mais de dois centros são desprezados e os autovalores de um átomo livre vão compor os elementos da diagonal da matriz Hamiltoniana, garantindo o limite correto para os átomos isolados.

Os elementos da matriz Hamiltoniana no DFTB vão depender somente das distâncias entre os átomos, pois considera os termos de dois centros apenas, e são calculados somente uma vez para cada par de átomos, por meio do DFT e do funcional de troca-correlação LDA. Todos os valores obtidos neste cálculo são transferidos para uma tabela referência denominada de Tabela Slater-Koster. O mesmo procedimento é aplicado para a matriz de superposição. A energia total calculada no método DFTB, utilizando o potencial atômico efetivo é definida como uma aproximação, conforme Equação 75:

$$E_{total} = \sum_i \varepsilon_i n_i + \sum_{\alpha > \beta} U_{rep}(R_{\alpha\beta}) \quad (75)$$

Onde $\varepsilon_i n_i$ representa a energia dos orbitais atômicos ocupados e $R_{\alpha\beta} = |R_{\alpha} - R_{\beta}|$. Na aproximação mostrada na Equação 76 para a energia total, todos os termos, exceto a soma dos autovalores que são escritos como um potencial de repulsão (U_{rep}) (Seifert, 2007; Seifert; Porezag; Frauenheim, 1996) que é para curtas distâncias. Para o cálculo deste potencial uma estrutura de referência é escolhida e calculam-se duas curvas de energia total em função da distância de ligação. A primeira curva serve como referência e é calculada com um método DFT. Já a segunda curva é calculada utilizando a tabela obtida anteriormente, contendo a parte eletrônica para as integrais de dois centros DFTB. Às diferenças entre as curvas geradas é ajustado um polinômio, o potencial de repulsão é obtido, e a tabela Slater-Koster finalizada.

As aproximações feitas no método DFTB geram bons resultados para sistemas homonucleares ou que apresentem ligações covalentes fortes. Entretanto para sistemas heteroatômicos com elementos de eletronegatividades similares, um balanço de cargas mais delicado deve ser considerado. Por este motivo, Elstner e colaboradores desenvolveram um sistema com correção de cargas autoconsistente (SCC), que permite ao método DFTB a melhor descrição de sistemas heteronucleares, especialmente moléculas grandes (Elstner *et al.* 1998, 2000). No método SCC-DFTB, um termo de correção de *Coulomb* de segunda ordem é adicionado à expressão da energia total, conforme Equação 76:

$$E_{total} = \sum_i \varepsilon_i n_i + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \Delta Q_\alpha \Delta Q_\beta \gamma_{\alpha\beta} (R_{\alpha\beta}) + \sum_{\alpha>\beta} U_{resp} (R_{\alpha\beta}) \quad (76)$$

Onde ΔQ_α é a carga centrada no átomo α calculada a partir da análise de população de Mulliken, conforme Equação 77, onde Z_α é o número atômico:

$$\Delta Q_\alpha = Q_\alpha + Z_\alpha = - \sum_i n_i \sum_{\mu, \nu \in \alpha} c_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu} + Z_\alpha \quad (77)$$

O termo $\gamma_{\alpha\beta}$ é um parâmetro relacionado a dureza dos átomos (η_α), ou ao chamado parâmetro de Hubbard (U_α) onde: $\gamma_{\alpha\beta} \approx I_\alpha - A_\alpha \approx 2\eta_\alpha \approx U_\alpha$, onde I_α corresponde a energia de ionização e A_α a afinidade eletrônica do átomo α . No método DFT este parâmetro é calculado como a segunda derivada da energia total de um átomo neutro em relação ao número de ocupação do orbital molecular de mais alta energia (HOMO). A correção de Coulomb de segunda ordem leva a matriz Hamiltoniana modificada mostrada na Equação 78:

$$H_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_\gamma \Delta Q_\gamma (\gamma_{\alpha\gamma} (R_{\alpha\gamma}) + \gamma_{\beta\gamma} (R_{\beta\gamma})) \quad (78)$$

Os elementos $H_{\mu\nu}^0$ e $S_{\mu\nu}$ são idênticos aos das matrizes correspondentes no método DFTB padrão. Uma vez que as cargas atômicas são dependentes da densidade ψ_i , necessita-se realizar um procedimento autoconsistente.

4.5. Teoria Quântica de Átomos em Moléculas - QTAIM

A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM), desenvolvida por Richard F. W. Bader e colaboradores (Bader, 1990; 1998) usa uma abordagem variacional quântica e tem como princípio fundamental, o uso da densidade eletrônica, $\rho(r)$, para explicar e compreender as observações experimentais (tais como as estruturas, ligações químicas e reatividade química). A QTAIM pode ser usada para prever propriedades moleculares a partir de funções escalares definidas em cada ponto do espaço tridimensional (Matta; Boyd, 2007).

A QTAIM consiste em descrever propriedades topológicas de $\rho(r)$, obtidas pela análise do gradiente $\nabla\rho(r)$. A densidade de carga eletrônica, $\rho(r)$, um observável físico, pode ser definido como uma função contínua de três variáveis espaciais e suas características topológicas podem ser descritas em termos de números e tipos de pontos críticos (CP do inglês *Critical Points*). Estes pontos críticos são pontos da distribuição da densidade eletrônica em que as derivadas primeiras de $\rho(r)$ anulam e estão associados a pontos de máximo, mínimo ou os pontos de sela, conforme Equação 79 (Matta; Boyd, 2007):

$$\nabla_{\rho(r)} = \hat{i} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial \rho}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial \rho}{\partial z} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} = \vec{0} \text{ (nos pontos críticos e no } \infty) \\ \text{Geralmente } \neq \vec{0} \text{ (em todos os outros pontos)} \end{array} \right\} \quad (79)$$

Onde o vetor zero significa que cada componente se anula e não apenas sua soma. Os CPs são relacionados matematicamente com o gradiente da densidade de carga, mas sua classificação é obtida através da segunda derivada espacial de $\rho(r)$, de modo que as regiões de acúmulo e depleção de $\rho(r)$ possam ser reconhecidas.

Os tipos de pontos críticos de uma função podem ser descritos através da segunda derivada, analisada no ponto crítico em questão. Sendo $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, as curvaturas da densidade de carga em relação aos três eixos principais x' , y' e z' . O laplaciano da densidade de carga, $\nabla^2\rho$, é o traço da matriz Hessiana e invariante na rotação do Sistema de coordenadas,

O traço da matriz Hessiana diagonalizada estabelece o par posição (ω) e a assinatura (σ), os quais denominam os pontos críticos da densidade de carga,

correlacionando com os eixos principais. (Matta; Boyd, 2007). Os CPs são classificados em: Ponto Crítico Nuclear (NCP do inglês *Nuclear Critical Point*), onde uma região de densidade de carga possui um valor máximo (3, -3), as quais três curvaturas negativas referentes ao eixo, ocorrendo neste ponto um acúmulo de densidade de carga, que é conhecido como atrator nuclear. Ponto Crítico de ligação (BCP do inglês *Bond Critical Point*), onde em uma determinada região, entre dois atratores nucleares, a densidade de carga tiver um ponto de sela (3, -1), duas curvaturas negativas em relação aos dois eixos e uma positiva em relação ao eixo que é perpendicular ao plano formado pelos outros dois eixos.

O Ponto Crítico de Anel (RCP do inglês *Ring Critical Point*) indicando a existência de um núcleo, uma região de máxima densidade eletrônica, caminho de ligação, e anéis de átomos quimicamente ligados, respectivamente e o ponto de sela é (3, +1), com duas curvaturas positivas em relação ao eixo que é perpendicular ao plano formado pelos outros dois eixos. O Ponto Crítico de Gaiola (CCP do inglês *Cage Critical Point*) é uma região delimitada por um conjunto de dois ou três anéis (Bader, 1990; Castillo; Matta; Boyd, 2005; Matta; Boyd, 2007).

Além dos pontos críticos, outros descritores são importantes para descrever a densidade de carga ao redor desses CPs, o que permite encontrar e mostrar as linhas de força (que são representadas pelas linhas do campo gradiente da densidade de carga), os caminhos de ligação, as interações intermoleculares e os valores de $\rho(r)$ e $\nabla^2\rho(r)$ em cada ponto crítico. Neste trabalho apenas o caminho de ligação e o laplaciano são descritos, entretanto a elipticidade da ligação e as densidades de energia potencial, cinética e total também são descritores fornecidos pelo QTAIM (Bader, 1990; 1998).

A topologia da densidade de carga comanda a forma dos átomos nas moléculas, de acordo com a teoria AIM. Sendo assim é através da topologia que se determinam as regiões mononucleares separadas, Ω , em uma molécula. A região da molécula onde a superfície, $S(\Omega)$, possui fluxo zero do campo do vetor gradiente de densidade de carga, $\nabla\rho(r)$, e obedecem a seguinte propriedade da Equação 80:

$$\nabla\rho(r) \cdot \hat{n}(r) = 0, \forall r \text{ pertencente à superfície } S(\Omega) \quad (80)$$

Onde r é o vetor posição e $\hat{n}(r)$ um vetor normal à superfície $S(\Omega)$. (Bader, 1990; Matta; Boyd, 2007). Estas regiões são chamadas de bacias atômicas e as linhas de campo do vetor gradiente, as quais pertencem a estas regiões, converge para um núcleo que age como atrator das linhas de campo. As $S(\Omega)$ só são encontradas entre átomos ligados e são observadas por um conjunto único de linhas do vetor gradiente, que tem como origem o infinito e terminam em um ponto entre estes átomos. As linhas desse conjunto diminuem na $S(\Omega)$ que caracterizam as interações de ligação, pois correspondem localmente a Equação 80.

O caminho de ligação (BP do inglês *bond path*) é um descritor definido como uma única linha de máxima densidade local que liga dois núcleos atômicos vizinhos e interseca uma $S(\Omega)$ em um ponto onde a densidade assume um valor mínimo, e é esta superfície que é responsável por limitar mutuamente os dois átomos, independentemente do tipo de ligação entre eles. O BP é um indicador considerado universal para todo tipo de ligação, seja ela fraca, forte, de camada fechada ou de interações de camada aberta (Bader, 1998).

O Laplaciano da densidade de carga ($\nabla^2\rho(r)$) é uma derivada de segunda ordem e por isso, pode permitir, através do seu sinal, indicar as regiões onde existem concentrações ou depleções da densidade de carga em relação à vizinhança local. Quando $\nabla^2\rho(r) > 0$ existe uma depleção local da densidade de carga, que está expandida localmente em relação à sua distribuição média. Se $\nabla^2\rho(r) < 0$, a densidade está localmente concentrada, comprimida e firmemente ligada em relação à sua distribuição média. Uma concentração local se comporta como uma base de Lewis (ou seja, doador de elétrons) e uma depleção local vai se comportar como um ácido de Lewis (receptor de elétrons) (Bader, 1990; Matta; Boyd, 2007).

Além disso, o laplaciano pode determinar ligações covalentes, com concentrações de cargas entre seus núcleos, e também verificar os pares solitários com concentração de cargas onde não existem ligações. Como o laplaciano é identificado pela soma das três curvaturas da densidade no ponto crítico, $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, é possível observar duas curvaturas negativas, que medem a extensão em que a densidade de carga vai estar concentrada ao longo do caminho da ligação. Essa curvatura vai caracterizar uma ligação covalente. Agora, se duas curvaturas positivas são observadas, onde medem a depleção da densidade de carga na região da superfície interatômica e uma concentração nas bacias atômicas individuais, vai

determinar $\nabla^2\rho(r) > 0$, o que caracteriza uma ligação iônica, ligação de hidrogênio ou uma interação de van der Waals (Bader, 1990; Matta; Boyd, 2007).

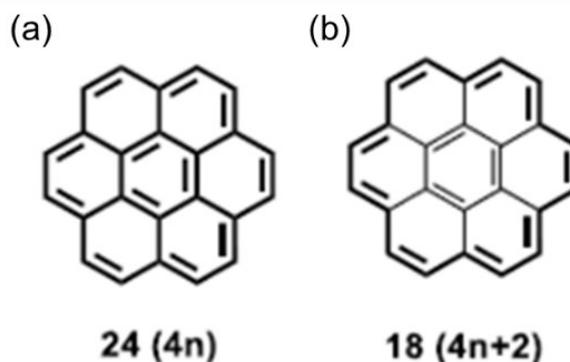
4.6. Aromaticidade

A aromaticidade é definida, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), como o conceito de estrutura espacial e eletrônica de sistemas moleculares cíclicos, exibindo os efeitos da deslocalização de elétrons os quais proporcionam maior estabilidade termodinâmica (em relação aos análogos estruturais acíclicos) e possuem uma tendência a reter a rigidez estrutural, no decurso de uma transformação química (IUPAC, 1997). Embora seja um conceito difundido, a aromaticidade pode ser interpretada apenas por uma abordagem virtual e não é experimentalmente observável e por isso sua quantificação é ainda um conceito controverso. Segundo a regra de Hückel, como ficou conhecida teoria proposta por ele, hidrocarbonetos cíclicos com $(4n+2)$ elétrons π (sendo n um número inteiro) possuíam uma estabilidade extra de energia, contudo essa é estritamente válida apenas para sistemas conjugados monocíclicos (Krygowski; Szatyłowicz, 2015).

Portanto a premissa para um composto ser considerado aromático era conter um conjunto de átomos ligados covalentemente e preenchendo algumas condições importantes. Era necessário possuir um sistema conjugados de elétrons π deslocalizados, mais comumente um arranjo de alternância de ligações simples e duplas e com isso realizar preferencialmente reações de substituição. Uma estrutura coplanar, onde todos os átomos que participam da ligação, estão no mesmo plano. Átomos contribuintes dispostos em um ou mais anéis. Deve ser mais estável que seu análogo acíclico. No campo magnético, apresenta uma suscetibilidade diamagnética (isto é, não são atraídos por ímãs). E geralmente precisava atender a regra de Hückel. Entretanto, ao longo das décadas, foram encontrados outros sistemas com propriedades semelhantes aos presentes nos compostos aromáticos clássicos, compartilhando muitas propriedades com os sistemas aromáticos clássicos, mas com algumas diferenças (Krygowski; Szatyłowicz, 2015).

O Coroneno não era considerado um composto aromático, segundo a regra de Hückel, pois essa regra era estabelecida apenas a sistemas monocíclicos como benzeno e anuleno. Para hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs), somente o naftaleno ($C_{10}H_8$), o fenantreno e antraceno, (ambos $C_{14}H_{10}$) são consistentes com a regra $4n + 2$, enquanto a maioria dos outros HPAs maiores que três anéis não podem ser descritos por essa regra. Nesta distribuição, as estruturas eletrônicas de camada fechada (nível de valência completamente preenchido) são obtidas para o seguinte número de elétrons π : 2, 6, 10, 14, ..., ou seja, com $4N + 2$ elétrons π . Como o coroneno possui 24 elétrons π , de acordo com a regra de Hückel, ele seria considerado antiaromático. Para resolver essa questão, foi desenvolvido o modelo de perímetro de Platt (que considera apenas os carbonos periféricos) (Figura 11) (Klevens; Platt, 1949). Com essa modificação, o coroneno (18) passa a ser compatível com a regra de Hückel.

Figura 11 – As regras de contagem de elétrons para descrever a aromaticidade do coroneno.



Legenda: Aromaticidade do coroneno - (a) Segundo a regra de Hückel; (b) Segundo o perímetro de Platt (considerando apenas os carbonos periféricos).
Fonte: ZHANG, 2019. (Adaptada)

Atualmente, os compostos aromáticos não são mais caracterizados somente dessa maneira, sua definição engloba um conjunto de propriedades físico químicas (incluem a tendência à equalização do comprimento da ligação e propriedades espectroscópicas e magnéticas distintas, como correntes de anel diamagnético) que determinam características específicas de moléculas cíclicas ou policíclicas (Islas; Heine; Merino, 2012).

Segundo Solá (2019), a lista de diferentes tipos de aromaticidade é extensa. São alguns tipos de aromaticidade, a aromaticidade de Möbius, a homoaromaticidade, a heteroaromaticidade, a claromaticidade, a σ aromaticidade, a δ aromaticidade, a aromaticidade múltipla, a aromaticidade conflitante, a metaloaromaticidade, a aromaticidade de estado excitado, a aromaticidade híbrida *Hückel-Baird*, a aromaticidade 3D, a aromaticidade esférica, a cilíndrica aromaticidade, a aromaticidade do disco, a aromaticidade cúbica, a aromaticidade octaédrica, a quelatoaromaticidade, a quase aromaticidade, a aromaticidade *push-pull* e captodativa, e a aromaticidade do estado de transição ou hiperaromaticidade.

Justamente por não existir uma propriedade única que possa ser tomada como uma medida direta de aromaticidade, o cálculo da aromaticidade seja global ou local de uma molécula é realizada indiretamente pela medição de alguma propriedade físico-química que representa uma manifestação de seu caráter aromático, e são conhecidos como índices de aromaticidade.

4.6.1. Índices de Aromaticidade

Algumas das propriedades dos compostos aromáticos (estabilização energética, deslocalização de elétrons) são essenciais para a aromaticidade e devem ser consideradas propriedades primárias. A combinação de várias regras de aromaticidade é, em alguns casos, necessária para racionalizar observações experimentais e teóricas. Em alguns casos, as contradições encontradas entre os índices são justificadas pela abordagem do chamado caráter multidimensional da aromaticidade, isto é, diferentes índices podem gerar respostas divergentes, uma vez que um composto pode ser mais aromático que outro em um índice e menos aromático em outro (Krygowski *et al.*, 2000; Cyrański *et al.*, 2002). Justificar a aromaticidade por meio do caráter multidimensional, utilizando apenas os índices de maneira isolada, é como justificar quase qualquer resultado. Por isso o mais indicado, é usar um conjunto de indicadores de aromaticidade, para que as conclusões alcançadas sejam confiáveis

Os índices são classificados como, estrutural (planaridade e tendências para comprimentos de ligações iguais) energético (estabilidade), magnético (susceptibilidade magnética), eletrônico (as ligações químicas deslocalizadas sobre todo o anel) e topológico.

4.6.1.1. Critério Estrutural

O critério estrutural utiliza os comprimentos das ligações como uma forma de interpretar indiretamente a deslocalização de elétrons nas estruturas cíclicas. Os comprimentos de ligações são empregados como instrumentos com o objetivo de interpretar e quantificar a deslocalização. Quanto mais similares forem os comprimentos das ligações, maior será o grau de aromaticidade. São exemplos de índices estruturais, o Modelo Oscilador Harmônico para Aromaticidade (HOMA) (Kruszewski; Krygowski, 1972; Krygowski; Cyran, 2001), e o Índice de Bird (BirD, 1985).

Nesta tese foi utilizado como critério estrutural o HOMA, pois tem sido aplicado na caracterização da aromaticidade de inúmeros tipos de compostos, dentre eles, os compostos policíclicos aromáticos (Kumar; Duran; Solà, 2017).

Kruszewski e Krygowski (1972) desenvolveram o Modelo Oscilador Harmônico para Aromaticidade (do inglês *harmonic oscillator measure of aromaticity* - HOMA) e é um dos índices mais populares para medir a aromaticidade e tem como função descrever o decréscimo da aromaticidade do sistema levando em consideração tanto a alternância de comprimento de ligações como o alongamento das ligações, na qual o comprimento da ligação do benzeno é o padrão interno da aromaticidade perfeita (Dobrowolski, 2019). Quanto mais diferente do benzeno e mais desiguais e alternadas forem as ligações, menor será o índice HOMA do anel analisado, denotando quão menos aromático ele é geometricamente. Esse método quantifica a aromaticidade de cada um dos anéis, ou seja, a aromaticidade local. O HOMA pode ser escrito como mostra a Equação 81 abaixo.

$$HOMA = 1 - \sum_i \frac{\alpha_{ij}}{N} (R_{Ref} - R_{i,j})^2 \quad (81)$$

Onde N é o número total de átomos considerados, j denota o átomo próximo ao átomo i para cada tipo de par de átomos (representa CC, CN, CO, CP, CS, NN, NO, etc.) e é estimado empiricamente a partir dos comprimentos de seu $R_{Ref.}$, α e R_{Ref} são constantes pré calculadas e R_{Ref} denota o comprimento da ligação para o qual a extensão para a ligação simples e compressão para a ligação dupla custam energeticamente o mesmo, $\alpha = 257,7 \text{ \AA}^{-2}$ e é um fator de normalização que torna o índice HOMA sem unidade (Krygowski, 1993; Krygowski; Cyranski 1996). Se HOMA for igual a 1, isso significa que o comprimento de cada ligação é idêntico ao valor ótimo R_{Ref} e, portanto, o anel é totalmente aromático. Enquanto se HOMA for igual a 0, isso significa que o anel é completamente não aromático. Se HOMA for um valor negativo significativo, então o anel mostra característica anti - aromaticidade.

O HOMA é o índice mais utilizado, pois o método separa de maneira analítica, os dois termos que descrevem o decréscimo da aromaticidade, o termo de alongamento de comprimento de ligação (o termo EN – Equação 83) e o termo geométrico, que descreve o aumento da alternância dos comprimentos de ligação (o termo GEO – Equação 84).

$$HOMA = 1 - EN - GEO \quad (82)$$

$$EN = f\alpha(R_{Ref} - R_{av})^2 \quad (83)$$

$$GEO = \frac{\alpha}{N} \sum (R_{av} - R_i)^2 \quad (84)$$

na qual R_{av} é o comprimento de ligação médio, $R_{av} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_i$.

4.6.1.2. Critério Energético

Este critério tem como base o uso da energia de ressonância com o objetivo de quantificar a aromaticidade. Essa ideia foi proposta por Pauling, Sherman, Kistiakowsky e colaboradores (1933;1936,1947), através do uso de medidas experimentais da energia de ressonância, com a introdução de um termo termodinâmico, para avaliar o grau de aromaticidade das espécies. Essa energia poderia ser calculada por meio da diferença entre as energias dos orbitais de fronteira, o chamado *gap* HOMO/LUMO, e por isso é um índice de grande relevância na previsão de estabilidade da molécula, já que a energia de ressonância pode ser mensurada por ele (Mati; Labonov, 1996), fornecendo uma dimensão da estabilização promovida pela aromaticidade.

Diferente do critério estrutural, o energético considera a aromaticidade de todo o composto e quanto maior a estabilização aromática, maior será a diferença entre os orbitais de fronteira. O método HOMA (estrutural) e o *gap* HOMO/LUMO (energético) serão usados na análise da aromaticidade neste trabalho.

4.7. Métodos de cálculo de cargas atômicas

Assim como a aromaticidade, a carga atômica é um importante conceito químico que não possui uma descrição clara e universalmente aceita. A definição de carga atômica tem como base os conceitos de número de oxidação (assumindo que as ligações entre os átomos são inteiramente iônicas, com a transferência completa dos elétrons para o elemento de maior eletronegatividade) e carga formal (onde supõe que as ligações são perfeitamente covalentes, com o compartilhamento igualitário dos elétrons envolvidos).

Embora sejam modelos simples e qualitativamente úteis, eles não fornecem valores quantitativos satisfatórios. Além disso ela não pode ser medida experimentalmente, embora seja possível determiná-las indiretamente a partir da medida de observáveis fortemente dependentes das cargas. Essas medidas podem ser o momento de dipolo e o gradiente de campo elétrico, pois a deficiência ou

excesso de elétrons ao redor dos átomos está diretamente relacionada a propriedades químicas e físicas das moléculas. Por este motivo se torna importante conhecer essa distribuição eletrônica para ser possível prever uma série de comportamentos da molécula de interesse.

As cargas podem ser obtidas através de cálculos quânticos, entretanto não existe um operador para esta propriedade, logo qualquer método de cálculo de carga pode ser questionado. Os métodos de cálculo de cargas particionam a densidade eletrônica entre os núcleos de uma molécula de maneira que a cada núcleo é associado um número, inteiro ou não, de elétrons. Este número, somado à carga elétrica positiva do correspondente núcleo, resulta na atribuição de cargas elétricas nominais a cada átomo, também conhecidas como cargas atômicas parciais (Botelho *et al.*, 2021).

Não existe um modo único de extrair cargas atômicas da função de onda e também não é possível determinar qual é o melhor. Entretanto, a soma das cargas de todos os átomos deve ser igual à carga total da molécula, assim como os valores das cargas atômicas parciais devem ser consistentes com as eletronegatividades dos átomos. E por fim as cargas atômicas devem reproduzir o vetor momento de dipolo elétrico total da molécula da melhor maneira possível. As principais abordagens para o cálculo de carga são, as cargas derivadas de orbitais atômicos, cargas derivadas do potencial eletrostático e cargas derivadas da densidade eletrônica.

4.7.1. Métodos com base nos Orbitais Atômicos

Neste método, a função de onda molecular é particionada em termos das funções de base centradas nos átomos utilizadas para a expandir a função de onda, ou a densidade eletrônica, do sistema. Fazem parte desse grupo os modelos de Löwdin (Löwdin, 1950), Mulliken (Mulliken, 1955), Morokuma (Morokuma, 1971) e a teoria dos orbitais naturais de ligação, NBO (Reed; Weinstock; Weinhold, 1985).

4.7.1.1. Análise dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO)

Na mecânica quântica, um orbital de ligação natural (NBO) (Reed; Weinstock; Weinhold, 1985), é um orbital de ligação calculado com densidade eletrônica máxima, isto é, calculando a distribuição da densidade eletrônica nos átomos e nas ligações entre os átomos, possuindo um caráter de ocupação máxima em regiões localizadas de 1 e 2 centros da molécula. Desta forma, a função de onda é decomposta matematicamente e reinterpretada em termos de ligações químicas de Lewis.

Nesses métodos, as propriedades moleculares são expressas em termos de uma representação da estrutura natural de Lewis (do *inglês Natural Lewis Structure - NLS*) da função de onda, em correspondência direta com o Diagrama de pontos de Lewis. Esta nova função de onda pode ser usada como uma base vetorial para descrever qualquer NBO. Caracterizando assim NBO_{σ} (doadores) versus contribuições do tipo NBO_{σ^*} (aceitadores) (Glendening; Landis; Weinhold, 2012).

O objetivo geral dos métodos NBO é traduzir cálculos precisos em propriedades ou conceitos químicos. Tais propriedades são formuladas em termos de compreensão comum relacionadas aos conceitos de ligação, como por exemplo, a carga atômica, a estrutura de Lewis, o tipo de ligação (covalente/ iônico, σ/π , etc.), hibridização, transferência de carga, ressonância, estéricos, descritores espectroscópicos (como por exemplo, o RMN) e a análise de decomposição de energia (EDA).

4.7.2. Métodos com base no Potencial Eletrostático

Neste método, as cargas atômicas parciais são determinadas de maneira a reproduzir o potencial eletrostático molecular, o qual é calculado através de um ajuste de mínimos quadrados usando um grande número de pontos ao redor de uma molécula e as cargas são determinadas pela interação de uma carga de prova positiva a certa distância da molécula.

São adequados para estimar interações entre moléculas, principalmente de natureza eletrostática. Entretanto é dependente do algoritmo de seleção de pontos utilizado e é sensível as translações, rotações e diferenças conformacionais.

São exemplos desse grupo os métodos Chelp (do inglês *Charges from Electrostatic Potential*) (Chirlian; Francl, 1987), ChelpG (do inglês *Charges from Electrostatic Potential Grid based*) (Breneman; Wiberg, 1990) e Merz-Kollman-Singh (MKS) (Besler; Merz; Kollman, 1990; Singh; Kollman, 1984).

No método Chelp o potencial eletrostático é determinado em uma quantidade selecionada de pontos ao redor da molécula, os quais estão contidos em camadas esféricas separadas pela distância de 1 Å uma da outra e localizados em catorze pontos simétricos ao redor de cada átomo. A seleção do número total de pontos é realizada considerando uma região a 3 Å da superfície de van der Waals (vdW) da molécula. Por isso pontos localizados no interior do raio de vdW de qualquer átomo são descartados devido às grandes distorções causadas pela proximidade com o núcleo (Chirlian; Francl, 1987).

No método ChelpG (Breneman; Wiberg, 1990), as camadas de pontos não estão centradas nos átomos que constituem a molécula. Os pontos são selecionados de maneira que estejam regularmente espaçados, com distância máxima de 2,8 Å em relação à superfície de vdW da molécula. Assim como no método Chelp, pontos localizados no interior do raio de vdW de qualquer átomo são descartados. Sendo assim, os pontos formam uma camada relativamente homogênea ao redor da molécula na qual todas as regiões fora do raio molecular de vdW e dentro da distância de interação definida estão igualmente representados. Os pontos pretos mostrados acima são os pontos finais de ajuste.

O modelo Merz -Singh-Kollman (MSK) foi desenvolvido pelos trabalhos de Singh e Kollman (1984) e Besler, Merz e Kollman (1990) e utiliza pontos distribuídos em quatro camadas, que estão localizadas às distâncias de 1,4, 1,6, 1,8 e 2,0 vezes os raios de vdW dos átomos constituintes da molécula. A densidade de pontos em cada camada varia entre 1 a 5 pontos por Å dependendo do tamanho da molécula, gerando assim um total de 200 a 300 pontos por molécula.

4.7.3. Métodos com base na densidade eletrônica

Estes métodos particionam a densidade eletrônica em domínios atômicos no interior do espaço físico ocupado pela molécula. Esses domínios atômicos são definidos por meio do conceito de “átomos em moléculas” (AIM, sigla em inglês para *atoms in molecules*) de Bader (Bader, 1990, 1998) ou usam a densidade de uma “promolécula” que possui átomos neutros esfericamente simétricos localizados nas mesmas coordenadas dos átomos da molécula real, como proposta por Hirshfeld (Hirshfeld, 1977).

4.7.3.1. Método de Hirshfeld

Este método, (Hirshfeld, 1977), parte de uma promolécula, isto é, uma molécula que possui átomos neutros esfericamente simétricos localizados nas mesmas coordenadas dos átomos da molécula real em estudo. As cargas parciais atômicas são calculadas considerando que a densidade eletrônica molecular em um determinado ponto é compartilhada pelos átomos circundantes, de acordo com a distância entre esse ponto e o núcleo de cada átomo. A contribuição de cada átomo é analisada levando em consideração a densidade eletrônica do átomo isolado a uma distância do núcleo, a qual corresponde à distância entre o ponto na molécula e o núcleo desse átomo. Na equação tal abaixo, a carga Hirshfeld (q_{Ha}) de um átomo a, é definida pela Equação 85:

$$q_{Ha} = Z_a - \int \frac{\rho_a^0(r)}{\sum_a \rho_a^0(r)} \rho(r) dr \quad (85)$$

Onde Z_a é o número atômico do átomo a, $\rho_a^0(r)$ é a densidade eletrônica calculada para o átomo isolado a e $\sum_a \rho_a^0(r)$ é a densidade promolecular, ou seja, a densidade de superposição de todos os átomos neutros esfericamente simétricos e

$\rho(r)$ a população eletrônica nos átomos, integrada em todo o espaço de densidade definido por esse método.

O método de Hirshfeld é considerado um avanço em relação aos métodos de Mulliken e aos derivados do potencial eletrostático, pois ele considera eletronegatividade dos átomos por meio do fator de ponderação $(\frac{\rho_a^0(r)}{\sum \alpha \rho_a^0(r)})$. Entretanto as cargas desse método geralmente são pequenas, próximas de zero. Como o cálculo considera que o átomo na molécula é muito similar ao átomo isolado, os termos se tornam muito similares e a diferença entre eles, q_{Ha} , é praticamente zero (Ayers, 2000).

4.8. Análise das Interações Não Covalentes – O Método NCI

O método NCI (do inglês *Non-Covalent Interaction*) (Johnson *et al.*, 2010) é um método de análise de interações intermoleculares e intramoleculares não covalentes. O fundamento deste método é uma análise de três componentes presentes na distribuição da densidade eletrônica, e são eles, a densidade do próprio sistema em estudo (ρ), o gradiente minimizado de densidade, o laplaciano da densidade ($\nabla^2 \rho$) conforme Equação 86:

$$s = |\nabla \rho| / \left[2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{4}{3}} \right] \quad (86)$$

Que se divide em três autovalores conforme Equação 87:

$$\nabla^2 \rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (87)$$

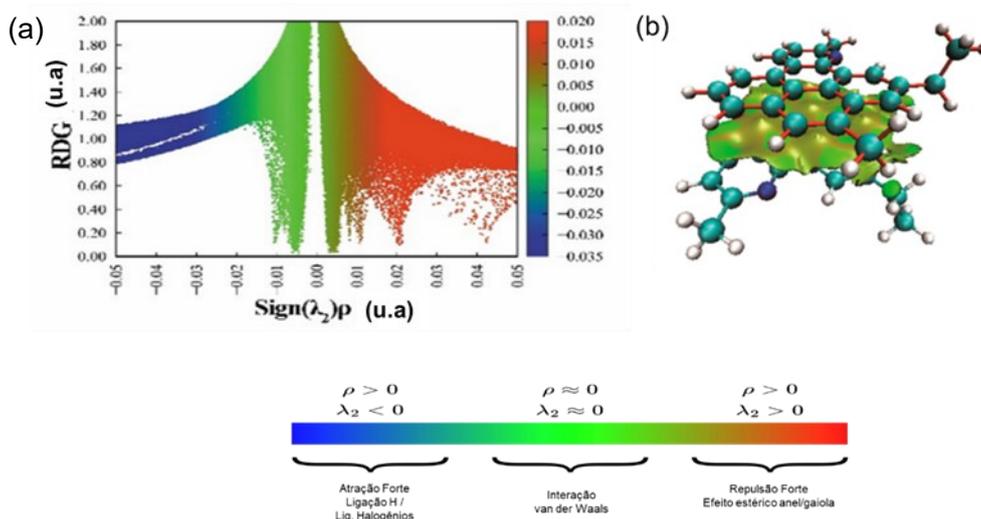
Onde, $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$. As três componentes da investigação da densidade eletrônica juntas fornecem os três tipos de interações não covalentes: a interação atrativa, que como por exemplo, as ligações de hidrogênio, as interações repulsivas ocasionadas pelo efeito estérico ou pelos efeitos de anel ou gaiola e por fim as interações do tipo dispersão fracamente ligadas ou de van der Waals (Johnson *et al.*, 2010; Johansson; Swart, 2013).

Sendo assim o caráter não covalente dos sistemas pode ser confirmado pela análise NCI por meio de um gráfico 2D conhecido como RDG (do inglês *Reduced Density Gradient*) e definido pela Equação 88:

$$RDG(r) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}} \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)^{\frac{4}{3}}} \quad (88)$$

Onde $\rho(r)$ representa a densidade do elétron, e $|\nabla\rho(r)|$ é o vetor gradiente de densidade do elétron. O sinal de densidade de elétrons é definido como sinal (λ_2) ρ onde λ_2 é o segundo maior autovalor da matriz Hessiana de densidade de elétrons nessas regiões (Johnson *et al.*, 2010) e vai revelar se a interação é atrativa ($\lambda_2 < 0$) ou quando a interação for repulsiva ($\lambda_2 > 0$).

Figura 12 – Gráfico de RDG vs. $sign(\lambda_2)\rho$ e *plot* da Isosuperfície RDG para um modelo de dímero de asfalto.



Legenda: (a) Isosuperfícies RDG coloridas de acordo com um esquema RGB no intervalo de $0,05 < sign(\lambda_2)\rho < 0,05$ u.a. As cores vermelha, verde e azul dos picos demonstram as interações repulsivas, de Van der Waals e de ligações de hidrogênio, respectivamente. (b) Plot da Isosuperfície.

Fonte: Contreras; García *et al.*, 2011; Ekramipooya *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2017. (Adaptada)

No gráfico 2D (Figura 12 – a), os diferentes tipos de interações podem ser esclarecidos pela cor dos picos, que são plotados pela escala RGB (vermelho-verde e azul) de acordo com os valores associados do sinal (λ_2) ρ no espaço real. As cores vermelha, verde e azul dos picos demonstram as interações repulsivas e fracas de van der Waals e de ligação de hidrogênio, respectivamente (Wang *et al.*, 2017).

4.9. Análise de decomposição de energia baseada em campo de força molecular (EDA-FF).

A análise de decomposição de energia (EDA) é um método importante para revelar a natureza da interação. A maioria dos métodos de análise de EDA são baseados em função de onda, eles são precisos, rigorosos e os resultados são significativos, entretanto eles possuem um alto custo computacional para sistemas grandes como os asfaltenos.

Uma alternativa a decomposição baseada em estrutura eletrônica é o método baseado em campo de força para análise de interações fracas aplicando um campo de força molecular clássico para sistemas com muitos átomos.

Os principais tipos de interações fracas são a interação eletrostática e a interação de van der Waals. Neste método a interação eletrostática é representada, pela maioria dos campos de forças, por meio de potencial de pares, como mostrado na Equação 89:

$$E_{AB}^{ele} = \frac{q_A q_B}{r_{AB}} \quad (89)$$

Onde q é a carga atômica e r_{AB} é a distância entre A e B. Já a interação de van der Waals (vdW) pode ser calculada, neste caso, pela Equação 90:

$$E_{AB}^{vdW} = E_{AB}^{rep} + E_{AB}^{disp}$$

$$E_{AB}^{rep} = \varepsilon_{AB} \left(\frac{R_{AB}^0}{r_{AB}} \right)^{12}$$

$$E_{AB}^{disp} = -2\varepsilon_{AB} \left(\frac{R_{AB}^0}{r_{AB}} \right)^6 \quad (90)$$

Onde E^{rep} representa interação repulsiva devido ao efeito de repulsão de Pauli (também conhecido como repulsão de troca), enquanto E^{disp} é interação de dispersão atrativa. O ε_{AB} é a profundidade do poço do potencial de interação vdW

interatômico, R_{AB}^0 é a distância não-ligante vdW. Quando $r_{AB}=R_{AB}^0$, a energia de interação corresponde apenas à profundidade do poço.

Os parâmetros ϵ e R^0 são fornecidos pelos campos de força e os valores são comumente definidos para cada tipo de átomo. Os parâmetros interatômicos usados em cálculos práticos são comumente avaliados como média geométrica ou média aritmética de parâmetros atômicos. Dados os termos de interação interatômica, a avaliação de vários componentes físicos da energia de interação entre fragmentos é simples como visto na Equação 91:

$$\begin{aligned}
 E_{IJ}^{ele} &= \sum_{A \in I} \sum_{B \in J} E_{AB}^{ele} \\
 E_{IJ}^{rep} &= \sum_{A \in I} \sum_{B \in J} E_{AB}^{rep} \\
 E_{IJ}^{disp} &= \sum_{A \in I} \sum_{B \in J} E_{AB}^{disp}
 \end{aligned}
 \tag{91}$$

Chen e colaboradores (2020), Das e colaboradores (2019), Lu e colaboradores (2022), Zhang e colaboradores (2021) são exemplos de trabalhos que usaram essa metodologia de decomposição de energia por campo de força. Deng e colaboradores (2022) utilizaram esta metodologia para estudar o mecanismo de autoagregação de asfaltenos durante o envelhecimento oxidativo. Eles relataram que as interações dominantes entre o dímero de asfaleno não oxidado foi a interação vdW, envolvendo principalmente a dispersão. Já as forças do dímero oxidado foram as ligações de hidrogênio (O—H \cdots N), o empilhamento π - π e interação θ - θ entre as cadeias laterais, correspondendo ao efeito eletrostático e a dispersão.

5. METODOLOGIA

A metodologia adotada nesta tese está descrita em duas partes: **Parte I** – otimização estrutural e análise eletrônica de monômeros e dímeros de coroneno e coroneno N/S-substituído e **Parte II** – Avaliação da Influência de moléculas de CO₂ nas propriedades eletrônicas e na estabilidade dos monômeros e dímeros.

5.1. Parte I – Otimização estrutural e análise eletrônica de monômeros e dímeros

Na primeira parte deste trabalho, a *Teoria do Funcional de Densidade* (DFT) foi aplicada na otimização estrutural, em fase gás, das estruturas moleculares de coroneno e N/S–coroneno isoladas (monômeros) e na formação dos dímeros, por empilhamento- π , entre pares de monômeros idênticos. Todas as estruturas otimizadas foram confirmadas como mínimos de energia por meio de cálculos de frequência vibracional. A construção das estruturas, otimização estrutural e cálculo das frequências vibracionais, foram realizados nos programas Gauss View 6. 0 (Dennington *et al.* 2016) e Gaussian 16 (Frisch *et al.*, 2016), respectivamente.

Para a definição do tratamento teórico mais adequado na descrição dos modelos de coroneno propostos, foi realizada uma avaliação prévia de diferentes combinações de funcional, correção de dispersão e conjunto base. Neste estudo, os funcionais B3LYP (Becke, 1988; Lee; Yang; Parr, 1988; Stephens *et al.*, 1994), CAM–B3LYP (Yanai; Tew; Handy, 2004; Tawada *et al.*, 2004) e M06–2x (Zhao; Truhlar, 2008), corrigidos com os termos de dispersão de Grimme D3 (Grimme *et al.*, 2010, 2011) e de Becke e Johnson D3BJ (Becke; Johnson, 2005; Grimme; Ehrlich; Goerigk, 2011; Ehrlich; Moellmann; Grimme, 2013) e combinados aos conjuntos base, 6–31G(d,p) (Hehre; Ditchfield; Pople, 1972), 6–311G(d,p) (Blaudeau *et al.*, 1997; Curtiss *et al.*, 1995; Francl *et al.*, 1982; Frisch *et al.*, 2009; Glukhovtsev *et al.*, 1995; Krishnan *et al.*, 1980), e 6–311+G(d,p) (Blaudeau *et al.*, 1997; Clark *et al.*,

1983; Francl *et al.*, 1982; Gill *et al.*, 1992; Krishnan *et al.*, 1980; Spitznagel *et al.*, 1987), foram utilizados para obter a energia de interação entre um par de coronenos.

A escolha destes funcionais foi suportada nos bons resultados deles na descrição de estruturas aromáticas de alto peso molecular, como em folhas de grafeno (Janowski; Pulay, 2012; Tsuzuki; Uchimarui, 2020). A metodologia CAM-B3LYP, com adição da correção de dispersão D3 e o conjunto base 6-311G(d,p), apresentou resultado para a energia de interação entre par de coronenos em melhor acordo com cálculos em nível *Coupled cluster* (CCSD) verificados na literatura (Janowski; Ford; Pulay, 2010) (16,19 kcal mol⁻¹ contra 17,67 kcal mol⁻¹). Desta forma, este conjunto foi utilizado na descrição de todas as estruturas de coroneno utilizadas neste trabalho.

Sobre as estruturas de mínimo de energia, um conjunto de parâmetros estruturais (comprimento de ligação, ângulos de ligação e diedros), eletrônicos (*gap* HOMO/LUMO, distribuição de cargas, mapas do potencial eletrostático) de energia e topológicos, foi utilizado para avaliar as estruturas. As cargas atômicas foram calculadas por três modelos distintos: Chelpg (Chirlian; Francl, 1987; Breneman; Wiberg, 1990), Merz-Signh-Kollman (Singh; Kollman, 1984; Besler; Merz; Kollman, 1990), Hirshfeld (Hirshfeld, 1977) e NBO (Foster; Weinhold, 1980; Reed; Weinhold, 1983, 1985; Reed; Weinstock; Weinhold, 1985). As figuras dos orbitais HOMO/LUMO foram geradas no programa Avogadro v.1.2.0 (Hanwell *et al.*, 2012; Avogadro, 2022) e os mapas de potencial eletrostático molecular, no programa Jmol (JMOL, 2024).

Após a etapa de otimização de geometria em nível DFT, com o uso do funcional CAM-B3LYP-GD3, cálculo de ponto único (*“single-point”*) empregando o método DLPNO-CCSD(T) foi realizado para refinamento da energia eletrônica e avaliação do caráter multiconfiguracional (via diagnóstico T1) em cada uma das estruturas (Lee; Taylor, 2009).

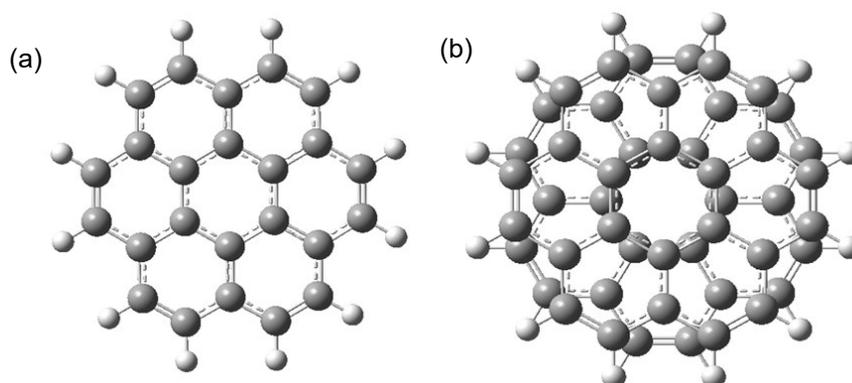
A aromaticidade das estruturas monoméricas foi avaliada por meio de dois critérios: geométrico – representado por índices obtidos pelo método HOMA (Kruszewski; Krygowski, 1972; Krygowski, 1993) calculados no programa Multiwfn 3.8 (Tian; Feiwu, 2012; Tian *et al.*, 2024) e seguindo a numeração da Figura 15 – d, e energético – representado pela diferença entre os orbitais Kohn-Sham de fronteira HOMO/LUMO (*gap* HOMO/LUMO) obtidos com CAM-B3LYP-D3/6-311G(d,p). Para fornecer valores que transmitem mais informações sobre estabilidade/reactividade,

índices de reatividade global com base na teoria CDFT, foram calculados (Chakraborty, Chattaraj, 2021).

Para a formação das estruturas diméricas, restringiu-se a interação entre os monômeros, via seus planos aromáticos (configuração “*Face – to – Face*”) com o intuito de avaliar a natureza e o comportamento das conhecidas interações “ *π - π stacking*”. Nos asfaltenos, essa posição favorece a agregação (Carauta *et al.*, 2005), já que privilegia a interação π - π . Além disso, estruturas diméricas não empilhadas de coroneno, possuem energia menor que as não empilhadas, pois o fator estérico exerce uma influência considerável (Podeszwa; Szalewicz, 2008), o que também está de acordo com a agregação asfáltica.

Na construção dos complexos diméricos, houve imposição de simetria (quando possível), para auxiliar na busca de diferentes conformações estruturais de mínimo de energia, presentes na superfície de energia potencial, partindo dois modelos de configuração, a sanduíche e a cruzada (Podeszwa, 2010). O monômero inferior foi fixado como referência enquanto o superior será girado no sentido anti-horário, por meio dos ângulos (0° , 30° , 60° , 120° , 150° e 180°) produzindo diferentes conformações. No modelo sem substituição, por causa da simetria D_{6h} do coroneno, apenas duas conformações são possíveis, na configuração sanduíche (SA) a conformação 0° e na configuração cruzada (CR) a conformação 30° (Figura 13 a e b).

Figura 13 – Configurações para os dímeros.



Legenda: (a) Configuração sanduíche (SA) e (b) Configuração cruzada (CR).
Fonte: O autor, 2021.

Nos modelos substituídos com nitrogênio, 7 (sete) conformações são permitidas para cada um dos arranjos, onde 4 (quatro) são configurações sanduíche (0° , 60° , 120° e 180°) e 3 (três) são cruzadas (30° , 90° e 150°) (vide Figura A 1, Figura A2 e Figura A3, Apêndice A). Nos modelos substituídos com o átomo de enxofre 3 (três) conformações são obtidas, 2 (duas) são configurações sanduíche (0° , 180°) e 1 (uma) cruzada (90°) (vide Figura A4, Apêndice A). A distância interplanar de partida adotada será de 3,54 Å. Esta distância foi estabelecida conforme cálculo prévio para um dímero de coroneno puro (Laeber *et al.*, 2019). Este valor está em bom acordo com a valor experimental encontrado na literatura (3,46 Å) (Gusarov *et al.* 2012).

Nos dímeros, além da metodologia aplicada aos monômeros, uma análise topológica da densidade eletrônica para fornecer informações sobre interações intra e intermoleculares presentes nas estruturas foi realizada com o método da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM), usando o *software* AIMAll versão 19.10.12 (Keith, 2019). Desta forma, pontos críticos de ligação (BCP) e laplacianos da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho$) foram obtidos para auxiliarem na caracterização das interações entre os monômeros dentro dos dímeros.

O caráter não covalente dos dímeros de COR e COR–N/S foi confirmado pela análise NCI (*non-covalent interaction*) (Johnson *et al.*, 2010; Contreras; García *et al.*, 2011) e expressa através dos gráficos em 2D e 3D do gradiente de densidade reduzida (RDG). Os gráficos em 2D foram calculados no programa Atomística online (Armaković; Armaković, 2023, 2024). Os gráficos em 3D foram calculados pelo software NCIPLOT (Contreras; García *et al.*, 2011), e suas figuras foram geradas no software *Visual Molecular Dynamics-VMD* (Humphrey; Dalke; Schulten, 1996).

Como uma forma de mensurar a intensidade das interações envolvidas na formação dos dímeros de coroneno, foram obtidas as energias de interação fazendo uso da Equação 92:

$$E_{int} = E_{dim} - (E_{mon(s)} + E_{mon(i)}) \quad (92)$$

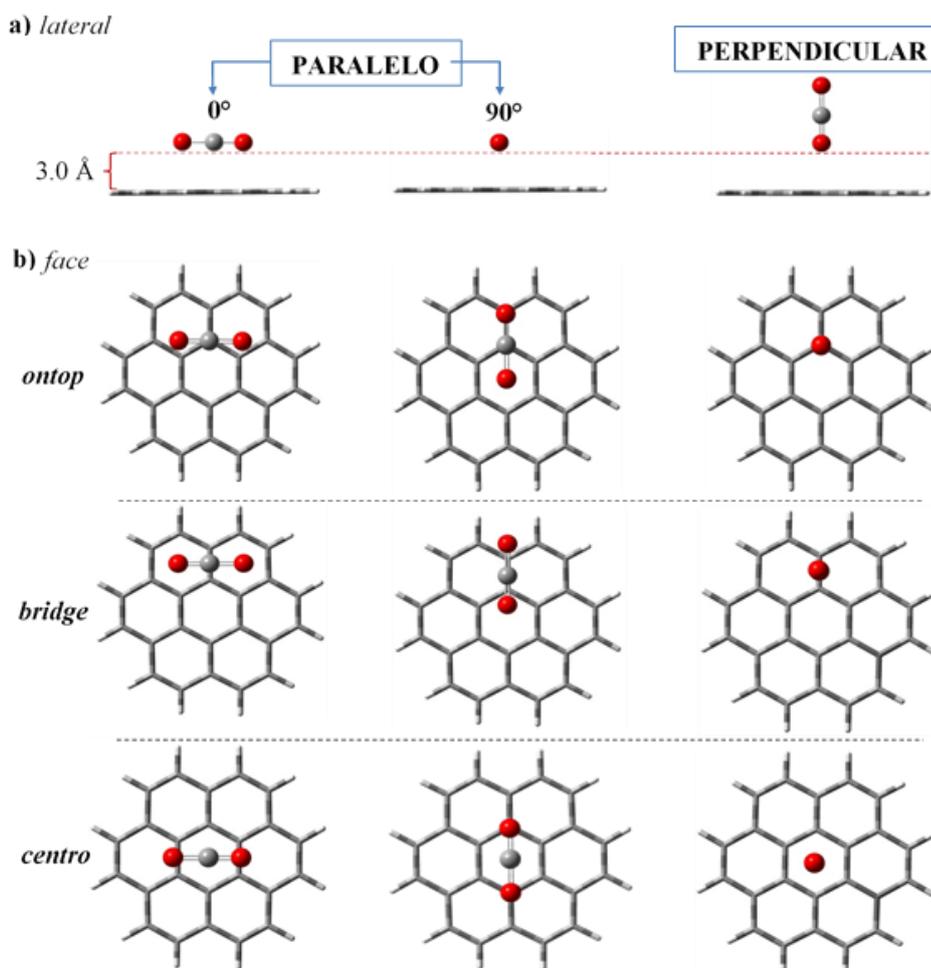
Onde E_{dim} , $E_{mon(s)}$ e $E_{mon(i)}$, representam os valores das energias absolutas do dímero formado e dos monômeros superior e inferior, respectivamente. Os valores obtidos com a Equação 93 foram corrigidos com a aplicação do método

counterpoise (Boys; Bernardi, 1970), para eliminar o erro de superposição de base (BSSE) (Jensen, 2007). A decomposição dessa energia foi realizada com base no campo de força molecular usando o programa Multiwfn 3.8 (Tian; Feiwu, 2012; Tian *et al.*, 2024). O campo de força utilizado foi o Amber (Wang *et al.*, 2004).

5.2. Parte II – Influência do CO₂

As diferentes configurações estruturais geradas para o complexo CO₂/coroneno e CO₂/N/S–coroneno, foram otimizadas empregando o método CAM–B3LYP–D3/6–311G (d,p), validado na primeira etapa. Durante a etapa de otimização estrutural dos complexos, as coordenadas nucleares do monômero foram mantidas fixas, permitindo-se apenas a relaxação da molécula de CO₂. Uma molécula de CO₂ foi aproximada a uma distância de 3,12 Å (Osouleddini; Rastegar, 2019) do monômero, com geometria paralela e perpendicular (Figura 14 – a e b) sobre diferentes sítios de adsorção na superfície da estrutura.

Figura 14 – Orientações iniciais paralelas (0°), (90°) e perpendiculares para uma única molécula de CO₂ aproximada sobre o anel, átomo, ligação e borda.



Legenda: Vistas lateral (a) e face (b).
Fonte: O autor, 2024.

Como uma forma de mensurar a intensidade da interação CO₂/monômero, energias de interação foram obtidas por meio da Equação 93 abaixo:

$$E_I = E_{comp} - (E_{mon} + E_{CO_2}) \quad (93)$$

Onde E_{comp} , E_{mon} e E_{CO_2} , representam os valores das energias absolutas do complexo MON/CO₂ formado e do monômero e do CO₂, respectivamente. Os valores obtidos com a Equação 94 foram corrigidos com a aplicação do método *counterpoise* (Boys; Bernardi, 1970) para eliminar o BSSE., seguindo os mesmos parâmetros aplicados ao cálculo dos dímeros.

A decomposição dessa energia foi realizada com base no campo de força molecular usando o programa Multiwfn 3.8 (Tian; Feiwu, 2012; Tian *et al.*, 2024). O campo de força utilizado foi o Amber (Wang *et al.*, 2004).

Para avaliar a influência do CO₂ nas estruturas diméricas, duas metodologias foram utilizadas. Na primeira, para avaliar a interação entre o CO₂ e os monômeros no dímero, foram adicionadas ao sistema duas moléculas de CO₂ na conformação paralela, uma sobre cada superfície, há uma distância inicial de 3,12 Å assim como nos monômeros. Tanto a conformação como a distância inicial foram escolhidas com base na literatura que encontrou valores para uma aproximação CO₂ e o grafeno (Osouleddini; Rastegar, 2019).

Além disso a aproximação ocorreu sempre sobre o plano das estruturas, buscando uma aproximação do modelo com uma molécula de asfalteno real, que possui cadeias laterais que poderiam impedir a aproximação da molécula de CO₂ pelas bordas por conta de efeitos estéricos e devido à grande região aromática planar, mais facilmente acessível pelo CO₂. Para analisar a interação entre estas estruturas, dímero e o CO₂, a energia foi calculada segundo a Equação 94:

$$E_{int} = E_{COR/CO_2} - (E_{COR} + E_{CO_2}) \quad (94)$$

Onde a E_{int} é a energia total. E_{COR/CO_2} a energia do complexo dímero/CO₂, E_{COR} a energia do monômero isolado e E_{CO_2} a energia da molécula de CO₂ isolada. A metodologia CAM-B3LYP/6-311G (d,p) D3 foi empregada para a otimização da geometria seguindo os mesmos parâmetros aplicados ao cálculo dos dímeros.

Na segunda metodologia a aproximação para esse sistema (Dímero/CO₂) foi realizada por meio de um processo de microssolvatação com o CO₂, e teve como objetivo avaliar as interações que favorecem, e/ou desfavorecem, a formação do dímero com o aumento da presença de moléculas de solvente. O método mecânico-quântico Teoria do Funcional *Tight Binding* (DFTB) (Porezag *et al.*, 1995; Elstner *et al.*, 1998; Zheng, 2007), foi empregado na realização dos cálculos de otimização estrutural com a utilização do programa *Gaussian 16* (Frisch *et al.* 2016).

As moléculas de CO₂ foram adicionadas sequencialmente (a uma distância de 3,12 Å), com geometria paralela, simultaneamente sobre a superfície de cada monômero do dímero, até chegar ao número total de 30 moléculas do gás. A cada

adição, as coordenadas dos pares adicionados anteriormente são mantidas fixas e somente o par da vez é otimizado. A estrutura dimérica foi mantida fixa, mas neste caso, foi por ter sido previamente otimizada em nível DFT. A distância inicial e a forma de aproximação da molécula de CO₂ foram escolhidas com base no trabalho de Osouleddini e Rastegar (2019).

Como uma forma de mensurar a intensidade das interações envolvidas na formação dos dímeros de coroneno, energias de interação monômero/monômero foram calculadas com o uso da Equação 95 abaixo:

$$E_I = E_{2nCO_2/DIM} - (E_{nCO_2/mons} - E_{nCO_2/moni}) \quad (95)$$

Onde $E_{2nCO_2/DIM}$, $E_{nCO_2/mons}$ e $E_{nCO_2/moni}$, representam os valores das energias absolutas do dímero formado com todas as moléculas de CO₂ e dos monômeros S e I, isolados com as moléculas de CO₂ (n=1–15), respectivamente. Os valores obtidos com a Equação 96 foram corrigidos com a aplicação do método *counterpoise* (Boys; Bernardi, 1970), para eliminar o BSSE presente.

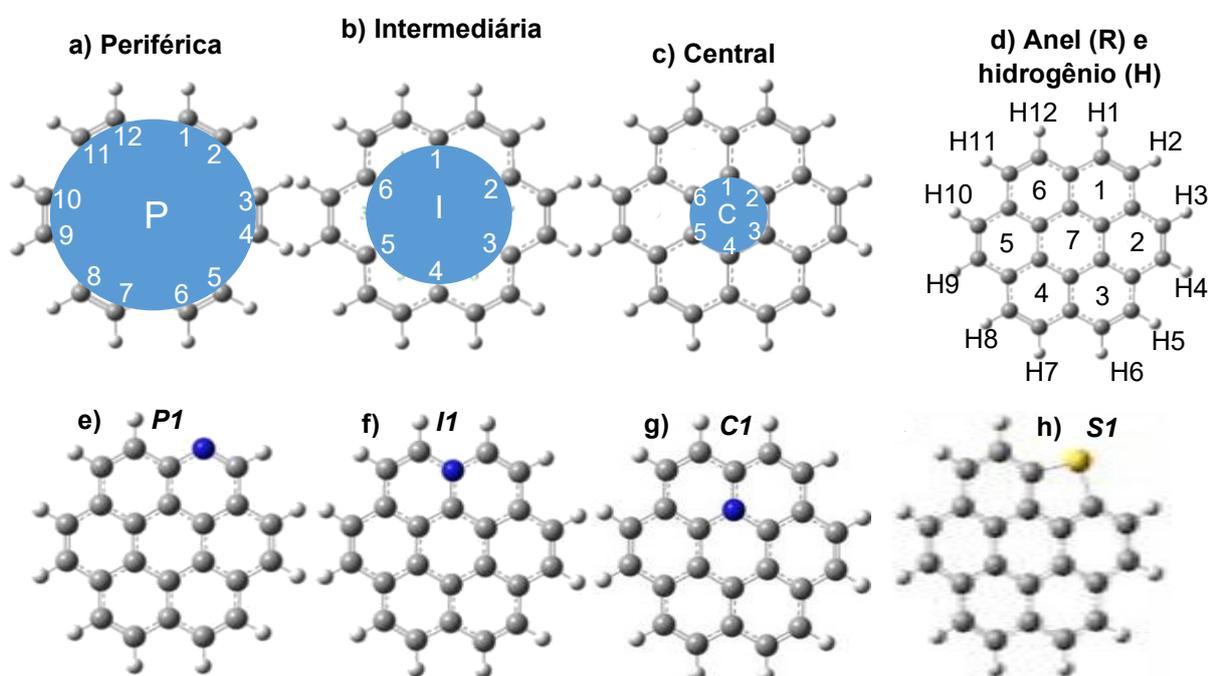
5.3. Notação dos átomos, monômeros e dímeros.

A estrutura molecular do coroneno foi construída a partir do pacote Gaussview 6.0 (DENNINGTON *et al.* 2016). Um único átomo de nitrogênio foi então incorporado, substituindo um átomo de carbono no coroneno, gerando três configurações distintas: uma piridínica (N^P- **P1**) e duas grafiticas (N^G - **I1** e **C1**) (Figura 15 – e,f,g, respectivamente). Posteriormente, um átomo de enxofre foi utilizado como substituinte, porém, transformando um anel do coroneno de seis membros, em um de cinco membros, formando uma única configuração, a estrutura codificada como **S1** (Figura 15 – h).

Para facilitar o reconhecimento de cada átomo, a estrutura do coroneno foi dividida em três regiões denominadas: *Periférica* (P), *Intermediária* (I) e *Central* (C), que foram numeradas seguindo o **sentido horário**: de 1 a 12, de 1 a 6 e de 1 a 6, respectivamente (Figura 15 – a,b,c). Os átomos de hidrogênio seguem a mesma

numeração dada aos átomos periféricos (Figura 15 – d), e os anéis, foram enumerados, de 1 a 7 (Figura 15 – d). Desta forma, a notação dos átomos se dá da seguinte forma – **letra inicial do nome da região mais o respectivo número do átomo** – como, por exemplo: “P12” refere-se ao átomo de número 12, localizado na região periférica (P). Portanto, o intervalo de átomos por região segue: P1–P12 (periféricos), I1–I6 (intermediários), C1–C6 (centrais), enquanto os átomos de hidrogênio seguem a sequência H1–H12. Existe apenas uma exceção a ser alertada: **a estrutura contendo o nitrogênio piridínico não possui o H1, logo seus átomos de hidrogênio seguem H2–H12**. Para facilitar a identificação dos anéis, eles foram identificados com a mesma sistemática usada nos átomos, numa sequência R1–R7 (Figura 15 – d).

Figura 15 – Esquema de identificação dos átomos com numeração no sentido horário.



Legenda: Regiões periférica (P), intermediária (I) e central (C), (a,b,c, respectivamente); anéis (R) e átomos de hidrogênio (H) (d) e as estruturas N-coroneno (e,f,g) com suas respectivas notações (**P1**, **I1** e **C1**) e S-coroneno (**S1**).

Fonte: O autor, 2024.

A notação dada às estruturas das espécies isoladas também é de fácil compreensão. O monômero de coroneno estará representado durante o texto como COR, enquanto que, as estruturas N-coroneno são nomeadas conforme a posição do átomo de nitrogênio. Estas codificações para as estruturas estarão sempre em

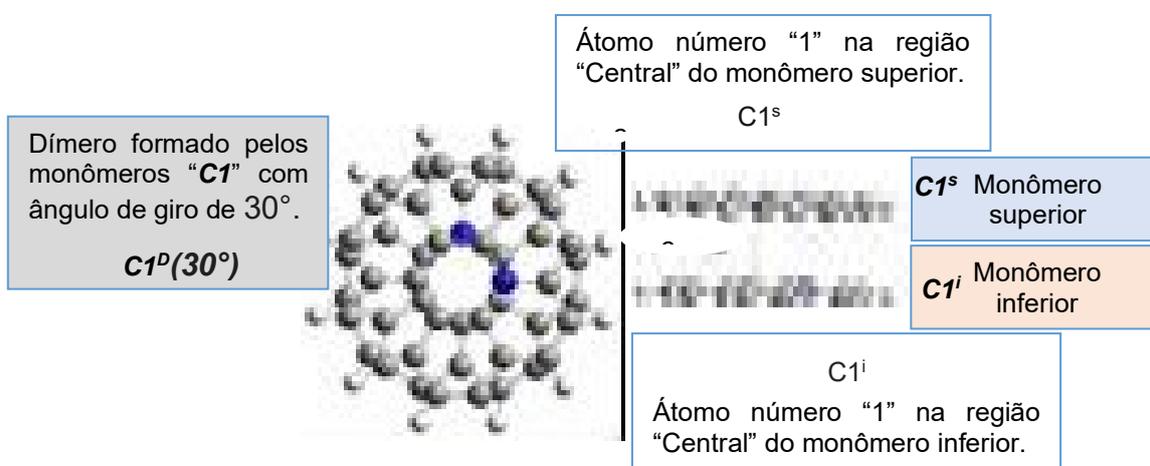
itálico e negrito: **COR**, **P1**, **I1** e **C1**, como forma de diferenciar da notação dos átomos, conforme mostrado na Figura 15 – e, f, g. respectivamente.

A notação dos átomos nos dímeros é a mesma dada nos monômeros, apenas com uma pequena modificação: a adição dos sobrescritos *i* e *s*. Estes índices irão indicar se o átomo está situado no monômero inferior ou superior. Assim, para exemplificar, a notificação “C1” representa o átomo localizado na região central, na posição 1, no monômero inferior do dímero (Figura 16). A referência do que se considera monômero inferior ou superior segue naturalmente o posicionamento dos monômeros nas figuras, que ilustram os dímeros no texto.

A codificação para as estruturas diméricas também é a mesma dada aos monômeros isolados, porém, com a adição do sobrescrito “D”. Assim, a notação **C1^D**, por exemplo, representará o dímero formado por monômeros **C1**.

Os monômeros pertencentes ao dímero (ou seja, não isolados) receberão os índices sobreescritos “*i* e *s*” para indicar se eles são inferiores ou superiores, respectivamente (ex: **C1ⁱ** e **C1^s**). A rotação entre os monômeros, envolvida na formação do dímero, poderá aparecer entre parêntesis ao lado da notação, como por exemplo: **C1^D(30°)**; quando for necessária tal especificação (Figura 16).

Figura 16 – Exemplo ilustrativo para a compreensão da notação de identificação de um átomo em monômeros superior e inferior de um dímero e da notação para a estrutura do dímero e de seus respectivos monômeros.



Fonte: O autor, 2024.

Para as estruturas contendo substituição com o átomo de enxofre, as respectivas notações são: **S1**, **S1ⁱ**, **S1^s**, **S1^D** e **S1^D(ângulo)**, representando: monômero isolado, monômero inferior, monômero superior, dímero, e dímero

especificando o ângulo de giro. Deve ser ressaltado que o fato do átomo de enxofre ocupar um anel de cinco membros (R1), a estrutura **S1** não apresentará o átomo de carbono P2 e nem os hidrogênios H1 e H2, ficando as faixas de numeração na região periférica: P1, P3–P12; e dos hidrogênios, H3–H12.

A sistemática descrita acima foi desenvolvida para garantir uma fácil e precisa identificação de cada átomo e dar viabilidade para uma descrição, discussão e interpretação mais clara e concisa dos resultados.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

PARTE 1 – Influência da substituição

6.1. Monômeros

Após a etapa de otimização de geometria em nível DFT, com o uso do funcional CAM-B3LYP-GD3, cálculo de ponto único (“*single-point*”) empregando o método DLPNO-CCSD(T) foi realizado para refinamento da energia eletrônica e avaliação do caráter multiconfiguracional (via diagnóstico T1) em cada uma das estruturas (Lee; Taylor, 2009). Os resultados estão organizados e disponibilizados na Tabela A1, seção Apêndice A, localizada no final desta Tese.

A avaliação T1 aponta que nenhuma das estruturas moleculares, previamente otimizadas, apresenta caráter multiconfiguracional, indicando que o funcional empregado é adequado para os sistemas estudados. Todas as estruturas moleculares foram verificadas como estruturas de mínimo de energia e tanto suas energias eletrônicas quanto suas frequências vibracionais estão disponíveis na Tabela A2, seção Apêndice A.

6.1.1. Avaliação de parâmetros de geometria

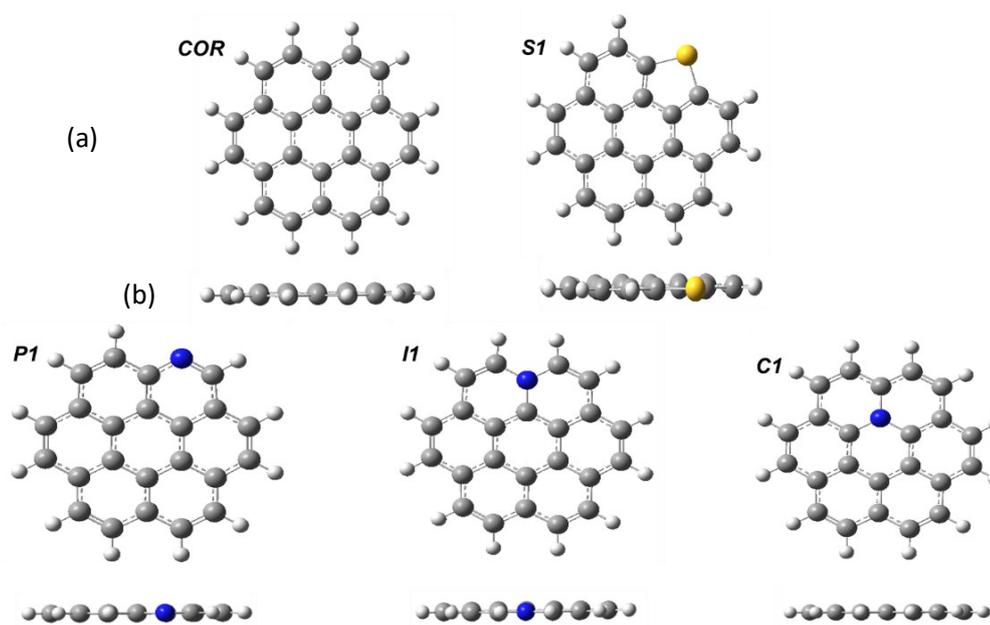
A busca do estado de spin eletrônico preferencial indica que **COR** quanto **P1** (N–piridínico) e o **S1** são singletos, enquanto **I1** e **C1** (ambos N–grafíticos) e são dupletos. A *Figura 17* mostra as estruturas pós otimização.

A estrutura otimizada **COR** apresenta ligações C–C cujo comprimento depende da região. De acordo com o Gráfico 1, os comprimentos de ligação C–C são maiores na região central do que na periférica, na molécula de coroneno com simetria D_{6h} (1,423 Å contra 1,361 Å). As ligações C–C que conectam as regiões central e intermediária apresentam valores intermediários e aumentam em sentido oposto, da região central para a periférica: Central–Intermediário

(1,408 Å) < Intermediário–Periférico (1,420 Å). Os comprimentos das ligações C–H apresentam valor de 1,084 Å.

Os valores do ângulo de ligação C–C–C variam dependendo da região. Avaliando por anel, em R1, os seis valores dos ângulos de ligação C–C–C são: P1–P2–I2 e I1–P1–P2 (simétrico) = 121,169°, P2–I2–C2 e C1–I1–P1 (simétrico) = 118,831°, I2–C2–C1 e C2–C1–I1 (simétrico) = 120,000°. Devido à simetria D_{6h} , os mesmos valores são vistos nos anéis R2, R3, R4, R5, R6. No anel central, R7, todos os valores são 120,000°.

Figura 17 – Monômeros de coroneno e S/N-coroneno otimizados com a metodologia CAM–B3LYP–GD3/6–311G(d,p).

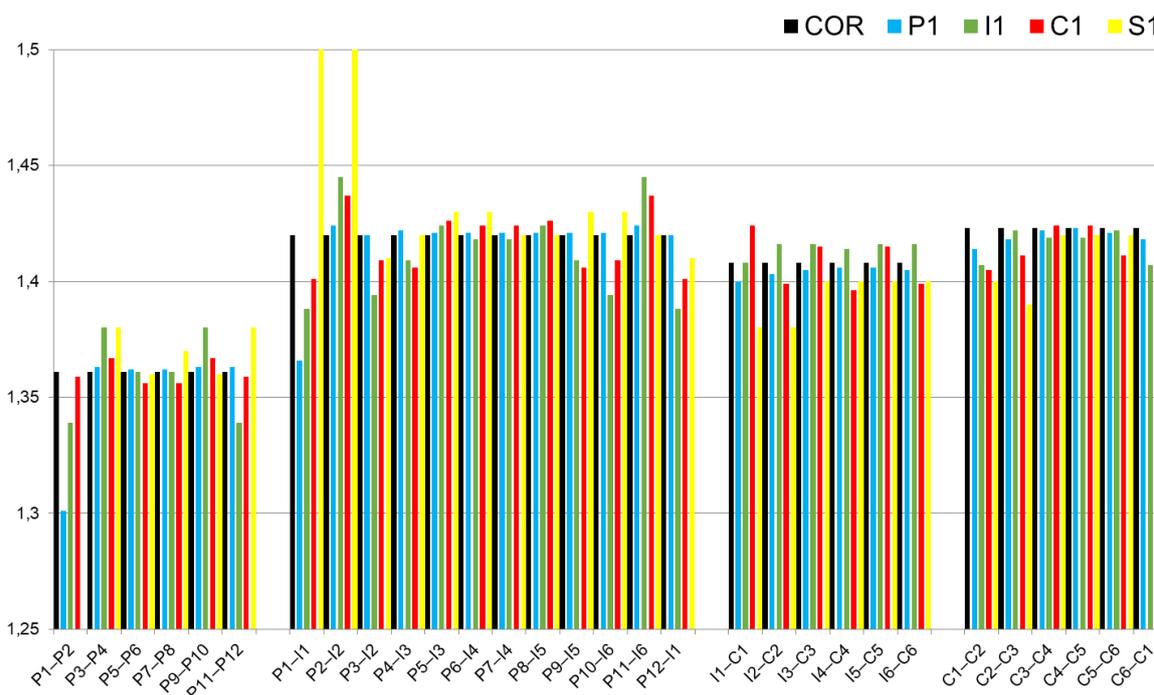


Legenda: (a) Vista superior do coroneno; (b) Vista lateral.
Fonte: O autor, 2024

Considerando, obviamente a imposição de simetria, apenas dois valores distintos de ângulos de ligação C–C–H estão presentes: P1–P2–H2 = 120,215° e I2–P2–H2 = 118,616°. Todos os ângulos diédricos são 0° ou 180°, indicando que a estrutura da molécula de coroneno permanece perfeitamente plana após a otimização de suas coordenadas. Tais parâmetros geométricos apresentam valores muito semelhantes aos respectivos valores experimentais encontrados no trabalho realizado por Robertson e White (1945) (1,41 Å, 1,098 Å, 120° e 120°, respectivamente), e também em alguns trabalhos teóricos encontrados na literatura (Krygowski, 1993; Kumar; Duran; Solà, 2017) obtidos com diferentes

funcionais com correção de dispersão de Grimme, utilizando a mesma base 6-311G(d,p) (aqui empregada), em coroneno molecular, como wB97X-D.

Gráfico 1 – Comprimentos de ligação C–C (ou C–N), em Å, nas diferentes regiões nas estruturas coroneno (**COR**) e N/S–coroneno (**P1**, **I1**, **C1** e **S1**) otimizadas usando a metodologia CAM-B3LYPD3/6-311G(d,p)



Fonte: O autor, 2024.

As coordenadas atômicas de **COR** sofrem alterações mínimas após a substituição de um átomo de carbono por um átomo de nitrogênio, conforme detalhado na Tabela A8 (Apêndice). Os comprimentos das ligações C–N variam com o arranjo e posição do átomo de nitrogênio. Por exemplo, o N–piridínico em **P1** tem o comprimento de ligação C–N mais curto (P1–P2) com um valor de 1,301 Å, enquanto a outra ligação (P1–I1) é mais longa, com valor de 1,366 Å.

O N–grafítico localizado na região intermediária (notificado como **N^{GI}**), possui duas ligações C–N com valores de comprimento de 1,388 Å (I1–P1 e I1–P12) e uma de 1,408 Å (I1–C1). Por outro lado, quando o N–grafítico está na região central (**N^{GC}**) suas ligações C–N tornam-se ainda maiores, com duas no anel central, com valores de 1,405 Å (C1–C2 e C1–C6), e outra de 1,424 Å (C1–I1). Portanto, os comprimentos das ligações C–N seguem o mesmo

comportamento observado nas ligações C–C: elas são mais longas na região central do que na periférica.

A análise do Gráfico 1 revela que a substituição do carbono por um átomo de nitrogênio piridínico (N^P) na estrutura do coroneno (estrutura **P1**) resulta, em geral, em pequenas alterações nos comprimentos das ligações C–C. As mais significativas alterações estão localizadas no anel R1, onde o N^P está localizado, e no anel central, R7. Em ambos os casos, as ligações C–C são menores quando comparadas com as ligações C–C no coroneno, com encurtamento variando na faixa de 0,005–0,009 Å e 0,04–0,11 Å, respectivamente.

As mudanças no comprimento da ligação C–C são mais perceptíveis quando o átomo de nitrogênio é grafítico, do que aquelas observadas em N–piridínico. Com base no Gráfico A2–a, fica claro que a substituição pelo N–grafítico causa mudanças mais perceptíveis em quase todas as regiões. Para N^{G1} as alterações mais significativas no comprimento das ligações C–C são observadas principalmente nas regiões periférica e periférica-intermediária. Especificamente, na região periférica, há um encurtamento em P1–P2 e P11–P12 (simétrico), de 1,361 Å para 1,339 Å e um alongamento em P3–I2 e P9–P10 (simétrico), de 1,361 Å para 1,380 Å.

Na região de conexão Periférico-Intermediário, um alongamento em P2–I2 e P11–I6 (simétrico), de 1,420 Å a 1,445 Å, e um encurtamento em P3–I2 e P10–I6 (simétrico), de 1,420 Å a 1,394 Å, são observados. Adicionalmente, verifica-se um ligeiro alongamento na região de ligação periférico-central, na faixa de 0,006–0,008 Å, juntamente com um encurtamento no anel central R7, particularmente em C1–C2 e C6–C1 (simétrico), de 0,016 Å (de 1,423 Å a 1,407 Å).

Embora alguns estudos mostrem que os sítios dopados com N–piridínico estão suavemente acima do plano aromático, trazendo uma leve distorção estrutural na rede do grafeno (como uma consequência de efeitos eletrônicos), todas as estruturas de mínimo de energia de N–coroneno neste trabalho apresentam geometrias totalmente planas (Figura 1). Apesar disso, todas as distâncias de ligação C–N nestas estruturas estão em bom acordo com os valores relatados na literatura para átomos de nitrogênio piridínico e grafítico em nanografeno (Lu *et al.*, 2020; Stojanović; Baranac; Stojanović, 2018).

Em **S1** os comprimentos das ligações C–C e C–H também permanecem em valores médios semelhantes aos dos sistemas COR (1,41 Å e 1,08 Å respectivamente). Os comprimentos das ligações C–S são iguais a 1,77 Å, o que está próximo do encontrado na literatura (1,73 Å) para uma molécula aromática, o tiofeno (Trinajstić, 1968). Os ângulos de ligação C–S–C variam pouco entre as estruturas, sendo igual a 91,9° e o monômero, assim como no COR, é perfeitamente plano. Os valores de todas as distâncias encontradas estão disponíveis no apêndice A (TABELAS A 3,7 E 8).

6.1.2. Análise do Orbital Molecular de Fronteira (FMO)

A energia do *gap* HOMO/LUMO é um índice de grande relevância na previsão da estabilidade de moléculas e a energia de ressonância pode ser medida por ele. (AIHARA, 1999a; 1999b; Gautam; Maragani; Misra, 2014; Miar, *et al.*, 2021; Yoshida; Aihara, 1999). A maior diferença entre os orbitais HOMO/LUMO está associada a uma maior estabilidade. Assim, este parâmetro deve fornecer uma dimensão da estabilização promovida pela aromaticidade.

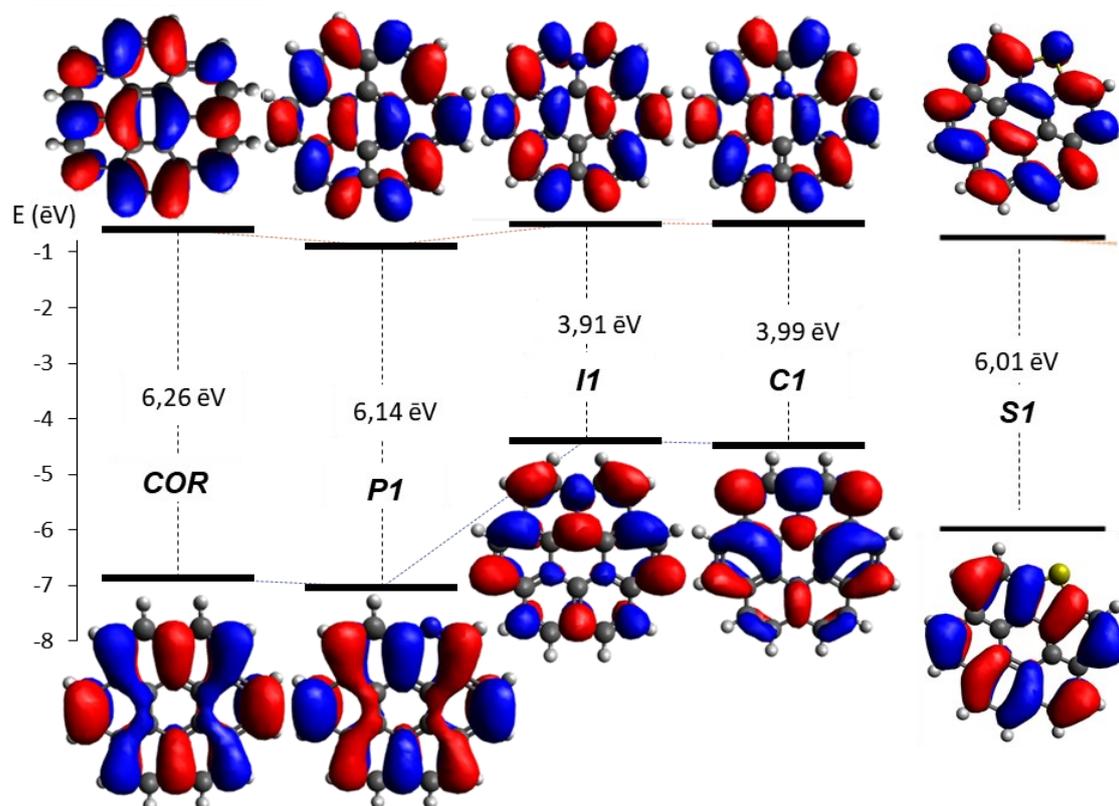
A análise dos orbitais moleculares de fronteira indica um *gap* de energia HOMO/LUMO calculado **COR** de 6,26 eV, valor próximo ao encontrado no trabalho de Ejuh e colaboradores (7,31 eV), que adotaram o TD–wB97XD/cc–pVDZ metodologia (Ejuh *et al.*, 2020). Porém, a literatura mostra que o valor do *gap* de energia é dependente da metodologia aplicada, sendo encontrados valores na faixa de 2,86 a 7,31 eV (Chen; Wang, 2019; Ejuh *et al.*, 2017; Nijegorodov; Mabbs; Downey, 2001; Sancho; García; Pérez; Jiménez, 2014).

Apesar da variação de valores na literatura, como regra geral, um alto valor de *gap* está associado à alta aromaticidade (menor reatividade) da estrutura (Aihara, 1999a; 1999b; Gautam; Maragani; Misra, 2014; Miar, *et al.*, 2021; Yoshida; Aihara, 1999).

A análise do orbital molecular de fronteira (FMO) mostra que a dopagem com **N^{GI}** promove uma ligeira diminuição da energia tanto do LUMO quanto do HOMO, em comparação com o coroneno (Gráfico 1). Conseqüentemente, ocorre um ligeiro deslocamento para baixo (–0,23 eV) do ponto médio de energia do

“gap” [$E_{\text{HOMO}} + \frac{1}{2}(E_{\text{gap}})$], de $-3,73$ eV para $-3,96$ eV. Comportamento também observado no trabalho de Dos Santos *et al.*, (2021). Este resultado também mostra concordância no comportamento na estrutura da banda eletrônica observada no grafeno pristino (sem a presença de grupos funcionais), que sofre redução da energia de Fermi ($-0,5$ eV), após o material ser dopado com N-piridínico. Isso significa que o N-piridínico adiciona vacâncias de elétrons na nuvem π do grafeno, induzindo a um efeito do tipo p no material (Virojanadara; Xia; Johansson, 2013).

Gráfico 2 – Energias do LUMO e HOMO (eixo vertical, in eV) e do Gap LUMO/HOMO (valores mostrados no gráfico) das estruturas **COR**, **P1**, **I1**, **C1** e **S1** otimizadas usando a metodologia CAM-B3LYPD3/6-311G(d,p).



Fonte: O autor, 2024.

Em contrapartida, a inclusão de N-graftico (estruturas **I1** e **C1**), promove um aumento das energias do HOMO e do LUMO; muito mais pronunciado no HOMO (**I1**: de $-6,86$ eV a $-4,39$ eV e **C1**: de $-6,86$ eV para $-4,48$ eV) do que no LUMO (**I1**: de $-0,60$ eV a $-0,48$ eV e **C1**: de $-0,60$ eV a $-0,49$ eV), de forma

similar nas duas estruturas. Conseqüentemente, ocorre um aumento no valor do ponto médio de energia do gap similar para **I1** e **C1**, sendo um pouco maior em **I1** (+1,30 eV e +1,25 eV, respectivamente). Comportamento similar foi observado no trabalho de Ruiz Morales e Alvarez Ramírez (2023), que avaliaram o efeito da presença de heteroátomos (S e N) em diferentes moléculas de HPA utilizando uma combinação de campo de força, o COMPASS, e o método semi empírico ZINDO/S e constataram a relação entre a variação do *gap* HOMO/LUMO e a posição do heteroátomo.

Ketabi e colaboradores (2016), com o emprego de espectroscopia de absorção e emissão de raios-X, mostram que a presença de N-grafítico desloca o nível de Fermi do grafeno em aproximadamente +0,50 eV, acima do ponto de Dirac (Ketabi *et al.*, 2016), caracterizando como um efeito dopante do tipo *n* no material.

Na mesma direção, cálculos DFT realizados em folha de grafeno estendida, contendo 1% de N-dopantes/defeitos, indicam a ocorrência de uma diminuição em média de 0,54 eV ao sistema- π da rede de grafeno, para cada ligação N-grafítico formada, promovendo uma redução na função trabalho do grafeno (Talukder *et al.*, 2021).

Portanto, os resultados obtidos em **I1** e **C1** refletem o comportamento da estrutura eletrônica de folhas de grafeno pristino, após dopagem com N-grafítico, apresentado nestes estudos.

Assim, de acordo com os resultados descritos acima, as alterações nas energias dos orbitais de fronteira, e conseqüentemente na estabilidade do coroneno, parecem depender exclusivamente da configuração, e não do posicionamento, do átomo de nitrogênio dopante.

Avaliando as principais contribuições dos orbitais atômicos dos N-grafíticos na formação dos orbitais moleculares de fronteira, é verificado que ambos, N^{GI} e N^{GC} , contribuem com 14,0% de participação na formação do HOMO das estruturas I1 e C1, respectivamente; (ver Gráfico 2 e Tabela 1). Por outro lado, não há contribuição significativa desses nitrogênios na formação do LUMO destas estruturas.

Estes resultados podem explicar a elevação bem significativa, similar, da energia do HOMO (2,47 eV e 2,38 eV), em comparação à pequena alteração na energia do LUMO (0,12 eV e 0,11 eV), observada em I1 e C1, respectivamente.

Já na dopagem com N^P , não é observada participação significativa deste nitrogênio na formação dos orbitais moleculares de fronteira da estrutura $P1$, resultando numa mudança sutil das energias de HOMO e LUMO em comparação a COR .

No $S1$, ocorre uma diminuição no valor do *gap* HOMO/LUMO (6,01 eV) quando comparado ao valor encontrado no COR (6,25 eV), isso é consequência do átomo de enxofre ser mais macio que o átomo de carbono. Entretanto os valores individuais do HOMO aumentam (de $-6,85$ para $-6,82$) e do LUMO diminuem (de $-0,60$ para $-0,81$) quando comparados ao COR . No HOMO, a maior contribuição vem dos carbonos P4 e P11 (11% cada) e do LUMO a maior contribuição vem do carbono P4 (10%).

Tabela 1 – Principais contribuições (em %) dos orbitais atômicos na formação dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO/LUMO) otimizadas usando a metodologia CAM-B3LYPD3/6-311G(d,p).

Monômeros	Orbital	Átomos	Contribuição (%)
COR	HOMO	I4	9
	LUMO	I1	9
P1	HOMO	I4	9
	LUMO	P6	11
I1	HOMO	C1	14
		I1	11
	LUMO	P6	10
		P11	10
C1	HOMO	I1 e P2 (P11)	16
		C1	14
	LUMO	P1 (P6)	11
	HOMO	P4	11

S1

P11

11

LUMO

P4

10

() átomo com contribuição idêntica devido à simetria. Fonte: O autor, 2024.

6.1.3. Análise de descritores de reatividade baseados em CDFT.

Neste estudo, examinamos como a dopagem com nitrogênio afeta a reatividade do coroneno, analisando vários descritores globais dentro da estrutura da teoria funcional da densidade conceitual (CDFT). O CDFT tem fornecido boa contribuição para o entendimento sobre vários problemas físico-químicos em trabalhos ao longo das décadas (Chattara, 2009; Geerlings; De Proft; Langenaeker, 2003; Parr *et al.*, 1978; Parr; Gadre; Bartolotti, 1979).

Uma breve visão geral dos princípios básicos do CDFT pode ser encontrada no trabalho de Chakraborty e Chattaraj (2021). Entre os descritores de reatividade globais, o trabalho aqui apresentado faz uso da energia de ionização (IE), afinidade eletrônica (EA), dureza global (η), maciez química (S), potencial químico (μ) e eletrofilicidade (ω) (Chakraborty; chattaraj, 2021). As equações utilizadas para calcular cada descritor e os resultados obtidos para os monômeros são apresentadas na Tabela 2, abaixo:

O potencial químico é um bom parâmetro para mensurar a intensidade das transferências de carga intramoleculares em moléculas no seu estado fundamental, indicando a tendência dos elétrons de saírem do estado de equilíbrio. Desta forma, quanto maior o potencial químico do composto, maior a reatividade do sistema molecular. Juntamente com a dureza química, esta propriedade descreve aspectos relacionados à termodinâmica e reatividade do sistema.

A dureza química é um parâmetro que caracteriza a estabilidade química de uma molécula. Um sistema com alta dureza química é considerado muito estável. Assim, moléculas com baixa dureza química são mais reativas, polarizáveis e menos estáveis. A dureza também é uma maneira de medir a estabilidade de um sistema químico em termos de sua deformação (Islam; Ghosh, 2012).

O índice de eletrofilicidade define a tendência de um eletrófilo em adquirir certa quantidade de densidade eletrônica e a resistência de uma molécula em trocar densidade eletrônica com o ambiente ao seu redor. A eletrofilicidade é uma propriedade intrínseca de cada molécula e está relacionada à quantidade de elétrons presentes nos átomos da molécula (Islam; Ghosh, 2012).

Tabela 2 – Parâmetros de atividade global para **COR**, **P1**, **I1**, **C1** e **S1**, otimizadas usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).

Parâmetro s	Energia de Ionização (IE)	Afinidade Eletrônica (EA)	Dureza Global (η)	Maciez Química (S)	Potencial Químico (μ)	Eletrofilicidade (ω)
Equation	$-E_{\text{HOMO}}$	$-E_{\text{LUMO}}$	$E_{\text{gap}}/2$	$1/(2\eta)$	$-(IE+EA)/2$	$\mu^2/2\eta$
COR	6,86	0,60	3,13	0,16	3,73	2,22
P1	7,03	0,89	3,07	0,16	3,96	2,55
I1	4,39	0,48	1,96	0,26	2,44	1,52
C1	4,48	0,49	2,00	0,25	2,49	1,55
S1	6,82	0,81	3,00	0,16	3,81	2,41

Legenda: Energia de Ionização (IE), Afinidade Eletrônica (EA) e Dureza Global (η) (todos em eV), Maciez Química (S), em eV^{-1} , Potencial Químico (μ), em eV, e índice de Eletrofilicidade (ω), adimensional.

Fonte: O autor, 2024.

O Potencial de Ionização calculado para **COR** é 6,86 eV, valor razoavelmente próximo ao determinado experimentalmente para coroneno ($7,29 \pm 0,03$ eV) (Goulart *et al.*, 2017) Devido à alta semelhança nos níveis de energia dos orbitais de fronteira para **COR**, **P1** e **S1**, essas três espécies exibem alta semelhança em todos os descritores de reatividade empregados (ver Tabela 2).

A seguinte ordem decrescente para a dureza global é verificada: **COR>P1>S1>C1>I1**, com valores de 3,13 eV, 3,07 eV, 3,00 eV, 2,00 eV e 1,96 eV, respectivamente. Portanto, infere-se que a dopagem com N–Pirídínico e com o átomo de enxofre não altera significativamente a estabilidade do coroneno. Desta forma, ambos são menos propensos a transferir carga ou participar de reações, em comparação com as espécies com N–grafítico testadas aqui.

Os valores do índice de eletrofilicidade ω calculados seguem a ordem decrescente: **P1>S1COR>C1>I1** (2,55, 2,41, 2,22, 1,55 e 1,52, respectivamente). Esse resultado sugere que a dopagem com N–piridínico aumenta a capacidade do coroneno de atrair densidade eletrônica, podendo ser notado também, pelo suave abaixamento da energia do LUMO em **P1** comparado a **COR**.

A dopagem com N–piridínico e com o átomo de enxofre, aumenta a capacidade do coroneno em ter sua nuvem- π deformada, devido a esta configuração do nitrogênio promover um aumento dos valores dos índices de maciez química, conforme a ordem crescente do valor de S: (**COR=P1=S1**)<**C1**<**I1** (0,16 eV⁻¹, 0,25 eV⁻¹ e 0,26 eV⁻¹). Resultado análogo também é observado em sistemas semelhantes menores, como naftaleno e azanaftaleno (Chen; Su; Cao, 2014; Edim *et al.*, 2021).

Esse resultado mostra que a espécie **COR** possui a maior dureza química, enquanto **I1** tem a menor. A ordem indica que a espécie coroneno é a mais estável, e a dopagem com N–grafítico, localizado mais próximo da borda da estrutura aromática, é aquela que promove a maior instabilidade. As estruturas **I1** e **C1** têm as menores durezas e os maiores potenciais químicos, indicando sua maior tendência a transferir carga.

6.1.4. Distribuição das cargas atômicas

A Análise de distribuição de carga sobre o coroneno, realizada com a utilização de diferentes métodos (Hirschfeld, NBO, MKS e ChelpG), aponta que os modelos baseados no ajuste do potencial eletrostático, ChelpG e Merz–Singh–Kollman (MSK), apresentam resultados mais coerentes com que deveria ser esperado para estruturas HPAs contendo anéis de 6 membros (Lopez *et al.*, 2019). Dentre os dois métodos, MSK foi escolhido por apresentar uma maior uniformidade no comportamento das distribuições de carga, após a avaliação dos modelos de carga nas demais estruturas calculadas.

A análise da distribuição de carga (Figura 18) nos átomos de carbono em **COR** aponta cargas negativas nos átomos de carbono periféricos (de -0,187 é a

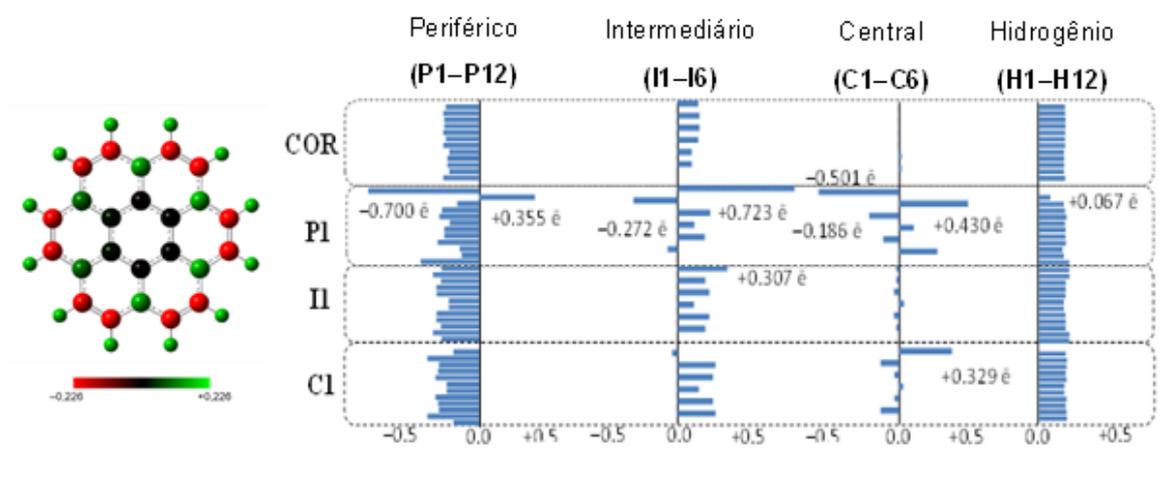
$-0,226 \text{ e}$), cargas positivas nos intermediários (de $+0,088 \text{ e}$ a $+0,135 \text{ e}$) e muito mais próximas de zero, no anel central (de $-0,003 \text{ e}$ a $+0,014 \text{ e}$). As cargas mais positivas são encontradas nos átomos de hidrogênio (de $+0,147 \text{ e}$ a $+0,155 \text{ e}$). Tal distribuição está em concordância com outras análises de carga vistas em outros trabalhos na literatura, como o de Lopez e colaboradores (2019).

A dopagem do átomo de nitrogênio promove modificações maiores ou menores na distribuição de carga na estrutura do coroneno, dependendo da região ocupada por esse átomo. De acordo com a Figura 18, as alterações mais significativas são observadas quando o átomo de nitrogênio está localizado na região periférica (estrutura **P1**).

Neste arranjo, o átomo de nitrogênio atrai uma parte significativa da densidade eletrônica (simetricamente distribuída em **COR**), carregando uma carga negativa de $-0,700 \text{ e}$; e induzindo uma carga positiva nos dois átomos de carbono diretamente ligados ($q(P2) = +0,355 \text{ e}$ e $q(I1) = +0,723 \text{ e}$). Um comportamento previsível, já que, pelo fato do nitrogênio ser mais eletronegativo, ele deve atrair por efeito indutivo parte da densidade eletrônica dos átomos vizinhos.

Importante salientar, que estas cargas positivas (destacando-se $q(I1)$) podem ajudar a explicar o maior índice de eletrofilicidade da estrutura **P1** em relação à **COR**, observada na avaliação dos parâmetros de reatividade global, discutidos anteriormente.

Figura 18 – Distribuição de carga (em e) nos átomos dos monômeros **P1**, **I1**, **C1** e **S1** calculada com o método MSK.



Assim, após a substituição por N-piridínico, pode ser observado na Figura 18 que as alterações significativas nas cargas atômicas ocorrem exclusivamente em: I1 (de +0,127 \bar{e} para +0,723 \bar{e}), C1 (de -0,003 \bar{e} para -0,501 \bar{e}), C2 (de -0,003 \bar{e} para +0,430 \bar{e}), I2 fica (de +0,135 \bar{e} para -0,272 \bar{e}) e P2 (de +0,355 \bar{e} para +0,723 \bar{e}). Tais átomos de carbono, I1, C1, C2, I2 e P2, formam exatamente o anel onde o **N^P** está localizado.

Por outro lado, nas estruturas contendo nitrogênio grafítico, as mudanças nas cargas são pouco significativas. Apenas, chama a atenção uma única diferença importante: enquanto N-piridínico, **N^P**, assume carga negativa (-0,700 \bar{e}), os N-grafíticos, **N^{GI}** e **N^{GC}**, tornam-se positivos com cargas similares (+0,307 \bar{e} e +0,329 \bar{e} , respectivamente).

A análise de distribuição de cargas do **S1** mostra que a substituição pelo átomo de enxofre promove uma redistribuição nas regiões da estrutura quando comparado ao **COR**. O átomo de enxofre assume uma carga levemente negativa ($q = -0,085 \bar{e}$), levando a uma diminuição na carga positiva sobre os átomos de carbono diretamente ligados a ele (I1 = +0,109 e I2 = +0,101 \bar{e}), a qual vai exercer uma influência no somatório das cargas.

Os resultados obtidos com os outros modelos foram mantidos no Apêndice desta Tese, apenas para a informação, não fazendo parte das análises da distribuição de cargas presentes no texto. Os valores de todas as cargas encontradas estão disponíveis no Apêndice A - Tabela A4 e Tabela A5.

6.1.5. Mapa de potencial eletrostático molecular.

Mapa de potencial eletrostático molecular (MEP) (Figura 19) é um mapa que mostra a força atrativa ou repulsiva sentida por uma carga fixa (frequentemente uma carga positiva pontual, ou seja, um próton) em vários pontos no espaço que estão a uma distância igual da superfície molecular, podendo ser interpretado como um mapa das regiões de excesso e deficiência de elétrons. Assim, é possível, por meio destes mapas, obter informações

valiosas sobre a densidade eletrônica, que ajudam a identificar áreas para ataque eletrofílico, reações nucleofílicas e interações de ligação de hidrogênio.

Desta forma, a superfície gerada pode oferecer uma maneira simples de prever como a presença de substituintes afeta a distribuição eletrônica do coroneno. As cores quentes sobre os núcleos (amarelo e vermelho) estão relacionadas às áreas ricas em elétrons, que são mais propensas a substituições eletrofílicas e fixação de prótons. As cores frias (verde e azul) representam porções deficientes em elétrons, responsáveis por ataques nucleofílicos e repulsão de prótons.

O diagrama de potencial eletrostático molecular (MEP) do **COR** revela uma distribuição simétrica dos potenciais sobre o coroneno, consequência da simetria D_{6h} imposta. Padrão este, em perfeita conformidade com estruturas aromáticas com tal simetria. As deficiências de elétrons (representadas em azul) estão principalmente localizadas nas bordas da molécula, tornando essas áreas mais suscetíveis a ataques nucleofílicos. Ao mover-se em direção ao centro do coroneno, a disponibilidade de elétrons aumenta, resultando em uma mudança de cor de azul para verde, amarelo e vermelho. A cor vermelha no centro indica um potencial altamente negativo (atrativo para prótons), possivelmente devido à deslocalização dos sistemas de elétrons- π .

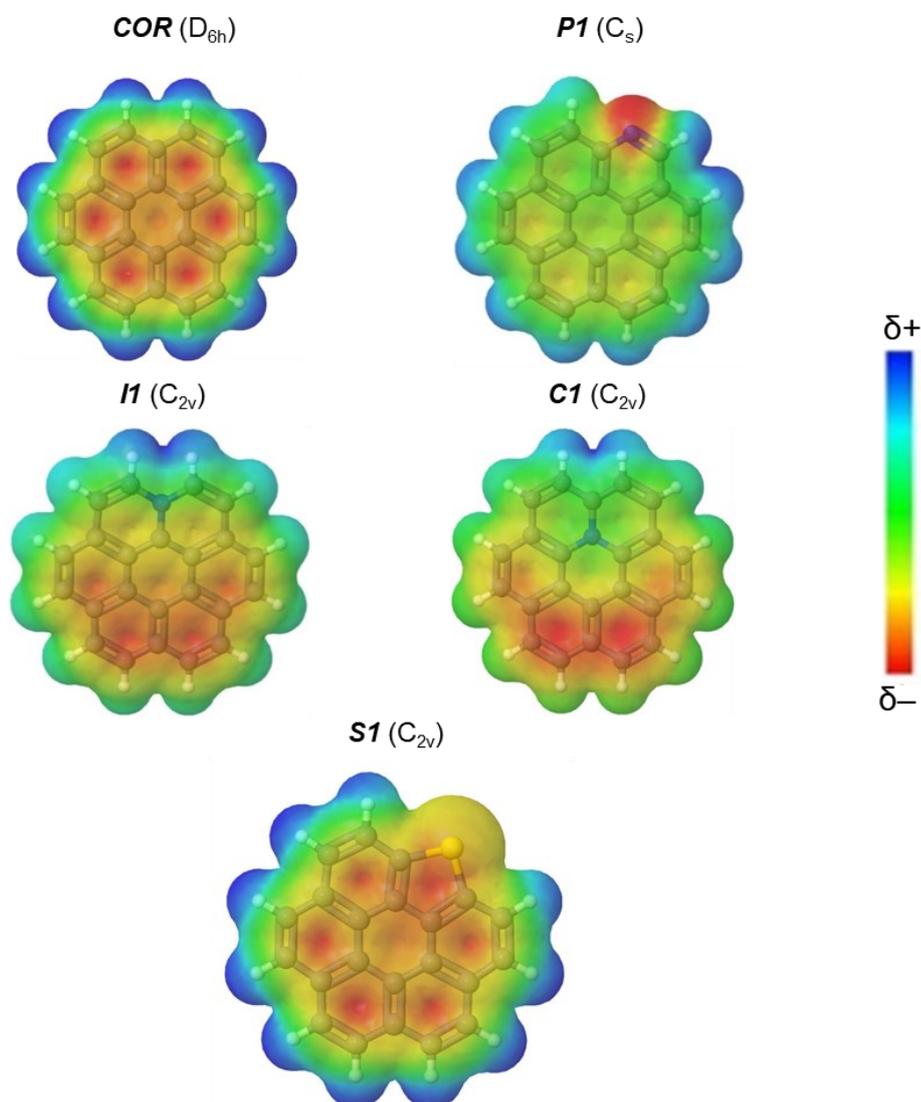
A dopagem com N-piridínico (estrutura **P1**) leva a uma concentração do potencial negativo sobre o átomo de nitrogênio, na região do par livre de N^P , orientado no plano da molécula. Ao mesmo tempo, é observado um enfraquecimento considerável do potencial negativo (vermelho) nos anéis periféricos (vermelho \rightarrow alaranjado) e no central (laranja \rightarrow verde), em comparação com o mapa de coroneno. A dopagem com nitrogênio de arranjo grafitico desloca o potencial negativo na direção oposta à sua posição.

Nos mapas de **I1** e **C1** é possível verificar com clareza a ocorrência de um deslocamento significativo do potencial negativo no sentido oposto a posição do átomo de nitrogênio dopado, respeitando a simetria C_{2v} . Em **I1**, o mapa do potencial eletrostático mostra um potencial negativo (região vermelha) distribuído nos quatro anéis inferiores (R2, R3, R4, R5), que decresce à medida que a superfície se aproxima de N^{GI} (vermelho \rightarrow laranja \rightarrow verde), aumentando a deficiência de elétrons (R1 e R6). O mesmo padrão é observado em **C1**, entretanto com uma maior concentração do potencial negativo nos dois anéis

inferiores (R3 e R4). Tais resultados descritos estão em conformidade com a elevada carga negativa sobre $\mathbf{N}^{\mathbf{P}}$ em **P1** e as cargas positivas em $\mathbf{N}^{\mathbf{GI}}$ e $\mathbf{N}^{\mathbf{GC}}$, em **I1** e **C1**, respectivamente, mencionadas anteriormente.

Assim, a distribuição de um intenso potencial negativo distribuído uniformemente sobre todos os anéis periféricos, mostrando a alta densidade eletrônica deslocalizada do sistema de elétrons- π , vista para o coroneno, é “quebrada” com a adição do átomo de nitrogênio, porém, de formas distintas: concentra sobre $\mathbf{N}^{\mathbf{P}}$ e se desloca para os anéis opostos em $\mathbf{N}^{\mathbf{GI}}$ e $\mathbf{N}^{\mathbf{GC}}$.

Figura 19 – Mapa de Potencial Eletrostático Molecular do **COR**, **P1**, **I1**, **C1** e **S1** com suas respectivas simetrias moleculares otimizadas usando a metodologia CAM-B3LYPD3/6-311G(d,p).



Legenda: Mapa do potencial eletrostático (isovalor 0,004) mapeado no gráfico de densidade de elétrons (isovalor 0,02);
Fonte: O autor, 2024.

No mapa de potencial eletrostático do **S1** há uma distribuição eletrônica simétrica em toda a estrutura, como foi visto no **COR**, embora em menor intensidade. Entretanto, é possível observar uma concentração de densidade eletrônica no átomo de enxofre nesta estrutura no qual este mesmo perfil foi apresentado anteriormente para tiofeno e trímico de tiofeno (Köse, 2012; Wheeler; Houk, 2009).

6.1.6. Aromaticidade

O HOMA (*Harmonic Oscillator Model of Aromaticity*) é um dos índices de aromaticidade mais simples, bem-sucedido e amplamente utilizado (Dobrowolski, 2019; Kruszewski; Krygowski, 1972; Krygowski, *et al.*, 2014). Ele aborda o aspecto geométrico da aromaticidade em uma fórmula na qual o comprimento de ligação do benzeno é o padrão interno de aromaticidade perfeita. Quanto mais diferente do benzeno e mais desiguais e alternados forem os enlaces, menor será o índice HOMA do anel analisado, indicando que ele é geometricamente menos aromático.

Valores do índice HOMA iguais a 1,00 sugerem um anel perfeitamente aromático (como o benzeno), enquanto valores iguais a 0,00 indicam um anel hipotético Kekulé de cicloxatrieno perfeitamente alternado. Neste trabalho, a aromaticidade das estruturas foi avaliada de acordo com o método estrutural HOMA (Equação 82) e critérios energéticos do intervalo HOMO/LUMO. Os valores de HOMA, calculados para cada anel das estruturas de **COR** e N/S-coroneno, estão organizados na Tabela 3.

Tabela 3 - Índices HOMA calculados para as espécies **COR**, **P1**, **I1**, **C1** e **S1**

Anel	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
COR	0,79	0,80	0,79	0,79	0,80	0,79	0,69
P1	0,87	0,82	0,80	0,80	0,82	0,80	0,74

I1	0,58	0,85	0,77	0,77	0,85	0,58	0,78
C1	0,64	0,89	0,75	0,75	0,89	0,64	0,68
S1	0,62	0,93	0,74	0,82	0,93	0,93	0,82

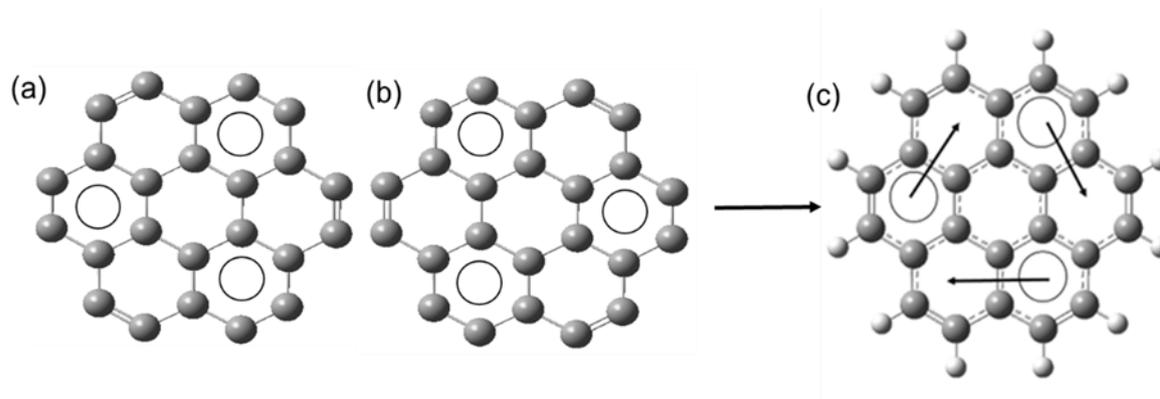
Fonte: O autor, 2024.

Para **COR**, os anéis periféricos (R1–R6) apresentam valores de HOMA na faixa de 0,79–0,80, enquanto o anel central R7 tem um valor menor, igual a 0,69. Esses valores são muito próximos aos de Kumar e colaboradores (2017), que utilizaram a metodologia M06–2X/cc–pVTZ (0,81 e 0,72 para os anéis periféricos e central, respectivamente) (Kumar *et al.*, 2017).

A maior aromaticidade indicada pelo índice HOMA para os anéis externos da coroneno é consistente com os comprimentos médios das ligações C–C nos anéis externos (1,407 Å), que estão mais próximos do benzeno (1,390 Å) do que o comprimento da ligação no anel central (1,423 Å), descritas anteriormente. Alguns trabalhos indicam que moléculas aromáticas têm comprimentos médios de ligação C–C de 1,410 Å. Espécies alifáticas têm comprimentos dessa ligação de 1,500 Å ou mais e espécies antiaromáticas estão entre os dois (Borissov *et al.*, 2022; Fortenberry *et al.*, 2018).

Essa diferença entre os anéis externo e interno do coroneno pode também ser explicada pela Teoria de Clar (Clar, 1972; Solá, 2013). Segundo Clar, a estrutura do coroneno pode ser representada por 20 estruturas de ressonância covalentes, duas delas com três sextetos- π e simetria D_{3h} . A estrutura de valência de Clar, que é uma combinação das duas estruturas ressonantes D_{3h} com três sextetos- π (Figura 20 – a, b), tem simetria D_{6h} com três sextetos- π que entram em ressonância com os anéis adjacentes (Figura 20 – c).

Figura 20 – Distribuição dos sextetos no coroneno, segundo Clar.



Fonte: O autor, 2022. (Adaptada Kumar *et al.*, 2017)

Portanto, pode-se considerar que cada anel externo de coroneno possui meio sexteto- π , enquanto nenhum sexteto- π está localizado no anel interno. Assim, os resultados dos cálculos HOMA e do MEP, mencionados acima, refletem o comportamento da deslocalização eletrônica previsto na teoria de sextetos de Clar. Esta conclusão está de acordo com as imagens de microscópio de tunelamento de varredura que mostram o coroneno como uma estrutura semelhante a um anel, que contém uma região central oca com uma protuberância para os anéis externos e uma pequena depressão no anel central (considerado vazio) (Walzer; Sternberg; Hietschold, 1998; Dappe, *et al.*, 2015).

Nas estruturas N-coroneno, as mudanças mais significativas no modelo harmônico oscilador de aromaticidade (HOMA) ocorrem em **I1** e **C1**, especificamente em R1 (e seu simétrico R6), onde o **N^P** está localizado. Embora o valor médio dos comprimentos das ligações C–C em R1 não mostre mudanças significativas em **I1** e **C1** em comparação com **COR** (1,407 Å contra 1,402 Å e 1,404 Å, respectivamente), o valor HOMA sofre uma diminuição significativa neste anel quando comparado com **COR** (de 0,79 para 0,58 e 0,64, respectivamente). Os mapas de potencial eletrostático molecular (MEP) corroboram os resultados do HOMA em R1 para **I1** e **C1**, mostrando uma significativa diminuição da cor vermelha (mudando para verde) em R1 e seu simétrico R6. A indicação do HOMA está alinhada com os resultados encontrados nos descritores globais de reatividade, que indicam um aumento da reatividade quando **COR** é dopado com nitrogênio grafitico. Isso é suportado pela menor dureza e pelo maior potencial químico em **I1** e **C1** em comparação

com **COR**. Além disso, os resultados do HOMA e MEP sugerem que o aumento da reatividade de **COR** dopado com nitrogênio grafitico resulta da diminuição da aromaticidade em R1, tornando-a estas espécies mais suscetíveis a reações.

Foi encontrada uma boa semelhança entre os valores HOMA da N-coroneno com nitrogênio piridínico (estrutura P1) e aqueles da coroneno (COR), com pequenas diferenças destacadas em R1 e R7 (0,87 contra 0,79 e 0,74 contra 0,69, respectivamente). No entanto, a imagem gerada do MEP para **P1** é muito diferente do **COR**. Isso mostra que a densidade do potencial negativo (cor vermelha) está concentrada no átomo de nitrogênio, possivelmente no par isolado do nitrogênio piridínico, que está posicionado perpendicularmente ao sistema π .

Contudo, a alta semelhança entre os valores dos descritores de reatividade para **P1** e **COR** (Tabela 2) sugere que essas espécies apresentam estabilidades/reactividades semelhantes, conforme indicado pelo HOMA. Outros trabalhos indicam que essa semelhança na estabilidade/reactividade também ocorre em sistemas semelhantes, mas com tamanhos diferentes, como a piridina e o benzeno ou a quinolina e a naftalina (Cioslowsk; Szarecka; Moncrieff, 2003).

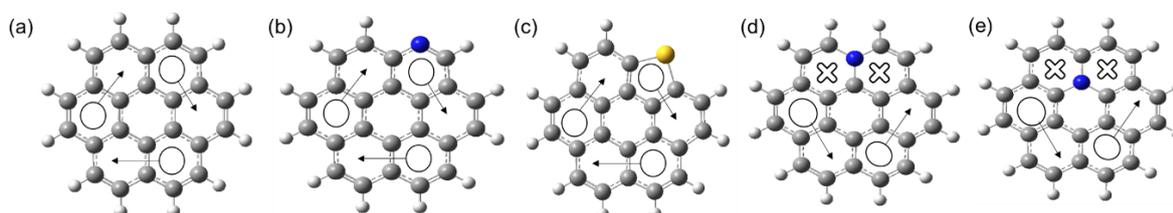
No **S1** ocorre um aumento nos valores de HOMA para quase todos os anéis quando comparado ao **COR**. A exceção ocorre no anel R1, justamente onde ocorreu a substituição, no qual o valor do HOMA (0,62) é o menor de todos, inclusive do anel central (0,82). Acreditamos que isso possa ser atribuído a mudança da configuração do anel (de seis para cinco membros) atrelado a substituição pelo átomo de enxofre, visto que o comprimento da ligação C–S é maior, (1,77 Å) que a ligação C–C (1,42 Å) encontrada nos anéis do **COR**.

Se compararmos **COR** e **S1**, os resultados estão de acordo com a reatividade do benzeno e tiofeno, uma vez que o primeiro é menos reativo que o segundo, corroborando o uso da atribuição de aromaticidade como indicativo de estabilidade/reactividade (Karelson; Lobanov; Katritzky, 1996; Solà, 2013; Walzer; Sternberg; Hietschold, 1968).

Com isso, tais resultados podem ser racionalizados fazendo uso da teoria de Clar, a qual argumenta que, quanto menor for a quantidade de sextetos-disjuntos presentes em um HPA, maior será a perda de estabilidade termodinâmica (Zhang, 2019) (e conseqüentemente da aromaticidade) desta espécie. Com base nesta premissa, pode-se inferir que a adição do nitrogênio

nas posições **I1** e **C1** deve acarretar numa interrupção na deslocalização eletrônica sobre os anéis que compartilham o átomo de nitrogênio, levando a uma diminuição na quantidade de sextetos- π (de três para dois), fato não observado no **P1** e nem no **S1** (Figura 21).

Figura 21 – Esquema da "interrupção" de migração dos elétrons.



Legenda: (a) **COR**; (b) **P1**; (c) **S1**; (d) **I1**; (e) **C1**.

Fonte: O autor, 2024.

Este efeito foi observado no trabalho de Ruiz Morales e Alvarez Ramírez (2023) que avaliaram o efeito da presença de heteroátomos (S e N) em diferentes moléculas de HPA utilizando uma combinação de campo de força, o COMPASS, e o método semi empírico ZINDO/S. Eles constataram que na posição piridínica a distribuição de elétrons- π não é afetada apesar da diminuição do número de carbonos aromáticos. O mesmo foi observado na remoção de dois átomos de hidrogênio seguida pela adição do átomo de enxofre para formar um anel aromático tiofênico.

6.2. Dímeros

A partir desta seção, os resultados da formação de dímeros pelas espécies coroneno (**COR**), N–coroneno (**P1**, **I1**, **C1**) e S–coroneno (**S1**) serão descritos e discutidos de forma detalhada. É importante ressaltar que só foram avaliadas as formações de dímeros entre uma mesma espécie e, somente, via interação por empilhamento- π , “ π - π stacking”. Como procedimento padrão e

indispensável, todas as estruturas diméricas formadas foram caracterizadas como mínimos de energia por meio do cálculo de suas frequências vibracionais.

6.2.1. Dímeros de Coroneno

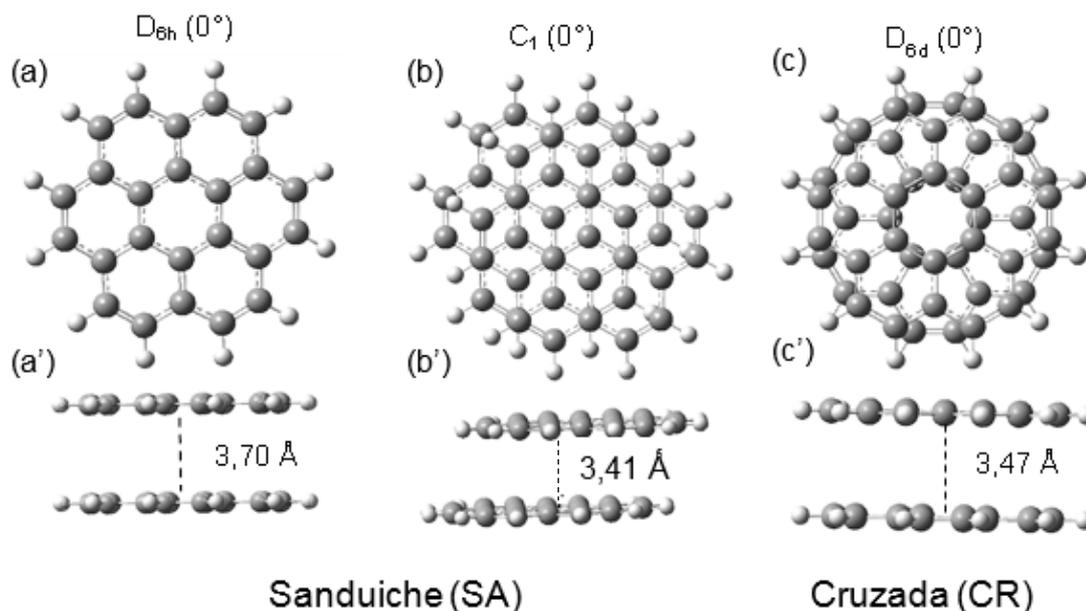
As estruturas dos **COR^D** são mostradas na *Figura 22* e na Tabela 4, podemos observar a análise conformacional dos dímeros de coroneno, onde a conformação sanduíche sem imposição de simetria (C_1 , 0°) apresentou a maior estabilidade e a maior interação entre os monômeros ($-16,19 \text{ kcal mol}^{-1}$). Este resultado está em boa conformidade com valor obtido para a energia de agregação entre monômeros de coroneno calculados com método *CCSD(T)/aug-cc-pVDZ* (Janowski; Ford; Pulay, 2010). A distância interplanar calculada para o dímero de coroneno foi de $3,41 \text{ \AA}$, valor em bom acordo com resultado experimental ($3,46 \text{ \AA}$) (Gusarov *et al.* 2012).

Tabela 4 – Parâmetros estruturais: distância interplanar d_{intp} (em \AA), ângulo diedro θ (em $^\circ$) e simetria molecular – e energia de interação E_{int} (kcal mol^{-1}), para três conformações distintas do **COR^D** otimizadas usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).

Conformação	Simetria	θ	d_{intp}	E_{int}
SA	D_{6h}	0°	3,70	-11,41
	C_1	0°	3,41	-16,19
CR	D_{6d}	30°	3,47	-15,43

Fonte: O autor, 2022.

Figura 22 – Conformações distintas para o **COR^D** otimizado otimizadas usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).



Legenda: Sanduiche e Cruzada: (a,b,c) vista superior e (a',b',c') vista lateral.

Fonte: O autor, 2022.

Tal resultado pode ser atribuído à diminuição da energia de repulsão, consequência do aumento das distâncias H---H interatômicas entre os monômeros. Como a densidade eletrônica nas moléculas aromáticas possui máximos diretamente acima dos elétrons π , o efeito de repulsão entre eles impede o encaixe perfeitamente paralelo, tornando o arranjo deslocado lateralmente preferível, sendo este comportamento também observado entre folhas de grafeno e grafite (Janowski; Ford; Pulay, 2010; Janowski; Pulay, 2012; Castellano, *et al.*, 2011). Com isso as análises foram realizadas apenas nos extremos.

De acordo com a análise da diferença entre os orbitais de fronteira (*gap* HOMO/LUMO), Tabela 5, podemos observar que os valores do *gap* diminuiriam quando comparados ao valor do *gap* no monômero isolado (6,26 eV). Isso é conhecido como efeito de empilhamento onde a energia HOMO aumenta à medida que o tamanho do cluster aumenta, enquanto a energia LUMO é quase constante.

Tabela 5 – Energia HOMO–LUMO do monômero isolado e dos dímeros de **COR** otimizadas usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).

	θ°	HOMO	LUMO	Gap
COR		–6,85	–0,60	6,25
COR^D	0°	–6,51	–0,57	5,94
	30°	–6,50	–0,68	5,82

Fonte: O autor, 2024.

Adkins e colaboradores usaram o método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (B3LYP/6–31G*) para calcular o efeito de empilhamento de vários clusters de HPA. Eles descobriram que o efeito de empilhamento causa redução no *gap* HOMO/LUMO, assim como as substituições na estrutura. E essa diferença entre o monômero e o cluster pode ser tão grande quanto $1,08 \pm 0,06$ eV, resultado esse bem semelhante ao encontrado nestes cálculos (Adkins *et al.*, 2017). Isso ocorre porque o LUMO apresenta um comportamento de ligação enquanto o HOMO apresenta um comportamento anti–ligação.

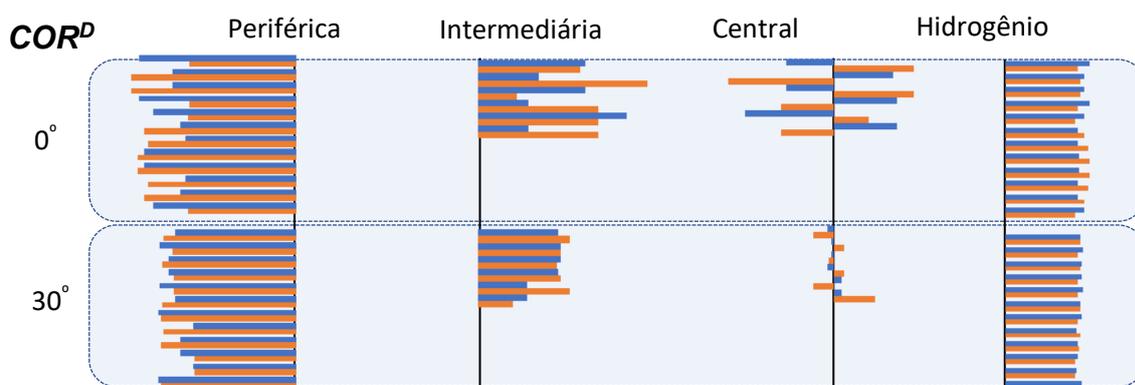
Assim, com a adição de monômeros HPA em um cluster, a energia LUMO permanece relativamente constante, enquanto a energia HOMO aumentaria devido ao comportamento anti–ligação (Chen; Wang, 2019). Além disso é possível observar que **COR^D** (0°) possui um *gap* maior (5,94 eV) que **COR^D** (30°) (5,82 eV), o que corrobora com os resultados da energia de interação, pois a estrutura que possui a maior interação provavelmente deve ser também a mais estável.

A distribuição das cargas atômicas, segundo o Gráfico 1 abaixo, mostra que todos os átomos de hidrogênio são positivos, enquanto os de carbono ligados a eles (região periférica) são negativos, em ambos os monômeros, **COR^s** e **CORⁱ**, dos dímeros **COR^D**(0°)–SA (**H^s**: de +0,140 e a +0,165 e **Hⁱ**: de +0,137 e a +0,165 e **C^s**: de –0,179 e a –0,256 e **Cⁱ**: de –0,174 e a –0,268 e) e **COR^D**(30°)–CR (**H^s**: de +0,139 e a +0,150 e **Hⁱ**: de +0,135 e a +0,147 e **C^s**: de –0,167 e a –0,224 e **Cⁱ**: de –0,166 e a –0,221 e). Os átomos de carbono situados na região intermediária mantêm cargas positivas. Entretanto, em geral, elas são maiores em (0°)–SA do que em (30°)–CR (**C^s**: de +0,077 e a +0,232 e e **Cⁱ**: de +0,059 e a +0,264 e contra **C^s**: de +0,076 e a +0,129 e e **Cⁱ**: de +0,053 e a +0,143 e, respectivamente). Entretanto, a informação mais relevante está nas

cargas sobre os átomos de carbono na região central. É fácil perceber, que as cargas nos C^s e C^i se alternam entre positivas e negativas, nesta região. Porém, elas são bem mais próximas de zero em (30°)-CR do que em (0°)-SA (0,005–0,011 \bar{e} e 0,009–0,032 \bar{e} contra 0,075–0,140 e 0,054–0,175 \bar{e} , respectivamente).

vermelho.

Gráfico 3 – Distribuição de cargas atômicas (em \bar{e}) de Merz-Kolmman em **COR^D** (0°)-SA e (30°)-CR.



Legenda: Monômero superior **COR^s**, em azul, e inferior **CORⁱ**, em vermelho.

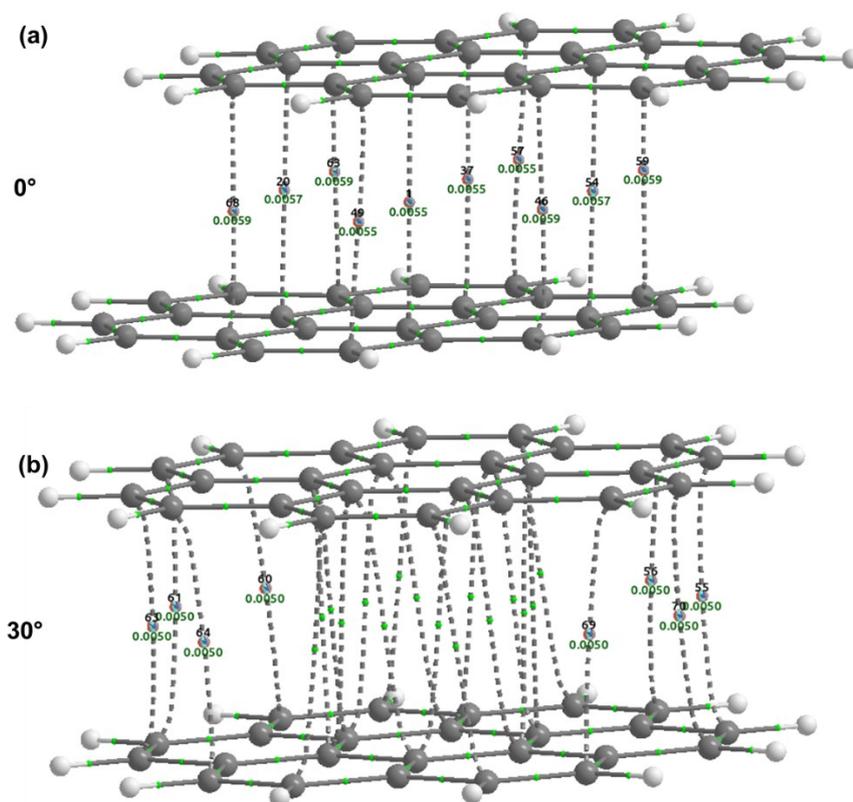
Fonte: O autor, 2024.

Este resultado é um indicativo de que as interações eletrostáticas atrativas entre o monômero superior e o inferior deverão ser mais intensas nesta região na conformação (0°)-SA do que na (30°)-CR. Assim, a distribuição das cargas nesta região ajuda a explicar a mais negativa energia de interação da conformação (0°)-SA em relação à (30°)-CR (–16,19 kcal mol⁻¹ contra –15,43 kcal mol⁻¹, respectivamente). Todos os valores das cargas atômicas estão disponíveis no apêndice A, Tabela A12.

Os parâmetros topológicos densidade eletrônica (ρ) e o Laplaciano ($\nabla^2\rho$) são ferramentas bem definidas da QTAIM para avaliar a interação (BADER, 1990) de dois quaisquer átomos num sistema molecular e geralmente as ligações covalentes são representadas por linhas sólidas e não covalentes por linhas pontilhadas. Conforme os resultados apresentados na Figura 23 verifica-se que a densidade eletrônica entre os monômeros também varia dependendo da conformação. Entretanto ambos apresentaram magnitude de interação na faixa correspondente a uma interação de van der Waals ($\sim 10^{-3}$ u.a e positivas, respectivamente) (Koch; Popelier, 1995).

A análise mostra a existência de apenas um tipo de interação nas estruturas dos dímeros de coroneno: a interação C...C, não havendo qualquer indicação de interação H...H, mesmo na estrutura onde não ocorreu deslocamento dos planos aromáticos (**COR^D**(30°)).

Figura 23 – Esquemas dos Pontos Críticos de Ligação (BCPs(ρ)) nos **COR^D**



Legenda: (a) **COR^D** (0°) e **COR^D** (30°). As esferas em verde representam os pontos críticos (BCP) de ligação.

Fonte: O autor, 2024.

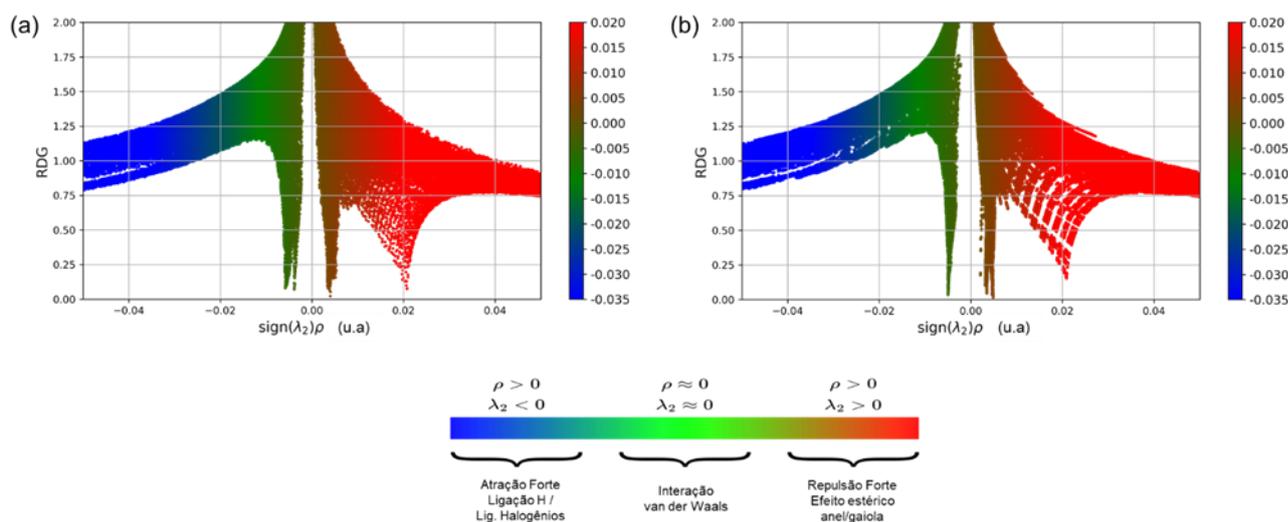
Outro resultado que merece ser destacado é a variação da magnitude dos BCPs entre os monômeros dependendo da conformação. No **COR^D**(0°) (Figura 23 – a) o valor da magnitude no ponto crítico das interações C...C (BCP: $\rho=0,0059$, $\nabla_{\rho}^2 = + 0,15786$) aumenta quando comparado aos pontos críticos encontrados na conformação $\theta=30^{\circ}$ (Figura 23 – b) (BCP: $\rho=0,0050$, $\nabla_{\rho}^2 = + 0,15786$), o que corrobora para a ideia de que quanto maior o valor da densidade eletrônica no BCP, mais forte é a interação (Palusiak; Krygowski, 2007).

O caráter não covalente da interação mon/mon nos **COR^D** foi confirmado pela análise NCI (Johnson *et al.*, 2010) e expressa através dos gráficos em 2D

do gradiente de densidade reduzida (RDG) (Figura 24 – a, b) e 3D (Figura 25 – a, b). No RDG as cores diferentes representam o valor do sinal da função $(\lambda_2)\rho$.

A presença um pico verde na região de baixa densidade ($-0,01$ u.a), indica que as interações entre os monômeros, dentro de cada dímero, são do tipo van der Waals e que a mudança na conformação não altera isso, além disso os dímeros não apresentam nenhum pico referente as ligações de hidrogênio intermoleculares.

Figura 24 – Diagrama RDG x $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ para os COR^D .



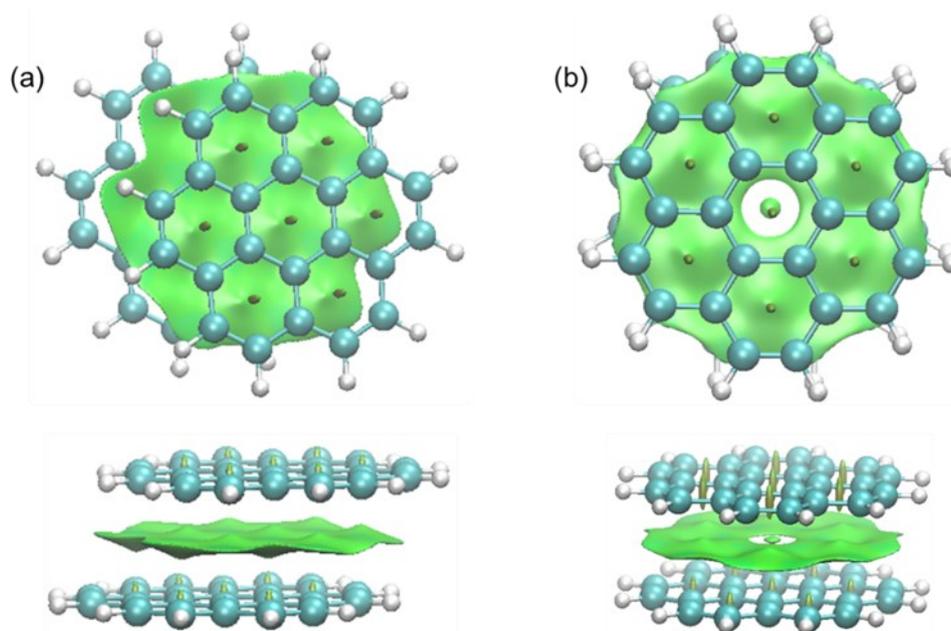
Legenda: Isosuperfícies de RDG coloridas de acordo com um esquema RGB no intervalo de $0,05 < \text{sign}(2\lambda)\rho < 0,05$ u.a; COR^D (a) 0° e (b) 30° .
Fonte: O autor, 2024.

A presença do pico vermelho indica uma repulsão estérica causada pela proximidade entre os monômeros e dependente da distância entre eles, sendo intensa e competindo com as interações de van der Waals. Em $COR^D (0^\circ)$ (Figura 24 – a) o pico vermelho, na região $(\lambda_2)\rho = 0,02$, é contínuo e mais denso do que o pico vermelho desta mesma região em $COR^D (30^\circ)$ (Figura 24– b), o que está de acordo, visto que nessa estrutura, os planos aromáticos possuem menor distância entre si ($3,41 \text{ \AA}$) e é a estrutura mais agregada.

De acordo com o gráfico 3D (Figura 25 – a, b), é possível observar a diferença na distribuição da densidade por causa da mudança da conformação. A grande “área” verde na região de sobreposição dos planos aromáticos, indica que o fator essencial para a agregação dos asfaltenos são as interações de van

der Waals, que abrange toda a estrutura e decorrem da interação entre os aromáticos (a interação π - π), em ambos os dímeros, já que a interação eletrostática dominante geralmente corresponde a uma densidade eletrônica mais alta (e seria representada pela cor azul). Este resultado corrobora com a literatura que mostra essa interação entre estruturas de asfaltenos (Bian *et al.*, 2021; Deng, *et al.*, 2023; Ekramipooya *et al.*, 2021; Lin *et al.*, 2022; Wang *et al.* 2017).

Figura 25 – Isosuperfícies de interações intermoleculares no **COR^D**.



Legenda: Vista superior e lateral do dímero **COR^D**: (a) (0°), (b) (30°). A isosuperfície verde representa as interações de van der Waals.
Fonte: O autor, 2024.

Entretanto a análise mostrou que em **COR^D** (30°) (Figura 25 – b), aparece uma isosuperfície de descontinuidade no centro da estrutura, provavelmente causada pela ausência de elétrons- π nessa região, e pelo não deslocamento dos anéis aromáticos, diferentemente de **COR^D** (30°) (Figura 25– a), onde os planos aromáticos deslocaram. Logo, a simetria da estrutura permite que a sobreposição das nuvens eletrônicas mantenha essa região de densidade tendendo a zero de cada coroneno frente a frente, gerando assim o buraco no mapa do gradiente da densidade eletrônica.

6.1.2. Dímeros N-Substituídos

As estruturas diméricas resultante do empilhamento- π dos monômeros N-substituídos, **P1**, **I1** e **C1**, foram construídas partindo de uma série de configurações distintas, obtidas por meio do ângulo de rotação de um dos monômeros (θ). Desta forma, 7 (sete) conformações foram obtidas para cada um dos arranjos, onde 4 (quatro) são configurações sanduíche (0° , 60° , 120° e 180°) e 3 (três) são cruzadas (30° , 90° e 150°). A Figura A 1 representa as 7 conformações de **P1^D**, a Figura A2, as conformações do **I1^D** e a Figura A3 as do **C1^D**, respectivamente (ver Apêndice).

O estado de spin foi avaliado através do teste de estabilidade de funções de onda. Além disso, foram realizados cálculos nos estados singlete e tripleto, de acordo com o resultado dos cálculos de estabilidade. As estruturas **I1^D** e **C1^D** têm o estado tripleto como o mais estável, enquanto as conformações orientadas a 60° e 90° de **C1^D** têm um estado singlete no estado fundamental. Todas as conformações de **P1^D** são singlete.

Isso pode estar relacionado aos estados fundamentais dos monômeros isolados dessas estruturas que foram diferenciados entre si. Os monômeros de **COR** e **P1** tiveram o singlete como seu estado fundamental preferido. E os monômeros **I1** e **C1**, tiveram o duplete como seu estado fundamental. Todas as energias estão disponíveis no Apêndice A-Tabela A10.

As energias de interação monômero-monômero (E_{int}), as distâncias interplanares (d_{inp}) e N—N (d_{N-N}), para as estruturas de mínimo de energia obtidas, estão organizadas na Tabela 6, a seguir. O cálculo das energias de interação monômero-monômero mostra que um par de monômeros com nitrogênio substituído interage mais fortemente do que nos dímeros de coroneno sem a substituição. As energias dos diferentes dímeros obtidos estão na faixa de $-15,82 \text{ kcal mol}^{-1}$ a $-18,28 \text{ kcal mol}^{-1}$, com exceção das estruturas nos ângulos de 60° e 90° do **C1^D** que apresentaram energia de $-69,70 \text{ kcal mol}^{-1}$. Essa alteração no valor se deve a formação de uma ligação covalente (dist C—C = $1,62 \text{ \AA}$) entre os monômeros conforme a Figura 38, e será discutida mais abaixo.

Tabela 6 – Parâmetros estruturais, ângulo de giro (θ°) e distâncias (em Å) interplanar (d_{int}) e dN—N (em Å) e energia de interação (kcal mol^{-1}) dos dímeros N-substituídos otimizadas usando a metodologia CAM-B3LYPD3/6-311G(d,p).

Dímero		$P1^D$			$C1^D$			$I1^D$		
Conf	θ	E_{int}	d_{ip}	$d_{\text{N-N}}$	E_{int}	d_{ip}	$d_{\text{N-N}}$	E_{int}	d_{ip}	$d_{\text{N-N}}$
SA	0°	-16,54	3,42	3,88	-16,66	3,42	3,38	-15,81	3,40	3,47
	60°	-17,51	3,31	5,94	-69,70	3,33	3,60	-18,04	3,50	4,43
	120° *	-17,52	3,44	8,12	-16,61	3,46	4,00	-16,88	3,59	4,93
	180°	-17,81	3,40	9,40	-17,06	3,36	5,17	-17,90	3,46	5,64
CR	30°	-16,20	3,45	3,90	-17,20	3,40	4,68	-15,82	3,40	3,45
	90°	-16,54	3,45	3,00	-69,70	3,23	3,59	-17,95	3,38	4,55
	150°	-16,58	3,45	7,94	-16,29	3,47	4,50	-18,28	3,41	4,66

Fonte: O autor, 2024.

É possível observar que não há grande mudança na energia de interação, onde os arranjos diméricos com maior e menor interação estão na conformação $I1^D$, (150°) com energia = $-18,28 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $I1^D$ (0°) com energia = $-15,81 \text{ kcal mol}^{-1}$) respectivamente.

Analisando de uma forma geral a Tabela 6 é possível constatar que mesmo com uma grande variação nas distâncias N—N (3,00 Å – 9,40 Å), as energias de interação mantêm-se próximas, com diferença máxima de aproximadamente $2,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, entre elas. Quando N^P , maiores distâncias, N—N promove um aumento da interação entre os monômeros. Nos N^G , distâncias bem mais curtas favorecem a interação entre os monômeros, principalmente para o nitrogênio dopado no centro, N^{GC} , onde ocorre uma elevada energia de agregação, aproximadamente quatro vezes maior do que em todos os demais dímeros formados.

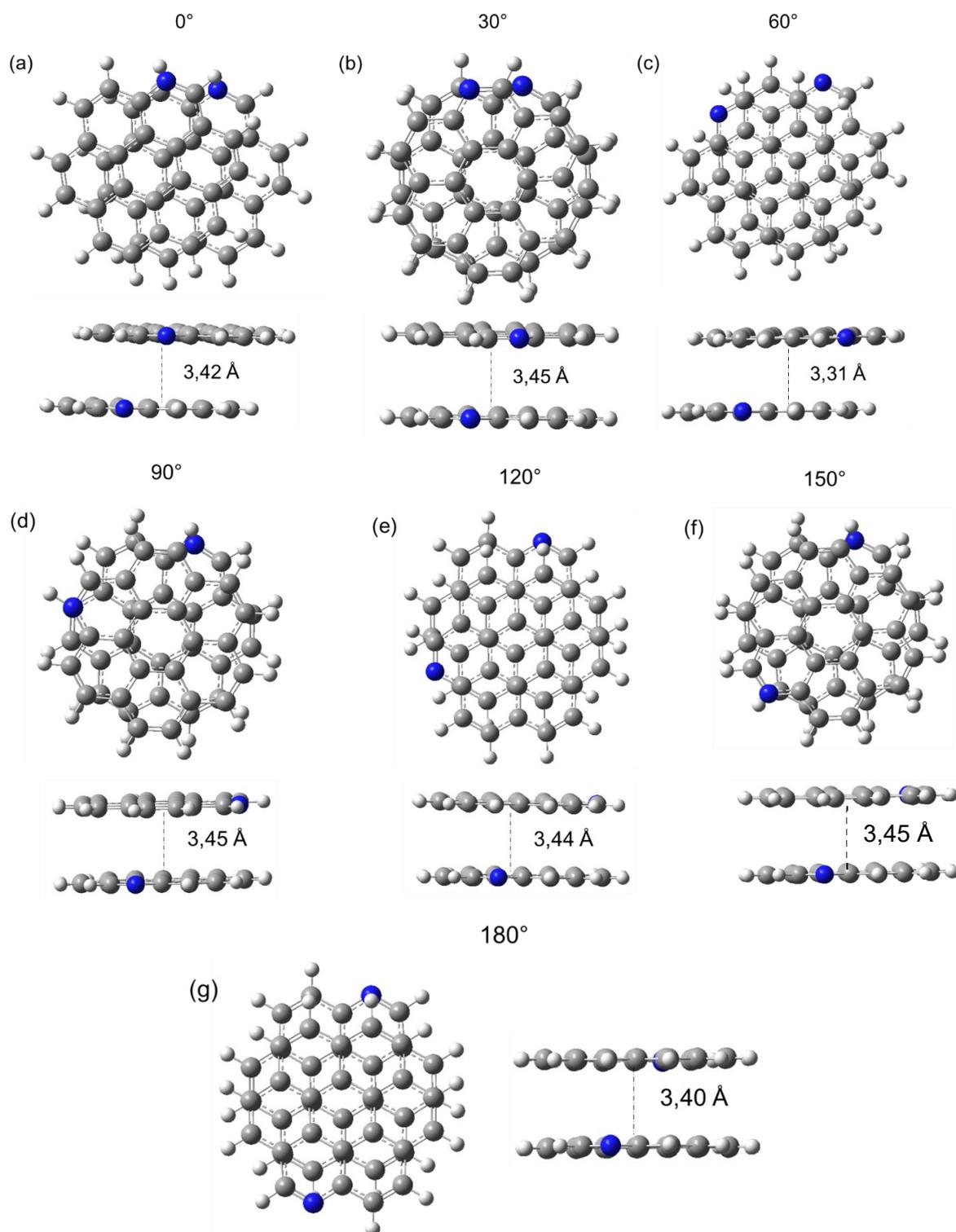
A formação do dímero **P1^D** apresenta maior interação quando comparado a **COR^D**, independentemente da configuração (CR ou SA) e do giro entre os planos (θ). Também é observado que as maiores interações em **P1^D** são referentes às maiores distâncias N—N e as energias de interação ficam na faixa de 16,54 kcal mol⁻¹ a 17,81 kcal mol⁻¹. Entretanto, é interessante perceber que os demais arranjos SA apresentam energias de interação muito próximas, diferindo numa faixa estreita de 0,3 a 1,3 kcal mol⁻¹. Assim, seria razoável supor a ocorrência das demais conformações SA com $\theta = 0^\circ$, 60° , 120° e das formas CR, que apresentam energias de interação também próximas (de -16,20 e a -16,58 kcal mol⁻¹).

Em **P1^D** 180° (Figura 26 – g) apresentou a maior interação entre os planos aromáticos (energia = -17,81 kcal mol⁻¹) e foi a que apresentou a maior distância N—N (9,40 Å), e nele ocorre deslizamento de um dos planos (comportamento visto no coroneno). A conformação que apresentou a menor interação (**P1^D** (30°) (Figura 26 – b), apresentou energia = -16,20 kcal mol⁻¹ e uma distância N—N = 3,00 Å e um leve deslocamento dos planos aromáticos.

O **P1^D** (0°) (Figura 26 – a), cuja energia = -16,54 kcal mol⁻¹, sendo 0,35 kcal mol⁻¹ maior que o dímero de coroneno apresenta um comportamento que difere do que foi observado por Castellano e colaboradores (2011) (com a metodologia DFT/PW91/6-31+G(d,p)). Estes autores apontam que a interação entre um dímero de piridina é mais fraca (-0,252 kcal mol⁻¹) que no dímero de benzeno (-0,380 kcal mol⁻¹) por conta da repulsão entre os dois átomos de nitrogênio.

Esse resultado pode ser um indicativo que modelos aromáticos menores podem não ser adequados para avaliar as interações π - π em sistemas supramoleculares como os asfaltenos, onde as forças atrativas de dispersão devem ser de magnitude superior as repulsões eletrônicas localizadas nas regiões contendo heteroátomos, como o nitrogênio. Assim, modelos menores devem superestimar a influência da repulsão entre os átomos de nitrogênio se comparada com estruturas maiores como o coroneno, onde parte aromática deve exercer influência preponderante na agregação.

Figura 26 – Dímeros N-substituídos, $P1^D$, otimizadas usando a metodologia CAM-B3LYPD3/6-311G(d,p).



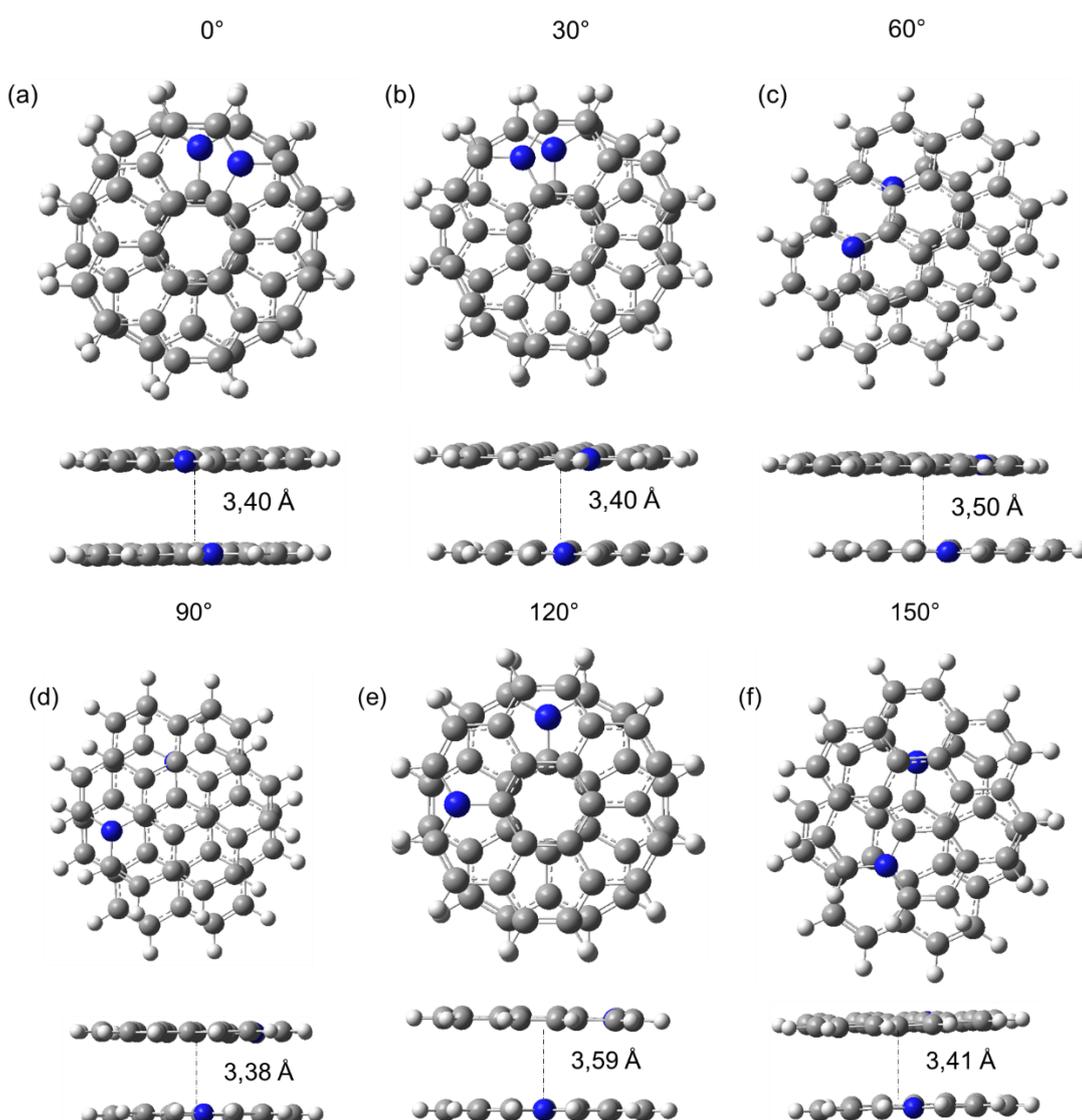
Legenda: Partindo das conformações sanduíche (ângulos de giro $\theta = 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ$ e 180°) e cruzada (ângulos de giro $\theta = 30^\circ, 90^\circ, 150^\circ$) nas vistas superior e lateral. A ordem alfabética segue o aumento do ângulo θ .

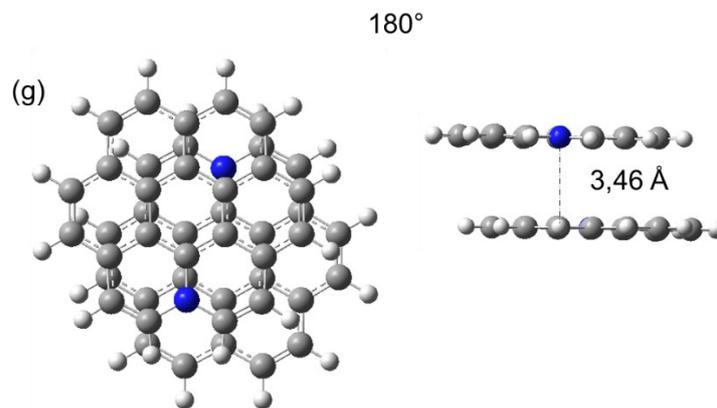
Fonte: O autor, 2022.

A adição do átomo de nitrogênio grafitico na região intermediária (N^{GI}) provoca um aumento na interação entre os planos aromáticos em quase todas as conformações testadas, em comparação ao COR^D . Neste caso $I1^D$ (150°) (Figura 27 – f), na forma cruzada (CR), é o arranjo mais compacto ($-18,28 \text{ kcal mol}^{-1}$), sendo aproximadamente, $2,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ mais intensa do que a mais compacta de coroneno. Em $I1^D$ (150°) CR, a distância interplanar encontrada é de $4,66 \text{ \AA}$ e há deslizamento entre os planos aromáticos.

Vale ressaltar que $I1^D(60^\circ)$ –SA é o segundo arranjo mais agregado, apresentando E_{int} apenas $0,24 \text{ kcal mol}^{-1}$ mais fraca. Neste arranjo há também deslizamento de um dos planos e distância interplanar fica em $4,43 \text{ \AA}$ e também apresentou deslizamento de um dos planos (Figura 27 – c).

Figura 27 – Dímeros N–substituídos, $I1^D$, otimizadas usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).





Legenda: Partindo das conformações sanduíche (ângulos de giro $\theta = 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ$ e 180°) e cruzada (ângulos de giro $\theta = 30^\circ, 90^\circ, 150^\circ$) nas vistas superior e lateral. A ordem alfabética segue o aumento do ângulo θ .

Fonte: O autor, 2024.

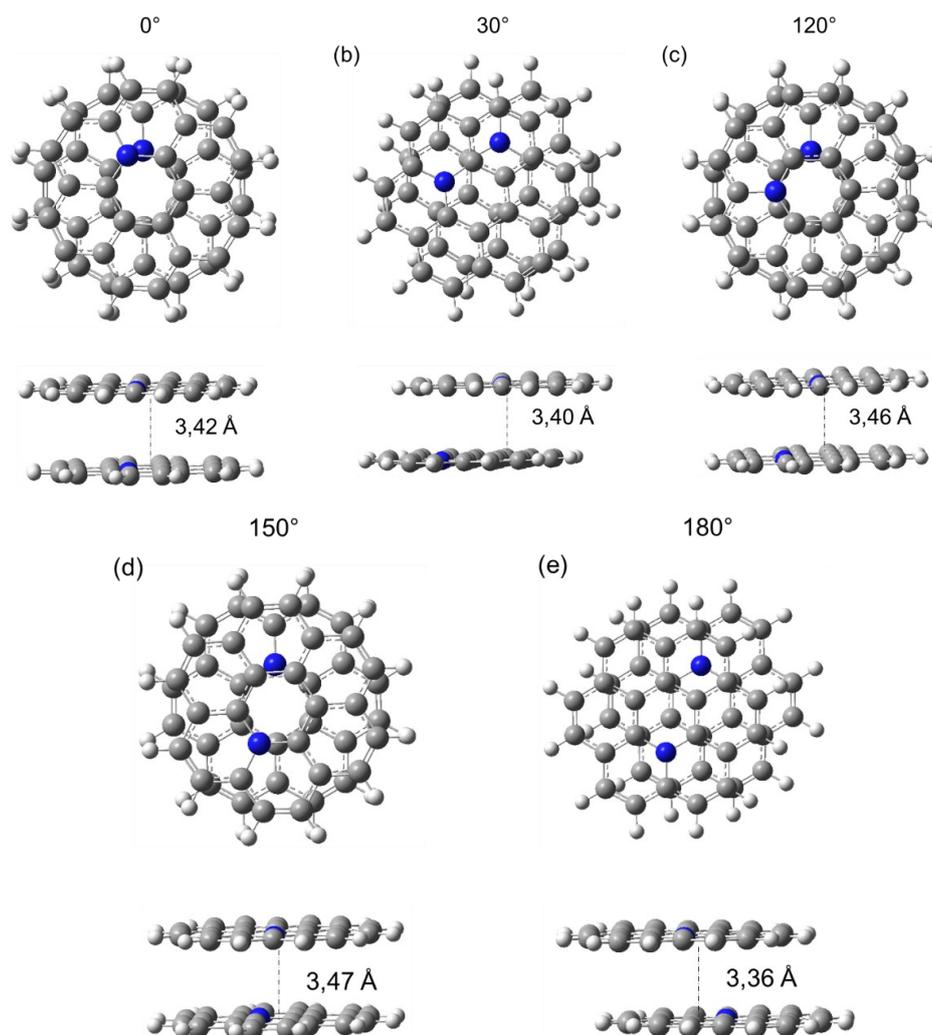
As exceções nos dímeros $I1^D$ são as estruturas $I1^D(0^\circ)$ SA e $I1^D(30^\circ)$ CR, que apresentam menor interação entre os planos aromáticos que em COR^D ($-15,81$ e $-15,82$ kcal mol $^{-1}$, respectivamente). Pelo valor de suas energias, pode-se confirmar que conformação $I1^D(0^\circ)$ SA se converge na conformação $I1^D(30^\circ)$ CR para uma distância interplanar de $3,40$ Å (Figura 27 – a e b) a menor obtida entre dímeros $I1^D$. Além disso ambas não apresentaram deslizamento de um dos planos, o que pode ter contribuído para o aumento da repulsão entre os átomos de nitrogênio e com isso justificar a menor interação interplanar destes dímeros. As distâncias N—N ($3,47$ Å e $3,45$ Å, respectivamente) foram as menores dentro desta posição.

Nos dímeros $C1^D$, (Figura 28), também é verificado um aumento na força de agregação entre os monômeros em relação COR^D , para todas as configurações de agregação testadas. Entretanto, as mais agregadas, $C1^D(60^\circ)$ e $C1^D(90^\circ)$ apresentam um comportamento bastante peculiar e energias de interação aproximadamente quatro vezes maior do que a segunda interação mais forte entre todos os dímeros formados, sendo por isso, discutidas separadamente neste texto.

A menor interação em $C1^D$ ocorre na conformação CR com $\theta^\circ = 150^\circ$ (Figura 28 – d) cuja energia de interação foi = $-16,29$ kcal mol $^{-1}$, apenas $0,91$ kcal mol $^{-1}$ menor que a maior interação. Para esta conformação não há deslocamento dos planos aromáticos e a distância de equilíbrio interplanar é de $3,47$ Å e uma distância N—N de $4,50$ Å.

Entretanto $C1^D(180^\circ)$ -CR (Figura 28 – e) é aproximadamente $0,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ menos energético do que a interação mais forte verificada em $I1^D$ apresentando distância interplanar semelhante, mas N—N significativamente mais curta ($3,16 \text{ \AA}$ contra $5,53 \text{ \AA}$). Excetuando $C1^D(60^\circ)$ e $C1^D(90^\circ)$, a maior magnitude ocorre em $C1^D(30^\circ)$ cujo valor da energia ($-17,20 \text{ kcal mol}^{-1}$), aproximadamente $1,01 \text{ kcal mol}^{-1}$ mais intensa do que a calculada no COR^D .

Figura 28 – Dímeros N-substituídos, $C1^D$, otimizadas usando a metodologia CAM-B3LYPD3/6-311G(d,p).



Legenda: Partindo das conformações sanduíche (ângulos de giro $\theta = 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ$ e 180°) e cruzada (ângulos de giro $\theta = 30^\circ, 90^\circ, 150^\circ$) nas vistas superior e lateral. A ordem alfabética segue o aumento do ângulo θ .

Fonte: O autor, 2022.

De acordo com a análise da diferença entre os orbitais de fronteira (*gap* HOMO/LUMO) das estruturas N-substituídas (Tabela 7), o comportamento do efeito de empilhamento permanece, quando comparado ao *gap* dos monômeros.

Tabela 7 – Energias LUMO e HOMO e o *gap* LUMO/HOMO (eV) dos dímeros N-substituídos otimizados usando a metodologia CAM-B3LYPD3/6-311G(d,p).

		θ°	HOMO	LUMO	Gap
<i>I1</i>	MON		-4,39	-0,48	3,91
		0°	-4,23	-0,50	3,73
		30°	-4,23	-0,87	3,35
	DIM	60°	-4,30	-0,87	3,35
		90°	-4,29	-0,87	3,36
		120°	-4,23	-0,86	3,32
		150°	-4,35	-0,89	3,30
		180°	-4,27	-0,82	3,37
<i>C1</i>	MON		-4,48	-0,49	3,99
		0°	-4,34	-0,65	3,62
		30°	-4,46	-0,67	3,57
	DIM	120°	-4,33	-0,71	3,55
		150°	-4,41	-0,83	3,58
		180°	-4,43	-0,63	3,62
<i>P1</i>	MON		-7,03	-0,89	6,14
		0°	-6,81	-0,89	5,91
		30°	-6,73	-0,98	5,76
		60°	-6,81	-0,93	5,88
	DIM	90°	-6,71	-0,94	5,76
		120°	-6,76	-0,87	5,90
		150°	-6,74	-0,98	5,76
		180°	-6,72	-0,89	5,83

Fonte: O autor, 2024.

Em todas as estruturas o *gap* HOMO/LUMO foi menor nos dímeros indicando que os dímeros são menos reativos que os monômeros, o que já era esperado. Nas estruturas tripleto ***I1^D*** e ***C1^D*** o LUMO teve sua energia aumentada quando comparado ao monômero, o que fez com que os valores do *gap*

diminuíssem consideravelmente, o que pode estar associado ao estado tripleto. Como ele é semipreenchido outras transições eletrônicas são possíveis porque há capacidade de mudança de spin, o que confere mais reatividade a essas espécies de camada aberta.

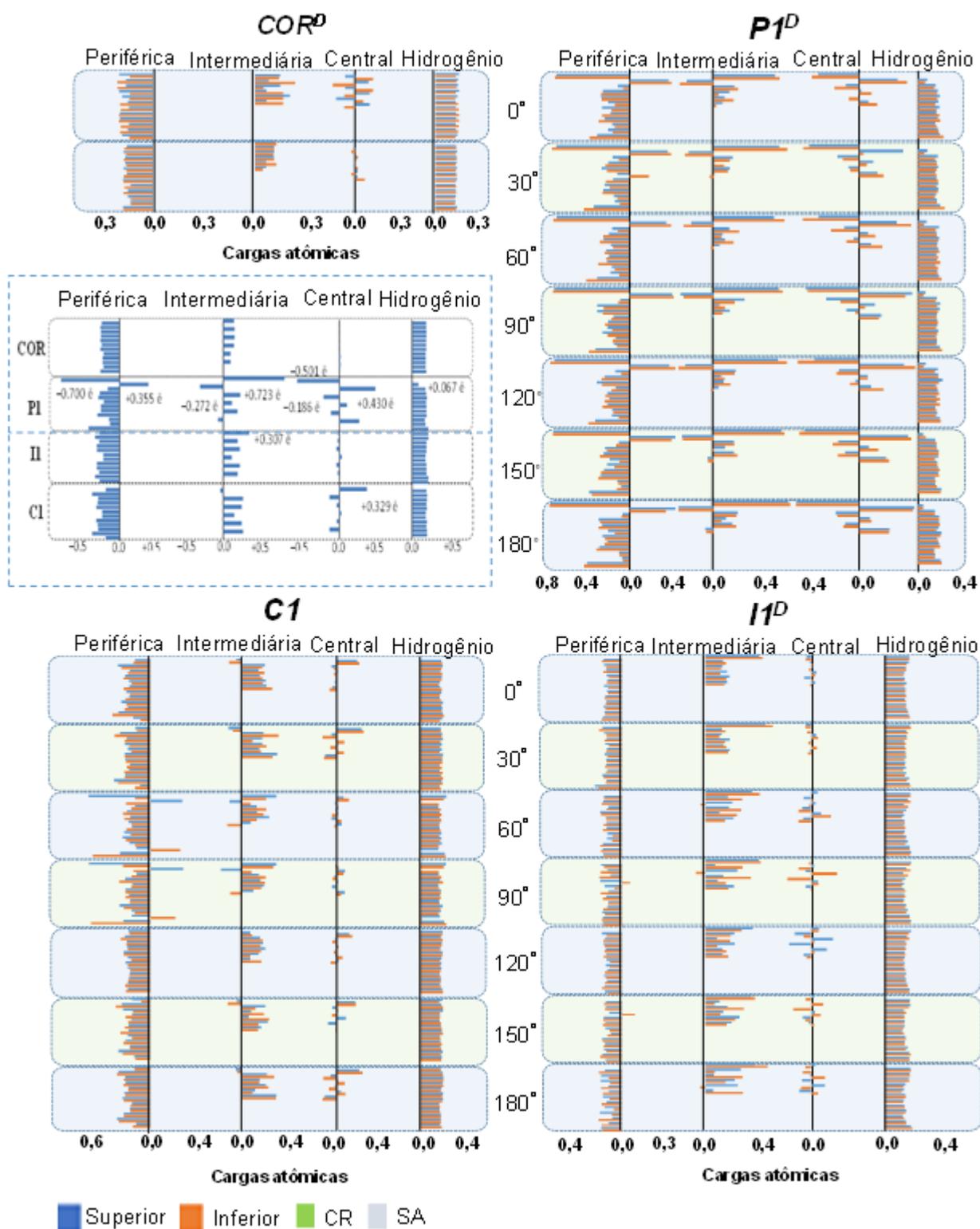
A análise da distribuição de cargas nos monômeros de N–coroneno, dentro dos dímeros, mostra o mesmo padrão de distribuição observada nos monômeros isolados (Gráfico 4). Entretanto, como comportamento geral, as cargas atômicas nos monômeros são de maior magnitude dentro dos dímeros do que quando eles estão isolados.

No dímero ***P1^D***, a mais forte agregação (180°–SA) é a configuração que apresenta as maiores cargas parciais (em módulo) sobre o nitrogênio dopante ($P1^s = -0,767 \text{ e}$ e $P1^i = -0,775 \text{ e}$) e também sobre a maioria dos átomos de carbono presentes no seu anel (***P1^s***: $P2^{s,i} = +0,449 \text{ e } +0,357 \text{ e}$; $I2^{s,i} = -0,400 \text{ e } -0,400 \text{ e}$; $P2^{s,i} = +0,596 \text{ e } +0,584 \text{ e}$; $C1^{s,i} = -0,676 \text{ e } -0,680 \text{ e}$ e $I1^{s,i} = +0,840 \text{ e } +0,862 \text{ e}$) (Ver Tabela A13 apêndice).

No dímero ***I1^D***, a conformação de maior agregação 150°–CR não apresenta variação significativa nas cargas do ***N^{GI}*** presente nos monômeros, em relação à carga deste átomo no monômero isolado. Desta forma, é possível inferir que a maior contribuição das cargas atômicas parciais na força de agregação deste dímero esteja sobre átomos de carbono, já que as mudanças nas cargas dos hidrogênios são praticamente nulas. A variação mais significativa em ***I1^D***(150°)–CR está no átomo de carbono ***P3ⁱ*** (de $-0,241 \text{ e}$ para $+0,188 \text{ e}$), que passa ser o único átomo de carbono positivo na região periférica. Esta alteração é a de maior destaque entre todas as demais conformações em ***I1^D*** (Ver Tabela A13 apêndice).

Quando a distribuição das cargas é verificada sobre os dímeros nas diferentes conformações ***C1^D*** é possível perceber que não há alterações significativas sobre ***N^{GC}*** na conformação de maior interação (***C1^D***(30°)–CR), sem a presença de contribuição covalente que será discutida posteriormente.

Gráfico 4 – Distribuição das Cargas atômicas MKS (em e) sobre os átomos localizados nas regiões Periférica, Intermediária e Central e nos átomos de hidrogênio, dos diferentes dímeros de coroneno (COR^D , $N1^D$, $I1^D$ e $C1^D$).



Legenda: Contornado em linha azul, a distribuição de cargas nos monômeros isolados.

Fonte: O autor, 2024.

A análise QTAIM realizada nos dímeros N-substituídos, assim como observado nos dímeros de coroneno indicou a contribuição das interações de van der Waals entre os monômeros (Koch; Popelier, 1995). A análise mostra a existência de três tipos diferentes de interação nas estruturas dos dímeros: a interação C...C, a interação C...N e a interação N...N presentes nos dímeros substituídos, não havendo qualquer indicação de interação H...H.

Isso destaca que a ligação H...H é rara em dímeros de coroneno, sejam substituídos ou não (Malloum; Conradie, 2022) Com base no valor da densidade eletrônica nos BCPs podemos afirmar que as interações C...C são as interações não covalentes mais fortes dos dímeros N-substituídos e a interação N...N é considerada a interação não covalente mais fraca identificada neste trabalho. Entretanto a magnitude dos BCPs aumenta nos dímeros substituídos, conforme indicado pelos valores de ρ e $\nabla^2\rho$, quando comparado aos dímeros do coroneno, mesmo com o átomo de nitrogênio não participando diretamente da interação.

Neste caso, o átomo de nitrogênio, pode estar exercendo influência nos carbonos e conseqüentemente na distribuição da nuvem eletrônica, o que sugere que a agregação desses dímeros pode não depender apenas da interação C...C e que o átomo de nitrogênio vai exercer uma influência na agregação, mesmo que ela seja predominante o efeito dos átomos de nitrogênio não deve ser desprezado.

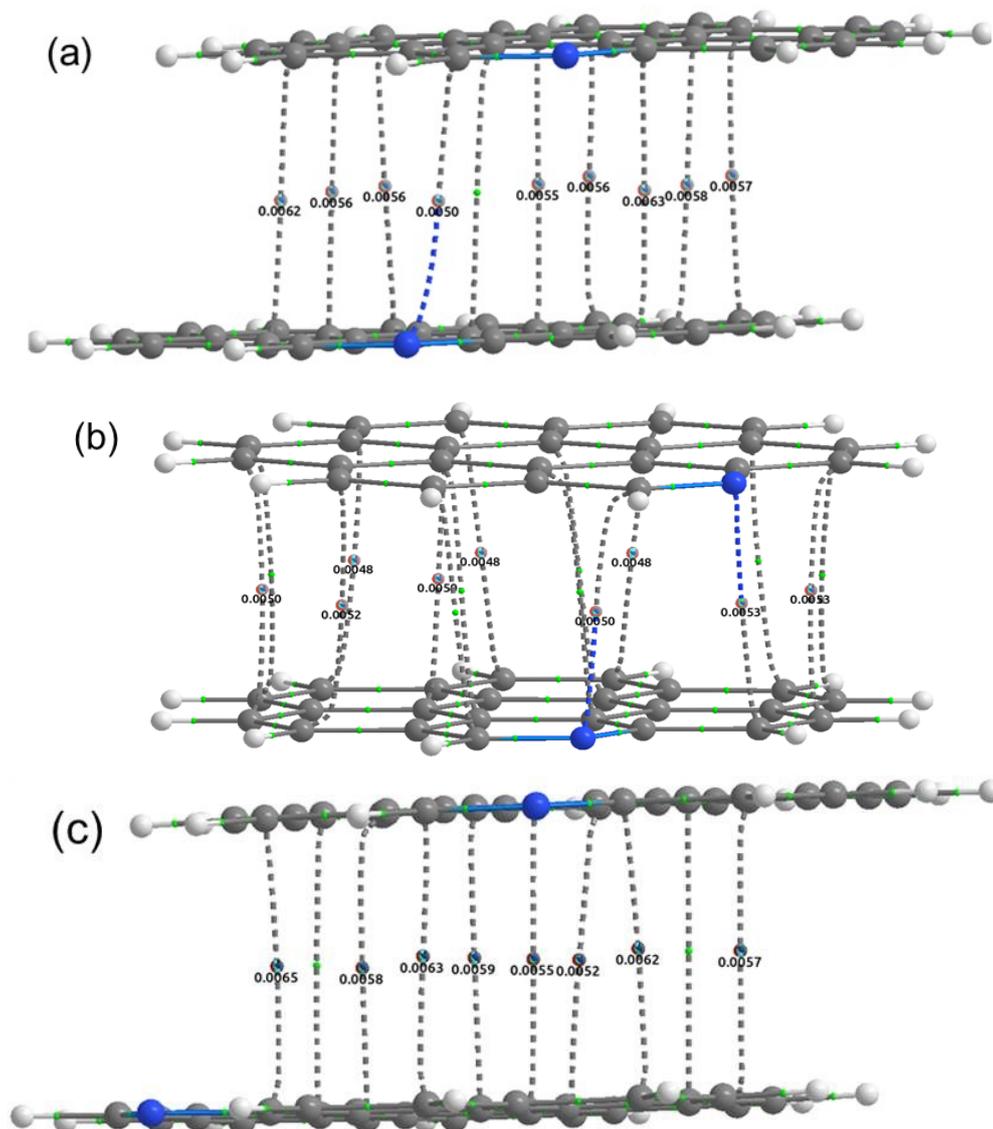
A análise QTAIM realizada nos **P1^D** mostrou que os números observados nos BCPs (Figura 29) estão na faixa de $\rho = 0,0048-0,0063$ u.a e os laplacianos apresentaram valores positivos (Tabela 8), o que indica que as interações entre os monômeros desta substituição são do tipo van der Waals assim como no coroneno. Entretanto a magnitude dos valores encontrados nos BCPs aumenta quando comparado aos dímeros de coroneno, mas acaba sendo o intermediário entre as estruturas substituídas tal como observado nas energias. Nesta substituição, a participação do átomo de nitrogênio na formação dos BCPs é diferente, dependente da conformação.

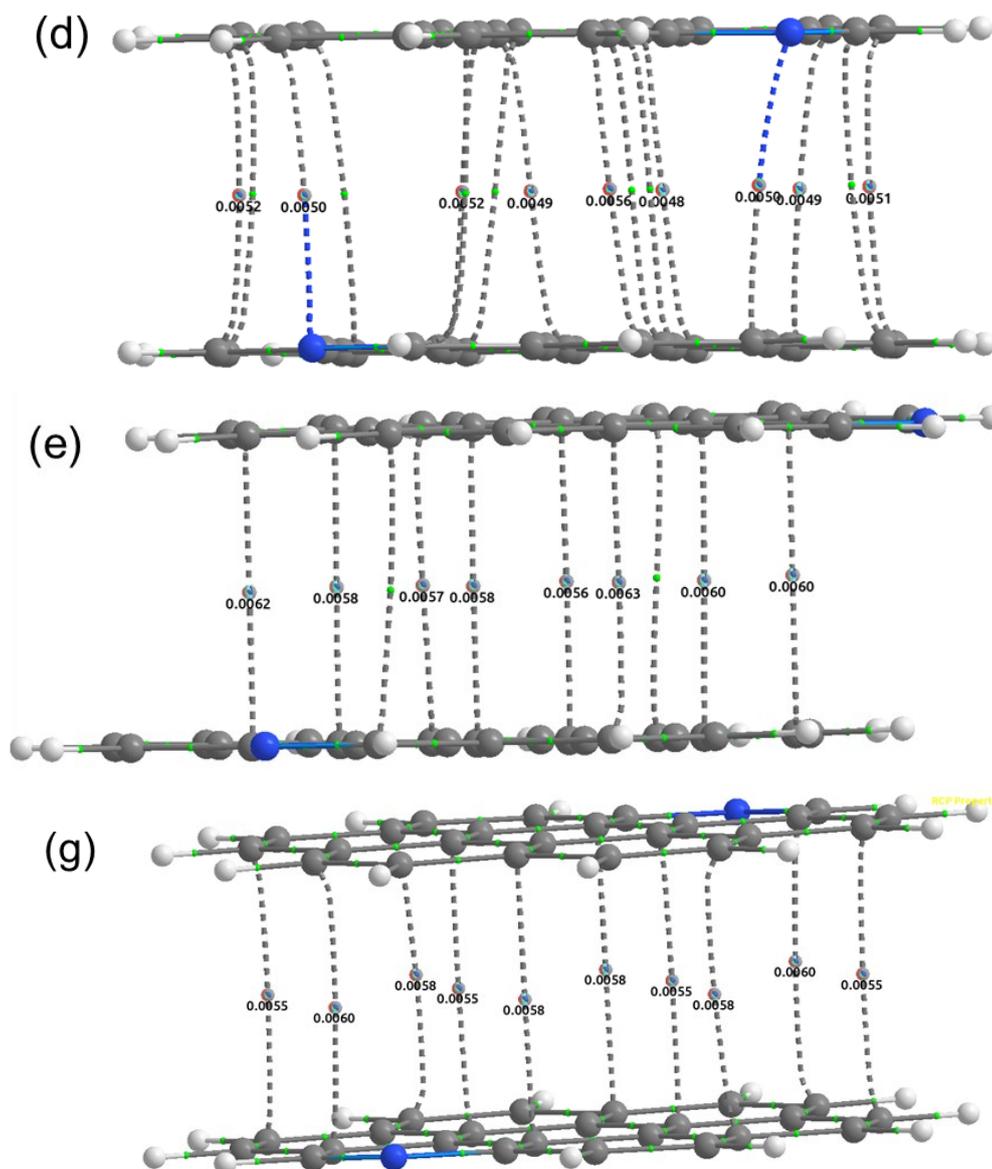
Os átomos de nitrogênio não formam BCP entre si (N...N), somente com os átomos de carbono (C...N) presentes no outro monômero. Este comportamento pode estar atrelado ao par de elétrons livre presente nos átomos de nitrogênio na borda. Os **P1^D** 0°, 30°, 90° e 150°, onde o átomo de nitrogênio forma BCP C...N, apresentam menores valores de interação quando comparadas

as demais onde ele não participa ($P1^D$ $\theta=60^\circ$, 120° e 180°). Em $P1^D$ (0°) (Figura 29 – a), só há formação de um ponto crítico, entre os monômeros envolvendo o átomo de nitrogênio.

Em $P1^D$ (90°) e (150°) (Figura 29 – d, f) ambos os átomos de nitrogênio participam da formação de pontos críticos entre os monômeros e apesar desse comportamento a energia de interação é bem semelhante entre estas três estruturas. Em $P1^D$ (60°) e (120°) (Figura 29 – c, e) o átomo de nitrogênio não participa da formação dos pontos críticos e nem os átomos de carbono a eles ligados.

Figura 29 – Esquemas dos BCps(ρ) nos $P1^D$.





Legenda: A ordem alfabética segue o aumento do ângulo θ° : (a) 0° , (b) 30° , (c) 60° , (d) 90° , (e) 120° (f) 150° e (g) 180° .

Fonte: O autor, 2024.

Nos extremos de interação, ***P1^D*** (30°) (Figura 29 – b), a estrutura de menor interação nesta posição, possui a menor magnitude na formação dos pontos críticos (ρ 0,0048–0,0053 u.a), e são observados dois pontos críticos C...N. Já o ***P1^D*** (180°) (Figura 29 – g), a estrutura de maior interação nesta posição, possui a maior magnitude na formação dos pontos críticos (ρ 0,0055–0,0060 u.a). Além disso, o átomo de nitrogênio não participa da formação dos BCPs e nem os átomos de carbono a eles ligados.

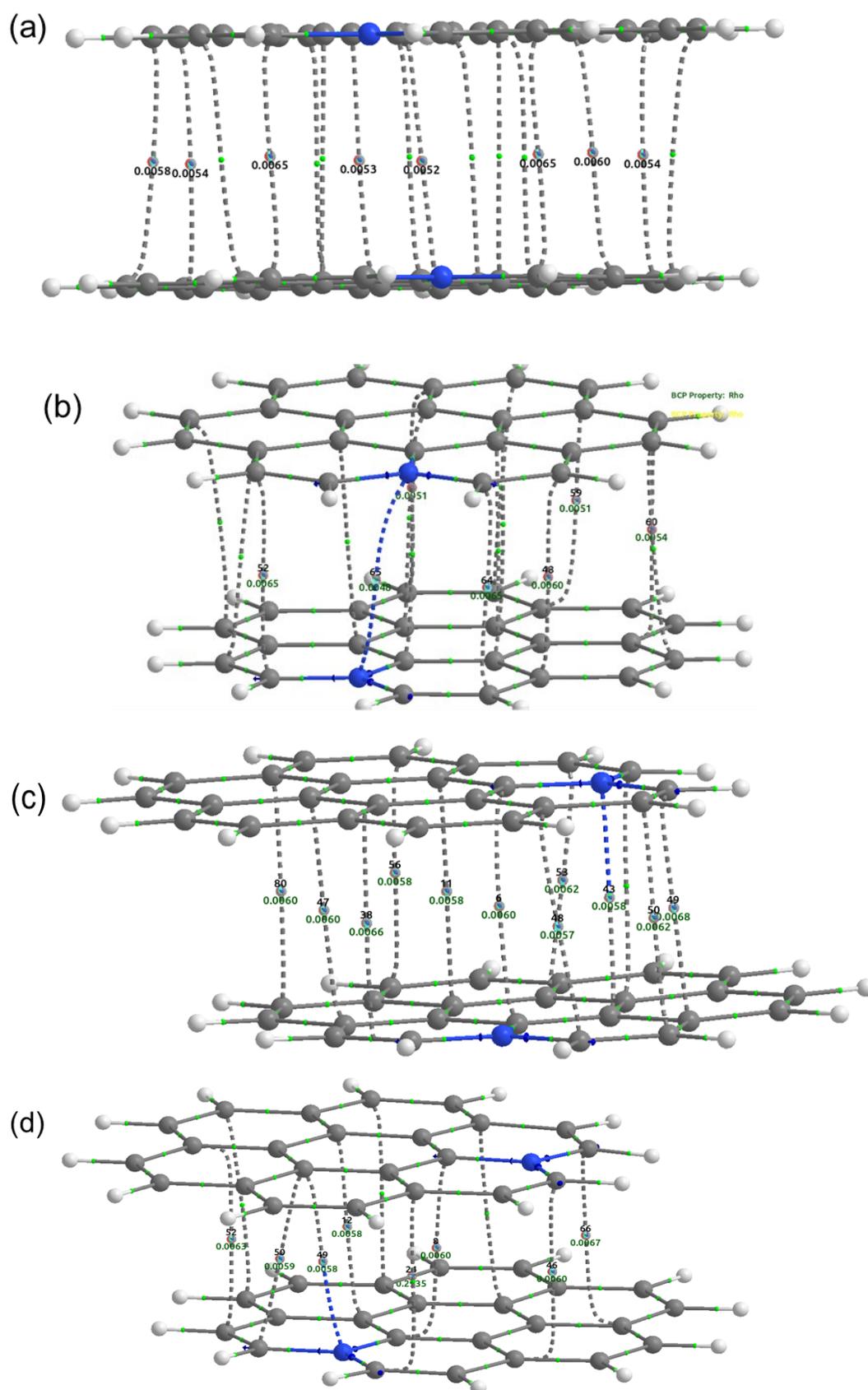
Tabela 8 – Valores mínimos e máximos da densidade eletrônica, ρ , e do laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho$, para os diferentes tipos de interações não covalentes identificadas nos ***P1^D*** (u.a).

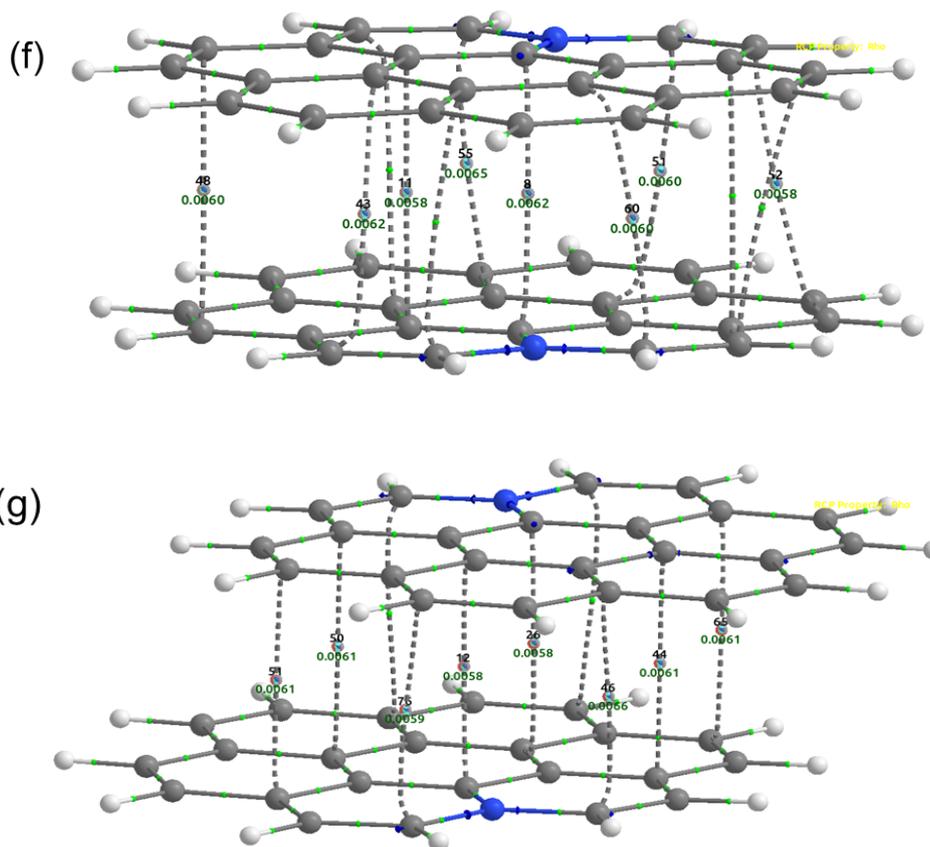
DIM	C	θ°	BCP	ρ		$\nabla^2\rho$	
				min	máx	min	máx
<i>COR^D</i>	SA	0°	C...C	0,0055	0,0059	+0,0152	+0,1579
	CR	30°		0,0050		+0,1579	
		0°	C...C	0,0055	0,0063	+0,0152	+0,0173
			C...N	0,0050		+0,0152	
<i>P1^D</i>	SA	60°	C...C	0,0057	0,0065	+0,0162	+0,0183
		120°	C...C	0,0056	0,0063	+0,0154	+0,0172
		180°	C...C	0,0055	0,006	+0,0152	+0,0159
		30°	C...C	0,0048	0,0053	+0,0125	+0,0151
			C...N	0,005	0,0053	+0,0148	+0,0150
	CR	90°	C...C	0,0048	0,0056	+0,0124	+0,0147
			C...N	0,0050		+0,0140	+0,0142
		150°	C...C	0,0049	0,0053	+0,0128	+0,0138
		C...N	0,0049		+0,0139	+0,0139	

Fonte: O autor, 2024.

A análise QTAIM realizada nos ***I1^D***, (Figura 30 e Tabela 9), mostrou que a magnitude observada nos pontos críticos de interação (BCPs) entre os monômeros desta posição estão na faixa de $\rho = 0,0048\text{--}0,0068$ u.a e os laplacianos apresentaram valores positivos indicando que essas interações são majoritariamente van der Waals. A magnitude de formação dos BCPs está corroborando com a energia de interação, visto que estes dímeros apresentaram maior interação do que os demais. Assim como nos dímeros ***P1^D*** a participação do átomo de nitrogênio na formação dos BCPs é diferente dependendo da conformação.

Figura 30 – Esquemas dos BCps(ρ) nos 11^D .





Legenda: A ordem alfabética segue o aumento do ângulo θ : (a) 0° , (b) 30° , (c) 60° , (d) 90° , (e) 120° e (f) 180° .

Fonte: O autor, 2024.

Nos $I1^D$ 30° , 60° e 90° , o átomo de nitrogênio participa na formação de um ponto crítico entre os monômeros, ocorrendo o aparecimento da interação $N\cdots N$. No $I1^D$ (30°) a interação ocorre entre os átomos de nitrogênio ($N\cdots N$) de cada monômero sendo a menor magnitude dentro destas três conformações. Nos $I1^D$ 60° e 90° a interação ocorre entre um átomo de nitrogênio e um carbono ($C\cdots N$).

Nos $I1^D$ 120° e 180° , o átomo de nitrogênio não participa diretamente da formação de ponto crítico entre os monômeros. Em ambas, o maior BCP acontece entre os carbonos dos monômeros ($C\cdots C$). Vale ressaltar que nenhum destes átomos de carbono estão diretamente ligados aos átomos de nitrogênio.

Nos extremos de agregação, $I1^D$ 0° e 150° , o átomo de nitrogênio não participa diretamente da formação de ponto crítico entre os monômeros e o maior BCP acontece entre os carbonos ($C\cdots C$). Em $I1^D$ (150°) (Figura 30 – f), a qual possui maior interação entre os planos aromáticos, possui maior magnitude de formação BCP ($\rho = 0.0058\text{--}0.0065$ u.a) quando comparada ao $I1^D$ (0°) (Figura 30 – a). Este dímero possui a menor interação e magnitude de formação BCP ($\rho = 0.0052\text{--}0.0065$ u.a).

Tabela 9 – Valores mínimos e máximos da densidade eletrônica, ρ , e do laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho$, para os diferentes tipos de interações não covalentes identificadas nos **I1^D**.

DIM	C	θ°	BCP	ρ		$\nabla^2\rho$	
				mín	máx	mín	máx
COR^D	SA	0°	C...C	0,0055	0,0059	+0,0152	+0,1579
	CR	30°		0,0050	+0,1579		
I1^D	SA	0°	C...C	0,0051	0,0065	+0,0135	+0,0167
		60°	C...C	0,0057	0,0068	+0,0169	+0,0185
	SA	120°	C...N	0,0058		+0,0176	
			C...C	0,0052	0,0064	+0,0149	+0,0167
	SA	180°	C...C	0,0058	0,0066	+0,0166	+0,0185
			C...C	0,0051	0,0065	+0,0136	+0,0164
	CR	90°	N...N	0,0048		+0,0164	
			C...C	0,0058	0,0067	+0,0165	+0,0184
		CR	150°	C...N	0,0067		+0,0178
	C...C			0,0058	0,0065	+0,0160	+0,0190

Fonte: O autor, 2024.

A análise QTAIM realizada nos **C1^D** (Figura 31 e Tabela 10) mostrou que os valores da magnitude de interação BCPs estão na faixa de $\rho = 0.0050\text{--}0.0064$ u.a e os laplacianos apresentaram valores positivos indicando que essas interações são do tipo van der Waals, assim como as demais e novamente a participação do átomo de nitrogênio é dependente da conformação.

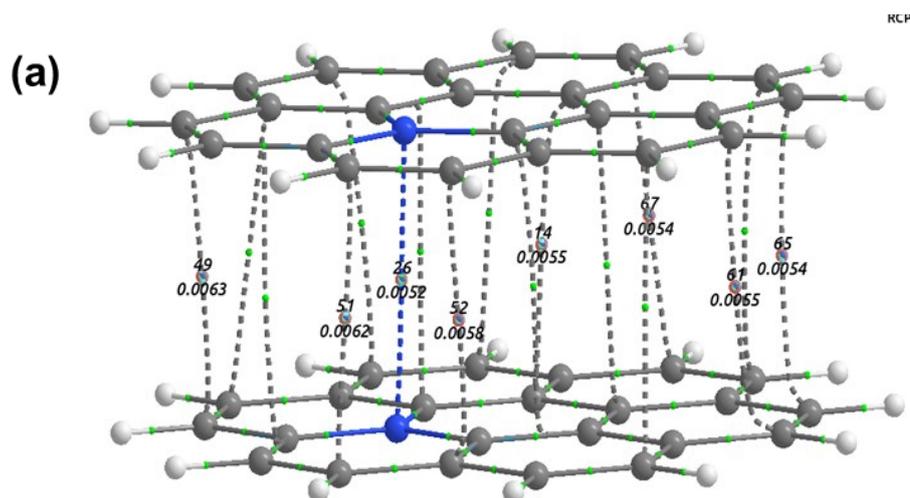
Nas conformações as quais o átomo de nitrogênio participa da formação dos BCPs, o **C1^D** (0°) (Figura 31 – a) é a única a qual o nitrogênio forma um ponto crítico, entre os monômeros, com o outro átomo de nitrogênio (N...N). Nos outros **C1^D**, os quais ele participa (120° e 150°) ele forma interações com o átomo de carbono (N...C).

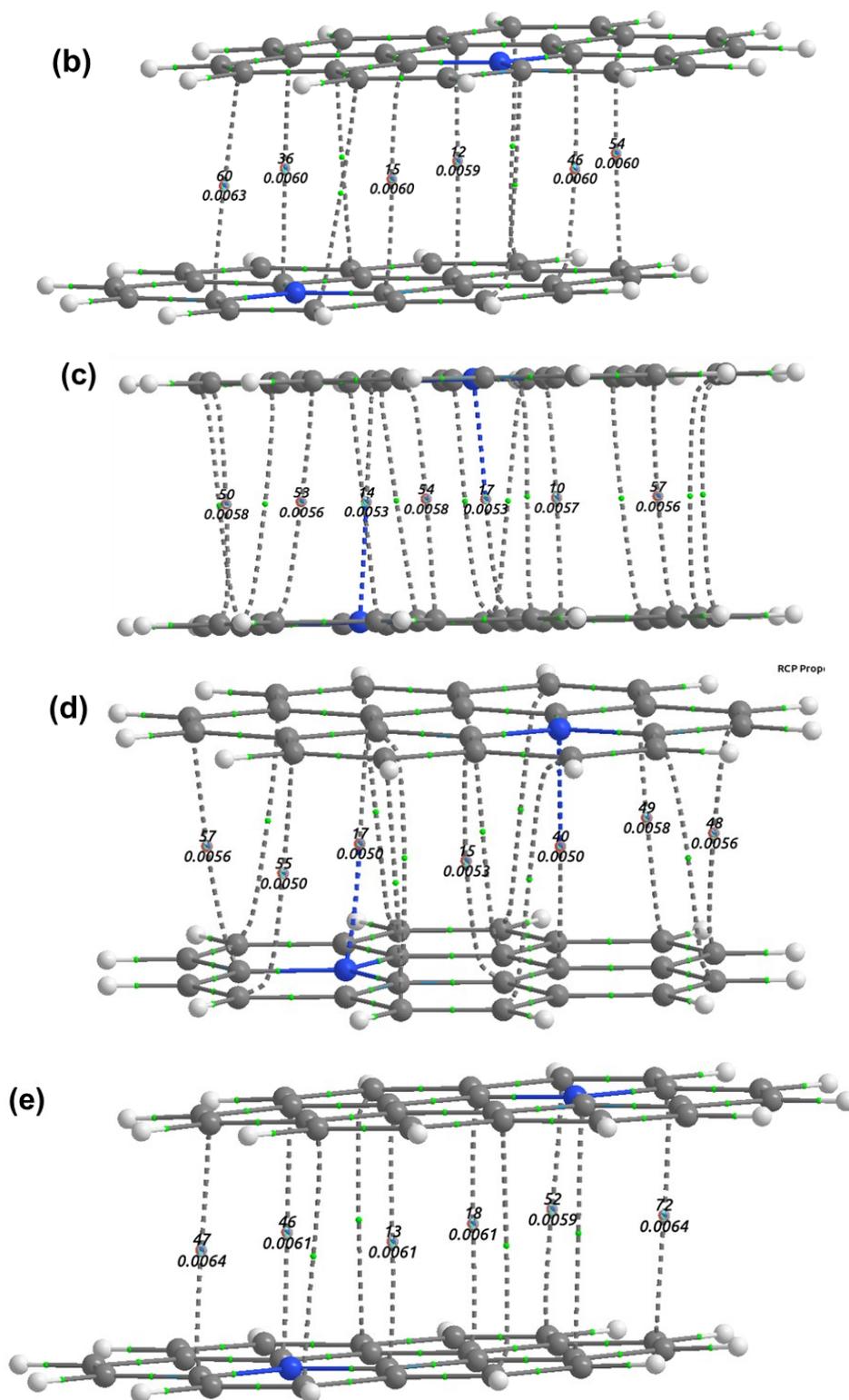
Tabela 10 – Valores mínimos e máximos da densidade eletrônica, ρ , e do laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho$, para os diferentes tipos de interações não covalentes identificadas nos **C1^D**.

DIM	C	θ°	BCP	ρ		Laplaciano	
				min	max	min	max
COR^D	SA	0°	C...C	0,0055	0,0059	+0,0152	+0,1579
	CR	30°	C...C	0,0050		+0,1579	
		0°	C...C	0,0053	0,0063	+0,0143	+0,0162
			N...N	0,0052		+0,0164	
C1^D	SA	120°	C...C	0,0056	0,0058	+0,0146	+0,0153
			C...N	0,0053		+0,0158	
		180°	C...C	0,0059	0,0064	+0,0154	+0,0177
			C...N	0,0061		+0,0179	
	CR	30°	C...C	0,0056	0,0063	+0,0151	+0,0175
		150°	C...C	0,0053	0,0058	+0,0150	+0,0151
		C...N	0,0050		+0,0153	+0,0153	

Fonte: O autor,2024.

Figura 31 – Esquemas dos BCps(ρ) nos **C1^D**.





Legenda: A ordem alfabética segue o aumento do ângulo θ° : (a) 0° , (b) 30° , (c) 120° , (d) 150° e (e) 180° . Fonte: O autor, 2024.

O $C1^D$ (150°) (Figura 31 – d), considerada a estrutura de menor interação, possui menor magnitude de todas as estruturas desta posição (ρ 0,0050–0,0058 u.a) formando dois pontos críticos com o átomo de nitrogênio ($C \cdots N$). No outro

extremo de interação desta posição, **C1^D** (30°) (Figura 31 – b), o átomo de nitrogênio não participa da formação dos pontos críticos entre os monômeros. Entretanto os BCP formados de maior magnitude são entre os átomos de carbonos ligados diretamente ao nitrogênio. Esta conformação, apesar de ser a que apresentou a maior interação entre os planos aromáticos, não possui a maior magnitude dentre este grupo de estruturas, com uma faixa que corresponde a ρ 0,0056–0,0063 u.a.

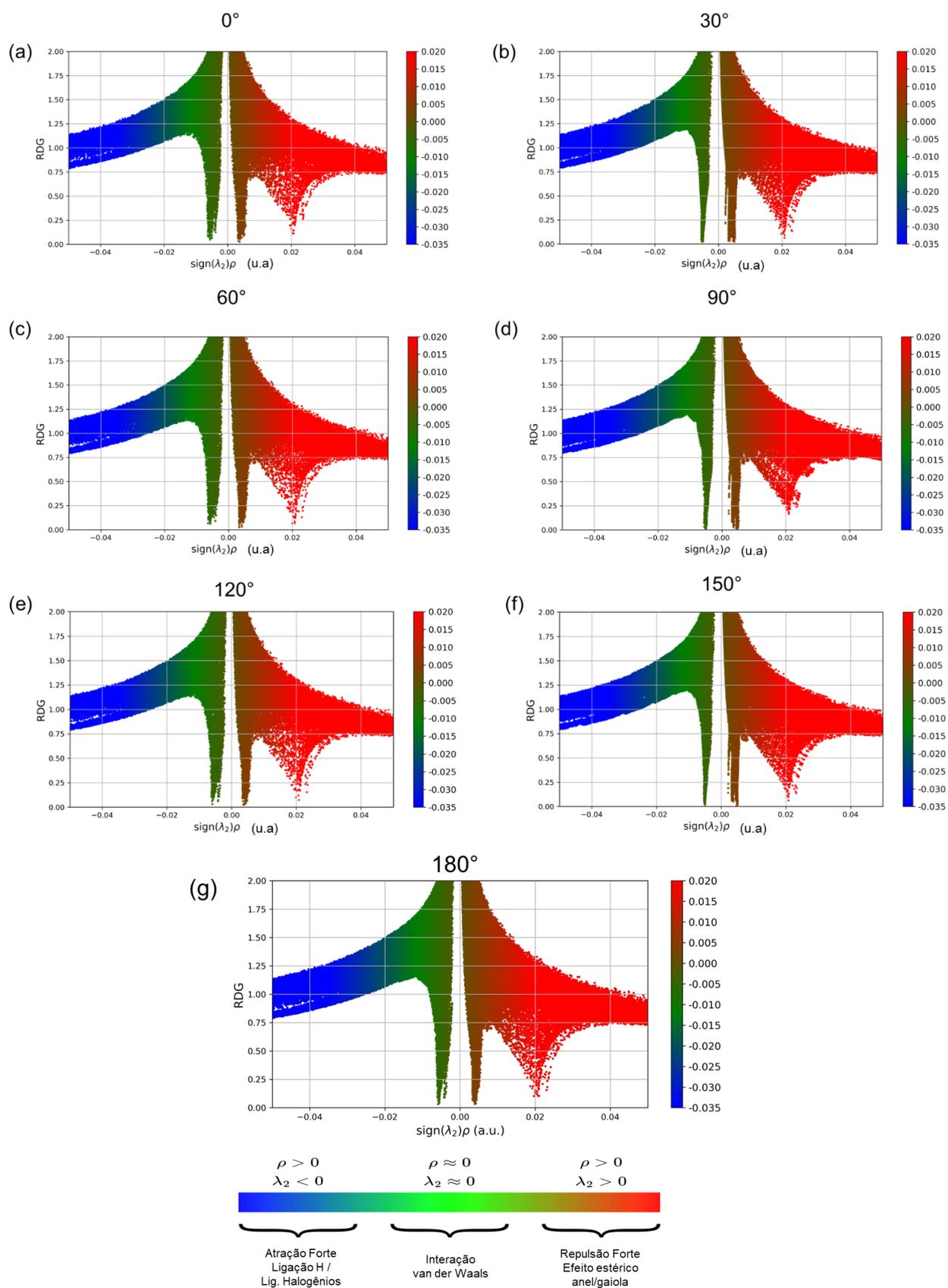
Na outra conformação, onde o átomo de nitrogênio não participa diretamente, **C1^D** (180°) (Figura 31 – e), possui a maior magnitude de interação dos BCPs ρ 0,0059–0,0064 u.a.

As análises NCI de gradiente de densidade reduzida (RDG) para as estruturas N–substituídas, assim como nos **COR^D** mostraram a presença um pico verde na região de baixa densidade, o que indica que as interações entre os monômeros, dentro de cada dímero, são do tipo van der Waals e que substituição não alterou isso. Além disso, não houve formações de picos referente as ligações de hidrogênio intermoleculares.

Estas estruturas também apresentaram a presença do pico vermelho indicativo da repulsão estérica causada pela proximidade entre os anéis aromáticos e os átomos de nitrogênio, e os picos variam de acordo com a conformação. E assim como nos **COR^D** essa repulsão é intensa e compete com as interações de van der Waals.

As análises do gradiente de densidade reduzida (RDG), no gráfico 2D, para os **P1^D**, (Figura 32 – a - g), mostram que essas estruturas mais se assemelham ao comportamento dos dímeros de **COR^D**. Entretanto é possível observar um leve estreitamento do pico na região de baixa densidade (cor verde), nas conformações cruzadas ($\theta=30^\circ$, 90° e 150°), sugerindo uma diminuição dessas interações, o que está em concordância com a energia de interação.

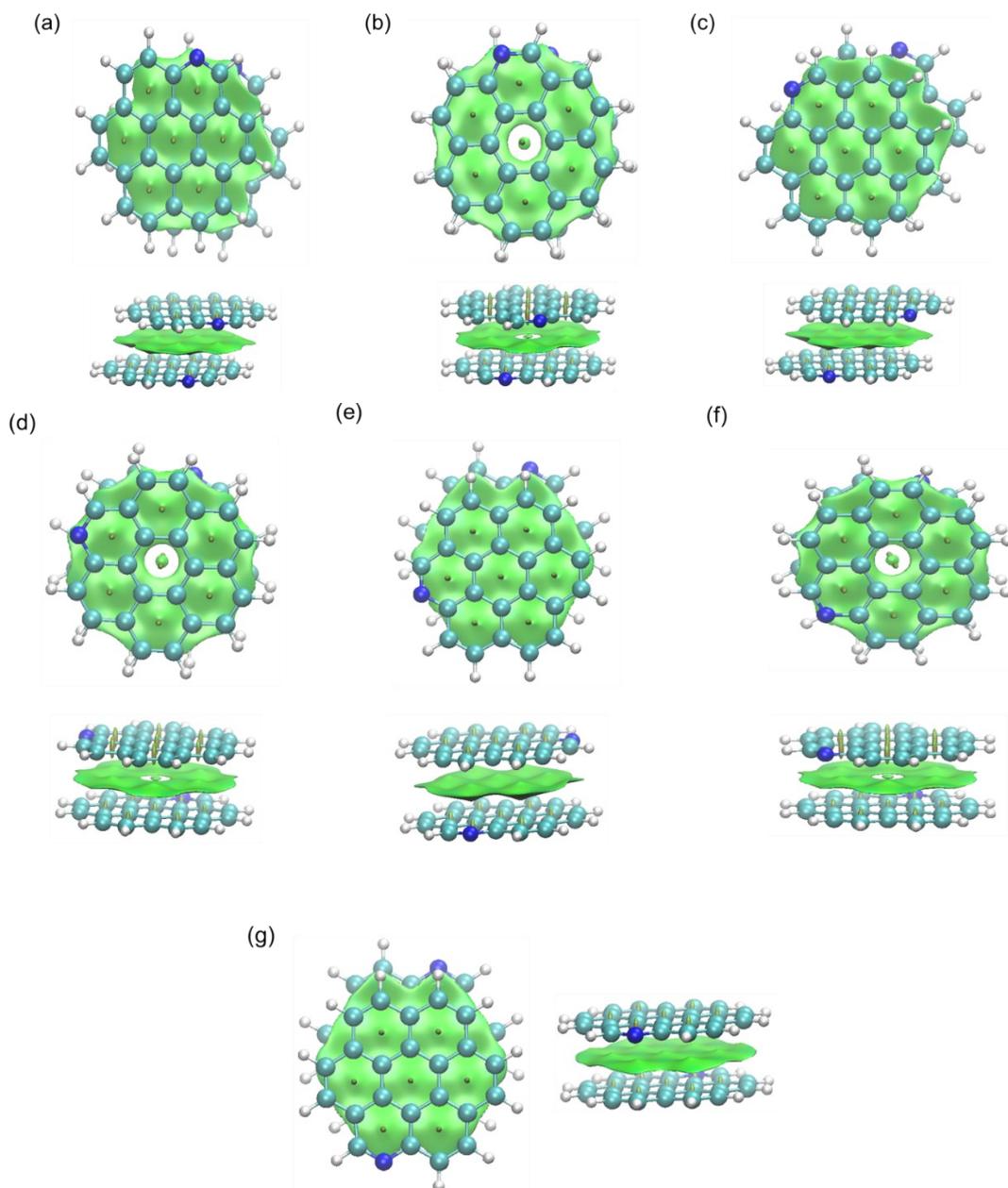
A análise nos Gráficos 3D do RDG (Figura 33) mostra que a grande “área” verde entre os planos aromáticos, correspondente à interação de empilhamento π , sofre uma alteração na forma com a adição do átomo de nitrogênio dependente da posição a qual o átomo está inserido. Em algumas conformações aparecem “falhas” na isosuperfície na região central da estrutura, provavelmente causada pela ausência de densidade nessas áreas.

Figura 32 – Diagrama RDG x $\text{sing}(\lambda_2)\rho$ para os $P1^D$.

Legenda: Isosuperfícies de RDG coloridas de acordo com um esquema RGB no intervalo de $-0,035 < \text{sign}(2\lambda)\rho < 0,020$ u.a.; (a) $\theta=0^\circ$ e (b) $\theta=30^\circ$, (c) $\theta=60^\circ$, (d) $\theta=90^\circ$, (e) $\theta=120^\circ$, (f) $\theta=150^\circ$ e (g) $\theta=180^\circ$.

Fonte: O autor, 2024.

Figura 33 – Gráfico 3D das Isosuperfícies de interações intermoleculares nos ***P1^D***.

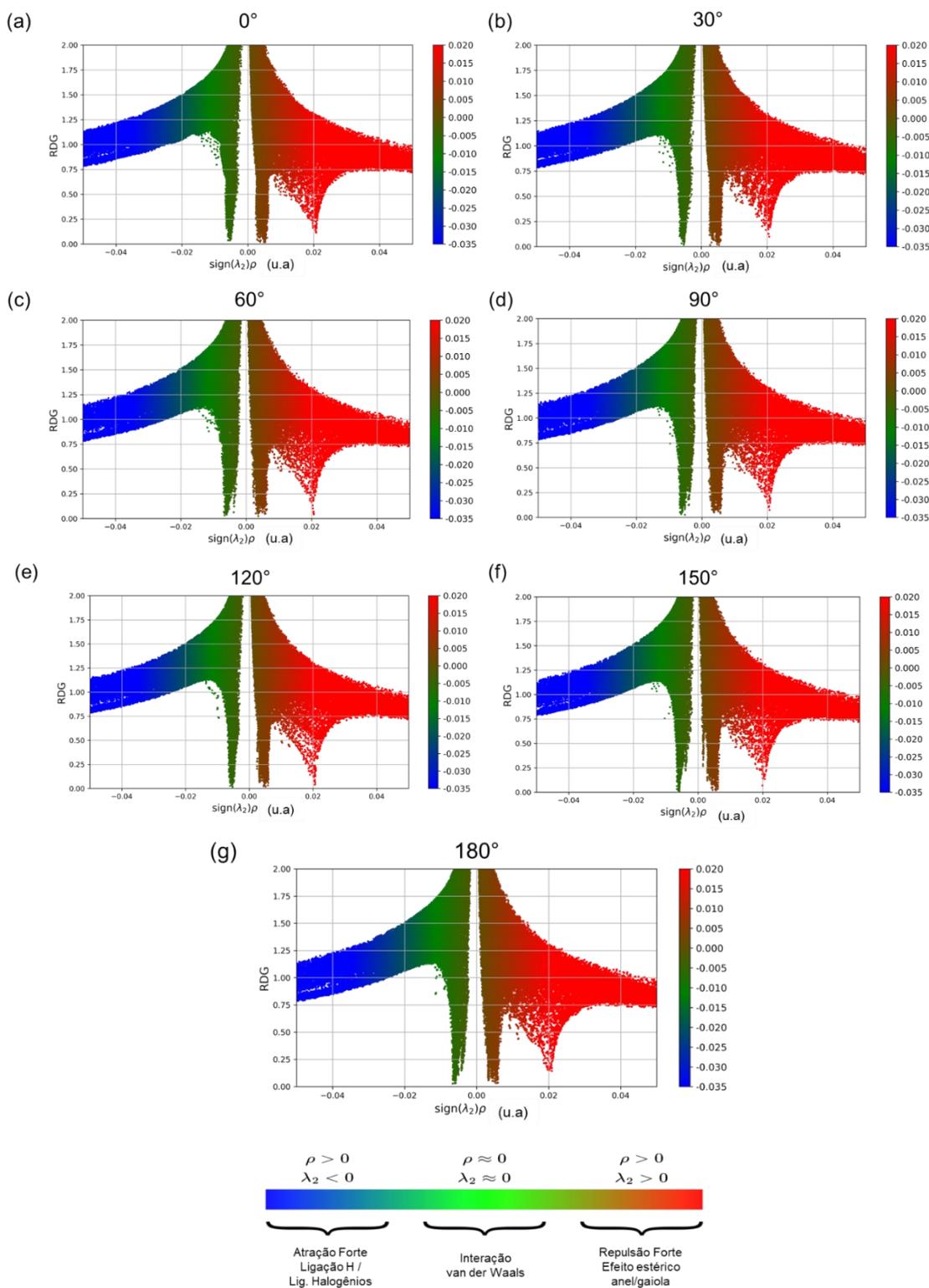


Legenda: Vista superior e lateral dos ***P1^D***. A isosuperfície verde representa as interações de van der Waals. (a) $\theta=0^\circ$ e (b) $\theta=30^\circ$, (c) $\theta=60^\circ$, (d) $\theta=90^\circ$, (e) $\theta=120^\circ$, (f) $\theta=150^\circ$ e (g) $\theta=180^\circ$. Fonte: O autor, 2024.

Nas análises do gradiente de densidade reduzida (RDG), no gráfico 2D, para os ***I1^D***, (Figura 34 – a - g), é possível observar um leve aumento nos picos

na região de baixa densidade (cor verde) assim como nos picos da região do efeito estérico. Como estas estruturas possuem a maior interação entre os planos aromáticos esse efeito está de acordo.

Figura 34 – Diagrama RDG x $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ para os $I1^D$.

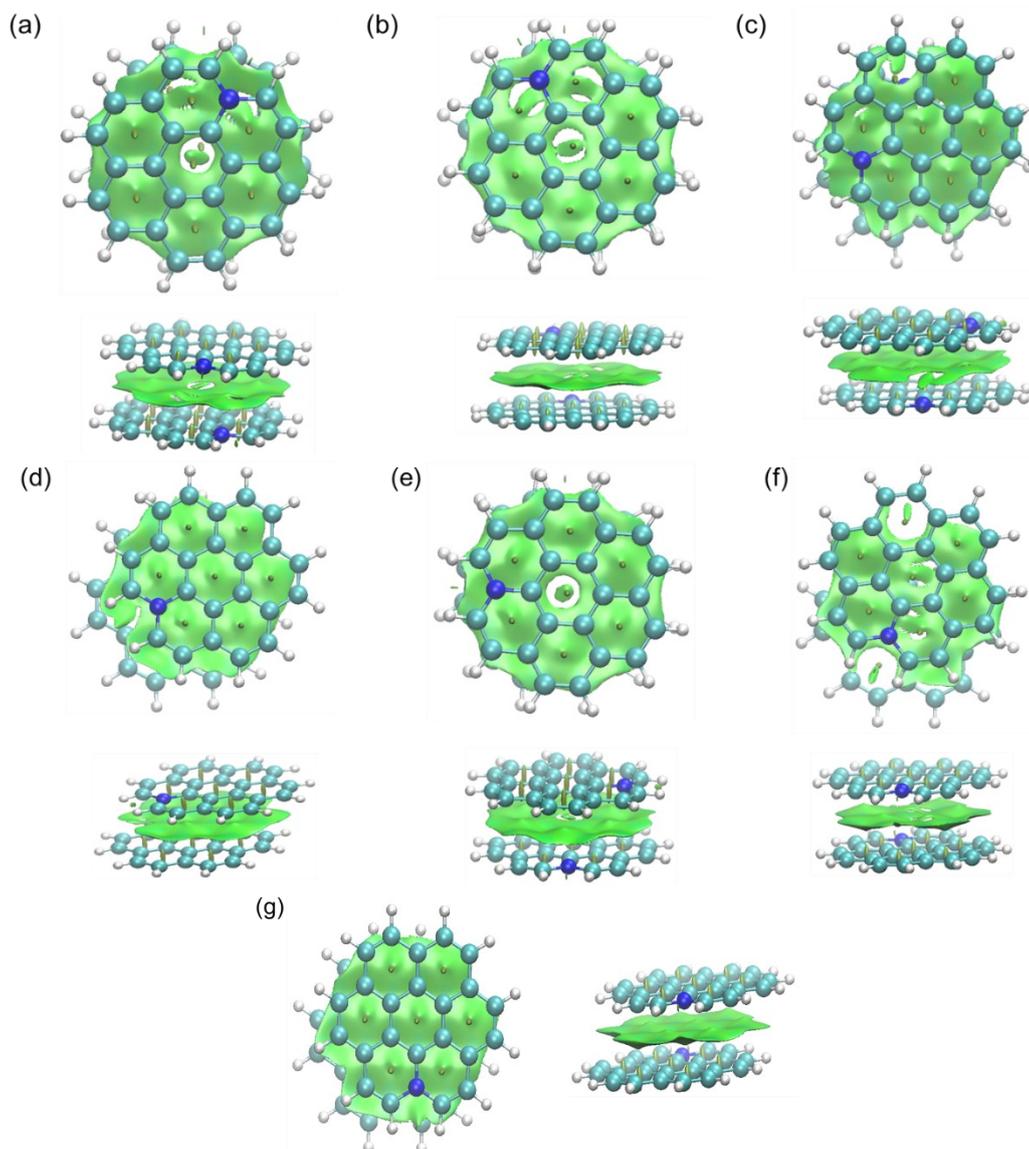


Legenda: Isosuperfícies de RDG coloridas de acordo com um esquema RGB no intervalo de $-0,035 < \text{sign}(2\lambda)\rho < 0,020$ u.a; (a) $\theta=0^\circ$ e (b) $\theta=30^\circ$, (c) $\theta=60^\circ$, (d) $\theta=90^\circ$, (e) $\theta=120^\circ$, (f) $\theta=150^\circ$ e (g) $\theta=180^\circ$.

Fonte: O autor, 2024.

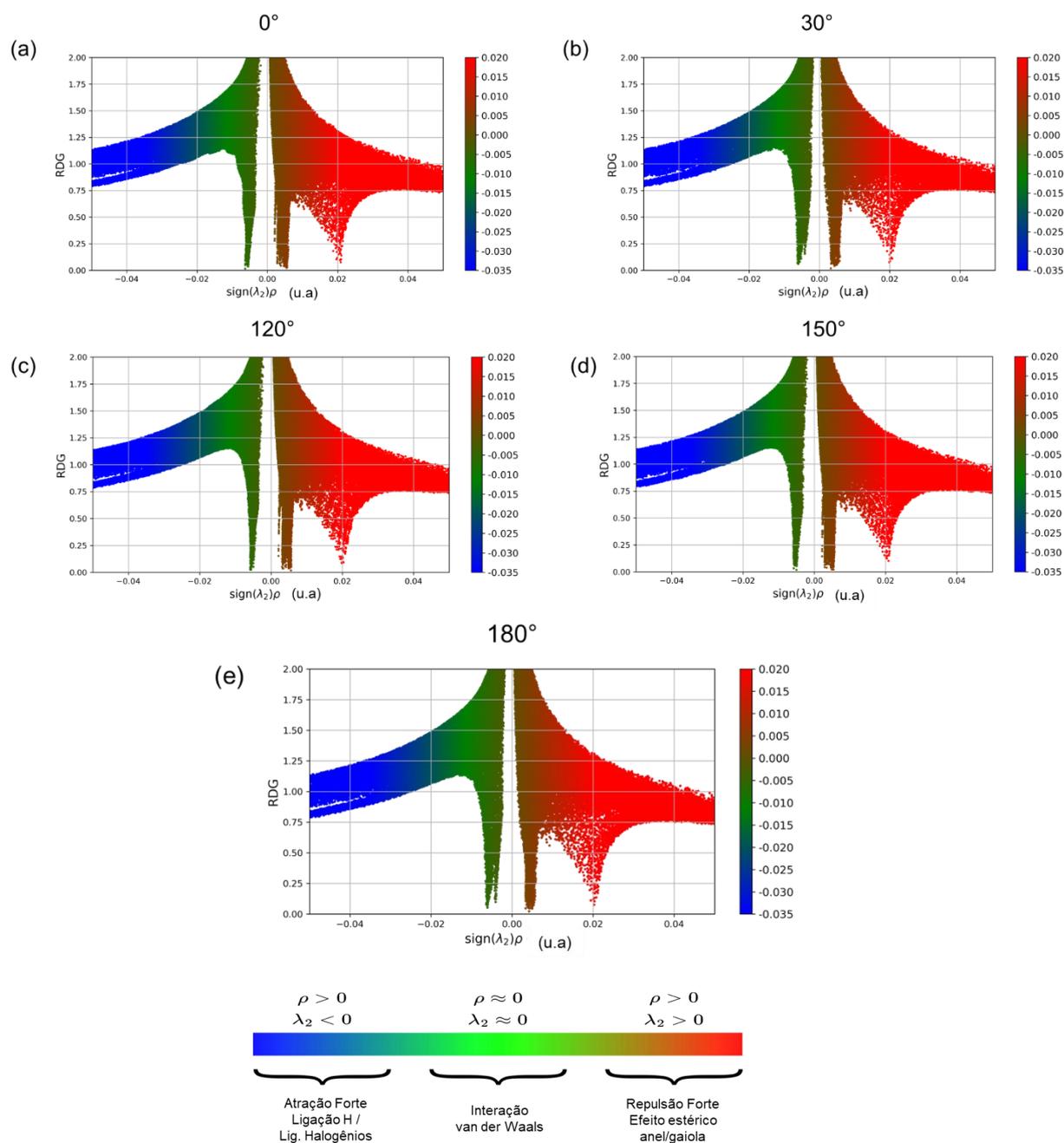
A análise nos Gráficos 3D do RDG (*Figura 33*) para os **11^D** mostra que a grande “área” verde entre os planos aromáticos, correspondente à interação de empilhamento π , sofre uma alteração na forma com a adição do átomo de nitrogênio. A diferença na distribuição da densidade não se restringe apenas a mudança de conformação, mas também a presença do átomo de nitrogênio. A uniformidade da “área” verde entre os planos aromáticos, é alterada principalmente nas estruturas que após a otimização permanecem na configuração cruzada sem deslocamento dos planos aromáticos.

Figura 35 – Gráfico 3D das Isosuperfícies de interações intermoleculares nos $I1^D$.



Legenda: Vista superior e lateral dos $I1^D$. A isosuperfície verde representa as interações de van der Waals. $\theta =$ (a) 0° , (b) 30° , (c) 60° , (d) 90° , (e) 120° , (f) 150° e (g) 180° . Fonte: O autor, 2024.

Nas análises do gradiente de densidade reduzida (RDG), no gráfico 2D, para os $C1^D$, (Figura 36 – a - g), é possível observar a mesma tendência observada nos gráficos dos $I1^D$.

Figura 36 – Diagrama RDG x $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ para os $C1^D$.

Legenda: Isosuperfícies de RDG coloridas de acordo com um esquema RGB no intervalo de $-0,035 < \text{sign}(2\lambda)\rho < 0,020$ u.a; (a) $\theta=0^\circ$ e (b) $\theta=30^\circ$, (c) $\theta=60^\circ$, (d) $\theta=90^\circ$, (e) $\theta=120^\circ$, (f) $\theta=150^\circ$ e (g) $\theta=180^\circ$. Fonte: O autor, 2024.

De acordo com o gráfico 3D (

Figura 37 – a - e), é possível observar que nesta configuração também ocorre a descontinuidade na região central, e isso ocorre nas conformações que

eram cruzadas, ou se tornaram pós otimização, e não ocorreu deslocamento dos planos aromáticos. Os **C1^D** (0°) (

Figura 37 – a), (120°) (

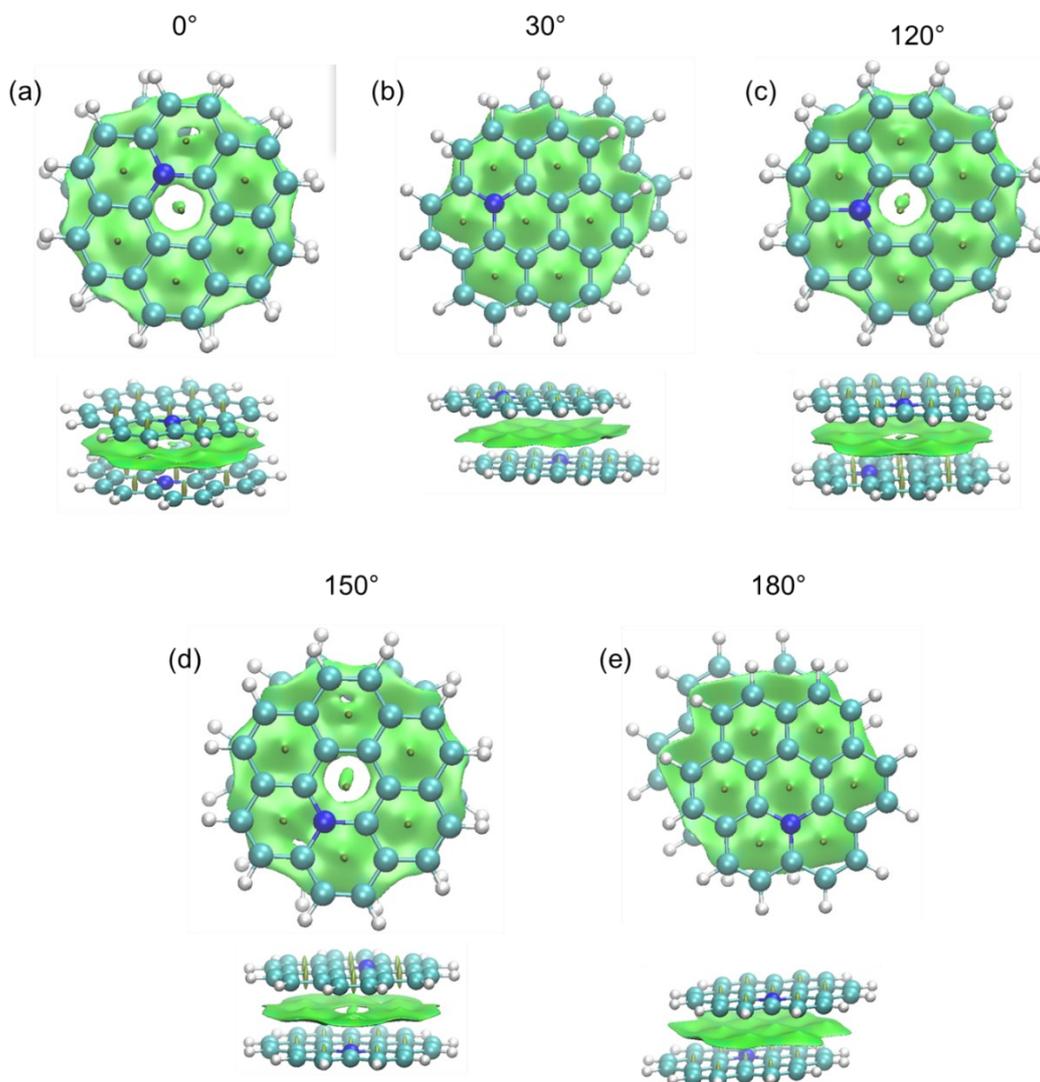
Figura 37 – c) e (150°) (

Figura 37 – d) possuem essa descontinuidade na região central e as menores interações entre seus planos dentro deste grupo de estruturas. Nos **C1^D** (30°) (

Figura 37 – b) e (180°) (

Figura 37 – e), a uniformidade da “área” verde entre os planos aromáticos é grande e não alterada pela presença do átomo de nitrogênio. Vale ressaltar que estas conformações possuem a maior interação, entre os planos aromáticos, neste grupo.

Figura 37 – Gráfico 3D das Isosuperfícies de interações intermoleculares nos **C1^D**.

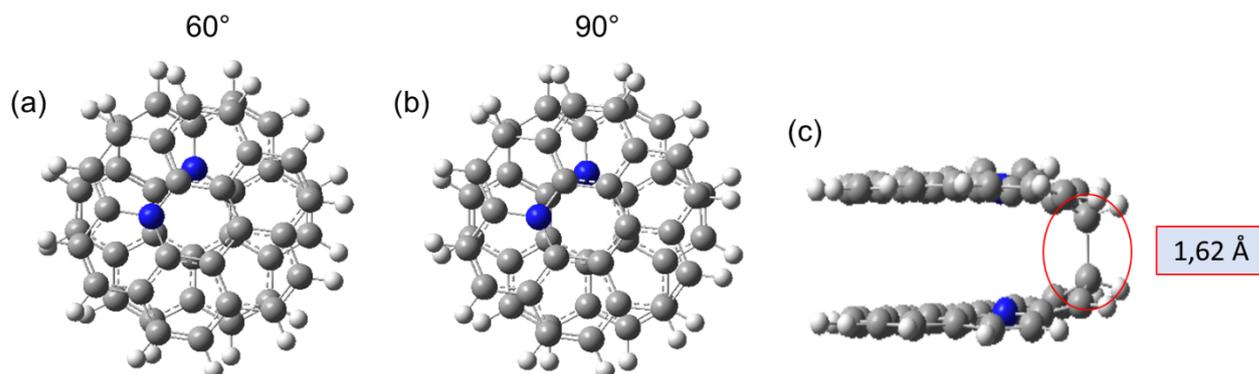


Legenda: Vista superior e lateral dos $C1^D$. A isosuperfície verde representa as interações de van der Waals. (a) $\theta=0^\circ$ e (b) $\theta=30^\circ$, (c) $\theta=60^\circ$, (d) $\theta=90^\circ$, (e) $\theta=120^\circ$, (f) $\theta=150^\circ$ e (g) $\theta=180^\circ$.
 Fonte: O autor, 2024.

a) Os $C1^D$ 60° e 90° .

Os $C1^D$ $\theta=60^\circ$ e 90° (Figura 38) diferente das demais desta substituição apresentaram uma forte interação o que pode ser atribuído ao aparecimento da ligação C—C com distância de 1,62 Å (Figura 38 - c) entre os monômeros. O $C1^D$ (60°) converge para $C1^D$ (90°) e ambas apresentam energia de interação igual a $-69,70 \text{ kcal mol}^{-1}$, com uma distância interplanar de 3,33 Å e uma distância N—N de 3,60 Å.

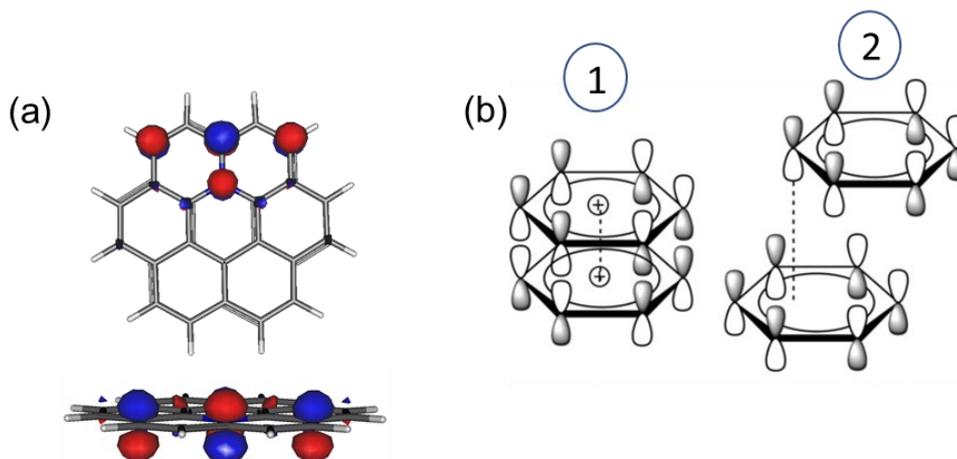
Figura 38 – Dímeros **C1** nas conformações $\theta = 60^\circ$ e 90° otimizados usando a metodologia CAM-B3LYPD3/6-311G(d,p).



Fonte: O autor, 2024.

A formação dessa ligação covalente é semelhante a encontrada nas interações conhecidas como “*pancake bonding*” (Zhang *et al.*, 2020). Essas estruturas se diferenciam do empilhamento π - π porque é caracterizado por uma interação de ligação estabilizada entre os orbitais moleculares ocupados individualmente (SOMOS) de radicais deslocalizados, conforme Figura tal. O que resultou em uma interação mais forte e uma distância de contato com orientação átomo a átomo, diferentemente do empilhamento- π que tem nas estruturas deslocadas o seu arranjo preferencial.

Figura 39 – Esquema das ligações “*pancake*”.



Legenda: (a) Orbitais p do monômero **C1**; (b) Formas de aproximação 1 – Aproximação na interação “*pancake*” e 2 – Aproximação no empilhamento – π .

Fonte: O autor, 2024.

A análise do *gap* nos **C1^D** 60° e 90°, diferente dos demais casos, mostrou um aumento nos valores do *gap* HOMO/LUMO. Isso pode ter acontecido porque os valores do HOMO diminuíram quando comparados ao monômero isolado e o estado fundamental destas estruturas é o *singlete*, sendo mais um indicativo das interações “*pancake*”. Neste tipo de interação os anéis dos dímeros ficam mais aromáticos que os dos monômeros. Sendo assim o valor da diferença mostra que estas estruturas são estáveis e conseqüentemente pouco reativas (Zhang *et al.*, 2020).

Tabela 11 – Energias LUMO e HOMO e o *Gap* LUMO/HOMO (eV) dos dímeros **C1^D** 60° e 90° otimizados usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p)

	θ°	HOMO	LUMO	<i>Gap</i>
MON		–4,48	–0,49	3,99
DIM	60°	–5,50	–0,52	4,98
	90°	–5,50	–0,52	4,98

Fonte: O autor, 2024.

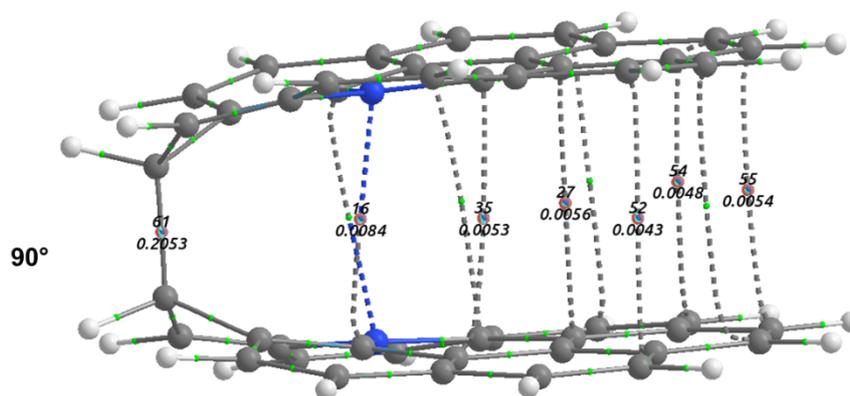
A análise da distribuição de cargas destas estruturas mostrou que apesar de muito semelhantes na geometria e interação, este agregado com elevada contribuição covalente (**C1^D**(90°)–CR) mostra alterações significativas nos **N^{GC}** que passam de positivos para cargas de magnitude muito próxima à zero em relação ao monômero isolado (**N^{GCs}** = –0,021 e, **N^{GCi}** = +0,031 e contra +0,329 e, respectivamente), um possível indicativo de transferência de elétrons para estes nitrogênios nesta conformação. A outra variação que se destaca é sobre os átomos de carbono periféricos P2 e P11, que apresentam elevadas mudanças em suas cargas após formação do dímero (+0,320 e e +0,242 e contra –0,325 e). Tais átomos passam a se ligar de forma covalente, com clara mudança de hibridização de sp² para sp³ e comprimento de ligação P2^s–P11ⁱ de 1,62 Å, distância muito inferior à faixa de distâncias interplanares observadas nos demais dímeros (3,31 Å –3,59 Å).

A análise QTAIM, (Figura 40 – a e b, nas conformações $\theta=60^\circ$ e 90° mostrou que a ligação formada entre os carbonos dos monômeros superior e inferior tem magnitude uma ligação covalente ($\sim 10^{-2}$ u.a), visto que os valores

encontrados (C–C BCP: $\rho=0.20544$ u.a e $\nabla^2\rho = -0.37116$ u.a.) de acordo com a literatura, são indicativos deste tipo de ligação (Koch; Popelier, 1995).

Além disso as demais magnitudes dos BCPs destas estruturas, onde o átomo de nitrogênio participa (Tabela 12), mostraram valores de densidade maiores que os encontrados para as outras conformações estudadas. Este resultado aponta que a substituição do átomo de nitrogênio nestas posições intensificará o efeito da agregação. Em ambas as conformações os dois átomos de nitrogênio presentes em cada monômero formam pontos críticos de ligação com os carbonos opostos (C \cdots N) com magnitudes bem semelhantes.

Figura 40 – Esquemas dos BCps(ρ) para os $C1^D$ 60° e 90°.



Legenda: $C1^D$ (90°). As esferas em verde representam os pontos críticos (BCP) de ligação.
Fonte: O autor, 2024.

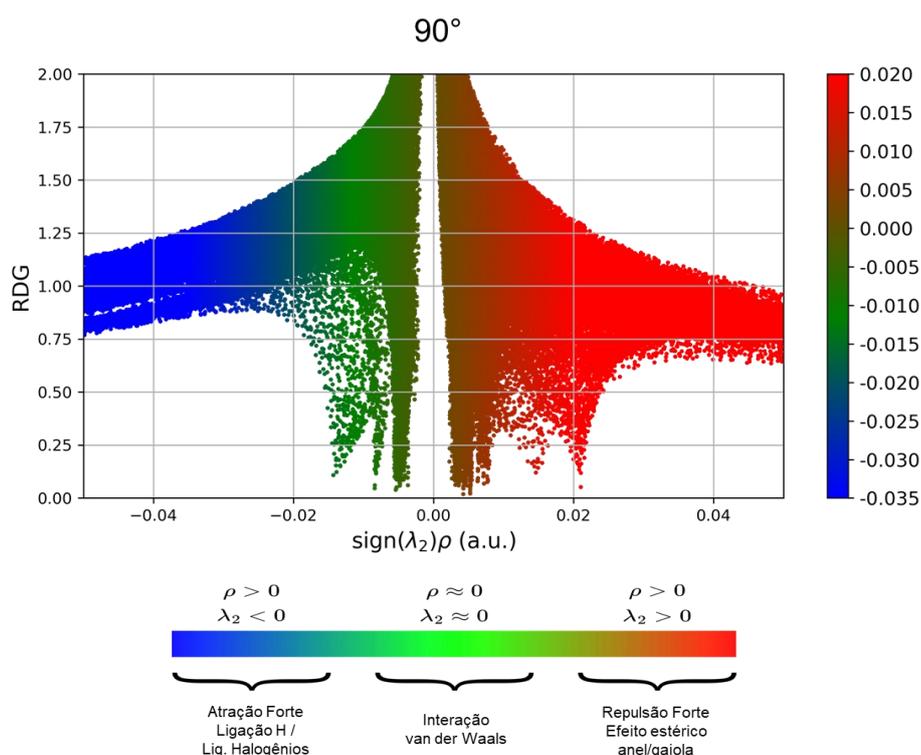
Tabela 12 – Valores mínimos e máximos da densidade eletrônica, ρ , e do laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho$, para os diferentes tipos de interações não covalentes identificadas nos $C1^D$ 60° e 90°.

DIM	C	θ°	BCP	ρ		$\nabla^2\rho$	
				min	max	min	max
COR^D	SA	0°	C \cdots C	0,0055	0,0059	+0,0152	+0,1579
	CR	30°	C \cdots C	0,0050		+0,1579	
$C1^D$	SA	60°	C–C	0,2054		–0,3711	
			C \cdots C	0,0042	0,0054	+0,0108	+0,0135
	CR	90°	C \cdots N	0,0084		+0,0261	
			C–C	0,2053		–0,3705	
	CR	90°	C \cdots C	0,0043	0,0054	+0,0110	+0,0136
			C \cdots N	0,0084		+0,0262	

Fonte: O autor, 2024.

As análises do gradiente de densidade reduzida (RDG), no gráfico 2D, para os dímeros destas conformações (Figura 41 – a-b), mostram um surgimento de novos picos tanto na região de baixa densidade (cor verde), como na região repulsiva (cor vermelha) causada pelo efeito estérico. Este comportamento pode estar atrelado a formação da ligação, que aproxima os monômeros aumentando tanto a repulsão como provavelmente a magnitude da interação de vdW.

Figura 41 – Diagrama RDG x $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ para os $C1^D$ 60° e 90°.

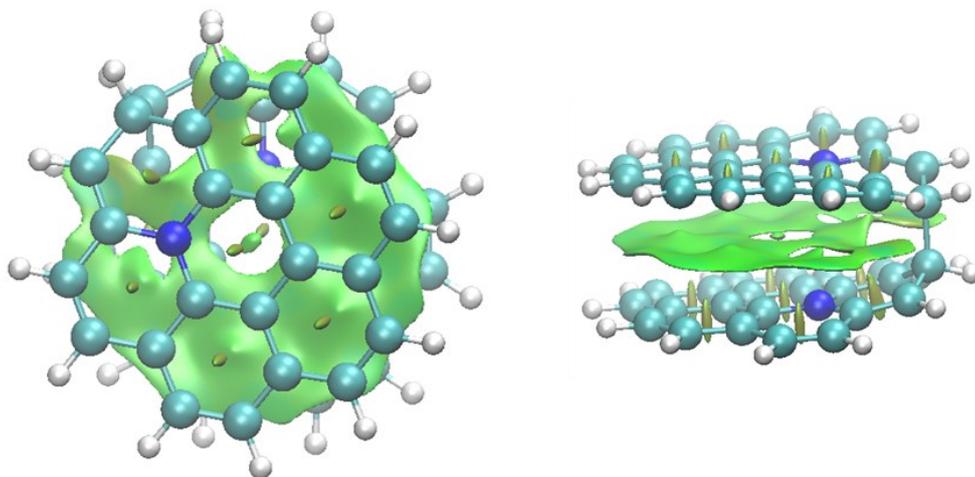


Legenda: Isosuperfícies de RDG coloridas de acordo com um esquema RGB no intervalo de $-0,035 < \text{sign}(2\lambda)\rho < 0,020$ u.a;

Fonte: O autor, 2024.

De acordo com o gráfico 3D (Figura 42 – a - b), é possível observar que nestas conformações também ocorre a descontinuidade na região central, visto que elas permanecem cruzadas e não ocorreu deslocamento dos planos aromáticos. Entretanto há uma outra região de descontinuidade nos anéis onde se forma a ligação entre os monômeros. Isso pode ser mais um indicativo da formação dessa ligação de magnitude covalente, influenciada pela posição do átomo de nitrogênio.

Figura 42 – Gráfico 3D das Isosuperfícies de interações intermoleculares nos $C1^D$ 60° e 90°.

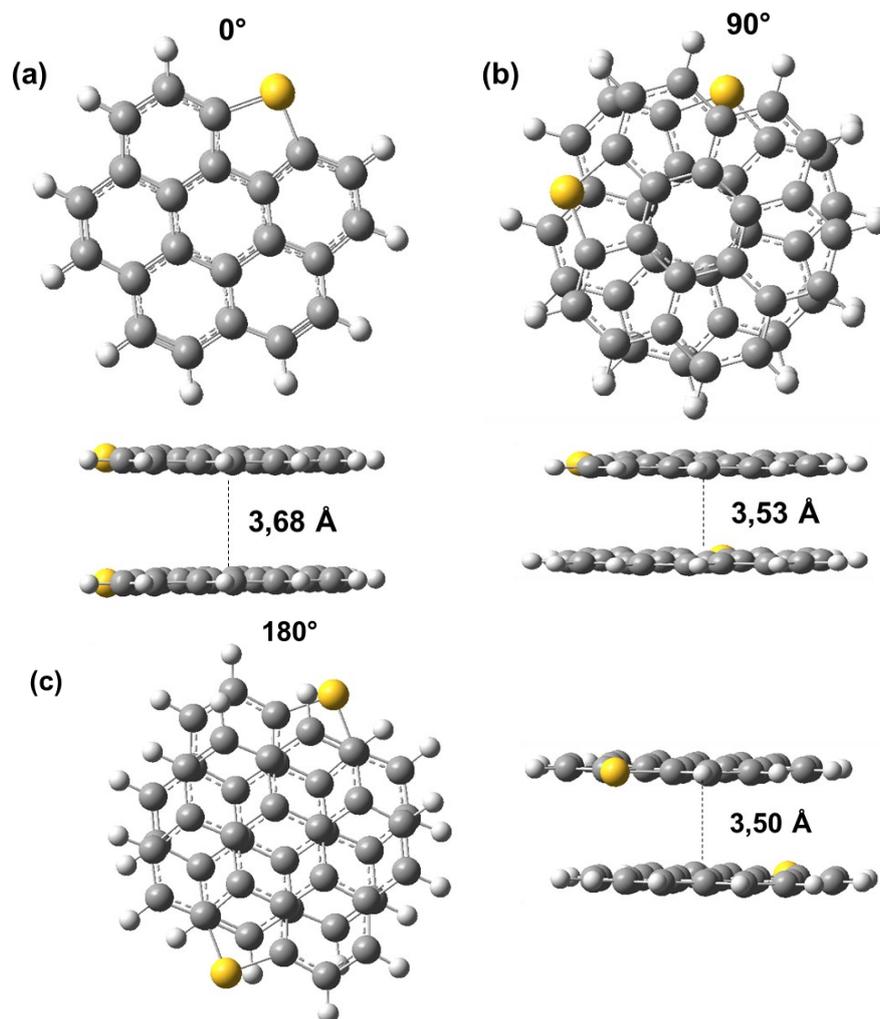


Legenda: Vista superior e lateral dos $C1^D$ 60° e 90°. A isosuperfície verde representa as interações de van der Waals
Fonte: O autor, 2024.

6.1.3. Dímeros S-Substituídos

Após a otimização das estruturas do monômero de coroneno substituído pelo átomo de enxofre as estruturas diméricas foram construídas e otimizadas e são mostradas na Figura 43.

Figura 43 – Estruturas otimizadas dos $S1^D$.



Legenda: Partindo das conformações sanduíche (ângulos de giro $\theta = 0^\circ$ e 180°) e cruzada (ângulos de giro $\theta = 90^\circ$) nas vistas superior e lateral.

Fonte: O autor, 2024.

Na Tabela 13 podemos observar a análise conformacional dos **S1^D** e o cálculo das energias de interação mostra que a substituição e a posição do heteroátomo influenciam diretamente no valor da energia encontrada. Entretanto, diferente dos dímeros nitrogenados, as estruturas S-substituídas apresentaram menor interação entre os planos aromáticos independente da conformação quando comparados ao **COR^D**.

Tabela 13 – Parâmetros estruturais, ângulo de giro (θ°) e distâncias (em Å) interplanar (d_{int}) e S—S ($d_{\text{S-S}}$) e energia de interação (kcal mol^{-1}) nos **S1^D** otimizados usando a metodologia CAM-B3LYPD3/6-311G(d,p).

Conformação	θ°	d_{int}	$d_{\text{S-S}}$	E_{int}
-------------	----------------	------------------	------------------	------------------

$S1^D$	SA			inicial	final	
		0°	3,68	3,50	3,85	-11,28
		180°	3,50	7,64	9,43	-15,73
	CR	90°	3,53	5,94	5,94	-15,83

Fonte: O autor, 2024.

Este comportamento foi observado por Castellano e colaboradores (2011) ao estudarem dímeros de benzeno, piridina e tiofeno em diferentes posições com o método DFT/GGA PW91 e o conjunto base DNP, onde o dímero de benzeno apresentou melhor interação na conformação paralela, pois privilegiava a interação π - π . Entretanto no caso dos dímeros de tiofeno, essa interação não era favorecida, pois era fortemente repulsiva, pois para este dímero, a conformação ideal, seria a conformação em forma de T, já que privilegiaria a interação σ - π (Castellano; Gimon; Soscun *et al.*, 2011). Contudo a conformação em T, não é adequada para o estudo da agregação asphaltênica que privilegia as interações π - π , por conta do efeito estérico causado pelas cadeias laterais destas estruturas e as dificuldades para se estabilizar esta estrutura asphaltênica em fase condensada (Balestrin; Loh, 2020; Carauta *et al.*, 2005; Rashid *et al.*, 2019).

Em outro trabalho, Sodero e colaboradores (2016) estudaram por meio da dinâmica molecular, com o campo de força GROMOS96, quatro modelos diferentes de asfaltenos de modo a avaliar a influência da posição do átomo de enxofre na parte aromática e lateral destas estruturas. Eles identificaram que a posição do átomo de enxofre tem um efeito nas interações intermoleculares não covalentes, existentes nesses sistemas, mesmo que a cadeia lateral seja importante para determinar a agregação, as principais interações entre as moléculas são produzidas pelos núcleos aromáticos, que orientam de forma paralela as moléculas. Além disso, eles concluíram que um átomo de enxofre no anel aromático não impede a agregação, o que está de acordo com os presentes resultados obtidos com um método DFT (Sodero *et al.*, 2016).

Luna Ramirez e colaboradores (2021) estudaram a influência dos heteroátomos por meio de dinâmica molecular. Eles avaliaram que moléculas contendo heteroátomos demonstraram uma maior tendência agregação do que estruturas sem, entretanto, para eles, moléculas com o enxofre teriam maior propensão a agregar, o que não foi visto neste trabalho. Isso pode ter ocorrido

pelo fato de que a dinâmica molecular não consegue avaliar o efeito da repulsão que a presença dos átomos de enxofre causa como será discutido neste trabalho.

No **S1^D** (0°) (Figura 43 – a) apresentou a menor interação (–11,28 kcal mol⁻¹), dentre todas as estruturas provavelmente por conta da repulsão entre os planos aromáticos, que não deslocaram, deixando os átomos de enxofre bem próximos. No **S1^D** (90°) (Figura 43 – b) apresentou a maior estabilidade e a maior interação entre os monômeros (–15,83 kcal mol⁻¹), com uma variação mínima da distância entre os planos e uma distância intermediária entre os átomos de enxofre. No **S1^D** (180°) (Figura 43 – c), os planos aromáticos se deslocam e a distância entre eles é a menor dentre as estruturas S–substituídas, entretanto apresentou uma interação intermediária (–15,73 kcal mol⁻¹).

A análise dos orbitais de fronteira (Tabela 14) mostra uma diminuição nos valores de *gap*, quando comparados aos monômeros sem e com substituição, o que é atribuído ao empilhamento π (Adkins *et al.*, 2017). Quando a comparação é relacionada a estabilidade, podemos observar que o maior *gap* não é da estrutura de maior interação, e sim da intermediária, a conformação $\theta=180^\circ$ (5,64 eV).

Tabela 14 – Energias LUMO e HOMO e o Gap LUMO/HOMO (eV) do monômero isolado e dos dímeros otimizados usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).

Estruturas	θ °	HOMO	LUMO	Gap
Mon	0°	–6,82	–0,81	6,01
	0°	–6,37	–0,90	5,47
S1^D	90°	–6,46	–0,88	5,58
	180°	–6,43	–0,79	5,64

Fonte: O autor, 2024.

A análise da distribuição de cargas, nos dímeros do **S1^D** mostrou que é possível observar uma variação na magnitude das cargas dependendo da posição do heteroátomo. O dímero contendo o átomo de enxofre, que apresenta a maior energia de agregação, **S1^D**(90°)–CR, mostra a maior mudança na carga

do enxofre após formação do dímero ($S1^s = -0,373 \text{ e}$ e $S1^i = -0,372 \text{ e}$ contra $-0,085 \text{ e}$) dentre as três conformações obtidas (ver Tabela A22). Outro ponto importante é a mudança da carga sobre três átomos de carbono intermediários (I3s, I6s e I6i) que passam de positivos (todos $+0,267 \text{ e}$ por simetria) para levemente negativos ($-0,035 \text{ e}$, $-0,098 \text{ e}$ e $-0,110 \text{ e}$). Esta é a única conformação que apresenta carbonos intermediários com cargas negativas.

A análise QTAIM dos $S1^D$ (Figura 44 e Tabela 15) mostra que as linhas entre os dímeros são pontilhadas, indicativo de interações não covalentes, o que é corroborado pelos BCPs, Tabela 15, que apresentaram valores de ρ e $\nabla^2\rho$ dentro da faixa de valores esperado as interações de van der Waals ($\sim 10^{-3} \text{ u.a}$ e positivas, respectivamente) (Koch; Popelier, 1995).

Tabela 15 – Valores mínimos e máximos da densidade eletrônica, ρ , e do laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho$, para os diferentes tipos de interações não covalentes identificadas nos $S1^D$.

DIM	C	θ°	BCP	ρ		$\nabla^2\rho$	
				min	máx	min	máx
COR^D	SA	0°		0,0055	0,0059	+0,0152	+0,1579
	CR	30°	C...C	0,0050		+0,1579	
S1^D	SA	0°	C...C	0,0035	0,0042	+0,0096	+0,0095
			S...S	0,0053		+0,0167	
	180°	C...C	0,0053	0,0056	+0,0148	+0,0148	
		C...S	0,0050		+0,0151		
	CR	90°	C...C	0,0049	0,0050	+0,0125	+0,0127
			C...S	0,0063		+0,0190	

Fonte: O autor, 2024.

A análise da Tabela 15 mostra que existem três tipos diferentes de interação nas estruturas $S1^D$ a interação C...C, a interação C...S e a interação S...S. Dentre elas a estabilidade relativa das estruturas diméricas indica que as interações C...C (BCP: $\rho=0,0059$ e $\nabla^2\rho = + 0,15786 \text{ u.a}$ são no geral as mais fortes. Os $S1^D$ de maior interação também possuem maior magnitude na formação dos BCPs entre os monômeros: $S1^D$ (0°) possui magnitude 0,0035–0,0053, $S1^D$ (90°) possui magnitude 0,0049–0,0063 e $S1^D$ (180°) possui magnitude 0,0050–0,0056.

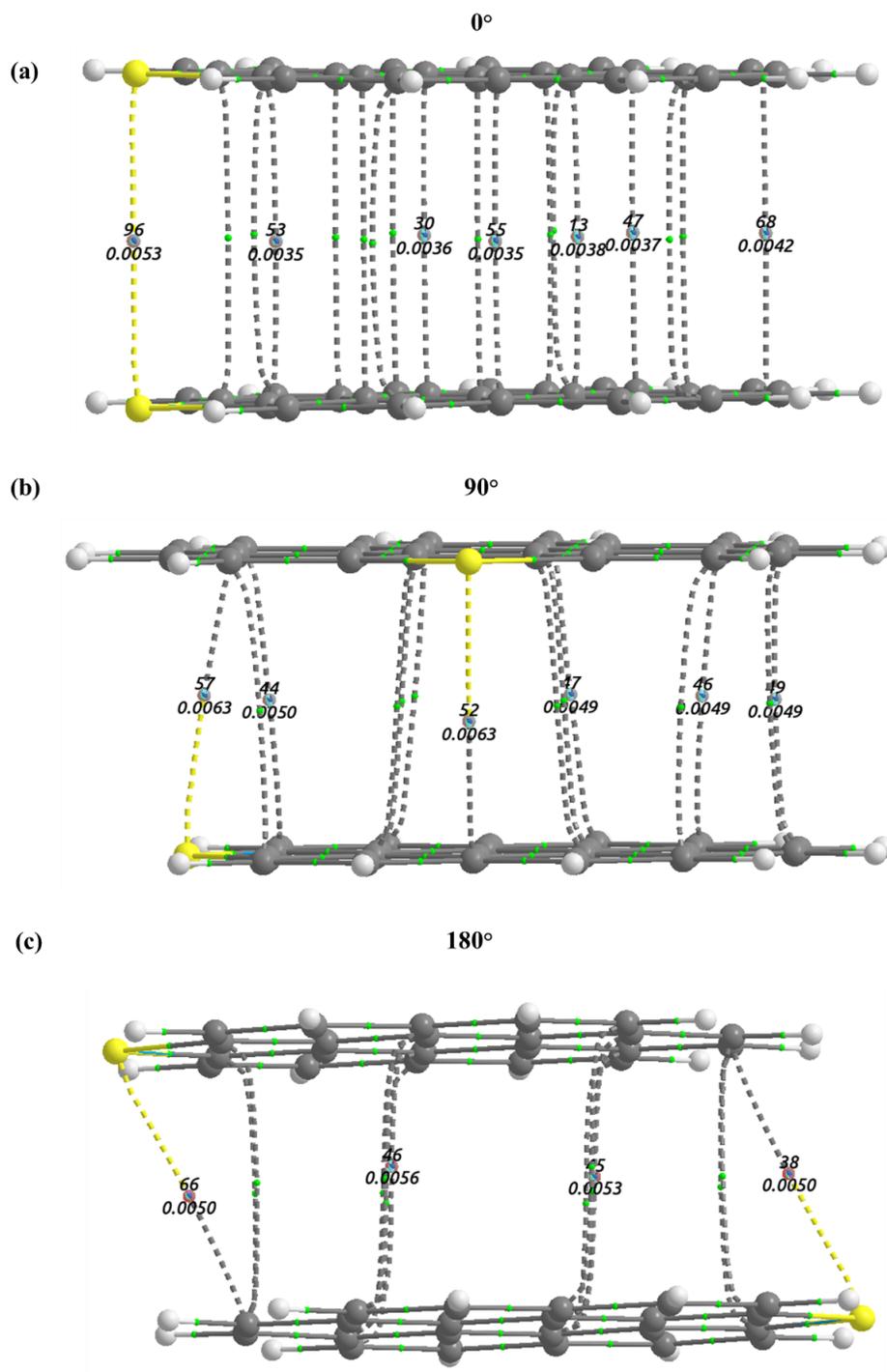
Nos $S1^D$, os átomos de enxofre formam pontos críticos de ligação com valores maiores do que os encontrados no restante da estrutura. Além disso, quanto mais afastado os átomos de enxofre estão, menor é a magnitude da ligação as quais eles participam. Em $S1^D$ (0°) (Figura 44 – a) o único em que o enxofre forma BCP entre si, o BCP S...S, é o maior dentro dessa conformação, podendo ser um indicativo de que a repulsão entre os átomos de enxofre causa uma diminuição na interação entre os átomos.

Em $S1^D$ (90°) (Figura 44 – b) a de maior interação, são formados dois pontos críticos entre os átomos de enxofre e os átomos de carbono (BCP C...S). Em $S1^D$ (180°) (Figura 44 – c) formados dois pontos críticos entre os átomos de enxofre e os átomos de carbono (BCP C...S) sendo a menor magnitude encontrada quando comparada as outras três conformações.

O efeito dessa proximidade entre os átomos de enxofre, principalmente em $S1^D$ (0°), causa uma falha na grande “área” verde entre os planos dos anéis aromáticos como visto na Figura 46 . Este resultado mostra que o átomo de enxofre interfere na interação de van der Waals, como ele é rico em elétrons influencia na nuvem π do outro monômero. E pode ser por este motivo, os $S1^D$, apresentaram menor interação do que o COR^D .

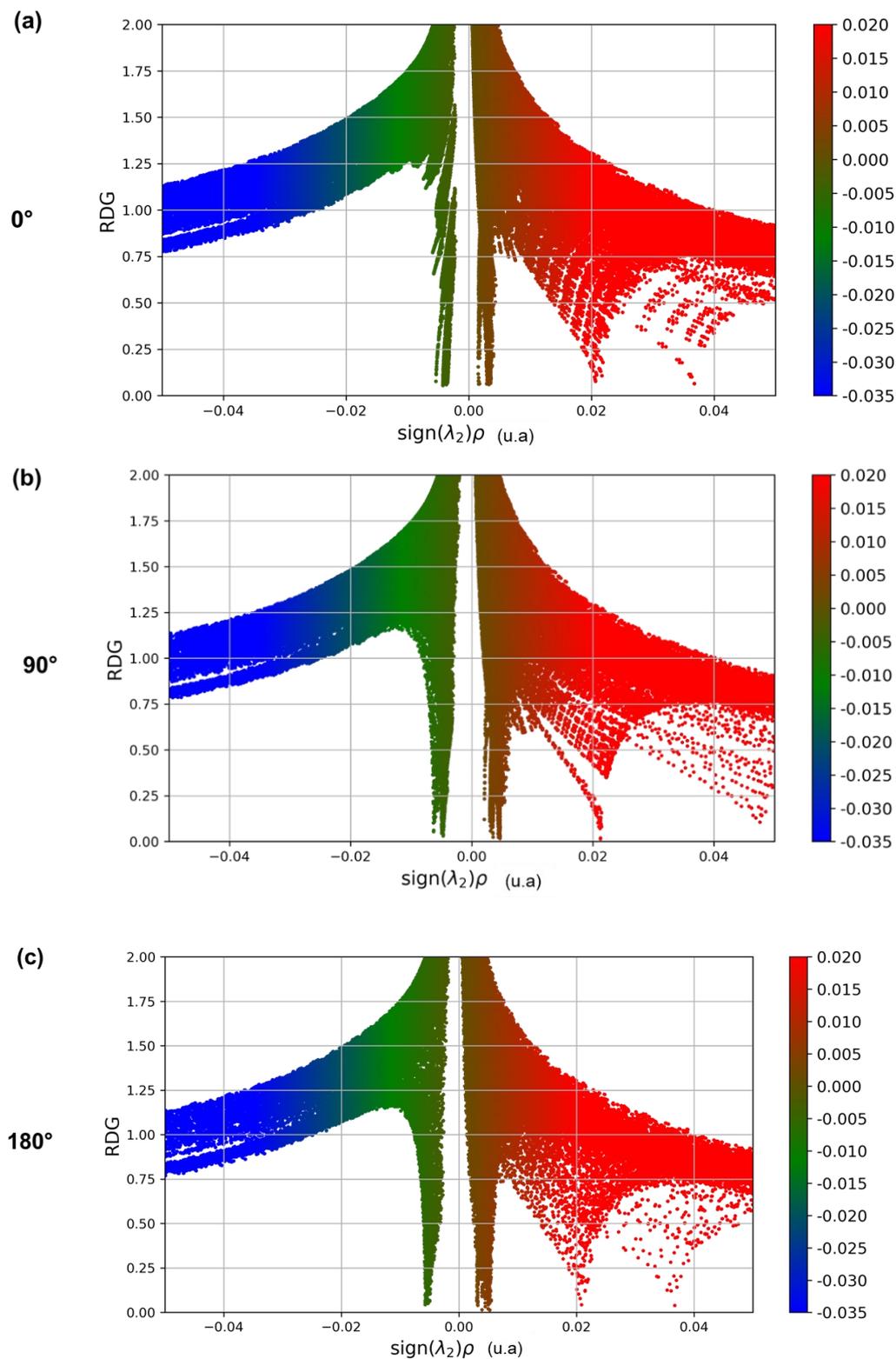
No $S1^D$ (90°) (Figura 46 – b) a “falha” só aparece na região central e não é observada no $S1^D$ (180°) (Figura 46 – c), nem mesmo na região onde o átomo de enxofre está presente. Isso pode estar relacionado ao deslocamento entre os planos aromáticos, e a distância entre os átomos de enxofre, possibilitando uma interação mais eficaz entre as nuvens π de ambos anéis aromáticos.

Figura 44 – Esquemas dos BCps(ρ) nos $S1^D$.



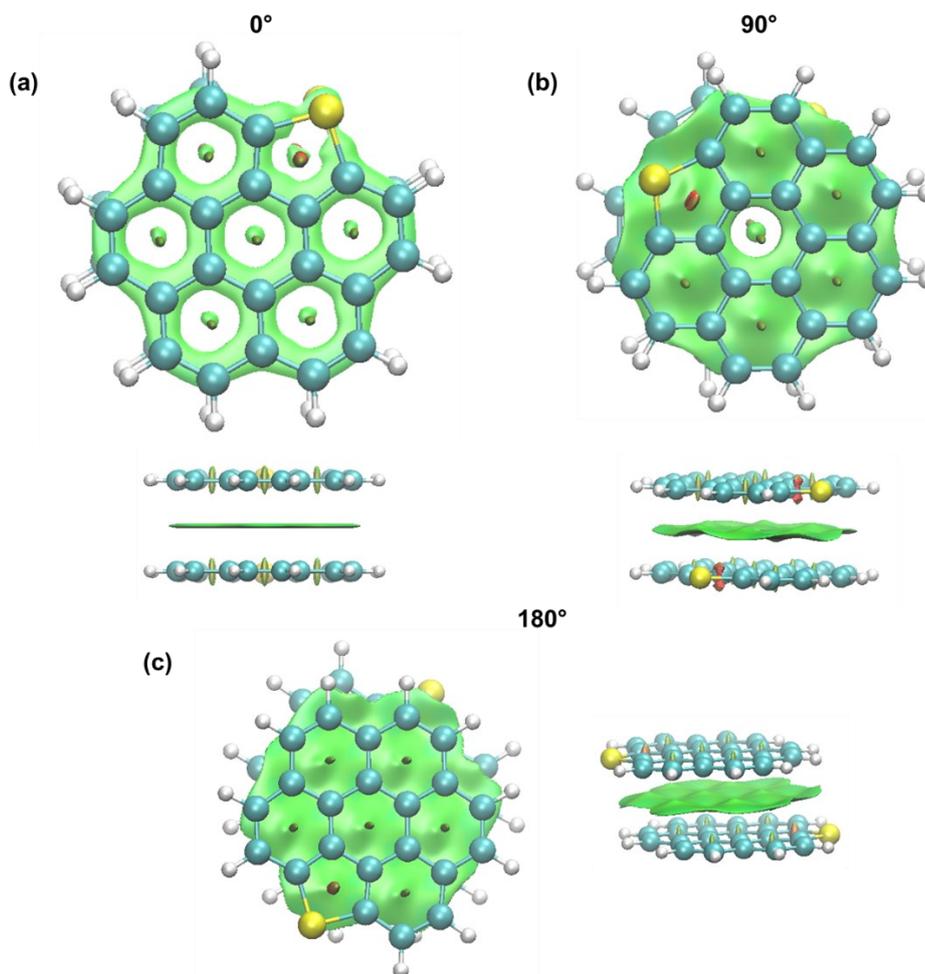
Legenda: $S1^D$ (a) (0°) e (b) (90°) e (c) (180°). As esferas em verde representam os pontos críticos (BCP) de ligação.
 Fonte: O autor, 2024.

Figura 45 – Diagrama RDG x $\text{sing}(\lambda_2)\rho$ para $S1^D$.



Legenda: Isosuperfícies de RDG coloridas de acordo com um esquema RGB no intervalo de $-0,035 < \text{sign}(2\lambda)\rho < 0,020$ u.a; (a) $\theta=0^\circ$ e (b) $\theta=90^\circ$ e (c) $\theta=180^\circ$.
 Fonte: O autor, 2024.

Figura 46 – Gráfico 3D das Isosuperfícies de interações intermoleculares nos **S1^D**.



Legenda: Vista superior e lateral dos **S1^D**. A isosuperfície verde representa as interações de van der Waals. (a) $\theta=0^\circ$, (b) $\theta=90^\circ$ e (c) $\theta=180^\circ$.

Fonte: O autor, 2024.

6.1.4. Análise de decomposição de energia baseada no campo de força

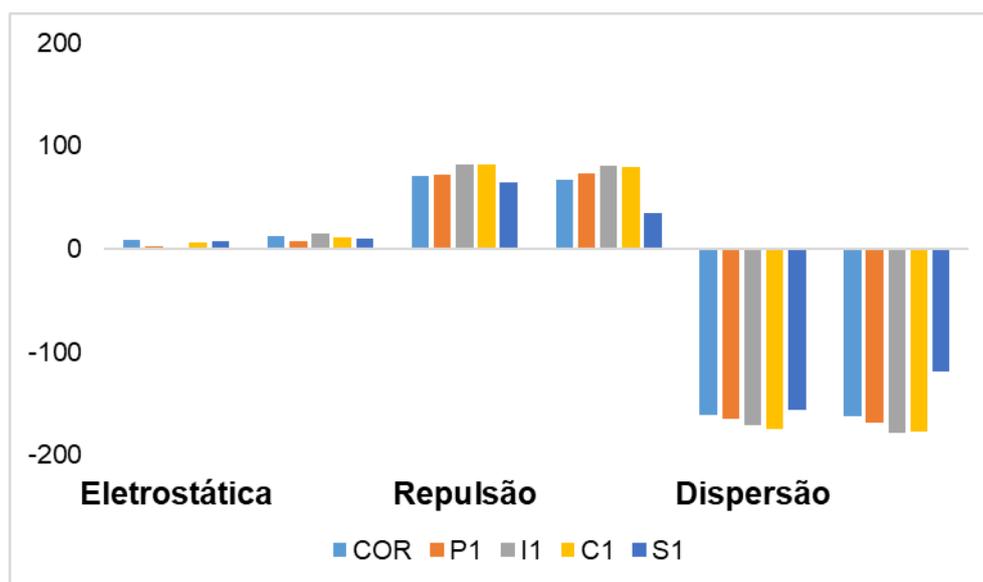
Para determinar os tipos de interações fracas (dispersão, eletrostática e repulsão de Pauli para energia de ligação total) presentes na dimerização foi realizada uma decomposição de energia utilizando o campo de força AMBER (EDA-FF) (Tian; Feiwu, 2012; Tian *et al.*, 2024; Wang *et al.*, 2004). As fragmentações foram realizadas para as estruturas de menor e maior interação encontradas na análise energética (**COR^D** (0° e 30°), **P1^D** (30° e 180°), **I1^D** (0° e

150°), **C1^D** (30° e 150°) e **S1^D** (0° e 90) e os resultados são mostrados nos Gráfico 6 – 7.

O objetivo desta análise é quantificar os efeitos majoritários que mantêm os dímeros estáveis. Este método foi utilizado por Deng e colaboradores (2023) para avaliar as diferentes contribuições existentes em estruturas diméricas de asfaltenos que interagem via interações fracas durante o envelhecimento oxidativo (Deng *et al.*, 2023). Foi utilizado com sucesso cálculos de mecânica quântica nos quais as energias de interação obtidas pelo EDA–FF estavam muito próximas da energia de interação vista calculada com o DFT. Sugerindo que o método EDA–FF era adequado para os sistemas modelos de asfaltenos.

Pode-se observar no Gráfico 5 que a energia de dispersão apresentou efeito negativo na interação, indicando um papel atrativo na interação intermolecular sendo a contribuição mais significativa. Embora caiba mencionar que a energia de repulsão, que caracteriza o efeito estérico, apresentou efeito significativo em todas as conformações.

Gráfico 5 – Análise de decomposição da energia (EDA–FF) de interação nos dímeros



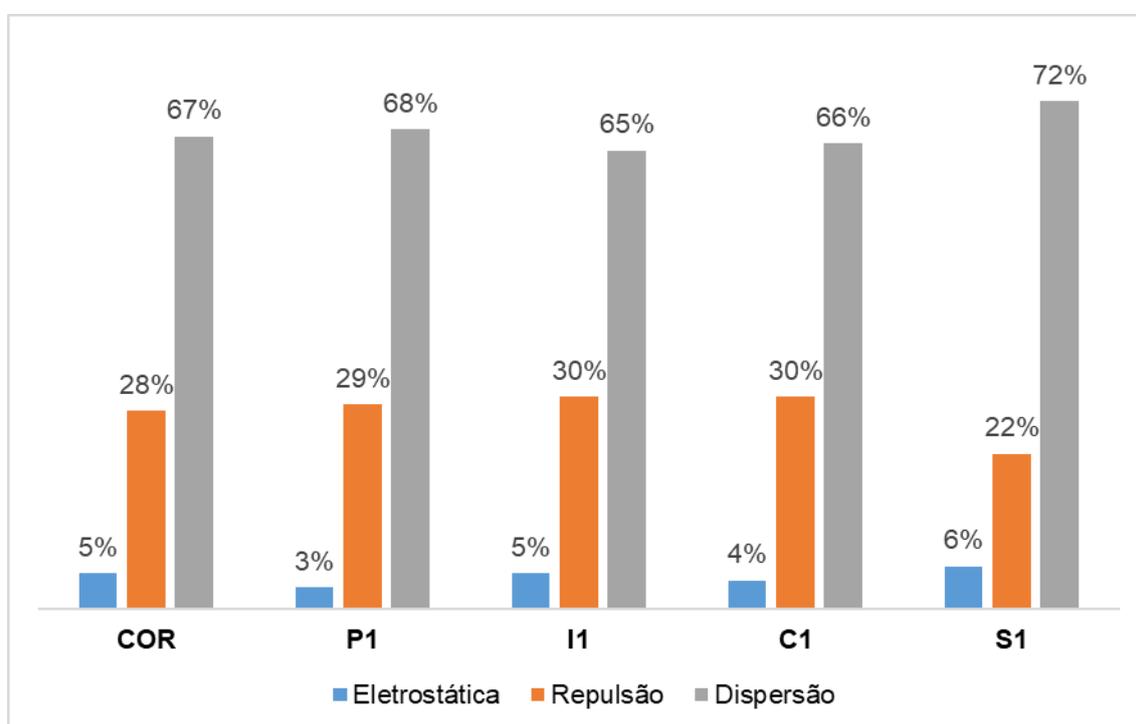
Fonte: O autor, 2024.

Nos dímeros de menor (Gráfico 6) e de maior interação (Gráfico 7) pode-se observar que a energia de dispersão é o efeito atrativo majoritário. Além disso, a energia de dispersão contribui com mais que o dobro do efeito de

repulsão estérica, justificando assim a estabilidade dos dímeros. O efeito dos substituintes pode ser desprezado na análise de decomposição da energia. Como pode ser visto pelos gráficos, a substituição tem pouco ou nenhum efeito na contribuição relativa de cada termo a energia de interação.

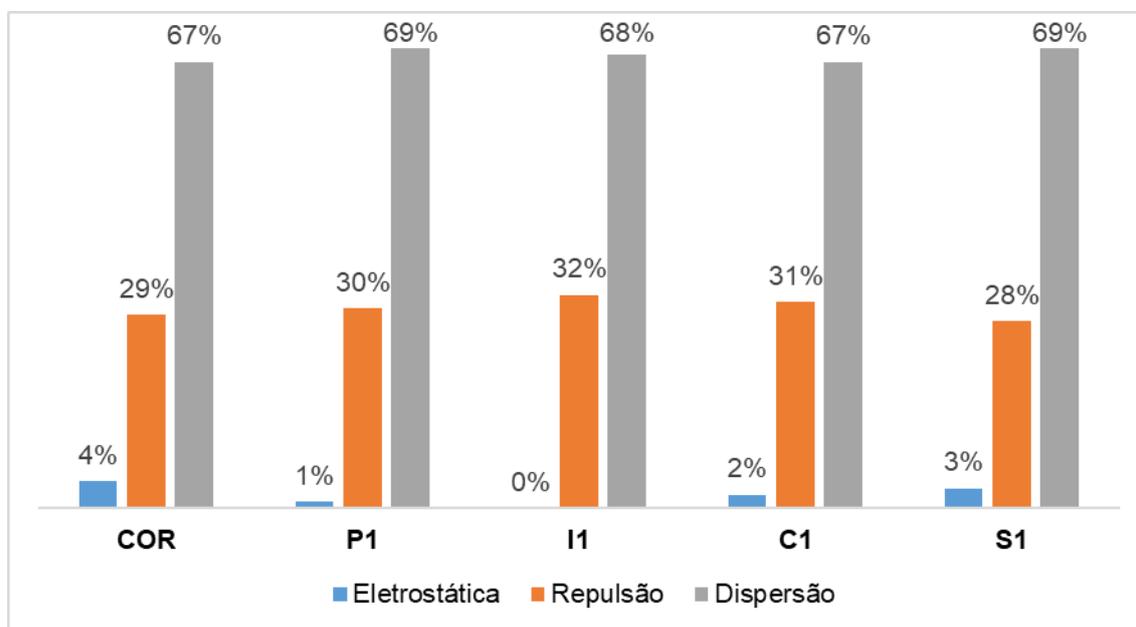
Diferente dos dímeros nitrogenados, os **S1^D** tiveram maior contribuição da dispersão (72%) na estrutura de menor interação. Além disso a contribuição da energia eletrostática foi maior que nos dímeros com nitrogênio chegando a 6% no dímero de menor interação. Este resultado é esperado visto que o enxofre é um átomo mais polarizável que o nitrogênio, além do nitrogênio ter uma maior eletronegatividade.

Gráfico 6 – Análise de decomposição da energia (EDA–FF) de interação (em percentual) nos dímeros sem e com substituição de menor interação.



Fonte: O autor, 2024.

Gráfico 7 – Análise de decomposição da energia (EDA–FF) de interação (em percentual) nos dímeros sem e com substituição com maior interação.



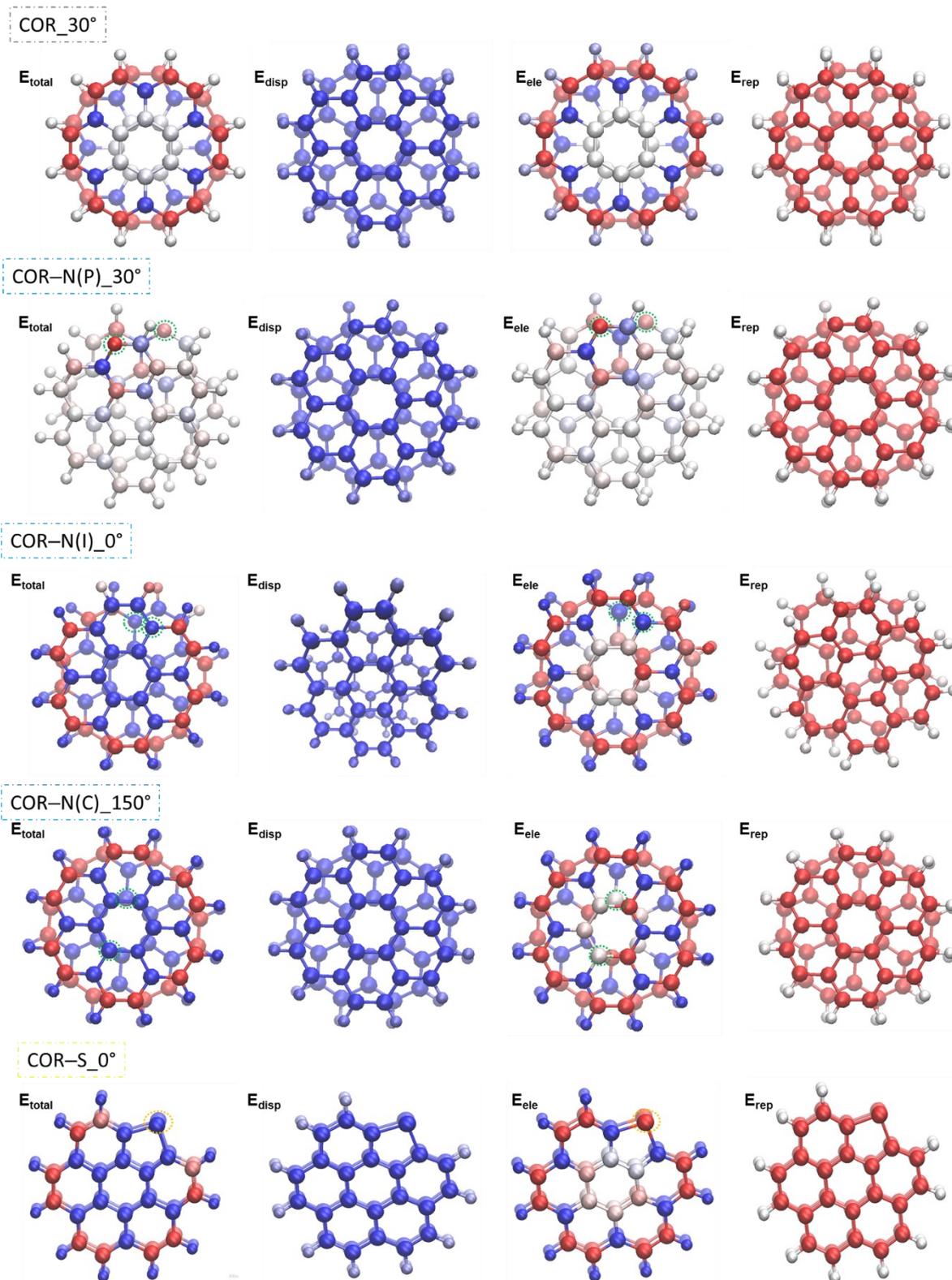
Fonte: O autor, 2024.

A contribuição de cada átomo para as três categorias de interações intermoleculares foi mostrada pela coloração atômica (

Figura 47, Figura 48). Quanto mais azul o átomo, mais atrativa é a sua contribuição para a Energia total (E_{tot}). Quanto mais vermelho o átomo está, mais significativa é a repulsão. Os átomos em branco representaram uma menor contribuição na energia de interação.

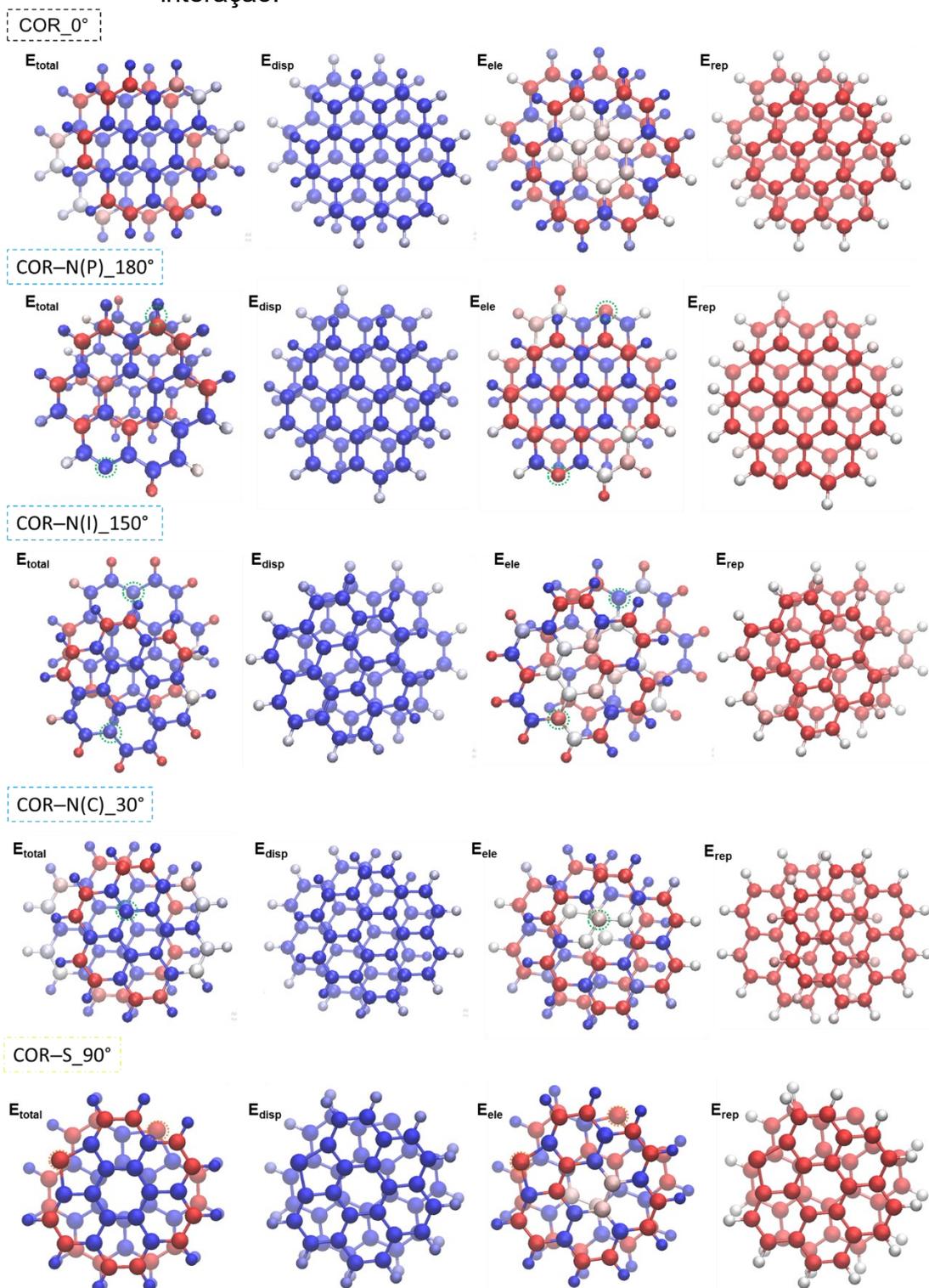
Em todos os dímeros pode-se observar que a maioria dos átomos contribuem para a dispersão (E_{disp}) e repulsão (E_{rep}), sofrendo alterações na magnitude de acordo com a conformação. Nos dímeros de menor interação, os átomos do anel central pouco contribuem para a E_{ele} , mesmo nas estruturas substituídas, entretanto há uma participação menor do que a vista no dímero de **COR^D**. Nos dímeros nitrogenados a contribuição dos átomos do anel central é maior do que no dímero sulfurado. Diferentemente de todos os outros dímeros, no **P1^D** é possível observar que a contribuição para a energia E_{ele} está concentrada nos átomos próximos ao nitrogênio.

Figura 47 – Contribuição atômica de acordo com a cor nos dímeros de menor interação.



Legenda: A exibição de átomos foi definida para BWR (Azul-Branco-vermelho) com uma escala de cores de -0,50a0,50 KJ/mol. O círculo tracejado representa a posição dos heteroátomos, em verde o nitrogênio e em laranja o enxofre. Fonte: O autor, 2024.

Figura 48 – Contribuição atômica de acordo com a cor nos dímeros de maior interação.



Legenda: A exibição de átomos foi definida para BWR (Azul-Branco-vermelho) com uma escala de cores de -0,50a0,50 KJ/mol. O círculo tracejado representa a posição dos heteroátomos, em verde o nitrogênio e em laranja o enxofre. Fonte: O autor, 2024.

Diante das análises aqui realizadas podemos concluir que a adição do heteroátomo influencia na interação existente entre os planos aromáticos. A substituição pelo átomo de enxofre não favorece a interação das espécies em relação ao dímero sem substituição ou substituído pelo átomo de nitrogênio. Estes resultados mostram como é importante entender como o heteroátomo afeta a adsorção de CO₂. Espera-se que estes resultados possam contribuir com o desenvolvimento de inibidores de agregação.

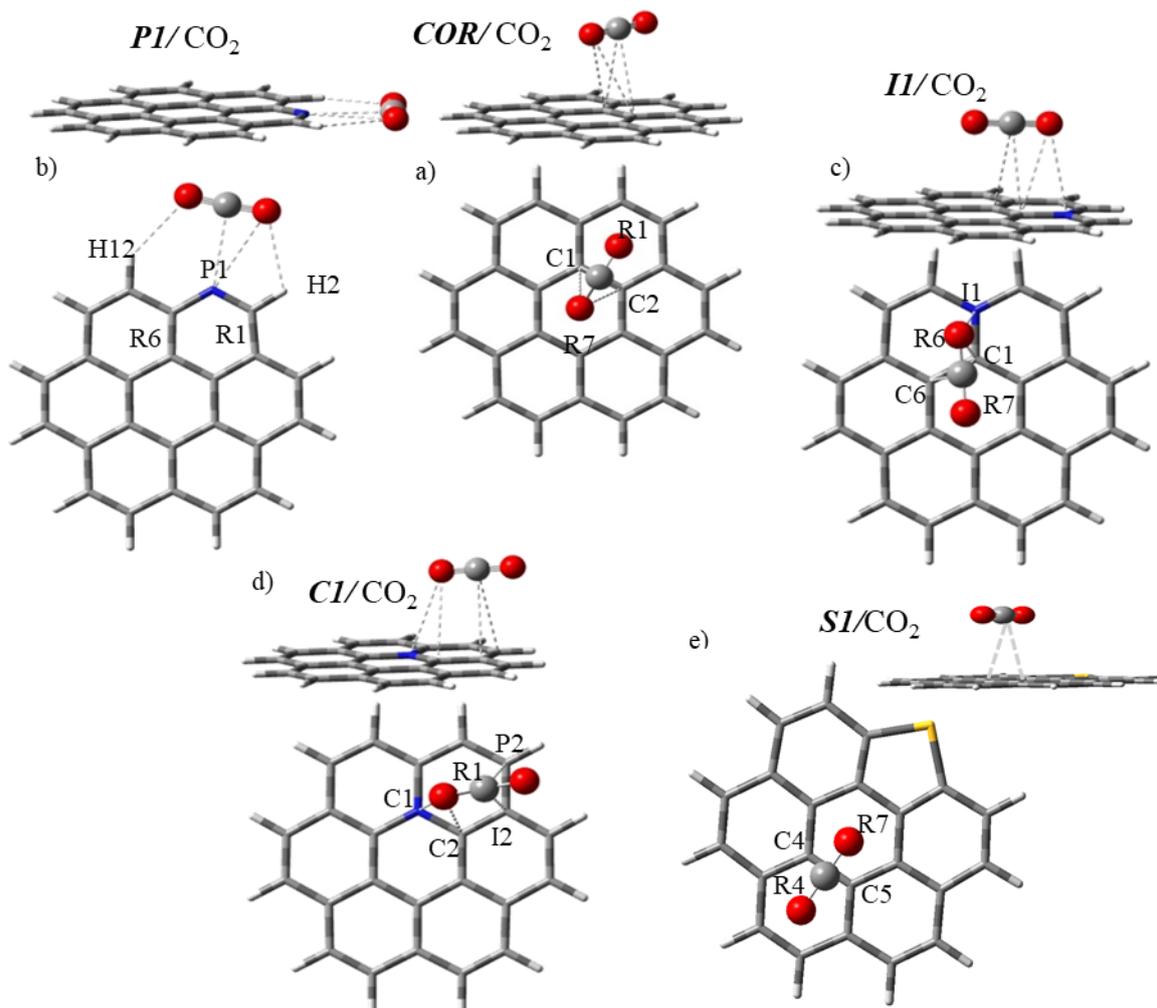
PARTE II – A influência do CO₂

6.3. Interação Monômero/CO₂

Nesta etapa do trabalho, uma única molécula de CO₂ foi aproximada dos monômeros de coroneno em diferentes sítios do plano aromático: paralela e perpendicular. A Figura 49 apresenta a configuração estrutural de mais baixa energia obtida para cada complexo mon/CO₂. As demais geometrias de mínimo de energia estão disponíveis no Apêndice A (Figura A5 e Figura A6). Os resultados de otimização de geometria indicam que, independentemente da orientação de partida da molécula de CO₂, ela irá adsorver de forma paralela sobre o plano aromático do monômero de coroneno e N/S-substituído. Este resultado também é encontrado em outros estudos, como no trabalho de Osouledini e Rastegar (2019).

Considerando os sistemas nitrogenados, a molécula de CO₂ adsorve preferencialmente na superfície aromática das estruturas **I1** e **C1**(Figura 49 – c e d) e perto do átomo de nitrogênio. Em **P1**, no entanto, a molécula de CO₂ se afasta da região aromática e permanece próxima ao par de elétrons livres do átomo de nitrogênio da piridina no plano molecular (Figura 49 – b). Este resultado concorda com as estruturas obtidas por Welsh e colaboradores (2024), onde a molécula de CO₂ está no mesmo plano do anel de pirimidina. Em **S1**(Figura 49 – e), a molécula de CO₂ adsorve preferencialmente na superfície aromática e para longe do átomo de enxofre.

Figura 49 – Estruturas dos complexos (vistas lateral e de face) obtidas pela interação entre CO₂ e as unidades coroneno e N/S–coroneno otimizados usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).



Legenda: (a) COR/CO₂, (b) **P1**/CO₂, (c) **I1**/CO₂, (d) **C1**/CO₂ e (e) **S1**/CO₂. As quatro distâncias mais curtas são indicadas com linhas esboçadas.

Fonte: O autor, 2024.

A Tabela 16, a seguir, apresenta os valores das distâncias CO₂-monômero, CO₂-N/S e das energias de adsorção de CO₂ para todos os complexos obtidos a partir das aproximações paralela e perpendicular da molécula CO₂. O cálculo da energia de adsorção de CO₂ mostra que quando a molécula está adsorvida na superfície do plano aromático as energias ficam numa faixa bastante estreita (3,16–3,72 kcal mol⁻¹). As energias de interação foram refinadas no nível DLPNO–CCSD(T) com conjunto de base pVDZ estão na faixa de 3,03–4,85 kcal mol⁻¹ (Tabela A25 – Apêndice A).

Tabela 16 – Energia de interação (E_{int} kcal mol⁻¹) e distância CO₂-monômero ($D_{CO_2/mon}$ Å) para os complexos obtidos a partir das aproximações paralela e perpendicular da molécula CO₂ otimizados usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).

Modo (aproximação)		Paralelo			Perpendicular		
Monômero	sítio	E_{int}	$D_{CO_2/mon}$	D_{CO_2-N}	E_{int}	$D_{CO_2/mon}$	D_{CO_2-N}
COR	<i>ontop</i>	-3,08	3,25	-	(Centro, Paralelo)		
	Centro	-3,33 ^f	3,18	-			
P1	<i>ontop</i>	-3,03	3,26	6,17	-3,24	3,19	4,80
	Centro	-3,32	3,18	4,83	(ontop, Perpendicular)		
	<i>Bridge</i>	-5,92 ^f	-	2,71	(Centro, Paralelo)		
I1	<i>ontop</i>	-3,05	3,16	5,68	-3,56	3,18	4,07
	Centro	-3,72 ^f	3,09	3,10	(ontop, Perpendicular)		
	<i>Bridge</i>	-2,72	3,21	3,41	(Centro, paralelo)		
C1	<i>ontop</i>	-2,98	3,15	4,46	-3,54	3,15	3,25
	Centro	-3,16	3,19	3,11	-3,57 ^f	3,23	3,17
	<i>Bridge</i>	-2,94	3,09	3,09	(ontop, Perpendicular)		
S1	<i>ontop</i>	-3,02	3,28	6,20	-3,27	3,16	4,42
	Centro	-3,21	3,20	3,54	-3,33	3,18	4,77
	<i>Bridge</i>	-3,10	3,30	3,67	(ontop, Perpendicular)		

Legenda: Indicação entre parênteses: convergência dos resultados (sítio, modo); Energia de interação CO₂/mon mais forte: E_{int}^f

Fonte: O autor, 2024.

Esses valores foram muito próximos aos encontrados com o nível DFT e mostraram a mesma tendência. Os resultados obtidos com ambos os métodos de mecânica quântica, CAM–B3LYP–D3 e DLPNO–CCSD(T) mostraram que o CO₂ interage com o coroneno por meio de interações fracas não ligadas, com a estrutura **P1** apresentando a maior energia de interação em ambos os níveis. Os

modos de ligação e as energias de interação estão de acordo com os resultados da literatura e com o fato de que o CO₂ e os anéis aromáticos formam complexos de van der Waals (Lee; Kim, 2013; Noei, 2016, Sivapragasam; Nayakasinghe; Burghaus, 2016; Osouleddini; Rastegar, 2019).

No **COR** (Figura 49 – a), a posição preferencial do CO₂, dentre todos os sítios testados, é sobre um par de átomos de carbono diretamente ligados, posicionados na região central do monômero, mantendo os átomos de oxigênio posicionados no centro de anéis aromáticos vizinhos. Entretanto a configuração mais estável **COR/CO₂(Centro)** apresenta adsorção apenas 0,25 kcal mol⁻¹ mais forte do que a do segundo complexo mais estável, o **COR/CO₂ (ontop)** (-3,33 kcal mol⁻¹ contra -3,08 kcal mol⁻¹).

A distância entre o CO₂ e o plano aromático, após otimização, para esta configuração é 3,18 Å e a energia de interação é de -3,33 kcal mol⁻¹ próximas aos valores encontrados na literatura (Adkins *et al.*, 2017; Osouleddini; Rastegar, 2019). Sabendo que métodos DFT não apresentam precisão inferior a 3 kcal mol⁻¹, é esperado que todas as conformações sejam igualmente prováveis e que coexistam em equilíbrio dinâmico.

Quando o monômero de coroneno está substituído com um átomo de nitrogênio verifica-se um pequeno aumento na energia de adsorção de CO₂ em comparação ao coroneno. No complexo **P1/CO₂** o modo de adsorção preferencial de CO₂ não envolve o sistema π, em vez disso, ele se move na direção do par de elétrons livres do átomo de nitrogênio da piridina, colocado no plano molecular.

Esta conformação é a de maior estabilidade estrutural, conferindo a maior energia de adsorção ao CO₂ (-5,92 kcal mol⁻¹), quase duas vezes maior do que as obtidas nos demais complexos testados, incluindo o de coroneno. Além disso, ela apresenta a menor distância CO₂-N (2,71 Å) e a formação de duas possíveis ligações de hidrogênio (não convencionais) O=C=O—HC, com comprimentos de 2,53 Å e 2,59 Å (Figura 49 – b), evidenciada pela análise QTAIM, (Figura 50), e semelhante ao obtido por Doran, Hon e Leopold (2012), para o complexo piridina-CO₂ (2,79 Å). Por esta razão sugerimos que o complexo piridina-CO₂ apresenta ligações de hidrogênio não convencionais em suas estruturas mais estáveis.

Após a adsorção de CO₂ na molécula **P1**, há um aumento na densidade eletrônica de CO₂ (carga total = -0,043 e⁻), o maior aumento dos cinco complexos. Além disso, a adição de CO₂ reduziu a carga do átomo de nitrogênio (-0,700 e⁻ versus -0,450 e⁻), tornando-a menos negativa, o que pode ser justificado pela aproximação do CO₂ e da interação C–N. Embora não tenha interagido diretamente com a parte aromática, as três regiões da estrutura foram levemente afetadas.

No complexo **I1**/CO₂, (Figura 49 – c), adquire um modo preferencial que envolve principalmente o anel R7 com um C–C1 mais curto, distâncias O–I1(piridínico–N), O–C1 e O–C6, com valores de 3,092 Å, 3,100 Å, 3,163 Å, 3,281 Å, respectivamente. Neste caso, a molécula de CO₂ colocada em R7, o anel apresenta menor reatividade. A distância entre o CO₂ e o plano aromático para este arranjo é 3,09 Å e a energia de adsorção do CO₂ é -3,72 kcal mol⁻¹.

No complexo **C1**/CO₂ (Figura 49 – d), o CO₂ ancora preferencialmente na cavidade do anel R1 com um dos átomos de oxigênio do CO₂ se aproximando do átomo de nitrogênio (N–O = 3,168 Å) e do átomo de carbono C2 (C–O = 3,166 Å), e o outro oxigênio dos átomos de carbono periféricos P2 (C–O = 3,234 Å) e I2 (C–O = 3,148 Å). Este sítio de adsorção escolhido como preferencial pelo CO₂ em **C1** está de acordo com a maior reatividade do anel R1 indicada pelo HOMA e pelo MEP na estrutura **C1**. A distância entre o CO₂ e o plano aromático para este arranjo é 3,23 Å e a energia de adsorção do CO₂ é -3,57 kcal mol⁻¹. Dentre as estruturas nitrogenadas, esta substituição foi a que gerou menor interação com o CO₂.

A carga positiva no átomo de nitrogênio na estrutura **I1** deve ser o fator mais importante pela orientação da adsorção da molécula de CO₂. Esta carga positiva sofre um aumento após a adsorção de CO₂, de +0,307 e⁺ para +0,341 e⁺ ($\Delta q = +0,034$ e⁺) aumentando a acidez deste átomo de nitrogênio. Em comportamento oposto, em **C1**, recebe densidade eletrônica após adsorção de CO₂, com sua carga atômica indo de +0,329 e⁺ para +0,249 e⁺ ($\Delta q = -0,078$ e⁺). Este resultado sugere que a influência do N-graftico no processo de absorção de CO₂ no N-coroneno dependerá significativamente da posição onde este nitrogênio é colocado.

No complexo **S1**/CO₂ (Figura 49 – e), o CO₂ ancora preferencialmente entre os anéis R4 e R7, estando distante do átomo de enxofre. O carbono do CO₂ fica exatamente entre os carbonos do anel central C4 e C5. Este sítio de adsorção escolhido como preferencial pelo CO₂ em S1 está de acordo com uma reatividade intermediária dos anéis R4 e R7 indicada pelo HOMA. A distância entre o CO₂ e o plano aromático para este arranjo é 3,18 Å, e a energia de adsorção do CO₂ é -3,33 kcal mol⁻¹, a mesma encontrada no complexo COR/CO₂. Este resultado pode estar atrelado ao fato da molécula de CO₂ não interagir diretamente com o heteroátomo, preferindo aos anéis aromáticos opostos à substituição. A adsorção do CO₂ promove uma mudança na carga do enxofre que se torna mais negativa (de -0,085 e a -0,105 e), mesmo não estando próximo a ele. Os valores de todas as cargas encontradas estão disponíveis no Apêndice A - Tabela A27.

A análise QTAIM (Figura 50) foi utilizada para caracterizar os BCPS entre as moléculas de CO₂ e os monômeros estudados. Os BCPs presentes nos complexos possuem valores de densidade eletrônica na faixa proposta pela literatura que caracterizam interações fracas ($\sim 10^{-3}$ u.a e positivas respectivamente) (Koch; Popelier, 200). No entanto, a magnitude das interações muda, visto que ela é proporcional a densidade eletrônica, além da alteração na forma como CO₂ se aproxima dos monômeros.

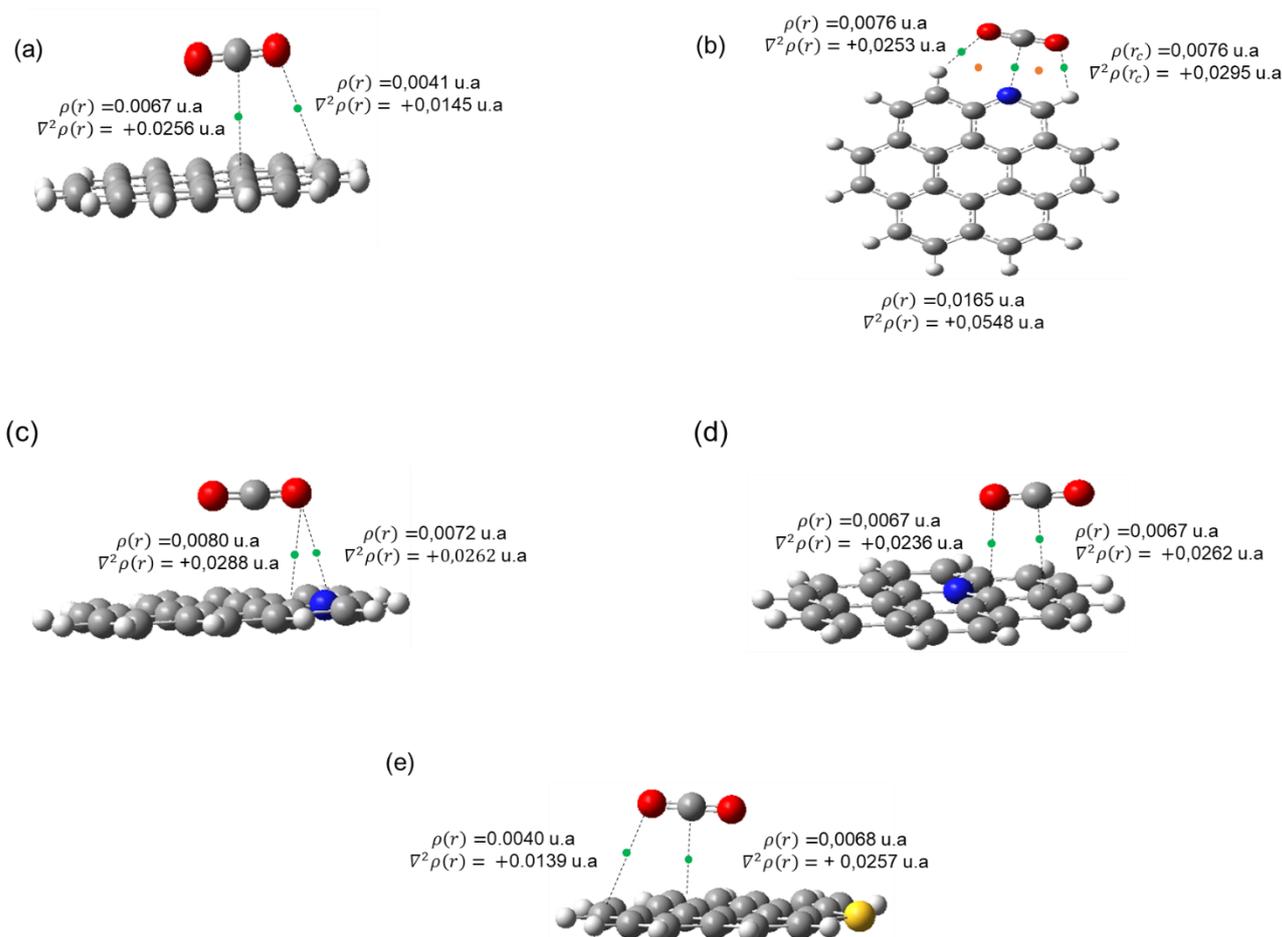
Existem três tipos diferentes de ligações não covalentes presentes na interação entre a molécula de CO₂ e as estruturas: as ligações C...C, O...C e O...N. No complexo **COR**/CO₂ (Figura 50 – a), mostra que existem dois tipos diferentes de interação entre o CO₂ e o monômero, a interação O...C (BCP: $\rho=0,0041$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0145$ u.a) e a interação C...C (BCP: $\rho=0,0067$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0256$ u.a).

No complexo **P1**/CO₂ (Figura 50 – b), o de maior interação, a análise mostra a formação de dois tipos de ligação diferentes: a interação C...N com BCP: $\rho=0,0165$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0548$ u.a, e as interações entre duas ligações de hidrogênio não convencionais O...H BCP: $\rho=0,0076$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0253$ u.a e O...H BCP: $\rho=0,0076$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0295$ u.a. Além disso, é possível observar que a interação da molécula de CO₂ com **P1** forma dois ciclos caracterizados por dois RCP: (ρ (RCP) 0,0055 u.a e 0,0075 u.a. respectivamente).

Nas outras substituições do nitrogênio, a molécula de CO₂ interage com os átomos de carbono na vizinhança do heteroátomo. No complexo **I1**/CO₂, (Figura 50 – c), a molécula de CO₂ interage com a estrutura somente através de um dos oxigênios do CO₂. Entretanto, existem dois tipos diferentes de interação entre o CO₂ e o monômero: a interação O...N com BCP: $\rho=0,0073$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0262$ u.a, e a interação O...C BCP: $\rho=0,0081$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0288$ u.a.

No complexo **C1**/CO₂, (Figura 50 – d), diferente das demais estruturas nitrogenadas, o CO₂ não interage com o átomo de nitrogênio e existem dois tipos diferentes de interação de menor magnitude do que as encontradas nos outros complexos., a O...C com BCP: $\rho=0,0067$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0236$ u.a, e a interação C...C BCP: $\rho=0,0067$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0262$ u.a.

No complexo **S1**/CO₂ (Figura 50 – e), mostra que o CO₂ não interagiu diretamente com o heteroátomo, preferindo apenas a cadeia de carbono. Assim como no complexo **COR**/CO₂, existem dois tipos diferentes de interação entre o CO₂ e o monômero: a interação O...C com BCP: $\rho=0,0040$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0139$ u.a, e a interação C...C BCP: $\rho=0,0068$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0257$ u.a, valores menores que os obtidos para estruturas N–substituídas.

Figura 50 – Esquemas dos pontos críticos nos complexos *Mon/CO₂*.

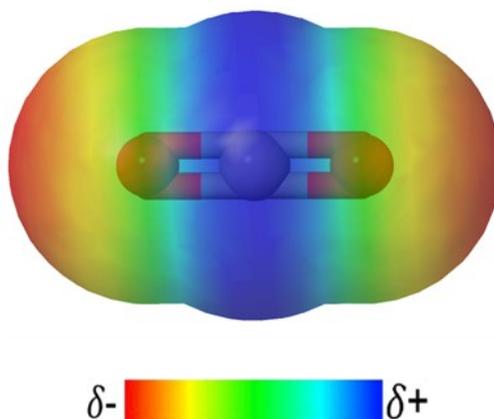
Legenda: (a) **COR**/CO₂, (b) **P1**/CO₂, (c) **I1**/CO₂, (d) **C1**/CO₂ e (d) **S1**/CO₂. As esferas em verde representam os BCPs e as esferas em laranja os RCPs.

Fonte: O autor, 2024.

A diminuição da densidade eletrônica do BCP está relacionada à redução da interação entre a estrutura do CO₂ e do **COR**, o que pode ser confirmado pela interação ligeiramente menor entre o CO₂ e o **S1** do que o CO₂ e os monômeros nitrogenados. De fato, o átomo de oxigênio que mais interage com a estrutura substituída é o oposto de onde ocorre a substituição, diferente do que ocorre nas estruturas N–substituídas.

A concentração de carga CO₂ e a variação que ele causa no anel como um todo, fica mais evidente nos mapas do potencial eletrostático. A Figura 51 mostra o mapa do potencial eletrostático da molécula CO₂, antes da interação com os monômeros. O CO₂ é uma molécula apolar e nela há uma simetria na distribuição da carga elétrica em torno do átomo central.

Figura 51 – Mapa do potencial eletrostático da molécula CO₂ antes da interação com os monômeros.



Legenda: Mapa do potencial eletrostático (isovalor 0,004) mapeado no gráfico de densidade de elétrons (isovalor 0,02);
Fonte: O autor, 2024.

Após adsorver no **COR**, o CO₂ apresenta um pequeno aumento em sua carga parcial ($q_{\text{CO}_2} = -0,005 \text{ e}$). No monômero de **P1** sua carga parcial aumenta ($q_{\text{CO}_2} = -0,043 \text{ e}$), aumento esse que foi o maior dos cinco complexos. Na adsorção sobre o monômero **I1** é verificado um aumento um pouco mais expressivo na densidade eletrônica do CO₂ em relação ao visto no coroneno ($q_{\text{CO}_2} = -0,013 \text{ e}$), assim como em **C1** ($q_{\text{CO}_2} = -0,011 \text{ e}$). No monômero de **S1** é verificado o aumento da densidade do CO₂ em relação ao visto no **COR** ($q_{\text{CO}_2} = -0,013 \text{ e}$), ainda que a influência dele na estrutura seja menor do que a observada no **COR**.

A Figura 52 mostra uma comparação dos mapas do potencial eletrostático na ausência e presença de CO₂. No caso do complexo **COR/CO₂** (Figura 52 – a), um pequeno potencial negativo (cor amarela) permanece no centro do monômero, entretanto as áreas deficientes de elétrons (cor azul) diminuem consideravelmente quando comparado ao mapa sem CO₂.

No complexo **P1/CO₂** (Figura 52 – b), o monômero apresenta na maior parte do anel potencial neutro (cor verde), uma diminuição significativa quando comparado ao monômero sem CO₂. A borda também enfraquece como potencial positivo, mantendo concentração maior próxima ao átomo de oxigênio com maior potencial negativo (cor vermelha). O potencial negativo que antes estava

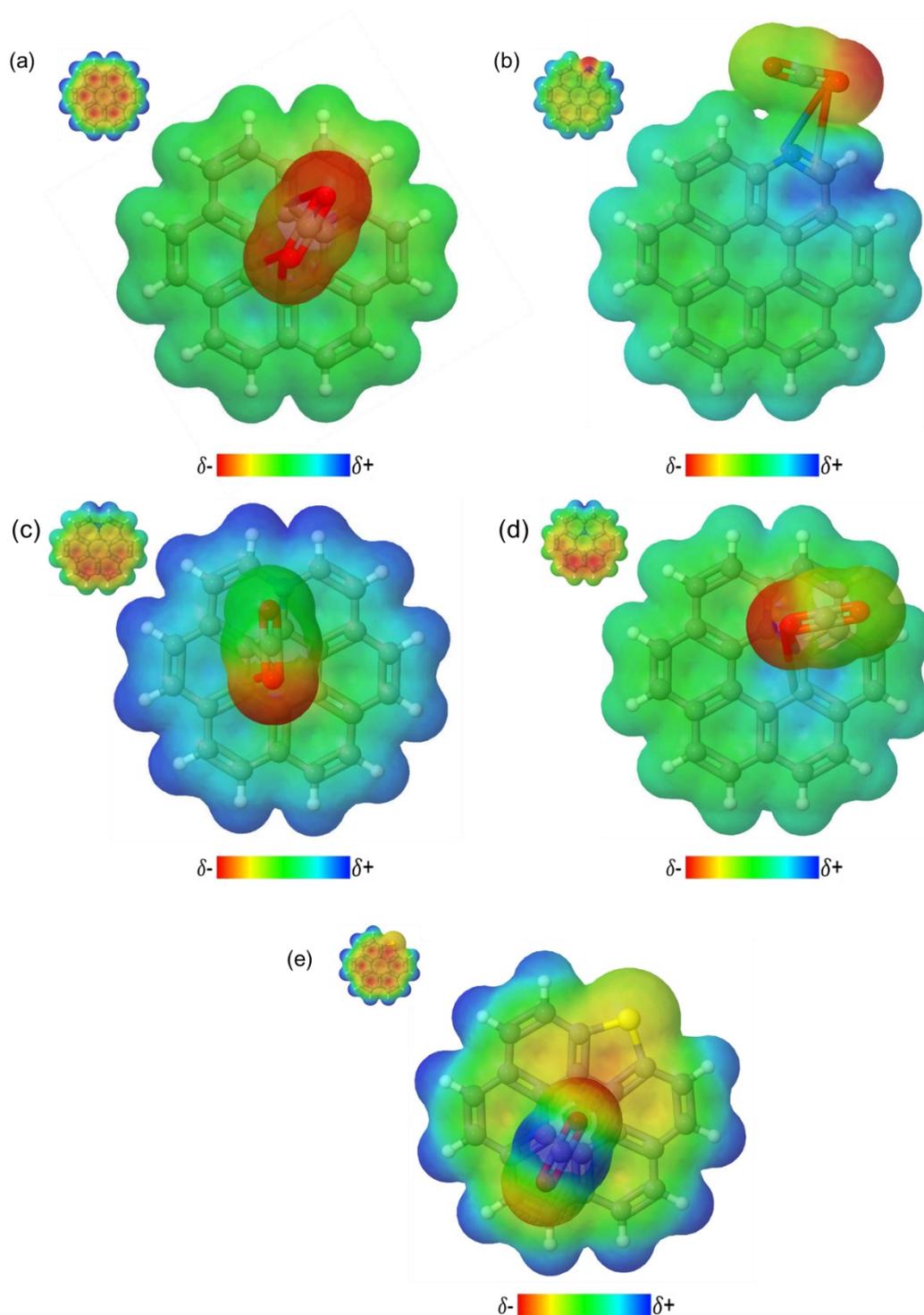
sobre o átomo de nitrogênio que neste caso estava na borda, provavelmente agora está concentrado na molécula CO₂.

Nos monômeros substituídos na posição intermediária e central (Figura 52 – c e d) podemos observar que o átomo de oxigênio do CO₂ com potencial mais negativo (cor vermelha) como está virado para o átomo de nitrogênio do monômero influencia principalmente essa área. No complexo **I1**/CO₂, (Figura 52 – c), a adsorção do CO₂ aumenta o potencial neutro (cor verde) sobre o anel, mantendo apenas embaixo da molécula um leve potencial negativo (cor amarela). As áreas deficientes de elétrons na borda do monômero aumentam quando comparado ao monômero sem CO₂, visto que essa área estava praticamente restrita a proximidade do átomo de nitrogênio.

No complexo **C1**/CO₂, (Figura 52 – d), a distribuição do potencial é quase simétrica e neutra (cor verde), exceto pela região abaixo do átomo de oxigênio da molécula CO₂ com potencial negativo forte (cor vermelha), que possui potencial positivo (cor azul). Vale ressaltar que nesta posição o átomo de nitrogênio está substituindo um átomo de carbono no anel central que segundo a teoria de Clark é considerado “vazio”, ou seja, deficiente de elétrons π . Além disso, dentre os quatro complexos, é neste que o CO₂ possui maior potencial negativo.

No complexo **S1**/CO₂ (Figura 52 – e), a adsorção do CO₂ aumenta o potencial neutro (cor amarela) sobre a parte central do anel. As áreas deficientes de elétrons na borda do monômero ficam praticamente iguais quando comparado ao monômero sem CO₂. A molécula de CO₂ fica praticamente sem mudanças e o átomo de oxigênio do CO₂ voltado para o átomo de enxofre mostra maior potencial negativo.

Figura 52 – Mapas do potencial eletrostático dos complexos Mon/CO₂.



Legenda: (a) **COR**; (b) **P1/CO₂**; (c) **I1/CO₂**; (d) **C1/CO₂**; (e) **S1/CO₂** (isovalor 0,04) mapeadas no gráfico de densidade de elétrons (isovalor 0,02).

Fonte: O autor, 2024.

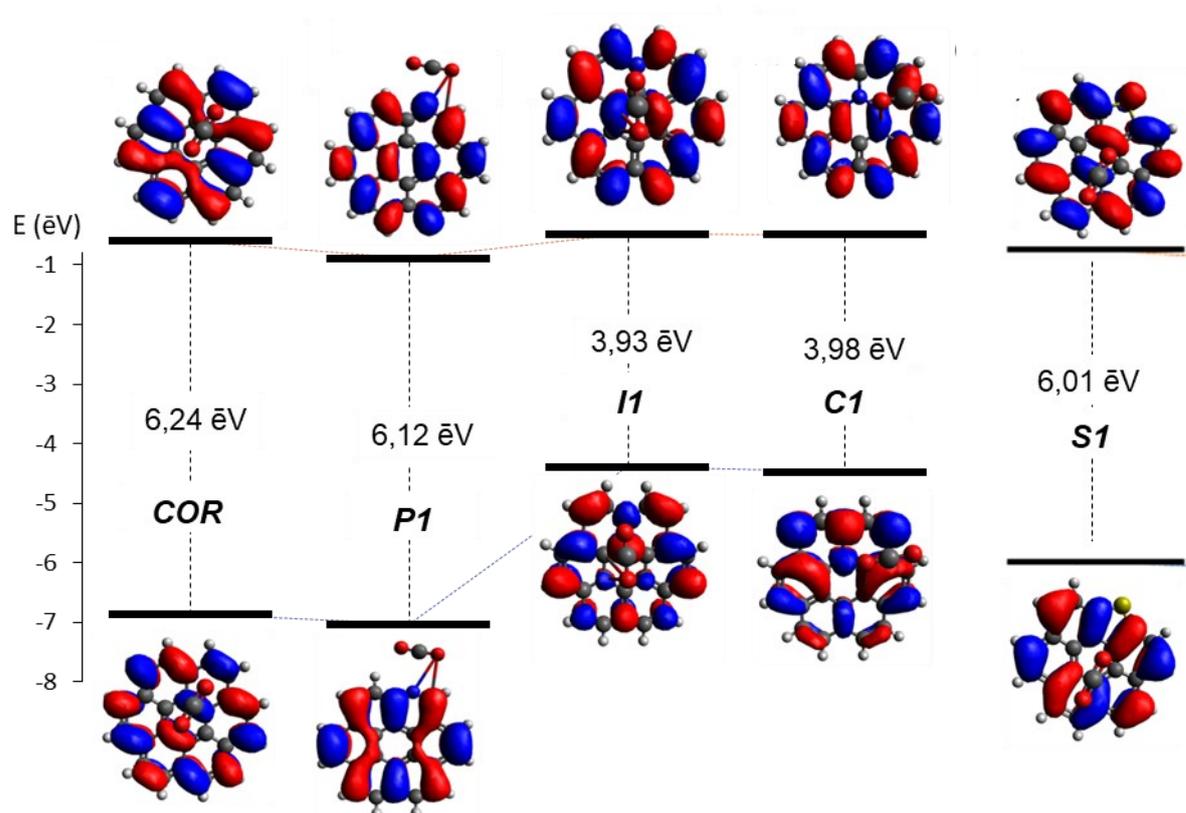
A análise dos orbitais de fronteira no **COR/CO₂** (Figura 53) mostra que praticamente não há alteração no valor no *gap* HOMO/LUMO após adsorção de

uma molécula de CO₂. Este resultado é consequência de uma pequena perturbação promovida pela molécula de CO₂, que diminui suavemente tanto a energia do HOMO (-6,85 eV para -6,87 eV) como a do LUMO (-0,60 para -0,63 eV), ocasionando numa diminuição discreta no gap (de 6,25 eV para 6,24 eV). Essa alteração muito pouco significativa no gap H/L também foi observada por Mancera (2018), onde a análise de função de localização eletrônica (ELF) indicou que não há elétrons localizados entre a molécula de CO₂ e o coroneno.

Para os complexos de coroneno N/S-substituídos também não é observada alteração significativa no *gap* HOMO/LUMO. A adsorção de uma molécula de CO₂ no monômero **P1**/CO₂ (Figura 53) não promove alteração significativa do valor do *gap* (6,14 eV para 6,12 eV) promovendo uma diminuição sutil nas energias do HOMO (-7,03 contra -7,08 eV, respectivamente) e do LUMO (-0,90 contra -0,97 eV).

No complexo **I1**/CO₂ (Figura 53) um pequeno aumento no valor do *gap* (de 3,91 eV para 3,93 eV) é verificada. Na avaliação individual dos orbitais são observadas diminuições suaves nos valores do HOMO (de -4,39 para -4,43 eV) e do LUMO (de -0,48 para -0,50 eV). Para o complexo **C1**/CO₂ (Figura 53) a presença do CO₂ diminui as energias do HOMO (de -4,48 para -4,51 eV) e do LUMO (-0,49 para -0,54 eV), reduzindo o *gap* HOMO/LUMO em apenas 0,01 eV (de 3,99 eV para 3,98 eV). No complexo **S1**/CO₂ (Figura 53) não há qualquer variação no valor do *gap* (6,01 eV). Na avaliação individual dos orbitais, são observadas diminuições suaves nos valores do HOMO (de -6,80 para -6,82 eV) e do LUMO (de -0,79 para -0,81 eV).

Figura 53 – Energias LUMO e HOMO e o *Gap* HOMO/LUMO (eV) dos complexos otimizados usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).



Fonte: O autor, 2024.

Estes resultados são um indicativo de que a presença de uma única molécula de CO₂ não deve alterar a estabilidade (ou reatividade) de um monômero de coroneno, mesmo que exista um átomo de nitrogênio ou de enxofre em sua estrutura. Entretanto, eles indicam que, no geral, o CO₂ deve influenciar mais nas energias do LUMO do que do HOMO. Observando atentamente a Figura 53 é possível notar que a molécula de CO₂ não apresenta qualquer participação no HOMO dos complexos formados, tanto de **COR** como de N/S–COR, porém, nos complexos onde a substituição ocorre no periférico (**P1** e **S1**) o heteroátomo participa do LUMO enquanto os demais participam na formação do HOMO.

O caráter não covalente da interação entre a molécula de CO₂ e os monômeros, já vista pela análise QTAIM, foi confirmado também pela análise NCI (Figura 54) através dos gráficos de RDG em 2D (a–e) e o Gráfico 3D (*plot*) das isosuperfícies (f–j). A presença do pico verde na região de baixa densidade

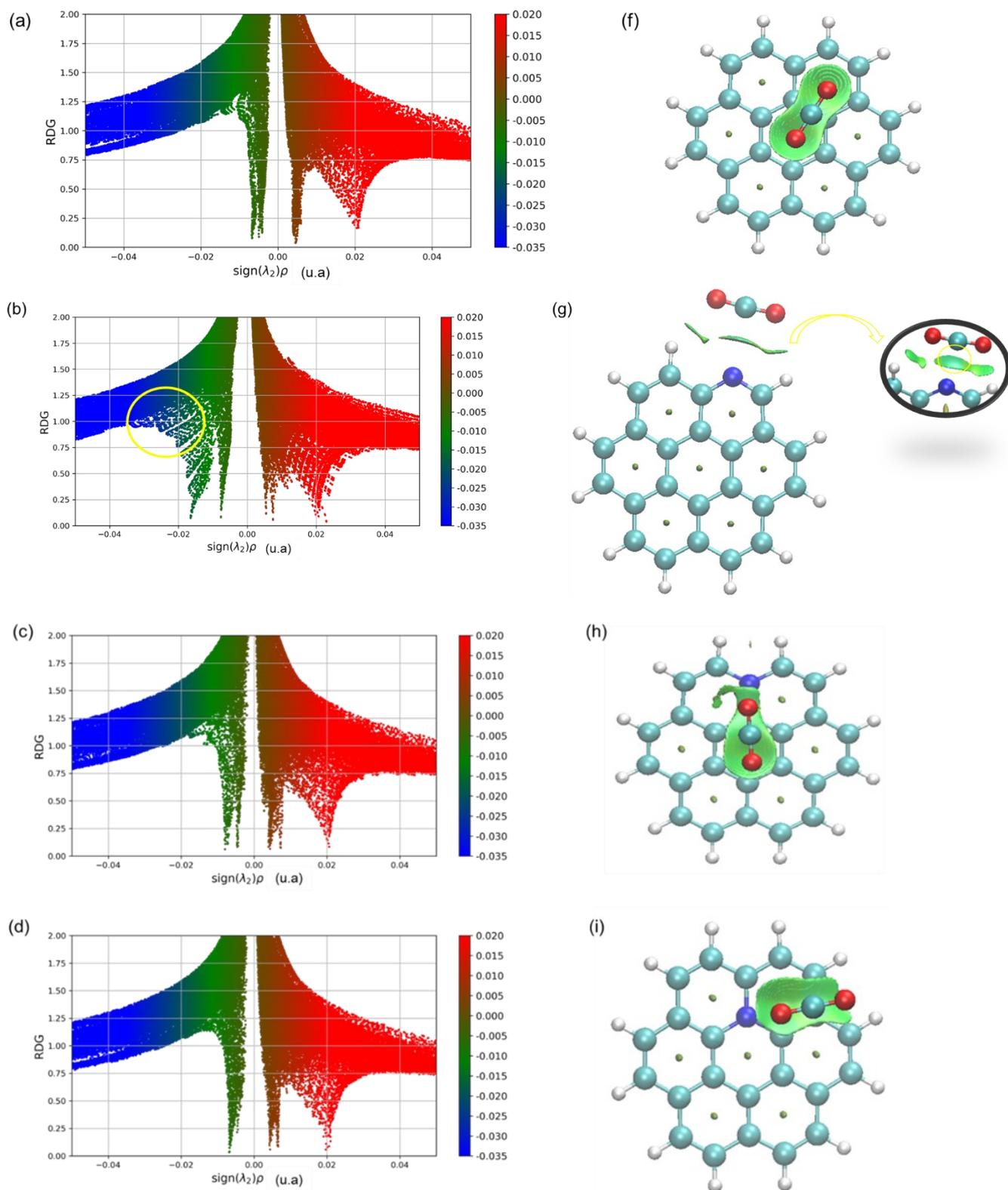
$(s(\text{sign}\lambda_2)\rho) = -0,01$ u.a), assim como a região verde entre as estruturas indica que as interações entre os monômeros e o CO₂, são do tipo van der Waals.

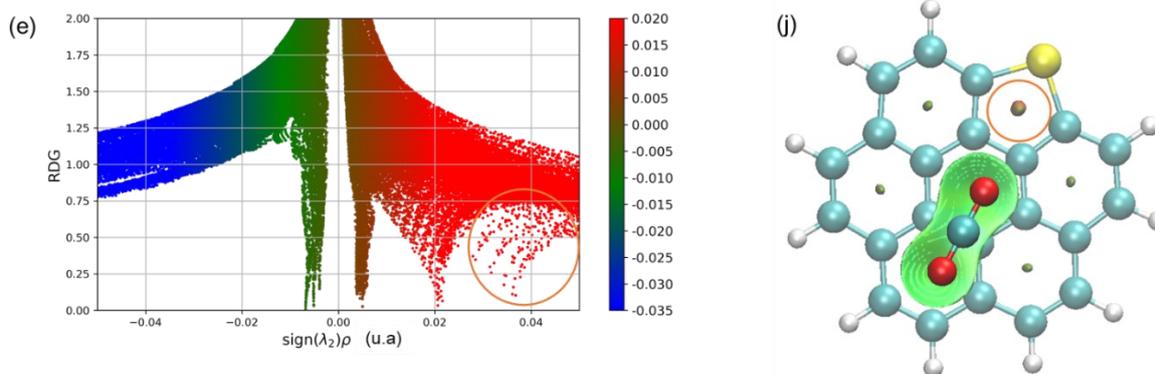
Os gráficos 2D mostram na região de densidade baixa(verde) picos mais expressivos nas estruturas nitrogenadas (Figura 54 – b, c, d) do que no **COR**/CO₂ (Figura 54 – a) e no **S1**/CO₂ (Figura 54 – e). O que está de acordo com as energias de interação que mostraram maior interação entre estas estruturas e o CO₂. No **P1**/CO₂ (Figura 54 – b) aparece um segundo pico na região de baixa densidade $s(\text{sign}\lambda_2)\rho) = -0,02$ u.a (cor azul) provavelmente relacionado a formação das ligações de Hidrogênio, indicando fortes interações atrativas. Essa interação O...H também pode ser identificada pelo aparecimento da cor azul no Gráfico 3D (Figura 54 – g, círculo amarelo).

Nos gráficos em 2D das estruturas nitrogenadas (Figura 54 – b, c, d) não aparece o pico cor vermelha na região $s(\text{sign}\lambda_2)\rho) = 0,04$ u.a, como visto no gráfico do **S1**/CO₂, (Figura 54 – e, círculo laranja) o que demonstra que o efeito estérico é do átomo de enxofre como visto nos dímeros desta substituição, e não do monômero com o CO₂.

Nos gráficos em 3D (Figura 54 – g, h, i) é possível observar que o átomo de nitrogênio “quebra” a uniformidade das áreas verdes entre o monômero e o CO₂ diferente do que ocorre no **COR** (Figura 54 – f) e no **S1**(Figura 54 – j).

Figura 54 – Diagramas de $s(\text{sign}\lambda_2)\rho$ e Isosuperfícies RDG para os complexos Mon/ CO_2 .



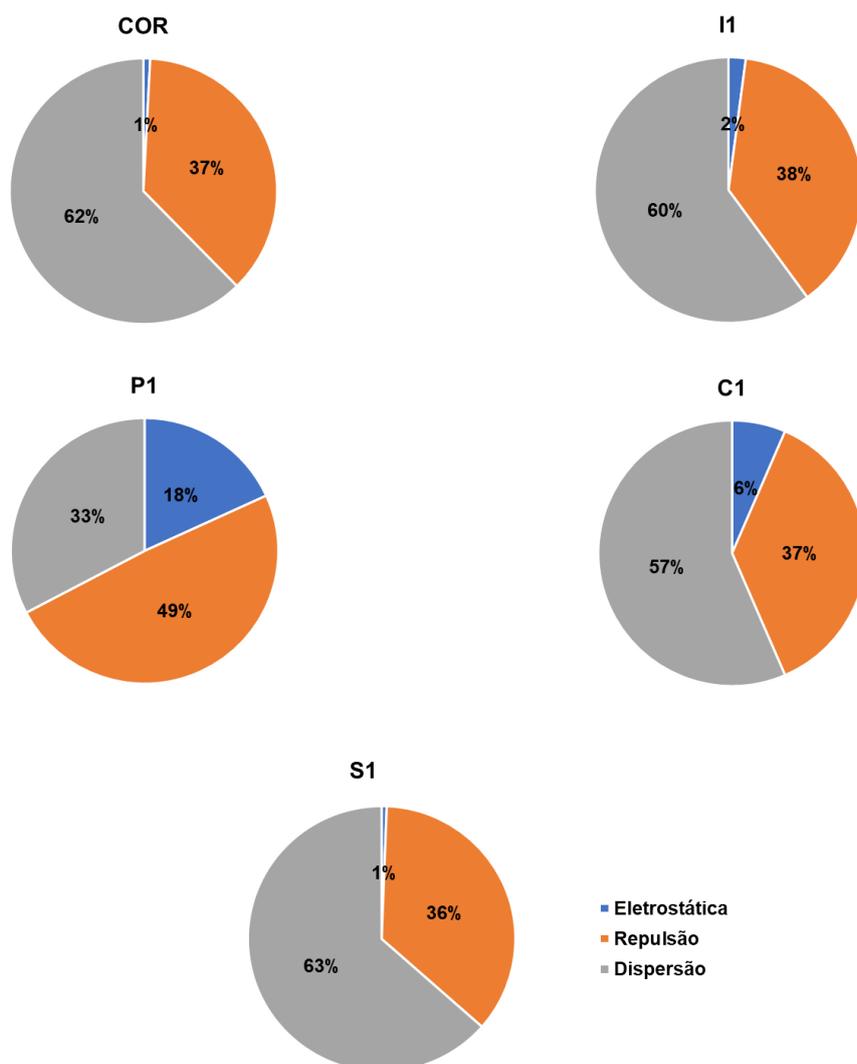


Legenda: Gráfico 2D (a) COR; (b) **P1**/CO₂; (c) **I1**/CO₂; (d) **C1**/CO₂; (e) **S1**/CO₂. Gráfico 3D (f) COR; (g) **P1**/CO₂; (h) **I1**/CO₂; (i) **C1**/CO₂; (j) **S1**/CO₂. A isosuperfície tem como $s=0.6$ e foi colorida de acordo com o esquema RGB variando entre 0,020 e -0,035 u.a
 Fonte: O autor, 2024.

Para determinar os tipos de interações fracas (dispersão, eletrostática e repulsão de Pauli para energia de ligação total) presentes entre os monômeros e o CO₂ foi realizada a decomposição de energia baseada no método de campo de força molecular (EDA-FF) utilizando o campo de força AMBER (Wang *et al.*, 2004) como mostrado na Figura 55.

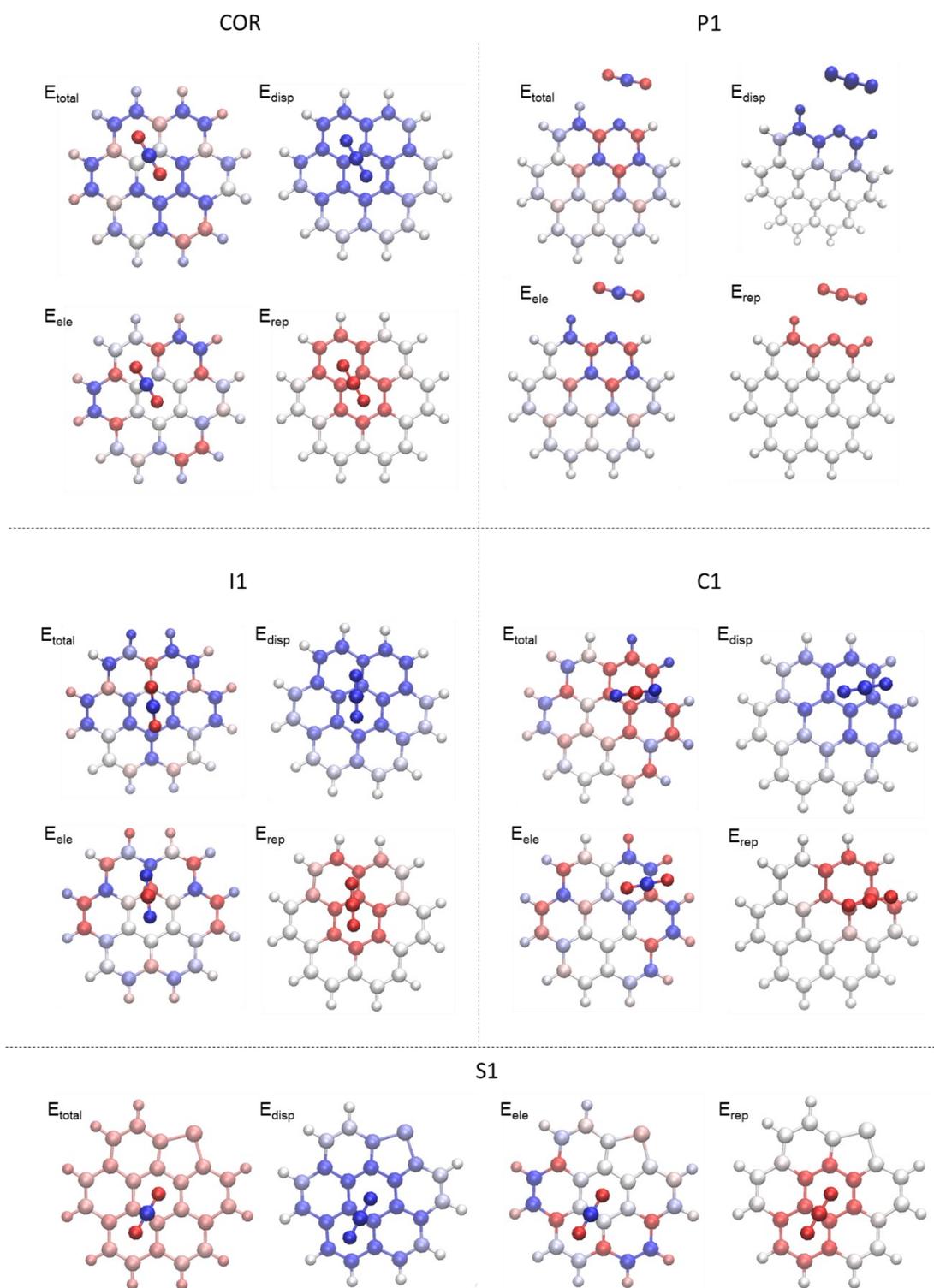
Pode – se observar que a energia de dispersão apresentou efeito negativo na interação, indicando que desempenhou um papel atraente na interação intermolecular. O complexo **S1**/CO₂ obteve a maior contribuição (63%). Embora caiba mencionar que a energia de repulsão, que caracteriza o efeito estérico, também apresentou efeito significativo em todos os complexos tendo a maior contribuição no complexo **P1**/CO₂. Quando a energia eletrostática é avaliada, a maior contribuição está justamente neste complexo, cerca de 18%. Nos complexos **COR**/CO₂ e **S1**/CO₂ a contribuição da energia eletrostática é quase nula (1%).

Figura 55 – Análise de decomposição da energia (EDA–FF) de interação (em percentual) nos complexos MON/CO₂.



Fonte: O autor, 2024.

A contribuição de cada átomo para as três categorias de interações intermoleculares foi mostrada pela coloração atômica (Figura 56) de modo a avaliar a participação do CO₂. Como dito anteriormente, quanto mais azul o átomo, mais negativa é a sua contribuição para a Energia total (E_{tot}), ou seja, uma atração mais significativa. Quanto mais vermelho o átomo está, mais significativa é a repulsão. Os átomos em branco representaram um papel menor na contribuição.

Figura 56 – Contribuição atômica de acordo com a cor nos complexos Mon/CO₂.

Legenda: A exibição de átomos foi definida para BWR (Azul-Branco-vermelho) com uma escala de cores de -0,50a0,50 KJ/mol.

Fonte: O autor, 2024.

De acordo com a Figura 56 foi possível observar que os átomos (nos monômeros) que mais contribuem para a formação das energias são justamente

os mais próximos da molécula de CO₂. Sendo assim, diante dos resultados aqui apresentados observamos que a substituição de um átomo de carbono por um heteroátomo (N ou S) influencia a estrutura do coroneno, bem como sua interação com a molécula de CO₂. Independentemente do sítio de adsorção e da forma de aproximação, a molécula adsorve em paralelo em relação ao coroneno.

Todas as energias de adsorção são de magnitude fraca e muito próximas entre si, mostrando que uma interconversão de estruturas deve ocorrer, com o sítio *Nbridge* do **P1** sendo a exceção, o que pode significar que o CO₂ adsorve mais como um processo de fisissorção do que um processo de quimissorção, confirmado pelas análises QTAIM e NCI. Essa preferência influencia as cargas dos átomos de nitrogênio, enquanto na interação do CO₂ com o átomo de enxofre (**S1**), o heteroátomo não apresentou interação direta com o CO₂, que prefere interagir com o anel.

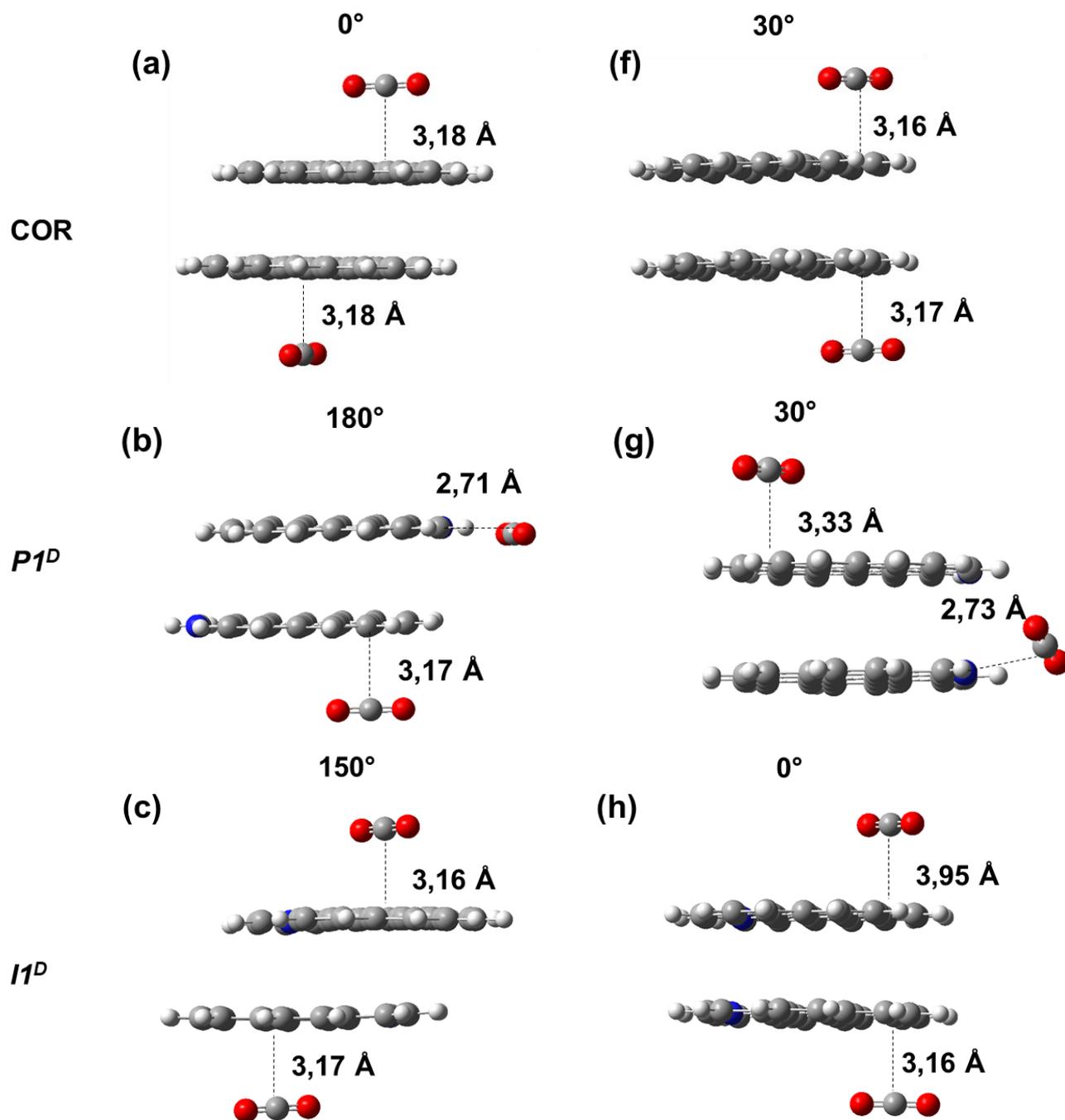
6.4. Dímeros com CO₂

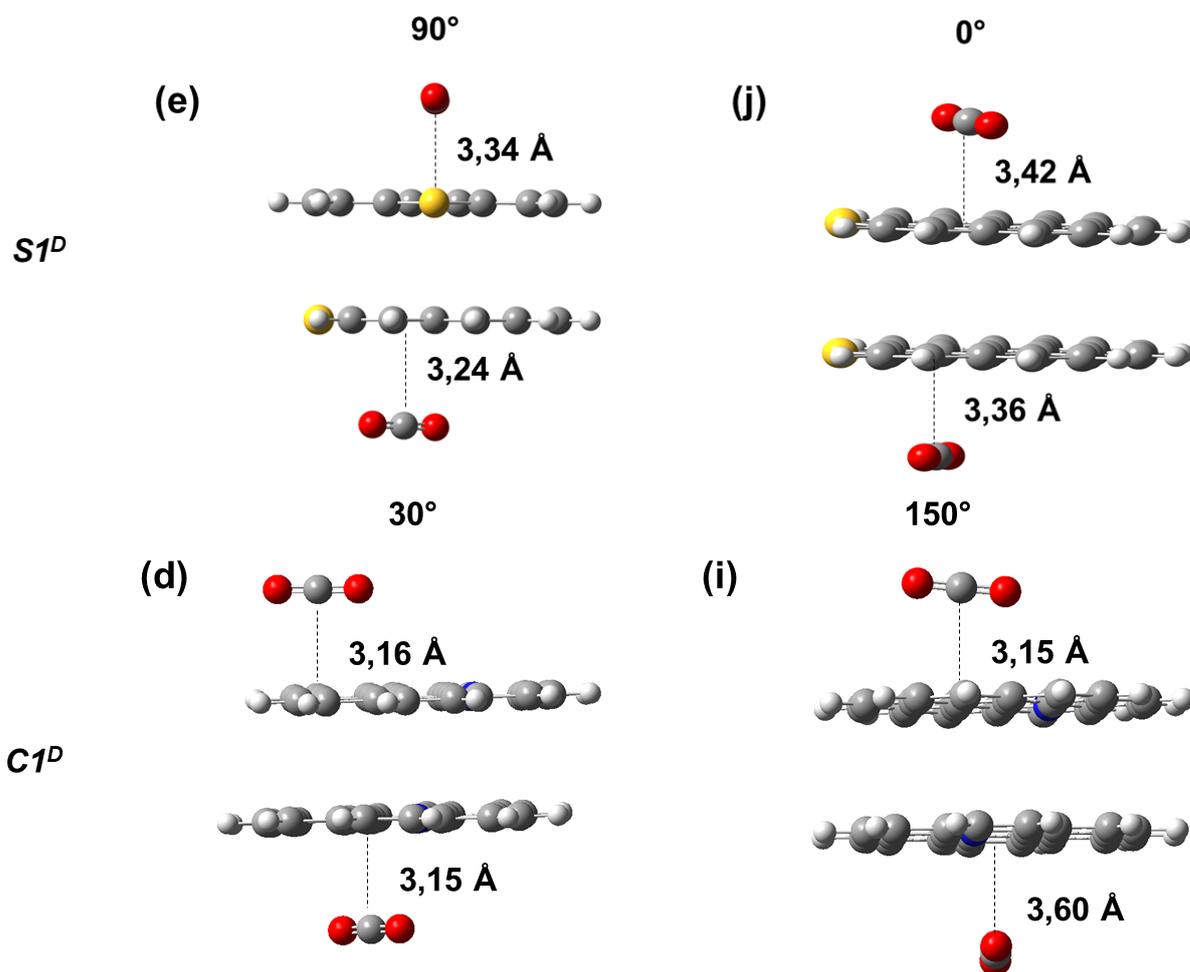
6.4.1. Interação com 2 moléculas de CO₂

Nesta etapa do trabalho, uma única molécula de CO₂ foi aproximada em cada superfície dos dímeros que obtiveram menor (ME) e maior (MA) interação entre os planos aromáticos, (previamente otimizados e mantidos fixos) (Figura 57), de modo a avaliar a influência do gás em um aglomerado.

Os resultados de otimização de geometria indicam que, assim como no monômero isolado, a molécula CO₂ adsorve preferencialmente sobre a superfície aromática, em ambos os lados, via interações fracas não ligadas sendo os dímeros de **P1** a exceção. Entretanto pelas distâncias CO₂-DIM expostas na Figura 57 é possível observar o comportamento distinto das moléculas de CO₂ em relação a aproximação das estruturas que pode estar atrelado a “quebra” da simetria contribuindo para a orientação relativa dos planos aromáticos nos dímeros.

Figura 57 – Complexos Dim/CO₂ com destaque as distâncias entre a molécula de CO₂ e as superfícies do dímero otimizadas usando a metodologia CAM–B3LYP/6–311GD3(d,p).





Fonte: O autor, 2024.

A Tabela 17 mostra que apenas duas moléculas de CO₂ influenciaram pouco na magnitude da interação entre os monômeros, mesmo naquelas que tiveram menor interação na ausência do CO₂. Os dímeros nitrogenados sofreram mais influência do que os dímeros sulfurados, inclusive a maior influência do gás inclusive é percebida em **P1^D (30°)** onde ocorreu um acréscimo de 1,63 Kcal/mol⁻¹ quando comparado a interação sem o CO₂. Em **COR^D**, **C1^D** e **S1^D** a influência foi maior nas estruturas de que obtiveram uma interação maior na ausência do CO₂. Contudo, em **P1^D** e do **I1^D** foram as estruturas de menor interação que sofreram maior influência do CO₂. As distâncias mon/CO₂ foram diferentes de um monômero para outro dentro de cada dímero. As maiores distâncias entre eles geralmente foram encontradas nos dímeros de menor interação, sendo o **P1^D** a exceção.

Tabela 17 – Parâmetros estruturais (Å) e Energia de interação (kcal mol⁻¹) para os dímeros na presença do CO₂ otimizados usando a metodologia CAM B3LYP/6–311GD3(d,p).

Dímeros		θ°	$D_{\text{CO}_2/\text{mon}}$		$D_{\text{CO}_2/\text{Het}}$		E_{int}
			Superior	inferior	Superior	inferior	
COR^D	MA	0°	3,18	3,18	–	–	–16,52
	ME	30°	3,16	3,17	–	–	–15,73
P1^D	MA	180°	2,71	3,17	2,71	6,23	–17,85
	ME	30°	3,33	2,73	6,57	2,73	–17,83
I1^D	MA	150°	3,16	3,17	4,13	4,13	–18,59
	ME	0°	3,95	3,16	5,70	5,70	–16,25
C1^D	MA	30°	3,16	3,15	4,55	4,56	–17,71
	ME	150°	3,15	3,60	3,23	3,23	–16,73
		60°	3,63	3,16	4,54	4,54	–69,68
		90°	3,16	3,18	3,83	4,56	–69,69
S1^D	MA	90°	3,34	3,24	3,47	3,51	–16,20
	ME	0°	3,42	3,36	4,37	3,97	–11,63

Legenda: MA – Dímeros de maior interação; ME – Dímeros de menor interação na ausência do CO₂.

Fonte: O autor, 2024.

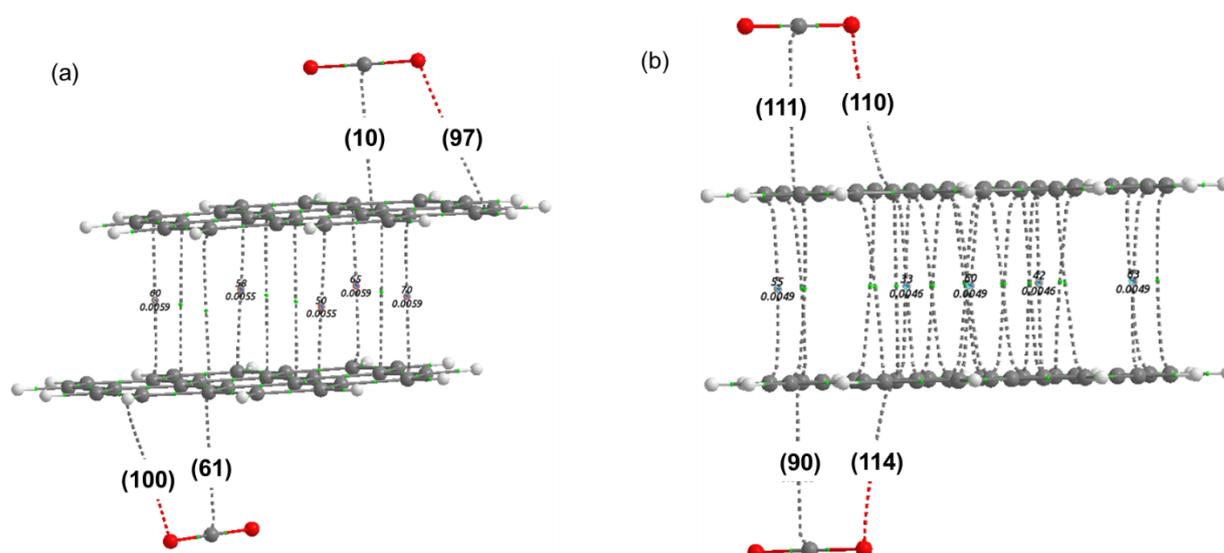
Em **C1^D** (60° e 90°) a adição de duas moléculas de CO₂ causaram, ao contrário dos demais dímeros, um leve aumento na energia de interação quando comparado ao dímero na ausência (–69,70 Kcal/mol⁻¹). Mesmo com energias de interações tão próximas é possível observar que a molécula de CO₂ interage em posições diferentes com os dímeros.

A análise QTAIM foi utilizada para caracterizar os BCP entre as moléculas de CO₂ e os dímeros. A análise mostra que os BCPs presentes nos complexos Dim\CO₂ possuem valores de densidade eletrônica na faixa proposta pela

literatura, característica de interações fracas ($\sim 10^{-3}$ u.a e positivas respectivamente) (Koch; Popelier, 1995). Assim como visto nos monômeros, o CO_2 se liga ao coroneno por fisissorção, e a magnitude da interação depende da proximidade com a molécula de CO_2 e da substituição.

Nos COR^D , (0° e 30°) (Figura 58), dois tipos de interação $\text{Mon}\backslash\text{CO}_2$ são observadas. As interações $\text{C}\cdots\text{C}$ e $\text{O}\cdots\text{C}$, as quais formaram quatro BCPs cada. As maiores magnitudes da densidade eletrônica foram encontradas em COR^D (0°) (conformação de maior interação), onde a interação $\text{C}\cdots\text{C}$ teve $\text{BCP}_{(10,61)}$: $\rho=0,0068$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0259$ u.a e a interação $\text{O}\cdots\text{C}$ teve $\text{BCP}_{(97,100)}$: $\rho=0,0041$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0145$ u.a.

Figura 58 – Esquemas dos BCPs(ρ) nos complexos COR^D/CO_2 .



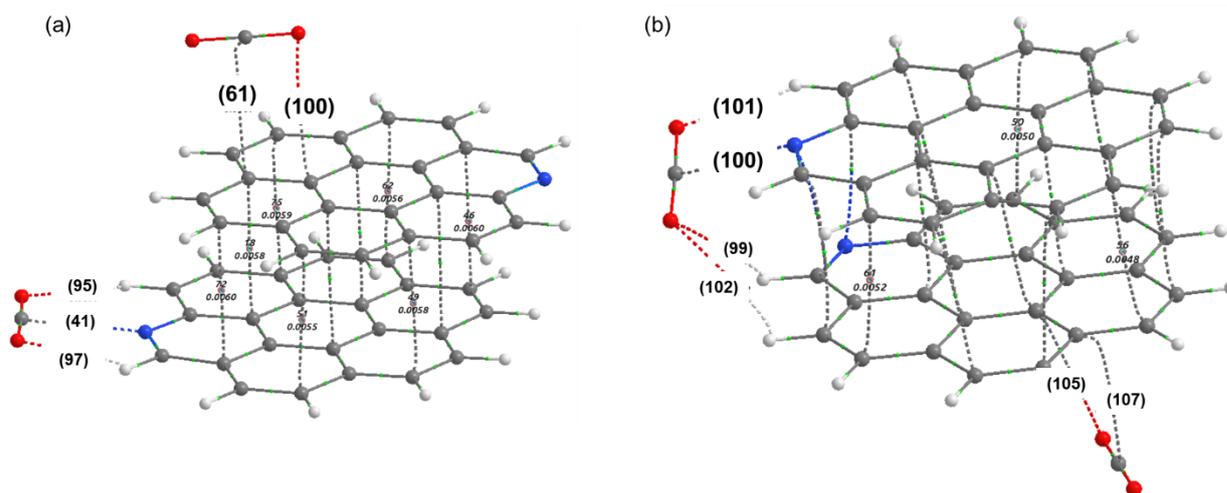
Legenda: COR^D/CO_2 (a) 0° e (b) 30° . Em parênteses a numeração do BCP.
Fonte: O autor, 2024.

Nos dímeros substituídos com o átomo de nitrogênio, este somente participa na formação de BCP com o CO_2 quando ele está na configuração $\text{P1}/\text{CO}_2$ em ambas as conformações. Em $\text{P1}/\text{CO}_2$ (180°), maior agregação (Figura 59 – a), quatro tipos de interação são encontrados: $\text{C}\cdots\text{C}$, $\text{O}\cdots\text{C}$, $\text{C}\cdots\text{N}$ e $\text{O}\cdots\text{H}$. O átomo de nitrogênio do P1^S (180°) forma com o carbono do CO_2 a interação $\text{C}\cdots\text{N}$ com $\text{BCP}_{(41)}$ $\rho=0,0166$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0552$ u.a, sendo os maiores valores encontrados para os parâmetros topológicos.

Assim como visto na interação do CO_2 com o monômero isolado, ocorrem duas ligações de hidrogênio ($\text{O}\cdots\text{H}$) não convencionais entre o átomo de oxigênio

do CO₂ e o átomo de hidrogênio do **P1^S**. Os parâmetros topológicos apresentam BCP₍₉₅₎ $\rho=0,0076$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0295$ u.a e BCP₍₉₇₎ $\rho=0,0077$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0255$ u.a. Em **P1ⁱ**, como o CO₂ está mais distante do heteroátomo apenas as interações BCP₍₆₁₎ C··C ($\rho=0,0166$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0552$ u.a) e BCP₍₁₀₀₎ O··C ($\rho=0,0166$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0552$ u.a) foram encontradas.

Figura 59 – Esquemas dos BCps(ρ) nos complexos **P1^D/CO₂**.



Legenda: **P1^D/CO₂** (a) 180° e (b) 30°. Em parênteses a numeração do BCP.
Fonte: O autor, 2024.

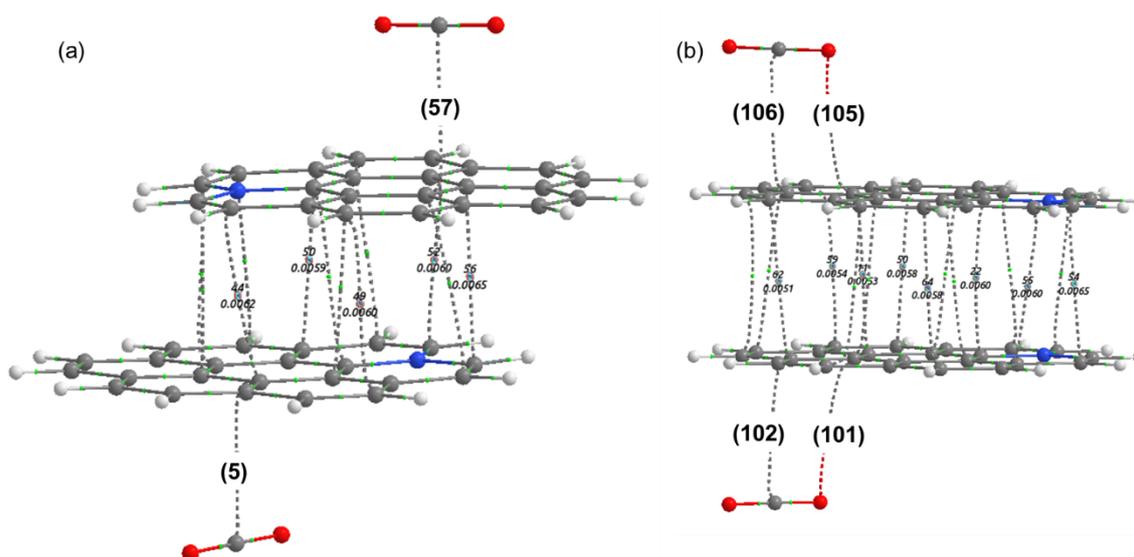
Em **P1/CO₂** (30°), a de menor agregação (Figura 59 – B), também são encontrados quatro tipos de interação: C··C, O··C, C··N e O··H. Entretanto a molécula de CO₂ da borda interage com ambos os monômeros o que pode ter contribuído para o acréscimo de energia de interação observado nesta estrutura.

No **P1^S** ocorrem a formação da interação C··N com BCP₍₁₀₀₎ $\rho=0,0159$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0536$ u.a e BCP₍₁₀₁₎ O··H $\rho=0,0077$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0256$ u.a.

O segundo átomo de oxigênio do CO₂ interage com **P1ⁱ** por meio de duas ligações não convencionais de hidrogênio, onde a maior magnitude de BCP está associada a interação O··H, onde o átomo de hidrogênio está ligado ao átomo de carbono vizinho ao nitrogênio (BCP₍₉₉₎ $\rho=0,0062$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0204$ u.a). A outra interação O··H tem BCP₍₁₀₂₎ caracterizado por $\rho=0,0022$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0093$ u.a. O **P1ⁱ** também interage com o CO₂ através da formação dos BCP₍₁₀₇₎ C··C ($\rho=0,0068$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0253$ u.a) e BCP₍₁₀₅₎ O··C $\rho=0,0058$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0193$ u.a).

Nos complexos $I1^D$ e $C1^D/CO_2$ não foram encontrados BCps entre o átomo de nitrogênio e a molécula de CO_2 . No $I1^D/CO_2$ (150°), a de maior interação (Figura 60 – a), o CO_2 forma apenas um $BCP_{(5,57)}$ do tipo $C\cdots C$, com cada um dos monômeros, de magnitudes iguais para os parâmetros topológicos ($\rho=0,0070$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0263$ u.a). No $I1^D/CO_2$ (0°) (Figura 60 – b), cada molécula de CO_2 interage com o monômero por dois tipos de $BCP_{(102,106)}$ $C\cdots C$ ($\rho=0,0070$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0260$ u.a) e $BCP_{(101,105)}$ $O\cdots C$ ($\rho=0,0059$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0200$ u.a).

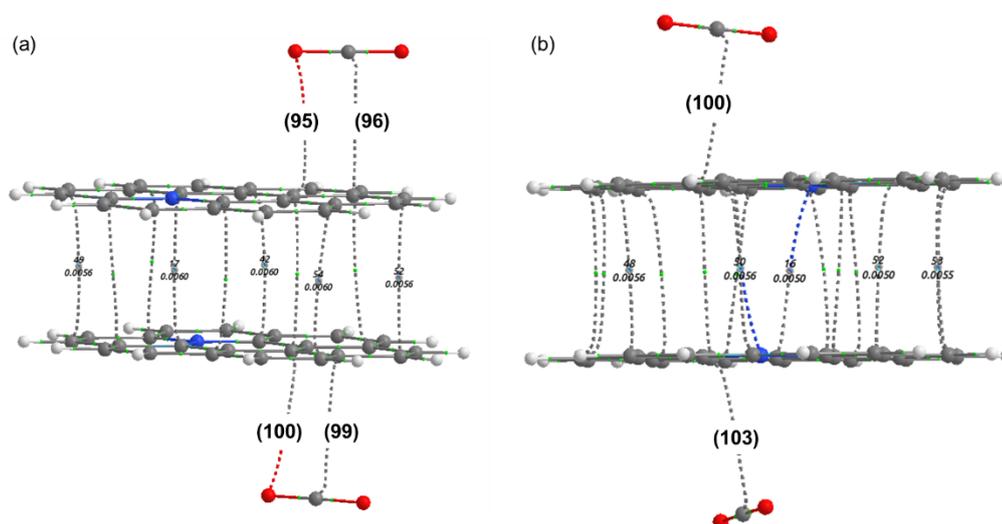
Figura 60 – Esquemas dos BCps(ρ) nos complexos $I1^D/CO_2$.



Legenda: $I1^D/CO_2$ (a) 150° e (b) 0° . Em parênteses a numeração do BCP.
Fonte: O autor, 2024.

Na estrutura de maior interação do $C1^D/CO_2$ (30°) (Figura 61 – a), cada molécula de CO_2 interage com o monômero por dois tipos, o $BCP_{(96,99)}$ $C\cdots C$ ($\rho=0,0069$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0259$ u.a) e o $BCP_{(101,105)}$ $O\cdots C$ ($\rho=0,0061$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0205$ u.a). No $C1^D/CO_2$ (150°) (Figura 61 – b), de menor interação entre os fragmentos, o CO_2 forma apenas um $BCP_{(5,57)}$ $C\cdots C$ com cada um dos monômeros de magnitudes iguais ($\rho=0,0071$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0266$ u.a).

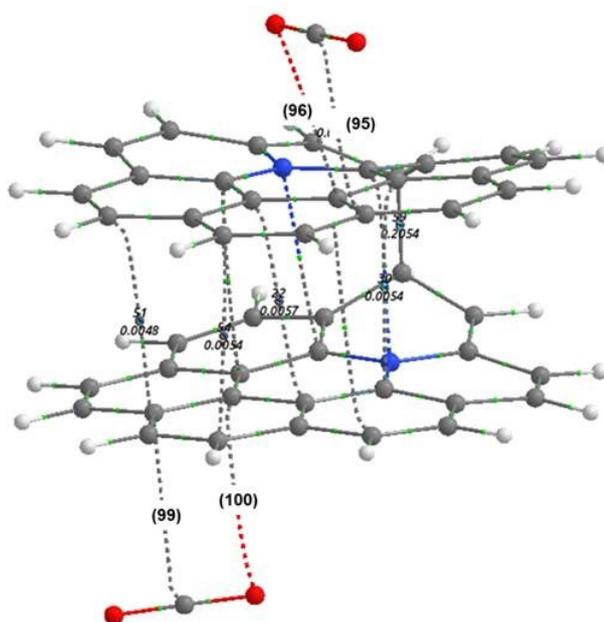
Figura 61 – Esquemas dos BCps(ρ) nos complexos $\mathbf{C1}^D/\text{CO}_2$.



Legenda: $\mathbf{C1}^D/\text{CO}_2$ (a) 30° e (b) 150° . Em parênteses a numeração do BCP.
 Fonte: O autor, 2024.

Nas conformações onde houve formação de ligação covalente, $\mathbf{C1}^D/\text{CO}_2$ (60° e 90°) (Figura 62), apenas duas interações são observadas em ambos os complexos ($\text{C}\cdots\text{C}$ e $\text{O}\cdots\text{C}$). São formados os BCP_(95,99) $\text{C}\cdots\text{C}$ ($\rho=0,0068$ u.a e $\nabla^2\rho = +0,0255$ u.a) e o $\text{O}\cdots\text{C}$ _(96,100) $\rho=0,0062$ u.a e $\nabla^2\rho = +0,0205$ u.a.

Figura 62 – Esquemas dos BCps(ρ) nos complexos $\mathbf{C1}^D/\text{CO}_2$ ($60^\circ, 90^\circ$).

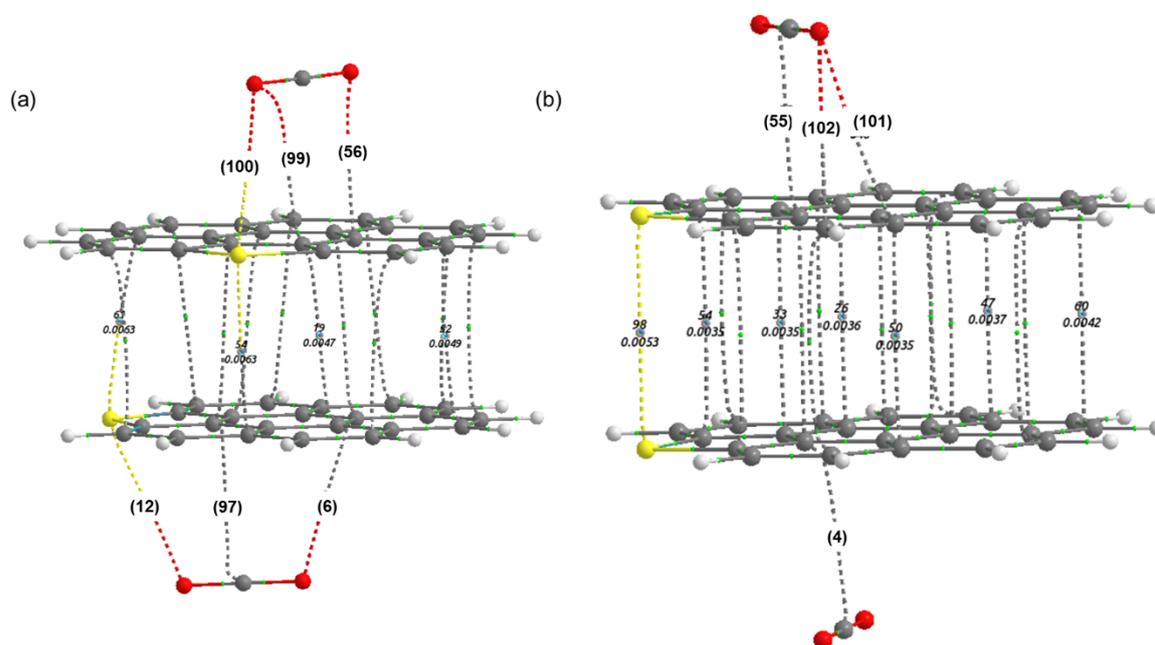


Legenda: $\mathbf{C1}^D/\text{CO}_2$ (60° E 90°). Em parênteses a numeração do BCP.
 Fonte: O autor, 2024.

Nos $\mathbf{S1}^D/\text{CO}_2$ a molécula de CO_2 também interagiu diferentemente com as superfícies do dímero. Em $\mathbf{S1}^D/\text{CO}_2$ (90°), que é o dímero de maior agregação, a Figura 63 – a mostra interações do CO_2 envolvendo diretamente o átomo de enxofre, não vista anteriormente para o monômero. No $\mathbf{S1}^i$ três diferentes tipos de interação são mostradas, a primeira é uma interação entre o $\text{O}\cdots\text{S}$ $\text{BCP}_{(12)}$ $\rho=0,0050$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0200$ u.a, a segunda é $\text{C}\cdots\text{C}$ $\text{BCP}_{(97)}$ $\rho=0,0067$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0252$ u.a e a terceira é $\text{O}\cdots\text{C}$ $\text{BCP}_{(6)}$ $\rho=0,0059$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0208$ u.a.

No $\mathbf{S1}^s$ a molécula de CO_2 interage via dois BCPS envolvendo o mesmo átomo de oxigênio. A primeira $\text{O}\cdots\text{S}$ $\text{BCP}_{(100)}$ $\rho=0,0046$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0193$ u.a e a segunda $\text{O}\cdots\text{C}$ $\text{BCP}_{(99)}$ $\rho=0,0068$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0248$ u.a. O outro átomo de oxigênio forma uma interação do tipo $\text{O}\cdots\text{C}$ $\text{BCP}_{(56)}$ $\rho=0,0065$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0216$ u.a.).

Figura 63 – Esquemas dos BCps(ρ) nos complexos $\mathbf{S1}^D/\text{CO}_2$.



Legenda: $\mathbf{S1}^D/\text{CO}_2$ (a) 90° e (b) 0° . Em parênteses a numeração do BCP.
Fonte: O autor, 2024.

No $\mathbf{S1}^D/\text{CO}_2$ (0°) (Figura 63 – b), o $\mathbf{S1}^i$ interage pelos átomos de carbono formando um $\text{BCP}_{(4)}$ $\text{C}\cdots\text{C}$ $\rho=0,0070$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0264$ u.a.). No $\mathbf{S1}^s$, como a molécula de CO_2 está mais próxima, ela forma três tipos de pontos críticos, $\text{C}\cdots\text{C}$

BCP₍₅₅₎ $\rho=0,0071$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0260$ u.a, e dois O...C com BCP_(101,102) $\rho=0,0048$ u.a e $\nabla^2\rho = + 0,0166$ u.a..

A análise das cargas atômicas obtidas com o método de Merz–Kollman mostra que a adição da molécula de CO₂ promove uma redistribuição nas cargas atômicas nos dímeros e na própria molécula, o que já era esperado, pois a presença do CO₂ na proximidade do anel gera polarização da estrutura eletrônica dos anéis aromáticos impactando no potencial eletrostático do sistema.

A influência do CO₂ foi mais significativa nas estruturas de maior agregação em quase todos os dímeros, sendo o **S1^D** (90°) a que apresentou maior variação (um aumento de 1,075 \bar{e}) quando comparado ao dímero na ausência do CO₂. A carga do enxofre fica mais negativa na presença do CO₂ onde $qS=-0,473$ \bar{e} contra $-0,373$ \bar{e} . As exceções foram o dímero de **COR^D** e de **C1^D** que tiveram nos dímeros de menor agregação a maior influência. A menor influência foi encontrada no dímero de menor agregação do **N^P P1^D** onde ocorreu um aumento de apenas 0,034 \bar{e} na magnitude da carga parcial quando comparado ao dímero na ausência de CO₂ (vide Gráfico A1, Apêndice A).

Entretanto quando a densidade eletrônica do CO₂ após a adsorção no dímero foi avaliada é possível perceber que o aumento mais significativo está na molécula de CO₂ que interage com o dímero de menor agregação do **S1^D** (90°) ocorrendo um aumento de 0,052 \bar{e} quando comparado CO₂ isolado. Nos dímeros nitrogenados a maior influência foi encontrada na interação com o dímero **N^G I1^D** (150°) cerca de 0,047 \bar{e} quando comparado CO₂ isolado (Gráfico A2, Apêndice A).

No **P1^D** (180°), a carga do átomo de nitrogênio fica menos negativa na presença do CO₂, sendo a maior influência na carga do átomo que está no **P1^S** onde $qN=-0,531$ \bar{e} contra $-0,767$ \bar{e} encontrado no dímero sem o CO₂. O átomo de nitrogênio no **P1ⁱ** possui $qN= -0,737$ \bar{e} . Essa mudança pode estar associada a aproximação da molécula de CO₂ ao átomo de nitrogênio, principalmente em **P1^S**. No **P1^D** (30°), a maior influência na carga do átomo que está no **P1^S** onde $qN=-0,576$ \bar{e} contra $-0,749$ \bar{e} encontrado no dímero sem o CO₂. O átomo de nitrogênio no **P1ⁱ** possui $qN= -0,715$ \bar{e} contra $-0,711$ \bar{e} .

No $I1^D$ (150°), a carga do átomo de nitrogênio fica diferente em ambos os monômeros. No $I1^S$ ela fica mais positiva ($qN=+ 0,296$ e contra $+0,280$ e encontrado no dímero sem o CO_2). O átomo de nitrogênio em $I1^i$ possui $qN=+0,201$ e é menos positiva do que a encontrada para este monômero na ausência do CO_2 ($qN = +0,301$). No $I1^D$ (0°), a carga do átomo de nitrogênio fica igual em ambos os monômeros e mais negativa $qN= - 0,537$ e quando comparado aos valores encontrados no dímero sem o CO_2 ($qN_s=+ 0,329$ e $qN_i=+ 0,349$ e).

No $C1^D$ (30°) a carga do átomo de nitrogênio diminui em ambos os monômeros. Em $C1^S$ ela fica menos positiva na presença do CO_2 onde $qN=+ 0,200$ e contra $+0,363$ e. O átomo de nitrogênio em $C1^i$ possui $qN= +0,209$ e é menos positiva do que a encontrada para este monômero na ausência do CO_2 ($qN = +0,391$). No $C1^D$ (150°), a carga do átomo de nitrogênio aumenta em ambos os monômeros que passam a ter a mesma carga na presença do CO_2 , $qN= +0,520$ e (contra $qN_s= +0,270$ e e $qN_i= +0,276$ e).

No $S1^D$ (0°), na ausência do CO_2 , existia uma simetria entre as cargas parciais, e cada monômero apresentou a mesma distribuição de cargas. Este comportamento é alterado com a aproximação do CO_2 , que quebra esta simetria, criando um reordenamento das cargas parciais de acordo com a posição relativa do CO_2 . A carga do átomo de enxofre aumenta em ambos os monômeros e passa a ser distinta. No $S1^S$ ela fica mais negativa onde $qS=- 0,143$ e contra $- 0,128$ e encontrado no dímero sem o CO_2 . O átomo de enxofre no $S1^i$ possui $qS=- 0,160$ e é mais negativa do que a encontrada para este monômero na ausência do CO_2 ($qS = - 0,128$ e).

Nos $C1^D$ (60 e 90°) é possível observar que apesar de bem semelhantes na estrutura, a distribuição das cargas tem diferenças importantes a serem consideradas. No $C1^D$ (60°), a carga do átomo de nitrogênio aumenta em ambos os monômeros na presença do CO_2 , $qN^s= +0,194$ e $qN^i= +0,276$ e contra $qN_s= +0,100$ e. Esse aumento provoca uma diminuição na carga dos carbonos da ligação covalente formada entre os monômeros, onde a qC^s passa a ser $= +0,175$ e contra $+0,309$ e e a qC^i passa a ser $= +0,262$ e. A magnitude das cargas parciais aumenta ($0,508$ e) em relação ao dímero na ausência do CO_2 assim como ocorre um aumento na densidade eletrônica do CO_2 ($qCO_2 = -0,026$ e) após a adsorção.

No **C1^D** (90°) a carga do átomo de nitrogênio fica mais positiva do que em **C1^D** (60°), sendo a $qN^s = +0,322 \text{ e}$ contra $qN^s = -0,021 \text{ e}$ e $qN^i = +0,362 \text{ e}$ contra $qN^i = +0,031 \text{ e}$. Essa diferença provoca uma diminuição na carga dos carbonos da ligação covalente formada entre os monômeros, onde a qC^s passa a ser $= +0,170 \text{ e}$ contra $+0,320 \text{ e}$ e a qC^i passa a ser $= +0,264 \text{ e}$ contra $+0,242 \text{ e}$. A magnitude das cargas parciais aumenta ($0,202 \text{ e}$) em relação ao dímero na ausência do CO₂ e a ocorre uma diminuição na densidade eletrônica do CO₂ ($qCO_2 = +0,010 \text{ e}$).

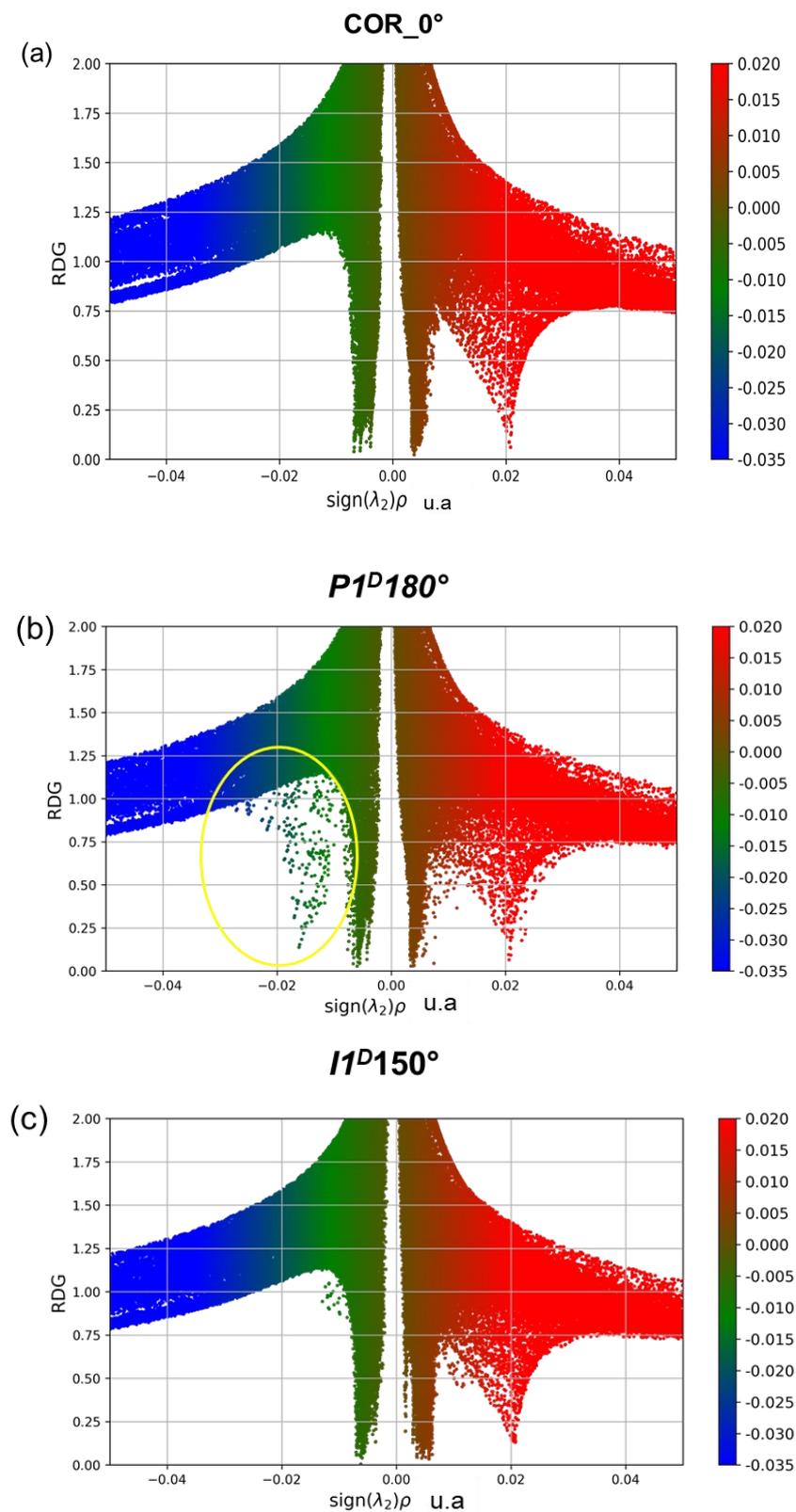
A análise NCI expressa pelos gráficos em 2D do RDG (Figura 64 a–e) mostra que a interação das moléculas de CO₂ com os dímeros é de magnitude fraca, representada pelo pico verde na região de baixa densidade (próximo de $sing(\lambda_2)\rho = 0 \text{ u.a}$) e corroborado pela presença da região verde entre a molécula e os monômeros conforme os gráficos em 3D (Figura 64 – f – i).

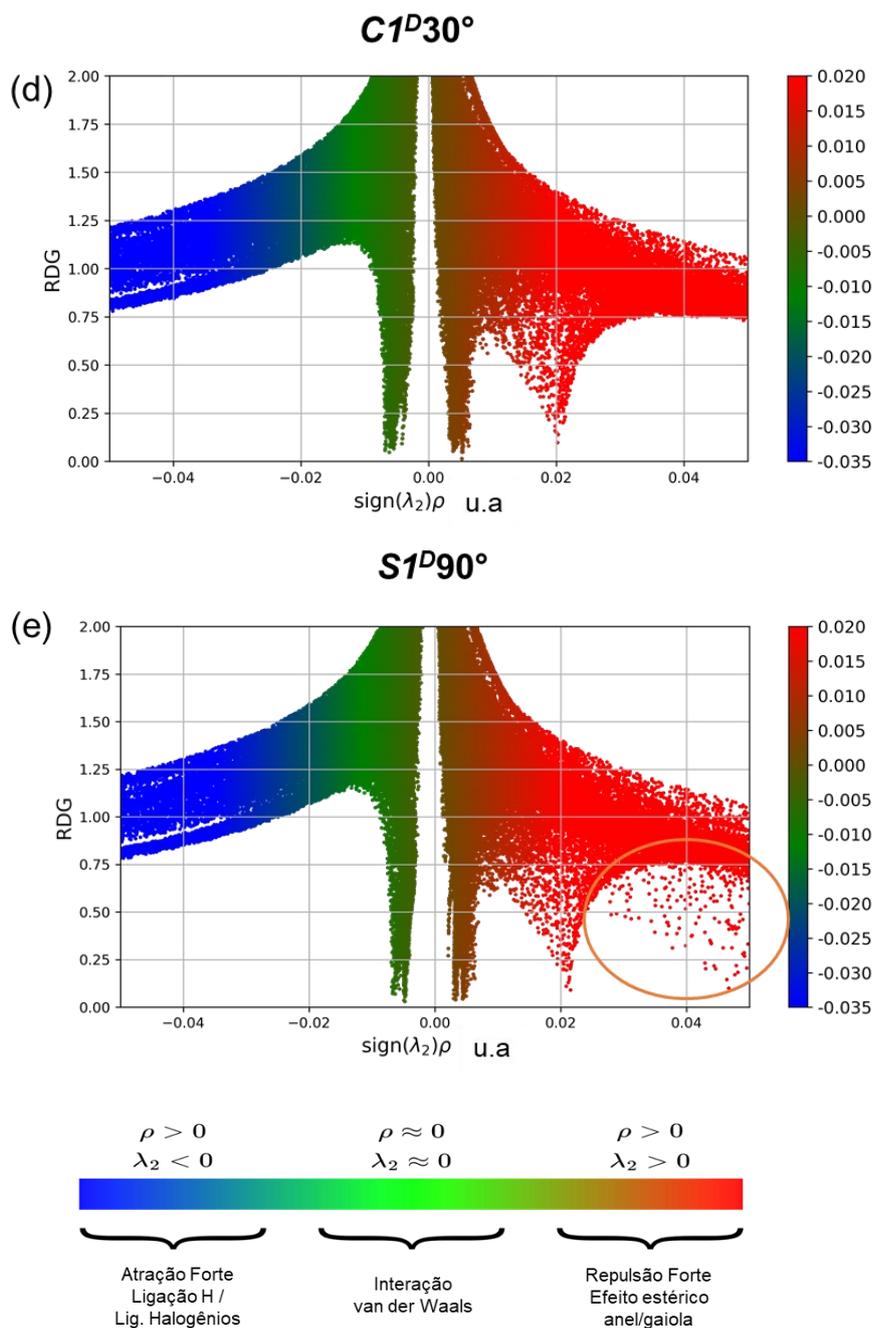
A presença do pico vermelho, na região $sing(\lambda_2)\rho = 0,2 \text{ u.a}$, indica uma repulsão estérica causada pela proximidade entre os dímeros e o CO₂. A forma do pico é influenciada pela distância entre a molécula de CO₂ e o dímero, pois quanto mais próximo do dímero, mais evidente e uniforme fica o gráfico RDG entre as estruturas.

Nos dímeros de maior agregação (Figura 64) podemos destacar os gráficos do **P1^D**/CO₂ (Figura 64 – b) e do **S1^D**/CO₂ (Figura 64 – e) que apresentaram particularidades não vistas nos demais gráficos. No gráfico do **P1^D**/CO₂ (Figura 64 – b) é possível observar o efeito da formação da ligação O...H entre a molécula de CO₂ e o dímero devido a presença de um segundo pico na região de baixa densidade ($sing(\lambda_2)\rho = -0,2 \text{ u.a}$) o que caracterizou uma interação mais forte do que vista nas demais. A presença de um pico menor de cor azul nessa região (círculo amarelo) evidencia a presença de forte interação atrativa correspondente a formação da ligação O...H. Este efeito foi visto de maneira similar na interação do monômero isolado com o CO₂.

No **S1^D**/CO₂ (Figura 64 – e) é possível observar que a presença do CO₂ modifica, no dímero, o pico que demonstra o efeito estérico causado pelo átomo de enxofre (região $sing(\lambda_2)\rho = 0,04 \text{ u.a}$), diferente do que foi visto no monômero isolado na presença do CO₂. É possível observar uma diminuição desse efeito de repulsão pelo “alargamento” do pico nesta região (círculo laranja).

Figura 64 – Diagrama RDG x $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ para os complexos Dim/CO₂ mais agregados





Legenda: Legenda: Isosuperfícies de RDG coloridas de acordo com um esquema RGB no intervalo de $-0,035 < \text{sign}(2\lambda)\rho < 0,020$ u.a.;
Fonte: O autor, 2024.

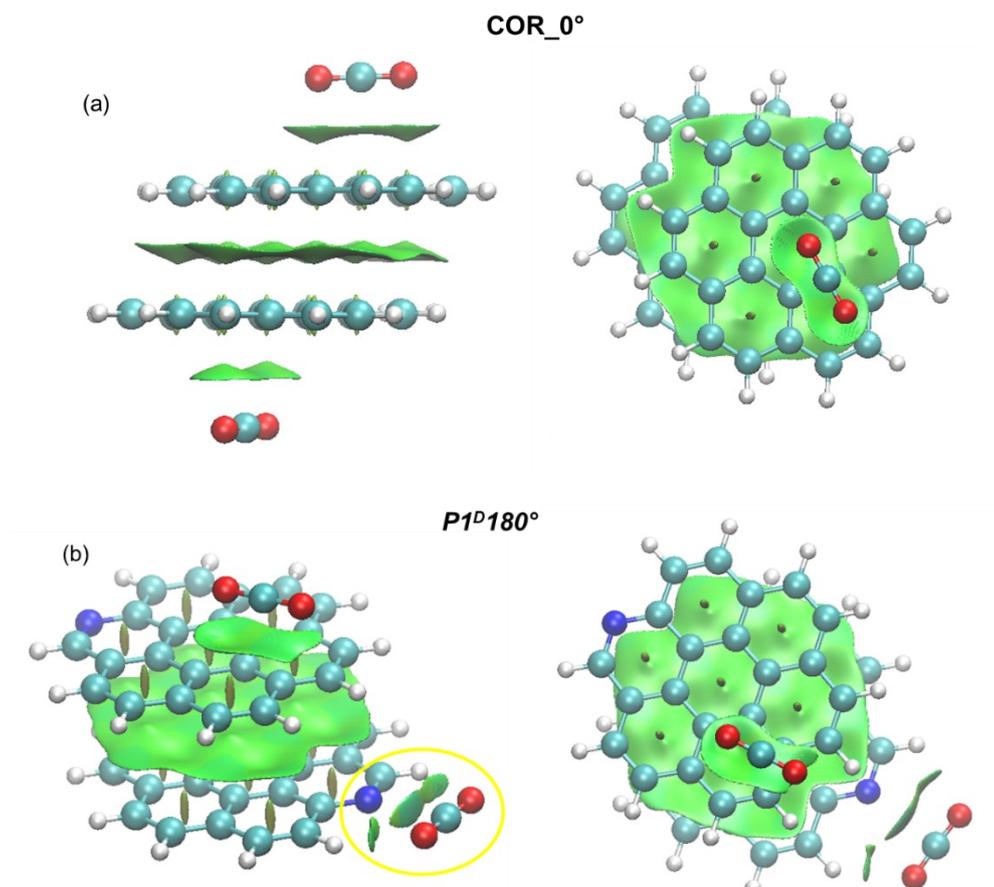
A diferença que as substituições causam no efeito da proximidade entre os dímeros e o CO_2 nas estruturas de maior agregação ficam mais evidentes nos gráficos em 3D das isosuperfícies (Figura 65). A grande “área” verde entre os planos aromáticos e o CO_2 muda conforme a substituição. No COR^D/CO_2 e no I1 I^D/CO_2 (Figura 65 a e c respectivamente) a superfície entre o CO_2 e o

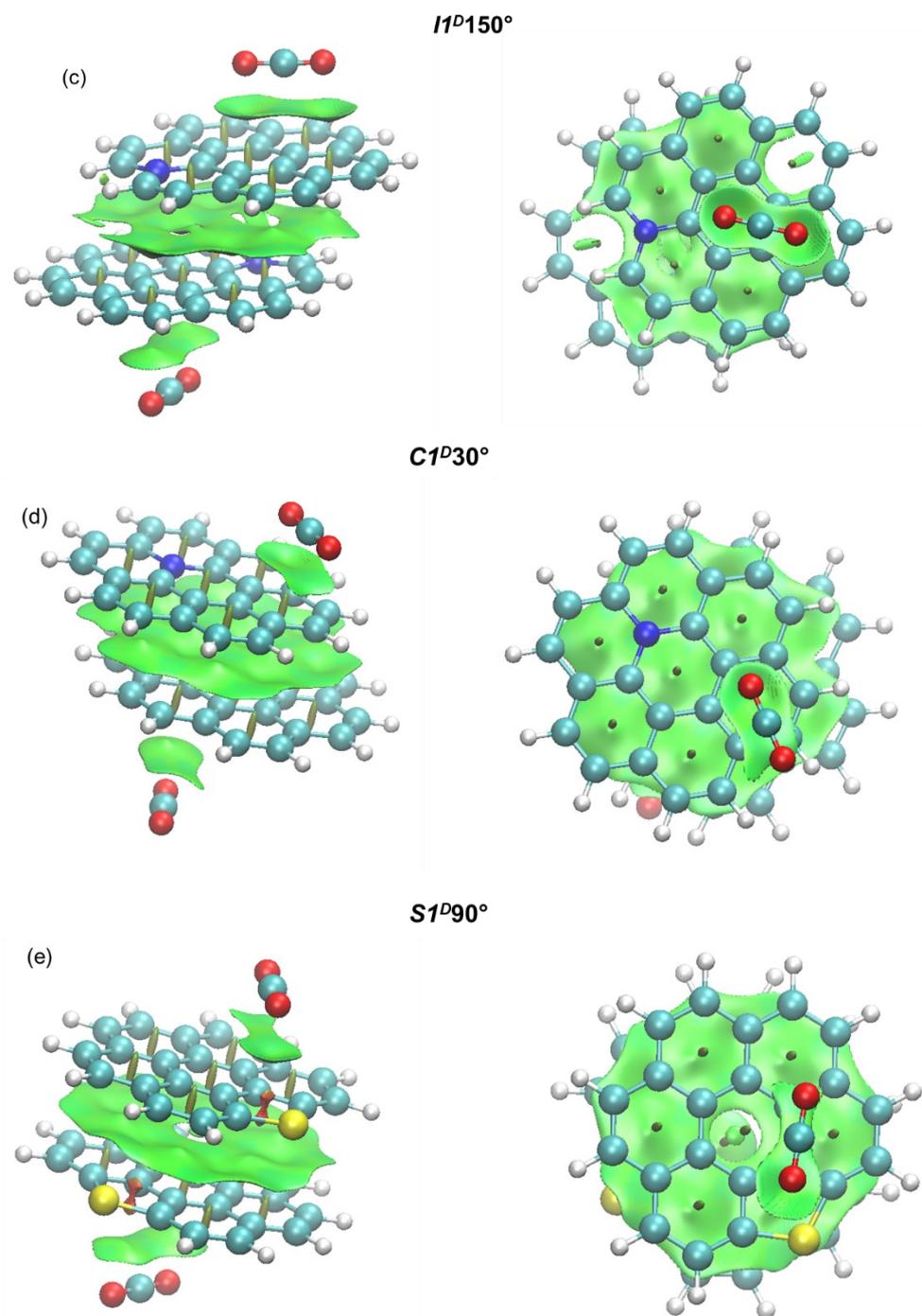
dímero é uniforme, o que não foi observado no dímero de $C1^D/CO_2$ (Figura 65 – d) onde é possível observar uma diminuição na área verde da molécula de CO_2 oposta a posição do heteroátomo.

A maior diferença dos dímeros substituídos pelo átomo de nitrogênio está no $P1^D/CO_2$ (Figura 65 – b), pois de acordo com o gráfico a interação entre uma das moléculas e o monômero não é inteiramente de van der Waals o que fica demonstrado pela sombra azul na região verde característica de interação atrativa forte. Além disso é possível observar a área que se forma entre o átomo de oxigênio do CO_2 e o átomo de hidrogênio do dímero (círculo amarelo). Esse comportamento não é observado no monômero inferior por conta da distância CO_2 /heteroátomo.

No $S1^D/CO_2$ (Figura 65 – e) é possível observar uma diminuição na área verde da molécula de CO_2 oposta a posição do heteroátomo, o que não foi visto na interação do monômero isolado.

Figura 65 – Isosuperfícies RDG para os complexos Dim/ CO_2 mais agregados.



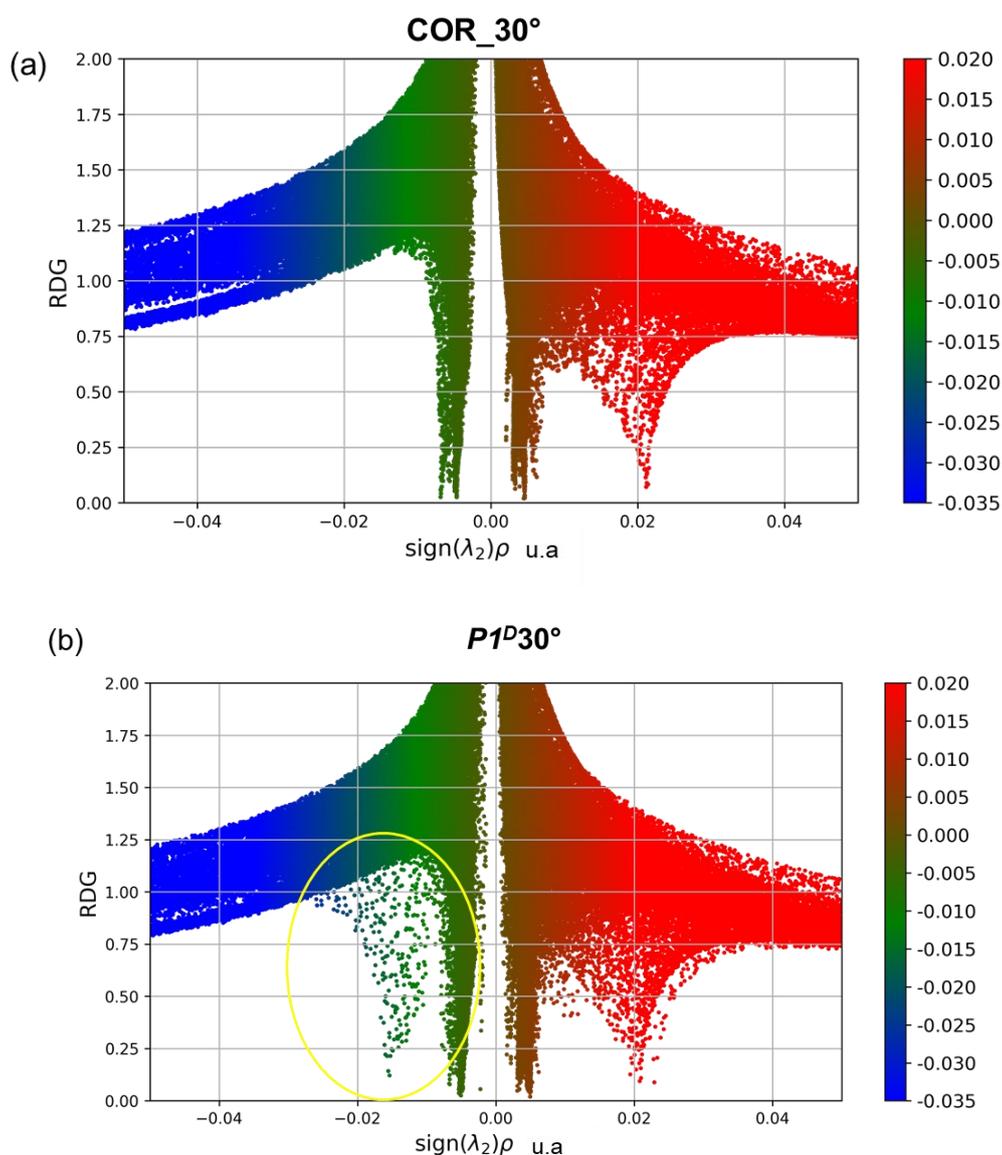


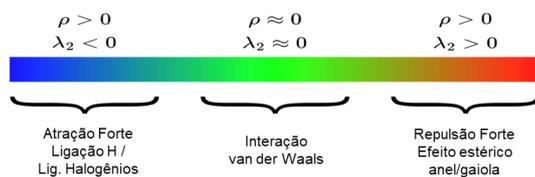
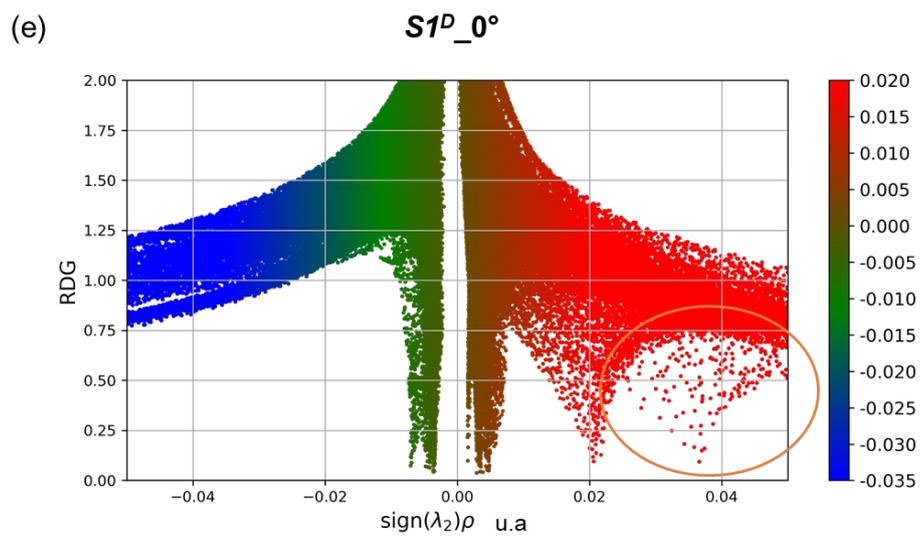
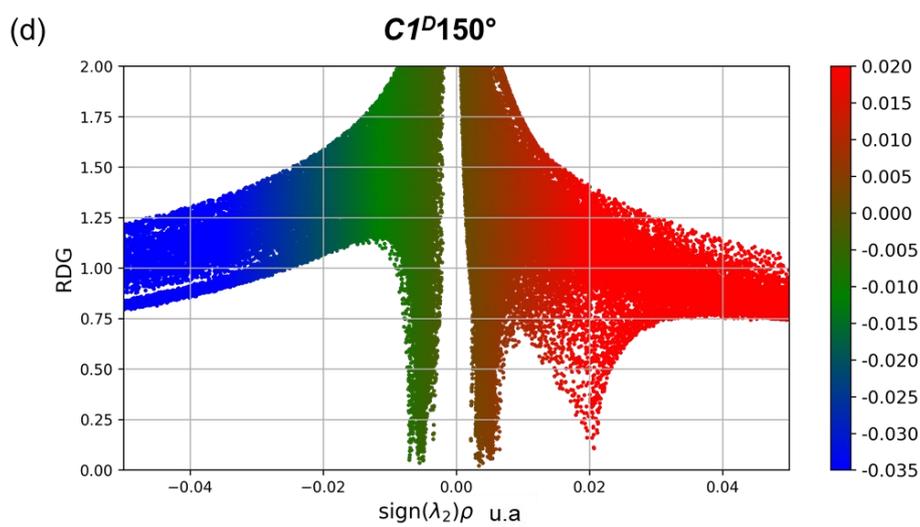
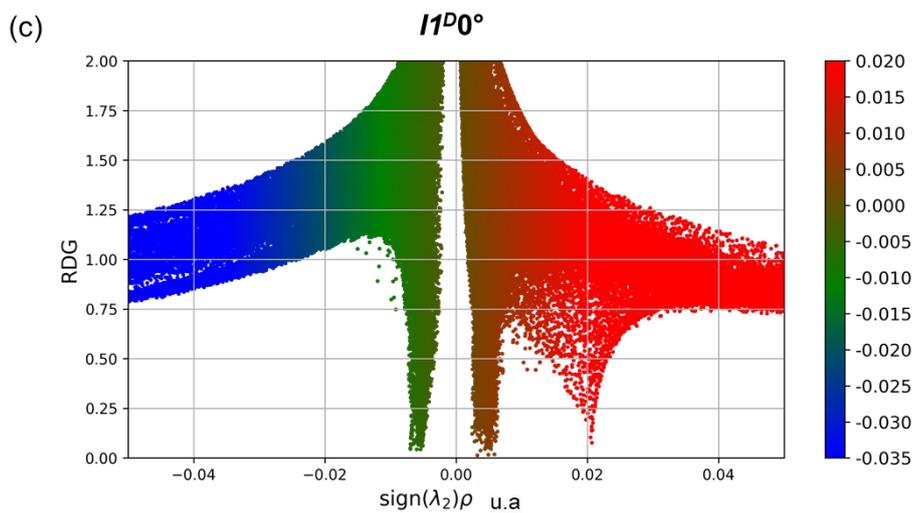
Legenda: A isosuperfície tem como $s=0.6$ e foi colorida de acordo com o esquema RGB variando entre 0,020 e $-0,035$ u.a
 Fonte: O autor, 2024.

Nos dímeros de menor agregação o mesmo comportamento nos gráficos de RDG é observado (Figura 66). Entretanto no gráfico do $P1^D/CO_2$ (30°) (Figura 66 – b) é possível observar o efeito da molécula de CO_2 é maior do que o encontrado no gráfico da estrutura mais agregada. Este efeito ocorre devido ao aumento da intensidade do pico na região de baixa densidade ($sing(\lambda_2)\rho = -0,2$

u.a) indicativo de uma maior interação. No $S1^D/CO_2$ (0°) (Figura 66 – e) é possível observar que a presença do CO_2 aumenta o efeito de repulsão na região $sign(\lambda_2)\rho = 0,04$ u.a (círculo laranja), visto que o pico está mais próximo nessa região do que na estrutura de maior agregação.

Figura 66 – Diagrama RDG x $sign(\lambda_2)\rho$ para os complexos Dim/ CO_2 menos agregados.

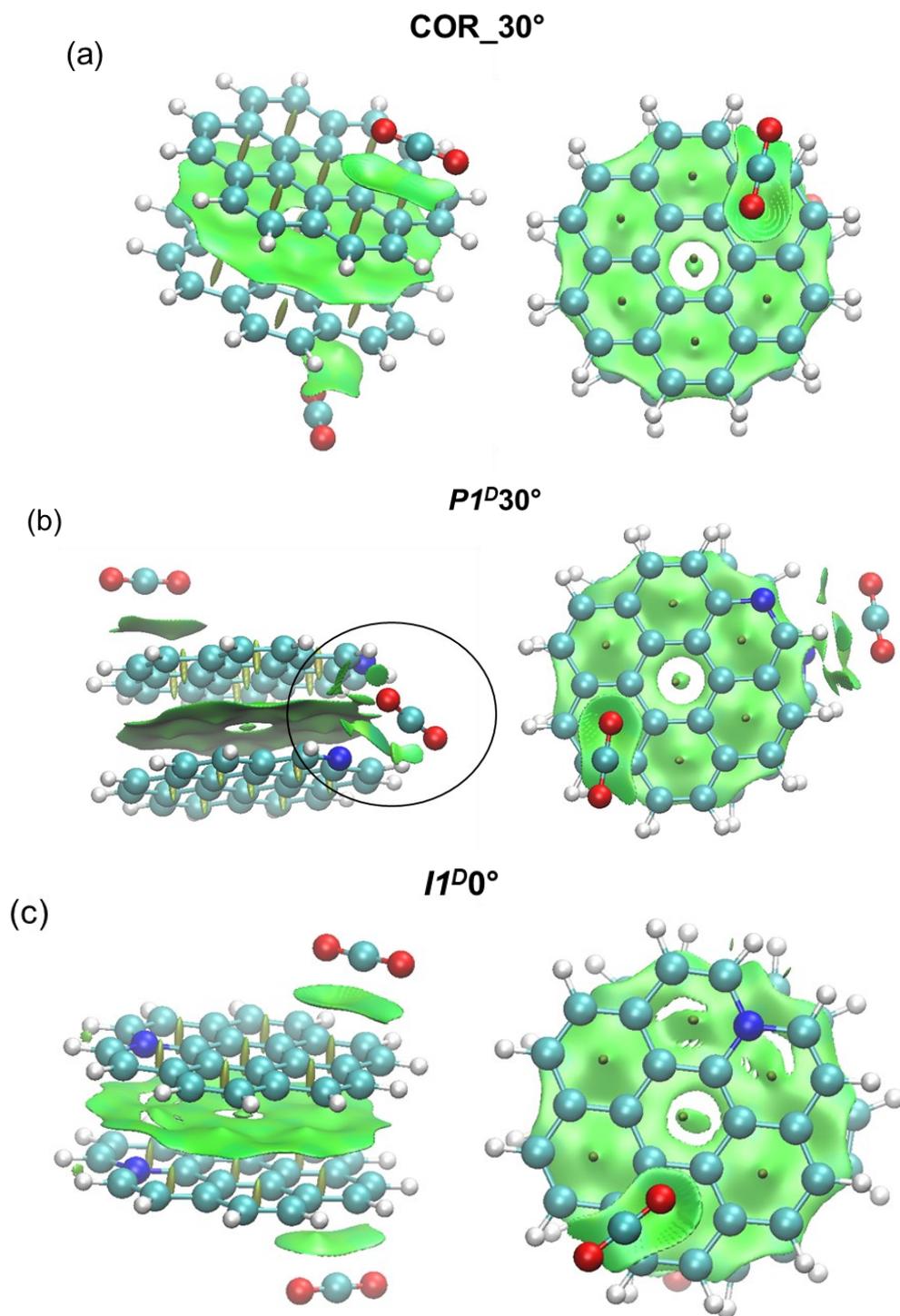


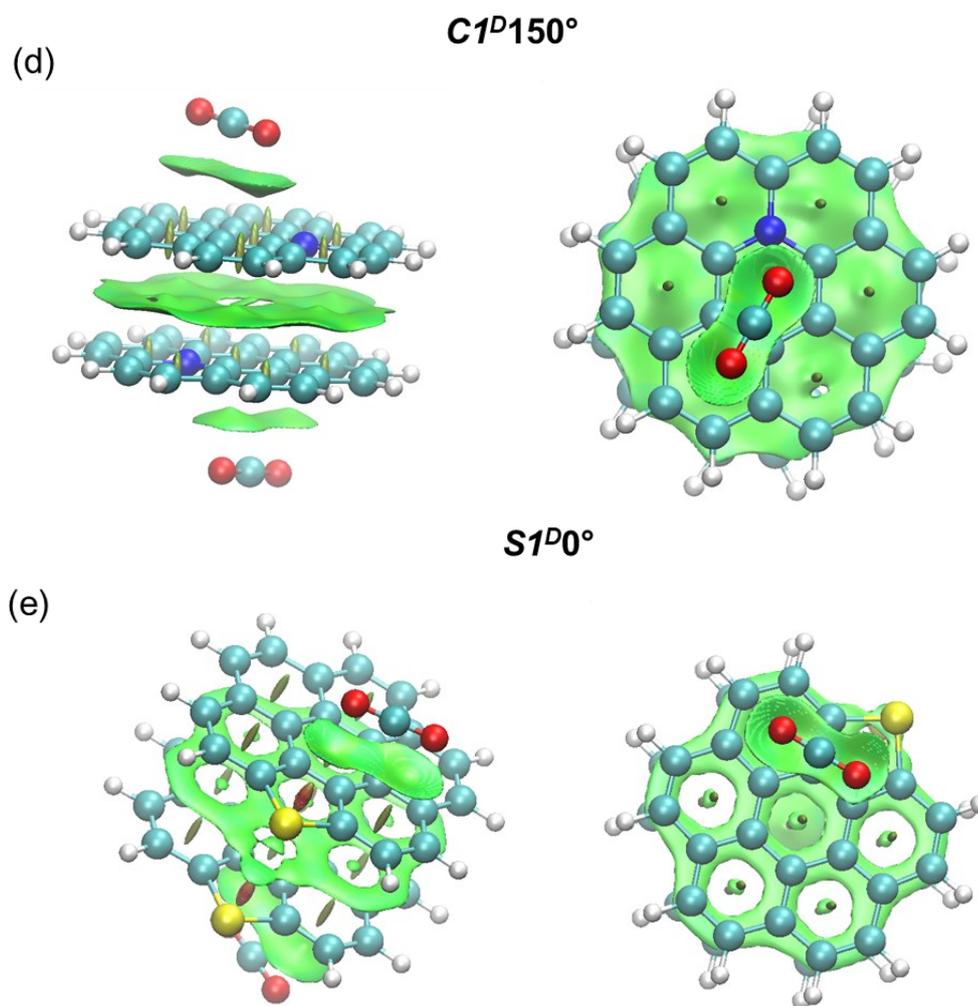


Legenda: Isosuperfícies de RDG coloridas de acordo com um esquema RGB no intervalo de $-0,035 < \text{sign}(2\lambda)\rho < 0.020$ u.a;

Fonte: O autor, 2024.

Nos gráficos em 3D das isosuperfícies (Figura 67). A grande “área” verde entre os planos aromáticos e o CO₂ mantém o mesmo comportamento cisto para as estruturas de maior agregação. A exceção ocorre no **P1^D**/CO₂ (Figura 66 – b) com o aparecimento de mais uma região entre o CO₂ e o **P1^s** (círculo amarelo) devido a interação já mostrada pela análise QTAIM.

Figura 67 – Isosuperfícies RDG para os complexos Dim/CO₂ menos agregados.



Legenda: A isosuperfície tem como $s=0.6$ e foi colorida de acordo com o esquema RGB variando entre 0,020 e $-0,035$ u.a

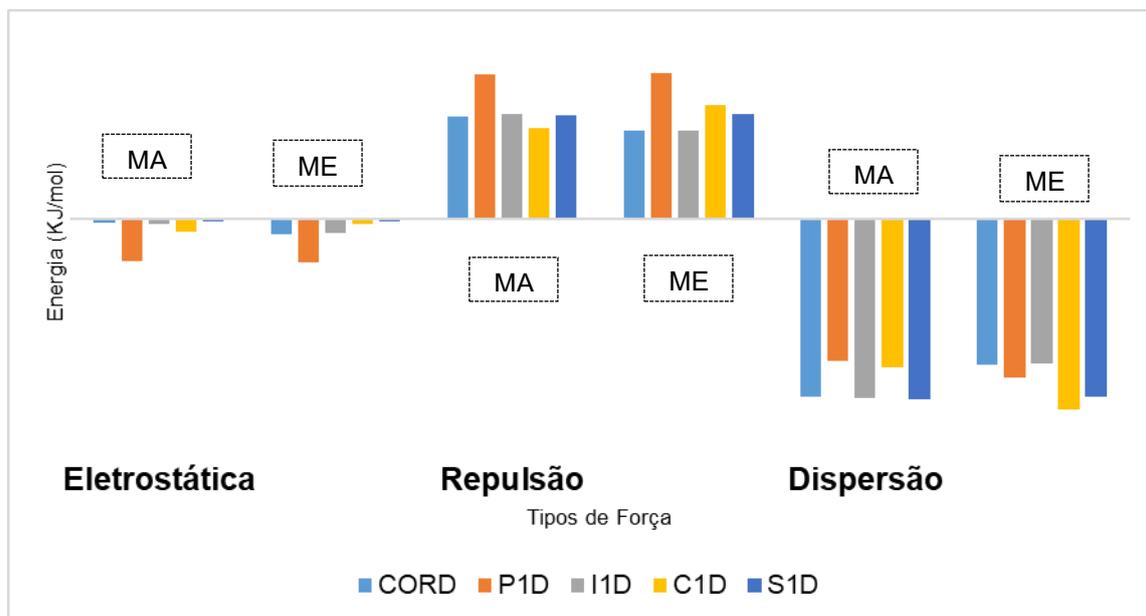
Fonte: O autor, 2024.

Para determinar as diferentes contribuições as interações fracas (dispersão, eletrostática e repulsão de Pauli para energia de ligação total) presentes nos complexos $\text{Dim}\backslash\text{CO}_2$ foi realizada a decomposição de energia baseada no método de campo de força molecular (EDA-FF) (Tian; Feiwu, 2012; Tian *et al.*, 2024). Foi utilizado o campo de força AMBER (Wang *et al.*, 2004) e os resultados estão mostrados nos Gráficos 8 – 11.

Serão apresentados os resultados para as espécies diméricas que apresentam a maior e menor energia de interação. Pode-se observar que a energia de dispersão e a energia eletrostática apresentaram efeito negativo na interação, indicando um papel atrativo na interação intermolecular. Entretanto, a contribuição da energia de dispersão foi a mais significativa. Embora caiba

mencionar que a energia de repulsão, que caracteriza o efeito estérico, apresentou efeito significativo em todas as conformações.

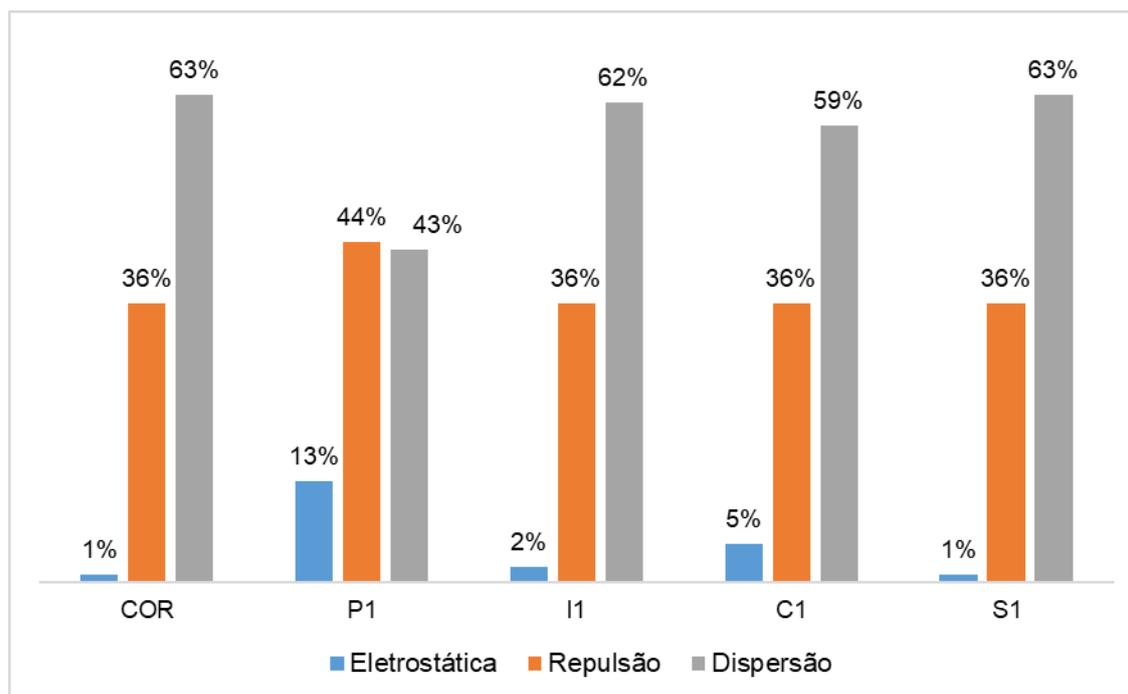
Gráfico 8 – Análise de decomposição da energia (EDA–FF) de interação nos complexos Dim/CO₂.



Fonte: O autor, 2024

Nos dímeros de maior interação (*Gráfico 9*), pode-se observar que a energia de dispersão foi a maior contribuição em quase todos os complexos. A exceção foi o complexo **P1^D**/CO₂, nesta espécie a maior contribuição veio da repulsão (ainda que a diferença entre elas seja apenas de 1%). Assim como nos complexos MON\CO₂, a contribuição da energia eletrostática foi pequena, tendo destaque maior na conformação **P1^D**/CO₂.

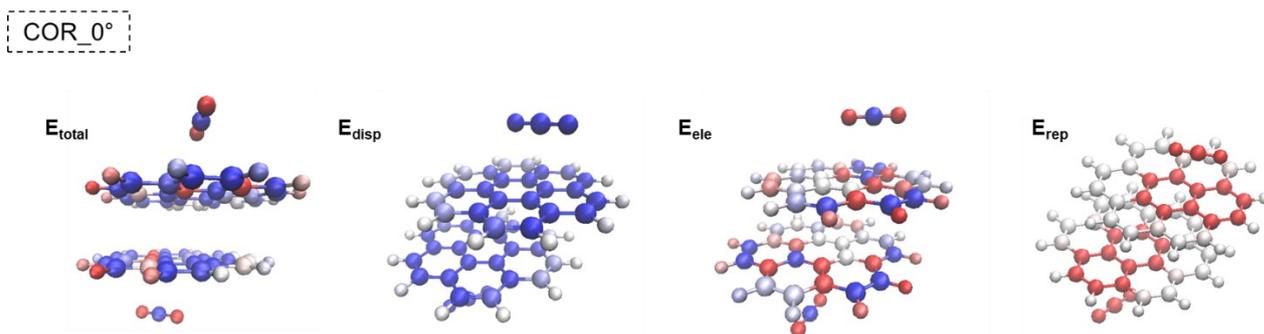
Gráfico 9 – Análise de decomposição da energia (EDA–FF) de interação (em percentual) nos complexos Dim\CO₂ com maior interação.

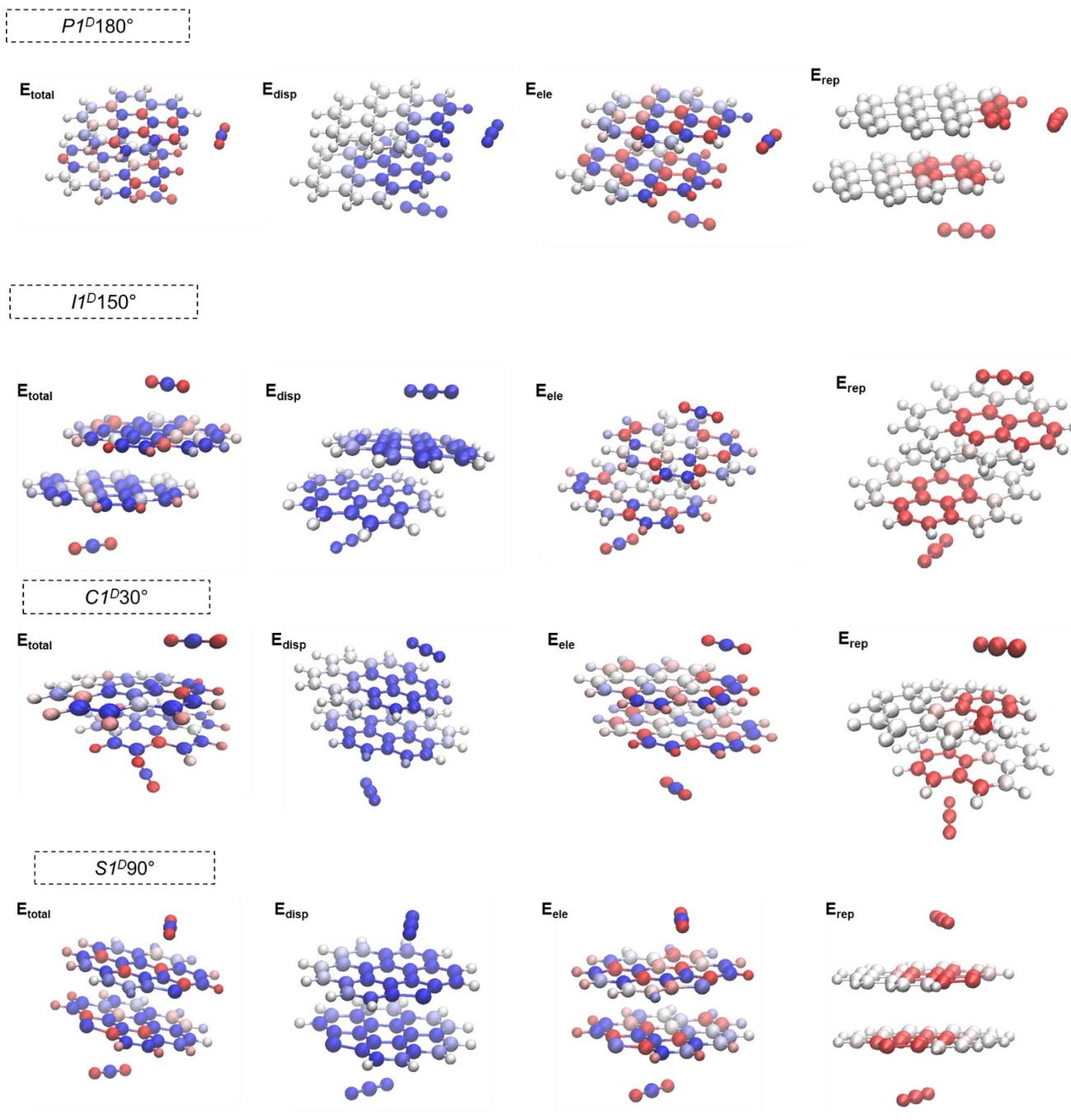


Fonte: O autor, 2024.

A contribuição de cada átomo para as três categorias de interações intermoleculares está mostrada pela coloração atômica nos dímeros de maior agregação (Figura 68). Lembrando que quanto mais azul o átomo, mais negativa é a sua contribuição para a Energia total (E_{tot}), ou seja, uma atração mais significativa. Quanto mais vermelho o átomo, mais significativa é a repulsão. Os átomos em branco representaram um papel menor na interação entre os monômeros. A participação dos átomos está diretamente ligada a posição do CO₂, principalmente na contribuição da energia de repulsão em todas as espécies, onde fica mais explícito este efeito.

Figura 68 – Contribuição atômica de acordo com a cor nos dímeros de menor interação.



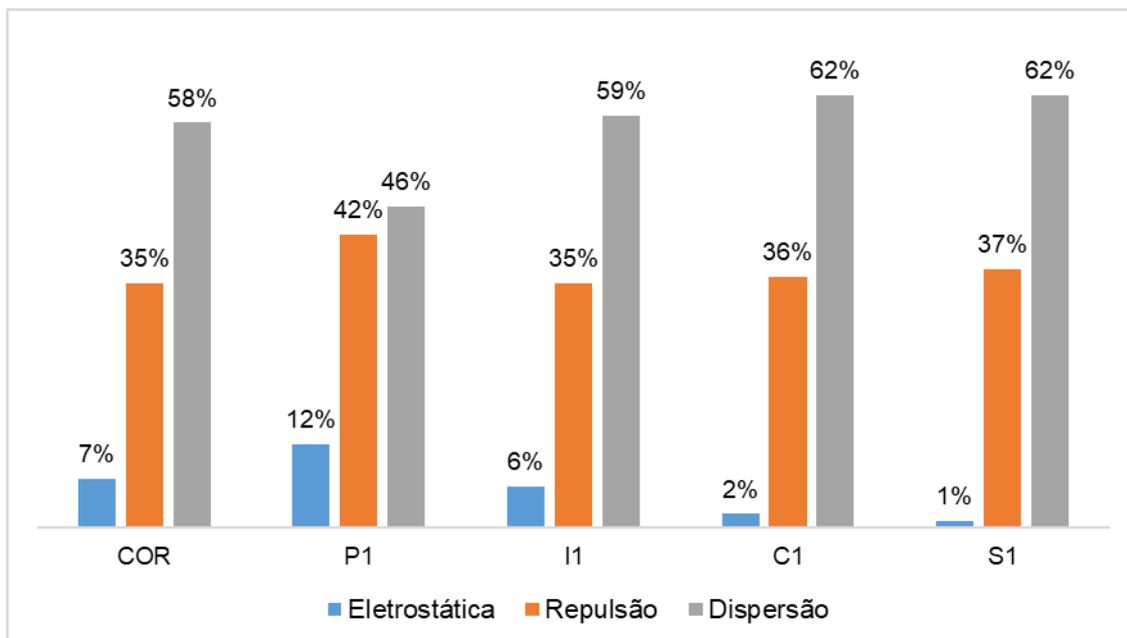


Legenda: A exibição de átomos foi definida para BWR (Azul-Branco-vermelho) com uma escala de cores de $-0,50$ a $0,50$ KJ/mol. O círculo tracejado representa a posição dos heteroátomos, em verde o nitrogênio e em laranja o enxofre.

Fonte: O autor, 2024.

Nos dímeros de menor interação (Gráfico 10) pode-se observar que a energia de dispersão foi a força que obteve maior contribuição inclusive no complexo $P1^D/CO_2$. Além disso ocorreu um aumento na contribuição energia eletrostática nos COR^D , $I1^D$ e $C1^D/CO_2$.

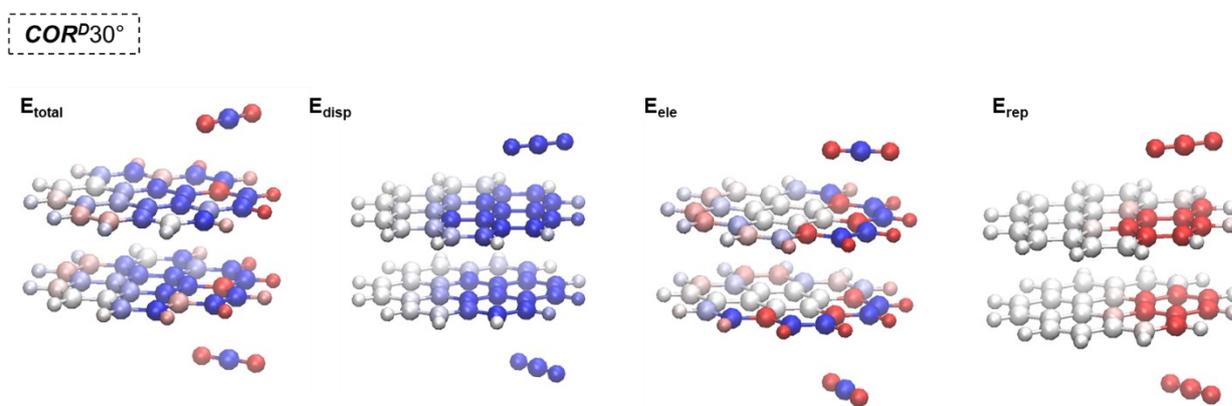
Gráfico 10 – Análise de decomposição da energia (EDA–FF) de interação (em percentual) nos complexos Dim\CO₂ com maior interação.

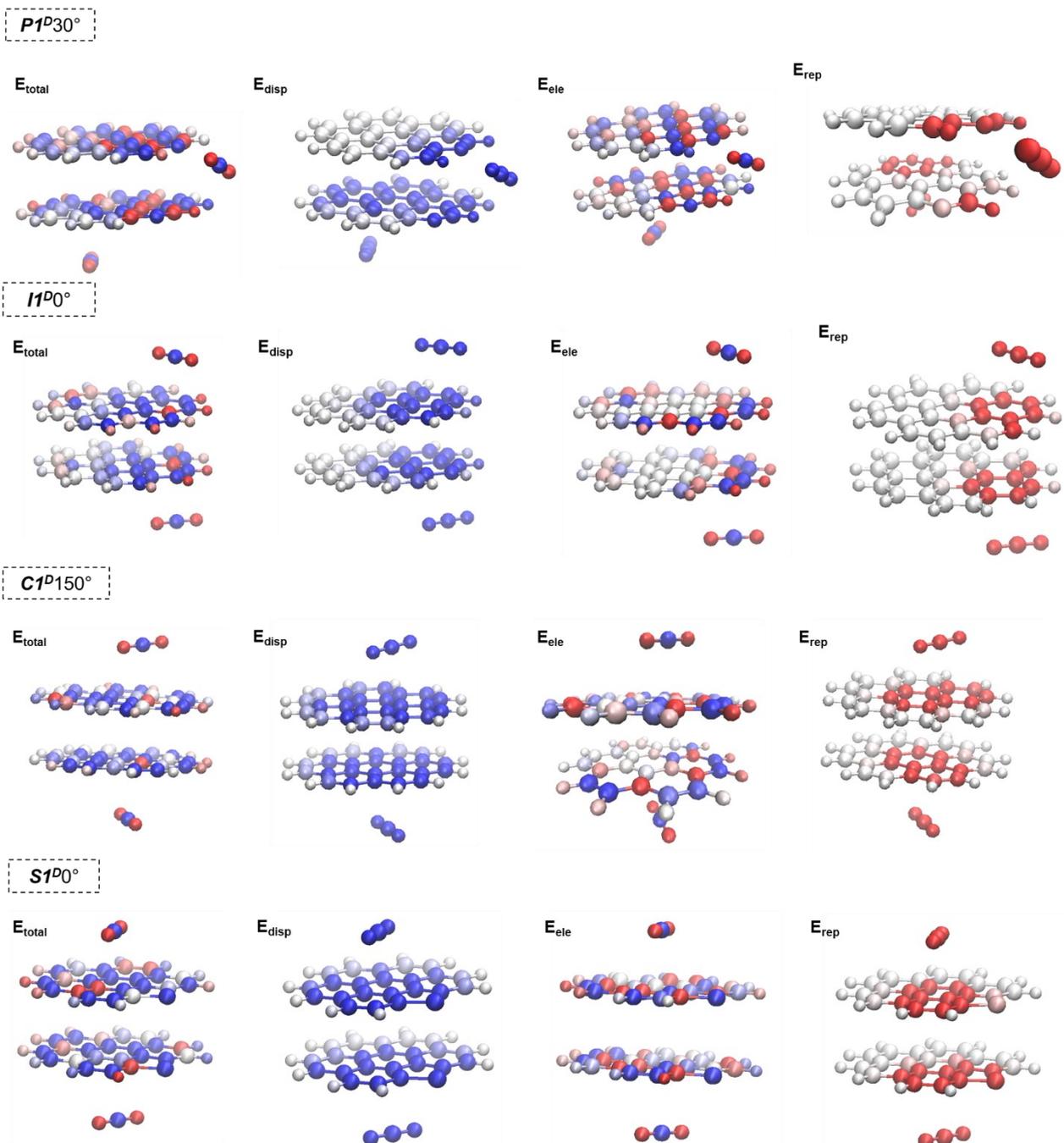


Fonte: O autor, 2024.

A contribuição de cada átomo para as três componentes da energia de interação do dímero de menor agregação foi mostrada pela coloração atômica na Figura 69. Assim como nos outros complexos a participação dos átomos está diretamente ligada a posição do CO₂,

Figura 69 – Contribuição atômica de acordo com a cor nos dímeros de menor interação.



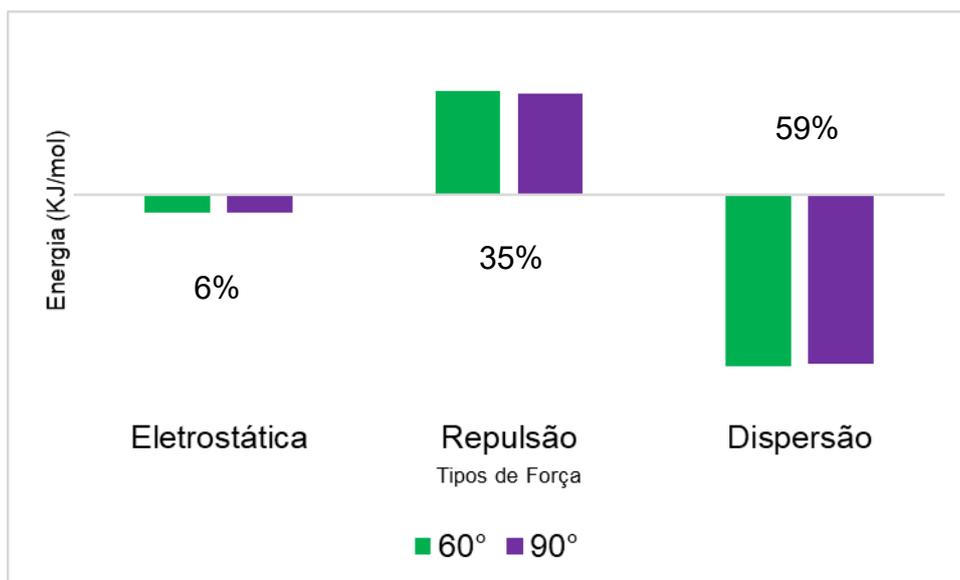


Legenda: A exibição de átomos foi definida para BWR (Azul-Branco-vermelho) com uma escala de cores de $-0,50$ a $0,50$ KJ/mol. O círculo tracejado representa a posição dos heteroátomos, em verde o nitrogênio e em laranja o enxofre.

Fonte: O autor, 2024.

Nos complexos em que há formação da ligação covalente (Gráfico 11), pode-se observar que não há diferença na contribuição entre as conformações 60° e 90° . As contribuições de dispersão e eletrostática são atrativas, sendo a maior contribuição da parte dispersiva (cerca de 59% em cada).

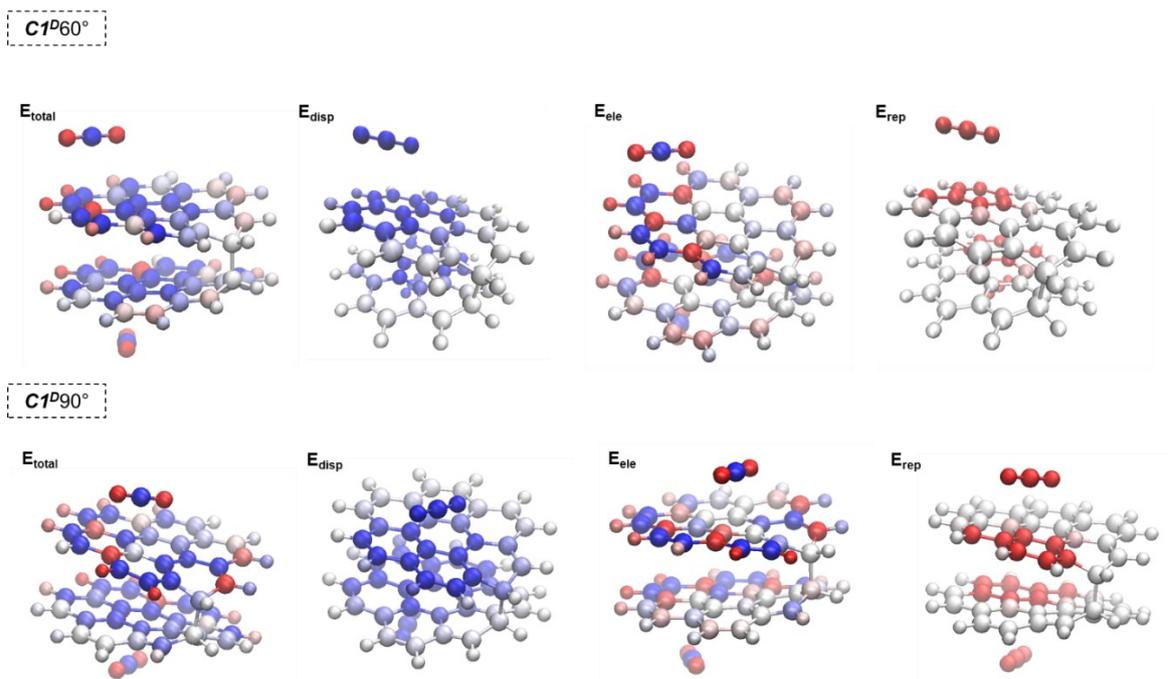
Gráfico 11 – Análise de decomposição da energia (EDA–FF) de interação (em percentual) nos $C1^D/CO_2$ (60° e 90°).



Fonte: O autor, 2024.

A contribuição de cada átomo para as três diferentes contribuições (Figura 70) mostra que participação dos átomos está diretamente ligada a posição do CO_2 , como já visto anteriormente.

Figura 70 – Contribuição atômica de acordo com a cor nos $C1^D/CO_2$ (60° e 90°).



Legenda: A exibição de átomos foi definida para BWR (Azul-Branco-vermelho) com uma escala de cores de -0,50a0,50 KJ/mol. O círculo tracejado representa a posição dos heteroátomos, em verde o nitrogênio e em laranja o enxofre.

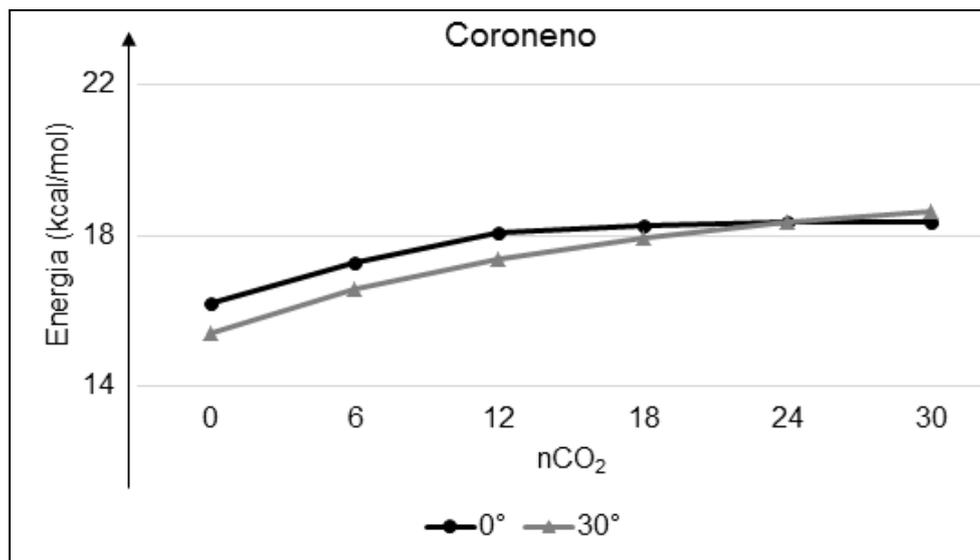
Fonte: O autor, 2024.

6.4.2. Interação com n_{2-30} moléculas calculada com o método DFTB

Os resultados descritos na sequência representam o comportamento da contribuição eletrônica da interação monômero–monômero, frente ao crescimento sequencial de moléculas de CO₂, adsorvidas nas superfícies dos dímeros de coroneno e N–substituídos. Os dímeros substituídos com um átomo de S não puderam ser avaliados, pois o DFTBA não possui parâmetros disponíveis para este átomo no software *Gaussian 16*. As energias de interação dos dímeros com as moléculas de CO₂ estão dispostas no Apêndice A – Tabela A 35 e Tabela A 36.

De acordo com o Gráfico 12, após a adição sequencial de moléculas de CO₂ na conformação de mais baixa energia sanduíche ($\theta=0^\circ$) do **COR^D** pode se observar um aumento gradual na energia de interação até o ancoramento de dezoito moléculas de CO₂. A partir deste ponto o comportamento da energia de interação passa a ser constante. Para a configuração cruzada o crescimento contínuo de mesma magnitude é observado, porém com estabilização da energia após vinte quatro moléculas CO₂. A adição sequencial do CO₂ aumenta a energia de interação em até 2,19 kcal mol⁻¹ na configuração sanduíche e até 3,22 kcal mol⁻¹ na configuração cruzada.

Gráfico 12 – Comportamento da energia de interação com a adição sequencial da molécula CO_2 nos **COR^D** otimizados usando a metodologia DFTBA.



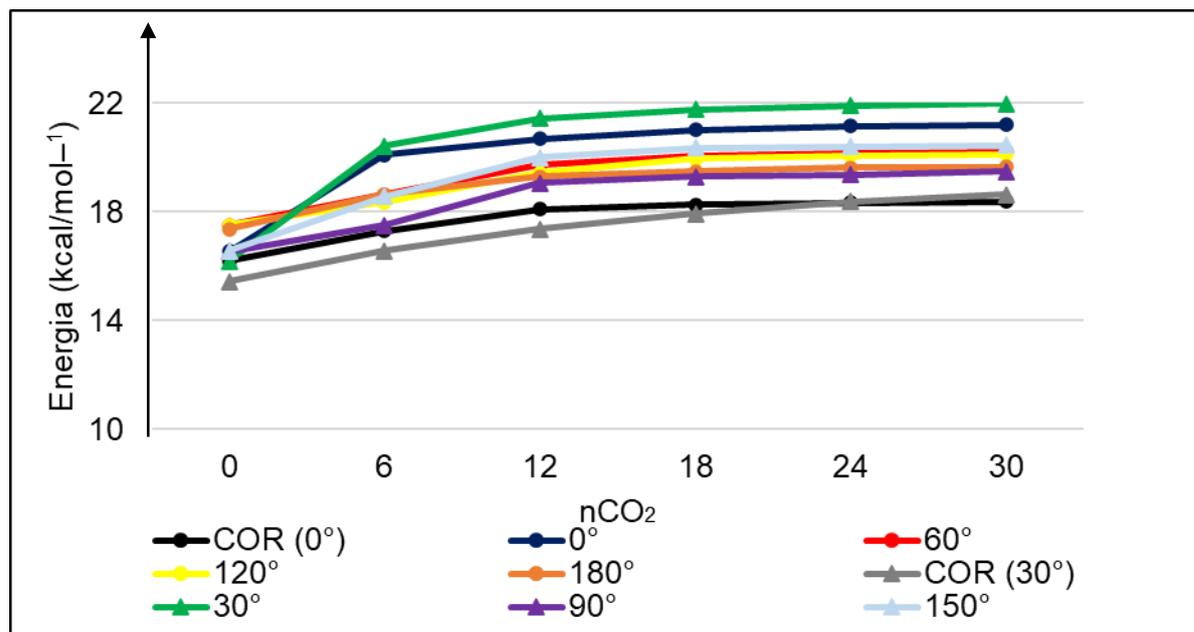
Fonte: O autor, 2022.

Quando a influência do CO_2 é analisada na agregação dos dímeros N-substituídos também é observado um aumento gradativo na energia de interação, que se estabiliza após dezoito moléculas de CO_2 , semelhante ao verificado com o dímero de coroneno.

Nos dímeros **P1^D**, o comportamento de crescimento da energia de interação com o aumento sequencial de moléculas de CO_2 é observado (Gráfico 13). Entretanto, a magnitude nesta conformação irá depender da distância entre os átomos de nitrogênio no dímero. Nestes complexos, a presença do CO_2 provoca um aumento de maior magnitude nos dímeros onde os nitrogênios estão mais próximos.

Nas configurações sanduíche ($\theta=0^\circ$) e na configuração cruzada ($\theta=30^\circ$), onde as distâncias N–N são as menores (3,88 e 3,90 Å, respectivamente) o aumento na energia de interação chega atingir $5,79 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $5,03 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente, mostrando influência maior do que nas demais configurações, onde os nitrogênios estão mais distantes, como na conformação $\theta=180^\circ$, por exemplo, onde o aumento da energia é de $2,27 \text{ kcal mol}^{-1}$. Este efeito inverte a força de agregação observada em **P1^D** na ausência do CO_2 .

Gráfico 13 – Comportamento da energia de interação com a adição sequencial da molécula CO₂ nos **P1^D** otimizados usando a metodologia DFTBA.

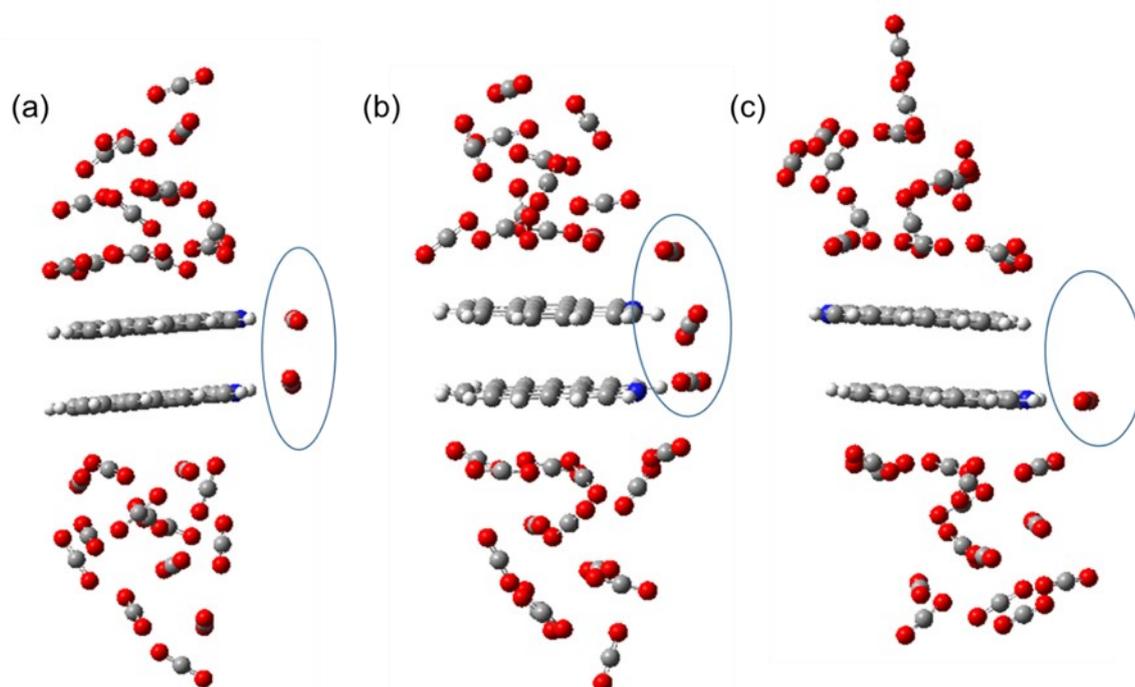


Fonte: O autor, 2022.

Essa maior influência na força de agregação pode ser atribuída principalmente à interação preferencial entre a molécula de CO₂ com o átomo de nitrogênio, mencionada anteriormente. Cálculos mostraram que as interações entre as camadas superior e inferior de moléculas de CO₂ mantidas na região aromática são pouco significativas em relação à magnitude da interação π - π (vide Tabela A 36, Apêndice A) e dim-CO₂.

A energia chega a atingir 1,62 kcal mol⁻¹. Este resultado deve ser consequência da maior aproximação entre as moléculas de CO₂ que são atraídas pelos nitrogênios piridínicos localizados na borda de cada monômero (Figura 71).

Figura 71 – Dímeros do **P1^D** na presença de moléculas CO₂.



Legenda: (a) $\theta=0^\circ$; (b) $\theta=30^\circ$ e (c) $\theta=180^\circ$.

Fonte: O autor, 2022.

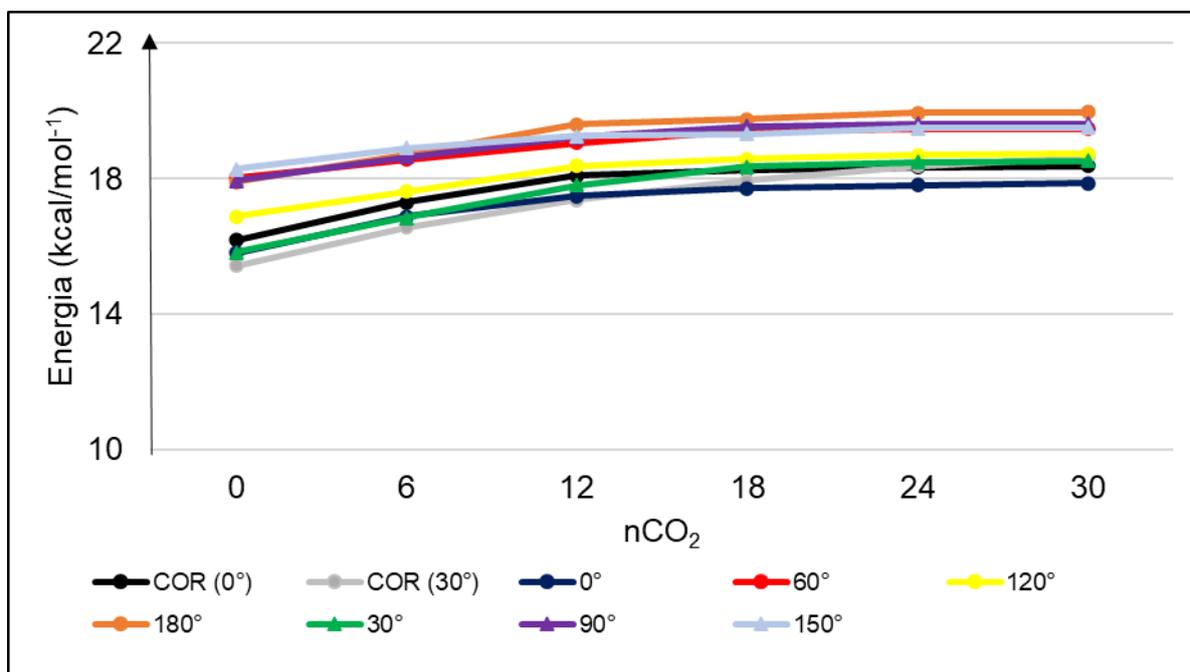
Assim, quando mais próximos estão estes nitrogênios, mais próximos ficam as moléculas de CO₂ atraídas. Isto pode ser constatado observando a maior proximidade das moléculas de CO₂ nos arranjos SA ($\theta=0^\circ$) e CR ($\theta=30^\circ$) em comparação com SA ($\theta=180^\circ$). Como as primeiras moléculas adicionadas tendem se aproximar do nitrogênio, a maior influência do CO₂ na energia de interação se dá logo no início da adição.

Nos dímeros **I1^D** (Gráfico 14), a interação entre as moléculas CO₂, apresentaram um aumento na energia, entretanto essa interação foi menor do que o observado na substituição no **P1^D**, conferindo uma certa uniformidade entre as conformações. Nestes complexos, a presença do CO₂ provoca um aumento de maior magnitude, no geral, nos dímeros que estão na configuração sanduíche. Entretanto é na configuração cruzada que ocorre a maior variação dentre esta substituição. Na conformação $\theta=30^\circ$ o aumento na energia de interação chega atingir 2,71 kcal mol⁻¹ e ela possui a menor distância N–N (3,45 Å).

Na configuração sanduíche, as conformações que mais foram impactadas são: $\theta=0^\circ$ e 180° com um aumento na energia de interação de

aproximadamente $2,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ em ambas. Entretanto ambas possuem distâncias N–N completamente diferentes ($3,47$ e $5,64 \text{ \AA}$, respectivamente), sendo $\theta=180^\circ$ (com 30 moléculas de CO_2) a estrutura mais agregada e não mais a $\theta=150^\circ$ como visto na ausência do CO_2 .

Gráfico 14 – Comportamento da energia de interação com a adição sequencial da molécula CO_2 nos $I1^D$ otimizados usando a metodologia DFTBA.

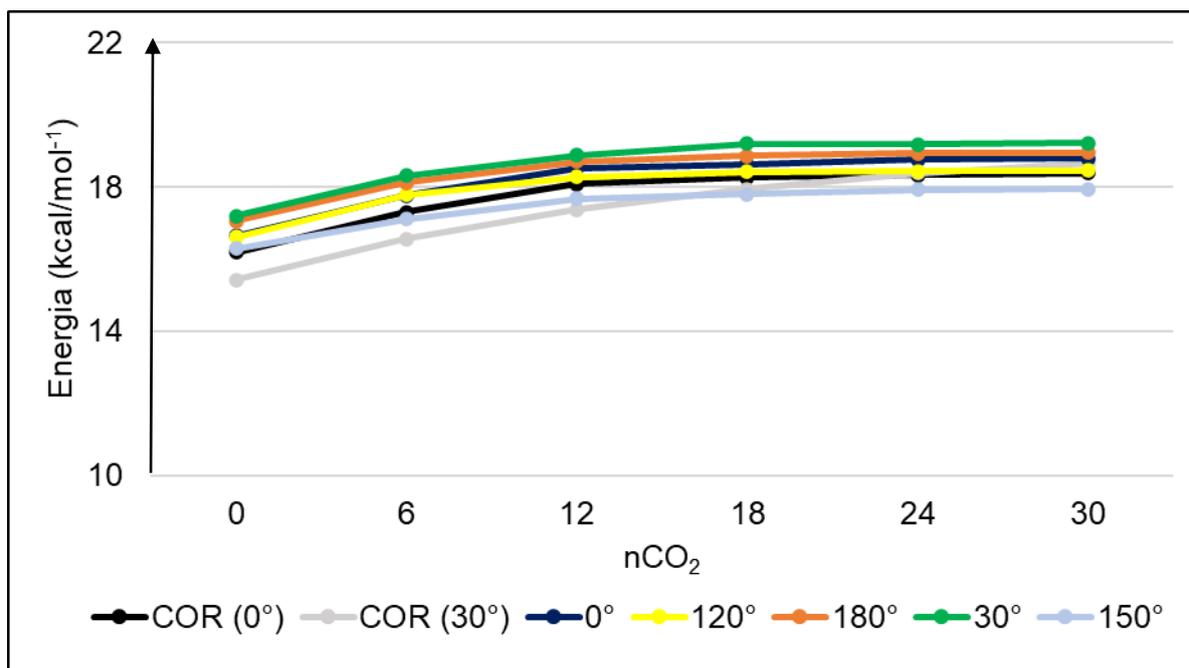


Fonte: O autor, 2024.

Nos $C1^D$ (Gráfico 15), a interação entre as moléculas CO_2 , assim como nas demais posições apresentaram um aumento na energia. Entretanto essa interação foi mais significativa nos casos especiais.

Diferentemente das outras configurações, nesta substituição a conformação que mais sofre influência das moléculas de CO_2 também foi a que mais agregou na ausência, $C1^D$ (90°) com um aumento final de aproximadamente $2,02 \text{ kcal/mol}^{-1}$. Neste caso, a distância entre os átomos de nitrogênio não teve influência significativa.

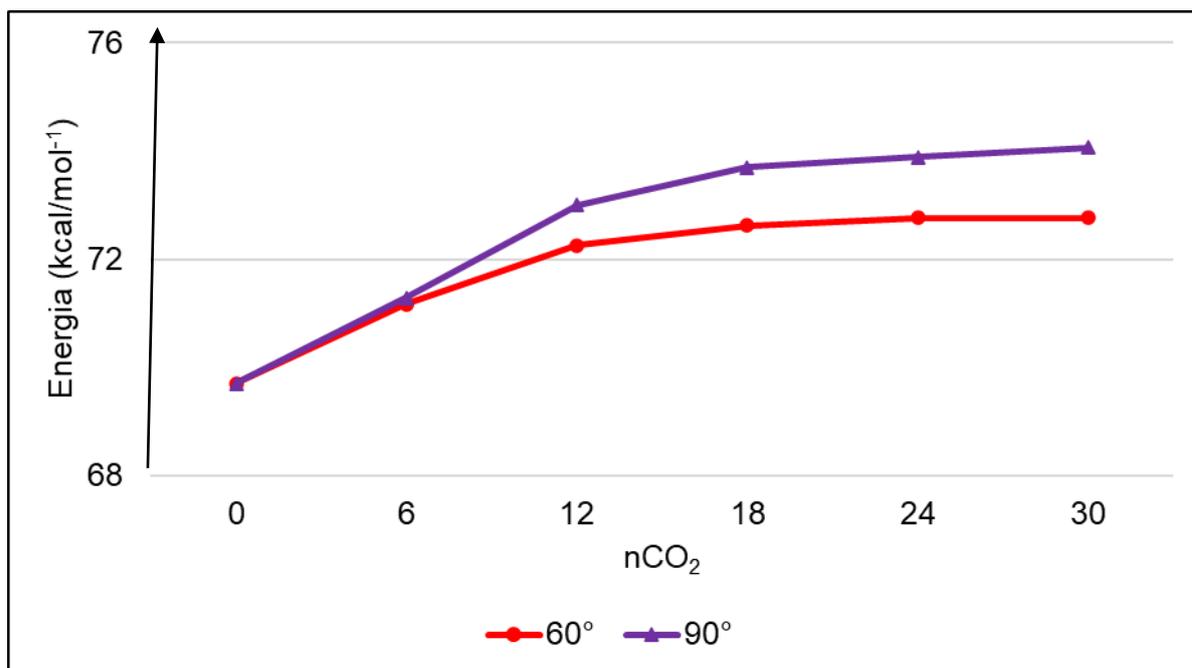
Gráfico 15 – Comportamento da energia de interação com a adição sequencial da molécula CO₂ nos **C1^D** otimizados usando a metodologia DFTBA.



Fonte: O autor, 2024.

Nos **C1^D** (60° e 90°) o comportamento de crescimento da energia de interação com o aumento sequencial de moléculas de CO₂ também é observado (Gráfico 16). Entretanto, a influência foi mais significativa na conformação $\theta=90^\circ$ com um aumento final de aproximadamente 4,37 kcal/mol⁻¹. Esse comportamento é diferente do que visto quando apenas duas moléculas foram adicionadas, o que sugere que neste tipo de agregado quanto mais moléculas de CO₂ muda o comportamento de modo a influenciar na agregação. Este resultado mostra que mesmo estruturas com interações extremamente forte, as moléculas de CO₂ exercem significativamente influência nos complexos.

Gráfico 16 – Comportamento da energia de interação com a adição sequencial da molécula CO_2 nos $\mathbf{C1^D}$ (60° e 90°) otimizados usando a metodologia DFTBA.



Fonte: O autor, 2024.

Desta forma, observando-se somente o efeito eletrônico, percebe-se um aumento na interação entre os monômeros de coroneno e N-coroneno na presença do CO_2 . Este resultado está de acordo com a influência do CO_2 no fenômeno de agregação de asfaltenos apontado na literatura como crítico em regiões do Pré-sal. Além disso, os resultados deste trabalho sugerem que a presença de nitrogênios com arranjo piridínico na parte aromática pode potencializar a influência do CO_2 no aumento da agregação, e que mesmo estruturas com forte interação, como na conformação $\theta=90^\circ$, ele pode influenciar significativamente.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, o método CAM-B3LYP-D3 foi empregado para estudar o efeito da funcionalização de um modelo representativo de asfaltenos e assim avaliar a influência na agregação, na ausência e presença da molécula de CO₂.

Os resultados mostraram que a funcionalização do coroneno altera a parte aromática e eletrostática da estrutura isolada. E essa alteração é mais evidente nas estruturas nitrogenadas conforme mostram o HOMA, o *gap* HOMO/LUMO, a distribuição das cargas e os mapas do potencial eletrostático.

A análise da força de interação do empilhamento π mostrou que os dímeros nitrogenados apresentaram maior interação do que os sulfurados e os sem substituição. Os dímeros de maior interação estão na substituição grafitica principalmente na substituição intermediária (**I1^D**).

Entretanto, a funcionalização não altera o tipo de interação entre os monômeros, visto que elas permanecem predominantemente interações de van der Waals como mostraram as análises topológicas via métodos QAIM e NCI. As cargas são diretamente influenciadas de acordo com a substituição, visto que as maiores influências foram observadas nos dímeros **P1^D** e **S1^D** quando comparados aos dímeros **I1^D** e **C1^D**.

A análise EDA-FF mostrou que em todas as estruturas as forças de dispersão foram dominantes independente da substituição, ainda que a contribuição da repulsão tenha sido considerável. A contribuição da força eletrostática foi mais intensa nas conformações da estrutura **P1^D**, mas minoritária em comparação a contribuição da dispersão.

Quando a influência do CO₂ é avaliada em conjunto com a funcionalização, nos monômeros, observou-se que independente do sítio de adsorção e da forma de aproximação, a molécula adsorve de forma paralela em relação ao monômero. Todas as energias de adsorção são consideradas fracas e muito próximas umas das outras, mostrando que deve ocorrer uma interconversão das estruturas. Este resultado indica um possível equilíbrio entre elas e que o CO₂ adsorve mais como um processo de fisissorção do que de quimissorção.

A adsorção do CO₂ próximo ao átomo de nitrogênio periférico, no **P1^D** é a exceção, pois o gás forma com a estrutura ligações de hidrogênio não convencionais

corroboradas pelas análises QTAIM e NCI. Este comportamento confere a estrutura uma maior interação e conseqüentemente maior estabilidade. A análise EDA-FF mostrou que a maior contribuição na interação Mon/CO₂ vem da dispersão, mas no **P1^D** a maior contribuição vem da repulsão. Além disso nessa conformação, a contribuição da energia eletrostática é bem significativa.

Nos dímeros a avaliação da interação entre os extremos de agregação e duas moléculas de CO₂ mostrou que a posição do heteroátomo influencia diretamente a interação, ainda que não seja suficiente para alterar a magnitude conforme mostram as análises QTAIM e NCI. Novamente as maiores interações estão nas estruturas nitrogenadas, principalmente na posição do **P1^D**. Os dímeros de **S1^D** apresentaram a maior variação nas cargas parciais na presença do CO₂. A análise EDA-FF mostrou que a maior contribuição na interação Dim/2CO₂ vem da dispersão.

Na interação com trinta moléculas de CO₂, onde somente o efeito eletrônico foi avaliado, observou-se que a adição do CO₂ aumentou a interação entre os planos aromáticos em todos os dímeros aumentando a agregação. Conforme o número de moléculas CO₂ crescia, a agregação cresceu também, até o número de vinte e quatro moléculas nos dímeros de coroneno e dezoito nos N-substituídos. Entretanto o comportamento muda, pois esse aumento na agregação, foi mais intenso nos dímeros de N-substituídos **P1^D**, os quais se tornaram as estruturas de maior agregação na presença do CO₂.

Sendo assim, a partir dos resultados encontrados, observou-se que a posição do átomo de nitrogênio no anel aromático interfere mais que o enxofre tanto na agregação, como na interação com a molécula de CO₂. Entretanto a presença do heteroátomo de enxofre nos asfaltenos não deve ser negligenciada, visto que o conhecimento destas características facilita uma remoção mais pontual da agregação, otimizando o trabalho numa linha de produção do óleo.

REFERÊNCIAS

- ADKINS, E. M. *et al.* Computed electronic structure of polynuclear aromatic hydrocarbon agglomerates *Proc. Combust. Inst.*, v. 36, p. 957-964, 2017.
- AFONSO, J. C.; PEREIRA, K. DA S. Análise de Compostos Sulfurados em Efluentes Gasosos de Refinaria de Petróleo. *Quim. Nova*, v. 33, n. 4, p. 957-963, 2010.
- AIHARA, Ji. Reduced HOMO-LUMO Gap as an Index of Kinetic Stability for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A*, v. 103, n. 37, p. 7487-7495, 1999a.
- AIHARA, Ji. Weighted HOMO-LUMO energy separation as an index of kinetic stability for fullerenes. *Theor Chem Acc*, v. 102, p. 134-138, 1999b.
- ALIMOHAMMADI, S., ZENDEHBOUDI, S., JAMES, L. A comprehensive review of asphaltene deposition in petroleum reservoirs: theory, challenges, and tips. *Fuel*, 252, p. 753-791, 2019.
- ALVAREZ-RAMIREZ, F; RAMIREZ-JARAMILLO, E; RUIZ-MORALES, Y. Calculation of the Interaction Potential Curve between Asphaltene Asphaltene, Asphaltene Resin, and Resin Resin Systems Using Density Functional Theory. *Energy Fuels*, v. 20, n. 1, p. 195-204, 2006.
- ANDERSEN, S. I.; JENSEN, J. O.; SPEIGHT, J. G. X-ray Diffraction of Subfractions of Petroleum Asphaltenes. *Energy Fuels*, n.19, p. 2371- 2377, 2005.
- ANP 2023 – Agência Nacional do Petróleo. Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural (160). 46p. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/boletins/arquivos-bmppgn/2023/encarte-boletim-dezembro.pdf> Acesso em set.2024.
- ANP. Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural - 2021 ENCARTE DE CONSOLIDAÇÃO DA PRODUÇÃO. 2021. Disponível em: https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/bmp/2021/2021_12_boletim.pdf. Acesso em: set. 2024.
- ARMAKOVIĆ, S.; ARMAKOVIĆ, S. J. Atomistica.online – web application for generating input files for ORCA molecular modelling package made with the Anvil platform. *Mol. Simul.*, v. 49, n. (1), p. 117-123, 2023.
- ARMAKOVIĆ, S.; ARMAKOVIĆ, S. J. Online and desktop graphical user interfaces for xtb programme from atomistica.online platform. *Mol. Simul.*, v. 50, p. 560-570, 2024.

ATKINS, P.; FRIEDMAN, R. *Molecular Quantum Mechanics*. Published in the United States, by Oxford University Press Inc. Oxford. 2005.

ATKINS, P.; PAULA, J. DE. *Physical Chemistry*. 8. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2006.

AUMAITRE, C.; MORIN, J. F. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Potential Building Blocks for Organic Solar Cells. *Chem. Rec*, v.19, n. 6, p. 1142–1154, 2019.

AVOGADRO. AVOGADRO: an open-source molecular builder and visualization tool. Version 1.2.0. Disponível em: <http://avogadro.cc/>. Acesso em: 14 nov. 2024.

BACHRACH, S. M. *Computational Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc, 2007.

BADER, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. [S.I.]: Oxford, 1990.

BADER, R.F.W. A bond path: a universal indicator of bonded interactions. *J. Phys. Chem. A*, v. 102, n. 37, p. 7314-7323, 1998.

BALESTRIN, L. B. S.; CARDOSO, M. B.; LOH, W Using Atomic Force Microscopy to Detect Asphaltene Colloidal Particles in Crude Oils. *Energy Fuels*, v. 31, n. 4, p. 3738–3746, 2017.

BALESTRIN, L. B. S.; LOH, W. Recent Developments on the Elucidation of Colloidal Aspects of Asphaltenes and Their Relevance to Oilfield Problems. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 31, n. 2, p. 230–243, 2020.

BAPTISTA, G. M. M. Aquecimento global: ciência ou religião? Ed. Hinterlândia Editorial. Brasília, 2009. 188p.

BAYLY, C. I. *et al.* A Second-Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, v.117, n. 19, p. 5179-5197, 1995.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988.

BECKE, A. D. Real-space post-Hartree–Fock correlation models. *J. Chem. Phys*, v. 122, n. 6, 064101, 2005.

BECKE, A. D.; JOHNSON, E. R. A density-functional model of the dispersion interaction. *J. Chem. Phys*, v. 123, n. 15, 154101, 2005.

BELTRÃO, R. *et al.* Pré-Sal Bacia de Santos - Desafios e Novas Tecnologias para o Desenvolvimento do Cluster do Pré-Sal, Bacia de Santos, Brasil. In: *OnePetro 19880-MS*, Offshore Technology Conference, 2009.

BERKOWITZ, N. Fossil hydrocarbons: chemistry and technology. [S.I.]: Elsevier, 1997.

BESLER, B. H.; MERZ, K. M.; KOLLMAN, P. A. Atomic charges derived from semiempirical methods. *J. Comput. Chem.*, v. 11, p. 431–439, 1990.

BIAN H. *et al.* Insight into the mechanism of asphaltene disaggregation by alkylated treatment: An experimental and theoretical investigation. *J. Mol. Liq.*, v. 343, 117576, 2021.

BIMURATKYZY, K., SAGINDYKOV, B. The review of flow assurance solutions with respect to wax and asphaltene. *Brazilian J. Pet. Gas*, v. 10, p. 119–134, 2016.

BIRD, C. W. A new aromaticity index and its application to five-membered ring heterocycles. *Tetrahedron*, v. 41, n. 7, p. 1409–1414, 1985.

BLAUDEAU, J. P. *et al.* Extension of Gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca. *J. Chem. Phys.*, v. 107, n. 13, p. 5016–5021, 1997.

BOEK, E. S., YAKOVLEV, D. S., HEADEN, T. F. Quantitative molecular representation of asphaltenes and molecular dynamics simulation of their aggregation. *Energy Fuel*, v. 23, p. 1209–1219, 2009.

BORISSOV, A. Recent Advances in Heterocyclic Nanographenes and Other Polycyclic Heteroaromatic Compounds. *Chem. Rev.*, v. 122, n. 1, p. 565–788, 2022.

BOTELHO, F. D. *et al.* Comparação entre Métodos para Determinação de Cargas Atômicas em Sistemas Moleculares: A Molécula N-{N-(PTERINA-7-IL)CARBONILGLICIL}-L-TIROSINA (NNPT). *Quim. Nova*, v. 44, n. 2, p. 161–171, 2021.

BOYS, S. F. Electronic wave functions. I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, v. 200, n. 1063, p. 542–554, 1950.

BOYS, S. F.; BERNARDI, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Mol. Phys.*, v. 19, p. 553–566, 1970.

BRENEMAN, C. M.; WIBERG, K. B.; Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. *J. Comput. Chem.*, v. 11, n. 3, p. 361–373, 1990.

CALDEWEYHER E., *et al.* A Generally Applicable Atomic-Charge Dependent London Dispersion Correction Scheme. *ChemRxiv*. Cambridge: Cambridge Open Engage, 2018.

CARAUTA, A. N. M., *et al.* Conformational search and dimerization study of average structures of asphaltenes. *J Mol Struc-THEOCHEM*, v. 755, p. 1–8, 2005.

CASTELLANO, O.; GIMON, R.; SOSUNCUN, H. Theoretical Study the σ - π and π - π Interactions in Heteroaromatic Monocyclic Molecular Complexes of Benzene, Pyridine, And Thiophene Dimers: Implications on the Resin-Asphaltene Stability in Crude Oil. *Energy Fuels*, v. 25, p. 2526–2541, 2011.

CASTILLO, N.; MATTA, C.F.; BOYD, R.J. The first example of a cage critical point in a single ring: a novel twisted α -helical ring topology. *Chemical Physics Letters*, v. 409, n. 4-6, p. 265-269, 2005.

CHACON-PATIÑO, M. L., *et al.* Advances in asphaltene petroleomics. Part 1: asphaltenes are composed of abundant island and archipelago structural motifs. *Energy Fuels*, n. 31, p. 13509–13518, 2017.

CHAKRABORTY, D.; CHATTARAJ, P. K. Conceptual Density Functional Theory Based Electronic Structure Principles. *Chem. Sci.*, v. 12, n.18, p.6264–6279, 2021.

CHATTARAJ, P. K. *Chemical Reactivity Theory*. Boca Raton: CRC Press, 2009.

CHEN, D.; SU, S.-J.; CAO, Y. Nitrogen Heterocycle-Containing Materials for Highly Efficient Phosphorescent OLEDs with Low Operating Voltage. *J. Mater. Chem. C*, v. 2, n. 45, p. 9565–9578, 2014.

CHEN, D.; WANG, H. HOMO-LUMO energy splitting in polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives. *Proc. Combust. Inst.*, v. 37; n. 1, p. 953-959, 2019.

CHEN, T. LUO, Y.; LI, A. Fragmentation and isomerization of polycyclic aromatic hydrocarbons in the interstellar medium: Coronene as a case study. *A&A*, n. 633, A103, 2020.

CHEN, T.; *et al.* Intermolecular Weak Interactions of Crystalline Purine and Uric Acid Investigated by Terahertz Spectroscopy and Theoretical Calculation. *J. Lumin.*, v. 223, 117198, 2020.

CHEN, T.; LI, M.; LIU, J. π - π Stacking Interaction: A Nondestructive and Facile Means in Material Engineering for Bioapplications. *Cryst. Growth Des.*, v. 18, p. 2765–2783, 2018.

CHIRLIAN, L. E.; FRANCL, M. M. Atomic charges derived from electrostatic potentials: A detailed study. *J. Comput. Chem.*, v. 8, n. 6, p. 894–905, 1987.

CHOUDHURI, N, *et al.* B-Ngraphene: highly sensitive and selective gas sensor. *J Phys Chem C*, v. 119, p.24827–24836, 2015.

CIOSLOWSK, J.; SZARECKA, A.; MONCRIEFF, D. Energetics, Electronic Structures and Geometries of Naphthalene, Quinoline and Isoquinoline Analogues of 1,2-Didehydrobenzene. *Mol. Phys.*, v.101, n. 8, p. 1221–1225, 2003.

CLAR, E. *The Aromatic Sextet*. New York: Wiley, 1972.

CLARK, T. *et al.* Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+G basis set for first-row elements, Li–F. *J. Comput. Chem.*, v. 4, n. 3, p. 294–301, 1983.

CLEMENTI, E.; Study of the Electronic Structure of Molecules. VII. Inner and Outer Complex in the NH_4Cl Formation from NH_3 and HCl . *J. Chem. Phys.*, v. 46, n. 3851, 1967.

CORRÊA, A. *Estudo diz que 20 empresas respondem por um terço de toda a emissão de CO_2 no mundo; Petrobras está na lista*. 2019. Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/geral-49992174>. Acesso em: set.2024.

COSTA, I. V. L. *Proposta de estrutura regulatória para sequestro geológico de CO₂ no Brasil e uma aplicação para o estado do Rio de Janeiro*. 2014. 157 f. Tese (Doutor em Ciências em Planejamento Energético) - Universidade Federal do Rio De Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

COSTA, J. L. L. F. S. *et al.* Aggregation of model asphaltenes: a molecular dynamics study. *J. Phys. Condens. Matter*, v. 28, 394002, 2016.

CRAMER, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Chichester: WILEY, 2004.

CRUZ, A. A.; *et al.* CO₂ influence on asphaltene precipitation. *J Supercrit Fluids*, v. 143, p. 24–31, 2019.

CRUZ, M. T. DE M. *A influência da gamma-alumina na adsorção de moléculas pequenas sobre aglomerados de paládio*. 2008. 139 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2008.

CURTISS, L. A. *et al.* Extension of Gaussian-2 theory to molecules containing third-row atoms Ga-Kr. *J. Chem. Phys.*, v. 103, n. 14, p. 6104–6113, 1995.

CYRAŃSKI, M. K., *et al.* To what extent can aromaticity be defined uniquely? *J. Org. Chem.* v. 67, n. 4, p. 1333–1338, 2002.

DA COSTA, L. M. *et al.* A. Density functional theory investigation of the contributions of π - π Stacking and hydrogen-bonding interactions to the aggregation of model asphaltene compounds. *Energy Fuels*, v. 26, p. 2727–2735, 2012.

DAPPE, Y. J. *et al.* Adsorption and STM imaging of polycyclic aromatic hydrocarbons on graphene. *Phys. Rev. B*, v. 91, 045427, 2015.

DAS, A. K. *et al.* Development of an Advanced Force Field for Water Using Variational Energy Decomposition Analysis. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 15, n. 9, p. 5001–5013, 2019.

DASTJERDI, M. V. *et al.* Asphaltene aggregation under the influence of structural features and interaction energies: Combination of quantum mechanical and molecular dynamics approaches. *COLLOID SURFACE A*, v. 671, 131660, 2023.

DE BOER, R. B.; *et al.* Screening of crude oils for asphalt precipitation: Theory, practice, and the selection of inhibitors. *SPE Prod & Facilities*, v. 10(1), p. 55–61, 1995.

DENG, M. *et al.* Revealing self-aggregation mechanism of asphaltenes during oxidative aging using quantum mechanical calculations. *J. Mol. Liq.*, v. 371, 121063, 2023.

DENNINGTON, R. *et al.* GaussView. Version 6. Semichem Inc. Shawnee Mission, KS, 2016.

DICKIE, J. P.; YEN., T. F. Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods. *Anal Chem.*, v. 39, n. 14, p. 1847–1852, 1967.

DIRAC, P. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.*, v. 26, n. 3, p. 376–385, 1930.

DOBROWOLSKI, J. C. Three Queries about the HOMA Index. *ACS Omega*, v. 4, p. 18699–18710, 2019.

DORAN, J. L.; HON, B.; LEOPOLD, K. R. Rotational Spectrum and Structure of the Pyridine–CO₂ van Der Waals Complex. *J. Mol. Struct.*, v.1019, p. 191–195, 2012.

DOS SANTOS *et al.* CO₂ and H₂ adsorption on 3D nitrogen-doped porous graphene: Experimental and theoretical studies. *J. CO₂ Util.*, v.48, 101517, 2021.

DURAND, E. *et al.* Effect of chemical composition on asphaltenes aggregation. *Energy Fuels*, v. 24, p. 1051–1062, 2010.

DUTTA MAJUMDAR, *et al.* Validation of the Yen-Mullins model of Athabasca oil-sands asphaltenes using solution-state 1H NMR relaxation and 2D HSQC spectroscopy. *Energy Fuels*, v. 27, n.11, p. 6528–6537, 2013.

DUTTA MAJUMDAR, R., *et al.* Insights into asphaltene aggregate structure using ultrafast MAS solid-state 1H NMR spectroscopy. *Fuel*, v. 193, p. 359–368, 2017.

ECKSTEIN, D. *et al.* *Global Climate Risk Index. 2020.* Disponível em: www.germanwatch.org/en/crri. Acesso em set. 2024.

EDIM, M. *et al.* Aromaticity Indices, Electronic Structural Properties, and Fuzzy Atomic Space Investigations of Naphthalene and Its Aza-Derivatives. *Heliyon*, v. 7, n. 2, e06138, 2021.

EHRlich, S.; MOELLMANN, J.; GRIMME, S. Dispersion-Corrected Density Functional Theory for Aromatic Interactions in Complex Systems. *Acc. Chem. Res.*, v. 46, n. 4, p. 916–926, 2013.

EJUH, G. W. *et al.* Electronic structure, physico-chemical, linear and nonlinear optical properties analysis of coronene, 6B-,6 N-, 3B3N- substituted C₂₄H₁₂ using RHF, B3LYP and wB97XD methods. *Optic. Quant. Electron.*, v. 49, 382, 2017.

EJUH, G. W. *et al.* Theoretical study on the electronic, optoelectronic, linear and non linear optical properties and UV–Vis Spectrum of Coronene and Coronene substituted with Chlorine. *SN Appl. Sci.*, v. 2, n. 1247, 2020.

EKRAMIPOOYA, A.; *et al.* Effect of the heteroatom presence in different positions of the model asphaltene structure on the self-aggregation: MD and DFT study. *J. Mol. Liq.*, v. 334, 116109, 2021.

ELSTNER, M. *et al.* Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Phys. Rev. B*, v. 58, p. 7260–7268, 1998.

ELSTNER, M.; *et al.* Hydrogen bonding and stacking interactions of nucleic acid base pairs: A density-functional-theory based treatment. *Phys. Status Solidi B*, v. 217, p. 357-376, 2000.

EMA, I., *et al.* Polarized basis sets of Slater-type orbitals: H to Ne atoms. *J. Comput. Chem.*, n. 24, p. 859–868, 2003.

EPA - United States Environmental Protection Agency. *Greenhouse Gas Emissions: Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks*. 2018. Disponível em: <https://www.epa.gov/ghgemissions/inventory-us-greenhouse-gas-emissions-and-sinks>. Acesso em: set. 2024.

ESCHRIG, H.; BERGET, I. The optimized LCAO Method and Electronic Structure of Extended Systems; Akademieverlag: Berlin, 1988.

FAJARDO, A. M. P.; TIMOFEICZYK, R. J. Avaliação Financeira do Sequestro de Carbono. *Floresta e Ambiente*, v. 22, n. 3, p. 391–399, 2015.

FAKHER, S. *et al.* An experimental investigation of asphaltene stability in heavy crude oil during carbon dioxide injection. *J Petrol Explor Prod Technol*, v. 10, p. 919–931, 2020.

FAKHER, S.; IMQAM, A.; Asphaltene precipitation and deposition during CO₂ injection in nano shale pore structure and its impact on oil recovery. *Fuel*, v. 237, p. 1029–1039, 2019.

FANG, T. Study on the Asphaltene Precipitation in CO₂ Flooding: A Perspective from Molecular Dynamics Simulation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 57, p.1071–1077, 2018.

FANO, U. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts. *Phys. Rev.*, v. 124, p. 1866, 1961.

FENK, K. C.; HERBERT, J. H. Reinterpreting p-stacking. *Phys.Chem. Chem.Phys.*, v. 22, 24870, 2020.

FOCK, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Physik*, v. 61, p. 126–148, 1930.

FOCK, V.; „Selfconsistent field mit Austausch für Natrium. *Z. Physik*, v. 62, p. 795–805, 1934.

FORTE, E.; TAYLOR, S. E. Thermodynamic Modelling of Asphaltene Precipitation and Related Phenomena. *Adv. Colloid Interface Sci*, v. 217, p. 1-12, 2015.

FORTENBERRY, R. C.; *et al.* Identifying Molecular Structural Aromaticity for Hydrocarbon Classification. *ACS Omega*, v. 3, n. 11, p. 16035–16039, 2018.

FRANCL, M. M. *et al.* Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *J. Chem. Phys.*, v. 77, n. 7, p. 3654–3665, 1982.

FRAUENHEIM, T.; *et al.* A Self-Consistent Charge Density-Functional Based Tight-Binding Method for Predictive Materials Simulations in Physics, Chemistry and Biology. *Phys. Status Solidi B*, v. 217, p. 41-62, 2000.

FRISCH, M. J. *et al.* Gaussian 16. Revision C.01. Wallingford CT, 2016.

FUJIKAWA, T.; SEGAWA, Y.; ITAMI, K. Synthesis, Structures, and Properties of π -Extended Double Helicene: A Combination of Planar and Nonplanar π -Systems. *J. Am. Chem. Soc.*, v.137, n.24, p. 7763–7768, 2015.

GAMBOA, L. A. P. *et al.* Evaporitos Estratificados no Atlântico Sul: Interpretação Sísmica e Controle Tectono-estratigráfico na Bacia de Santos. In: W. U. Mohriak; P. Szatmari; S. M. C. Anjos (eds.). *Sal: Geologia e Tectônica*. São Paulo: Beca, 2008. p. 340-359.

GATTI, L. V. *et al.* Amazonia as a carbon source linked to deforestation and climate change. *Nature*, v. 595, p.388–393, 2021.

GAUTAM, P.; MARAGANI, R.; MISRA, R. Tuning the HOMO–LUMO gap of donor-substituted benzothiazoles. *TETL*, v. 55, n. 50, p. 6827-6830, 2014.

GEERLINGS, P.; PROFT, F. DE; LANGENAEKER, W. Conceptual Density Functional Theory. *Chem. Rev.*, v. 103, n. 5, p. 1793–1874, 2003.

GHAMARTALE, A.; ZENDEHBOUDI, S.; REZAEI, N. New Molecular Insights into Aggregation of Pure and Mixed Asphaltenes in the Presence of n-Octylphenol Inhibitor. *Energy Fuels*, v. 34, n.10, p.13186-13207, 2020.

GHOSH, A. K. *et al.* Review on aggregation of asphaltene vis-a-vis spectroscopic studies. *Fuel*, v. 185, p. 541–554, 2016.

GILL, P. M. W. *et al.* The performance of the Becke-Lee-Yang-Parr (B-LYP) density functional theory with various basis sets. *Chem. Phys. Lett.*, v. 197, n. 4–5, p. 499–505, 1992.

GLENDENING, E. D.; LANDIS, C. R.; WEINHOLD, F. Natural bond orbital methods. *WIREs Comput Mol Sci*, v. 2, p. 1–42, 2012.

GLUKHOVTSEV, M. N. *et al.* Extension of Gaussian-2 (G2) theory to bromine- and iodine-containing molecules: Use of effective core potentials. *J. Chem. Phys.*, v. 103, n. 5, p. 1878–1885, 1995.

GODEC, M. L.; KUUSKRAA, V. A.; DIPIETRO, P. Opportunities for using anthropogenic CO₂ for Enhanced Oil. *Energy Fuels*, v. 27, n. 8, p. 4183–4189, 2013.

GOLSHAHI, N.; *et al.* Asphaltene Structural Changes Induced by Carbon Dioxide Injection. *IN: Offshore Technology Conference Brasil*. doi:10.4043/29730-ms. 2019.

GONÇALVES, M. A. L. *et al.* Fundamentos de Garantia de Escoamento. Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 2018.

GOULART, M. *et al.* The Structure of Coronene Cluster Ions Inferred from H₂ Uptake in the Gas Phase. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 19, n. 41, p. 27968–27973, 2017.

GRAY, M. R., *et al.* Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes. *Energy Fuels*, v. 25, n. 7, p. 3125–3134, 2011.

GRIMME, S. Do Special Noncovalent p–p Stacking Interactions Really Exist? *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 47, p. 3430–3434, 2008.

GRIMME, S. *et al.* A Consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *J. Chem. Phys.*, v. 132, p. 154104, 2010.

GRIMME, S. J. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Comput. Chem.* v. 25, n. 12, p. 1463–1473, 2004.

GRIMME, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.*, v. 27, p. 1787–1799, 2006.

GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.*, v. 32, p. 1456–1465, 2011.

GUAN, D. *et al.* Adaptive CO₂ emissions mitigation strategies of global oil refineries in all age groups. *One Earth*, v. 4, n. 8, p.1114–1126, 2021.

GUSAROV, S.; PUJARI, B. S.; KOVALENKO, A. Efficient treatment of solvation shells in 3D molecular theory of solvation. *J. Comput. Chem*, v. 33, p. 1478–1494, 2012.

HAMMOND, C.B. Mesoscale Aggregation of Sulfur-Rich Asphaltenes: In Situ Microscopy and Coarse-Grained Molecular Simulation. *Langmuir*, v. 38, n. 22, p. 6896-6910, 2022.

HANWELL, M. D., *et al.* Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *J. Chem informatics*, 2012.

HARGREAVES, F. M. Opções de mitigação das emissões de gases de efeito estufa na indústria de petróleo e gás natural brasileira. 2019. 133 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2019.

HARTREE, D. R. A mecânica ondulatória de um átomo com um campo central não coulombiano. Parte II. Alguns resultados e discussão. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.*, v. 24, n. 1, p. 111–132, 1927.

HASANVAND, M.Z., AHMADI, M.A., BEHBAHANI, R.M. Solving asphaltene precipitation issue in vertical wells via redesigning of production facilities. *Petroleum*, v.1, n.2, p. 139–145, 2015.

HASSANZADEH, M.; ABDOUSS, M. A comprehensive review on the significant tools of asphaltene investigation. Analysis and characterization techniques and computational methods. *J. Pet. Eng*, v. 208, D., 109611, 2022.

HEADEN, T. F. *et al.* Evidence for asphaltene nanoaggregation in toluene and heptane from molecular dynamics simulations. *Energy Fuel*, v. 23, n. 3, p. 1220–1229, 2009.

HEADEN, T. F.; BOEK, E. S. Molecular Dynamics Simulations of Asphaltene Aggregation in Supercritical Carbon Dioxide with and without Limonene. *Energy Fuels*, v. 25, n. 2, p. 503–508, 2011.

HEEDE, R. *It's time to rein in the fossil fuel giants before their greed chokes the planet*. 2019. Disponível em: <https://www.theguardian.com/commentisfree/2019/oct/09/fossil-fuel-giants-greed-carbon-emissions>. Acesso em: set. 2024.

HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; POPLE, J. A. Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.*, v. 56, n. 5, p. 2257–2261, 1972.

HENRIQUES, C. B. *et al.* Estudo da Influência dos Particulados no Fenômeno de Agregação dos Asfaltenos por Espectrometria de Varredura Óptica. *Quim. Nova*, v. 34, n. 3, p. 424–429, 2011.

HENRIQUES, C. B. *et al.* Estudo da influência dos particulados no fenômeno de agregação dos asfaltenos por espectrometria de varredura óptica. *Quím. Nova*, v. 34 n. 3, 2011.

HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theor. Chim. Acta*, v. 44, p. 129–138, 1977.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. Lett.*, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.

HOMEM, T. *Reinjeção de gás no pré-sal gera valor para a sociedade*. 2020. Disponível em: <https://petroleohoje.editorabrasilenergia.com.br/reinjecao-de-gas-no-pre-sal-gera-valor-para-a-sociedade/>. Acesso em: set. 2024.

HUMPHREY, W., DALKE, A.; SCHULTEN, K., "VMD - Visual Molecular Dynamics". *J. Molec. Graphics*, v. 14, p. 33-38, 1996.

HUNTER, C. A.; SANDERS, J. K. M. The nature of π - π interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 112, n. 14, p. 5525–5534, 1990.

IPCC - INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Climate Change 2022: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Pörtner, D.C. *et al.* (eds.). Disponível em: <https://www.ipcc.ch/report/ar6/>. Acesso em jul. 2024.

IPCC - INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Synthesis report summary for policymakers. In: *Climate Change, 2014*. Disponível: http://www.ipcc.ch/pdf/assessmentreport/ar5/syr/AR5_SYR_FINAL_SPM.pdf. Acesso em: mar. 2021.

IPCC - INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of

the Intergovernmental Panel on Climate Change. In: *Climate Change*, 2021. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/>. Acesso em: nov. 2021.

ISLAM, N.; GHOSH, D. C. On the Electrophilic Character of Molecules Through Its Relation with Electronegativity and Chemical Hardness. *Int. J. Mol. Sci.*, v. 13, n. 2, p. 2160–2175, 2012.

ISLAS, R.; HEINE, T.; MERINO, G. The induced magnetic field. *Acc Chem Res.*, v. 45, n. 2, p. 215–228, 2012.

ISRAELACHVILI, J. N., *Intermolecular and surface forces*. Burlington: Academic Press, 2011. 674 p.

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book"). 2nd ed. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

IWAKI, R. A.; UDAGAWA, T. Effect of heteroatoms on aromaticity analyzed by geometric, magnetic, and electronic criteria. *Chem. Phys. Lett.*, v. 745, 137271, 2020.

J. CONTRERAS-GARCÍA *et al.* NCIPlot: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 7, n. 3, p. 625–632, 2011.

JANOWSKI, T. FORD, A; PULAY, P. Accurate correlated calculation of the intermolecular potential surface in the coronene dimer. *J. Mol. Phys.*, v.108, p. 249–257, 2010.

JANOWSKI, T.; PULAY, P. A Benchmark Comparison of σ/σ and π/π Dispersion: The Dimers of Naphthalene and Decalin, and Coronene and Perhydrocoronene. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 134, n. 42, p. 17520–17525, 2012.

JENNINGS, E. *et al.* Stability of Coronene at High Temperature and Pressure. *J. Phys. Chem. B*, v. 114, n. 48, p. 15753–15758, 2010.

JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, 2007.

Jmol: An open-source Java viewer for chemical structures in 3D. Disponível em: <http://www.jmol.org/>. Acesso: set.2024.

JOHANSSON, M. P.; SWART, M. Intramolecular halogen–halogen bonds? *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 15, p. 11543–11553, 2013.

JOHNSON, E. R. *et al.* Revealing Noncovalent Interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 132, n. 18, p. 6498–6506, 2010.

JOHNSON, E. R.; BECKE, A. D. A post-Hartree–Fock model of intermolecular interactions. *J. Chem. Phys.*, v. 123, n. 2, 024101, 2005.

JUNGES, A. L. *et al.* O Efeito Estufa na Sala de Aula: um experimento de baixo custo para demonstrar a absorção de radiação infravermelha por gases estufa como o dióxido de carbono. *Cad. Brás. Ens. Fís.*, v. 37, n. 2, p. 849–864, 2020.

KARELSON, K.; LABONOV, V.S. Quantum-Chemical Descriptors in QSAR/QSPR Studies. *J. Am. Chem. Soc.*, v.96. p.1027–1043,1996.

KASSAEE, M. Z.; JALALIMANESH, N.; MUSAVI, S. M. Effects of group 14–16 heteroatoms on the aromaticity of benzene at DFT level. *J Mol Struc-Theochem*, v. 816, n. 1–3, p. 153-160, 2007.

KAVOUSHI, J. *et al.* Colony-specific investigations reveal highly variable responses among individual corals to ocean acidification and warming. *Mar. Environ. Res.*, v. 109, p. 9–20, 2015.

KEELING CURVE, S.O. Scripps CO₂ measurements. In: KEELING CURVE, S.O. *Carbon Dioxide Concentration at Mauna Loa Observatory*. UC San Diego, EUA: Scripps Institution of Oceanography, 2024. Disponível em: <<https://keelingcurve.ucsd.edu/>>. Acesso em: jul. 2024.

KEITH, T. A. *AIMAll* (Version 19.10.12), TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2019. Disponível em: aim.tkgristmill.com. Acesso: jul. 2024.

KESTNER, N. R.; He–He Interaction in the SCF–MO Approximation. *J. Chem. Phys.* v. 48, n. 252, 1968.

KETABI, N. *et al.* Tuning the Electronic Structure of Graphene through Nitrogen Doping: Experiment and Theory. *RSC Adv.*, v. 6, n. 61, p. 56721–56727, 2016.

KHALAF, M. H.; MANSOORI, G. A. A new insight into asphaltenes aggregation onset at molecular level in crude oil (an MD simulation study). *J. Pet. Sci. Eng.*, v.162, p. 244–250, 2018.

KIRK-DAVIDOFF, D. The Greenhouse Effect, Aerosols, and Climate Change. In: *Green Chemistry*. Elsevier, p. 211–234, 2018.

KISTIAKOWSKY, G. B. *et al.* Heats of organic reactions. IV. Hydrogenation of some dienes and of benzene. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 58, p. 146–153, 1936.

KLEVENS, H. B.; PLATT, J. R. Spectral Resemblances of Cata-Condensed Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, n. 17, p. 470, 1949.

KOCH, U.; POPELIER, P. L. A. Characterization of C-H-O Hydrogen Bonds on the Basis of the Charge Density. *J. Phys. Chem.*, v. 99, n. 24, 9747–9754, 1995.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. *A chemist's guide to Density Functional Theory*. 2. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2001.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.

KÖSE, M. E. Evaluation of Acceptor Strength in Thiophene Coupled Donor–Acceptor Chromophores for Optimal Design of Organic Photovoltaic Materials. *J. Phys. Chem. A*, v. 116, n. 51, p. 12503–12509, 2012.

KRISHNAN, R. *et al.* Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for

correlated wave functions. *J. Chem. Phys.*, v. 72, n. 1, p. 650–654, 1980.

KRUSZEWSKI, J.; KRYGOWSKI, M. T. Definition of aromaticity basing on harmonic oscillator model. *Tetrahedron Lett.*, v. 13, n. 36, p. 3839–3842, 1972.

KRYGOWSKI, T. M. Crystallographic Studies of Inter and Intramolecular Interactions Reflected in Aromatic Character of π -Electron Systems. *Chem Inform*, v. 24, n. 19, 1993.

KRYGOWSKI, T. M., *et al.* Aromaticity from the viewpoint of molecular geometry: application to planar systems. *Chem. Rev.*, v. 114, n.12, p. 6383–6422, 2014.

KRYGOWSKI, T. M., *et al.* Aromaticity: a theoretical concept of immense practical importance. *Tetrahedron*, v. 56, n.13, p. 1783–1796, 2000.

KRYGOWSKI, T. M.; CYRAN, M. K. Structural aspects of aromaticity. *Chem. Rev.*, v. 101, n. 5, p. 1385–1420, 2001.

KRYGOWSKI, T. M.; CYRAŃSKI, M. Department Separation of the energetic and geometric contributions to the aromaticity. Part IV. A general model for the x-electron systems. *Tetrahedron*, v. 52, n. 30, p. 10255–10264, 1996.

KRYGOWSKI, T. M.; SZATYLOWICZ, H. Aromaticity: what does it mean? *ChemTexts*, v.1, n.12, 2015.

KUMAR, A. DURAN, M.; SOLÀ, M. Is coroneno better described by Clar's aromatic π -sextet model or by AdNDP representation? *J. Comput. Chem.*, v. 38, n. 18, p. 1606–1611, 2017.

KUMAR, S.; TAO, Y. Coronenes, Benzocoronenes and Beyond: Modern Aspects of Their Syntheses, Properties, and Applications. *Chem Asian. J.*, v.16, n. 6, p. 621–647, 2021.

LAEBER *et. al.* DFTB study of the CO₂ influence on aggregation of an asphaltene model. In: XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA, 76., 2019, Paraíba. *Livro de Resumos...* Paraíba: UFPB, 2019. Disponível em: <http://www.quimica.ufpb.br/sbqt2019/assets/files/Livro%20Resumos%20Final.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2024.

LEACH, A. R. *Molecular modelling: Principles and applications*. 2. ed. Essex: Prentice Hall, 2001.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.

LEE, K. J.; KIM, S.J. Theoretical Investigation of CO₂ Adsorption on Graphene. *Bull. Korean Chem. Soc.*, v. 34, n.10, 2013.

LEE, T. J.; TAYLOR, P. R. A Diagnostic for Determining the Quality of Single-Reference Electron Correlation Methods. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 36 n. S23, p. 199–207, 2009.

LESSA, M. D., *et al.* Density functional theory investigation of the contributions of π - π stacking and hydrogen bonding with water to the supramolecular aggregation interactions of model asphaltene heterocyclic compounds. *J Mol Model.*, v. 30, n.145, 2024.

LEVINE, IRA. N., *Quantum Chemistry*. 6th ed, Prentice Hall, 2009.

LEVY, M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, v. 76, n. 12, p. 6062–6065, 1979.

LEWARS, E.G. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. 2nd ed. New York: Springer, 2011.

LILIENFELD, O. A. V.; ANDRIENKO, D. Coarse-grained interaction potentials for polyaromatic hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, v. 124, 054307, 2006.

LIN, Q. *et al.* aRDG Analysis of Asphaltene Molecular Viscosity and Molecular Interaction Based on Non-Equilibrium Molecular Dynamics Simulation. *Materials*, v. 15, 8771, 2022.

LIU, B. *et al.* Mechanism of asphaltene aggregation induced by supercritical CO₂: insights from molecular dynamics simulation. *RSC Adv.*, v. 7, p. 50786–50793, 2017.

LOMBORG, B. *O ambientalista cético*. São Paulo: Elsevier, 2002.

LOPEZ, L. F. V., *et al.* DFT study of CO adsorption on nitrogen/boron doped-graphene for sensor applications. *J. Mol. Model.*, v. 25, n. 4, 91, p. 1–11, 2019.

LÖWDIN, P. O. On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals. *J. Chem. Phys.*, v. 18, n. 3, p. 365–375, 1950.

LU, C.; *et al.* Physical Mechanism on Linear Spectrum and Nonlinear Spectrum in Double Helical Carbon Nanomolecule–Infinetene. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, v. 282, 121674, 2022.

LU, H.; QIAN, M.; WANG, Q.; YANG, Y. Direct Ring-open Mechanism of Pyridine Formation by Replacement of One Carbon in Benzene with One Nitrogen Atom. *J. Phys. Org. Chem.*, v. 33, n. 7, 2020.

LU, T. A Comprehensive Electron Wavefunction Analysis Toolbox for Chemists, Multiwfn. *J. Chem. Phys.*, v. 161, n. 8, 082503, 2024.

MADHI, M., KHARRAT, R., HAMOULE, T. Screening of inhibitors for remediation of asphaltene deposits: Experimental and modeling study. *Petroleum*, 4.2018, n. 2, p.168-177, 2018.

MALLOUM, A. CONRADIE, J. Structures, binding energies and non-covalent interactions of furan clusters. *J. Mol. Graph. Model.*, v. 111, 108102, 2022.

MANCERA, R. R. C. *Estudos sobre adsorção de gases em estruturas baseadas no grafeno via teoria do funcional de densidade*. 2018. 111 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Químicas) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2018.

MARENCO, J. A.; NOBRE, C. A.; AMBRIZZI, T. *Caracterização do clima atual e definição das alterações climáticas para o território brasileiro ao longo do Século XXI*. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/328615090_ministerio_do_meio_ambiente_mma_secretaria_de_biodiversidade_e_florestas_sbf_diretoria_de_conservacao_da_biodiversidade_dcBio_Mudancas_Climaticas_Globais_e_Efeitos_sobre_a_Biodiversidade_Sub_projeto_C. Acesso em: out. 2021.

MARQUES, L. C. C. *et al.* A Review on Carbon Dioxide (CO₂) – Asphaltenes Interactions. *BJPG*, v.18, n.1, p. 053-065, 2024.

MARTINEZ, C. R.; IVERSON, B. L. Rethinking the term “pi-stacking”. *Chem. Sci.*, v. 3, p. 2191–2201, 2012.

MARUYAMA, S. *Aquecimento Global?* São Paulo: Oficina de Textos, 2009.

MARZEC, A. Intermolecular Interactions of Aromatic Hydrocarbons in Carbonaceous Materials a Molecular and Quantum Mechanics. *Carbon.*, v. 38, p. 1863–1871, 2000.

MATI, K.; LABONOV, V.S. Quantum-Chemical Descriptors in QSAR/QSPR Studies. *Chem. Ver.*, v.96, p.1027-1043,1996.

MATTA C. F.; BOYD, R. J. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

MEJIA, J. E. E.; LI, X. Phase behavior and reversibility mechanisms of asphaltene precipitation for highpressure high-temperature CO₂–oil systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 62, n. 8, p. 3747–3766, 2023.

MEJIA, J. E. E.; LI, X.; ZHENG, R. Experimental study of asphaltene precipitation and deposition during immiscible CO₂ – EOR process. In: *Proceedings SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control*, SPE-208802-MS., 2022, Lafayette. Louisiana: 2022. Disponível em:<<https://onepetro.org/SPEFD/proceedings-abstract/22FD/2-22FD/479446>> Acesso em: 14 nov. 2024.

MENGPIN, G.; FRIEDRICH, J. *4 gráficos para entender as emissões de gases de efeito estufa por país e por setor*. 2020. Disponível em: <https://wribrasil.org.br/pt/blog/2020/02/quatro-graficos-explicam-emissoes-de-gases-de-efeito-estufa-por-pais-e-por-setor>. Acesso em: out. 2024.

MIAR, M. *et al.* Theoretical investigations on the HOMO–LUMO gap and global reactivity descriptor studies, natural bond orbital, and nucleus-independent chemical shifts analyses of 3-phenylbenzo[d]thiazole-2(3H)-imine and its para-substituted derivatives: Solvent and substituent effects. *J. Chem. Res.*, v. 45(1-2), p. 147-158, 2021.

MOHAMMED, S.; GADIKOTA, G. The role of calcite and silica interfaces on the aggregation and transport of asphaltenes in confinement. *J. Mol. Liq.*, v. 274, p. 792-800, 2019.

MOLION, L. C. B. *Aquecimento global, manchas solares, El Niños e Oscilação Decadal do Pacífico*. Disponível em: <http://climanalise.cptec.inpe.br/~rclimanl/revista/pdf/molion0805.pdf>. Acesso em: out. 2024.

MØLLER, C. PLESSET, M. S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.*, v. 46, n.7, p. 618, 1934.

MORAIS, J. M. de. *Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore*. 424 p. Brasília: Ipea, Petrobras, 2013.

COSTA, L. MOREIRA DA *et al.* Computational Study of the Effect of Dispersion Interactions on the Thermochemistry of Aggregation of Fused Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Model Asphaltene Compounds in Solution. *The J. Phys. Chem. A*, V. 118, 896, 2014.

MORGON, N. H.; CUSTÓDIO, R. Funções de Base: O Ajuste Variacional. *Chemkeys*, n. 2, p. 1–17, 2001.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. São Paulo: Livraria da Física, 2007.

MORGON, N. H.; CUSTÓDIO, R. Teoria do Funcional de Densidade. *Quim. Nova*, v. 18, n. 1, p. 44–55, 1995.

MOROKUMA, K. Molecular orbital studies of hydrogen bonds. III. C=O...H-O hydrogen bond in H₂CO...H₂O and H₂CO...2H₂O. *J. Chem. Phys.*, v. 55, n. 3, p. 1236, 1971.

MULLIKEN, R. S. J. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. *Chem. Phys.* v. 23, p. 1833, 1955.

MULLINS, O. C. The modified Yen Model. *Energy Fuels*, v. 24, n. 4, p. 2179–2207, 2010.

MULLINS, O. C.; *et al.* Advances in asphaltene science and the Yen – Mullins model. *Energy Fuels*, v. 26, n. 7, p. 3986–4003, 2012.

MUNHOZ, F. *Chuvas no RS: quase 95% das cidades gaúchas foram afetadas*. 2024. Disponível em: <https://www.cnnbrasil.com.br/nacional/chuvas-no-rs-quase-80-das-cidades-gauchas-foram-afetadas-veja-lista/>. Acesso em: set.2024.

MURGICH, J. Intermolecular forces in aggregates of asphaltenes and resins. *Pet. Sci. Technol.* v. 20, p. 983–997, 2002.

NASCIMENTO, F. P. *et al.* An experimental and theoretical investigation of asphaltene precipitation in a crude oil from the Brazilian pre-salt layer under CO₂ injection. *Fuel*, v. 284, 118968, 2021.

NELLENSTEYN, F. J., The constitution of asphalt. *Inst. Pet. Technol.*, v. 10, p. 311-325, 1924.

NEUHAUS, N. *et al.* Thermodynamic Analysis and Modeling of Brazilian Crude Oil and Asphaltene Systems: An Experimental Measurement and a Pc-Saft Application. *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 36, n. 1, p. 557–571, 2019.

NIJEGORODOV, N.; MABBS, R.; DOWNEY, W. S. Evolution of absorption, fluorescence, laser and chemical properties in the series of compounds perylene, benzo(ghi)perylene and coronene. *SAA*, v. 57, n. 13, p. 2673-2685, 2001.

NOBRE, C.; LOVEJOY, T. E. Amazon Tipping Point. *SCI. ADV.*, v. 4, n. 2, eaat2340, 2018.

NOEI, M. DFT Study on the Sensitivity of Open Edge Graphene toward CO₂ Gas. *Vacuum*, v.131, p.194–200, 2016.

NOVOSELOV, K. S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Sci*, v. 306, p. 666–669, 2004.

OLIVEIRA, A. F. *et al.* Density-functional based tight-binding: an approximate DFT method. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 20, n. 7, 2009.

OMELCHENKO, I. V. *et al.* Substituent effects and aromaticity of six-membered heterocycles. *Struct Chem*, v. 24, p. 725–733, 2013.

ONU – ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. *Mudanças climáticas devem intensificar deslocamentos forçados dizem especialistas*. 2017. Disponível em: <https://brasil.un.org/>. Acesso em: set. 2024.

OSOULEDDINI, N.; RASTEGAR, S. F. DFT study of the CO₂ and CH₄ assisted adsorption on the surface of graphene. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, v. 232, p. 105–110, 2019.

PACHECO-SÁNCHEZ, J. *et al.* Asphaltene aggregation under vacuum at different temperatures by molecular dynamics. *Energy Fuels*, v. 17, n. 5, p. 1346–1355, 2003.

PALUSIAK, M.; KRYGOWSKI, T. Application of AIM Parameters at Ring Critical Points for Estimation of π -Electron Delocalization in Six-Membered Aromatic and Quasi-Aromatic Rings. *Chem. - Eur. J.*, v. 13, p. 7996-8006, 2007.

PARR, R. G., *et al.* Electronegativity: the density functional viewpoint. *J. Chem. Phys.*, v. 68, n. 8, p. 3801-3807, 1978.

PARR, R. G.; GADRE, S. R.; BARTOLOTTI, L. J. Local Density Functional Theory of Atoms and Molecules. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, v. 76, n. 6, p. 2522–2526, 1979.

PAULI, W. Über den zusammenhang des abschlusses der elektronengruppen im atom mit der komplexstruktur der spektren. *Zeitschrift für Phys.*, v. 31, n. 1, p. 765–783, 1925.

PAULING, L.; Atomic Radii and Interatomic Distances in Metals. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 69, n. 3, p. 542–553, 1947.

PAULING, L.; SHERMAN, J. The nature of the chemical bond. VI. The calculation from thermochemical data of the energy of resonance of molecules among several electronic structures. *J Chem Phys*, v. 1, p. 606–617, 1933.

PAULO, P. P. *Maior frente fria do ano leva frio ao Acre e promete ondas de até 4 metros no Sudeste*. 2024. Disponível em: <https://g1.globo.com/meio-ambiente/noticia/2024/08/11/maior-frente-fria-do-ano-leva-frio-ao-acre-e-promete-ondas-de-ate-4-metros-no-sudeste.ghtml>. Acesso em: set.2024.

PĂUȘESCU, I., *et al.* A DFT Study on the Stability and Aromaticity of Heterobenzenes Containing Group 15 Elements. *Heteroat. Chem.*, v. 26, p. 206-214, 2015.

PEINTINGER, M. F.; OLIVEIRA, D. V.; BREDOW, T. , Consistent gaussian basis sets of Triple-Zeta valence with polarization quality for solid-State Calculations. *J. Comput. Chem.*, v. 34, p. 451-459, 2013.

PETROBRAS. *Petrobras bate recorde anual em captura, uso e armazenamento de CO₂*. Agência Petrobras. 2023. Disponível em: <https://agencia.petrobras.com.br/w/petrobras-bate-recorde-anual-em-captura-uso-e-armazenamento-de-co2>. Acesso em: jul. 2024.

PEVERATI, R.; TRUHLAR, D.G. Quest for a universal density functional: the accuracy of density functionals across a broad spectrum of databases in chemistry and physics. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci.*, v. 372, 20120476, 2014.

PFEIFFER, J. P.; SAAL, R. N. J. Asphaltic Bitume as Colloid System, *J. Phys. Chem.*, v. 44, n. 2, p.139–149, 1940.

PNUMA. *Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. Emissions Gap Report 2019*. Disponível em <https://www.unep.org/resources/emissions-gap-report-2019>. Acesso em: jul. 2024.

PODESZWA, R. Interactions of graphene sheets deduced from properties of polycyclic aromatic hydrocarbons *J. Chem. Phys.*, v. 132, 044704, 2010.

PODESZWA, R.; SZALEWICZ, K. Physical origins of interactions in dimers of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 10, p. 2735–2746, 2008.

POMERANTZ, A. *et al.* Laser-based mass spectrometric assessment of asphaltene molecular weight, molecular architecture, and nanoaggregate number. *Energy Fuels*, v. 29, p. 2833–2842, 2015.

- POREZAG, D. *et al.* Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon. *Phys. Rev. B*, v. 51, p. 12947–12957, 1995.
- PORTE G.; ZHOU, H.; LAZZERI, V. Reversible description of asphaltene colloidal association and precipitation. *Langmuir*, v. 19, n. 1 p. 40–47, 2003.
- POTENZA, R. F. *et al.* 10º Relatório da Análises das Emissões Brasileiras de Gases de Efeito Estufa E suas Implicações para As Metas Climáticas do Brasil 1970-2021. 1.ed. Observatório do Clima, 2023. 46p. Relatório técnico.
- POTENZA, R. F. *et al.* 9º Relatório da Análise das Emissões Brasileiras dos Gases de Efeito Estufa Efeito Estufa e suas Implicações para as Metas de Clima do Brasil 1970-2020. 1.ed. Observatório do Clima, 2021. 55p. Relatório técnico.
- PURVIS, G. D.; BARTLETT, R. J. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples. *J. Chem. Phys.*, v.76, 1910, 1982.
- QIAO, P. *et al.* Fractionation of asphaltenes in understanding their role in petroleum emulsion stability and fouling. *Energy Fuels*, v. 31, p. 3330–3337, 2017.
- RAMÍREZ, L., *et al.* Molecular dynamics study of the aggregation behavior of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules in n-heptane–toluene mixtures: assessing the heteroatom content effect. *Energy Fuels*, v. 35, n .4, p. 3119-3129, 2021.
- RAOUAFI, S.; ALOUI, F. New Functional Benzo[ghi]perylene Derivatives: Synthesis and Photophysical Properties. *J. Mol. Struct.*, v. 1196, p. 685–690, 2019.
- RASHID, Z.; *et al.* A comprehensive review on the recent advances on the petroleum asphaltene aggregation. *J. Pet. Sci. Eng.*, v. 176, p. 249–268, 2019.
- REED, A. E.; WEINSTOCK, R. B.; WEINHOLD, F. Natural population analysis. *J. Chem. Phys.*, v. 83, n. 2, p. 735–746, 1985.
- ROBERTSON, J. M., WHITE, J. G. The crystal structure of coronene: a quantitative X-ray investigation. *J. Chem. Soc.*, p. 607–617, 1945.
- ROCHEDO, P. *et al.* Carbon capture potential and costs in Brazil. *J. Clean. Prod.*, v. 131, n. 10, p. 280–295, 2016.
- ROGEL, E. Asphaltene Aggregation: A Molecular Thermodynamic Approach. *Langmuir*, v. 18, n. 5, p. 1928–1937, 2002.
- ROGEL, E. Simulation of interactions in asphaltene aggregates. *Energy Fuel*, v. 14, p. 566–574, 2000.
- ROGEL, E. Studies on asphaltene aggregation via computational chemistry. *Colloids Surf. A*, v. 104, p. 85–93, 1995.
- ROGEL, E. Thermodynamic Modeling of Asphaltene Aggregation. *Langmuir*, v. 20, n. 3, p. 1003–1012, 2004.

ROMERO, O. J.; PEREIRA, F. R. Modelagem computacional da injeção de dióxido de carbono como método de recuperação de petróleo. *ETEC*, v.10, n.1, p. 10–23, 2014.

ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.*, v. 23, n. 2, p. 69–89, 1951.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. *Engenharia de reservatórios de petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.

RUBIO, M.; ORTÍ, E.; MARÍN, J. S. A Study of Coronene-Coronene Association Using Atom-Atom Pair Potentials. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 57, p. 567–573, 1996.

RUIZ-MORALES Y, ALVAREZ-RAMÍREZ F. Usage of the Y-Rule and the Effect of the Occurrence of Heteroatoms (N, S) on the Frontier Molecular Orbitals Gap of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), and Asphaltene-PAHs. *Chemphyschem*, v. 2, n. 24(9), e202200682, 2023.

RUIZ-MORALES, Y. HOMO–LUMO gap as an index of molecular size and structure for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and asphaltenes: A theoretical study. *J. Phys. Chem. A*, v. 106, n. 46, p. 11283–11308, 2002.

RUIZ-MORALES, Y.; *et al.* Determination of ¹³C NMR chemical shift structural ranges for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and PAHs in asphaltenes: An experimental and theoretical density functional theory study. *Energy Fuels*, v. 33, n. 9, p. 7950–7970, 2019.

RUIZ-MORALES, Y.; MULLINS, O. C. Measured and simulated electronic absorption and emission spectra of asphaltenes. *Energy Fuels*, v. 23, n. 3, p. 1169–1177, 2009.

SANCHO-GARCÍA, J. C.; PÉREZ-JIMÉNEZ, A. J. Theoretical study of stability and charge-transport properties of coronene molecule and some of its halogenated derivatives: A path to ambipolar organic-based materials? *J. Chem. Phys.*, v. 141, 134708, 2014.

SCHLEGEL, H. B. Potential energy curves using unrestricted Moller Plesset perturbation theory with spin annihilation. *J. Chem. Phys.* v.84, 4530, 1986.

SCHRÖDINGER, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Phys. Rev. E*, n. 28, v. 6, p. 1049–1070, 1926.

SCHULER, B. *et al.* Heavy Oil Mixtures of Different Origins and Treatments Studied by Atomic Force Microscopy. *Energy Fuels*, v. 31, p. 6856–6861, 2017.

SCHULER, B. *et al.* Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy. *J. Am. Chem.*, v. 137, p. 9870–9876, 2015.

SEDGHI, M., *et al.* Effect of asphaltene structure on association and aggregation using molecular dynamics. *J. Phys. Chem. B*, v. 117, p. 5765–5776, 2013.

SEIFERT, G. J. Tight-binding density functional theory: an approximate Kohn-Sham DFT scheme. *Phys. Chem. A*, v. 111, n. 26, p. 5609–5613, 2007.

SEIFERT, G.; POREZAG, D.; FRAUENHEIM, T. Calculations of molecules, clusters, and solids with a simplified LCAO-DFT-LDA scheme. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 58, n. 2, p. 185-192, 1996.

SILVA, H. S. *et al.* Molecular Dynamics Study of Nanoaggregation in Asphaltene Mixtures: Effects of the N, O, and S Heteroatoms. *Energy Fuels*, v. 30, n. 7, p. 5656–5664, 2016.

SINGH, U. C.; KOLLMAN, P. A. An approach to computing electrostatic charges for molecules. *J. Comput. Chem.*, v. 5, p. 129–145, 1984.

SIVAPRAGASAM, N.; NAYAKASINGHE, M. T.; BURGHAUS, U. Adsorption of n - Butane on Graphene/Ru(0001)—A Molecular Beam Scattering Study. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, v.34, n.4, 2016.

SLATER J. C. The Theory of Complex Spectra. *Phys. Rev*, v. 34, p. 1293–1322, 1929.

SLATER, J. C. A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Phys. Rev.*, v. 81, n. 3, p. 385-390, 1951.

SODERO, A. C. R. *et al.* Investigation of the Effect of Sulfur Heteroatom on Asphaltene Aggregation. *Energy Fuels*, v. 30, n. 6, p. 4758–4766, 2016.

SOLÁ, M. Forty years of Clar's aromatic π -sextet rule. *Front. Chem.*, v. 1, n. 22, p. 1–8, 2013.

SOLÁ, M. Connecting and combining rules of aromaticity. Towards a unified theory of aromaticity. *WIREs Comput Mol Sci.*, v. 9, e1404, 2019.

SOLEYMANZADEH, A.; *et al.* A review on methods of determining onset of asphaltene precipitation. *J Pet Explor Prod Technol.*, v. 9, n. 2, p. 1372-1396, 2019.

SPEIGHT, J. G. Petroleum Asphaltenes Part 1 Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum. *Oil & Gas Science and Technology. Rev. IFP*, v. 59, n. 5, p. 467–477, 2004.

SPITZNAGEL, G. W. *et al.* An evaluation of the performance of diffuse function-augmented basis sets for second row elements, Na-Cl. *J. Comput. Chem.*, v. 8, n. 8, p. 1109–1116, 1987.

STEFFEN, W. *et al.* The Anthropocene: conceptual and historical perspectives. *Phil. Trans. R. Soc. A.*, v. 369, p. 842–867, 2011.

STEINER, E.; FOWLER, P. W.; JENNESKENS, L. W. Counter-Rotating Ring Currents in Coronene and Corannulene. *Angew. Chem., Int. Ed.*, v. 40, n. 2, p. 362–366, 2001.

STEPHENS, P. J. *et al.* Ab-initio calculation of vibrational absorption and circular-dichroism spectra using density-functional force-fields. *J. Phys. Chem.*, v. 98, n. 45, p. 11623–11627, 1994.

STOJANOVIĆ, M.; BARANAC-STOJANOVIĆ, M. Mono BN-Substituted Analogues of Naphthalene: A Theoretical Analysis of the Effect of BN Position on Stability, Aromaticity and Frontier Orbital Energies. *New J. Chem.*, v. 42, n.15, p. 12968–12976, 2018.

SZABO, A. O.; STLUND, N. S. *Modern quantum chemistry*: Introduction to advanced electronic structure theory. New York: McGraw5Hill, 1989.

TALUKDER, N. *et al.* Nitrogen-Doped Graphene Nanomaterials for Electrochemical Catalysis/Reactions: A Review on Chemical Structures and Stability. *Carbon.*, v. 185, p.198–214, 2021.

TALYZIN, A. V. *et al.* Synthesis of Graphene Nanoribbons Encapsulated in Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Lett.*, v. 11, n. 10, p. 4352–4356, 2011.

TAN, X. L.; FENNIRI, H.; GRAY, M. R. Pyrene derivatives of 2,2'-bipyridine as models for asphaltenes: Synthesis, characterization, and supramolecular organizations. *Energy Fuels*, v. 22, n. 2, p. 715–720, 2008.

TAWADA, Y.; *et al.* A long range-corrected time-dependent density functional theory. *J. Chem. Phys.*, v. 120, n. 18, p. 8425–8433, 2004.

TAYLOR, D. E.; *et al.* Investigations of the Intermolecular Forces between RDX and Polyethylene by Force-Distance Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. A*, v. 118, n. 27, p. 5083–5097, 2014.

TIAN, L., FEIWU, C. Multiwfn: a multifunctional wave function analyzer. *J. Comput. Chem.*, v.33, n. 5, p. 580–592, 2012.

TIRJOO, A.; *et al.* Molecular Dynamics Simulations of Asphaltene Aggregation under Different Conditions. *J. Pet. Sci. Eng.*, v. 177, p. 392–402, 2019.

TRENBERTH, K. E. Changes in precipitation with climate change. *Clim. Res.*, v. 47, p. 123–138, 2011.

TRINAJSTIĆ, N. Calculation of carbon-sulphur bond lengths. *Tetrahedron Lett.*, v. 9, n. 12, p. 1529-1532, 1968.

TSAI, D. *et al.* 11º Relatório da Análises das Emissões Brasileiras de Gases de Efeito Estufa E suas Implicações para As Metas Climáticas do Brasil 1970-2022. 1.ed. Observatório do Clima, 2023. 34p.Relatório técnico.

TSUZUKI, S.; UCHIMARU, T. Accuracy of intermolecular interaction energies, particularly those of hetero-atom containing molecules obtained by DFT calculations with Grimme's D2, D3 and D3BJ dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, n. 22, p. 22508–22519, 2020.

VERDIER, S. Study of Pressure and Temperature Effects on Asphaltene Stability in Presence of CO₂. *Energy Fuels*, v. 20, n. 4, p. 1584–1590, 2006.

VIROJANADARA, C.; XIA, C.; JOHANSSON, L. Na Induced Changes in the Electronic Band Structure of Graphene Grown on C-Face SiC. *Graphene*, v. 2, n. 1, p. 1-7, 2013.

WALZER, K.; STERNBERG, M.; HIETSCHOLD, M. Formation and characterization of coronene monolayers on HOPG (0001) and MoS₂(0001): a combined STM/STS and tight-binding study. *Surf. Sci.*, v. 415, n. 3, p. 376–384, 1998.

WANG, H. *et al.*, Revealing the intermolecular interactions of asphaltene dimers by quantum chemical calculations, *Energy Fuels*, v. 31, n. 3, p. 2488–2495, 2017.

WANG, J. *et al.* Case, D. A. Development and testing of a general amber force field. *J. Comput. Chem.*, v. 25, p. 1157–1174, 2004.

WELSH, B. A. *et al.*, Capturing CO₂ in Quadrupolar Binding Pockets: Broadband Microwave Spectroscopy of Pyrimidine-(CO₂)_n, n = 1,2. *J. Phys. Chem. A*, v. 128, n. 6, p. 1124–1133, 2024.

WHEELER, S. E. Understanding substituent effects in noncovalent interactions involving aromatic rings. *Acc. Chem. Res.*, v. 46 p. 1029–1038, 2013.

WHEELER, S. E.; HOUK, K. N. Through-Space Effects of Substituents Dominate Molecular Electrostatic Potentials of Substituted Arenes. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 5, n. 9, p. 2301–2312, 2009.

YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.*, v. 393, n. 1–3, p. 51–57, 2004.

YASEEN, S., MANSOORI, G.A. Molecular dynamics studies of interaction between asphaltenes and solvents. *J. Pet. Sci. Eng.*, v. 56, p. 118–124, 2017.

YASEEN, S.; MANSOORI, G. A. Asphaltene aggregation due to waterflooding (A molecular dynamics study). *J Petrol Sci Eng*, v. 170, p. 177-183, 2018.

YOSHIDA, M.; AIHARA, Ji. Validity of the weighted HOMO–LUMO energy separation as an index of kinetic stability for fullerenes with up to 120 carbon atoms. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 1, p. 227-230, 1999.

ZANGANEH, P. *et al.* Asphaltene Deposition during CO₂ Injection and Pressure Depletion: A Visual Study. *Energy Fuels*, v. 26, p. 1412–1419, 2012.

ZENDEHBOUDI, S, *et al.* Asphaltene precipitation and deposition in oil reservoirs- Technical aspects, experimental and hybrid neural network predictive tools. *Chem Eng Res Des.*, v. 92, p. 857-875, 2014.

ZHANG, Q. *et al.* Decoding the Terahertz Spectrum of Allantoin Crystal Using DFT Simulations and Energy Decomposition Analysis. *Chem. Phys. Lett.*, v. 767, 138350, 2021.

ZHANG, Y. Mechanisms of Asphaltene Aggregation: Puzzles and a New Hypothesis. *Energy Fuels*, v. 34, p. 9094-9107, 2020.

ZHANG, Y. Similarities in Diverse Polycyclic Aromatic Hydrocarbons of Asphaltenes and Heavy Oils Revealed by Noncontact Atomic Force Microscopy: Aromaticity, Bonding, and Implications for Reactivity. *Chemistry Solutions to Challenges in the Petroleum Industry*, Chapter 3, p. 39-65, *ACS Symposium Series* v. 1320, 2019.

ZHAO, X. M. *et al.* Phase Transformations and Vibrational Properties of Coronene Under Pressure. *J. Chem. Phys.*, v. 139, 144308, 2013.

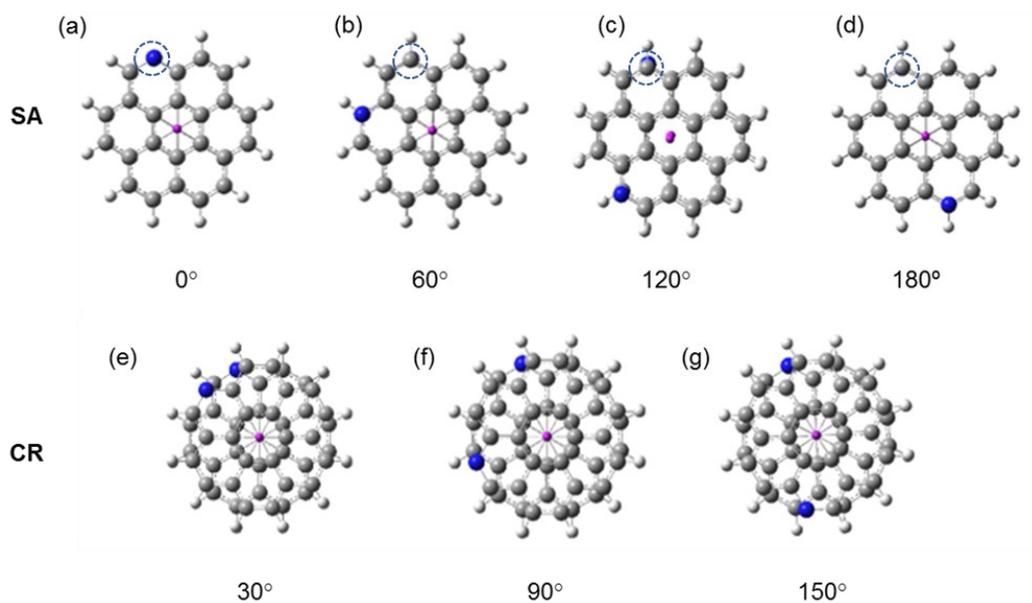
ZHAO, Y., TRUHLAR, D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor Chem Acc.*, v. 120, p. 215–241, 2008.

ZHENG, G. *et al.* Parameter calibration of transition-metal elements for the spin-polarized self-consistent-charge density-functional tight-binding (DFTB) method: Sc, Ti, Fe, Co and Ni. *J. Chem. Theory and Comput.*, v.3, n.4, p. 1349–1367, 2007.

APÊNDICE – Resultados

Metodologia

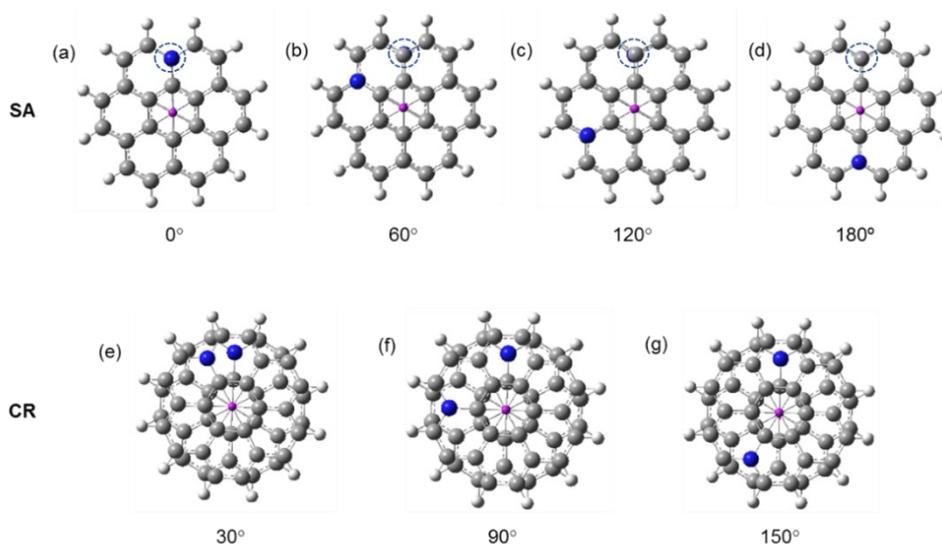
Figura A 1 – Conformações do Modelo *P1^D* antes da otimização.



Legenda: SA (a) posição 0°, (b) posição 60°, (c) posição 120° e (d) 180°; CR (d) posição 30°, posição 90° e a posição 150°. O círculo tracejado representa a posição do N no monômero inferior.

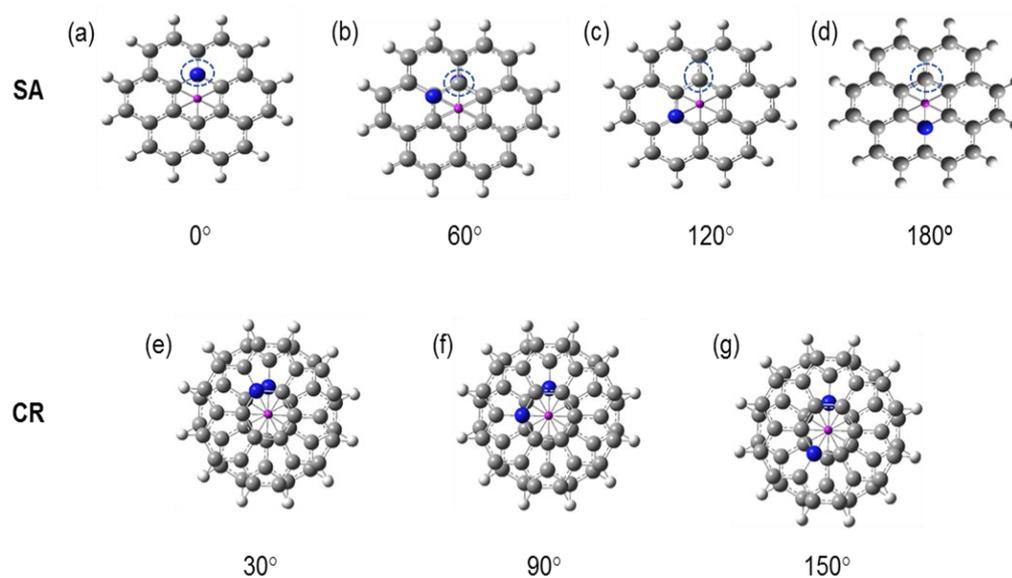
Fonte: O autor, 2021.

Figura A2 – Conformações do modelo *I1^D* antes da otimização.



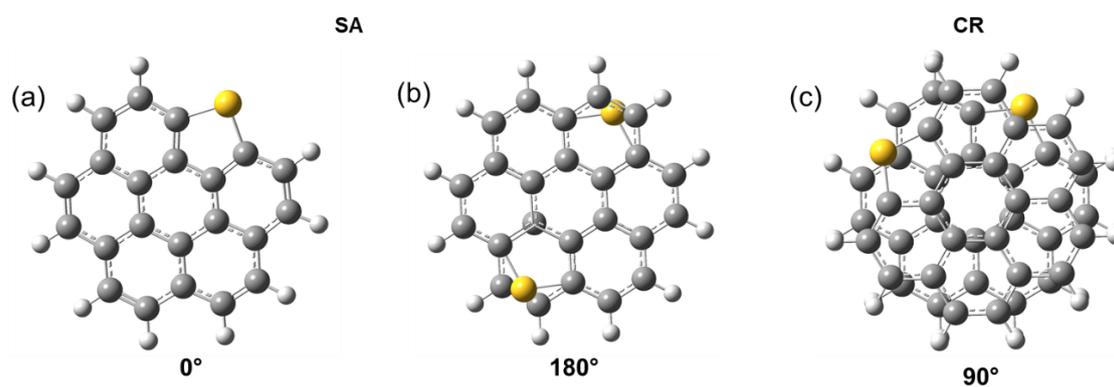
Legenda: SA (a) posição 0°, (b) posição 60°, (c) posição 120° e (d) 180°; CR (d) posição 30°, posição 90° e a posição 150°. O círculo tracejado representa a posição do N no monômero inferior. Fonte: O autor, 2021.

Figura A3 – Conformações do Modelo $C1^D$ antes da otimização.



Legenda: SA (a) posição 0° , (b) posição 60° , (c) posição 120° e (d) 180° ; CR (d) posição 30° , posição 90° e a posição 150° . O círculo tracejado representa a posição do heteroátomo no monômero inferior.

Figura A4 – Conformações do Modelo $S1^D$ antes da otimização.



Legenda: $S1^D$: SA (a) posição 0° , (b) posição 180° ; CR (c) posição 90° .
Fonte: O autor, 2024.

Parte I

Monômeros

Tabela A1 – Energia (Hartree) e do Diagnóstico T1 dos Monômeros de coroneno e substituídos otimizados usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G (d, p).

Estruturas	Energia	Diagnóstico T1
COR	– 921,5876	0.009849940
P1	–937,6298	0.010262490
I1	–938,1831	0.019636810
C1	–938,1791	0.017780417
S1	–1242,3830	0.010318067

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A2 – Frequências dos Monômeros de coroneno e substituídos otimizados usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G (d, p).

Estruturas	Frequência (cm ⁻¹)
COR	Positiva
P1	Positiva
I1	Positiva
C1	Positiva
S1	Positiva

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A3 – Tabela de comprimento de ligação C–C e C–H do coroneno (Å) otimizados usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).

	Numeração	Distância (Å)	Numeração	Distância (Å)
Ligação C–C	I1–P12	1,42	I4–C4	1,41
	I1–P1	1,42	P5–I3	1,42
	I1–C1	1,41	I4–C4	1,41
	P12–P11	1,36	I3–C3	1,41
	P11–I6	1,42	I3–P4	1,42
	I6–P10	1,42	P4–P3	1,36
	I6–C6	1,41	P3–I2	1,42
	P9–P10	1,36	I2–C2	1,41
	P9–I5	1,42	I2–P2	1,42
	I5–C5	1,41	P1–P2	1,36
	I5–P8	1,42	C1–C6	1,42
	P8–P7	1,36	C6–C5	1,42
	I4–C4	1,41	C5–C4	1,42
	I4–P6	1,42	C4–C3	1,42
	P6–P5	1,36	C2–C3	1,42
P5–I3	1,42	C1–C2	1,42	
Ligação C–H	C1–H1	1,08	C7–H7	1,08
	C2–H2	1,08	C8–H8	1,08
	C3–H3	1,08	C9–H9	1,08
	C4–H4	1,08	C10–H10	1,08
	C5–H5	1,08	C11–H11	1,08
	C6–H6	1,08	C12–H12	1,08

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A4 – Distribuição de carga (em e) nos átomos do coroneno calculada com os métodos Chelpg, MSK, NPO e Hirshfeld (Hirsh.).

Região	Átomo	Cargas			
		Chelpg	MSK	NPO	Hirsh
Periférica	1	-0,229	-0,210	-0,177	-0,047
	2	-0,178	-0,225	-0,177	-0,047
	3	-0,182	-0,220	-0,177	-0,005
	4	-0,182	-0,220	-0,177	-0,047
	5	-0,178	-0,225	-0,177	-0,047
	6	-0,229	-0,210	-0,177	-0,047
	7	-0,229	-0,226	-0,177	-0,047
	8	-0,178	-0,187	-0,177	-0,047
	9	-0,182	-0,200	-0,177	-0,047
	10	-0,182	-0,200	-0,177	-0,047
	11	-0,178	-0,187	-0,177	-0,047
	12	-0,229	-0,226	-0,177	-0,047
Intermediária	1	+0,2	+0,127	-0,049	-0,005
	2	+0,149	+0,135	-0,049	0
	3	+0,149	+0,135	-0,049	-0,005
	4	+0,204	+0,127	-0,049	-0,005
	5	+0,149	-0,088	-0,049	-0,005
	6	+0,149	-0,088	-0,049	-0,005
Central	1	-0,033	-0,004	-0,008	0
	2	-0,009	-0,003	-0,008	+0,05
	3	-0,009	-0,003	-0,008	0
	4	-0,033	-0,004	-0,008	0
	5	-0,009	+0,014	-0,008	0
	6	-0,009	+0,014	-0,008	0
Hidrogênio	1	+0,13	+0,152	+0,206	+0,05
	2	+0,119	+0,154	+0,206	+0,05
	3	+0,114	+0,155	+0,206	+0,05
	4	+0,114	+0,155	+0,206	+0,05
	5	+0,119	+0,154	+0,206	+0,05
	6	+0,13	+0,152	+0,206	+0,05
	7	+0,13	+0,153	+0,206	+0,05
	8	+0,119	+0,147	+0,206	+0,05
	9	+0,114	+0,148	+0,206	+0,05
	10	+0,114	+0,148	+0,206	-0,047
	11	+0,119	+0,147	+0,206	+0,05
	12	+0,13	+0,153	+0,206	+0,05

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A5 - Distribuição de carga (em e) nos átomos do **S1** calculada com os métodos Chelpg, MSK, NPO e Hirshfeld (Hirsh.).

Região	Átomos	Cargas			
		Chelpg	MSK	NPO	Hirsh
Periférica	1	-0,108	-0,085	+0,366	+0,054
	2			-	
	3	-0,117	-0,059	-0,049	-0,211
	4	-0,365	-0,317	-0,045	-0,174
	5	-0,239	-0,255	-0,04543	-0,174
	6	-0,266	-0,160	-0,04717	-0,180
	7	-0,233	-0,181	-0,04598	-0,177
	8	-0,233	-0,181	-0,04598	-0,177
	9	-0,266	-0,160	-0,04717	-0,180
	10	-0,239	-0,255	-0,04543	-0,174
	11	-0,365	-0,317	-0,04502	-0,174
	12	-0,117	-0,059	-0,04924	-0,211
Intermediária	1	+0,026	+0,016	-0,02039	-0,139
	2	+0,026	+0,016	-0,02039	-0,139
	3	+0,246	+0,267	-0,00665	-0,055
	4	+0,180	+0,137	-0,0049	-0,048
	5	+0,180	+0,137	-0,0049	-0,048
	6	+0,246	+0,267	-0,00665	-0,055
Central	1	-0,004	+0,028	-0,02087	-0,054
	2	-0,004	+0,028	-0,02087	-0,054
	3	+0,009	-0,050	+0,000734	-0,006
	4	-0,019	-0,004	+0,001255	-0,007
	5	-0,019	-0,004	+0,001255	-0,007
	6	+0,009	-0,050	+0,000734	-0,006
Hidrogênio	1			-	
	2				
	3	+0,173	+0,133	+0,050324	+0,208
	4	+0,177	+0,133	+0,049763	+0,215
	5	+0,159	+0,139	+0,05085	+0,207
	6	+0,163	+0,110	+0,049763	+0,206
	7	+0,154	+0,117	+0,050399	+0,206
	8	+0,154	+0,117	+0,050399	+0,206
	9	+0,163	+0,110	+0,049763	+0,206
	10	+0,159	+0,139	+0,05085	+0,207
	11	+0,173	+0,133	+0,050324	+0,208
	12	+0,177	+0,133	+0,055186	+0,215

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A6 – Distribuição de carga (em e) nos átomos do modelo N – substituídos, calculada com os métodos Chelpg, MSK, NPO e Hirshfeld (Hirsh.).
(continua)

	P1				I1				C1			
	Chelpg	MSK	NPO	Hirsh	Chelpg	MSK	NPO	Hirsh	Chelpg	MSK	NPO	Hirsh
Periférica												
1	-0,620	-0,700	-0,452	-0,195	-0,165	-0,238	0,036	+0,048	-0,238	-0,162	-0,191	-0,074
2	+0,281	+0,355	+0,116	+0,039	-0,245	-0,291	-0,234	+0,010	-0,184	-0,325	-0,226	+0,047
3	-0,150	-0,137	-0,170	-0,042	-0,225	-0,241	-0,191	-0,058	-0,189	-0,253	-0,175	-0,005
4	-0,193	-0,233	-0,180	-0,045	-0,218	-0,270	-0,201	-0,062	-0,207	-0,259	-0,194	-0,003
5	-0,202	-0,249	-0,181	-0,046	-0,193	-0,268	-0,193	-0,055	-0,179	-0,275	-0,181	-0,047
6	-0,184	-0,185	-0,167	-0,042	-0,217	-0,190	-0,168	-0,047	-0,226	-0,204	-0,173	-0,012
7	-0,213	-0,219	-0,176	-0,046	-0,217	-0,190	-0,168	-0,047	-0,226	-0,204	-0,173	-0,049
8	-0,200	-0,220	-0,175	-0,045	-0,193	-0,268	-0,193	-0,055	-0,179	-0,275	-0,181	-0,005
9	-0,249	-0,260	-0,178	-0,046	-0,218	-0,270	-0,201	-0,062	-0,207	-0,259	-0,194	-0,057
10	-0,145	-0,122	-0,173	-0,044	-0,225	-0,241	-0,191	-0,058	-0,189	-0,253	-0,175	-0,049
11	-0,203	-0,109	-0,175	-0,044	-0,245	-0,291	-0,234	-0,064	-0,184	-0,325	-0,226	-0,074
12	-0,202	-0,368	-0,181	-0,042	-0,165	-0,238	+0,036	+0,010	-0,238	-0,162	-0,191	-0,054
Intermediário												
1	+0,494	+0,723	+0,179	+0,052	+0,187	+0,307	-0,389	-0,033	+0,196	-0,034	+0,123	+0,029
2	-0,082	-0,272	-0,098	-0,013	+0,191	+0,170	-0,065	-0,018	+0,128	+0,234	-0,082	-0,057
3	+0,187	+0,202	-0,037	0	+0,163	+0,196	-0,038	-0,004	+0,151	+0,218	-0,042	-0,049
4	+0,175	+0,104	-0,050	-0,005	+0,187	+0,101	-0,070	-0,015	+0,20	+0,132	-0,067	-0,047
5	+0,205	+0,169	-0,046	-0,004	+0,163	+0,196	-0,038	-0,004	+0,151	+0,218	-0,042	-0,007
6	+0,120	-0,062	-0,049	-0,005	+0,191	+0,170	-0,065	-0,018	+0,128	+0,234	-0,082	-0,016
Central												
1	-0,223	-0,501	-0,046	-0,007	-0,012	-0,019	+0,178	+0,042	-0,032	+0,329	-0,381	-0,049
2	+0,191	+0,430	+0,015	+0,006	-0,027	-0,017	-0,025	-0,005	+0,046	-0,116	+0,228	+0,061
3	-0,075	-0,186	-0,017	0	+0,005	-0,032	-0,012	-0,001	-0,010	-0,030	-0,046	-0,007
4	+0,002	+0,092	-0,006	+0,001	-0,050	+0,031	-0,008	-0,002	-0,039	+0,025	0	+0,061
5	-0,054	-0,099	-0,009	0	+0,005	-0,032	-0,012	-0,001	-0,010	-0,030	-0,046	-0,029
6	+0,055	+0,238	-0,009	-0,002	-0,027	-0,017	-0,025	-0,005	+0,046	-0,116	+0,228	-0,016
Hidrogênio												
1	-	-	-	-	+0,149	+0,178	+0,203	+0,062	+0,141	+0,157	+0,212	+0,055

Tabela A7 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos do modelo N – substituídos, calculada com os métodos Chelpg, MSK, NPO e Hirshfeld (Hirsh.). Continuação.

2	+0,048	+0,067	+0,182	+0,054	+0,133	+0,179	+0,216	-0,064	+0,111	+0,163	+0,207	+0,047
3	+0,115	+0,146	+0,209	+0,054	+0,13	+0,156	+0,204	+0,046	+0,124	+0,160	+0,206	-0,054
4	+0,120	+0,152	+0,208	+0,052	+0,12	+0,157	+0,203	+0,048	+0,122	+0,156	+0,207	+0,051
5	+0,124	+0,160	+0,208	+0,052	+0,126	+0,155	+0,204	+0,049	+0,118	+0,161	+0,206	+0,050
6	+0,120	+0,155	+0,207	+0,052	+0,126	+0,145	+0,204	+0,049	+0,130	+0,149	+0,206	+0,051
7	+0,129	+0,155	+0,207	+0,051	+0,126	+0,145	+0,204	+0,048	+0,130	+0,149	+0,206	+0,051
8	+0,127	+0,155	+0,207	+0,051	+0,115	+0,155	+0,204	+0,046	+0,118	+0,161	+0,206	+0,051
9	+0,135	+0,158	+0,207	+0,051	+0,120	+0,157	+0,203	+0,048	+0,122	+0,156	+0,207	+0,051
10	+0,115	+0,139	+0,207	+0,052	+0,130	+0,156	+0,204	+0,055	+0,124	+0,160	+0,206	+0,050
11	+0,130	+0,146	+0,207	+0,052	+0,133	+0,179	+0,216	+0,055	+0,111	+0,163	+0,207	+0,051
12	+0,122	+0,178	+0,22	+0,056	+0,149	+0,178	+0,203	+0,062	+0,141	+0,157	+0,212	+0,055

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A8 – Tabela de comprimento de ligação C–C para os monômeros substituídos (Å)
otimizadas usando a metodologia CAM – B3LYPD3/6–311G(d,p) .

Numeração	P1	I1	C1	S1
I1–P12	1,42	–	1,40	1,41
I1–P1	–	–	1,40	–
I1–C1	1,40	–	–	1,38
P12–P11	1,36	1,34	1,36	1,38
P11–I6	1,42	1,44	1,44	1,42
I6–P10	1,42	1,39	1,41	1,43
I6–C6	1,40	1,41	1,4	1,4
P9–P10	1,36	1,38	1,36	1,36
P9–I5	1,42	1,41	1,41	1,43
I5–C5	1,41	1,42	1,41	1,4
I5–P8	1,42	1,42	1,42	1,42
P8–P7	1,36	1,36	1,36	1,37
I4–C4	1,42	1,42	1,42	1,4
I4–P6	1,41	1,41	1,4	1,43
P6–P5	1,42	1,42	1,42	1,36
P5–I3	1,36	1,36	1,36	1,43
I3–C3	1,42	1,42	1,42	1,4
I3–P4	1,40	1,41	1,42	1,42
P4–P3	1,42	1,41	1,41	1,38
P3–I2	1,36	1,38	1,36	1,41
I2–C2	1,42	1,39	1,41	1,38
I2–P2	1,40	1,42	1,40	1,77
P1–P2	1,42	1,44	1,43	–
C1–C6	–	1,34	1,36	1,39
C6–C5	1,42	1,41	–	1,42
C5–C4	1,42	1,42	1,41	1,42
C4–C3	1,42	1,42	1,42	1,42
C2–C3	1,42	1,42	1,42	1,39
C1–C2	1,41	1,41	–	1,4

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A9 – Tabela de comprimento de ligação C–H para os monômeros substituídos (Å)
otimizadas usando a metodologia CAM – B3LYP/6–311G(d,p) .

Numeração	P1	I1	C1	S1
C1–H1	+1,08	+1,08	+1,08	+1,08
C2–H2	+1,08	+1,08	+1,08	+1,08
C3–H3	+1,08	+1,08	+1,08	+1,08
C4–H4	+1,08	+1,08	+1,08	+1,08
C5–H5	+1,08	+1,08	+1,08	+1,08
C6–H6	+1,08	+1,08	+1,08	+1,08
C7–H7	+1,08	+1,08	+1,08	+1,08
C8–H8	+1,08	+1,08	+1,08	+1,08
C9–H9	+1,08	+1,08	+1,08	+1,08
C10–H10	+1,08	+1,08	+1,08	+1,08
C11–H11	+1,08	+1,08	+1,08	+1,08
C12–H12	–	+1,08	+1,08	+1,08

Fonte: O autor, 2024.

Dímeros

Tabela A10 – Tabela de energia para os dímeros gráficos no estado singleto otimizadas usando a metodologia CAM – B3LYPD3/6–311G(d,p) .

Energia (Kcal/mol ⁻¹)	
<i>I1^D</i>	<i>C1^D</i>
-6,44	-9,56
-10,11	-69,7
-5,50	-2,51
-7,36	+2,59
-5,44	-8,64
-5,50	-69,7
-10,33	-3,62

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A11 – Distância Heteroátomo/Heteroátomo nos dímeros (Å) otimizadas usando a metodologia CAM – B3LYP/6–311G(d,p) .

Configuração	θ°	<i>P1^D</i>		<i>I1^D</i>		<i>C1^D</i>		<i>S1^D</i>	
		<i>d_{N-N}</i>		<i>d_{N-N}</i>		<i>d_{N-N}</i>		<i>d_{S-S}</i>	
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
Sanduíche	0°	3,54	3,88	3,29	3,47	3,16	3,38	3,50	3,85
	60°	5,09	5,94	3,99	4,43	3,77	3,60	-	-
	120°	7,30	8,12	5,33	4,93	4,26	4,00	-	-
	180°	8,19	9,40	5,96	5,64	4,48	5,17	7,64	9,43
Cruzada	30°	3,99	3,90	3,79	3,45	3,57	4,68	-	-
	90°	6,30	6,26	3,97	4,55	4,02	3,59	5,94	5,94
	150°	6,26	7,94	5,53	4,66	4,42	4,50	-	-

Fonte: O autor, 2024

Tabela A12 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos dos **COR^D** calculada com o método MSK.

	PERIFÉRICO		INTERMEDIÁRIO		CENTRAL		HIDROGÊNIO					
	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior				
0°	P1	-0,256	-0,174	I1	+0,167	+0,159	C1	-0,075	+0,125	H1	+0,165	+0,142
	P2	-0,201	-0,268	I2	+0,093	+0,264	C2	+0,092	-0,165	H2	+0,155	+0,147
	P3	-0,201	-0,268	I3	+0,167	+0,059	C3	-0,075	+0,125	H3	+0,155	+0,147
	P4	-0,256	-0,174	I4	+0,077	+0,186	C4	+0,098	-0,083	H4	+0,165	+0,142
	P5	-0,232	-0,176	I5	+0,232	+0,186	C5	-0,14	+0,054	H5	+0,153	+0,137
	P6	-0,188	-0,247	I6	+0,077	+0,186	C6	0,098	-0,083	H6	+0,140	+0,155
	P7	-0,179	-0,241							H7	+0,140	+0,162
	P8	-0,248	-0,257							H8	+0,143	+0,165
	P9	-0,248	-0,257							H9	+0,143	+0,165
	P10	-0,179	-0,241							H10	+0,140	+0,162
	P11	-0,188	-0,247							H11	+0,140	+0,155
	P12	-0,232	-0,175							H12	+0,153	+0,137
30°	P1	-0,196	-0,215	I1	+0,125	+0,143	C1	-0,011	-0,032	H1	+0,145	+0,145
	P2	-0,223	-0,201	I2	+0,129	+0,128	C2	-0,005	+0,017	H2	+0,15	+0,142
	P3	-0,208	-0,218	I3	+0,129	+0,123	C3	-0,005	-0,009	H3	+0,148	+0,147
	P4	-0,208	-0,199	I4	+0,125	+0,128	C4	-0,011	+0,017	H4	+0,148	+0,142
	P5	+0,223	-0,199	I5	+0,076	+0,143	C5	+0,012	-0,032	H5	+0,150	+0,142
	P6	-0,196	-0,218	I6	+0,076	+0,053	C6	+0,012	+0,065	H6	+0,145	+0,147
	P7	-0,224	+0,201							H7	+0,149	+0,142
	P8	-0,167	-0,215							H8	+0,139	+0,145
	P9	-0,188	-0,221							H9	+0,142	+0,143
	P10	-0,188	-0,166							H10	+0,142	+0,135
	P11	-0,167	-0,166							H11	+0,139	+0,135
	P12	-0,224	-0,221							H12	+0,149	+0,143

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A13 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos dos $P1^D$ calculada com o método MSK. (CONTINUA)

	PERIFÉRICO			INTERMEDIÁRIO			CENTRAL			HIDROGÊNIO		
	Superior	Inferior		Superior	Inferior		Superior	Inferior		Superior	Inferior	
0°	P1	-0,711	-0,723	I1	+0,689	+0,744	C1	-0,440	-0,512	H1	0	0
	P2	+0,379	+0,409	I2	-0,307	-0,384	C2	+0,417	+0,518	H2	+0,073	+0,055
	P3	-0,112	-0,06	I3	+0,230	+0,276	C3	-0,142	-0,267	H3	+0,136	+0,127
	P4	-0,256	-0,275	I4	+0,172	+0,055	C4	+0,023	+0,134	H4	+0,152	+0,146
	P5	-0,276	-0,271	I5	+0,120	+0,220	C5	-0,004	-0,109	H5	+0,167	+0,150
	P6	-0,207	-0,140	I6	+0,095	+0,023	C6	+0,105	+0,196	H6	+0,154	+0,134
	P7	-0,266	-0,175							H7	+0,164	+0,141
	P8	-0,182	-0,265							H8	+0,142	+0,164
	P9	-0,241	-0,301							H9	+0,152	+0,173
	P10	-0,167	-0,142							H10	+0,133	+0,142
	P11	-0,208	-0,161							H11	+0,152	+0,159
	P12	-0,31	-0,388							H12	+0,169	+0,199
30°	P1	-0,711	-0,749	I1	+0,736	+0,830	C1	-0,538	-0,602	H1	0	0
	P2	+0,371	+0,407	I2	-0,285	-0,328	C2	+0,477	+0,049	H2	+0,074	+0,053
	P3	-0,163	-0,105	I3	+0,211	+0,178	C3	-0,235	-0,172	H3	+0,153	+0,131
	P4	-0,205	-0,232	I4	+0,004	+0,116	C4	+0,155	+0,087	H4	+0,143	+0,146
	P5	-0,271	-0,215	I5	+0,181	+0,161	C5	-0,113	-0,096	H5	+0,157	+0,143
	P6	-0,115	+0,188	I6	+0,005	-0,048	C6	+0,201	+0,265	H6	+0,134	+0,142
	P7	-0,157	-0,229							H7	+0,142	+0,151
	P8	-0,242	-0,193							H8	+0,155	+0,144
	P9	-0,252	-0,261							H9	+0,155	+0,152
	P10	-0,150	-0,117							H10	+0,140	+0,128
	P11	-0,143	-0,091							H11	+0,147	+0,146
	P12	-0,344	-0,441							H12	+0,172	+0,203
60°	P1	-0,707	-0,739	I1	+0,680	+0,797	C1	-0,434	-0,606	H1	0	0
	P2	+0,358	+0,406	I2	-0,257	-0,343	C2	+0,406	+0,565	H2	+0,069	+0,050
	P3	-0,166	-0,113	I3	+0,172	+0,285	C3	-0,160	-0,304	H3	+0,163	+0,135
	P4	-0,201	-0,255	I4	+0,099	+0,085	C4	+0,099	+0,175	H4	+0,144	+0,147
	P5	-0,251	-0,287	I5	+0,126	+0,222	C5	-0,059	-0,135	H5	+0,161	+0,155
	P6	-0,180	-0,158	I6	+0,065	-0,031	C6	+0,129	+0,253	H6	+0,150	+0,146

Tabela A14 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos dos $P1^D$ calculada com o método MSK. (CONTINUA)

	P7	-0,226	-0,243						H7	+0,155	+0,166	
	P8	-0,198	-0,226						H8	+0,141	+0,155	
	P9	-0,218	-0,302						H9	+0,147	+0,171	
	P10	-0,171	-0,140						H10	+0,135	+0,152	
	P11	-0,184	-0,098						H11	+0,148	+0,153	
	P12	-0,310	-0,418						H12	+0,163	+0,182	
90°	P1	-0,730	-0,744	I1	+0,735	+0,776	C1	-0,573	-0,558	H1	0	0
	P2	+0,417	+0,430	I2	-0,374	-0,342	C2	+0,574	+0,498	H2	+0,057	+0,045
	P3	-0,089	-0,108	I3	+0,348	+0,238	C3	-0,351	-0,199	H3	+0,146	+0,136
	P4	-0,312	-0,251	I4	+0,063	+0,127	C4	+0,171	+0,066	H4	+0,172	+0,149
	P5	-0,310	-0,259	I5	+0,180	+0,098	C5	-0,138	-0,041	H5	+0,167	+0,152
	P6	-0,152	-0,175	I6	-0,02	0	C6	+0,241	+0,215	H6	+0,147	+0,141
	P7	-0,209	-0,236						H7	+0,150	+0,151	
	P8	-0,210	-0,167						H8	+0,149	+0,139	
	P9	-0,261	-0,214						H9	+0,155	+0,148	
	P10	-0,132	-0,161						H10	+0,138	+0,146	
	P11	-0,148	-0,120						H11	+0,147	+0,143	
	P12	-0,328	-0,395						H12	+0,169	+0,184	
120°	P1	-0,725	-0,766	I1	+0,722	+0,827	C1	-0,482	-0,663	H1	0	0
	P2	+0,387	+0,445	I2	-0,322	-0,401	C2	+0,484	+0,607	H2	+0,063	+0,046
	P3	-0,136	-0,078	I3	+0,247	+0,238	C3	-0,213	-0,244	H3	+0,151	++0,128
	P4	-0,243	-0,27	I4	+0,080	+0,120	C4	+0,094	+0,092	H4	+0,156	0,156
	P5	-0,316	-0,264	I5	+0,111	+0,190	C5	-0,033	-0,099	H5	+0,187	+0,163
	P6	-0,134	-0,176	I6	+0,052	-0,028	C6	+0,131	+0,263	H6	+0,138	+0,148
	P7	-0,210	-0,232						H7	+0,151	+0,162	
	P8	-0,197	-0,239						H8	+0,143	+0,170	
	P9	-0,211	-0,263						H9	+0,144	+0,167	
	P10	-0,165	-0,155						H10	+0,133	+0,139	
	P11	-0,172	-0,103						H11	+0,148	+0,139	
	P12	-0,333	-0,397						H12	+0,167	+0,174	
150°	P1	-0,74	-0,744	I1	0,763	0,796	C1	-0,587	-0,642	H1	0	0
	P2	0,445	0,41	I2	-0,363	-0,352	C2	0,534	0,562	H2	0,043	0,06
	P3	-0,104	-0,13	I3	0,226	0,23	C3	-0,224	-0,283	H3	0,134	0,144

Tabela A15 – Distribuição de carga (em e) nos átomos dos $P1^D$ calculada com o método MSK.

	P4	-0,237	-0,215	I4	0,127	-0,019	C4	0,109	0,211	H4	0,143	0,145
	P5	-0,251	-0,286	I5	0,226	0,266	C5	-0,15	-0,228	H5	0,159	0,16
	P6	-0,191	-0,097	I6	-0,07	-0,068	C6	0,293	0,323	H6	0,156	0,13
	P7	-0,215	-0,147							H7	0,15	0,149
	P8	-0,247	-0,273							H8	0,154	0,169
	P9	-0,279	-0,304							H9	0,155	0,163
	P10	-0,115	-0,107							H10	0,131	0,135
	P11	-0,081	-0,121							H11	0,132	0,146
	P12	-0,39	-0,366							H12	0,177	0,174
	P1	-0,767	-0,775	I1	+0,840	+0,862	C1	-0,676	-0,680	H1	0	0
	P2	+0,449	+0,357	I2	-0,400	-0,40	C2	+0,596	+0,584	H2	+0,043	+0,041
	P3	-0,067	-0,076	I3	+0,268	+0,256	C3	-0,253	-0,232	H3	+0,128	+0,129
	P4	-0,299	-0,282	I4	+0,137	+0,088	C4	+0,119	+0,136	H4	+0,163	+0,161
	P5	-0,264	-0,301	I5	+0,208	+0,251	C5	-0,148	-0,170	H5	+0,162	+0,169
180°	P6	-0,206	-0,142	I6	-0,094	-0,086	C6	+0,331	+0,325	H6	+0,159	+0,144
	P7	-0,261	-0,236							H7	+0,179	+0,175
	P8	-0,214	-0,243							H8	+0,149	+0,154
	P9	-0,292	-0,319							H9	+0,163	+0,171
	P10	-0,101	-0,095							H10	+0,126	+0,125
	P11	-0,072	-0,061							H11	+0,133	+0,130
	P12	-0,412	-0,439							H12	+0,174	+0,180

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A 16 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos dos I^D calculada com o método MSK. (CONTINUA)

	PERIFÉRICO		INTERMEDIÁRIO		CENTRAL		HIDROGÊNIO					
	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior				
0°	P1	-0,252	-0,279	I1	+0,329	+0,349	C1	-0,039	-0,046	H1	+0,175	+0,176
	P2	-0,248	-0,217	I2	+0,106	+0,123	C2	-0,012	+0,010	H2	+0,173	+0,157
	P3	-0,218	-0,261	I3	+0,102	+0,096	C3	+0,009	-0,018	H3	+0,151	+0,153
	P4	-0,209	-0,18	I4	+0,132	+0,089	C4	+0,042	+0,032	H4	+0,143	+0,136
	P5	-0,199	-0,207	I5	+0,144	+0,128	C5	-0,060	+0,013	H5	+0,146	+0,141
	P6	-0,248	-0,195	I6	+0,131	+0,116	C6	+0,029	-0,011	H6	+0,159	+0,143
	P7	-0,208	-0,193						H7	+0,147	+0,148	
	P8	-0,232	-0,242						H8	+0,147	+0,153	
	P9	-0,215	-0,224						H9	+0,145	+0,150	
	P10	-0,253	-0,231						H10	+0,156	+0,150	
	P11	-0,242	-0,237						H11	+0,162	+0,171	
	P12	-0,264	-0,282						H12	+0,173	+0,183	
30°	P1	-0,27	-0,319	I1	+0,367	+0,411	C1	-0,047	-0,049	H1	+0,181	+0,189
	P2	-0,251	-0,210	I2	+0,100	+0,121	C2	-0,006	-0,038	H2	+0,156	+0,167
	P3	-0,211	-0,242	I3	+0,098	+0,086	C3	+0,036	+0,056	H3	+0,157	+0,161
	P4	-0,227	-0,184	I4	+0,148	+0,120	C4	-0,008	-0,027	H4	+0,143	+0,152
	P5	-0,208	-0,217	I5	+0,112	+0,126	C5	-0,002	+0,045	H5	+0,145	+0,152
	P6	-0,242	-0,198	I6	+0,147	+0,141	C6	-0,013	-0,03	H6	+0,149	+0,151
	P7	-0,219	-0,211						H7	+0,156	+0,143	
	P8	-0,216	-0,236						H8	+0,149	+0,144	
	P9	-0,200	-0,225						H9	+0,151	+0,133	
	P10	-0,270	-0,254						H10	+0,153	+0,145	
	P11	-0,214	-0,224						H11	+0,175	+0,160	
	P12	-0,384	-0,324						H12	+0,179	+0,184	
60°	P1	-0,245	-0,25	I1	+0,284	+0,331	C1	+0,051	-0,006	H1	+0,185	+0,184
	P2	-0,259	-0,284	I2	+0,138	+0,224	C2	-0,065	+0,014	H2	+0,167	+0,184
	P3	-0,185	-0,209	I3	+0,163	-0,029	C3	+0,035	-0,019	H3	+0,138	+0,169
	P4	-0,305	-0,291	I4	+0,143	+0,217	C4	-0,076	-0,108	H4	+0,153	0,132
	P5	-0,224	-0,220	I5	+0,085	+0,192	C5	+0,079	+0,161	H5	+0,139	+0,125

Tabela A17 – Distribuição de carga (em e) nos átomos dos 11^p calculada com o método MSK. (CONTINUA)

	P6	-0,209	-0,252	I6	+0,17	+0,12	C6	-0,067	-0,106	H6	+0,141	+0,145
	P7	-0,209	-0,266							H7	+0,138	+0,149
	P8	-0,202	-0,126							H8	+0,144	+0,139
	P9	-0,208	-0,135							H9	+0,155	+0,150
	P10	-0,266	-0,304							H10	+0,168	+0,149
	P11	-0,267	-0,292							H11	+0,179	+0,180
	P12	-0,26	-0,254							H12	+0,193	+0,187
90°	P1	-0,289	-0,249	I1	+0,325	+0,338	C1	-0,004	-0,018	H1	+0,193	+0,181
	P2	-0,200	-0,298	I2	+0,058	+0,227	C2	+0,021	-0,107	H2	+0,156	+0,187
	P3	-0,156	-0,316	I3	+0,195	-0,059	C3	-0,047	+0,210	H3	+0,133	+0,170
	P4	-0,305	+0,120	I4	+0,109	+0,277	C4	-0,005	-0,199	H4	+0,149	+0,128
	P5	-0,240	-0,103	I5	+0,075	+0,125	C5	+0,055	+0,060	H5	+0,139	+0,123
	P6	-0,189	-0,298	I6	+0,173	+0,140	C6	-0,048	-0,009	H6	+0,139	+0,149
	P7	-0,219	-0,267							H7	+0,142	+0,147
	P8	-0,186	-0,193							H8	+0,140	+0,136
	P9	-0,201	-0,261							H9	+0,153	+0,147
	P10	-0,271	-0,233							H10	+0,168	+0,154
	P11	-0,267	-0,277							H11	+0,178	+0,178
	P12	-0,266	-0,257							H12	+0,192	+0,187
120°	P1	-0,276	-0,212	I1	+0,288	+0,220	C1	+0,063	+0,057	H1	+0,191	+0,173
	P2	-0,235	-0,258	I2	+0,177	+0,152	C2	-0,140	-0,065	H2	+0,160	+0,175
	P3	-0,255	-0,244	I3	+0,068	+0,150	C3	+0,180	+0,022	H3	+0,149	+0,157
	P4	-0,226	-0,243	I4	+0,179	+0,071	C4	-0,186	-0,01	H4	+0,147	+0,150
	P5	-0,217	-0,254	I5	+0,104	+0,128	C5	+0,127	+0,025	H5	+0,146	+0,148
	P6	-0,211	-0,162	I6	+0,104	+0,140	C6	-0,063	-0,041	H6	+0,144	+0,137
	P7	-0,224	-0,167							H7	+0,146	+0,139
	P8	-0,201	-0,238							H8	+0,142	+0,147
	P9	-0,251	-0,226							H9	+0,156	+0,145
	P10	-0,205	-0,233							H10	+0,150	+0,150
	P11	-0,244	-0,280							H11	+0,160	+0,166
	P12	-0,233	-0,193							H12	+0,178	+0,175
150°	P1	-0,226	-0,246	I1	+0,280	+0,301	C1	+0,019	-0,046	H1	+0,182	+0,178
	P2	-0,226	-0,235	I2	+0,084	+0,056	C2	-0,005	+0,099	H2	+0,184	+0,172
	P3	-0,175	+0,188	I3	+0,134	+0,235	C3	+0,004	-0,15	H3	+0,139	+0,154

Tabela A 18 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos dos 11^D calculada com o método MSK.

	P4	-0,254	-0,260	I4	+0,108	+0,090	C4	+0,027	+0,077	H4	+0,143	+0,142
	P5	-0,227	-0,266	I5	+0,208	+0,181	C5	-0,072	-0,051	H5	+0,145	+0,143
	P6	-0,230	-0,171	I6	+0,160	+0,130	C6	-0,021	+0,020	H6	+0,146	+0,132
	P7	-0,151	-0,197							H7	+0,126	+0,139
	P8	-0,280	-0,266							H8	+0,147	+0,150
	P9	-0,238	-0,257							H9	+0,145	+0,145
	P10	-0,249	-0,215							H10	+0,166	+0,152
	P11	-0,274	-0,304							H11	+0,176	+0,189
	P12	-0,232	-0,213							H12	+0,177	+0,179
180°	P1	-0,235	-0,322	I1	+0,298	+0,380	C1	+0,034	-0,051	H1	+0,186	+0,188
	P2	-0,290	-0,184	I2	+0,216	+0,055	C2	-0,990	+0,056	H2	+0,179	+0,181
	P3	-0,298	-0,166	I3	+0,051	+0,226	C3	+0,111	-0,087	H3	+0,173	+0,176
	P4	-0,190	-0,288	I4	+0,180	+0,122	C4	-0,080	+0,001	H4	+0,148	+0,137
	P5	-0,182	-0,269	I5	+0,196	-0,032	C5	-0,013	+0,112	H5	+0,140	+0,122
	P6	-0,265	-0,169	I6	+0,045	+0,228	C6	0	-0,073	H6	+0,148	+0,152
	P7	-0,209	-0,285							H7	+0,138	+0,134
	P8	-0,240	-0,109							H8	+0,142	+0,144
	P9	-0,311	-0,136							H9	+0,155	+0,149
	P10	-0,130	-0,324							H10	+0,130	+0,139
	P11	-0,180	-0,285							H11	+0,150	+0,154
	P12	-0,288	-0,273							H12	+0,189	+0,199

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A19 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos dos $C1^D$ calculada com o método MSK. (CONTINUA)

	PERIFÉRICO		INTERMEDIÁRIO		CENTRAL		HIDROGÊNIO					
	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior				
0°	P1	-0,150	-0,161	I1	-0,043	-0,097	C1	+0,297	+0,325	H1	+0,155	+0,160
	P2	-0,314	-0,279	I2	+0,165	+0,148	C2	-0,077	-0,040	H2	+0,165	+0,155
	P3	-0,199	-0,219	I3	+0,120	+0,162	C3	+0,014	-0,038	H3	+0,147	+0,162
	P4	-0,245	-0,260	I4	+0,129	+0,147	C4	-0,006	-0,002	H4	+0,157	+0,159
	P5	-0,207	-0,180	I5	+0,173	+0,149	C5	-0,023	-0,003	H5	+0,145	+0,137
	P6	-0,201	-0,258	I6	+0,179	+0,220	C6	-0,061	-0,099	H6	+0,144	+0,158
	P7	-0,233	-0,197							H7	+0,154	+0,145
	P8	-0,202	-0,239							H8	+0,142	+0,152
	P9	-0,281	-0,232							H9	+0,167	+0,154
	P10	-0,217	-0,248							H10	+0,161	+0,159
	P11	-0,310	-0,366							H11	+0,164	+0,175
	P12	-0,167	-0,096							H12	+0,162	+0,145
30°	P1	-0,143	-0,129	I1	-0,102	-0,070	C1	+0,363	+0,391	H1	+0,151	+0,150
	P2	-0,295	-0,346	I2	+0,158	+0,267	C2	-0,075	-0,206	H2	+0,161	+0,158
	P3	-0,228	-0,250	I3	+0,148	+0,076	C3	-0,010	+0,111	H3	+0,167	+0,149
	P4	-0,246	-0,201	I4	+0,147	+0,177	C4	+0,014	-0,095	H4	+0,159	+0,144
	P5	-0,219	-0,185	I5	+0,124	+0,139	C5	+0,014	+0,101	H5	+0,157	+0,141
	P6	-0,249	-0,25	I6	+0,256	+0,223	C6	-0,171	-0,189	H6	+0,168	+0,160
	P7	-0,242	-0,236							H7	+0,161	+0,160
	P8	-0,199	-0,226							H8	+0,141	+0,158
	P9	-0,206	-0,254							H9	+0,141	+0,163
	P10	-0,245	-0,247							H10	+0,150	+0,168
	P11	-0,351	-0,315							H11	+0,157	+0,164
	P12	-0,099	-0,150							H12	+0,143	+0,152
120°	P1	-0,211	-0,201	I1	+0,058	+0,073	C1	+0,187	+0,228	H1	+0,163	+0,162
	P2	-0,249	-0,287	I2	+0,130	+0,151	C2	-0,027	-0,061	H2	+0,150	+0,163
	P3	-0,227	-0,232	I3	+0,154	+0,134	C3	-0,011	+0,026	H3	+0,157	+0,157
	P4	-0,224	-0,217	I4	+0,170	+0,138	C4	-0,009	-0,047	H4	+0,149	+0,149
	P5	-0,256	-0,256	I5	+0,118	+0,059	C5	-0,022	+0,084	H5	+0,163	+0,161

Tabela A20 – Distribuição de carga (em e) nos átomos dos $C1^D$ calculada com o método MSK.

										H6	+0,154	0,145
										H7	+0,155	+0,148
	P8	-0,22	-0,196							H8	+0,155	+0,148
	P9	-0,200	-0,201							H9	+0,141	+0,147
	P10	-0,205	-0,213							H10	+0,153	+0,151
	P11	-0,218	-0,245							H11	+0,146	+0,150
	P12	-0,219	-0,235							H12	+0,161	+0,168
150°	P1	-0,177	-0,085	I1	-0,04	-0,108	C1	+0,270	+0,276	H1	+0,161	+0,139
	P2	-0,277	-0,333	I2	+0,169	+0,096	C2	-0,065	+0,017	H2	+0,156	+0,168
	P3	-0,264	-0,169	I3	+0,065	+0,160	C3	+0,007	-0,070	H3	+0,168	+0,145
	P4	-0,178	-0,24	I4	+0,046	+0,197	C4	+0,133	-0,003	H4	+0,144	+0,146
	P5	-0,186	-0,215	I5	+0,188	+0,120	C5	-0,123	-0,001	H5	+0,142	+0,150
	P6	-0,209	-0,247	I6	+0,142	+0,116	C6	-0,015	-0,015	H6	+0,152	+0,157
	P7	-0,209	-0,291							H7	+0,157	+0,169
	P8	-0,218	-0,178							H8	+0,146	+0,148
	P9	-0,240	-0,259							H9	+0,147	+0,159
	P10	-0,197	-0,197							H10	+0,148	+0,156
	P11	-0,309	-0,268							H11	+0,164	+0,152
	P12	-0,156	-0,145							H12	+0,157	+0,155
180°	P1	-0,147	-0,151	I1	-0,048	-0,038	C1	+0,327	+0,375	H1	+0,149	+0,150
	P2	-0,311	-0,323	I2	+0,181	+0,235	C2	-0,087	-0,195	H2	+0,165	+0,166
	P3	-0,244	-0,255	I3	+0,127	+0,126	C3	+0,023	+0,118	H3	+0,171	+0,170
	P4	-0,239	-0,259	I4	+0,173	+0,191	C4	-0,027	-0,114	H4	+0,163	+0,172
	P5	-0,212	-0,215	I5	+0,094	+0,074	C5	+0,059	+0,127	H5	+0,154	+0,153
	P6	-0,254	-0,244	I6	+0,250	+0,248	C6	-0,173	-0,203	H6	+0,167	+0,160
	P7	-0,268	-0,257							H7	+0,166	+0,162
	P8	-0,176	-0,191							H8	+0,139	+0,144
	P9	-0,200	-0,194							H9	+0,143	+0,144
	P10	-0,256	-0,255							H10	+0,152	+0,150
	P11	-0,322	-0,307							H11	+0,152	+0,151
	P12	-0,137	-0,169							H12	+0,146	+0,157

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A21 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos dos $C1^D$ (60 e 90°) calculada com o método MSK.

	PERIFÉRICO		INTERMEDIÁRIO		CENTRAL		HIDROGÊNIO					
	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior				
60°	P1	-0,600	-0,148	I1	+0,250	+0,176	C1	+0,100	+0,176	H1	+0,192	+0,175
	P2	+0,309	-0,237	I2	-0,096	+0,063	C2	-0,023	+0,009	H2	-0,011	+0,137
	P3	-0,147	-0,185	I3	+0,105	+0,174	C3	+0,025	-0,019	H3	+0,134	+0,151
	P4	-0,229	-0,264	I4	+0,110	+0,156	C4	+0,016	-0,071	H4	+0,143	+0,155
	P5	-0,196	-0,253	I5	+0,196	+0,106	C5	-0,074	+0,067	H5	+0,142	+0,156
	P6	-0,210	-0,181	I6	+0,061	-0,110	C6	+0,072	-0,033	H6	+0,146	+0,140
	P7	-0,178	-0,230							H7	+0,141	+0,148
	P8	-0,254	-0,190							H8	+0,155	+0,140
	P9	-0,270	-0,237							H9	+0,156	+0,146
	P10	-0,201	-0,148							H10	+0,158	+0,137
	P11	-0,137	+0,291							H11	+0,133	-0,005
	P12	-0,295	-0,559							H12	+0,181	+0,185
90°	P1	-0,593	-0,265	I1	+0,250	+0,229	C1	-0,021	+0,031	H1	+0,189	+0,174
	P2	+0,320	-0,161	I2	-0,158	+0,069	C2	+0,125	+0,097	H2	-0,003	+0,137
	P3	-0,133	-0,180	I3	+0,122	+0,171	C3	-0,030	-0,056	H3	+0,135	+0,154
	P4	-0,244	-0,302	I4	+0,133	+0,166	C4	+0,016	-0,013	H4	+0,145	+0,167
	P5	-0,175	-0,187	I5	+0,160	+0,142	C5	-0,072	-0,009	H5	+0,134	+0,137
	P6	-0,240	-0,238	I6	+0,082	-0,088	C6	+0,118	+0,061	H6	+0,151	+0,150
	P7	-0,206	-0,240							H7	+0,144	+0,153
	P8	-0,193	-0,200							H8	+0,138	+0,143
	P9	-0,297	-0,257							H9	+0,165	+0,149
	P10	-0,181	-0,151							H10	+0,152	+0,137
	P11	-0,182	+0,242							H11	+0,144	+0,010
	P12	-0,260	-0,576							H12	+0,176	+0,193

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A22 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos dos $S1^D$ calculada com o método MSK. (CONTINUA)

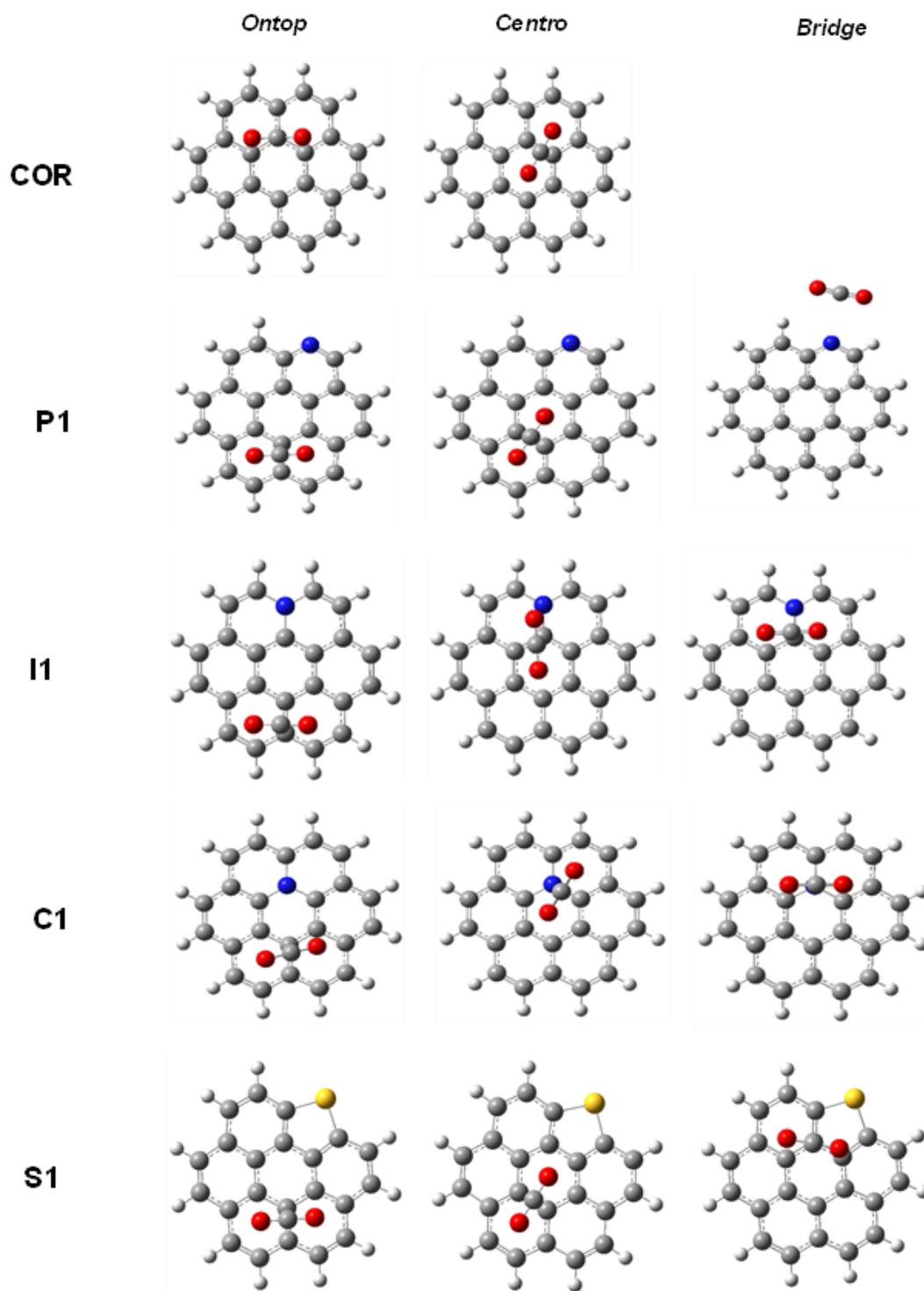
	PERIFÉRICO			INTERMEDIÁRIO			CENTRAL			HIDROGÊNIO		
	Superior	Inferior		Superior	Inferior		Superior	Inferior		Superior	Inferior	
0°	P1	-0,128	-0,128	I1	+0,132	+0,132	C1	+0,055	+0,055	H1	-	-
	P2	-	-	I2	+0,116	+0,116	C2	-0,230	-0,230	H2	-	-
	P3	-0,183	-0,183	I3	+0,146	+0,146	C3	+0,336	+0,336	H3	+0,182	+0,182
	P4	-0,289	-0,289	I4	+0,348	+0,348	C4	-0,414	-0,414	H4	+0,153	+0,153
	P5	-0,213	-0,213	I5	+0,104	+0,104	C5	+0,242	+0,242	H5	+0,151	+0,151
	P6	-0,289	-0,289	I6	+0,202	+0,202	C6	-0,065	-0,065	H6	+0,151	+0,151
	P7	-0,281	-0,281							H7	+0,154	+0,154
	P8	-0,210	-0,210							H8	+0,154	+0,154
	P9	-0,250	-0,250							H9	+0,158	+0,158
	P10	-0,232	-0,232							H10	+0,153	+0,153
	P11	-0,297	-0,297							H11	+0,164	+0,164
	P12	-0,221	-0,221							H12	+0,191	+0,191
90°	P1	-0,373	-0,372	I1	+0,393	+0,404	C1	+0,203	-0,158	H1	-	-
	P2	-	-	I2	+0,486	+0,464	C2	-0,299	-0,276	H2	-	-
	P3	-0,423	-0,391	I3	-0,035	+0,011	C3	+0,251	+0,217	H3	+0,208	+0,203
	P4	-0,109	-0,147	I4	+0,118	+0,153	C4	-0,058	-0,041	H4	+0,152	+0,158
	P5	-0,155	-0,168	I5	+0,146	+0,147	C5	-0,038	-0,065	H5	+0,138	+0,148
	P6	-0,241	-0,253	I6	-0,098	-0,110	C6	+0,192	+0,266	H6	+0,152	+0,154
	P7	+0,168	-0,218							H7	+0,135	+0,149
	P8	-0,223	-0,202							H8	+0,150	+0,148
	P9	-0,260	-0,261							H9	+0,150	+0,148
	P10	-0,096	-0,094							H10	+0,129	+0,131
	P11	-0,079	-0,106							H11	+0,148	+0,158
	P12	-0,391	-0,376							H12	+0,203	+0,198
180°	P1	-0,099	-0,089	I1	+0,065	+0,035	C1	-0,043	-0,010	H1	-	-
	P2	-	-	I2	+0,065	+0,035	C2	-0,043	-0,010	H2	-	-
	P3	-0,190	-0,159	I3	+0,059	+0,128	C3	+0,126	+0,039	H3	+0,178	+0,172
	P4	-0,225	-0,252	I4	+0,237	+0,194	C4	-0,072	-0,022	H4	+0,146	+0,148
	P5	-0,121	-0,165	I5	+0,237	+0,194	C5	-0,072	-0,022	H5	+0,135	+0,144
	P6	-0,328	-0,299	I6	+0,059	+0,128	C6	+0,126	+0,039	H6	+0,173	+0,172

Tabela A23 – Distribuição de carga (em e) nos átomos dos **S1^D** calculada com o método MSK.

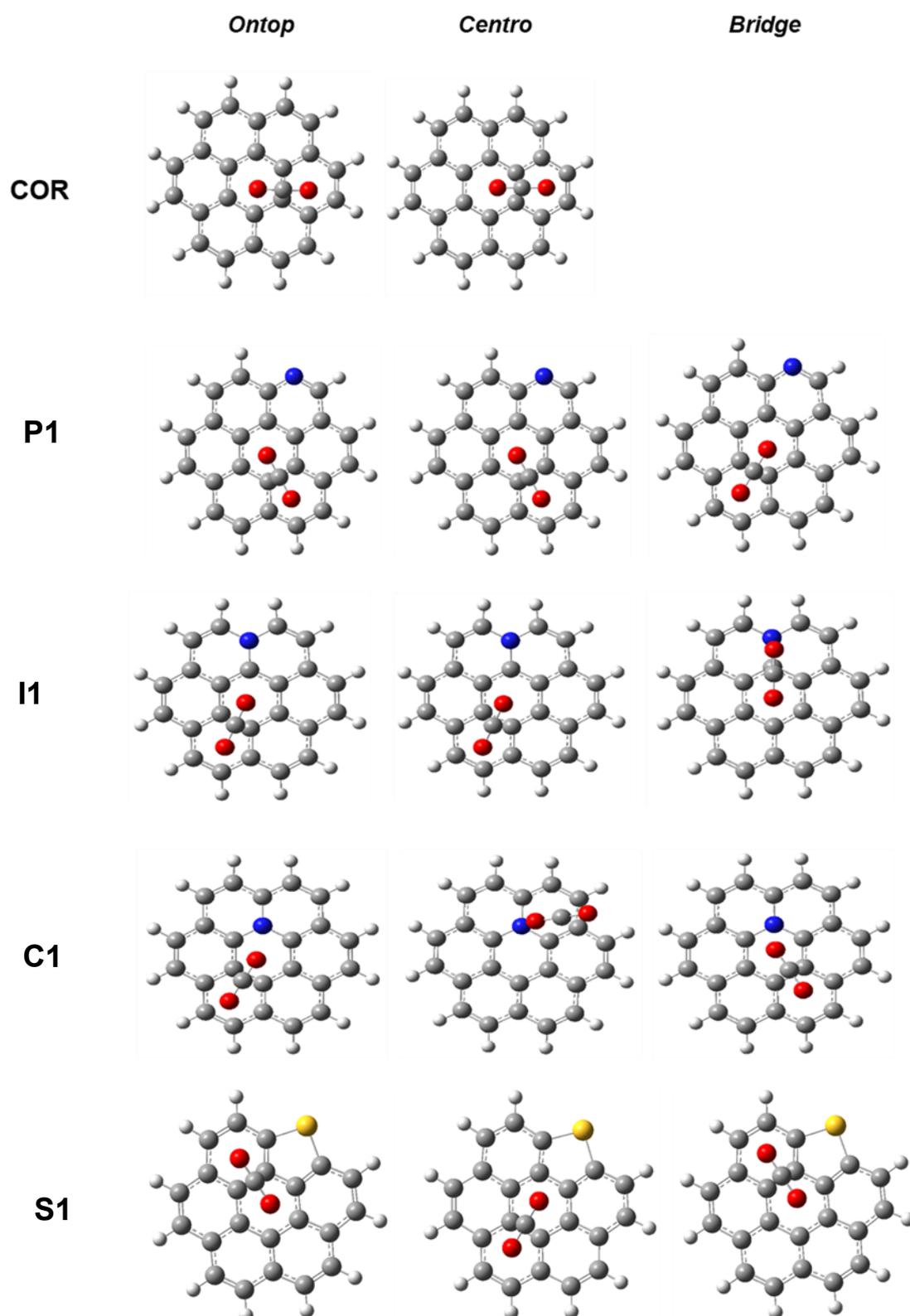
P7	-0,256	-0,251	H7	+0,168	+0,171
P8	-0,256	-0,251	H8	+0,168	+0,171
P9	-0,328	-0,299	H9	+0,173	+0,172
P10	-0,121	-0,165	H10	+0,135	+0,144
P11	-0,225	-0,252	H11	+0,146	+0,148
P12	-0,190	-0,159	H12	+0,178	+0,172

Fonte: O autor, 2024.

Parte II

Figura A5 – Complexos mon-CO₂ paralelo pós otimização.

Fonte: O autor, 2024.

Figura A6 – Complexos Mon-CO₂ perpendicular pós otimização.

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A24 – Comparação entre Energia de interação (kcal mol^{-1}), Energia absoluta (Hartree) e estabilidade em cada complexo Mon/ CO_2 otimizadas usando a metodologia CAM – B3LYPD3/6–311G(d,p) .

Monômeros	Configuração CO_2	Posição	Energia	Energia Absoluta	Estabilidade
COR	Paralelo	<i>Ontop</i>	-3,08	-1110,1691032	-0,27
		Centro	-3,33	-1110,1695308	-0,0002
	Perpendicular	<i>Ontop</i>	-3,33	-1110,1695311	0,00
		Centro	-3,33	-1110,1695261	-0,003
P1	Paralelo	<i>Ontop</i>	-3,03	-1126,211161	-3,07
		Centro	-3,32	-1126,211654	-2,76
		<i>Bridge</i>	-5,92	-1126,216049	0,00
	Perpendicular	<i>Ontop</i>	-3,24	-1126,211533	-2,83
		Centro	-3,24	-1126,211654	-2,76
		<i>Bridge</i>	-3,32	-1126,211654	-2,76
I1	Paralelo	<i>Ontop</i>	-3,05	-1126,7645324	-0,71
		Centro	-3,72	-1126,7656574	-0,006
		<i>Bridge</i>	-2,72	-1126,7640353	-1,02
	Perpendicular	<i>Ontop</i>	-3,56	-1126,7654142	-0,16
		Centro	-3,56	-1126,7654083	-0,16
		<i>Bridge</i>	-3,72	-1126,7656666	0,00
C1	Paralelo	<i>Ontop</i>	-2,98	-1126,760425	-0,60
		Centro	-3,16	-1126,760753	-0,39
		<i>Bridge</i>	-2,94	-1126,760384	-0,62
	Perpendicular	<i>Ontop</i>	-3,54	-1126,761371	0,00
		Centro	-3,57	-1126,761285	-0,05
		<i>Bridge</i>	-3,54	-1126,761371	0,00
S1	Paralelo	<i>Ontop</i>	-3,02	-1430,9641010	-0,00060
		Centro	-3,21	-1430,9647630	0,00003
		<i>Bridge</i>	-3,10	-1430,9645285	-0,00017
	Perpendicular	<i>Ontop</i>	-3,27	-1430,9647297	0,00003
		Centro	-3,33	-1430,9646972	0,00000
		<i>Bridge</i>	-3,27	-1430,9647297	0,00003

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A25 – Energia de interação (em kcal mol⁻¹) otimizadas no nível *Coupled Cluster*.

Monômeros	Energia
COR	-3,03
P1	-4,85
I1	-3,60
C1	-3,34
S1	-3,15

Tabela A26 – Energias LUMO e HOMO e o *gap* LUMO/HOMO (eV) para os complexos Mon/CO₂ otimizados usando a metodologia CAM–B3LYPD3/6–311G(d,p).

Monômeros	HOMO	LUMO	<i>gap</i>
COR	-6,87	-0,63	6,24
P1	-7,08	-0,97	6,12
I1	-4,43	-0,50	3,93
C1	-4,51	-0,54	3,98
S1	-6,82	-0,82	6,00

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A27 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos do CO₂ calculada com o método MSK.

	Oxigênio 1	Carbono	Oxigênio 2	Somatório
Sozinho	-0,377	+0,755	-0,378	0
COR	-0,382	+0,751	-0,374	-0,005
P1	-0,407	+0,763	-0,399	-0,043
I1	-0,389	+0,749	-0,372	-0,012
C1	-0,397	+0,769	-0,383	-0,011
S1	-0,381	+0,759	-0,384	-0,006

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A28 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos dos monômeros na presença do CO₂ calculada com o método MSK.

Átomos Periférico	<i>COR</i>	<i>P1</i>	<i>I1</i>	<i>C1</i>	<i>S1</i>
1	-0,215	-0,450	-0,262	-0,166	-0,105
2	-0,215	+0,104	-0,269	-0,333	-
3	-0,221	-0,219	-0,230	-0,215	-0,167
4	-0,226	-0,196	-0,277	-0,261	-0,350
5	-0,236	-0,205	-0,263	-0,235	-0,296
6	-0,209	-0,193	-0,213	-0,232	-0,207
7	-0,208	-0,168	-0,244	-0,212	-0,209
8	-0,208	-0,241	-0,248	-0,236	-0,211
9	-0,209	-0,205	-0,289	-0,240	-0,208
10	-0,236	-0,217	-0,234	-0,250	-0,294
11	-0,226	-0,146	-0,315	-0,289	-0,349
12	-0,221	-0,347	-0,252	-0,163	-0,168
<hr/>					
Intermediário					
1	+0,135	+0,451	+0,385	-0,024	+0,083
2	+0,135	-0,003	+0,121	+0,191	+0,082
3	+0,158	+0,131	+0,207	+0,174	+0,280
4	+0,121	+0,070	+0,162	+0,152	+0,124
5	+0,121	+0,146	+0,205	+0,175	+0,128
6	+0,158	+0,083	+0,186	+0,184	+0,277
<hr/>					
Central					
1	-0,006	-0,201	-0,132	+0,271	-0,020
2	+0,006	+0,134	+0,071	-0,072	-0,016
3	-0,020	-0,052	-0,068	-0,025	-0,020
4	+0,012	+0,063	+0,043	+0,088	-0,004
5	+0,012	-0,046	-0,052	-0,032	-0,012
6	-0,020	+0,075	+0,017	-0,047	-0,013
<hr/>					
Hidrogênio					
1	+0,155	-	+0,181	+0,162	-
2	+0,155	+0,104	+0,172	+0,169	-
3	+0,153	+0,162	+0,157	+0,157	+0,190
4	+0,153	+0,151	+0,159	+0,158	+0,174
5	+0,156	+0,150	+0,152	+0,155	+0,171
6	+0,153	+0,153	+0,146	+0,158	+0,154
7	+0,148	+0,145	+0,158	+0,147	+0,154
8	+0,148	+0,157	+0,153	+0,150	+0,154
9	+0,153	+0,152	+0,160	+0,157	+0,154
10	+0,156	+0,156	+0,153	+0,167	+0,171
11	+0,153	+0,146	+0,187	+0,154	+0,174
12	+0,153	+0,199	+0,185	+0,153	+0,190

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A29 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos dos dímeros mais agregados na presença de duas moléculas CO₂ calculada com o método MSK. (continua)

	COR_0°		P1 ^D _180°		I1 ^D _150°		C1 ^D _30°		S1 ^D _90°	
	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior
Periférico										
P1	-0,274	-0,216	-0,531	-0,737	-0,229	-0,222	-0,166	-0,121	-0,473	-0,503
P2	-0,138	-0,235	+0,179	+0,418	-0,300	-0,259	-0,267	-0,334	-	-
P3	-0,211	-0,257	-0,186	-0,085	-0,197	-0,163	-0,247	-0,20	-0,54	-0,588
P4	-0,211	-0,156	-0,211	-0,251	-0,278	-0,316	-0,186	-0,232	-0,013	+0,055
P5	-0,204	-0,084	-0,197	-0,265	-0,260	-0,283	-0,225	-0,271	-0,146	-0,142
P6	-0,223	-0,277	-0,234	-0,201	-0,236	-0,166	-0,262	-0,160	-0,284	-0,284
P7	-0,243	-0,319	-0,244	-0,204	-0,195	-0,210	-0,206	-0,232	-0,217	-0,183
P8	-0,190	-0,098	-0,220	-0,236	-0,213	-0,283	-0,256	-0,250	-0,219	-0,221
P9	-0,206	-0,165	-0,274	-0,285	-0,261	-0,323	-0,215	-0,289	-0,261	-0,217
P10	-0,202	-0,233	-0,137	-0,107	-0,203	-0,148	-0,250	-0,179	-0,159	-0,162
P11	-0,136	-0,227	-0,046	-0,075	-0,241	-0,320	-0,340	-0,230	+0,001	-0,032
P12	-0,326	-0,233	-0,436	-0,400	-0,267	-0,175	-0,156	-0,194	-0,520	-0,533
	-2,564	-2,500	-2,537	-2,428	-2,88	-2,868	-2,776	-2,692	-2,831	-2,810
Total	-2,532		-2,483		-2,874		-2,734		-2,821	
Interm.										
I1	+0,278	+0,158	+0,572	+0,769	+0,296	+0,201	-0,014	+0,013	+0,77	+0,859
I2	+0,056	+0,178	-0,069	-0,347	+0,129	+0,058	+0,158	+0,164	+0,757	+1,019
I3	+0,103	-0,052	+0,157	+0,242	+0,211	+0,243	+0,067	+0,176	-0,158	-0,437
I4	+0,185	+0,266	+0,137	+0,068	+0,018	+0,042	+0,222	+0,086	+0,157	+0,195
I5	+0,081	-0,007	+0,228	+0,248	+0,090	+0,284	+0,142	+0,202	+0,140	+0,110
I6	+0,042	+0,141	-0,052	-0,085	+0,125	+0,054	+0,233	+0,089	-0,190	-0,157
	+0,745	+0,684	+0,973	+0,895	+0,869	+0,882	+0,808	+0,73	+1,476	+1,589
Total	+0,715		+0,934		+0,875		+0,769		+1,533	
Central										
C1	-0,120	+0,041	-0,343	-0,610	+0,036	+0,112	+0,200	+0,209	-0,638	-0,361
C2	+0,108	-0,146	+0,217	+0,541	+0,063	+0,006	-0,084	-0,012	-0,499	-1,561
C3	+0,006	+0,275	-0,111	-0,254	-0,223	-0,093	+0,139	-0,132	+0,441	+1,514
C4	-0,051	-0,182	+0,094	+0,248	+0,324	+0,249	-0,052	+0,139	+0,009	-0,442
C5	+0,093	+0,117	-0,156	-0,273	+0,006	-0,283	-0,018	-0,052	-0,028	0,037
C6	+0,066	-0,004	+0,242	0,348	-0,053	+0,153	-0,092	+0,018	+0,532	+0,443
	+0,102	+0,101	-0,057	0	+0,153	+0,144	+0,093	+0,17	-0,183	-0,370
Total	+0,101		-0,029		0,149		0,132		-0,277	
Hidrogênio										
H1	+0,148	+0,144	-	-	+0,181	+0,174	+0,148	+0,145	-	-
H2	+0,133	+0,155	+0,091	+0,050	+0,185	+0,169	+0,153	+0,162	-	-
H3	+0,145	+0,157	+0,145	+0,126	+0,145	+0,152	+0,163	+0,145	+0,210	+0,205
H4	+0,152	+0,138	+0,150	+0,150	+0,149	+0,157	+0,141	+0,148	+0,141	+0,135
H5	+0,147	+0,119	+0,148	+0,161	+0,150	+0,150	+0,163	+0,155	+0,148	+0,153
H6	+0,140	+0,146	+0,165	+0,164	+0,159	+0,138	+0,160	+0,145	+0,162	+0,159
H7	+0,152	+0,160	+0,173	+0,166	+0,142	+0,149	+0,147	+0,164	+0,146	+0,140
H8	+0,147	+0,126	+0,146	+0,151	+0,140	+0,150	+0,155	+0,159	+0,147	+0,151
H9	+0,149	+0,137	+0,159	+0,160	+0,158	+0,154	+0,148	+0,164	+0,155	+0,145
H10	+0,143	+0,151	+0,137	+0,128	+0,154	+0,140	+0,155	+0,155	+0,146	+0,145

Tabela A30 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos dos dímeros mais agregados na presença de duas moléculas CO₂ calculada com o método MSK.

H11	+0,138	+0,158	+0,123	+0,133	+0,161	+0,192	+0,162	+0,144	+0,135	+0,148
H12	+0,164	+0,156	+0,212	+0,178	+0,179	+0,170	+0,157	+0,155	+0,204	+0,197
	+1,758	+1,747	+1,649	+1,567	+1,903	+1,895	+1,852	+1,841	+1,594	+1,578
Total	1,753		1,608		1,899		1,847		1,586	

Legenda: Em azul as cargas dos respectivos heteroátomos. Em vermelho a média das cargas dos dímeros.

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A31 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos das duas moléculas CO₂ adicionadas aos dímeros mais e menos agregados e dos casos especiais calculada com o método MSK.

CO ₂	COR_0°		P1 ^D _180°		I1 ^D _150°		C1 ^D _30°		S1 ^D _90°	
	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior
O	-0,408	-0,405	-0,412	-0,408	-0,412	-0,425	-0,411	-0,4	-0,428	-0,403
MA C	+0,785	+0,780	+0,775	+0,784	+0,766	+0,784	+0,796	+0,785	+0,833	+0,820
O	-0,415	-0,41	-0,404	-0,398	-0,399	-0,407	-0,417	-0,412	-0,436	-0,423
	-0,038	-0,035	-0,041	-0,022	-0,045	-0,048	-0,032	-0,027	-0,031	-0,006
Total	-0,036		-0,032		-0,047		-0,029		-0,019	
ME	COR_30°		P1 ^D _30°		I1 ^D _0°		C1 ^D _150°		S1 ^D _0°	
	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior
O	-0,413	-0,409	-0,408	-0,415	-0,238	-0,238	-0,425	-0,425	-0,414	-0,403
C	+0,793	+0,791	+0,789	+0,796	+0,502	+0,502	+0,805	+0,803	+0,801	+0,779
O	-0,411	-0,413	-0,415	-0,416	-0,256	-0,256	-0,414	-0,415	-0,438	-0,429
	-0,031	-0,031	-0,034	-0,035	+0,008	+0,008	-0,034	-0,037	-0,051	-0,053
Total	-0,031		-0,034		+0,008		-0,035		-0,052	
CE	C1 ^D _60°		C1 ^D _90°		C1 ^D _60°		C1 ^D _90°		C1 ^D _90°	
	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior
O	-0,396	-0,409	-0,396	-0,409	-0,238	-0,238	-0,238	-0,239	-0,238	-0,239
C	+0,779	+0,778	+0,779	+0,778	+0,503	+0,503	+0,503	+0,502	+0,503	+0,502
O	-0,409	-0,396	-0,409	-0,396	-0,254	-0,254	-0,254	-0,254	-0,254	-0,254
	-0,026	-0,027	-0,026	-0,027	+0,011	+0,011	+0,011	+0,009	+0,011	+0,009
Total	-0,026		-0,026		+0,011		+0,011		+0,010	

Legenda: Em vermelho a média das cargas do CO₂. MA=Mais agregado; ME=Menos agregado; CE=Casos especiais do **C1^D**.

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A32 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos dos dímeros menos agregados na presença de duas moléculas CO₂ calculada com o método MSK. (CONTINUA)

	COR_30°		P1 ^D _30°		I1 ^D _0°		C1 ^D _150°		S1 ^D _0°	
	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior
Periférico										
P1	-0,262	-0,231	-0,715	-0,576	+0,157	+0,148	-0,156	-0,153	-0,143	-0,160
P2	-0,172	-0,208	+0,382	+0,216	-0,221	-0,241	-0,249	-0,295	-	-
P3	-0,226	-0,228	-0,143	-0,180	-0,040	-0,050	-0,184	-0,218	-0,185	-0,255
P4	-0,216	-0,218	-0,237	-0,214	-0,068	-0,079	-0,194	-0,239	-0,253	-0,249
P5	-0,198	-0,15	-0,292	-0,243	-0,061	-0,063	-0,203	-0,149	-0,323	-0,270
P6	-0,224	-0,285	-0,167	-0,196	-0,065	-0,038	-0,224	-0,227	-0,206	-0,236
P7	-0,200	-0,227	-0,26	-0,212	-0,038	-0,065	-0,179	-0,231	-0,159	-0,185
P8	-0,209	-0,21	-0,198	-0,216	-0,063	-0,061	-0,186	-0,213	-0,243	-0,234
P9	-0,206	-0,214	-0,208	-0,245	-0,079	-0,068	-0,211	-0,262	-0,262	-0,257
P10	-0,201	-0,207	-0,156	-0,155	-0,050	-0,040	-0,239	-0,187	-0,244	-0,238
P11	-0,186	-0,179	-0,119	-0,051	-0,241	-0,221	-0,342	-0,261	-0,235	-0,239
P12	-0,239	-0,256	-0,377	-0,475	+0,148	+0,157	-0,109	-0,160	-0,29	-0,262
	-2,539	-2,613	-2,49	-2,547	-0,621	-0,621	-2,476	-2,595	-2,543	-2,585
Total	-2,576		-2,519		-0,621		-2,536		-2,564	
Interm.										
I1	+0,194	+0,152	+0,751	+0,640	-0,537	-0,537	-0,145	-0,125	+0,209	+0,253
I2	+0,058	+0,127	-0,276	-0,146	+0,139	+0,136	+0,064	+0,167	+0,212	+0,170
I3	+0,062	+0,037	+0,246	+0,204	-0,015	-0,018	+0,104	+0,067	+0,187	+0,211
I4	+0,157	+0,207	+0,176	+0,118	-0,090	-0,090	+0,070	+0,169	+0,084	+0,132
I5	+0,119	+0,143	+0,101	+0,169	-0,018	-0,015	+0,120	+0,127	+0,169	+0,194
I6	+0,070	+0,111	-0,011	-0,014	+0,136	+0,139	+0,263	+0,168	+0,107	+0,151
	+0,660	+0,777	+0,987	+0,971	-0,385	-0,385	+0,476	+0,573	+0,968	+1,111
Total	+0,718		0,979		-0,385		0,525		1,040	
Central										
C1	-0,132	+0,025	-0,548	-0,380	+0,421	+0,421	+0,520	+0,520	-0,065	-0,090
C2	+0,107	+0,013	+0,468	+0,302	-0,157	-0,154	+0,008	+0,211	-0,380	-0,077
C3	+0,171	+0,189	-0,255	-0,142	-0,076	-0,075	-0,102	+0,163	+0,296	+0,118
C4	-0,092	-0,149	+0,093	+0,066	-0,004	-0,004	+0,135	+0,114	-0,083	-0,062
C5	0	+0,032	+0,026	-0,086	-0,075	-0,076	-0,019	+0,056	+0,057	-0,031
C6	+0,085	-0,017	+0,205	+0,181	-0,154	-0,157	-0,280	+0,163	+0,191	+0,0085
	+0,139	+0,093	-0,011	-0,059	-0,045	-0,045	+0,262	+1,227	0,016	-0,1335
Total	+0,116		-0,035		-0,045		0,7445		-0,059	
Hidrogênio										
H1	+0,154	+0,152	-	-	+0,105	+0,108	+0,154	+0,159	-	-
H2	+0,148	+0,146	+0,056	+0,089	+0,095	+0,094	+0,150	+0,154	-	-
H3	+0,155	+0,147	+0,156	+0,153	+0,076	+0,077	+0,146	+0,153	+0,17	+0,190
H4	+0,149	+0,153	+0,149	+0,145	+0,078	+0,079	+0,134	+0,156	+0,145	+0,148
H5	+0,146	+0,145	+0,164	+0,151	+0,081	+0,081	+0,148	+0,133	+0,179	+0,164
H6	+0,147	+0,160	+0,140	+0,149	+0,084	+0,083	+0,156	+0,145	+0,158	+0,161
H7	+0,14	+0,147	+0,153	+0,148	+0,083	+0,084	+0,139	+0,153	+0,132	+0,138
H8	+0,145	+0,144	+0,148	+0,149	+0,081	+0,081	+0,136	+0,149	+0,145	+0,144
H9	+0,145	+0,145	+0,141	+0,152	+0,079	+0,078	+0,148	+0,159	+0,160	+0,156
H10	+0,146	+0,144	+0,136	+0,139	+0,077	+0,076	+0,150	+0,145	+0,165	+0,160

Tabela A33 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos dos dímeros menos agregados na presença de duas moléculas CO₂ calculada com o método MSK. (CONTINUAÇÃO)

H11	+0,147	+0,141	+0,143	+0,132	+0,094	+0,095	+0,157	+0,143	+0,154	+0,150
H12	+0,151	+0,157	+0,179	+0,241	+0,108	+0,105	+0,149	+0,159	+0,200	+0,185
	+1,773	+1,781	+1,565	+1,648	+1,041	+1,041	+1,767	+1,808	+1,608	+1,596
Total	+1,777		+1,607		+1,041		+1,788		+1,602	

Legenda: Em azul as cargas dos respectivos heteroátomos. Em vermelho a média das cargas dos dímeros.

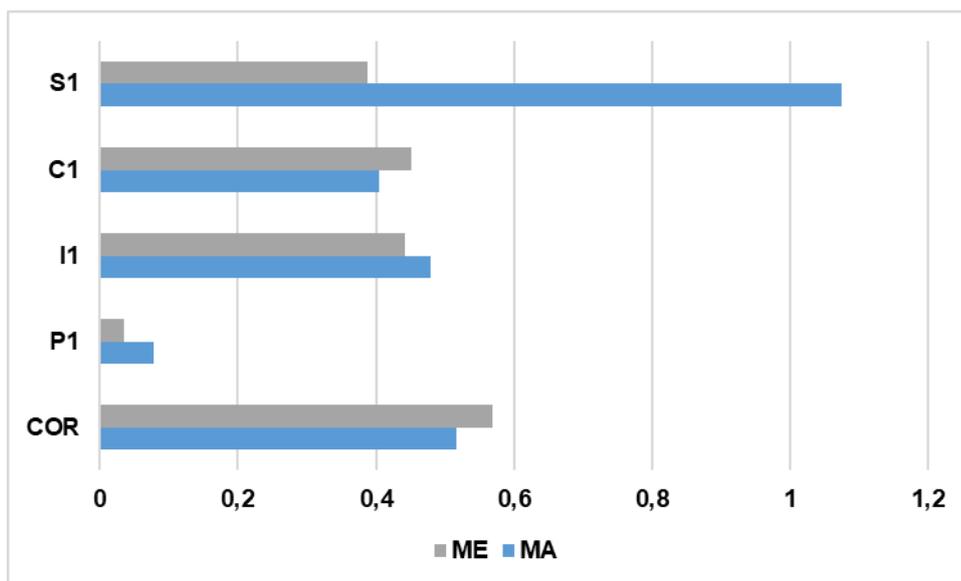
Fonte: O autor, 2024.

Tabela A34 – Distribuição de carga (em \bar{e}) nos átomos dos **C1^D** (60 E 90°) na presença de duas moléculas CO₂ calculada com o método MSK.

Periférico	C1 ^D _60°		C1 ^D _90°	
	Superior	Inferior	Superior	Inferior
P1	-0,508	-0,257	-0,487	-0,193
P2	+0,175	-0,183	+0,17	-0,232
P3	-0,222	-0,211	-0,115	-0,218
P4	-0,176	-0,252	-0,265	-0,247
P5	-0,156	-0,236	-0,206	-0,203
P6	-0,286	-0,221	-0,243	-0,211
P7	-0,267	-0,245	-0,248	-0,267
P8	-0,181	-0,207	-0,167	-0,174
P9	-0,221	-0,218	-0,185	-0,253
P10	-0,235	-0,183	-0,257	-0,158
P11	-0,190	+0,262	-0,222	+0,264
P12	-0,255	-0,527	-0,214	-0,504
Total	-2,522	-2,478	-2,439	-2,396
Intermediário				
I1	+0,141	+0,143	+0,079	+0,074
I2	+0,026	+0,139	-0,076	+0,175
I3	+0,016	+0,110	+0,144	+0,096
I4	+0,300	+0,228	+0,218	+0,192
I5	+0,082	+0,105	-0,005	+0,079
I6	+0,124	-0,048	+0,199	-0,093
Total	+0,689	+0,677	+0,559	+0,523
Central				
C1	+0,194	+0,254	-0,711	-0,714
C2	-0,155	-0,092	+0,382	+0,442
C3	+0,170	+0,130	-0,242	-0,247
C4	-0,171	-0,108	+0,222	+0,216
C5	+0,035	+0,069	-0,238	-0,253
C6	+0,055	-0,114	+0,443	+0,401
Total	+0,128	+0,139	+0,207	+0,217
Hidrogênio				
H1	+0,183	+0,180	+0,087	+0,100
H2	+0,021	+0,143	+0,128	+0,090
H3	+0,151	+0,153	+0,083	+0,084
H4	+0,14	+0,155	+0,082	+0,082
H5	+0,138	+0,154	+0,086	+0,083
H6	+0,156	+0,143	+0,085	+0,084
H7	+0,151	+0,153	+0,087	+0,085
H8	+0,145	+0,147	+0,084	+0,086
H9	+0,147	+0,145	+0,082	+0,084
H10	+0,159	+0,145	+0,084	+0,084
H11	+0,145	+0,010	+0,090	+0,128
H12	+0,179	+0,180	+0,100	+0,087

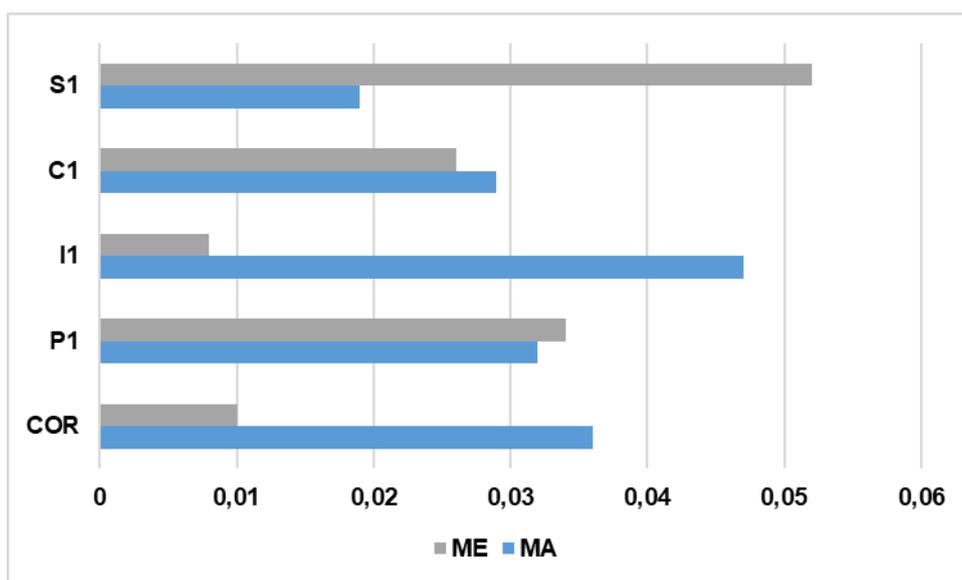
Fonte: O autor, 2024.

Gráfico A1 – Variação na magnitude das Carga Parciais nos dímeros após a adsorção do CO₂ calculada com o método MSK.



Legenda: MA e ME – Dímeros de maior e menor agregação respectivamente.
Fonte: O autor, 2024.

Gráfico A2 – Variação na densidade eletrônica do CO₂ após adsorção nos dímeros calculada com o método MSK.



Legenda: MA e ME – Dímeros de maior e menor agregação respectivamente.
Fonte: O autor, 2024.

Tabela A 35 – Energia (kcal mol⁻¹) dos dímeros coroneno na presença do CO₂ calculados com DFTB.

nCO ₂	Dímeros (θ)	
	Sanduíche 0°	Cruzada 30°
0	-16,19	-15,43
2	-16,48	-15,83
4	-16,90	-16,17
6	-17,30	-16,56
8	-17,70	-16,75
10	-17,78	-17,06
12	-18,09	-17,38
14	-18,09	17,68
16	-18,18	-17,79
18	-18,27	-17,94
20	-18,31	-18,16
22	-18,33	-18,31
24	-18,34	-18,38
26	-18,36	-18,46
28	-18,37	-18,58
30	-18,38	-18,65

Fonte: O autor, 2022.

Tabela A 36 – Energia de interação (kcal mol⁻¹) nCO₂-nCO₂ (n= 2 até 18) para os complexos calculados com DFTB.

nCO ₂	Coroneno	
	θ = 0°	θ = 30°
2	0	0
4	0	0,01
6	0,01	0,02
8	0,01	0,04
10	0	0,04
12	0,01	0,04
14	0,01	0,04
16	0,01	0,04
18	0,01	0,02

Fonte: O autor, 2022.

Tabela 19 – Energia (kcal mol⁻¹) dos dímeros N–substituídos na presença do CO₂ otimizados com DFTB. (CONTINUA)

Modelos	NCO ₂	0°	60°	120°	180°	30°	90°	150°
I1	0	-15,81	-18,04	-16,88	-17,9	-15,82	-17,95	-18,28
	2	-16,3	-18,30	-17,13	-18,19	-16,13	-18,11	-18,39
	4	-16,72	-18,43	-17,49	-18,39	-16,56	-18,21	-18,59
	6	-16,88	-18,56	-17,62	-18,7	-16,84	-18,64	-18,91
	8	-17,33	-18,7	-18,07	-19,00	-17,25	-19,00	-19,10
	10	-17,41	-19,07	-18,35	-19,27	-17,45	-19,2	-19,21
	12	-17,49	-19,06	-18,37	-19,6	-17,82	-19,23	-19,27
	14	-17,62	-19,12	-18,49	-19,66	-18,07	-19,47	-19,26
	16	-17,68	-19,27	-18,55	-19,73	-18,22	-19,51	-19,39
	18	-17,71	-19,44	-18,59	-19,76	-18,36	-19,54	-19,33
	20	-17,77	-19,46	-18,68	-19,78	-18,32	-19,59	-19,39
	22	-17,8	-19,46	-18,62	-19,99	-18,4	-19,6	-19,46
	24	-17,81	-19,47	-18,69	-19,94	-18,5	-19,62	-19,49
	26	-17,83	-19,48	-18,67	-19,96	-18,48	-19,62	-19,49
	28	-17,85	-19,49	-18,68	-19,96	-18,5	-19,62	-19,51
30	-17,87	-19,48	-18,74	-19,97	-18,53	-19,63	-19,51	
C1	0	-16,66	-69,70	-16,61	-17,06	-17,20	-69,70	-16,29
	2	-17,14	-70,15	-17,11	-17,53	-17,76	-70,15	-16,62
	4	-17,4	-71,01	-17,34	-17,75	-17,91	-71,01	-16,79
	6	-17,77	-71,17	-17,78	-18,12	-18,31	-71,17	-17,12
	8	-18,07	-71,63	-18,01	-18,34	-18,61	-71,63	-17,47
	10	-18,36	-71,97	-18,22	-18,56	-18,87	-71,97	-17,57
	12	-18,52	-72,26	-18,28	-18,7	-18,89	-72,26	-17,68
	14	-18,58	-72,45	-18,31	-18,75	-18,98	-72,45	-17,75
	16	-18,63	-72,67	-18,39	-18,79	-19,16	-72,67	-17,78
	18	-18,63	-72,62	-18,42	-18,87	-19,20	-72,62	-17,81
	20	-18,69	-72,62	-18,47	-18,96	-19,18	-72,62	-17,84
	22	-18,72	-72,7	-18,46	-18,95	-19,21	-72,7	-17,91
	24	-18,76	-72,77	-18,45	-18,93	-19,18	-72,77	-17,93
	26	-18,77	-72,81	-18,44	-18,98	-19,18	-72,81	-17,93
	28	-18,79	-72,75	-18,45	-19,00	-19,20	-72,75	-17,94
30	-18,79	-72,76	-18,46	-18,95	-19,22	-72,76	-17,94	
P1	0	-16,19	-17,51	-17,52	-17,38	-16,2	-16,54	-16,58
	2	-19,30	-18,05	-17,82	-17,91	-18,05	-16,78	-17,8
	4	-19,72	-18,46	-18,11	-18,32	-20,11	-17,17	-18,2
	6	-20,10	-18,65	-18,35	-18,65	-20,43	-17,52	-18,57
	8	-20,27	-19,30	-18,58	-18,97	-20,76	-18,64	-19,63
	10	-20,50	-19,58	-18,78	-19,11	-21,1	-18,96	-19,76
	12	-20,69	-19,72	-19,44	-19,3	-21,44	-19,06	-20,02
	14	-20,94	-19,96	-19,77	-19,34	-21,53	-19,12	-20,12
	16	-21,00	-20,01	-19,84	-19,47	-21,57	-19,21	-20,2
	18	-21,03	-20,09	-19,95	-19,49	-21,78	-19,3	-20,35
20	-21,07	-20,12	-20,05	-19,57	-21,82	-19,34	-20,37	

Tabela 20 – Energia (kcal mol^{-1}) dos dímeros N–substituídos na presença do CO_2 otimizados com DFTB. (CONTINUAÇÃO)

22	-21,10	-20,14	-20,06	-19,61	-21,86	-19,35	-20,4
24	-21,16	-20,16	-20,07	-19,62	-21,91	-19,38	-20,42
26	-21,19	-20,17	-20,10	-19,63	-21,93	-19,47	-20,43
28	-21,21	-20,20	-20,11	-19,64	-21,93	-19,49	-20,44
30	-21,22	-20,21	-20,12	-19,65	-21,99	-19,50	-20,46

Fonte: O autor, 2024.