



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

RENAN VIDAL VIESSER

**ESTRUTURA ELETRÔNICA MOLECULAR E SUA RELAÇÃO COM O
DESLOCAMENTO QUÍMICO EM RMN DE ^{13}C**

CAMPINAS

2017

RENAN VIDAL VIESSER

**ESTRUTURA ELETRÔNICA MOLECULAR E SUA RELAÇÃO COM O
DESLOCAMENTO QUÍMICO EM RMN DE ^{13}C**

**Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de
Química da Universidade Estadual de Campinas
como parte dos requisitos exigidos para a obtenção
do título de Doutor em Ciências**

Orientador: Prof. Dr. Claudio Francisco Tormena

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
PELO ALUNO RENAN VIDAL VIESSER, E ORIENTADO PELO PROF. DR.
CLAUDIO FRANCISCO TORMENA**

CAMPINAS

2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): FAPESP, 2012/12414-1

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4176-6067>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Camila Barleta Fullin - CRB 8462

V678e Viesser, Renan Vidal, 1989-
Estrutura eletrônica molecular e sua relação com o deslocamento químico em RMN de ^{13}C / Renan Vidal Viesser. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Claudio Francisco Tormena.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Ressonância magnética nuclear. 2. Blindagem magnética. 3. Deslocamento químico. 4. Teoria quântica relativística. I. Tormena, Claudio Francisco, 1972-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Molecular electronic structure and its relation to chemical shift in ^{13}C NMR

Palavras-chave em inglês:

Nuclear magnetic resonance

Magnetic shielding

Chemical shift

Relativistic quantum theory

Área de concentração: Química Orgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Claudio Francisco Tormena [Orientador]

Luciano Nassif Vidal

Ataulpa Albert Carmo Braga

Miguel Angel San Miguel Barrera

Igor Dias Jurberg

Data de defesa: 06-09-2017

Programa de Pós-Graduação: Química

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Claudio Francisco Tormena (Orientador)

Prof. Dr. Luciano Nassif Vidal (PPGQ-UTFPR-Paraná)

Prof. Dr. Ataulpa Albert Carmo Braga (IQ-USP)

Prof. Dr. Miguel Angel San Miguel Barrera (IQ-UNICAMP)

Prof. Dr. Igor Dias Jurberg (IQ-UNICAMP)

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do(a) aluno(a).

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo(a) aluno(a) **RENAN VIDAL VIESSER**, aprovada pela Comissão Julgadora em 06 de setembro de 2017.

*“Imagination will often carry us to worlds that never were.
But without it we go nowhere.”*

— Carl Sagan

Dedico esta tese aos meus pais, João e Ana, e aos meus irmãos, Marcel e Jéssica, por todo o apoio, paciência e amor incondicional durante essa longa jornada.

Agradecimentos

Agradeço inicialmente a Deus por me amparar e me guiar em todas as minhas decisões.

Aos meus pais, Ana e João, pelo amor, incentivo e força que me deram em todos os momentos. Obrigado por entenderem a minha falta em muitas ocasiões e sempre quererem o melhor para mim. Amo vocês!

Aos meus irmãos, Jéssica e Marcel, pelo amor e apoio em todos os momentos, especialmente nos mais difíceis. Amo vocês!

À minha família, em especial a minha avó Silvia, por entenderem a minha ausência e pela torcida sempre que necessária. Tenho certeza que “Vô Maneco” está orgulhoso de mim.

Ao meu orientador Prof. Dr. Cláudio F. Tormena pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa, pelas discussões científicas, paciência e amizade. Você foi muito mais do que um orientador para mim neste período e seus ensinamentos continuarão comigo na sequência de minha carreira.

Ao Professor Jochen Autschbach pela oportunidade, paciência e ensinamentos durante o ano que passei em Buffalo.

Ao Prof. Dr. Paulo Roberto de Oliveira por ter me indicado e incentivado a vir para Campinas.

Ao Professor Roberto Rittner pelo convívio, amizade e experiências de vida.

Ao Prof. Dr. Lucas C. Ducati pelas discussões científicas, ajuda com cálculos teóricos e pelas colaborações que realizamos nesse período. Estendo esse agradecimento à sua esposa Telma pelo convívio em Buffalo.

Aos Professores Radek Marek e Célia F. Guerra pelo auxílio com cálculos relativísticos e uso do software ADF.

Ao Prof. Dr. Jarbas J. R. Rohwedder por ter cedido gentilmente o cilindro de acetileno.

Ao Prof. Dr. Marco A. B. Ferreira pelas conversas sobre química e pelo incentivo no começo do doutorado.

À Thaís M. Barbosa por ter sido uma grande amiga, pelas conversas e colaborações que realizamos nesse período. Estendo esse agradecimento ao Rodrigo e a Cintia, que juntamente com a Thaís e o Cláudio, são uma segunda família para mim.

À Monique C. Ottmann pela amizade e parceria durante todo o período do doutorado.

Aos meus amigos e colegas do Laboratório de Físico-Química Orgânica (LFQO): Laiza, Lucas K., Wesley, Uenifer, Maiara, Kahlil, Angelita, Victor, Giovanna, Nicolle, Luana, Henrique, Guilherme (Borghi), Guilherme (Bart), Denize, Carolyne, Lucas M., Eduardo, Lucimara, Amanda, Karen, Rodrigo e Claudimar. Muito obrigado pela discussões, risadas, companheirismo e, principalmente, tornarem o LFQO no melhor lugar para se trabalhar!

Aos alunos de IC com os quais tive o prazer de trabalhar: Laís, Kennedy, Gabriela e Daniela. Espero ter contribuído de alguma forma com a formação de vocês.

Aos colegas e amigos de Buffalo: Alex, Adam, Daniel, Tom, Fred, Barry, Tyson, Bob, Yonaton e Yusif.

Aos amigos da teórica: Régis, Maurício, Wagner, Leonardo e Arnaldo.

Aos meus amigos de Curitiba.

A todos os colegas e professores do Instituto de Química que participaram direta ou indiretamente da minha formação. Em especial agradeço ao Professor Rogério Custódio pelos ensinamentos em quântica.

Ao Laboratório de RMN da UNICAMP e seus funcionários: Anderson, Gustavo, Sônia e Paula.

À UNICAMP e ao Instituto de Química pela estrutura e materiais fornecidos para o desenvolvimento deste trabalho. Agradecimento especial aos funcionários da CPG.

Ao CCR (*Center for Computational Research*) da *State University of New York at Buffalo* por fornecer os recursos computacionais necessários.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa e apoio financeiro (processo #2012/12414-1) para a realização deste trabalho e participação em eventos científicos. Agradeço também pela bolsa de estágio de pesquisa no exterior (processo #2015/20106-3) realizada na *State University of New York at Buffalo*.

Resumo

A presente tese versa sobre como os efeitos eletrônicos podem afetar o deslocamento químico de ^{13}C (δ) em dois grupos de compostos orgânicos: 1) derivados amino e nitro de halobenzenos e 2) isômeros *cis* e *trans*-1,2-dihaloetenos. Os efeitos dos halogênios (de F a I) sobre a blindagem do núcleo de carbono foram avaliados, com destaque especial ao efeito do átomo pesado presente nos derivados de bromo e iodo. Os efeitos dos substituintes doadores (NH_2) e retiradores (NO_2) de elétrons sobre o deslocamento químico do ^{13}C ligado ao halogênio também foram estudados, bem como a influência da posição (*orto*, *meta* e *para*) dos substituintes. Para atingir tais objetivos o tensor blindagem de ^{13}C ($\sigma^{13}\text{C}$) e suas componentes diamagnética (σ^{dia}), paramagnética (σ^{para}) e spin-órbita (σ^{SO}) foram decompostas em contribuições dos NLMOs (*Natural Localized Molecular Orbitals*) e analisados em termos de suas componentes principais (σ_{11} , σ_{22} e σ_{33}). Esta metodologia permitiu uma análise abrangente dos mecanismos de blindagem e desblindagem, além da identificação dos orbitais responsáveis pelas variações nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ medidos experimentalmente. Com relação aos efeitos dos grupos NH_2 e NO_2 constatou-se que os orbitais σ são os verdadeiros responsáveis pelas tendências de blindagem e desblindagem, em vez dos orbitais π , como sugerido na literatura. Os resultados obtidos para os 1,2-dihaloetenos evidenciaram a importância dos efeitos estéricos e de interações hiperconjugativas sobre a magnitude das componentes σ^{para} e σ^{SO} . O impedimento estérico, existente entre os halogênios no isômero *cis*, mostrou-se atuante sobre o efeito relativístico SO, contribuindo para a desblindagem desse isômero em relação ao *trans* nos derivados de iodo. De modo geral, os resultados desta tese mostram que a clássica associação entre densidade eletrônica e blindagem nuclear não é direta, uma vez que o último consiste numa propriedade de resposta dependente da interação magnética entre orbitais ocupados e não ocupados.

Abstract

The present thesis focuses on understanding how electronic effects can affect the ^{13}C NMR chemical shift (δ) in two groups of organic molecules: 1) NH_2 - and NO_2 -substituted benzenes, and 2) *cis*- and *trans*-1,2-dihaloethene isomers. Halogen effects (from F to I) on the shielding of carbon nuclei were evaluated highlighting the heavy atom effect presents in bromine and iodine derivatives. Effects of electron-donating (NH_2) and electron-withdrawing (NO_2) groups on the ^{13}C NMR chemical shift bonded to halogen were also investigated, as well as, the influence of substituent position (*ortho*, *meta*, and *para*). The ^{13}C shielding tensor ($\sigma^{13\text{C}}$) and its diamagnetic (σ^{dia}), paramagnetic (σ^{para}), and spin-orbit (σ^{SO}) components were decomposed into NLMO (*Natural Localized Molecular Orbitals*) contributions and analyzed in terms of principal components (σ_{11} , σ_{22} , and σ_{33}). These analyses allowed a deep investigation concerning the shielding/deshielding mechanisms and the identification of which orbitals were responsible for the experimental $\delta^{13\text{C}}$ data. The σ framework of orbitals was responsible for the shielding/deshielding mechanisms caused by NH_2 and NO_2 groups instead of the π orbitals, as suggested in the literature. The results for 1,2-dihaloethenes showed the importance of steric effects and hyperconjugative interactions on the magnitude of σ^{para} and σ^{SO} components. The steric hindrance between halogens of *cis* isomer affected the SO relativistic effect, taking part in the deshielding behavior of that isomer relative to *trans* isomer of iodine compounds. In summary, the results of this thesis showed that the classical association between electronic density and nuclear shielding is not simple, since the latter is a response property of magnetic interactions between occupied and unoccupied orbitals.

Lista de Figuras

Figura 1:	(a) Efeito <i>Zeeman</i> nuclear e quebra de degenerescência em dois estados de spin ($I = 1/2$), (b) direção randômica dos momentos magnéticos (μ) de cada spin nuclear de um sistema e (c) movimento de precessão de μ em torno da direção do campo magnético aplicado (B_0). As ilustrações foram baseadas nas imagens presentes na referência 5.	30
Figura 2:	Representação gráfica do $\sigma^{13}\text{C}$ a) isotrópico do metano e b) anisotrópico de seu cátion $(\text{CH}_3)^+$. As setas representam os eixos principais σ_{11} , σ_{22} e σ_{33} .	32
Figura 3:	Modelo de rotação de um orbital p quando submetido ao operador $\hat{L}_u$ ou $\hat{L}_v$.	35
Figura 4:	Modelo de variáveis de estudos de estrutura eletrônica segundo Saue. ³³ Em destaque o eixo referente ao número de componentes descritas pelo Hamiltoniano relativístico. Gráfico adaptado com permissão da referência 33. Direitos autorais (2017) da <i>John Wiley and Sons</i> .	37
Figura 5:	Representação simplificada do mecanismo SO/FC de blindagem de um núcleo leve (A) provocado por um átomo pesado (B). Ilustração adaptada das referências 50 e 51.	41
Figura 6:	Representação simplificada do mecanismo FC/FC de transmissão de constante de acoplamento escalar entre os núcleos A e B. Ilustração adaptada das referências 50 e 51.	42
Figura 7:	Interações hiperconjugativas (a) endo-anomérica e (b) exo-anomérica presentes em 2-halo-tetrahidropiranos. Ilustração adaptada da referência 58.	44
Figura 8:	Estruturas de ressonância para a) anilina e b) nitrobenzeno.	46
Figura 9:	Estruturas dos compostos estudados neste trabalho, sendo $\mathbf{X} = \text{F, Cl, Br ou I}$ e $\mathbf{R} = \text{H, NH}_2 \text{ ou NO}_2$.	48
Figura 10:	Ilustração do sistema utilizado para a síntese do <i>trans</i> -1,2-diiodoeteno.	49
Figura 11:	Estruturas e numeração dos átomos de carbono para os halobenzenos e derivados estudados.	53

Figura 12:	Erro percentual nos cálculos de $\delta^{13}\text{C1}$ em diferentes combinações de funcionais (B3LYP, PBE0, KT2 ou BP86), (a) funções de base (TZ2P ou QZ4P) e (b) com inclusão ou não de solvatação implícita (COSMO). Cada valor corresponde a média dos erros obtidos na série dos halogênios.	54
Figura 13:	Deslocamentos químicos experimentais (Exp, em CDCl_3) e teóricos (Calc) do núcleo C1 ($\delta^{13}\text{C}$) para os X-benzenos e X- NH_2 -benzenos calculados em PBE0/TZ2P/COSMO/ f_{XC}	55
Figura 14:	Deslocamentos químicos experimentais (Exp, em CDCl_3) e teóricos (Calc) do núcleo C1 ($\delta^{13}\text{C}$) para os X-benzenos e X- NO_2 -benzenos calculados em PBE0/TZ2P/COSMO/ f_{XC}	56
Figura 15:	Decomposição do $\sigma^{13}\text{C1}$ na contribuição diamagnética (σ^{dia}) para os X-benzenos, a) X- NH_2 -benzenos e b) X- NO_2 -benzenos. As tendências são relativas ao benzeno em 0 ppm.	57
Figura 16:	Decomposição do $\sigma^{13}\text{C1}$ na contribuição spin-órbita (σ^{SO}) para os X-benzenos, a) X- NH_2 -benzenos e b) X- NO_2 -benzenos. As tendências são relativas ao benzeno em 0 ppm.	58
Figura 17:	Decomposição do $\sigma^{13}\text{C1}$ na contribuição paramagnética (σ^{para}) para os X-benzenos, a) X- NH_2 -benzenos e b) X- NO_2 -benzenos. As tendências são relativas ao benzeno em 0 ppm.	58
Figura 18:	Soma das contribuições dos NLMOs $\text{LP}_{1,3}(\text{X})$, $\sigma_{\text{C1-C,X}}$ e $\pi_{\text{C-C}}$ para o termo σ^{para} do $\sigma^{13}\text{C1}$ dos X-benzenos, a) X- NH_2 -benzenos e b) X- NO_2 -benzenos. As tendências são relativas ao benzeno em 0 ppm. . .	59
Figura 19:	Soma das contribuições dos NLMOs $\text{CR}(\text{C1})$, $\text{LP}_1(\text{X})$, $\sigma_{\text{C1-X}}$ e $\sigma_{\text{C1-X}}^*$ para o termo σ^{SO} do $\sigma^{13}\text{C1}$ dos X-benzenos, a) X- NH_2 -benzenos e b) X- NO_2 -benzenos. As tendências são relativas ao benzeno em 0 ppm. .	60
Figura 20:	Contribuições da soma dos NLMOs $\text{LP}_1(\text{X})$ e $\text{LP}_3(\text{X})$ para o termo σ^{para} do $\sigma^{13}\text{C1}$ dos X-benzenos, a) X- NH_2 -benzenos e b) X- NO_2 -benzenos.	61

Figura 21:	Representação 3D (<i>isosurface</i> = $\pm 0,03$ au) dos a) NLMOs $LP_1(X)$ e b) $LP_3(X)$ que podem rotacionar sob ação do operador de <i>momentum</i> angular (L) e apresentar simetria com os orbitais não ocupados representados.	61
Figura 22:	Contribuições dos NLMOs π_{C-C} para o termo σ^{para} do $\sigma^{13}C1$ para os X-benzenos, a) X-NH ₂ -benzenos e b) X-NO ₂ -benzenos. Cada valor refere-se a soma das contribuições dos três orbitais π_{C-C}	62
Figura 23:	Contribuições dos NLMOs π_{C-C} para a componente σ_{22} do termo σ^{para} do $\sigma^{13}C1$ para os X-R-benzenos, a) X-NH ₂ -benzenos e b) X-NO ₂ -benzenos.	63
Figura 24:	Contribuições dos NLMOs π_{C-C} para a componente σ_{11} do termo σ^{para} do $\sigma^{13}C1$ para os X-R-benzenos, a) X-NH ₂ -benzenos e b) X-NO ₂ -benzenos.	63
Figura 25:	Contribuições dos NLMOs π_{C-C} para a componente σ_{33} do termo σ^{para} do $\sigma^{13}C1$ para os X-R-benzenos, a) X-NH ₂ -benzenos e b) X-NO ₂ -benzenos.	64
Figura 26:	Representação 3D (<i>isosurface</i> = $\pm 0,03$ au) dos NLMOs π_{C1-C2} que podem rotacionar sob ação do operador de <i>momentum</i> angular (L) em σ_{22} e apresentar simetria com o orbital não ocupado σ^*_{C1-X}	64
Figura 27:	Representação 3D (<i>isosurface</i> = $\pm 0,03$ au) dos CMOs π_{C-C} que podem rotacionar sob ação do operador de <i>momentum</i> angular (L) em σ_{22} e apresentar simetria com o orbital não ocupado σ^*_{C1-X}	65
Figura 28:	Soma das contribuições dos NLMOs σ_{C1-C2} , σ_{C1-C6} e σ_{C1-X} para o termo σ^{para} do $\sigma^{13}C1$ dos X-benzenos, a) X-NH ₂ -benzenos e b) X-NO ₂ -benzenos.	67
Figura 29:	Soma das contribuições dos NLMOs σ_{C1-C2} , σ_{C1-C6} e σ_{C1-X} para a componente σ_{11} do termo σ^{para} do $\sigma^{13}C1$ para os X-R-benzenos, a) X-NH ₂ -benzenos e b) X-NO ₂ -benzenos.	67
Figura 30:	Soma das contribuições dos NLMOs σ_{C1-C2} , σ_{C1-C6} e σ_{C1-X} para a componente σ_{22} do termo σ^{para} do $\sigma^{13}C1$ para os X-R-benzenos, a) X-NH ₂ -benzenos e b) X-NO ₂ -benzenos.	68

Figura 31:	Soma das contribuições dos NLMOs σ_{C1-C2} , σ_{C1-C6} e σ_{C1-X} para a componente σ_{33} do termo σ^{para} do $\sigma^{13}C1$ para os X-R-benzenos, a) X-NH ₂ -benzenos e b) X-NO ₂ -benzenos.	68
Figura 32:	Representação 3D (<i>isosurface</i> = $\pm 0,03$ au) dos a) NLMOs σ_{C1-C2} e b) σ_{C1-X} que podem rotacionar sob ação do operador de <i>momentum</i> angular (L) em σ_{11} e σ_{22} , respectivamente, e apresentar simetria com o orbital não ocupado π^*_{C1-C2}	69
Figura 33:	Cargas atômicas ΔVDD (em 10^{-3} elétrons) para NH ₂ - e NO ₂ -benzeno calculados em relação ao fragmento do benzeno. Valores negativos (em verde) indicam acúmulo de densidade eletrônica, enquanto positivos (em vermelho) retratam depleção de carga. As cargas atômicas são particionadas em contribuições dos orbitais com simetria a) σ e b) π devido a formação da ligação C–N. Reproduzido da referência 96 com permissão da <i>Royal Society of Chemistry</i>	70
Figura 34:	Cargas atômicas ΔVDD (em 10^{-3} elétrons) no sistema σ , para os X-NH ₂ -benzenos calculados em relação aos fragmentos dos X-benzenos devido a formação da ligação C–N. Valores negativos (em verde) indicam acúmulo de densidade eletrônica, enquanto positivos (em vermelho) retratam depleção de carga.	71
Figura 35:	Cargas atômicas ΔVDD (em 10^{-3} elétrons) no sistema σ , para os X-NO ₂ -benzenos calculados em relação aos fragmentos dos X-benzenos devido a formação da ligação C–N. Valores negativos (em verde) indicam acúmulo de densidade eletrônica, enquanto positivos (em vermelho) retratam depleção de carga.	72
Figura 36:	Mecanismo σ^{para} do $\sigma^{13}C1$ <i>versus</i> o ângulo diedro C ₁ -C ₂ -N-O (θ) para os <i>o</i> -X-NO ₂ -benzenos. As setas indicam o ângulo de torção e a blindagem para a geometria de equilíbrio de cada composto.	74
Figura 37:	Contribuições dos a) NLMOs σ_{C1-C6} para a componente σ_{11} e do b) σ_{C1-X} para a componente σ_{22} do termo σ^{para} do $\sigma^{13}C1$ para os X-NO ₂ -benzenos.	74
Figura 38:	Contribuição do NLMO σ_{C1-C2} para a componente σ_{11} do termo σ^{para} do $\sigma^{13}C1$ para os X-NO ₂ -benzenos.	75

Figura 39:	Estruturas e numeração dos átomos para os <i>cis</i> - e <i>trans</i> -1,2-dihaloetenos estudados.	78
Figura 40:	Comparação entre os $\delta^{13}\text{C}$ calculados empregando os funcionais B3LYP, PBE0, KT2 ou BP86 com a função de base TZ2P para a) <i>cis</i> - e b) <i>trans</i> -1,2-dihaloetenos. Reproduzido da referência 25 com permissão da <i>PCCP Owner Societies</i>	79
Figura 41:	Comparação entre os $\delta^{13}\text{C}$ calculados pelo nível de teoria KT2/TZ2P sem correções relativísticas (NR) e com as aproximações SR-ZORA e SO-ZORA para a) <i>cis</i> - e b) <i>trans</i> -1,2-dihaloetenos. Reproduzido da referência 25 com permissão da <i>PCCP Owner Societies</i>	80
Figura 42:	Comparação entre os $\delta^{13}\text{C}$ calculados utilizando o funcional KT2, as funções de base TZ2P ou QZ4P e com a inclusão ou não de solvatação implícita de CHCl_3 (COSMO). Reproduzido da referência 25 com permissão da <i>PCCP Owner Societies</i>	80
Figura 43:	Decomposição do tensor blindagem do núcleo de $^{13}\text{C1}$ (σ^{total}) nas contribuições σ^{dia} , σ^{para} e σ^{SO} para os isômeros <i>cis</i> - e <i>trans</i> -1,2-diXetenos. Os valores são reportados como a diferença entre <i>trans</i> e <i>cis</i> [$\Delta\sigma(\text{trans} - \text{cis})$].	82
Figura 44:	Representação gráfica do $\sigma^{13}\text{C}$ para os isômeros a) <i>cis</i> - e b) <i>trans</i> -1,2-difluoreteno ($\text{X} = \text{F}$). A superfície ilustra a magnitude da blindagem enquanto as setas indicam os sinais do tensor blindagem, sendo as vermelhas referentes aos valores negativos e verdes aos positivos. Reproduzido da referência 25 com permissão da <i>PCCP Owner Societies</i>	83
Figura 45:	Representação 3D (<i>isosurface</i> = $\pm 0,03$ au) dos NLMOs $\pi_{\text{C1-C2}}$ que podem rotacionar sob ação do operador de <i>momentum</i> angular (L) em σ_{22} e apresentar simetria com o orbital não ocupado $\sigma_{\text{C1-F}}^*$	83
Figura 46:	Representação gráfica do $\sigma^{13}\text{C}$ para os isômeros a) <i>cis</i> - e b) <i>trans</i> -1,2-dicloroeteno ($\text{X} = \text{Cl}$). A superfície ilustra a magnitude da blindagem enquanto as setas indicam os sinais do tensor blindagem, sendo as vermelhas referentes aos valores negativos e verdes aos positivos. Reproduzido da referência 25 com permissão da <i>PCCP Owner Societies</i>	84

Figura 47:	Representação gráfica do $\sigma^{13}\text{C}$ para os isômeros a) <i>cis</i> - e b) <i>trans</i> -1,2-dibromoeteno ($\text{X} = \text{Br}$). A superfície ilustra a magnitude da blindagem enquanto as setas indicam os sinais do tensor blindagem, sendo as vermelhas referentes aos valores negativos e verdes aos positivos. Reproduzido da referência 25 com permissão da <i>PCCP Owner Societies</i> .	85
Figura 48:	Representação gráfica do $\sigma^{13}\text{C}$ para os isômeros a) <i>cis</i> - e b) <i>trans</i> -1,2-diiodoeteno ($\text{X} = \text{I}$). A superfície ilustra a magnitude da blindagem enquanto as setas indicam os sinais do tensor blindagem, sendo as vermelhas referentes aos valores negativos e verdes aos positivos. Reproduzido da referência 25 com permissão da <i>PCCP Owner Societies</i> .	85
Figura 49:	Representação 3D (<i>isosurface</i> = $\pm 0,03$ au) dos NLMOs a) $\text{LP}_2(\text{X})$ e b) $\text{LP}_3(\text{X})$ que podem rotacionar sob ação do operador de <i>momentum</i> angular (L) em σ_{11} e apresentar simetria com o orbitais não ocupados $\pi_{\text{C1-C2}}^*$ e $\sigma_{\text{C1-C2}}^*$, respectivamente.	86
Figura 50:	Tensor blindagem do núcleo de C1 (σ^{total}) para os isômeros <i>cis</i> - e <i>trans</i> -1,2-diiodoeteno para diferentes valores de ângulo $\text{C}=\text{C}-\text{I}$. Reproduzido da referência 25 com permissão da <i>PCCP Owner Societies</i> .	89
Figura 51:	Representação gráfica do $\sigma^{13}\text{C}$ para <i>cis</i> -1,2-diiodoeteno no ângulo de a) equilíbrio ($127,2^\circ$) e b) 140° . As setas indicam os sinais do tensor blindagem, sendo as vermelhas para valores negativos e verdes para positivos e a superfície ilustra a magnitude da blindagem. Reproduzido da referência 25 com permissão da <i>PCCP Owner Societies</i>	89
Figura 52:	Espectro de RMN de ^1H do isômero <i>trans</i> -1,2-diiodoeteno em CDCl_3 (400 MHz).	102
Figura 53:	Espectro de RMN de ^{13}C do isômero <i>trans</i> -1,2-diiodoeteno em CDCl_3 (100 MHz).	102
Figura 54:	Espectro de RMN de ^1H da mistura dos isômeros <i>cis</i> - e <i>trans</i> -1,2-diiodoeteno em CDCl_3 (600 MHz).	103
Figura 55:	Espectro de RMN de ^{13}C da mistura dos isômeros <i>cis</i> - e <i>trans</i> -1,2-diiodoeteno em CDCl_3 (150 MHz).	103

Figura 56:	Representação gráfica do $\sigma^{13}\text{C}$ para os X-benzenos. A superfície ilustra a magnitude da blindagem enquanto as setas indicam os sinais do tensor blindagem, sendo as vermelhas referentes aos valores negativos e verdes aos positivos.	134
Figura 57:	Representação gráfica do $\sigma^{13}\text{C}$ para os <i>o</i> -X-NH ₂ -benzenos. A superfície ilustra a magnitude da blindagem enquanto as setas indicam os sinais do tensor blindagem, sendo as vermelhas referentes aos valores negativos e verdes aos positivos.	135
Figura 58:	Representação gráfica do $\sigma^{13}\text{C}$ para os <i>m</i> -X-NH ₂ -benzenos. A superfície ilustra a magnitude da blindagem enquanto as setas indicam os sinais do tensor blindagem, sendo as vermelhas referentes aos valores negativos e verdes aos positivos.	136
Figura 59:	Representação gráfica do $\sigma^{13}\text{C}$ para os <i>p</i> -X-NH ₂ -benzenos. A superfície ilustra a magnitude da blindagem enquanto as setas indicam os sinais do tensor blindagem, sendo as vermelhas referentes aos valores negativos e verdes aos positivos.	137
Figura 60:	Representação gráfica do $\sigma^{13}\text{C}$ para os <i>o</i> -X-NO ₂ -benzenos. A superfície ilustra a magnitude da blindagem enquanto as setas indicam os sinais do tensor blindagem, sendo as vermelhas referentes aos valores negativos e verdes aos positivos.	138
Figura 61:	Representação gráfica do $\sigma^{13}\text{C}$ para os <i>m</i> -X-NO ₂ -benzenos. A superfície ilustra a magnitude da blindagem enquanto as setas indicam os sinais do tensor blindagem, sendo as vermelhas referentes aos valores negativos e verdes aos positivos.	139
Figura 62:	Representação gráfica do $\sigma^{13}\text{C}$ para os <i>p</i> -X-NO ₂ -benzenos. A superfície ilustra a magnitude da blindagem enquanto as setas indicam os sinais do tensor blindagem, sendo as vermelhas referentes aos valores negativos e verdes aos positivos.	140
Figura 63:	Contribuições do NLMO LP ₁ (X) para as componentes σ_{22} (a, b) e σ_{33} (c, d) do termo σ^{para} do $\sigma^{13}\text{C1}$ para os X-R-benzenos. A coluna à esquerda refere-se ao substituinte NH ₂ , enquanto que à direita ao NO ₂	141

- Figura 64:** Contribuições do NLMO $LP_3(X)$ para as componentes σ_{11} (**a, b**) e para os termos de Lewis (**c, d**) e não Lewis (**e, f**) do σ_{22} para o termo σ^{para} do $\sigma^{13}C1$ dos X-R-benzenos. A coluna à esquerda refere-se ao substituinte NH_2 , enquanto que à direita ao NO_2 142
- Figura 65:** Autorização para o uso adaptado da Figura 4 desta tese. A figura foi adaptada da referência 33 com permissão da *John Wiley and Sons*. . . 148

Lista de Tabelas

Tabela 1:	Deslocamentos químicos experimentais do núcleo C1 ^{a,b} para os isômeros <i>orto</i> (<i>o</i> -), <i>meta</i> (<i>m</i> -) e <i>para</i> (<i>p</i> -) dos X-R-benzenos em CDCl ₃ e DMSO- <i>d</i> ₆	53
Tabela 2:	Erro percentual do $\delta^{13}\text{C1}_{\text{teor}}$ calculado com o funcional PBE0, aplicando as funções de base TZ2P ou QZ4P e em fase isolada ou CHCl ₃ (COSMO) para os X-benzenos. Os erros foram determinados pela comparação com os valores experimentais $\delta^{13}\text{C1}_{\text{exp}}$	55
Tabela 3:	Contribuição do átomo C1 (%C1) para o NBO antiligante $\sigma_{\text{C1-X}}^*$ dos X-R-benzenos.	65
Tabela 4:	Soma das contribuições ^a dos três CMOs $\pi_{\text{C-C}}$ (π -1, π -2, π -3) para a componente σ_{22} do termo σ^{para} referente a interação $\pi_{\text{C-C}} - \sigma_{\text{C1-X}}^*$ dos X-R-benzenos.	66
Tabela 5:	Contribuições dos átomos C1 e C2 (%) no NLMO $\sigma_{\text{C1-C2}}$ para os X-benzenos e X-NO ₂ -benzenos.	76
Tabela 6:	Contribuições dos NLMOs CR (C1), $\sigma_{\text{C1-X}}$ e $\sigma_{\text{C1-X}}^*$ para o termo σ^{SO} do tensor blindagem do núcleo de ¹³ C1 para os X-NH ₂ -benzenos.	76
Tabela 7:	Contribuição do átomo C1 (%) para o NLMO $\sigma_{\text{C1-X}}$ dos X-NH ₂ -benzenos.	77
Tabela 8:	Deslocamentos químicos experimentais do núcleo C1 ^{a,b} para os isômeros <i>cis</i> e <i>trans</i> -1,2-dihaloetenos em CDCl ₃ e DMSO- <i>d</i> ₆	78
Tabela 9:	$\delta^{13}\text{C}$ teóricos (δ), $\sigma^{13}\text{C}$ (σ^{total}) ^a e suas componentes σ^{dia} , σ^{para} e σ^{SO} para os isômeros <i>cis</i> - e <i>trans</i> -1,2-diXetenos. Resultados teóricos foram obtidos pelo nível de teoria KT2/TZ2P.	81
Tabela 10:	Contribuições ^a dos NLMOs mais importantes para a componente σ^{para} do $\sigma^{13}\text{C}$ e suas respectivas energias ^b para os isômeros <i>cis</i> - e <i>trans</i> -1,2-diXetenos (X = Br ou I).	86
Tabela 11:	Contribuições ^a dos NLMOs mais importantes para a componente σ^{SO} do $\sigma^{13}\text{C}$ e suas respectivas energias ^b para os isômeros <i>cis</i> - e <i>trans</i> -1,2-diXetenos (X = Br ou I).	88

Tabela 12:	Erro percentual do $\delta^{13}\text{C1}_{\text{teor}}$ calculado com os funcionais B3LYP, KT2 ou BP86, aplicando as funções de base TZ2P ou QZ4P e em fase isolada ou CHCl_3 (COSMO) para os X- NH_2 -benzenos. Os erros foram determinados pela comparação com os valores experimentais $\delta^{13}\text{C1}_{\text{exp}}$.	104
Tabela 13:	Erro percentual do $\delta^{13}\text{C1}_{\text{teor}}$ calculado com os funcionais B3LYP, KT2 ou BP86, aplicando as funções de base TZ2P ou QZ4P e em fase isolada ou CHCl_3 (COSMO) para os X- NO_2 -benzenos. Os erros foram determinados pela comparação com os valores experimentais $\delta^{13}\text{C1}_{\text{exp}}$.	105
Tabela 14:	Erro percentual do $\delta^{13}\text{C1}_{\text{teor}}$ calculado com o funcional PBE0, aplicando as funções de base TZ2P ou QZ4P e em fase isolada ou CHCl_3 (COSMO) para os X- NH_2 -benzenos. Os erros foram determinados pela comparação com os valores experimentais $\delta^{13}\text{C1}_{\text{exp}}$.	106
Tabela 15:	Erro percentual do $\delta^{13}\text{C1}_{\text{teor}}$ calculado com o funcional PBE0, aplicando as funções de base TZ2P ou QZ4P e em fase isolada ou CHCl_3 (COSMO) para os X- NO_2 -benzenos. Os erros foram determinados pela comparação com os valores experimentais $\delta^{13}\text{C1}_{\text{exp}}$.	107
Tabela 16:	Tensor blindagem para o núcleo C1(σ^{total}) ^{a,b} e suas componentes diamagnética (σ^{dia}) ^a , paramagnética (σ^{para}) ^a , e spin-órbita (σ^{SO}) ^a obtidas para os compostos X-R-benzenos.	124
Tabela 17:	Contribuições dos NLMOs ^a para o termo σ^{dia} da blindagem de C1 dos X-benzenos.	125
Tabela 18:	Contribuições dos NLMOs ^a para o termo σ^{para} da blindagem de C1 dos X-benzenos.	126
Tabela 19:	Contribuições dos NLMOs ^a para o termo σ^{SO} da blindagem de C1 dos X-benzenos.	127
Tabela 20:	Contribuições dos NLMOs ^a para o termo σ^{dia} da blindagem de C1 dos X- NH_2 -benzenos.	128
Tabela 21:	Contribuições dos NLMOs ^a para o termo σ^{para} da blindagem de C1 dos X- NH_2 -benzenos.	129
Tabela 22:	Contribuições dos NLMOs ^a para o termo σ^{SO} da blindagem de C1 dos X- NH_2 -benzenos.	130

Tabela 23:	Contribuições dos NLMOs ^a para o termo σ^{dia} da blindagem de C1 dos X-NO ₂ -benzenos.	131
Tabela 24:	Contribuições dos NLMOs ^a para o termo σ^{para} da blindagem de C1 dos X-NO ₂ -benzenos.	132
Tabela 25:	Contribuições dos NLMOs ^a para o termo σ^{SO} da blindagem de C1 dos X-NO ₂ -benzenos.	133
Tabela 26:	Contribuições dos NLMOs ^a para o termo σ^{dia} da blindagem de C1 dos 1,2-dihaloetenos.	145
Tabela 27:	Contribuições dos NLMOs ^a para o termo σ^{para} da blindagem de C1 dos 1,2-dihaloetenos.	146
Tabela 28:	Contribuições dos NLMOs ^a para o termo σ^{SO} da blindagem de C1 dos 1,2-dihaloetenos.	147

Lista de Abreviações e Siglas

ADF: *Amsterdam Density Functional*

B3LYP: Funcional híbrido que combina a troca de Becke de três parâmetros (B3) e a correlação de Lee, Yang e Parr (LYP)

BP86: Funcional GGA combinando a troca de Becke (B) e a correlação de Perdew86 (P86)

CASSCF: *Complete Active Space Self-Consistent Field*

CCSD: *Coupled Cluster with Single and Doubles*

CMO: *Canonical Molecular Orbital*

COSMO: *Conductor-like Screening Model*

CR: *core*

DFT: *Density Functional Theory*

DIH: Dependência Inversa do Halogênio

DKH: Douglas-Kroll-Hess

DMSO: Dimetilsulfóxido

DNH: Dependência Normal do Halogênio

DS: *Diamagnetic Shielding*

DSO: *Diamagnetic Spin-Orbital*

FC: *Fermi Contact*

GGA: *Generalized Gradient Approximation*

GIAO: *Gauge-including Atomic Orbital*

HAHA: *Heavy Atom - Heavy Atom*

HALA: *Heavy Atom - Light Atom*

HF: *Hartree-Fock*

HMBC: *Heteronuclear Multiple-Bond Correlation*

HOMO: Orbital ocupado de maior energia

HPLC: *High Performance Liquid Chromatography*

HSQC: *Heteronuclear Single-Quantum Correlation*

IORA: *Infinite-Order Regular Approximation*

KT2: Funcional GGA de Keal-Tozer

L: Componente Lewis do NLMO

LMO: *Localized Molecular Orbital*

LP: *Lone Pair*

LUMO: Orbital desocupado de menor energia

MP2: *Møller-Plesset second order perturbation theory*

NBO: *Natural Bond Orbital*

NL: Componente Não Lewis do NLMO

NLMO: *Natural Localized Molecular Orbital*

NR: Correção Não Relativística

OP: Orbital Paramagnético

OZ: Orbital Zeeman

PAS: *Principal axis system*

PBE0: Funcional híbrido com correlação de Perdew-Burke-Ernzerhof

PPM: Partes Por Milhão

PSO: *Paramagnetic Spin-Orbital*

QZ4P: *quadruple-zeta with four polarization functions*

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

SCF: *Self-Consistent Field*

SD: Spin Dipolar

SR: Correção Relativística Escalar

SR-ZORA: Hamiltoniano ZORA contendo correções relativísticas escalares (SR)

SO: Acoplamento Spin-Órbita

SO-ZORA: Hamiltoniano ZORA considerando o acoplamento SO

STO: *Slater-type Orbital*

SZ: Spin Zeeman

TMS: tetrametilsilano

TZ2P: *triple-zeta with two polarization functions*

U.A.: Unidade Atômica

VDD: *Voronoi Deformation Density*

ZORA: *Zeroth Order Regular Approximation*

Lista de Símbolos

- B_0 : Campo magnético externo
- B_1 : Campo magnético induzido
- B_{loc} : Campo magnético local
- σ^{dia} : Componente diamagnética do tensor blindagem nuclear
- σ_{11} : Componente do tensor blindagem sobre o eixo 11
- σ_{22} : Componente do tensor blindagem sobre o eixo 22
- σ_{33} : Componente do tensor blindagem sobre o eixo 33
- σ^{para} : Componente paramagnética do tensor blindagem nuclear
- σ^{SO} : Componente spin-órbita do tensor blindagem nuclear
- J : Constante de acoplamento escalar
- σ : Constante ou tensor blindagem nuclear
- δ : Deslocamento químico
- $\delta^{13}C$: Deslocamento químico para o núcleo de ^{13}C
- E^2 : Energia de perturbação de segunda ordem
- ϵ_a : Energia do orbital molecular não ocupado
- ϵ_i : Energia do orbital molecular ocupado
- γ^L : Fator de Lorentz
- ν : Frequência de precessão do núcleo
- Ψ : Função de onda
- μ : Momento magnético de spin nuclear
- S : *Momentum* angular de spin nuclear
- l : Número quântico de *momentum* angular
- I : Número quântico de spin nuclear
- $\hat{L}$: Operador de *momentum* angular
- $\hat{H}_{u,v}^{B,\mu}$: Operador *diamagnetic shielding* (DS)
- $\hat{H}_v^\mu$: Operador hiperfino orbital paramagnético (OP)
- $\hat{p}$: Operador *momentum*
- $\hat{H}_u^B$: Operador orbital Zeeman (OZ)
- φ_a : Orbital molecular não ocupado

φ_i : Orbital molecular ocupado

γ : Razão magnetogírica

σ_{ref} : Tensor blindagem nuclear da molécula de referência

σ_{iso} : Tensor blindagem nuclear isotrópico

σ^{PAS} : Tensor blindagem nuclear total segundo o PAS

$\sigma^{13}\text{C}$: Tensor blindagem para o núcleo de ^{13}C

f_{xc} : Termos oriundos do potencial de troca-correlação

$\mathbf{M}$: Vetor magnetização

Sumário

1	Introdução	29
1.1	Tensor Blindagem (σ) e Deslocamento Químico (δ)	29
1.1.1	Conceitos Gerais	29
1.1.2	Descrição não relativística de σ	33
1.2	Efeitos Relativísticos sobre σ	36
1.2.1	Fundamentos Gerais	36
1.2.2	Descrição relativística de σ	39
1.3	Efeito do Átomo Pesado na Blindagem de Átomos Leves	41
1.3.1	Dependência Normal do Halogênio (DNH)	42
1.3.2	Dependência Inversa do Halogênio (DIH)	43
1.3.3	Fatores Eletrônicos que Afetam o Efeito do Átomo Pesado	43
1.4	Deslocamento Químico de ^{13}C no Estudo de Efeito de Substituintes	45
2	Justificativa	46
3	Objetivos	47
3.1	Objetivo Geral	47
3.2	Objetivos Específicos	48
4	Materiais e Métodos	49
4.1	Metodologia Experimental	49
4.1.1	Síntese dos Isômeros <i>cis</i> e <i>trans</i> -1,2-diiodoeteno	49
4.1.2	Experimentos de RMN	50
4.2	Metodologia Computacional	50
4.2.1	Calibração de Método	50
4.2.2	Decomposições do $\sigma^{13}\text{C}$	51
4.2.3	Cálculo de Carga Atômica	52
5	Resultados e Discussão	52
5.1	Halobenzenos Substituídos	52
5.1.1	Deslocamentos Químicos de ^{13}C Experimentais	53
5.1.2	Calibração de Método	54
5.1.3	Tendências Gerais de $\delta^{13}\text{C}$ e $\sigma^{13}\text{C}$	55

5.1.4	Análise das Componentes σ^{dia} , σ^{para} e σ^{SO}	57
5.1.5	Decomposição do $\sigma^{13}\text{C1}$ em Termos de Orbitais Localizados	59
5.1.6	Contribuições dos NLMOs $\pi_{\text{C-C}}$ para o σ^{para}	62
5.1.7	Contribuições dos NLMOs $\sigma_{\text{C1-C,X}}$ para o σ^{para}	66
5.1.8	Análise de Cargas Atômicas e de Efeitos Torsionais	69
5.1.9	Contribuições dos NLMOs para o σ^{SO}	76
5.2	Isômeros <i>cis</i> e <i>trans</i> -1,2-dihaloetenos	78
5.2.1	Deslocamentos Químicos de ^{13}C Experimentais	78
5.2.2	Calibração de Método	79
5.2.3	Análise das tendências de $\delta^{13}\text{C}$, $\sigma^{13}\text{C}$ e suas componentes	81
5.2.4	Análise do σ^{para} dos compostos fluorados e clorados	82
5.2.5	Análise do σ^{para} dos compostos bromados e iodados	85
5.2.6	Análise do σ^{SO} dos compostos bromados e iodados	87
6	Conclusões	90
7	Perspectivas	91
	Referências	93
	Apêndice A - Espectros do 1,2-diiodoeteno	102
	Apêndice B - Calibração do Nível de Teoria para os Halobenzenos	104
	Apêndice C - Geometrias XYZ dos Halobenzenos e Derivados	108
	Apêndice D - Contribuições σ^{dia}, σ^{para} e σ^{SO} para os Halobenzenos e Derivados	124
	Apêndice E - Contribuições dos NLMOs para o σ dos Halobenzenos e Derivados	125
	Apêndice F - Superfícies de Blindagem para os Halobenzenos e Derivados	134
	Apêndice G - Contribuições dos $\text{LP}_{1,3}(\text{X})$ dos Halobenzenos e Derivados	141

Apêndice H - Geometrias XYZ dos 1,2-dihaloetenos	143
Apêndice I - Contribuições dos NLMOs para o σ dos 1,2-dihaloetenos	145
Anexos	148

1 Introdução

1.1 Tensor Blindagem (σ) e Deslocamento Químico (δ)

1.1.1 Conceitos Gerais

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma poderosa ferramenta para o estudo de sistemas moleculares, uma vez que fornece uma grande quantidade de informações referentes tanto às propriedades nucleares quanto aos efeitos eletrônicos nas regiões próximas aos núcleos magnéticos. Isso possibilita a aplicação da RMN em diversos ramos da química, física e biologia, que vão desde estudos de análise conformacional de pequenas moléculas¹ à elucidação estrutural e dinâmica de macromoléculas.²

O fenômeno da RMN origina-se, basicamente, da interação entre o momento magnético de spin nuclear (μ) e o campo magnético externo (B_0) aplicado. Isso é possível em virtude dos núcleos apresentarem *momentum* angular de spin (S), uma propriedade intrínseca que está associada com o μ através da Equação 1.³

$$\mu = \gamma S \quad (1)$$

A constante de proporcionalidade da Equação 1, característica de cada isótopo, denomina-se razão magnetogírica (γ) e é uma medida do quão “magnético” um núcleo é, ou seja, a sensibilidade do mesmo frente ao campo magnético aplicado.⁴

A interação entre μ e B_0 , conhecida como efeito *Zeeman* nuclear, faz com que existam diferentes estados energéticos, no qual a quebra de degenerescência se dará em $2I+1$ estados, sendo I o número quântico de spin nuclear. O valor de I é, para um dado isótopo de um elemento, composto pelas contribuições de spin dos seus nêutrons e prótons e, mais fundamentalmente, das suas subunidades *quarks*. As diferentes combinações de nêutrons e prótons fazem com que alguns núcleos sejam sensíveis ao efeito de B_0 ($I \neq 0$), enquanto que outros acabam sendo invisíveis à RMN ($I = 0$). Por exemplo, o ^{12}C (seis nêutrons e seis prótons) por apresentar $I = 0$ não é detectável na RMN, em contrapartida, o ^{13}C é observado devido aos dois estados de spin gerados em decorrência do $I = 1/2$ (Fig. 1a).⁵

Como μ e B_0 são propriedades vetoriais, a energia resultante da interação entre eles é dependente tanto da magnitude quanto da orientação dos respectivos vetores. Para um núcleo de spin $1/2$ convencionou-se que o estado de menor energia corresponde ao alinhamento paralelo

(estado α) entre os vetores e o de maior energia ao antiparalelo (estado β).³⁻⁵ É importante destacar que o conceito de alinhamento total do μ em relação ao B_0 possui inconsistências, uma vez que cada spin nuclear de um sistema sofre apenas uma leve perturbação com o campo B_0 e somente a resultante (vetor magnetização, M) de todos os spin nucleares (Fig. 1b), distribuídos randomicamente, apresenta uma orientação com o B_0 (normalmente aplicado ao longo do eixo z).^{3,5,6} O vetor magnetização descreve um movimento de precessão em torno de B_0 (Fig. 1c) a uma frequência, denominada de frequência de *Larmor*.³⁻⁵

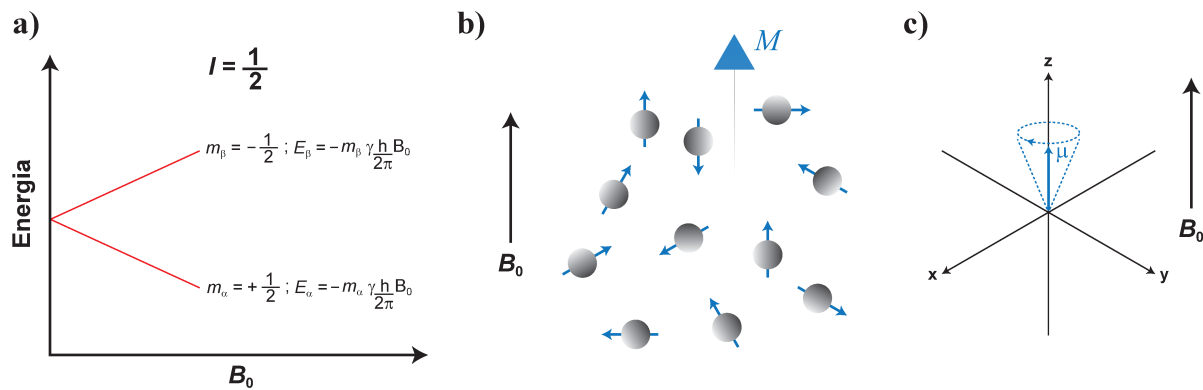


Figura 1: (a) Efeito *Zeeman* nuclear e quebra de degenerescência em dois estados de spin ($I = 1/2$), (b) direção randômica dos momentos magnéticos (μ) de cada spin nuclear de um sistema e (c) movimento de precessão de μ em torno da direção do campo magnético aplicado (B_0). As ilustrações foram baseadas nas imagens presentes na referência 5.

Como a frequência de *Larmor* (ν) é dependente de γ (Eq. 2), seu valor será característico para cada tipo de núcleo. Portanto, considerando um sistema irreal contendo apenas núcleos, seria esperado que todos os prótons (^1H), por exemplo, apresentassem sinais numa mesma frequência. Entretanto, uma das principais particularidades da RMN é a capacidade de diferenciar sinais de núcleos de um mesmo isótopo que estão localizados em diferentes ambientes químicos. Isso é possível devido aos campos magnéticos induzidos pelos elétrons da molécula que acabam afetando o campo magnético local (B_{loc}) sentido pelos núcleos. Como ν de um núcleo depende do campo magnético sobre o mesmo (Eq. 2), núcleos de mesmo γ podem apresentar frequências diferentes em função do ambiente eletrônico próximo.⁵

$$\nu = -\frac{\gamma B_{\text{loc}}}{2\pi} \quad (2)$$

De modo simplificado, o B_{loc} sentido pelos núcleos corresponde a uma resultante (Eq. 3) entre os efeitos dos campos magnéticos externo (B_0) e induzido (B_1), sendo este último gerado

pela interação do próprio B_0 com os elétrons da molécula.

$$B_{\text{loc}} = B_0 - B_1 \quad (3)$$

A relação de proporcionalidade entre B_1 e B_0 é chamada de constante de blindagem ou tensor blindagem nuclear (σ) e é apresentada na Equação 4a. De modo geral, a blindagem nuclear pode ser compreendida como a interação indireta entre B_0 e os spin nucleares, através do envolvimento dos elétrons. A Equação 4b mostra que o aumento de σ resulta em uma redução do B_{loc} , e consequentemente, numa menor frequência para o núcleo de interesse (e vice-versa). Convenciona-se associar uma blindagem positiva a um campo induzido oposto ao B_0 , e uma blindagem negativa, mais conhecida pelo termo “desblindagem”, a um campo induzido que soma-se ao B_0 .⁵

$$\text{a) } B_1 = \sigma B_0 \quad ; \quad \text{b) } B_{\text{loc}} = B_0(1 - \sigma) \quad (4)$$

O fato da blindagem nuclear ser um tensor implica que não somente a sua magnitude é importante, mas também a sua direção com relação ao B_0 , ou seja, o B_1 é dependente da orientação da molécula e da posição de cada spin nuclear.^{5,7,8} Por este motivo o tensor blindagem pode ser representado como uma matriz 3×3 (Eq. 5), na qual o primeiro índice (1, 2 ou 3) corresponde ao eixo de geração de B_1 e o segundo ao eixo de aplicação de B_0 .

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (5)$$

O tensor blindagem possui três componentes (σ_{11} , σ_{22} e σ_{33}) em que as direções de B_1 e B_0 são paralelas. Essas componentes são denominadas de “eixos principais” do tensor blindagem e costumam ser individualmente analisadas em estudos⁹⁻¹² de blindagem nuclear, devido as correlações que podem ser feitas com a geometria de uma molécula.^{5,7} Por exemplo, Toušek et al.¹³ analisaram o tensor blindagem de ^{13}C ($\sigma^{13}\text{C}$) de substituintes metóxi em compostos aromáticos e verificaram que os pares de elétrons não ligantes (LP - do inglês *lone pair*) do átomo de oxigênio não afetam significativamente a blindagem do ^{13}C , mas sim as contribuições provenientes das ligações $\sigma_{\text{C-H}}$. Esta interpretação foi possível graças as ligações $\sigma_{\text{C-H}}$ e os dois LP(O)

estarem orientados sobre diferentes eixos principais do $\sigma^{13}\text{C}$. Essa decomposição do σ nas componentes σ_{11} , σ_{22} e σ_{33} é chamada de PAS (do inglês *principal axis system*). Neste sistema a convenção diz que $\sigma_{33} \geq \sigma_{22} \geq \sigma_{11}$ e que os elementos fora da diagonal principal são iguais a zero, conforme representado na Equação 6a.⁵

$$\text{a) } \sigma^{\text{PAS}} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad ; \quad \text{b) } \sigma_{\text{iso}} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \quad (6)$$

Na RMN em solução, o sinal observado no espectro corresponde ao valor isotrópico do tensor, ou seja, a um terço do somatório dos elementos da diagonal principal (Eq. 6b). Uma blindagem é dita totalmente isotrópica (Fig. 2a) quando as contribuições das três componentes principais são idênticas e anisotrópica (Fig. 2b) quando pelo menos um dos valores difere dos demais.⁵

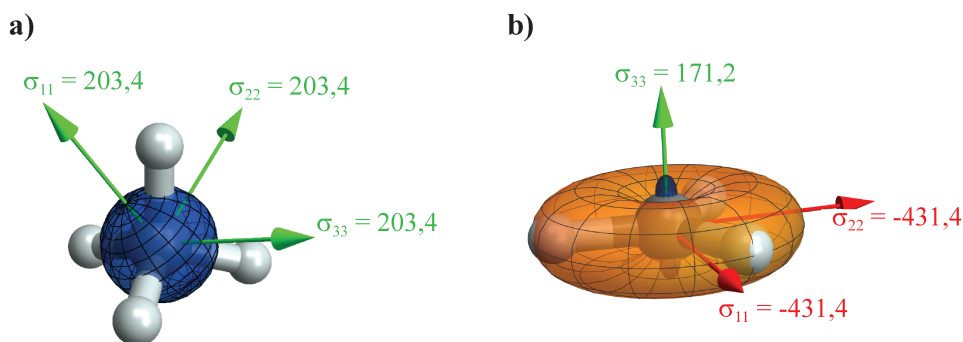


Figura 2: Representação gráfica do $\sigma^{13}\text{C}$ **a)** isotrópico do metano e **b)** anisotrópico de seu cátion $(\text{CH}_3)^+$. As setas representam os eixos principais σ_{11} , σ_{22} e σ_{33} .

Como a frequência de precessão (Eq. 2) e a constante de blindagem (Eq. 4) são diretamente proporcionais à força do campo magnético, diferentes valores podem ser obtidos para um mesmo sinal, o que acaba dificultando comparações entre medidas feitas em diferentes espectrômetros. Para solucionar esse problema, as informações experimentais de blindagem dos núcleos são obtidas por uma escala de deslocamento químico (δ).⁴ O δ representa uma medida relativa da blindagem nuclear para um isótopo em uma molécula de referência e o mesmo isótopo na molécula de interesse,⁵ conforme mostrado na Equação 7.

$$\delta(\text{ppm}) = 10^6 \times \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} = \frac{\sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{iso}}}{1 - \sigma_{\text{ref}}} \approx \sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{iso}} \quad (7)$$

As razões entre frequências ou σ (Eq. 7) fazem com que o δ seja independente do campo magnético aplicado. Para núcleos de ^1H e ^{13}C costuma-se empregar o composto tetrametilsilano (TMS) como referência ($\delta = 0$), devido a maioria dos compostos apresentarem valores superiores de δ . A multiplicação pelo fator de 10^6 converte o δ para a unidade de ppm (partes por milhão), o que proporciona números mais convenientes de serem trabalhados. Importante destacar que δ e σ apresentam comportamentos opostos, uma vez que o incremento no valor de δ indica uma desblindagem do núcleo, ou seja, um aumento na sua frequência e vice-versa.⁴

1.1.2 Descrição não relativística de σ

Conforme apresentado no tópico anterior, apesar da RMN fundamentar-se no estudo de fenômenos nucleares, muitas de suas propriedades, tais como o deslocamento químico (δ) e a constante de acoplamento escalar (J), são dependentes do ambiente eletrônico no qual os núcleos estão inseridos.⁵ Neste contexto, a mecânica quântica complementa-se à RMN na descrição da estrutura eletrônica e no entendimento dos efeitos magnéticos observados nos espectros de RMN.¹⁴

No âmbito da mecânica quântica não relativística, o tensor blindagem nuclear corresponde a segunda derivada do Hamiltoniano eletrônico em relação ao campo magnético e aos momentos magnéticos nucleares, podendo ser particionado em duas contribuições (Eq. 8): diamagnética (σ^{dia}) e paramagnética (σ^{para}).¹⁵ Apesar dessa separação não ser a única, ela se destaca por proporcionar uma satisfatória identificação dos mecanismos de blindagem.¹⁶

$$\sigma = \sigma^{\text{dia}} + \sigma^{\text{para}} \quad (8)$$

É importante destacar que σ^{dia} e σ^{para} normalmente apresentam contribuições positivas e negativas ao σ , respectivamente, por isso um aumento no primeiro termo corresponde a uma blindagem do núcleo e um incremento, em módulo, no segundo termo está associado com um efeito de desblindagem.

A contribuição diamagnética reflete a densidade eletrônica na proximidade do núcleo no estado fundamental. Por ser afetado mais intensamente pelos elétrons mais internos, o σ^{dia} costuma variar pouco com mudanças no ambiente químico.¹⁶ A Teoria do Funcional de Densidade (DFT - do inglês *Density Functional Theory*) é rotineiramente empregada na descrição dessa componente, especialmente através da sua expressão em termos dos orbitais moleculares

canônicos (CMOs - do inglês *Canonical Molecular Orbitals*):¹⁷

$$\sigma_{u,v}^{\text{dia}} = \langle \varphi_i | \hat{H}_{u,v}^{B,\mu} | \varphi_i \rangle \quad (9)$$

A Equação 9 descreve as contribuições dos CMOs para cada elemento do tensor blindagem diamagnético ($\sigma_{u,v}^{\text{dia}}$) com $u, v \in \{1, 2, 3\}$. Os índices dos operadores indicam perturbações com relação ao momento magnético de spin nuclear (μ) e ao campo magnético (B). O operador $\hat{H}_{u,v}^{B,\mu}$ é chamado de *diamagnetic shielding* (DS) e é aplicado somente sobre CMOs ocupados (φ_i).¹⁷ A interação diamagnética dos elétrons (i) com B e o μ do núcleo (A) pode ser representada como:¹⁸

$$\hat{H}_{u,v}^{B,\mu} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \frac{(\mathbf{r}_{iO} \cdot \mathbf{r}_{iA}) \mathbf{1} - \mathbf{r}_{iA} \mathbf{r}_{iO}}{r_{iA}^3} \quad ; \quad \alpha^2 \approx 5,32 \times 10^{-5} \quad (10)$$

Em contrapartida, o termo paramagnético é influenciado mais intensamente pelo elétrons de valência, o que resulta em variações consideráveis no seu valor mesmo em moléculas semelhantes ou isômeros.^{13,19} O σ^{para} é geralmente o termo responsável pela blindagem tanto de núcleos leves como ^{13}C , ^{15}N e ^{31}P , quanto de pesados como $^{185/187}\text{Re}$, ^{119}Sn e ^{207}Pb .²⁰⁻²² Por exemplo, Yamamoto et al.¹² verificaram, estudando carbenos de Fischer e Schrock, que as diferenças nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre os dois tipos de carbenos surgem em razão dos mecanismos paramagnéticos de blindagem, os quais podem ser utilizados na distinção desses compostos.

De modo semelhante à contribuição diamagnética, o σ^{para} pode ser descrito com base na teoria de Ramsey:¹⁵

$$\sigma_{u,v}^{\text{para}} = \Re \sum_i^{\text{ocup}} \sum_a^{\text{virt}} \frac{\langle \varphi_i | \hat{H}_u^B | \varphi_a \rangle \langle \varphi_a | \hat{H}_v^\mu | \varphi_i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_a} \quad (11)$$

A Equação 11 descreve as contribuições dos CMOs para cada elemento do tensor blindagem paramagnético ($\sigma_{u,v}^{\text{para}}$), onde φ_i e φ_a representam os CMOs ocupados e não ocupados (virtuais), respectivamente, e ε_i e ε_a as suas energias. O termo σ^{para} é descrito por um mecanismo chamado OZ-OP, uma vez que o operador $\hat{H}_u^B$ denomina-se orbital Zeeman (OZ) e o $\hat{H}_v^\mu$ refere-se ao operador hiperfino orbital paramagnético (OP). Os operadores OZ e OP correspondem simplificadaamente às interações do momento magnético orbital do elétron com B (interação de Zeeman) e com os dipolos magnéticos nucleares, respectivamente.^{13,15-17,19}

Nota-se pela Equação 11 que a componente paramagnética do tensor blindagem origina-

se de interações magnéticas entre orbitais ocupados e não ocupados. A magnitude da componente aumenta com a redução da diferença de energia entre os orbitais (denominador) e com o aumento das integrais de interação referentes aos operadores OZ e OP (numerador).¹³ É importante destacar que ambos OZ e OP apresentam um termo de *momentum* angular ($\hat{L}$) em suas descrições, as quais são apresentadas nas Equações 12 e 13, respectivamente. O termo OP normalmente apresenta um peso maior sobre o σ^{para} em virtude da sua dependência com o inverso do cubo da distância entre o elétron (i) e o núcleo (A). $\hat{K}_u^B$ e $\hat{K}_v^\mu$ correspondem a termos cinemáticos que no formalismo não relativístico são constantes.¹⁷

$$\hat{H}_u^B = \hat{K}_u^B \hat{L}_u \quad ; \quad \hat{L}_u = \sum_i (r_{iO} \times \hat{p}_i)_u \quad (12)$$

$$\hat{H}_v^\mu = \hat{K}_v^\mu \hat{L}_v^A \quad ; \quad \hat{L}_v^A = \sum_i ([\frac{r}{r^3}]_{i,A} \times \hat{p}_i)_v \quad (13)$$

O efeito do $\hat{L}$ sobre orbitais ocupados é normalmente requerido para o entendimento da magnitude do σ^{para} e para a identificação de mecanismos de blindagem. A aplicação de $\hat{L}$ sobre um orbital ocupado causa um movimento que assemelha-se a uma rotação de orbital.^{13,17,23} A Figura 3 ilustra o efeito do $\hat{L}$ sobre um orbital p, resultando numa rotação do mesmo sobre a componente u ou v .

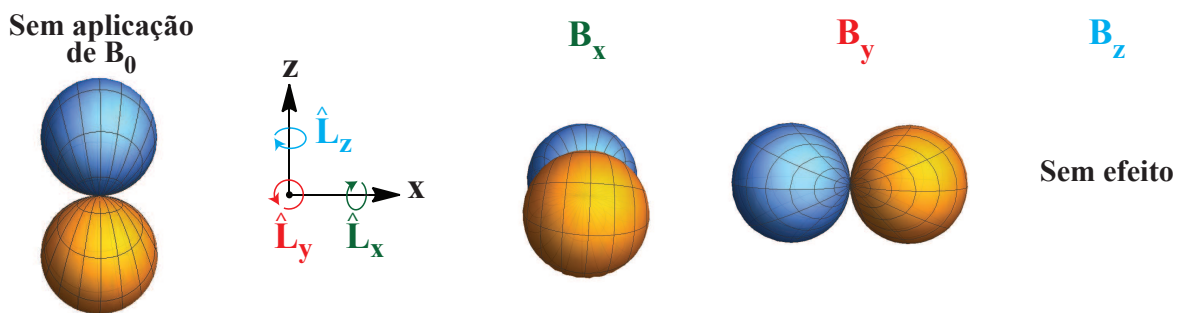


Figura 3: Modelo de rotação de um orbital p quando submetido ao operador $\hat{L}_u$ ou $\hat{L}_v$.

De acordo com a Equação 11, caso o $\hat{L}$, atuando sobre um orbital ocupado, gere uma função capaz de apresentar uma interação com um orbital não ocupado, uma corrente paramagnética será criada e a magnitude dos termos OZ e OP será grande.^{13,16,17} Por conseguinte, uma interação paramagnética surgirá entre orbitais ocupados rotacionados e não ocupados, caso haja simetria entre os mesmos e uma pequena diferença de energia. Esse mecanismo de geração de

contribuições paramagnéticas é chamado de “modelo de rotação de orbitais”, sendo empregado tanto em estudos de núcleos leves^{13,24,25} quanto de pesados.^{17,23,26}

Essa rotação do orbital dependerá do *momentum* angular de cada orbital, por exemplo, orbitais s não sofrem o efeito de rotação devido ao seu formato esférico. Para orbitais p, uma rotação de 90° acontecerá quando o mesmo estiver perpendicular em relação ao eixo de aplicação do $\hat{L}$, e será nula caso o orbital esteja sobre a componente u ou v (Fig. 3). Orbitais de maior *momentum* angular tendem a sofrer rotações menos intensas em comparação ao orbital p.^{17,23} Autschbach,²⁶ por exemplo, verificou que a ação de $\hat{L}$ sobre o orbital $5d_{xy}$ provoca uma rotação de 45°, levando este orbital a ter uma sobreposição eficiente com orbitais não ocupados $\sigma_{\text{Pt-Cl}}^*$ em complexos $[\text{PtCl}_4]^{-2}$ e $[\text{PtCl}_6]^{-2}$.

1.2 Efeitos Relativísticos sobre σ

1.2.1 Fundamentos Gerais

Antes de discutir a descrição relativística do σ é necessário compreender a origem dos efeitos da relatividade, quando tornam-se significativos e como os mesmos afetam as propriedades espectroscópicas.

A relatividade especial desenvolvida por Albert Einstein, no início do século XX, provocou grandes mudanças no entendimento da física, principalmente por se contrapor em muitos aspectos aos conceitos estabelecidos por Galileu Galilei e Isaac Newton como, por exemplo, a velocidade invariante da luz. Segundo a chamada relatividade de Galilei, ou teoria não relativística, a velocidade de uma partícula pode ser incrementada arbitrariamente, contudo Einstein observou que a velocidade da luz no vácuo é máxima e trata-se de uma constante $c \approx 3,0 \times 10^8$ m s⁻¹ independente do referencial considerado.^{27,28}

Os efeitos relativísticos ganham importância e devem ser considerados quando a velocidade de uma partícula aproxima-se da velocidade da luz. No caso dos elétrons, a velocidade está associada com a carga nuclear (Z) numa relação onde a velocidade aumenta com o quadrado de Z , sendo por este motivo que os efeitos relativísticos são denominados de “efeitos de átomos pesados”. Esses efeitos são importantes para elementos localizados a partir do quarto período da tabela periódica e, normalmente pequenos ou negligenciáveis para átomos mais leves.²⁹⁻³¹

O fator de Lorentz (γ^L) é um valor indicativo do papel da relatividade sobre um átomo, cuja magnitude é igual a 1 no limite não relativístico. Por exemplo, para o átomo de hidrogênio ($Z=1$) o γ^L é aproximadamente igual a 1,00003, enquanto que para o átomo de mercúrio ($Z=80$)

o valor sobe para 1,23167. Apesar dos desvios no valor unitário de γ^L parecerem pequenos, é importante ter em mente que valores de energia obtidos em cálculos quânticos possuem acurácia na ordem de pelo menos 10^{-5} u.a..²⁷

Os efeitos da relatividade são sentidos com mais intensidade pelos elétrons mais internos, próximos ao núcleo, no entanto os elétrons de valência de átomos pesados também o sofrem devido, principalmente, aos seus altos valores de energia cinética e potencial. Como muitas propriedades químicas e espectroscópicas se baseiam nos comportamentos dos elétrons de valência, a relatividade pode ter influência em muitos fenômenos observados na química.²⁹ Dentre os vários exemplos de efeitos da relatividade sobre propriedades químicas destacam-se a diminuição do *gap* de energia referente a transição $5d \rightarrow 6s$ do ouro, o que proporciona a cor amarela característica ao elemento;^{31,32} e a estabilização do orbital $6s$ do mercúrio que pode explicar o seu estado líquido à temperatura ambiente.²⁸

A necessidade de se considerar os efeitos relativísticos em cálculos de estrutura eletrônica justifica-se pelo aumento no número de estudos de moléculas contendo átomos pesados. Esses efeitos são introduzidos na teoria quântica através da escolha de um Hamiltoniano relativístico. A escolha de um Hamiltoniano relativístico adequado é realçada por Saue,³³ que descreve o atual modelo de estudo de estrutura eletrônica consistindo de um sistema de três coordenadas (Fig. 4), no qual além da seleção do método de cálculo e função de base há uma terceira variável dependente da natureza do Hamiltoniano relativístico selecionado.

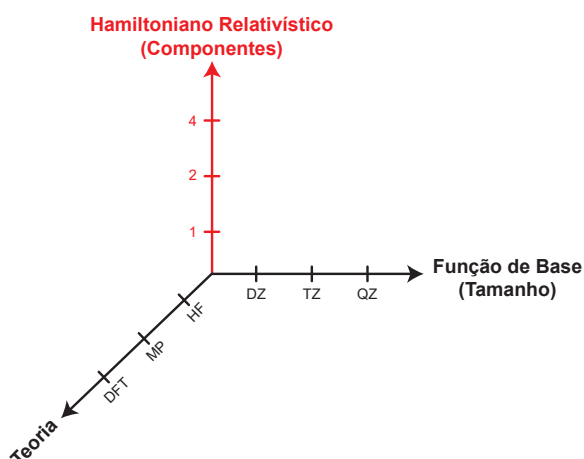


Figura 4: Modelo de variáveis de estudos de estrutura eletrônica segundo Saue.³³ Em destaque o eixo referente ao número de componentes descritas pelo Hamiltoniano relativístico. Gráfico adaptado com permissão da referência 33. Direitos autorais (2017) da *John Wiley and Sons*.

Existem diferenças consideráveis entre o Hamiltoniano não relativístico (NR) e o relati-

vístico, no que diz respeito aos termos que não são dependentes do spin eletrônico e dos efeitos que surgem em decorrência da natureza do spin (operadores dependentes do spin). Os termos independentes do spin são denominados de efeitos escalares (SR), os quais são correções de energia cinética relacionadas com o aumento da massa relativística dos elétrons em altas velocidades, também chamado de termo massa-velocidade.^{27,32,34}

Na teoria NR, para um elétron na ausência de um campo magnético externo, não existem operadores dependentes do spin. Por conta do spin não ser obtido pela descrição NR, mas sim introduzido de modo a satisfazer as propriedades de antissimetria da função de onda (Ψ), o mesmo muitas vezes é considerado um efeito relativístico. Entretanto, o spin não pode ser ignorado na teoria NR em sistemas de muitos elétrons, caso contrário a descrição não seria apropriada e, por exemplo, o princípio de exclusão de Pauli não seria levado em consideração. O que realmente é ausente na teoria NR são os termos envolvendo as interações entre coordenadas espaciais e de spin, as quais aparecem na teoria relativística descrita por Paul A. M. Dirac.^{27,29}

A interação entre as coordenadas espaciais e de spin é denominada de acoplamento spin-órbita (SO), ou seja, a interação entre o momento magnético de spin eletrônico e o *momentum* angular orbital. O acoplamento SO é um efeito relativístico dependente de Z num fator de Z^2/c^2 , causando a perda de degenerescência para um dado número quântico de *momentum* angular (l) na ausência de campo magnético. Esse efeito desaparece no limite NR ($c \rightarrow \infty$).^{27,28}

Existem diferentes tipos de Hamiltonianos relativísticos, os quais estão relacionados com a dimensão do operador de um elétron. Os extremos desta escala correspondem ao operador de um elétron não relativístico (1-componente) e ao Hamiltoniano de Dirac completo (4-componentes), de modo que o primeiro consiste num operador escalar e o último em um operador de matriz 4×4 . Além de descrever o elétron e sua antipartícula, o pósitron, o operador de Dirac apresenta como grande diferencial a inclusão explícita do spin. Mais informações e uma completa descrição da teoria relativística pode ser encontrada nas referências 27 e 33.

Entre os operadores NR e de 4-componentes existem aproximações de 2-componentes, nos quais os graus de liberdade dos pósitrons são congelados. A utilização dessas aproximações justifica-se pelo elevado custo computacional requerido pelo cálculo relativístico completo de 4-componentes. Correções SR ao serem aplicadas a cálculos NR não aumentam significativamente o tempo computacional, enquanto que a descrição do acoplamento SO é mais custosa, tipicamente uma ordem de magnitude, e requer pelo menos o formalismo de 2-componentes.³³

Dentre as aproximações de 2-componentes destacam-se o Hamiltoniano Pauli,³⁵ pela cla-

reza na distinção de suas componentes SR e SO, o Douglas-Kroll-Hess (DKH),^{36,37} o *infinite-order regular approximation* (IORA)³⁸ e o *zeroth-order regular approximation* (ZORA),^{39–41} sendo este último costumeiramente aplicado em estudos de parâmetros de RMN. Embora o Hamiltoniano Pauli possua correções relativísticas, a sua aplicabilidade reduziu significativamente nos últimos anos devido a problemas em cálculos de sistemas multieletrônicos. As principais desvantagens estão relacionadas à dificuldade em descrever perturbações de elevada ordem, surgindo conflitos a partir das de segunda ordem, principalmente envolvendo os termos de massa-velocidade e de Darwin (correção de energia potencial).^{27,29,34}

O ZORA ou Hamiltoniano Chang-Pelissier-Durand é uma das principais aproximações relativísticas para o cálculo de propriedades espectroscópicas, principalmente da RMN, em razão da satisfatória representação dos orbitais de valência de átomos leves e pesados. O Hamiltoniano ZORA destaca-se por corrigir as imperfeições apresentadas pelo Pauli, além de também possibilitar a separação das contribuições escalares (SR-ZORA) e spin-órbita (SO-ZORA). Descrições mais detalhadas de ZORA podem ser encontrada nos artigos de seu desenvolvimento^{39–41} e também em recentes revisões.^{29,33}

Com relação aos pacotes computacionais, o Hamiltoniano de Dirac de 4-componentes pode ser calculado pelos software Dirac⁴² e ReSpect,⁴³ normalmente utilizando o DFT para incluir a correlação eletrônica. Molpro⁴⁴ e Molcas⁴⁵ disponibilizam o Hamiltoniano DKH para incluir as correções relativísticas em cálculos CASSCF (do inglês *Complete Active Space Self-Consistent Field*). Já o Hamiltoniano ZORA apresenta uma boa implementação com métodos DFT, estando disponível em pacotes computacionais como o *Amsterdam Density Functional* (ADF),⁴⁶ NWChem⁴⁷ e ORCA.⁴⁸

1.2.2 Descrição relativística de σ

Baseado na importância dos efeitos relativísticos, os cálculos de propriedades de RMN precisam levar em consideração tais efeitos em sistemas contendo átomos pesados. São conhecidos dois casos de efeitos da relatividade sobre o σ : efeito do átomo pesado na blindagem 1) do próprio núcleo, conhecido como efeito HAAH (do inglês *Heavy Atom - Heavy Atom*) e, 2) de núcleos leves vizinhos (HALA - do inglês *Heavy Atom - Light Atom*).^{27,34,49} O efeito HALA será abordado com mais detalhes na seção 1.3.

Dentre as aproximações relativísticas existentes, o Hamiltoniano ZORA destaca-se no estudo da blindagem nuclear, em virtude da sua expressão ser semelhante às equações não re-

lativísticas de Ramsey (Eq. 9 e 11). Isso possibilita a interpretação de σ nas contribuições σ^{dia} , σ^{para} e σ^{SO} , sendo este último referente ao efeito do acoplamento SO sobre o σ (Eq. 14).²⁷

$$\sigma = \sigma^{\text{dia}} + \sigma^{\text{para}} + \sigma^{\text{SO}} \quad (14)$$

De modo simplificado, os efeitos relativísticos sobre o σ são incluídos através das correções SR e pela adição dos termos dependentes do spin. Em conformidade com o que foi mencionado no tópico 1.2.1, o σ^{SO} é proveniente dos termos dependentes das projeções do spin eletrônico que acabam surgindo na Equação 11, tais como os operadores FC (do inglês *Fermi Contact*), SD (do inglês *Spin Dipolar*) e SZ (do inglês *Spin Zeeman*), resultando na seguinte expressão:²³

$$\sigma_{u,v}^{\text{para+SO}} = \Re \sum_i^{\text{ocup}} \sum_a^{\text{virt}} \frac{\langle \varphi_i | (\text{OZ} + \text{SZ}) | \varphi_a \rangle \langle \varphi_a | (\text{OP} + \text{FC} + \text{SD}) | \varphi_i \rangle}{\epsilon_i - \epsilon_a} \quad (15)$$

Os termos FC, SD e SZ são condicionados ao spin eletrônico, enquanto que OP e OZ são independentes, ou seja, em casos de ausência de acoplamento SO os termos dependentes do spin não contribuem para a blindagem nuclear. Os operadores FC e SD atuam sobre os estados α e β em igual intensidade, mas em sentidos opostos, provocando perturbações na densidade de spin na molécula, enquanto que o OP, por ser um termo independente do spin, contribui igualmente para ambos estados. Por isso, as contribuições (FC+SD)-OP são idênticas para α e β e acabam se cancelando em sistemas de camada fechada. Os efeitos do acoplamento SO surgem majoritariamente pela combinação dos operadores OP-SZ e pelos termos cruzados (FC+SD)-(OZ+SZ).^{23,34} De acordo com Autschbach e Zheng,³⁴ o termo FC-OZ tende a ser dominante para a componente σ^{SO} , no qual o operador OZ atua de modo diferente sobre os estados α e β causando uma perturbação na densidade de spin capaz de ser sentida pelo núcleo através do mecanismo FC.

Os efeitos escalares da relatividade sobre os termos OZ e OP podem ser contabilizados mediante a consideração dos termos cinemáticos ($\hat{K}$), os quais eram constantes no tratamento NR (Eq. 12 e 13), mas tornam-se variáveis numa consideração relativística. Os termos cinemáticos para os operadores OZ e OP estão representados nas Equações 16 e 17, respectivamente.

$$\hat{K}_u^B = \sum_i \hat{K}_u^B(i) \quad (16)$$

$$\hat{K}_v^\mu = \sum_i \hat{K}_v^\mu(i) \quad (17)$$

1.3 Efeito do Átomo Pesado na Blindagem de Átomos Leves

Conforme apresentado no t3pico anterior, um dos efeitos relativ3sticos mais importantes sobre o σ 3 o HALA, o qual corresponde a um efeito de blindagem que um n3cleo pesado causa sobre um n3cleo leve diretamente ligado. O termo σ^{SO} 3 reconhecido como o principal respons3vel pelo efeito HALA, em especial no caso do δ dos n3cleos de ^1H e ^{13}C .^{50–54}

O entendimento de como ocorre a transmiss3o do acoplamento SO do 3tomo pesado ao leve teve origem com Nomura et al.⁵⁵ em 1969. Previamente acreditava-se que o efeito HALA decorria da contribui3o σ^{dia} , devido a alta densidade eletr3nica existente nas regi3es pr3ximas ao n3cleo do 3tomo pesado. Atualmente 3 aceito que o acoplamento SO faz com que o campo magn3tico induza uma polariza3o de spin no 3tomo pesado, que pode ser transmitido via intera33es covalentes, criando assim um efeito de blindagem no n3cleo leve diretamente ligado.^{50,51}

Essa transmiss3o da blindagem pode acontecer por mecanismos SO/SD e SO/FC, sendo este 3ltimo o mais importante. No mecanismo SO/FC a polariza3o do spin eletr3nico do 3tomo pesado ocorre pelo acoplamento SO e a intera3o com o momento magn3tico do n3cleo leve pelo FC (Fig. 5). Tais mecanismos surgem em fun3o dos termos cruzados dependentes do spin presentes na express3o relativ3stica do tensor blindagem (Eq. 14).

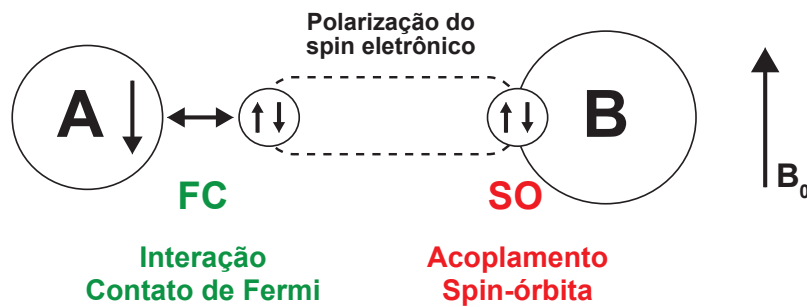


Figura 5: Representa3o simplificada do mecanismo SO/FC de blindagem de um n3cleo leve (A) provocado por um 3tomo pesado (B). Ilustra3o adaptada das refer3ncias 50 e 51.

Uma caracter3stica do mecanismo SO/FC 3 a sua semelhan3a com os bem conhecidos mecanismos de transmiss3o das constantes de acoplamento escalares (J), nos quais as intera33es entre os momentos magn3ticos dos n3cleos acontecem via FC/FC (Fig. 6).⁵⁰

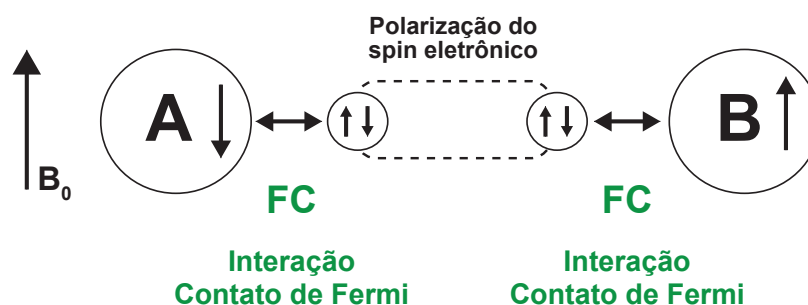


Figura 6: Representação simplificada do mecanismo FC/FC de transmissão de constante de acoplamento escalar entre os núcleos A e B. Ilustração adaptada das referências 50 e 51.

1.3.1 Dependência Normal do Halogênio (DNH)

Inseridos no contexto do efeito HALA, compostos halogenados são corriqueiramente estudados com vistas a evidenciar variações nos valores de δ de núcleos ligados diretamente aos átomos de bromo ou iodo. Além do respectivo efeito, o estudo da série dos halogênios (de F a I) é uma importante ferramenta na identificação de como interações estéricas e hiperconjugativas podem afetar a blindagem nuclear, uma vez que os halogênios apresentam diferenças entre si em algumas propriedades como, por exemplo, a eletronegatividade.

Existem dois comportamentos que núcleos ligados diretamente à halogênios podem apresentar na série: 1) a dependência normal do halogênio (DNH) e 2) a dependência inversa do halogênio (DIH). A DNH refere-se ao fenômeno de aumento da blindagem do núcleo com o aumento do número atômico do halogênio (X), ou seja, o δ do núcleo diretamente ligado ao X diminui de F a I.⁵⁶ Por exemplo, o $\delta^{13}\text{C}$ para compostos CH_3X ⁵⁷ diminui significativamente na série dos halogênios: 78,3 (F), 31,2 (Cl), 12,6 (Br) e -25,6 (I) ppm.

Frequentemente a redução da eletronegatividade de F a I é o argumento utilizado para explicar o DNH, no entanto, o aumento da blindagem ocorre numa escala bem superior a esperada pelos valores de eletronegatividade de X, especialmente no caso do Br e I. Atualmente é conhecido que o DNH deve-se aos efeitos relativísticos que aumentam substancialmente com a carga nuclear do halogênio, ou seja, o efeito HALA se faz presente quando $\text{X} = \text{Br}$ ou I e, por consequência, o acoplamento SO causa uma intensa blindagem sobre o núcleo vizinho.⁵⁰

A DNH é observada para diversos sistemas moleculares que vão desde os estudos de núcleos leves como ^1H ,^{27,57} ^{13}C ^{50,58} e ^{15}N ,⁵⁹ até pesados como ^{103}Rh ¹⁹ e ^{125}Te .⁶⁰

1.3.2 Dependência Inversa do Halogênio (DIH)

A DNH é um dos casos mais comuns de efeito SO na blindagem de núcleos leves, todavia um comportamento oposto pode ser observado em casos onde o δ do núcleo vizinho ao halogênio aumenta ao longo da série F-I. Este fenômeno é denominado de “dependência inversa do halogênio” (DIH) e sua ocorrência é creditada ao aumento da contribuição paramagnética que acaba superando e cancelando o efeito SO.^{23,50} É importante salientar que isso acontece devido ao aumento das contribuições negativas provenientes do σ^{para} . A grande maioria dos casos de DIH identificados e estudados até o momento concentram-se em sistemas metálicos,^{23,34,61} porém tendências de pequena intensidade já foram observadas para o δ de ^{31}P .⁵⁰ Neste último exemplo, o incremento do $\delta^{31}\text{P}$ em sistemas PX_3 esteve relacionado ao baixo caráter s do respectivo átomo nas ligações $\sigma_{\text{P-X}}$.

Dentre os sistemas metálicos, destaca-se o trabalho de Mocho e Autschbach,²³ que demonstra que a tendência DIH para haletos de lantânio (LaX_3) resulta de uma desblindagem tanto da contribuição paramagnética quanto do termo SO, este último mais pronunciado com substituintes de iodo.

1.3.3 Fatores Eletrônicos que Afetam o Efeito do Átomo Pesado

Na seção 1.3 foi exposto que o efeito de blindagem proveniente de um átomo pesado é, em sua grande maioria, transmitido a um núcleo leve via o mecanismo SO/FC. Neste sentido as atuais pesquisas relacionadas ao efeito do átomo pesado concentram-se na identificação e avaliação de fatores eletrônicos, energéticos e/ou orbitais que influenciam esse mecanismo de modo a auxiliar no entendimento de tendências experimentais.⁵¹

Existem muitos fatores que podem interferir no mecanismo SO/FC, principalmente devido a sua semelhança com a transmissão FC/FC das constantes de acoplamento. O primeiro parâmetro que pode ser destacado refere-se ao caráter s dos orbitais de valência do átomo leve na sua ligação com o átomo pesado, em especial motivado pela sua relação com o mecanismo FC. A transmissão via polarização de spin eletrônico torna-se mais efetiva com o aumento do caráter s dos orbitais de valência do átomo leve, pois orbitais s possuem densidade eletrônica diferente de zero na proximidade dos núcleos, o que facilita a transmissão da informação de spin de um núcleo a outro.^{50,51}

Tais comportamentos foram observados primeiramente por Kaupp et al.,⁵⁰ cujo trabalho comparou o efeito DNH de aumento da blindagem de ^{13}C no iodoetano, iodoeteno e iodoetino.

Nesses sistemas, cálculos DFT mostraram que a contribuição SO sobre o $\delta^{13}\text{C}$ é de 26,2 ppm para o iodoetano, 33,6 ppm para o iodoeteno e 56,7 ppm no caso do iodoetino havendo, portanto, uma associação direta entre o caráter s e a intensidade do termo SO/FC. Os mesmos autores⁵⁰ e Hyvärinen et al.,⁶² também notaram que o mecanismo SO/FC possui uma dependência angular a três ligações, semelhante a conhecida relação de Karplus para $^3J_{\text{H-H}}$,⁶³ contudo ainda existem divergências na literatura a respeito desta consideração.

O mecanismo SO/FC também é afetado pela diferença de energia entre orbitais HOMO e LUMO, havendo geralmente uma relação inversa entre estes dois parâmetros. Normalmente com a diminuição da diferença de energia entre esses orbitais a intensidade do SO aumenta, no entanto nem sempre o *gap* de energia é suficiente para entender variações e tendências no valor da contribuição σ^{SO} .^{19,51}

Estudos de efeito HALA em compostos e complexos metálicos analisaram a importância dos orbitais d e f de metais de transição nas componentes σ^{para} e σ^{SO} do tensor blindagem. Vícha et al.,⁵¹ verificaram uma correspondência direta entre a componente σ^{SO} do núcleo de ^{15}N e a participação do orbital d do metal irídio no orbital da ligação N-Ir.

Interações hiperconjugativas também são passíveis de afetar o efeito do átomo pesado. Neto et al.,⁵⁸ estudando o $\delta^{13}\text{C}$ em derivados de halocicloexanos e 2-halo-tetrahidropiranos, constataram que hiperconjugações podem reduzir a magnitude do termo SO e, conseqüentemente, o efeito do átomo pesado no $\delta^{13}\text{C}$. As interações $\text{LP}(\text{O}) \rightarrow \sigma_{\text{C-X}}^*$ e $\text{LP}(\text{X}) \rightarrow \sigma_{\text{C-O}}^*$ (Fig. 7), comumente apontadas como responsáveis pelo efeito anomérico,⁶⁴ mostraram-se responsáveis pelos maiores valores de $\delta^{13}\text{C}$ apresentados pelo carbono anomérico dos 2-halo-tetrahidropiranos em comparação ao carbono análogo dos halocicloexanos.

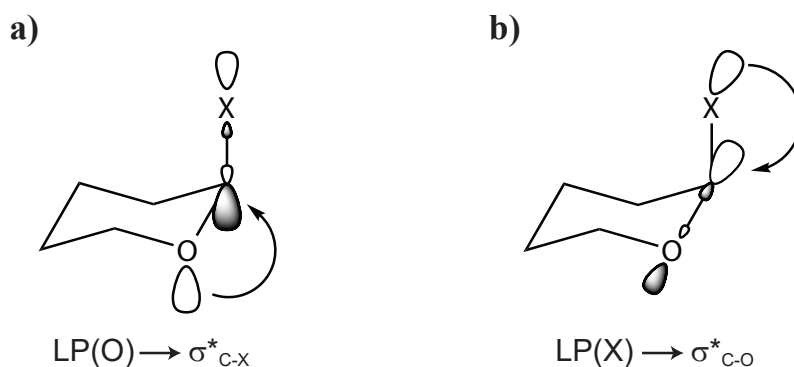


Figura 7: Interações hiperconjugativas (a) endo-anomérica e (b) exo-anomérica presentes em 2-halo-tetrahidropiranos. Ilustração adaptada da referência 58.

1.4 Deslocamento Químico de ^{13}C no Estudo de Efeito de Substituintes

O ^{13}C é um núcleo extensivamente estudado na RMN devido a sua importância para a caracterização e o assinalamento de compostos orgânicos. A extensa faixa de deslocamento químico, de mais de 200 ppm, faz com que pequenas mudanças na estrutura eletrônica acarretem em diferenças consideráveis no $\delta^{13}\text{C}$, possibilitando, por exemplo, o estudo de efeito de substituintes e grupos funcionais.⁶⁵⁻⁶⁷

As tendências de $\delta^{13}\text{C}$ normalmente são explicadas pelo aumento ou redução de densidade eletrônica sobre o núcleo de carbono, no qual o primeiro resulta num efeito de blindagem e o segundo numa desblindagem do núcleo. Por isso substituintes que doam densidade eletrônica sobre o átomo de carbono reduzem os valores de $\delta^{13}\text{C}$, enquanto que os grupos retiradores resultam num aumento do mesmo.^{66,68}

Valores de $\delta^{13}\text{C}$ são costumeiramente utilizados como ferramenta para o entendimento dos efeitos de substituintes sobre compostos aromáticos, especialmente para suportar a reatividade do anel arila frente a reações de substituição eletrofílica aromática. Tais substituintes são classificados como ativantes ou desativantes ao anel aromático, uma vez que o primeiro aumenta a densidade eletrônica sobre o anel e o último a reduz.^{69,70} Além disso, a ativação/desativação acontece preferencialmente em algumas posições, logo os substituintes são também classificados como *orto*, *meta* ou *para* dirigentes.⁶⁶⁻⁶⁸ Dentre os vários substituintes estudados, os grupos amino (NH_2), nitro (NO_2) e os halogênios (F, Cl, Br e I) destacam-se por serem grupos que causam fortes efeitos sobre a estrutura eletrônica de compostos aromáticos.

Os substituintes NH_2 e NO_2 são largamente estudados em química orgânica devido às suas propriedades eletrônicas opostas. Enquanto o NH_2 é um ativante *orto* e *para*, o NO_2 é um desativante nas mesmas posições.⁶⁶ Basicamente os efeitos dos substituintes podem ser divididos em indutivos e de ressonância (ou mesoméricos) e dependem da posição do substituinte em relação aos átomos de carbono.^{66,71} Apesar do efeito indutivo ser importante para os substituintes NH_2 e NO_2 , pelo qual ambos os grupos são retiradores, os efeitos característicos de cada um dos grupos são comumente explicados pelas estruturas de ressonância (Fig. 8).

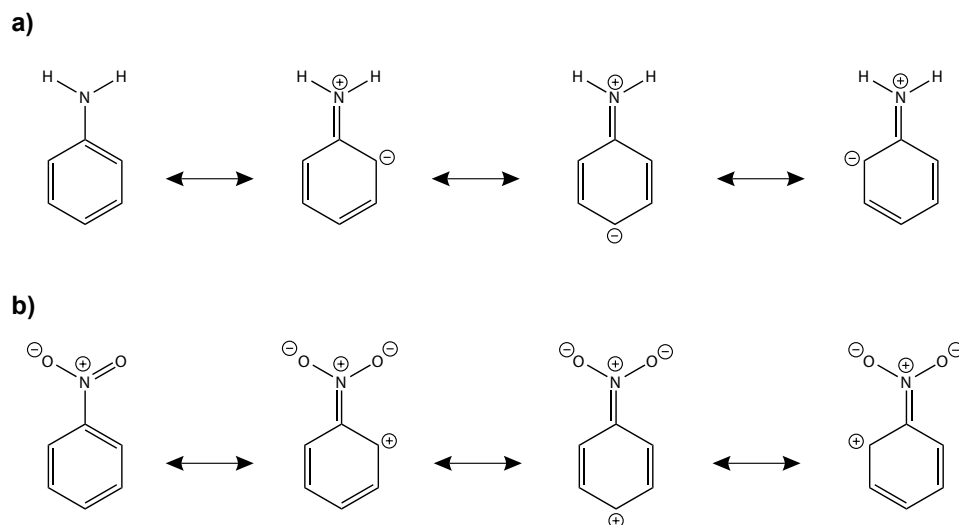


Figura 8: Estruturas de ressonância para **a)** anilina e **b)** nitrobenzeno.

O efeito de ressonância sugere um acúmulo/depleção da densidade eletrônica do sistema π nos carbonos em *orto* e *para* na presença do NH_2/NO_2 , respectivamente.⁶⁶ O trabalho de Stasyuk et al.,⁷² confirma a importância da deslocalização eletrônica na reatividade da anilina e do nitrobenzeno mediante o emprego de cálculos de DFT e pela análise de carga atômica pelo método VDD (do inglês *Voronoi Deformation Density*).

Em sistemas aromáticos, os halogênios são classificados como grupos desativantes e como *orto* e *para* dirigentes. O comportamento desativante está relacionado com o forte efeito indutivo que retira densidade eletrônica do anel aromático, especialmente para os átomos de flúor ou cloro. Os efeitos de ressonância direcionam o ataque eletrofílico para as posições *orto* e *para* como resultado da conjugação existente entre o $\text{LP}_3(\text{X})$ e o sistema π do anel, de maneira similar ao que ocorre para a anilina e está representado na Figura 8a.⁶⁶

2 Justificativa

Ao analisar tendências de deslocamento químico, é de senso comum associar altas densidades eletrônicas a uma blindagem nuclear mais intensa, e vice-versa, baseado no modelo clássico para compostos diamagnéticos, no qual o $\mathbf{B}_1$ se opõe ao $\mathbf{B}_0$. Entretanto, a interpretação quântica do σ apresenta uma complexidade muito maior e, consequentemente, nem sempre a relação clássica é suficiente para explicar as tendências experimentais. Os assuntos introduzidos na seção 1 evidenciam que a magnitude do σ não está relacionada com a densidade eletrônica de uma maneira simples, haja visto que o campo induzido é descrito teoricamente por orbitais

ocupados e não ocupados e, além disso, pelas interações magnéticas entre eles.

Neste contexto, uma análise minuciosa da estrutura eletrônica e de seus efeitos sobre o deslocamento químico se faz necessária, tendo em mente que muitos comportamentos experimentais ainda não são completamente compreendidos, mesmo para um núcleo extensivamente estudado como o ^{13}C . Ademais, os papéis de repulsões estéricas e hiperconjugações sobre o σ ainda não são consenso na literatura, especialmente os efeitos sobre os termos σ^{dia} , σ^{para} e σ^{SO} e também sobre suas componentes principais σ_{11} , σ_{22} e σ_{33} .

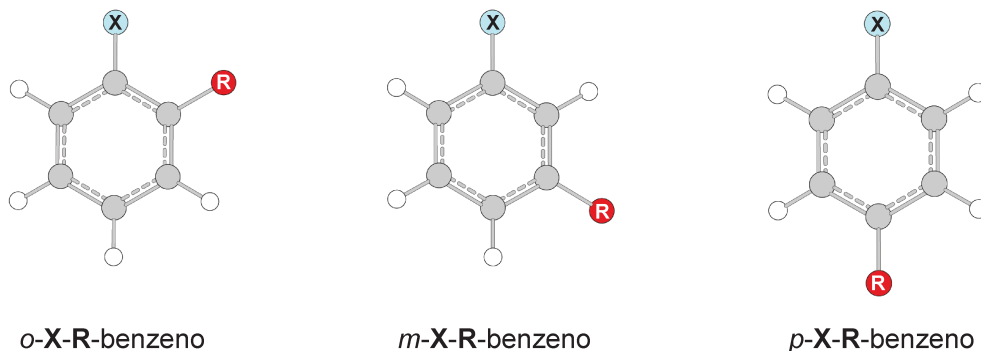
Com vistas a alcançar um entendimento mais completo do σ , neste trabalho dois grupos de compostos são avaliados separadamente: 1) halobenzenos substituídos (derivados nitro e amino) e 2) 1,2-dihaloetenos. A escolha pelo estudo dos halobenzenos deve-se a recentes publicações^{69,73} que reportaram a desblindagem dos hidrogênios do benzeno como sendo originada de contribuições de orbitais σ , e não de orbitais π como amplamente aceito na comunidade química. Já os 1,2-dihaloetenos foram selecionados pelas diferenças consideráveis entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ dos isômeros *cis* e *trans*, como é o caso do 1,2-diiodoeteno no qual a diferença atinge cerca de 17 ppm.

3 Objetivos

3.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar os mecanismos de blindagem e desblindagem responsáveis pelas tendências de $\delta^{13}\text{C}$ ligado ao halogênio em dois grupos de compostos orgânicos (Fig 9), mediante o emprego de cálculos DFT e análise de decomposição do σ em contribuições de orbitais localizados.

a) halobenzenos substituídos



b) 1,2-dihaloetenos



Figura 9: Estruturas dos compostos estudados neste trabalho, sendo **X** = F, Cl, Br ou I e **R** = H, NH₂ ou NO₂.

3.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho consistem em:

1. Avaliar a série dos halogênios (F a I) a fim de identificar casos de DNH ou DIH e compreender o efeito HALA nos derivados de bromo e iodo;
2. Determinar o efeito da posição dos substituintes NH₂ e NO₂ sobre o $\delta^{13}\text{C}$;
3. Verificar como os arranjos *cis* e *trans* pode afetar a blindagem nuclear e até mesmo o efeito do átomo pesado;
4. Identificar os mecanismos paramagnéticos de blindagem analisando as componentes principais σ_{11} , σ_{22} e σ_{33} ;
5. Utilizar a análise de decomposição dos termos σ^{dia} , σ^{para} e σ^{SO} em orbitais representando os elétrons próximos ao núcleo (CR - do inglês *core*), ligações químicas, LPs e orbitais antiligantes com o intuito de permitir uma visão detalhada de como a estrutura eletrônica e o σ estão relacionados em cada sistema molecular.

4 Materiais e Métodos

4.1 Metodologia Experimental

Os $\delta^{13}\text{C}$ dos isômeros *cis* e *trans* do 1,2-difluoroeteno foram obtidos da literatura.⁷⁴ Para os demais compostos medidas experimentais foram realizadas. Dentre esses, apenas os isômeros do 1,2-diiodoeteno foram sintetizados de acordo com o procedimento descrito na referência 75, enquanto os demais compostos foram comercialmente adquiridos e utilizados sem purificação prévia.

4.1.1 Síntese dos Isômeros *cis* e *trans*-1,2-diiodoeteno

A síntese baseou-se na metodologia desenvolvida por Noyes et al.,⁷⁵ e consistiu de duas reações: a primeira referente a obtenção do isômero *trans* e a segunda à isomerização ao *cis*. Na primeira reação foram adicionados 50 mL de álcool etílico (grau HPLC) e 15 g de iodo molecular num balão de três bocas de fundo redondo, mantidos em agitação para a completa solubilização do iodo. Um sistema de borbulhamento de gás foi acoplado ao balão, bem como um condensador de bolas (Fig. 10). Acetileno (White Martins, pureza 2.8 e grau absorção atômica) foi borbulhado na solução alcoólica de iodo durante 10 h à temperatura de 25°C. Ao final do período, os cristais formados foram filtrados a vácuo, lavados com álcool etílico e secos sob pressão reduzida (~10 mmHg). A caracterização do produto foi realizada pelos experimentos de RMN de ^1H e ^{13}C apresentados no Apêndice A.

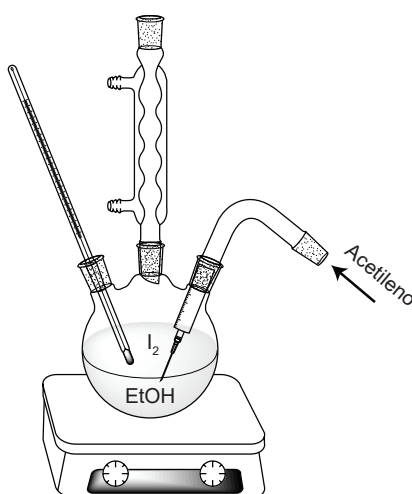


Figura 10: Ilustração do sistema utilizado para a síntese do *trans*-1,2-diiodoeteno.

Para a obtenção do *cis*-1,2-diiodoeteno, 0,10 g do isômero *trans* e 0,10 g de iodo molecular foram colocados num balão de fundo redondo acoplado a um condensador. O sistema foi mantido em agitação e aquecimento a 160°C durante dois dias. Depois deste tempo e resfriamento do sistema até temperatura ambiente, a amostra de RMN foi preparada sem purificação. A caracterização do produto foi realizada pelos experimentos de RMN de ^1H e ^{13}C apresentados no Apêndice A.

trans-1,2-diiodoeteno: **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7,09 (2H, s). **RMN ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 80,35 (2C, s).

cis-1,2-diiodoeteno: **RMN ^1H** (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7,84 (2H, s). **RMN ^{13}C** (150 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 97,83 (2C, s).

4.1.2 Experimentos de RMN

Os experimentos de RMN foram realizados em três espectrômetros Bruker Avance III equipados com sondas de 5 mm e operando a 9,4 T (400,18 MHz para ^1H e 100,63 MHz para ^{13}C), 11,7 T (499,87 MHz para ^1H e 125,70 MHz para ^{13}C) e 14,1 T (600,17 MHz para ^1H e 150,91 MHz para ^{13}C).

As amostras foram filtradas e preparadas como soluções de aproximadamente 15 mg cm^{-3} em CDCl_3 ou $\text{DMSO}-d_6$. Os sinais de ^1H foram referenciados em relação ao valor do TMS, enquanto que as calibrações dos espectros de ^{13}C foram feitas em relação ao sinal do CDCl_3 (77,23 ppm) ou $\text{DMSO}-d_6$ (39,51 ppm). Mapas de contorno 2D ^1H - ^{13}C HSQC e ^1H - ^{13}C HMBC foram realizados nos casos onde apenas os espectros de ^{13}C não foram suficientes para a identificação dos carbonos de interesse.

4.2 Metodologia Computacional

Em relação aos detalhes computacionais, todos os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados por DFT utilizando o pacote *Amsterdam Density Functional* (ADF)^{76,77} nas versões 2013⁷⁸ e 2014.⁷⁹

4.2.1 Calibração de Método

Testou-se diferentes combinações de funcionais, funções de base e adição de solvatação implícita, a fim de determinar quais conjuntos forneceriam $\delta^{13}\text{C}$ mais próximos dos dados expe-

rimentais. Em todas as moléculas estudadas, os cálculos de $\sigma^{13}\text{C}$ foram realizados com o mesmo funcional empregado no cálculo preliminar de otimização das geometrias.

Os funcionais avaliados foram o B3LYP,^{10, 11, 80, 81} PBE0,^{13, 16, 82, 83} BP86^{58, 62, 84, 85, 93} e KT2.^{22, 53, 54, 86} Verificou-se o efeito das funções de base de Slater⁸⁷ TZ2P e QZ4P para todos os átomos. Efeitos de dispersão não foram considerados em razão das moléculas estudadas serem pequenas. O modelo COSMO (do inglês *Conductor-like screening model*),⁸⁸ com parâmetros para clorofórmio, foi aplicado para simular implicitamente os efeitos do solvente. Os efeitos relativísticos foram incluídos mediante o uso do Hamiltoniano ZORA contendo apenas correções escalares (SR-ZORA), e de modo mais amplo o acoplamento spin-órbita (SO-ZORA).^{39-41, 89}

Utilizou-se o módulo ‘NMR’ implementado no ADF para os cálculos do $\sigma^{13}\text{C}$, incluindo as correções relativísticas de 2-componentes (ZORA) e de origem *gauge* via o método GIAO (do inglês *gauge-including atomic orbital*).⁹⁰ Para os halobenzenos, contribuições adicionais oriundas de termos do potencial de troca-correlação (f_{XC}) foram incluídas para a melhoria do cálculo da componente σ^{SO} nos derivados de bromo e iodo.⁹¹

A escolha do melhor nível de teoria para cada grupo de moléculas baseou-se na comparação do valores experimentais e calculados de $\delta^{13}\text{C}$. Os deslocamentos químicos teóricos foram obtidos mediante o cálculo do $\sigma^{13}\text{C}$ para a referência TMS. Para os 1,2-dihaloetenos, os $\delta^{13}\text{C}$ foram estimados através da Equação 18a e para os halobenzenos a Equação 18b foi a empregada.

$$\text{a) } \delta_i = \sigma_{\text{TMS}} - \sigma_i \quad ; \quad \text{b) } \delta_i = \sigma_{\text{benz}} - \sigma_i + \delta_{\text{benz}} \quad (18)$$

no qual σ_i é o tensor blindagem do carbono em estudo, e σ_{TMS} e σ_{benz} correspondem, respectivamente, a blindagem do núcleo de carbono do TMS e benzeno. Para os halobenzenos e seus derivados, o deslocamento químico experimental do ^{13}C do benzeno (δ_{benz}), em relação ao TMS, foi considerado como uma referência secundária a fim de cancelar erros nos valores calculados.

4.2.2 Decomposições do $\sigma^{13}\text{C}$

A decomposição do $\sigma^{13}\text{C}$ em termos de NLMOs (do inglês *Natural Localized Molecular Orbitals*) e NBOs (do inglês *Natural Bond Orbitals*) foi realizada com o nível de teoria mais adequado através dos orbitais gerados com SR-ZORA pelo código NBO 6.0⁹² implementado no ADF. Detalhes à respeito desta análise constam nas referências 17, 26 e 93.

As três componentes da blindagem (σ^{dia} , σ^{para} e σ^{SO}) também foram decompostas em

contribuições dos orbitais localizados, bem como as suas componentes principais (σ_{11} , σ_{22} e σ_{33}). A grande dificuldade dessa análise consistiu na distinção entre σ^{para} e σ^{SO} , uma vez que termos cruzados entre os operadores OP, OZ, FC, SD e SZ surgem na Equação 15.²³ Por isso, a estimativa de cada uma das componentes foi efetuada por intermédio de dois cálculos: 1) SR-ZORA ($\sigma^{\text{total}} = \sigma^{\text{dia}} + \sigma^{\text{para}}$) e 2) SO-ZORA ($\sigma^{\text{total}} = \sigma^{\text{dia}} + \sigma^{\text{para}} + \sigma^{\text{SO}}$).

Como os efeitos SO sobre o σ^{dia} são normalmente muito pequenos, este termo corresponde ao valor obtido pelo cálculo SO-ZORA. Já as contribuições SO são contabilizadas pela diferença entre a soma $\sigma^{\text{para}} + \sigma^{\text{SO}}$, proveniente do cálculo SO-ZORA, e a contribuição σ^{para} oriunda do SR-ZORA. Desta maneira, o σ^{para} corresponde a uma blindagem paramagnética obtida pelo cálculo SR-ZORA, enquanto o σ^{SO} refere-se às contribuições do próprio acoplamento SO somadas aos efeitos SO sobre o termo σ^{para} .

4.2.3 Cálculo de Carga Atômica

Cargas atômicas foram calculadas para os halobenzenos e derivados substituídos pelo método VDD (do inglês *Voronoi Deformation Density*).⁹⁴ A geometria de cada molécula foi otimizada assumindo uma simetria C_s , de modo a possibilitar uma decomposição das cargas atômicas nas representações irredutíveis A' e A'' , as quais correspondem aos rearranjos eletrônicos ocorridos no sistema σ e π , respectivamente. Para analisar os rearranjos de carga atômica causados pelos substituintes NH_2 e NO_2 (R), os fragmentos radicais X-Ph $\cdot$ e R $\cdot$ foram gerados usando a aproximação DFT de camada aberta. Todos os cálculos foram realizados no nível de teoria definido na calibração. Informações adicionais sobre o método VDD podem ser encontradas nas referências 72 e 95.

5 Resultados e Discussão

5.1 Halobenzenos Substituídos

Para o estudo dos mecanismos de blindagem/desblindagem de ^{13}C causados por grupos doadores (NH_2) e retiradores (NO_2) de densidade eletrônica, o átomo de carbono C1 (Fig. 11) ligado ao halogênio foi estudado. R = H e/ou X = H também foram avaliados a fim de analisar, respectivamente, os efeitos dos grupos X e R individualmente.

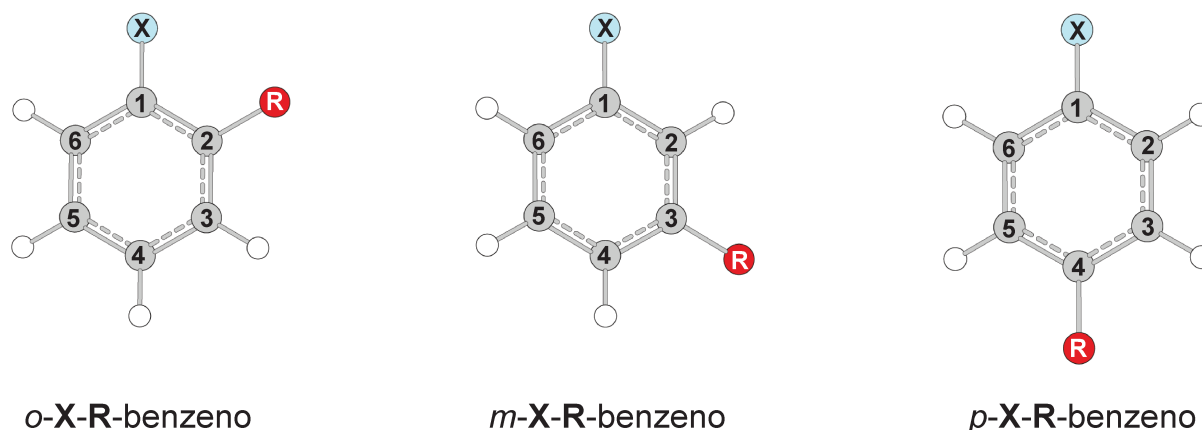


Figura 11: Estruturas e numeração dos átomos de carbono para os halobenzenos e derivados estudados.

5.1.1 Deslocamentos Químicos de ^{13}C Experimentais

Os valores experimentais de $\delta^{13}\text{C}$ medidos em solvente apolar (CDCl_3) e polar ($\text{DMSO}-d_6$) são apresentados na Tabela 1. As variações de $\delta^{13}\text{C}$ em função da polaridade do solvente foram de cerca de 1-2 ppm para a maioria dos compostos e de 3-5 ppm apenas para os *p*-X- NH_2 -benzenos. Apesar dessas diferenças, os efeitos relacionados aos grupos X e R não são significativamente afetados pela natureza do solvente, o que indica que as tendências experimentais originam-se de efeitos eletrônicos intrínsecos de cada molécula.

Tabela 1: Deslocamentos químicos experimentais do núcleo C1^{a,b} para os isômeros *orto* (*o*-), *meta* (*m*-) e *para* (*p*-) dos X-R-benzenos em CDCl_3 e $\text{DMSO}-d_6$.

R	H		F		Cl		Br		I	
	CDCl_3	DMSO	CDCl_3	DMSO	CDCl_3	DMSO	CDCl_3	DMSO	CDCl_3	DMSO
H	128,5	128,3	163,1	162,2	134,5	133,1	122,7	121,7	94,6	94,8
<i>o</i> - NH_2	115,3	113,8	151,9	150,7	119,5	117,0	109,5	107,4	84,4	83,1
<i>m</i> - NH_2	129,5	128,8	164,1	163,3	135,0	133,4	123,3	122,1	95,1	95,1
<i>p</i> - NH_2	118,7	115,6	156,7	154,2	123,3	118,7	110,4	106,0	79,6	75,6
<i>o</i> - NO_2	123,6	123,2	155,7	154,6	127,3	124,8	114,7	112,8	86,4	87,7
<i>m</i> - NO_2	129,5	129,8	162,6	161,7	135,7	134,0	123,1	122,0	93,7	94,9
<i>p</i> - NO_2	134,8	135,2	166,5	165,7	141,6	140,1	130,2	129,3	102,9	104,4

^a em ppm. ^b Erro experimental de 0,1 ppm.

5.1.2 Calibração de Método

A definição do nível de teoria mais adequado para o estudo dos halobenzenos e derivados amino e nitro substituídos foi realizada mediante a comparação entre os valores de $\delta^{13}\text{C1}$ teóricos e os medidos experimentalmente. A Figura 12 mostra os resultados de percentual de erro apenas dos halobenzenos, no entanto, a calibração foi realizada para todos os compostos, cujos valores de erro encontram-se nas Tabelas 12 a 15 do Apêndice B.

A Figura 12 mostra que o funcional PBE0 foi o que apresentou os menores percentuais de erro na série dos halogênios. O aumento da função de base de TZ2P para QZ4P (Fig. 12a) não se mostrou importante para a melhoria da acurácia dos cálculos, tendo em vista que os erros foram semelhantes entre as duas bases. Já a inclusão implícita de CHCl_3 (Fig. 12b) mostrou-se necessária para a obtenção de $\delta^{13}\text{C1}$ teóricos mais próximos dos experimentais. Os resultados para as haloanilinas e halonitrobenzenos apresentaram os mesmos comportamentos, indicando que o mesmo nível de teoria pode ser aplicado para todos os compostos.

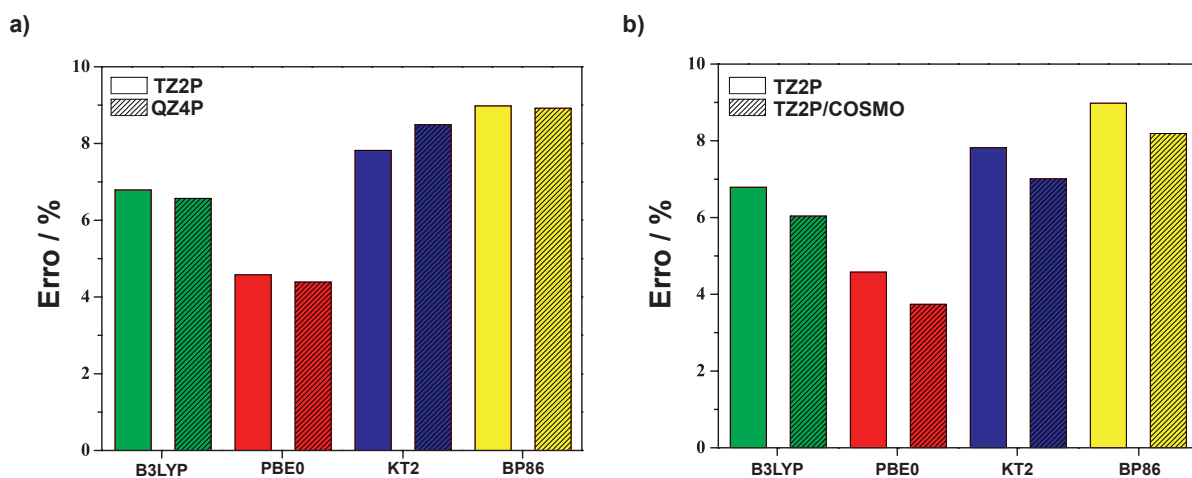


Figura 12: Erro percentual nos cálculos de $\delta^{13}\text{C1}$ em diferentes combinações de funcionais (B3LYP, PBE0, KT2 ou BP86), **(a)** funções de base (TZ2P ou QZ4P) e **(b)** com inclusão ou não de solvatação implícita (COSMO). Cada valor corresponde a média dos erros obtidos na série dos halogênios.

Estudos atuais de $\delta^{13}\text{C}^{9,13,52}$ costumam selecionar níveis de teoria que apresentem desvios de até 5% em relação aos valores experimentais. Logo, apesar do PBE0 apresentar o menor erro médio na série dos halogênios, os desvios nos derivados iodados ainda foram superiores aos esperados (Tab. 2). Com o propósito de reduzir esse erro, a correção f_{XC}^{91} foi adicionada aos cálculos para incluir termos referentes a resposta do potencial de troca-correlação à perturbação do campo magnético externo, os quais são negligenciados nos cálculos padrões do ADF.

Tabela 2: Erro percentual do $\delta^{13}\text{C}_{\text{teor}}$ calculado com o funcional PBE0, aplicando as funções de base TZ2P ou QZ4P e em fase isolada ou CHCl_3 (COSMO) para os X-benzenos. Os erros foram determinados pela comparação com os valores experimentais $\delta^{13}\text{C}_{\text{exp}}$.

R	X	TZ2P		PBE0 QZ4P		TZ2P/ CHCl_3 Termos f_{XC}^a
		isolada	CHCl_3	isolada	CHCl_3	
H	F	2,07	1,66	1,74	1,32	1,68
	Cl	3,39	2,22	2,97	1,87	2,83
	Br	5,23	4,09	4,78	3,78	3,16
	I	7,64	6,98	8,07	7,55	1,54
	Média	4,58	3,74	4,39	3,63	2,30

^a Adição de termos oriundos do potencial de troca-correlação (f_{XC}) à contribuição spin-órbita.

A inclusão da correção f_{XC} foi realmente eficiente na redução do erro percentual para o iodobenzeno (Tab. 2), haja visto que o valor foi de aproximadamente 7% para 1,54%. Essa grande minimização do erro fez com que a média para a série X passasse a ser de 2,30%. Os derivados de flúor e cloro não foram afetados significativamente pelo fato da correção f_{XC} atuar sobre o termo σ^{SO} , normalmente muito pequeno para esses halogênios.

5.1.3 Tendências Gerais de $\delta^{13}\text{C}$ e $\sigma^{13}\text{C}$

As tendências experimentais foram adequadamente descritas pelos valores obtidos teoricamente, conforme mostrado nas Figuras 13 e 14, o que justifica o nível de teoria PBE0/TZ2P/COSMO/ f_{XC} . As geometrias de todos compostos constam no Apêndice C.

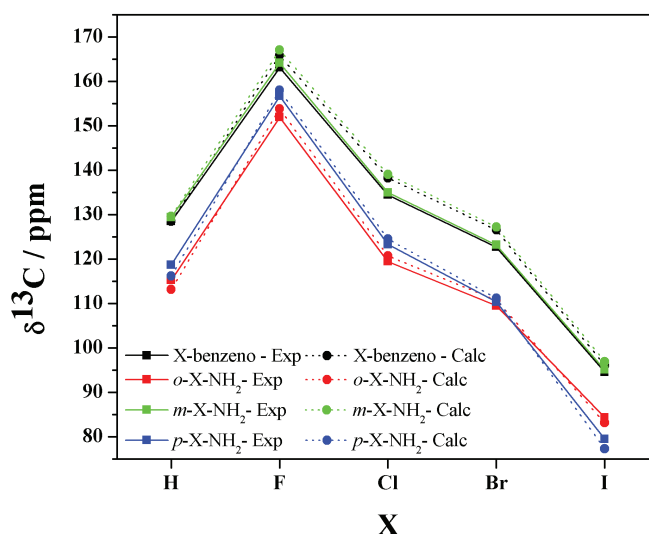


Figura 13: Deslocamentos químicos experimentais (Exp, em CDCl_3) e teóricos (Calc) do núcleo C1 ($\delta^{13}\text{C}$) para os X-benzenos e X-NH₂-benzenos calculados em PBE0/TZ2P/COSMO/ f_{XC} .

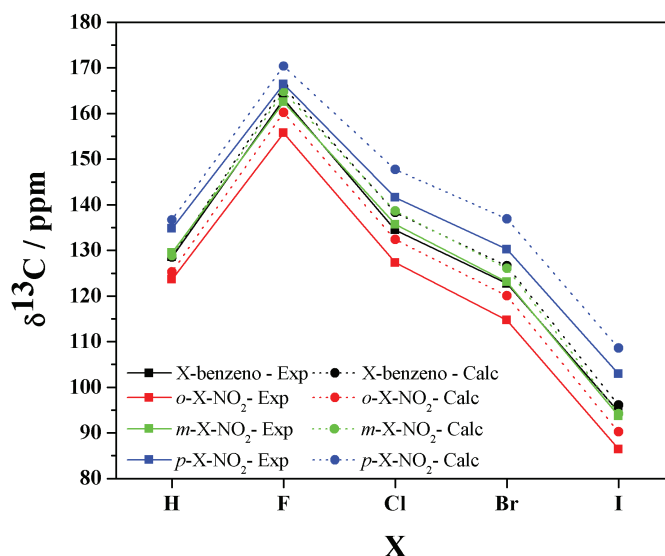


Figura 14: Deslocamentos químicos experimentais (Exp, em CDCl_3) e teóricos (Calc) do núcleo C1 ($\delta^{13}\text{C}$) para os X-benzenos e X- NO_2 -benzenos calculados em PBE0/TZ2P/COSMO/ f_{XC} .

As tendências mostradas nas Figuras 13 e 14 indicam que os efeitos dos substituintes X no $\delta^{13}\text{C1}$ são mais intensos do que os provocados pelos grupos R, pois enquanto a faixa de variação do $\delta^{13}\text{C1}$ atinge aproximadamente 80 ppm para o primeiro, 17 ppm é a encontrada para o último. Com relação ao grupo X, observa-se um aumento do $\delta^{13}\text{C1}$ de H a F e um pronunciado efeito DNH (redução do δ) ao longo da série dos halogênios para todos os sistemas estudados.

Comparado ao X-benzeno, o núcleo de C1 sofre uma redução do seu δ quando o grupo NH_2 está substituído nas posições *orto* e *para* (Fig. 13), sendo o efeito mais intenso sobre *orto* quando X = H, F ou Cl (cloro), muito similar para ambos os isômeros em Br, e superior para o *para* nos derivados de iodo. No caso das moléculas com substituinte NO_2 , entretanto, o comportamento do $\delta^{13}\text{C1}$ em função da posição do substituinte é variável, um vez que o NO_2 em posição *para* causa um aumento no seu valor e uma diminuição é observada no arranjo *orto* (Fig. 14). Em todos os casos estudados a presença do grupo R na posição *meta* não provoca significativos efeitos sobre o $\delta^{13}\text{C1}$, tendo em vista que os valores são similares aos respectivos X-benzenos.

Para melhor compreender como a estrutura eletrônica afeta os valores de δ , a discussão em termos do tensor blindagem nuclear se faz necessária. As tendências anteriormente citadas para o $\delta^{13}\text{C1}$ podem ser reescritas para o $\sigma^{13}\text{C1}$ como:

I A substituição do átomo de H por F causa uma desblindagem do C1 em todos os casos;

II O DNH ao longo da série dos halogênios (X) produz um aumento da blindagem do C1 conforme o incremento do número atômico de X;

- III Em relação ao X-benzeno, o substituinte NH_2 provoca um aumento da blindagem do C1 tanto na posição *orto* quanto na *para*;
- IV Com relação ao X-benzeno, o efeito do grupo NO_2 é de aumentar a blindagem do C1 quando em posição *orto* e desblindar o mesmo em um arranjo *para*;
- V Ambos os substituintes em posição *meta* não provocam alterações significativas nos valores de blindagem de C1 em comparação ao X-benzeno.

5.1.4 Análise das Componentes σ^{dia} , σ^{para} e σ^{SO}

A decomposição do $\sigma^{13}\text{C1}$ nas suas componentes σ^{dia} , σ^{para} e σ^{SO} possibilitou a identificação dos mecanismos de blindagem/desblindagem responsáveis por cada tendência descrita anteriormente. Os resultados apresentados nas Figuras 15-17 indicam que as componentes σ^{para} e σ^{SO} são as mais importantes para o entendimento dos efeitos dos grupos X e R. Essas figuras expõem as diferenças dos valores das componentes em relação ao benzeno com a finalidade de possibilitar uma comparação mais fácil dos resultados. Os valores numéricos correspondentes encontram-se na Tabela 16 do Apêndice D.

O termo σ^{dia} (Fig. 15) é afetado principalmente pelo grupo X, com valores similares para H e F, e um aumento de aproximadamente 10 ppm para Cl, Br e I. Os efeitos de R sobre o σ^{dia} são menores que 1 ppm e, portanto, podem ser negligenciados. Apesar das variações do σ^{dia} com relação ao grupo X existirem, esses efeitos têm valores pouco expressivos para a blindagem total, o que simplifica a discussão às componentes σ^{para} e σ^{SO} .

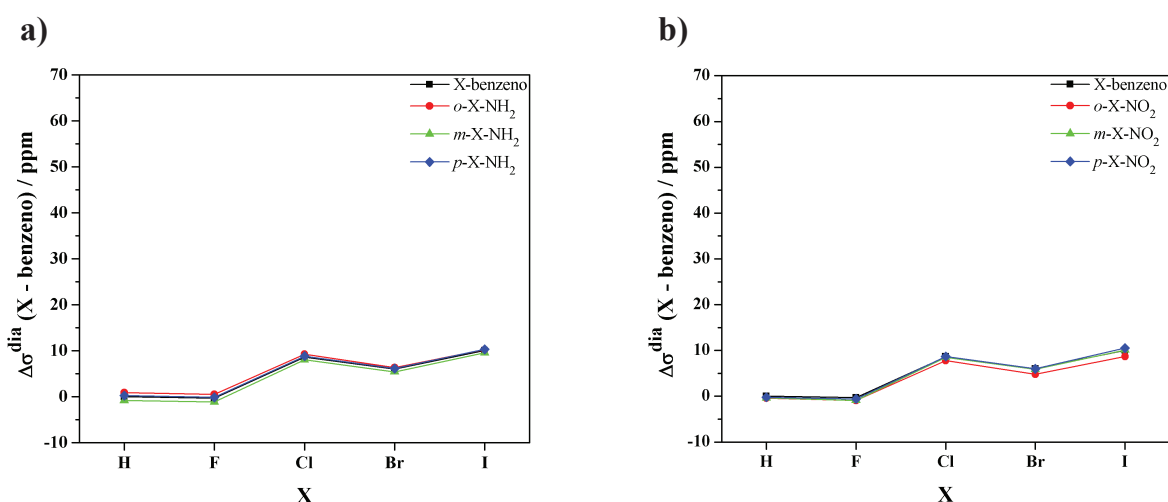


Figura 15: Decomposição do $\sigma^{13}\text{C1}$ na contribuição diamagnética (σ^{dia}) para os X-benzenos, a) X- NH_2 -benzenos e b) X- NO_2 -benzenos. As tendências são relativas ao benzeno em 0 ppm.

A componente σ^{SO} (Fig. 16) aumenta significativamente na série X, como é esperado para o efeito HALA, já que os efeitos relativísticos crescem com a carga nuclear de X. O aumento da blindagem de F a I é causado tanto pela σ^{SO} quanto pelo σ^{para} , pois ambos os termos acabam somando-se. A variação do σ^{para} na série X é mais importante para os derivados de F e Cl, enquanto a participação do σ^{SO} torna-se significativa a partir do Br. Os valores de σ^{SO} são próximos entre si para os compostos nitro substituídos, em contrapartida um efeito interessante é observado para o isômero *orto* dos amino derivados (Fig. 16a), pois a contribuição SO aumenta menos intensamente que nos X-benzenos e nos seus isômeros *meta* e *para*. Este efeito sobre o σ^{SO} é acompanhado de uma redução na diferença do σ^{para} entre as posições *orto* e *para* do NH_2 (Fig. 17a), os quais combinados levam a uma inversão na ordem do $\delta^{13}\text{C1}$ entre estes isômeros do NH_2 quando $X = \text{I}$ (Fig. 13).

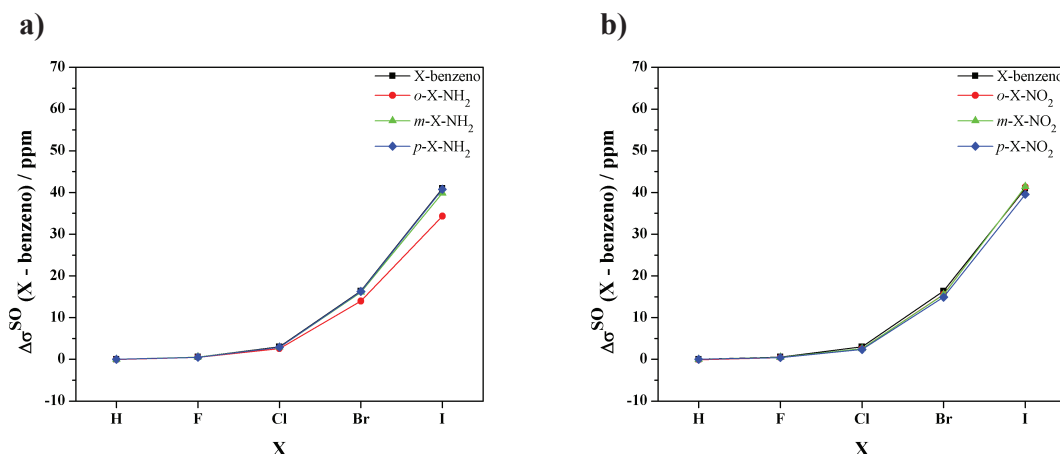


Figura 16: Decomposição do $\sigma^{13}\text{C1}$ na contribuição spin-órbita (σ^{SO}) para os X-benzenos, a) X-NH₂-benzenos e b) X-NO₂-benzenos. As tendências são relativas ao benzeno em 0 ppm.

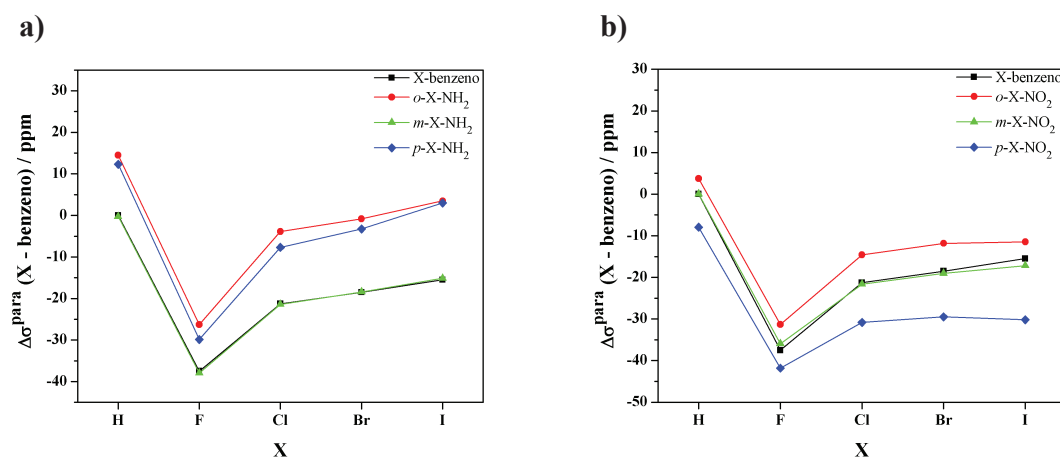


Figura 17: Decomposição do $\sigma^{13}\text{C1}$ na contribuição paramagnética (σ^{para}) para os X-benzenos, a) X-NH₂-benzenos e b) X-NO₂-benzenos. As tendências são relativas ao benzeno em 0 ppm.

Os efeitos dos grupos R são essencialmente descritos pela componente σ^{para} (Figura 17). Para as diferentes posições de R, as tendências ao longo da série X apresentam perfis semelhantes, o que sugere que os mesmos mecanismos de blindagem/desblindagem são responsáveis pelas variações do σ^{para} , porém com diferentes magnitudes. Ademais, o σ^{para} é fortemente afetado pela presença do átomo de flúor ligado ao C1, por isso duas tendências podem ser identificadas na série X: 1) σ^{para} torna-se mais negativo (≈ 40 ppm) de H a F; 2) de F a I o σ^{para} fica menos negativo, principalmente de F a Cl (10 - 20 ppm), aumentando levemente (R = NH₂) ou permanecendo relativamente constante (R = NO₂) de Cl a I.

5.1.5 Decomposição do $\sigma^{13}\text{C1}$ em Termos de Orbitais Localizados

A decomposição do $\sigma^{13}\text{C}$ em termos dos NLMOs apresenta contribuições de diversos orbitais, contudo apenas alguns dominam os efeitos dos grupos X e R, e assim acabam simplificando a análise consideravelmente. As contribuições de todos os NLMOs para cada componente do σ são expostas nas Tabelas 17-25 do Apêndice E.

O termo σ^{para} é descrito pela soma das contribuições dos NLMOs $\text{LP}_1(\text{X})$, $\text{LP}_3(\text{X})$, $\sigma_{\text{C1-C2}}$, $\sigma_{\text{C1-C6}}$, $\sigma_{\text{C1-X}}$ e $\pi_{\text{C-C}}$, enquanto que $\text{CR}(\text{C1})$, $\text{LP}_1(\text{X})$, $\sigma_{\text{C1-X}}$ e $\sigma_{\text{C1-X}}^*$ representam as tendências do σ^{SO} . Os gráficos das Figuras 18 e 19 reproduzem satisfatoriamente as variações do σ^{para} (Fig. 17) e σ^{SO} (Fig. 16) obtidas pelas contribuições de todos os NLMOs, respectivamente, indicando que os orbitais selecionados são suficientes para explicar os efeitos dos substituintes X e R.

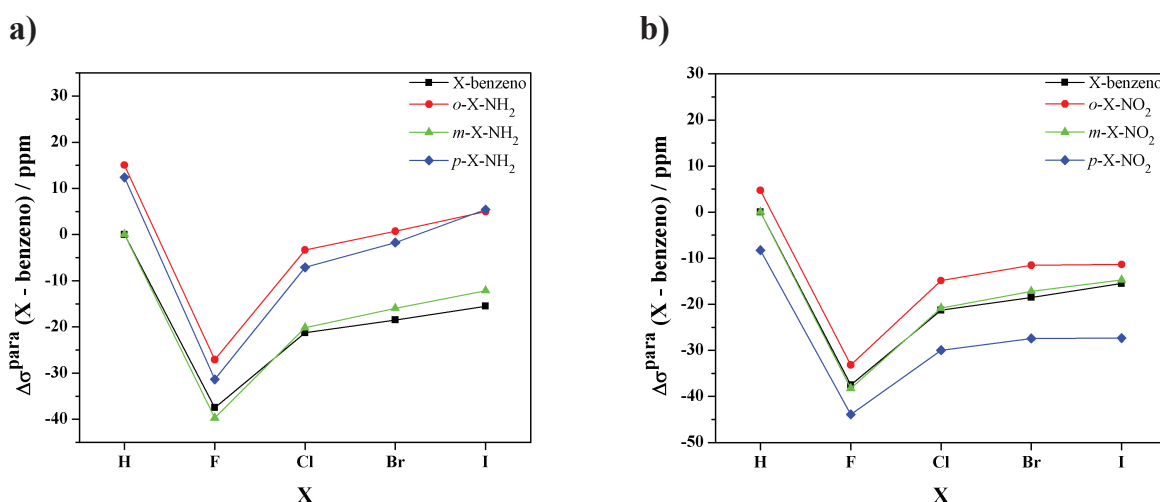


Figura 18: Soma das contribuições dos NLMOs $\text{LP}_{1,3}(\text{X})$, $\sigma_{\text{C1-C,X}}$ e $\pi_{\text{C-C}}$ para o termo σ^{para} do $\sigma^{13}\text{C1}$ dos X-benzenos, **a)** X-NH₂-benzenos e **b)** X-NO₂-benzenos. As tendências são relativas ao benzeno em 0 ppm.

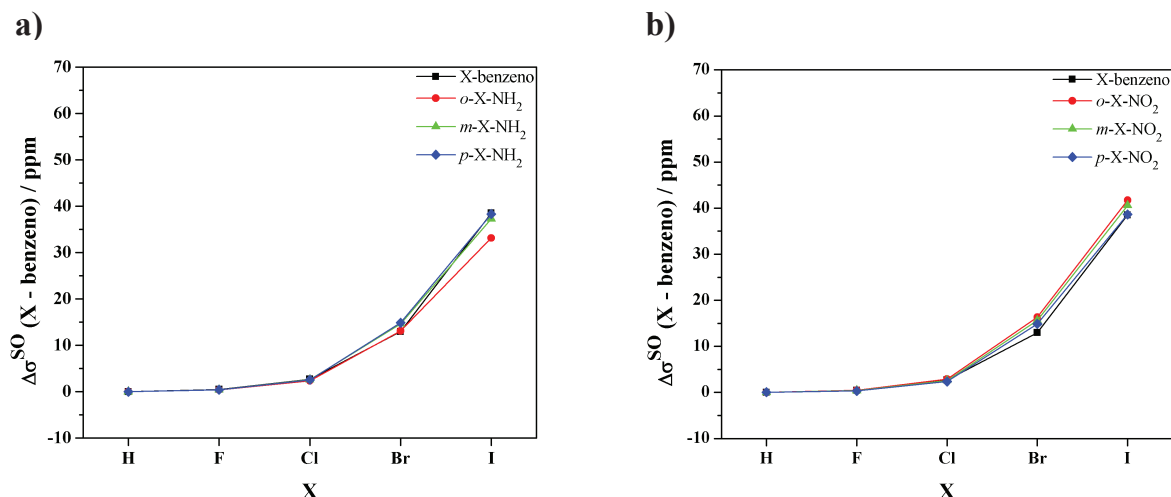


Figura 19: Soma das contribuições dos NLMOs $\text{CR}(\text{C1})$, $\text{LP}_1(\text{X})$, $\sigma_{\text{C1-X}}$ e $\sigma_{\text{C1-X}}^*$ para o termo σ^{SO} do $\sigma^{13}\text{C1}$ dos X-benzenos, **a)** X-NH₂-benzenos e **b)** X-NO₂-benzenos. As tendências são relativas ao benzeno em 0 ppm.

É importante salientar que os LPs dos halogênios e do oxigênio aparecem como orbitais no plano do anel aromático e de elevado carácter s (LP_1), no plano e de elevado carácter p (LP_2) ou puramente p perpendicular ao anel (LP_3). O LP(N) do NH₂ está conjugado com o sistema π do anel, bem como os LPs π dos oxigênios do NO₂. Com relação às componentes principais dos X-R-benzenos, σ_{11} e σ_{22} acompanham o plano do anel aromático, sendo o σ_{11} paralelo à ligação C-X, enquanto que o σ_{33} está localizado perpendicularmente ao anel (Apêndice F).

Outro ponto importante a ser destacado refere-se a utilização de NLMOs não ocupados no entendimento dos mecanismos de blindagem nuclear. Conforme informado na seção 4.2, a análise de decomposição do tensor blindagem incluindo o efeito SO foi realizada com NLMOs gerados com o Hamiltoniano SR-ZORA. Nos cálculos de SR, os NLMOs têm ocupâncias iguais a 2 (ocupados) ou 0 (não ocupados), entretanto a inclusão do acoplamento SO no cálculo acarreta em pequenas modificações nessas ocupâncias, ocasionando o surgimento de contribuições de blindagem provenientes de orbitais não ocupados, como é o caso da participação do orbital $\sigma_{\text{C1-X}}^*$ na componente σ^{SO} . NLMOs não ocupados também serão utilizados para a discussão do σ^{para} com o intuito de identificar quais interações magnéticas descrevem os resultados de blindagem, de acordo com o que foi discorrido sobre a Eq. 11 e o modelo de rotação de orbitais.

Com relação ao σ^{para} , os $\text{LP}_{1,3}(\text{X})$ são importantes apenas para compreender o aumento da desblindagem do núcleo C1 de H a F (Fig. 20). Esses pares de elétrons não ligantes contribuem, em conjunto, com cerca de -8 ppm para o σ^{para} e como os compostos não halogenados não possuem essas contribuições, valores mais negativos são obtidos para os derivados fluorados.

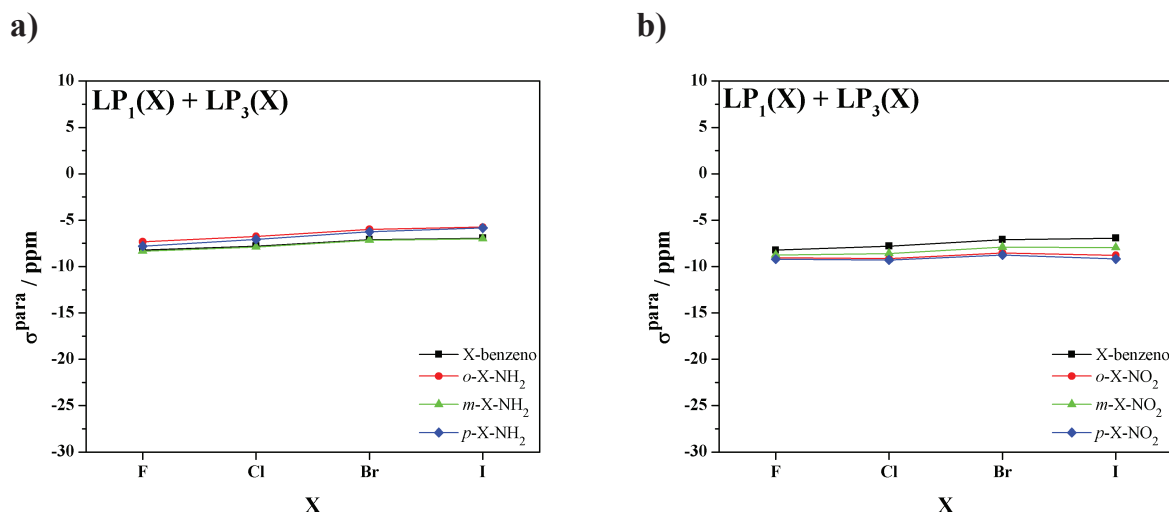


Figura 20: Contribuições da soma dos NLMOs $LP_1(X)$ e $LP_3(X)$ para o termo σ^{para} do $\sigma^{13}\text{C1}$ dos X-benzenos, **a)** X-NH₂-benzenos e **b)** X-NO₂-benzenos.

As contribuições negativas do $LP_1(X)$ provêm das componentes σ_{22} e σ_{33} , haja visto que uma rotação de 90° sobre estas pode levar o $LP_1(X)$ a se sobrepor, respectivamente, com os orbitais $\pi_{\text{C-C}}^*$ e $\sigma_{\text{C1-C}}^*$ (Fig. 21a). Já o $LP_3(X)$ apresenta contribuições paramagnéticas originadas de suas interações com orbitais $\sigma_{\text{C1-C}}^*$ e $\sigma_{\text{C1-X}}^*$, devido a aplicação do campo magnético em σ_{11} e σ_{22} (Fig. 21b), respectivamente. É importante destacar que o orbital $LP_1(X)$ não é afetado pela componente σ_{11} pois ambos estão localizados sobre o mesmo eixo cartesiano. O mesmo acontece para o orbital $LP_3(X)$ e a componente σ_{33} . As contribuições dos $LP_{1,3}(X)$ para as componentes principais (σ_{11} , σ_{22} e σ_{33}) estão presentes no Apêndice G.

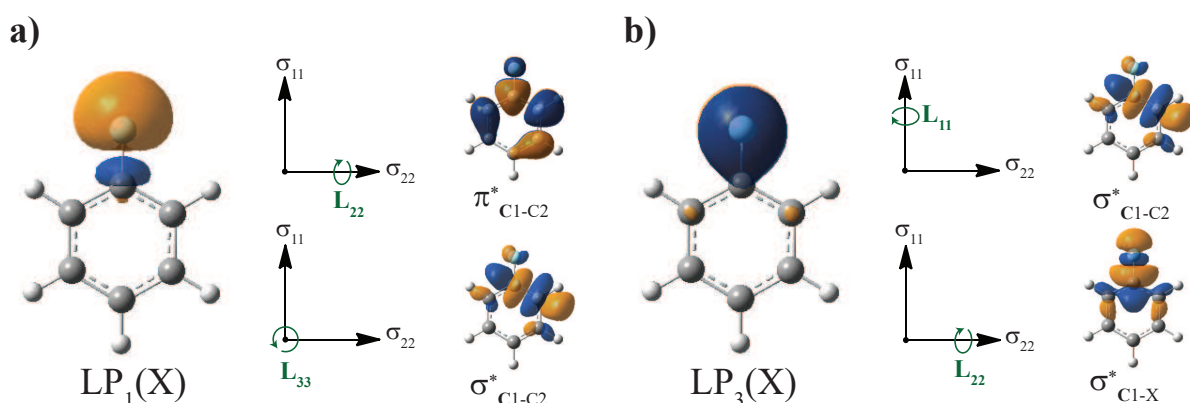


Figura 21: Representação 3D (*isosurface* = $\pm 0,03$ au) dos **a)** NLMOs $LP_1(X)$ e **b)** $LP_3(X)$ que podem rotacionar sob ação do operador de *momentum* angular (L) e apresentar simetria com os orbitais não ocupados representados.

Apesar das contribuições de cerca de -8 ppm, os $LP_{1,3}(X)$ não descrevem toda a diferença

de blindagem entre H e F (≈ 40 ppm) e, além disso, somente pequenas variações (≈ 1 ppm) ocorrem entre os isômeros de posição dos substituintes R. Isto mostra que os efeitos dos grupos X e R sobre o σ^{para} estão principalmente relacionados com orbitais do C1, como é caso dos NLMOs altamente localizados $\sigma_{\text{C1-C2}}$, $\sigma_{\text{C1-C6}}$ e $\sigma_{\text{C1-X}}$ ($\sigma_{\text{C1-C,X}}$), e também dos NLMOs $\pi_{\text{C-C}}$ que são mais deslocalizados.

Com vistas a um melhor entendimento de como ocorrem os efeitos dos orbitais σ e π sobre o σ^{para} , as contribuições dos NLMOs $\sigma_{\text{C1-C,X}}$ e $\pi_{\text{C-C}}$ serão discutidas separadamente nas próximas subseções, bem como os resultados de σ^{SO} .

5.1.6 Contribuições dos NLMOs $\pi_{\text{C-C}}$ para o σ^{para}

A Figura 22 apresenta as contribuições da soma dos três NLMOs $\pi_{\text{C-C}}$ duplamente ocupados. Os três NLMOs $\pi_{\text{C-C}}$ são altamente deslocalizados, o que é esperado para o sistema π do anel aromático. A maior parte da contribuição da soma dos três NLMOs origina-se do orbital $\pi_{\text{C1-C2}}$, uma vez que o mesmo está centrado no C1, e os outros dois orbitais afetam a blindagem através de contribuições oriundas da deslocalização sobre o átomo C1.

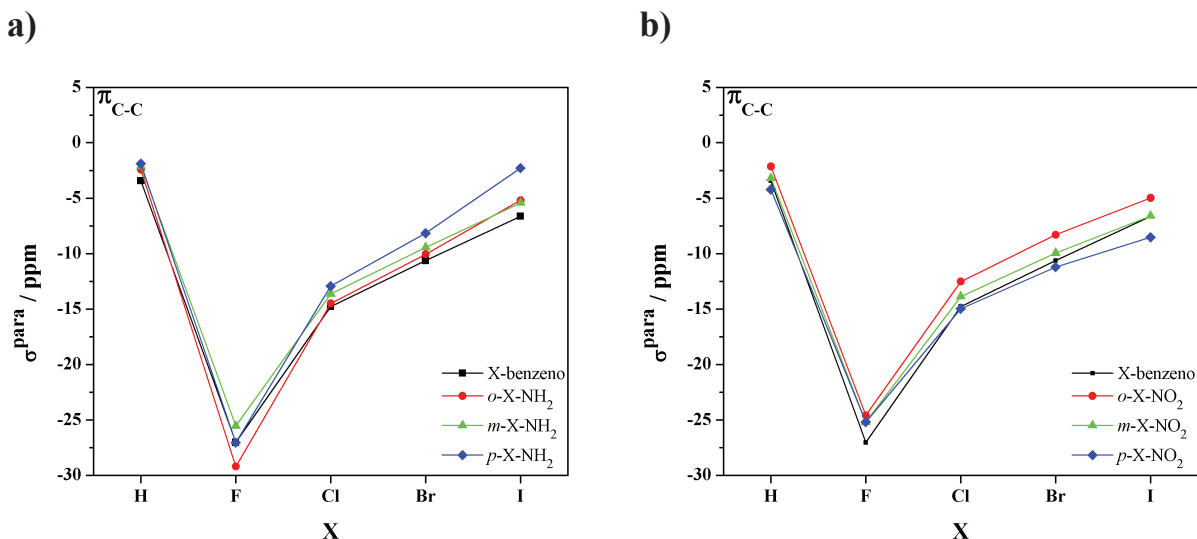


Figura 22: Contribuições dos NLMOs $\pi_{\text{C-C}}$ para o termo σ^{para} do $\sigma^{13}\text{C1}$ para os X-benzenos, **a)** X-NH₂-benzenos e **b)** X-NO₂-benzenos. Cada valor refere-se a soma das contribuições dos três orbitais $\pi_{\text{C-C}}$.

Os resultados da Figura 22 indicam que os NLMOs $\pi_{\text{C-C}}$ são fortemente afetados pela presença do átomo de flúor produzindo considerável desblindagem, enquanto pequenas contribuições são obtidas para os compostos não halogenados. Os $\pi_{\text{C-C}}$ são de fato os orbitais mais importantes na desblindagem do núcleo C1 (20 - 25 ppm) devido a substituição de H por F. Além

disso, observa-se uma redução significativa na magnitude do σ^{para} (valores menos negativos) ao longo da série F-I, o que corrobora com o efeito DNH e soma-se ao aumento da blindagem provocado pelo acoplamento SO.

As tendências na série X são descritas pela componente σ_{22} (Fig. 23), que é perpendicular à direção da ligação C-X. Grandes contribuições negativas são obtidas para X = F, enquanto valores positivos são encontrados para H e I. As contribuições oriundas das componentes σ_{11} (Fig. 24) e σ_{33} (Fig. 25) não são responsáveis por modificações consideráveis nas tendências totais do σ^{para} para os NLMOs $\pi_{\text{C-C}}$.

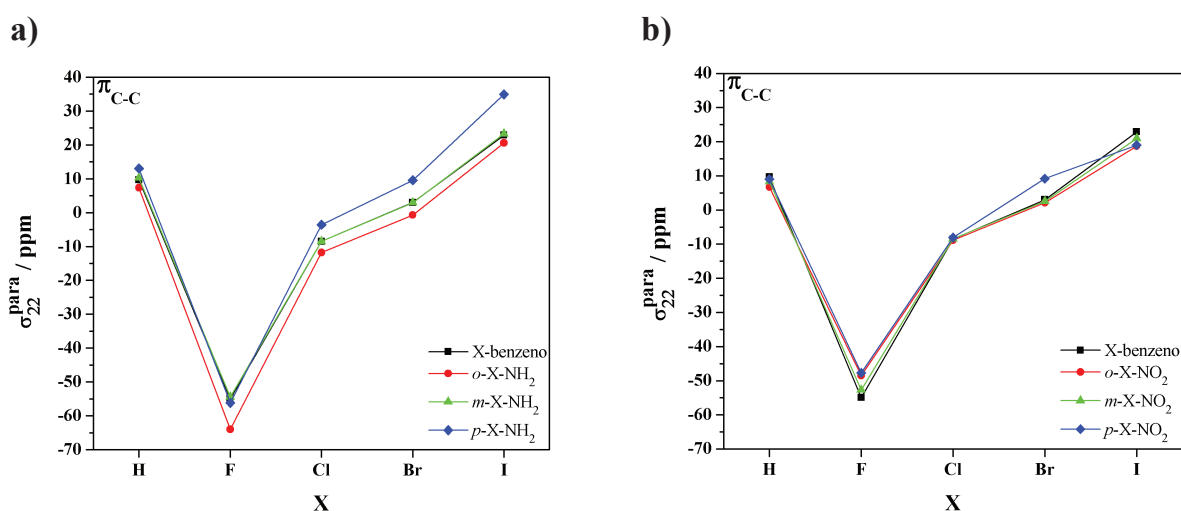


Figura 23: Contribuições dos NLMOs $\pi_{\text{C-C}}$ para a componente σ_{22} do termo σ^{para} do $\sigma^{13}\text{C1}$ para os X-R-benzenos, a) X-NH₂-benzenos e b) X-NO₂-benzenos.

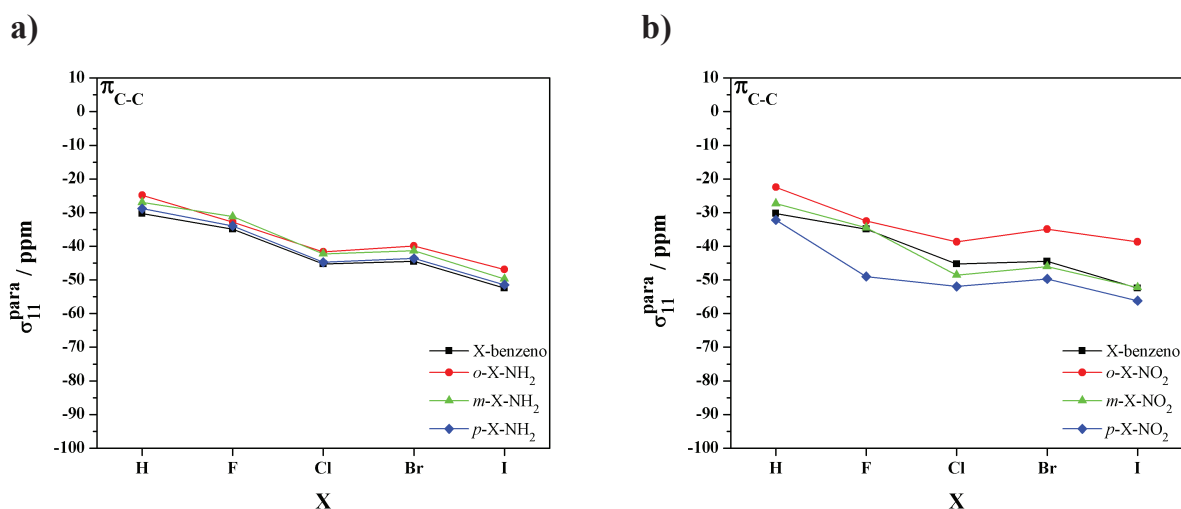


Figura 24: Contribuições dos NLMOs $\pi_{\text{C-C}}$ para a componente σ_{11} do termo σ^{para} do $\sigma^{13}\text{C1}$ para os X-R-benzenos, a) X-NH₂-benzenos e b) X-NO₂-benzenos.

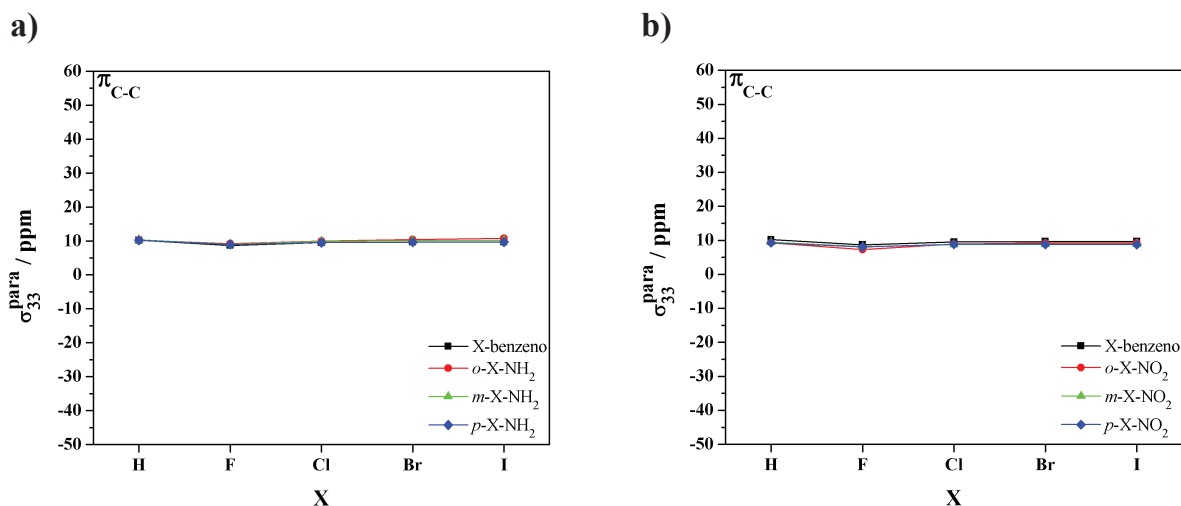


Figura 25: Contribuições dos NLMOs π_{C-C} para a componente σ_{33} do termo σ^{para} do $\sigma^{13}\text{C1}$ para os X-R-benzenos, **a)** X-NH₂-benzenos e **b)** X-NO₂-benzenos.

Conforme ilustrado na Figura 26, uma rotação do orbital π_{C-C} sobre o eixo σ_{22} pode levar a parte centrada do orbital no C1 para o plano do anel aromático, o que cria um *overlap* com orbitais σ_{C1-X}^* . A forte dependência das contribuições de blindagem dos NLMOs π_{C-C} com a natureza de X indica que realmente o numerador da Equação 11 pode estar associado com a interação magnética com orbitais σ_{C1-X}^* .

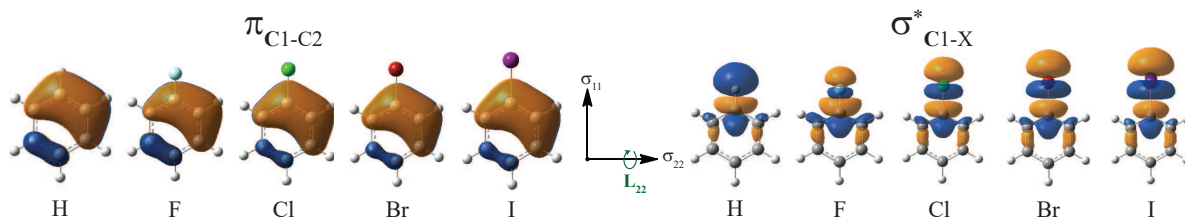


Figura 26: Representação 3D (*isosurface* = $\pm 0,03$ au) dos NLMOs π_{C1-C2} que podem rotacionar sob ação do operador de *momentum* angular (L) em σ_{22} e apresentar simetria com o orbital não ocupado σ_{C1-X}^* .

De acordo com a análise dos NBOs, o orbital σ_{C1-F}^* contém 71% da sua densidade sobre o C1, e aproximadamente 38%, 55%, 53% e 47% quando X = H, Cl, Br e I, respectivamente (Tab. 3). Isto é um reflexo da forte polarização da ligação σ_{C1-F} em direção ao átomo de flúor, que diminui ao longo da série dos halogênios e apresenta comportamento oposto nos respectivos orbitais antiligantes. Importante recordar que o operador OP (Eq. 11) possui uma dependência com a distância núcleo-elétron, em outras palavras, a sobreposição mais próxima de C1 resultará num mecanismo de blindagem paramagnético mais intenso. Por consequência, o *overlap*

referente à interação magnética $\pi_{C-C} - \sigma_{C1-X}^*$ no C1 é mais intenso para os compostos fluorados, tornando-se menos pronunciada ao longo da série dos halogênios e quando $X = H$, devido a diminuição do coeficiente do C1 nos orbitais σ_{C1-X}^* .

Tabela 3: Contribuição do átomo C1 (%C1) para o NBO antiligante σ_{C1-X}^* dos X-R-benzenos.

R	H	F	%C1 Cl	Br	I
H	38,36	71,87	56,38	53,52	47,70
<i>o</i> -NH ₂	38,54	71,95	56,75	54,01	48,36
<i>m</i> -NH ₂	38,43	71,99	56,59	53,77	47,96
<i>p</i> -NH ₂	38,43	71,86	56,52	53,71	47,97
<i>o</i> -NO ₂	36,99	71,08	54,60	51,29	44,98
<i>m</i> -NO ₂	37,81	71,47	55,51	52,44	46,40
<i>p</i> -NO ₂	37,95	71,64	55,65	52,57	46,51

Como os X-R-benzenos são sistemas altamente simétricos, é possível comparar os resultados obtidos pela análise dos NLMOs com a decomposição da blindagem paramagnética em termos de CMOs. CMOs com simetria π também apresentaram importantes contribuições paramagnéticas para a componente σ_{22} , cujos valores são originados dos acoplamentos magnéticos com CMOs não ocupados contendo elevada participação dos orbitais localizados σ_{C1-X}^* (Fig. 27).

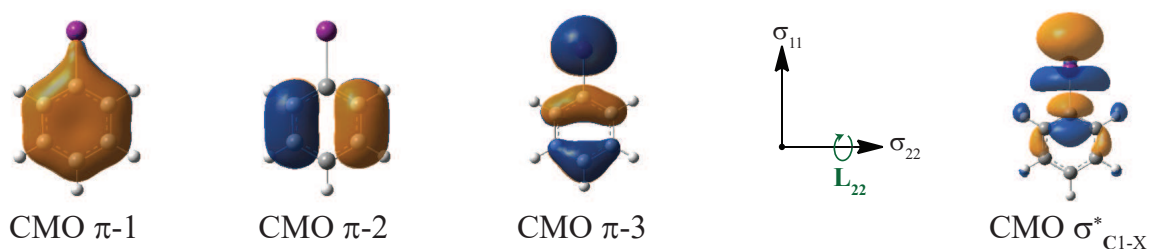


Figura 27: Representação 3D (*isosurface* = $\pm 0,03$ au) dos CMOs π_{C-C} que podem rotacionar sob ação do operador de *momentum* angular (L) em σ_{22} e apresentar simetria com o orbital não ocupado σ_{C1-X}^* .

As somas das contribuições referentes às interações dos três CMOs (π -1, π -2, π -3) com os orbitais σ_{C1-X}^* estão expostas na Tabela 4 para todos os compostos halogenados. Esses resultados seguem as tendências apresentadas pelos NLMOs, uma vez que os valores aumentam (de negativos para positivos) ao longo da série X. Para os compostos de flúor os valores são elevados e negativos, havendo uma redução para Cl e tornando-se positivos em Br e I. A modificação do

sinal não é fácil de ser racionalizada porque existem vários CMOs que contribuem, entretanto, o aumento positivo de Br a I pode ser compreendido pela redução da diferença de energia entre os CMOs π e os não ocupados com alto carácter σ_{C1-X}^* .

Tabela 4: Soma das contribuições^a dos três CMOs π_{C-C} ($\pi-1$, $\pi-2$, $\pi-3$) para a componente σ_{22} do termo σ^{para} referente a interação $\pi_{C-C} - \sigma_{C1-X}^*$ dos X-R-benzenos.

X	H	R					
		<i>o</i> -NH ₂	<i>m</i> -NH ₂	<i>p</i> -NH ₂	<i>o</i> -NO ₂	<i>m</i> -NO ₂	<i>p</i> -NO ₂
F	-31,80	-37,21	-28,31	-34,12	-38,85	-38,88	-41,08
Cl	-7,91	-7,55	-6,19	-2,96	-11,33	-4,47	-8,31
Br	12,61	6,98	16,59	21,15	10,82	16,46	12,65
I	47,47	52,34	56,36	54,12	39,46	47,07	40,66

^a Contribuições de cada interação são fornecidas no *output* do cálculo.

De acordo com o que foi discutido até o momento, os NLMOs π_{C-C} apresentam importantes contribuições para a série X, entretanto as tendências dos substituintes R não são adequadamente descritas por esses orbitais. Este fato é inesperado, tendo em mente que o sistema π , através das estruturas de ressonância, é convencionalmente empregado para racionalizar os efeitos de blindagem/desblindagem provocados pelos grupos NH₂ e NO₂. Segundo a explicação clássica, substituintes doadores de densidade eletrônica (NH₂) tendem a blindar os núcleos de carbono localizados nas posições *orto* e *para* a ele, enquanto que grupos retiradores (NO₂) desblindariam as mesmas posições via a deslocalização do sistema π . Os resultados obtidos para os NLMOs π_{C-C} evidenciam que a usual explicação baseada nos elétrons π ⁶⁶⁻⁶⁸ está incompleta.

5.1.7 Contribuições dos NLMOs $\sigma_{C1-C,X}$ para o σ^{para}

As contribuições combinadas dos NLMOs σ_{C1-C2} , σ_{C1-C6} e σ_{C1-X} ($\sigma_{C1-C,X}$) para o σ^{para} são apresentadas na Figura 28. A soma das contribuições dos três NLMOs será analisada, com o intuito de obter uma visão mais clara das tendências apresentadas pelos orbitais σ contendo o átomo de carbono C1.

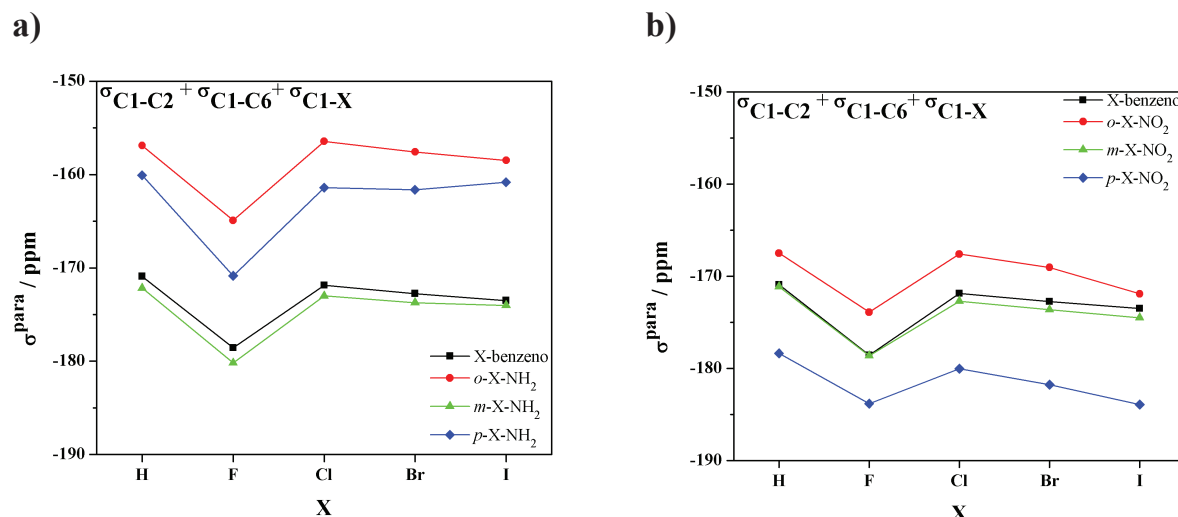


Figura 28: Soma das contribuições dos NLMOs σ_{C1-C2} , σ_{C1-C6} e σ_{C1-X} para o termo σ^{para} do $\sigma^{13}C1$ dos X-benzenos, a) X-NH₂-benzenos e b) X-NO₂-benzenos.

Os efeitos do grupo X sobre os orbitais σ são menos intensos do que os apresentados nos π_{C-C} , apesar de uma desblindagem ser observada para os compostos fluorados. Entretanto, as evidências mais interessantes fundamentam-se nos efeitos dos substituintes R, cujas tendências são satisfatoriamente descritas pelos orbitais σ . Isto indica que esses NLMOs são predominantemente responsáveis pelos efeitos dos substituintes NH₂ e NO₂ sobre os σ^{para} (Fig. 17), em vez dos orbitais π . Ambas as tendências dos grupos X e R são descritas principalmente pelas componentes do plano do anel (σ_{11} e σ_{22}), conforme mostrado nas Figuras 29-31. A componente σ_{11} está associada com os NLMOs σ_{C1-C} , enquanto que o σ_{22} está relacionado com o σ_{C1-X} .

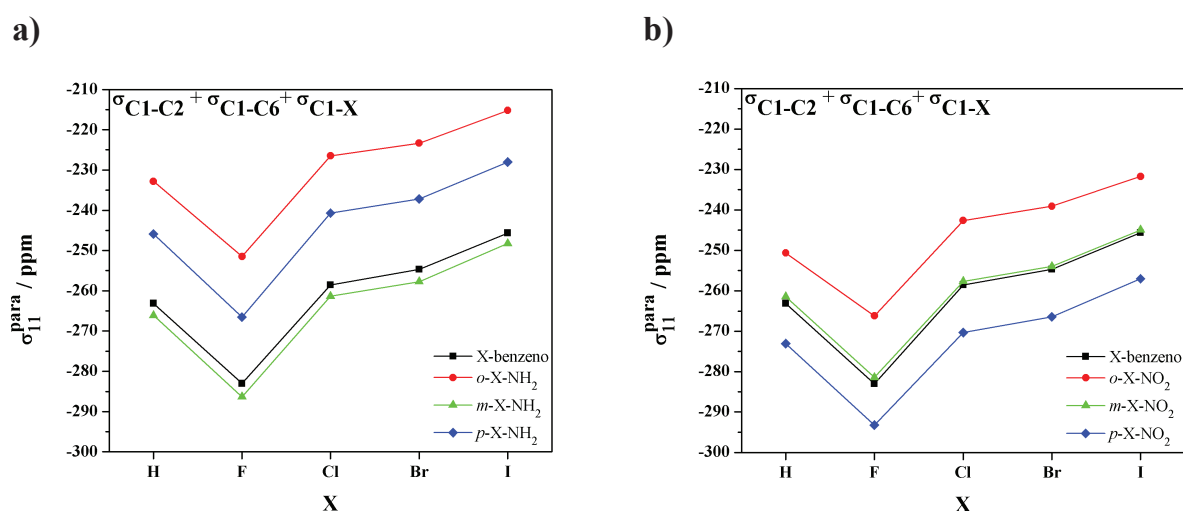


Figura 29: Soma das contribuições dos NLMOs σ_{C1-C2} , σ_{C1-C6} e σ_{C1-X} para a componente σ_{11} do termo σ^{para} do $\sigma^{13}C1$ para os X-R-benzenos, a) X-NH₂-benzenos e b) X-NO₂-benzenos.

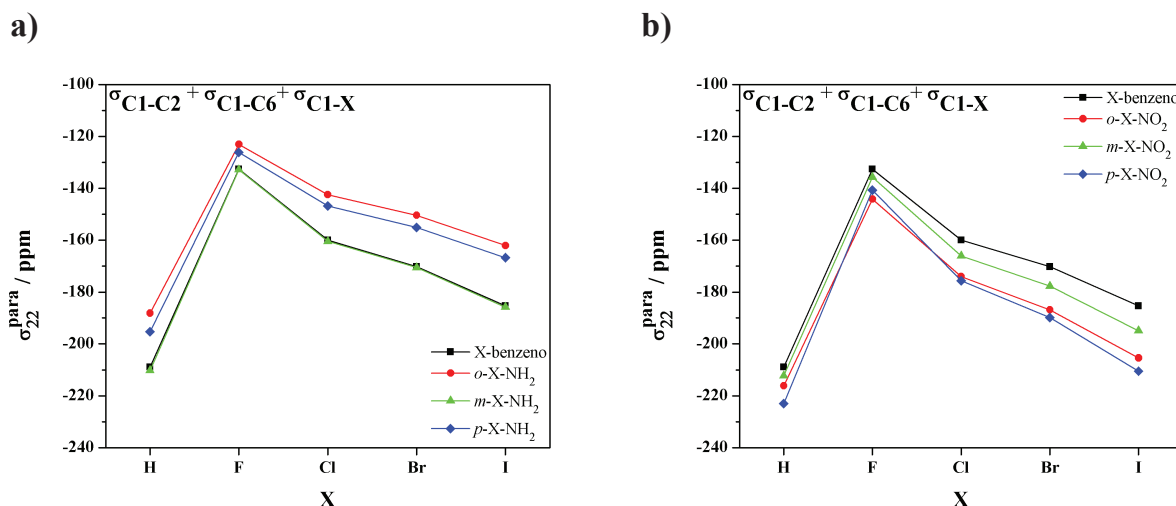


Figura 30: Soma das contribuições dos NLMOs σ_{C1-C2} , σ_{C1-C6} e σ_{C1-X} para a componente σ_{22} do termo σ^{para} do $\sigma^{13}\text{C1}$ para os X-R-benzenos, a) X-NH₂-benzenos e b) X-NO₂-benzenos.

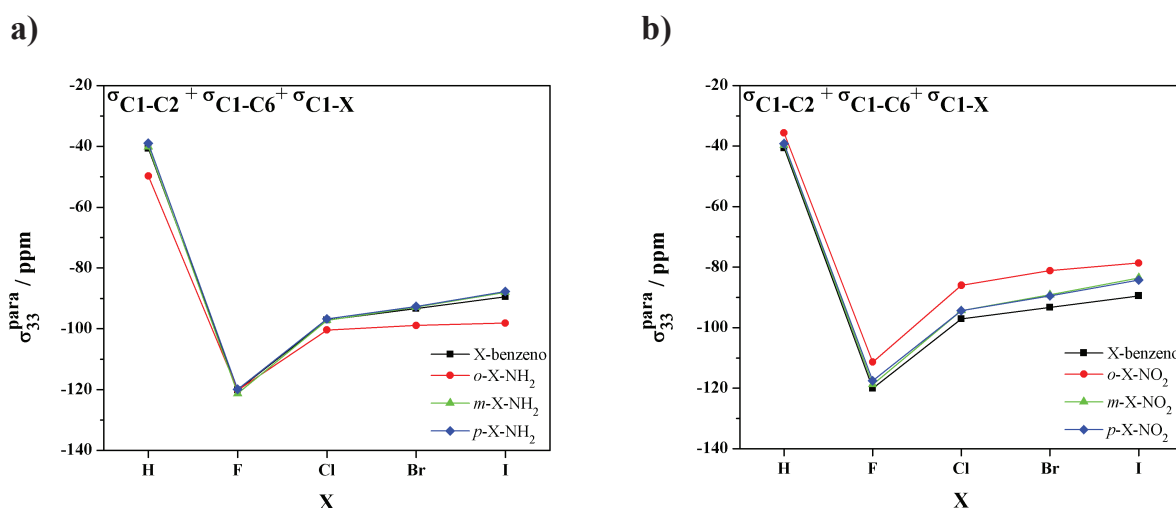


Figura 31: Soma das contribuições dos NLMOs σ_{C1-C2} , σ_{C1-C6} e σ_{C1-X} para a componente σ_{33} do termo σ^{para} do $\sigma^{13}\text{C1}$ para os X-R-benzenos, a) X-NH₂-benzenos e b) X-NO₂-benzenos.

Os resultados das Figuras 29-31 mostram que as três componentes principais apresentam uma dependência com o substituinte X, especialmente o σ_{11} e σ_{22} . A componente σ_{33} possui um efeito mais significativo de H para F, no entanto esta variação é praticamente cancelada pela oscilação no σ_{22} , o que indica que a discussão pode ficar restrita às componentes σ_{11} e σ_{22} . Além do mais, o σ_{33} não apresenta diferenças consideráveis com relação ao grupo R. Um aspecto interessante é que σ_{11} e σ_{22} apresentam tendências opostas em relação a X, o que minimiza as variações totais dos NLMOs $\sigma_{C1-C,X}$ para o σ^{para} na série dos halogênios.

As rotações dos NLMOs σ_{C1-C} e σ_{C1-X} sobre os eixos σ_{11} e σ_{22} , respectivamente, podem produzir orbitais transformados que apresentem sobreposições efetivas com o orbital não ocu-

pado $\pi_{\text{C1-C2}}^*$, resultando em contribuições ao σ^{para} (Figura 32). Os valores mais negativos para os NLMOs $\sigma_{\text{C1-C}}$, quando $X = \text{F}$, possivelmente estão relacionados ao forte efeito indutivo causado por este halogênio, o que tende a aumentar a densidade eletrônica sobre o C1 em ambas as ligações $\sigma_{\text{C1-C2}}$ e $\sigma_{\text{C1-C6}}$. O comportamento oposto apresentado pelo NLMO $\sigma_{\text{C1-X}}$ corrobora com essa explicação pois, neste caso, o efeito indutivo diminui a densidade eletrônica sobre C1. Incrementos na densidade eletrônica sobre C1 fazem com que a interação $\sigma_{\text{C1-C,X}} - \pi_{\text{C1-C2}}^*$ seja favorecida e aumente a magnitude do σ^{para} , e vice-versa.

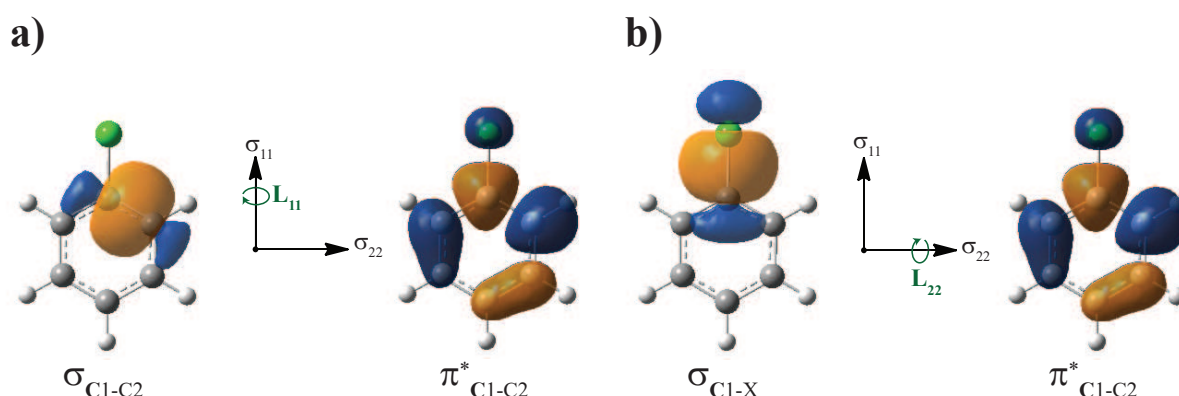


Figura 32: Representação 3D (*isosurface* = $\pm 0,03$ au) dos **a)** NLMOs $\sigma_{\text{C1-C2}}$ e **b)** $\sigma_{\text{C1-X}}$ que podem rotacionar sob ação do operador de *momentum* angular (L) em σ_{11} e σ_{22} , respectivamente, e apresentar simetria com o orbital não ocupado $\pi_{\text{C1-C2}}^*$.

5.1.8 Análise de Cargas Atômicas e de Efeitos Torsionais

Para analisar os efeitos dos substituintes R sobre o sistema σ do anel do benzeno, o rearranjo de carga devido a formação da ligação C-R foi avaliada através do método VDD.⁹⁴ A Figura 33 apresenta as contribuições σ e π para as cargas atômicas dos R-benzenos calculados em relação ao fragmento do benzeno ($\Delta\text{VDD} = \text{VDD}_{\text{R-benzeno}} - \text{VDD}_{\text{benzeno}}$).

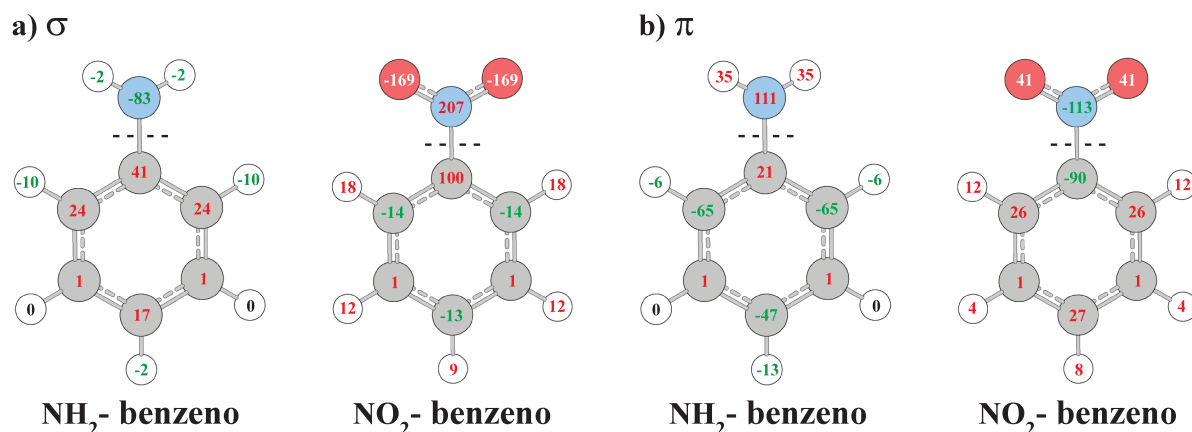


Figura 33: Cargas atômicas ΔVDD (em 10^{-3} elétrons) para NH_2 - e NO_2 -benzeno calculados em relação ao fragmento do benzeno. Valores negativos (em verde) indicam acúmulo de densidade eletrônica, enquanto positivos (em vermelho) retratam depleção de carga. As cargas atômicas são particionadas em contribuições dos orbitais com simetria **a) σ** e **b) π** devido a formação da ligação C–N. Reproduzido da referência 96 com permissão da *Royal Society of Chemistry*.

Os resultados de carga π obtidos confirmam que o NH_2 e o NO_2 são, respectivamente, grupos doadores e retiradores de densidade eletrônica pelo sistema π . Valores negativos indicam acúmulo de densidade eletrônica e positivos representam depleção de carga. A Figura 33b mostra que o NH_2 aumenta a densidade π nas posições *orto* e *para*, enquanto que o grupo NO_2 promove uma redução de carga nas mesmas posições. Estes resultados descrevem a regioselectividade das reações de substituição eletrofílica aromática, da mesma maneira como Stasyuk et al.⁷² obtiveram resultados semelhantes utilizando a técnica VDD.

Com relação ao sistema σ , a análise de carga apresenta um comportamento oposto ao obtido para o sistema π . Enquanto o NH_2 causa uma depleção de carga nos carbonos das posições *orto* e *para*, um acúmulo é observado com o substituinte NO_2 . Os carbonos em *meta* não são praticamente afetados pelos grupos R. O fato desses rearranjos de carga serem grandes nas posições *orto* e *para*, porém negligenciáveis em *meta*, indica que os efeitos indutivos não são os únicos efeitos atuantes. O mesmo padrão das cargas π , mostra que o rearranjo no sistema σ possivelmente está associado com uma estabilização energética motivada pela neutralização das variações de carga que ocorrem no sistema π . Este mesmo padrão de acúmulo/depleção de densidade eletrônica no sistema σ é também observado nos compostos halogenados (Fig. 34 e 35).

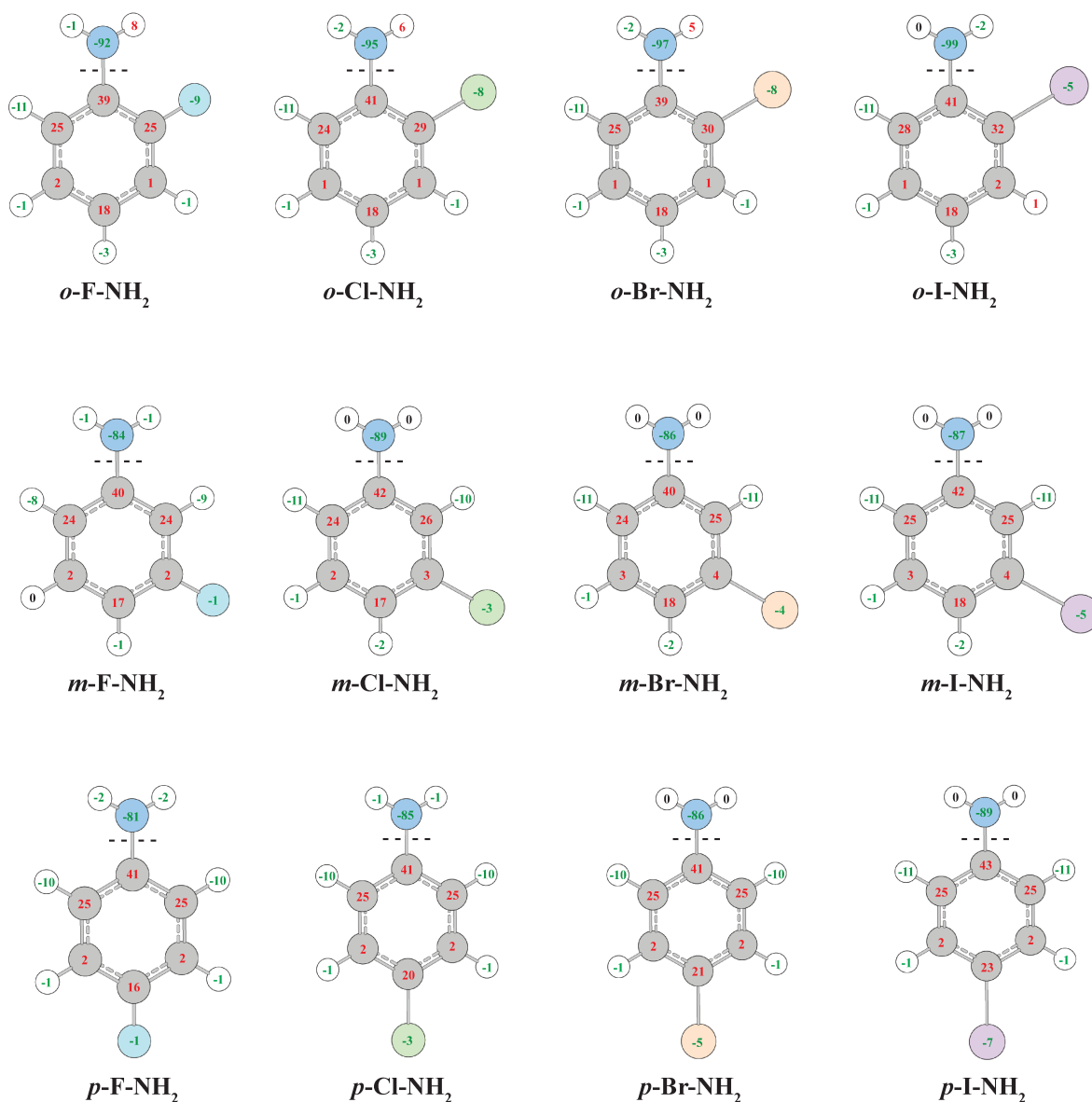


Figura 34: Cargas atômicas ΔVDD (em 10^{-3} elétrons) no sistema σ , para os X-NH₂-benzenos calculados em relação aos fragmentos dos X-benzenos devido a formação da ligação C–N. Valores negativos (em verde) indicam acúmulo de densidade eletrônica, enquanto positivos (em vermelho) retratam depleção de carga.

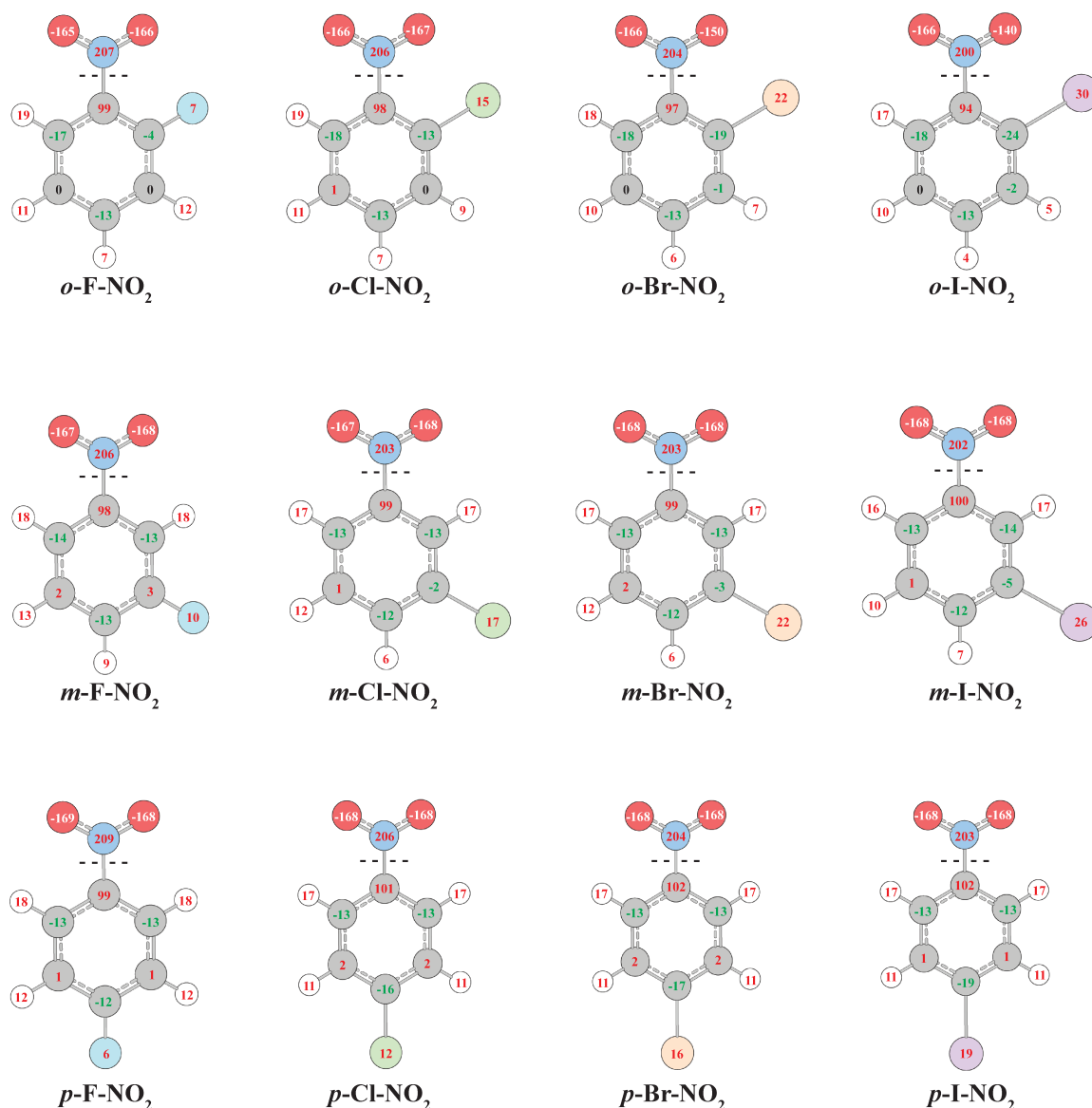


Figura 35: Cargas atômicas ΔVDD (em 10^{-3} elétrons) no sistema σ , para os $X-NO_2$ -benzenos calculados em relação aos fragmentos dos X -benzenos devido a formação da ligação $C-N$. Valores negativos (em verde) indicam acúmulo de densidade eletrônica, enquanto positivos (em vermelho) retratam depleção de carga.

O rearranjo de carga que ocorre no sistema σ permite compreender as tendências apresentadas pelos NLMOs $\sigma_{C1-C,X}$ e, conseqüentemente, o efeito dos grupos R sobre a blindagem do núcleo de $C1$. A depleção de carga nos carbonos *orto* e *para* promovida pelo NH_2 leva a uma redução na magnitude do acoplamento magnético entre os NLMOs $\sigma_{C1-C,X}$ e π_{C1-C2}^* (Fig. 32), o que acaba reduzindo o termo σ^{para} . Em conformidade, ambas as tendências dos NLMOs σ_{C1-C} (Fig. 29a) e σ_{C1-X} (Fig. 30a) apresentaram contribuições ao σ^{para} de menor magnitude (menos negativas) para os isômeros *orto* e *para*. Portanto, o conhecido efeito de blindagem do NH_2 sobre os carbonos *orto* e *para*, na verdade deve-se a uma redução das contribuições de desblindagem

no sistema σ . Ademais, a maior redução de carga no carbono *orto* explica os efeitos mais intensos do que em *para*. Para o isômero *meta*, as ínfimas variações de carga são condizentes com as tendências de blindagem dos X-benzenos.

A carga VDD também explica a desblindagem do carbono *para* ao sofrer o efeito do substituinte NO_2 . O aumento de carga nessa posição faz com que o acoplamento magnético entre os NLMOs $\sigma_{\text{C1-C,X}}$ e $\pi_{\text{C1-C2}}^*$ seja intensificado, o que acaba gerando um aumento na corrente paramagnética. Valores mais negativos são obtidos para ambos NLMOs $\sigma_{\text{C1-C}}$ (Fig. 29b) e $\sigma_{\text{C1-X}}$ (Fig. 30b). Por conseguinte, o esperado efeito de desblindagem do NO_2 ao núcleo de carbono *para* deve-se ao aumento das contribuições de desblindagem relacionadas as interações $\sigma_{\text{C1-C,X}} - \pi_{\text{C1-C2}}^*$. Igualmente ao que acontece com o substituinte NH_2 , os carbonos *meta* ao NO_2 não sofrem variações significativas de carga, logo a blindagem não é afetada pelo substituinte.

O efeito de blindagem sobre o carbono *orto*, por sua vez, não pode ser explicado diretamente pelos resultados de VDD sobre C1, pois seria esperado um efeito de desblindagem motivado pelo aumento de carga sobre o carbono. Os cálculos de blindagem mostram que o carbono *orto* é blindado pelo grupo NO_2 , que pode ser compreendido com base em dois fenômenos: 1) a torsão do grupo NO_2 em relação ao plano do anel aromático devido a repulsão estérica existente entre os grupos X e NO_2 ; 2) a polarização da ligação $\sigma_{\text{C1-C2}}$.

A torsão do NO_2 para fora do plano reduz a conjugação com o sistema π , que pela associação anterior tende a diminuir o acúmulo de carga σ obtido para o carbono *orto* (Fig. 33a). É importante lembrar que os cálculos de carga atômica VDD foram realizados com o grupo NO_2 planar ao anel aromático. Portanto, para avaliar o efeito da torsão do NO_2 sobre o σ^{para} , cálculos de tensor blindagem foram efetuados variando o ângulo diedro C1-C2-N-O (θ) para os *o*-X- NO_2 -benzenos de 0° a 90° em passos de 10° , cujos resultados constam na Figura 36. As geometrias de cada passo foram otimizadas no nível de teoria PBE0/TZ2P fixando o ângulo diedro no valor de interesse e permitindo todos os outros parâmetros geométricos relaxarem.

A Figura 36 mostra que a torsão do NO_2 torna-se importante somente a partir do Cl, uma vez que os impedimentos estéricos crescem ao longo da série dos halogênios. O ângulo de equilíbrio de cerca de 40° (para X = Cl, Br ou I) distancia-se consideravelmente do arranjo planar, entretanto o efeito de 3 a 5 ppm sobre o σ^{para} não explica o comportamento de blindagem do carbono *orto* em sua totalidade. Além do mais, a torsão não é considerável quando X = H ou F, apesar do efeito de blindagem também se fazer presente.

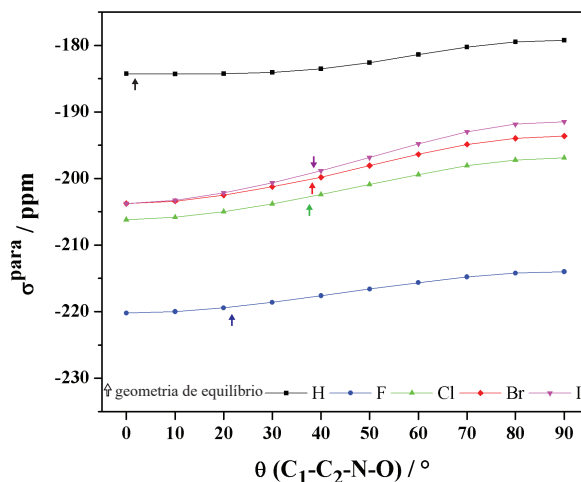


Figura 36: Mecanismo σ^{para} do $\sigma^{13}\text{C1}$ versus o ângulo diedro $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-N-O}$ (θ) para os $o\text{-X-NO}_2$ -benzenos. As setas indicam o ângulo de torção e a blindagem para a geometria de equilíbrio de cada composto.

De acordo com as Figuras 29b e 30b, o efeito de blindagem do carbono *orto* é em sua maioria descrito pela contribuição em σ_{11} , o qual está relacionado aos NLMOs $\sigma_{\text{C1-C2}}$ e $\sigma_{\text{C1-C6}}$. As Figuras 37 e 38 mostram as contribuições individuais dos NLMOs $\sigma_{\text{C1-C2}}$ e $\sigma_{\text{C1-C6}}$ para a componente principal σ_{11} e do $\sigma_{\text{C1-X}}$ para o σ_{22} .

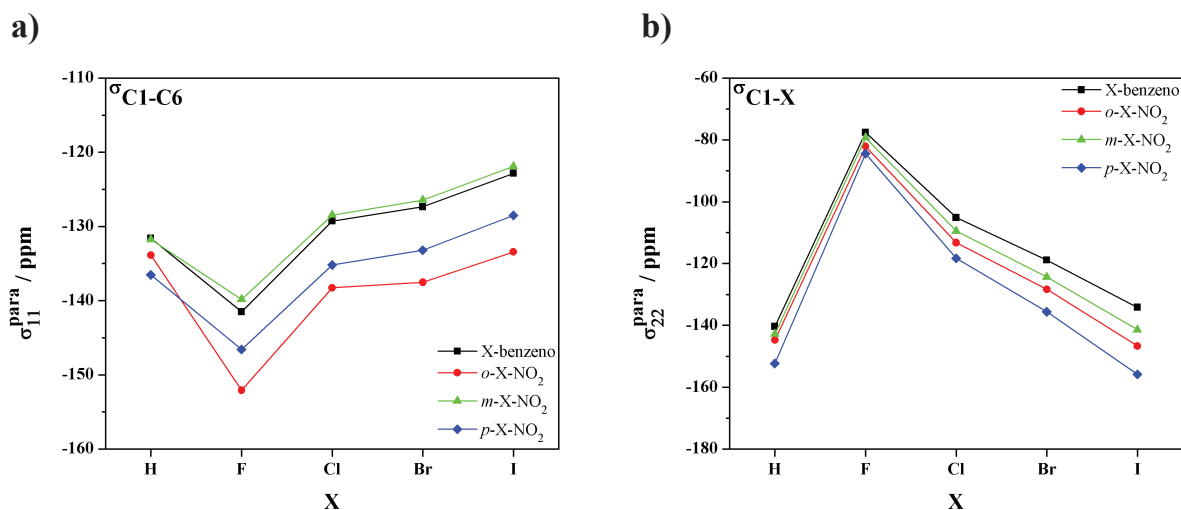


Figura 37: Contribuições dos a) NLMOs $\sigma_{\text{C1-C6}}$ para a componente σ_{11} e do b) $\sigma_{\text{C1-X}}$ para a componente σ_{22} do termo σ^{para} do $\sigma^{13}\text{C1}$ para os X-NO_2 -benzenos.

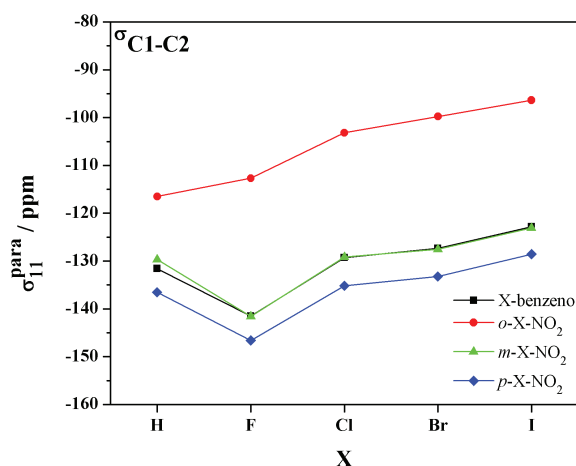


Figura 38: Contribuição do NLMO σ_{C1-C2} para a componente σ_{11} do termo σ^{para} do $\sigma^{13}C1$ para os X-NO₂-benzenos.

As contribuições individuais dos NLMOs σ_{C1-C2} , σ_{C1-C6} e σ_{C1-X} mostram que o primeiro orbital é o responsável pelo efeito de blindagem do carbono *orto* em relação ao substituinte NO₂. O NLMO σ_{C1-C2} (Fig. 38) apresenta valores de σ^{para} menos negativos para o isômero *orto*, enquanto que os orbitais σ_{C1-C6} e σ_{C1-X} (Fig. 37) possuem as mesmas tendências de desblindagem exibidas pelos compostos *para* substituídos. O acúmulo de carga no carbono *orto* (Fig. 33) explica as contribuições apresentadas pelos NLMOs σ_{C1-C6} e σ_{C1-X} .

O efeito do NO₂ sobre o NLMO σ_{C1-C2} pode ser racionalizado analisando-se a carga do carbono ligado ao substituinte R (átomo C2), em vez da carga apenas sobre o carbono *orto*. Nota-se pela Figura 33a, uma grande polarização desta ligação σ_{C1-C2} causada pelo forte efeito indutivo do NO₂ sobre o carbono C2, haja visto que a presença de dois átomos de oxigênio eletronegativos incrementa o efeito de retirada de elétrons via ligação C2-N (redução de carga em C2). Este efeito de polarização faz com que ocorra uma leve diminuição do coeficiente do orbital sobre C1 e, conseqüentemente, um aumento sobre C2, conforme exposto na Tabela 5. A redução do coeficiente sobre C1 leva a uma sobreposição do NLMO σ_{C1-C2} com o π^*_{C1-C2} mais afastada do átomo C1, ou seja, a corrente paramagnética gerada é menos intensa devido a dependência com o distância núcleo-elétron.

Tabela 5: Contribuições dos átomos C1 e C2 (%) no NLMO σ_{C1-C2} para os X-benzenos e X-NO₂-benzenos.

X	X-benzeno		<i>o</i> -X-NO ₂ -benzeno		<i>m</i> -X-NO ₂ -benzeno		<i>p</i> -X-NO ₂ -benzeno	
	%C1	%C2	%C1	%C2	%C1	%C2	%C1	%C2
H	49,67	49,67	48,57	50,62	48,93	50,14	49,56	49,79
F	49,54	49,90	48,44	50,82	48,88	50,31	49,52	49,94
Cl	50,33	49,06	49,22	49,93	49,61	49,52	50,30	49,09
Br	49,94	49,45	48,84	50,32	49,20	49,94	49,89	49,51
I	49,43	49,93	48,32	50,83	48,66	50,45	49,34	50,02

5.1.9 Contribuições dos NLMOs para o σ^{SO}

A componente σ^{SO} é descrita basicamente por quatro NLMOs: CR(C1), LP₁(X), σ_{C1-X} e σ_{C1-X}^* . Essas contribuições crescem ao longo da série X, num comportamento de DNH, o que é esperado com base no aumento do número atômico de X e dos efeitos relativísticos. A importância desses NLMOs indica que o mecanismo de blindagem via acoplamento SO está associado tanto com orbitais 1s do caroço, quanto com o LP(X) de maior carácter s e os elétrons de valência da ligação σ_{C1-X} . As contribuições do σ_{C1-X}^* surgem porque os orbitais não ocupados, construídos através do Hamiltoniano SR-ZORA livre das componentes de spin, descrevem os efeitos do acoplamento SO no estado fundamental da estrutura eletrônica.

Como os isômeros de posição dos X-NO₂-benzenos não apresentaram diferenças significativas nos valores de σ^{SO} , apenas os resultados para os X-NH₂-benzenos serão discutidos neste trabalho. A Tabela 6 expõe as contribuições dos NLMOs selecionados para a componente σ^{SO} dos X-NH₂-benzenos, exceto as oriundas do LP₁(X), pois os seus valores não variam em função da posição do NH₂ (Apêndice E).

Tabela 6: Contribuições dos NLMOs CR (C1), σ_{C1-X} e σ_{C1-X}^* para o termo σ^{SO} do tensor blindagem do núcleo de ¹³C1 para os X-NH₂-benzenos.

X	CR (C1)			σ_{C1-X}			σ_{C1-X}^*		
	<i>o</i> -NH ₂	<i>m</i> -NH ₂	<i>p</i> -NH ₂	<i>o</i> -NH ₂	<i>m</i> -NH ₂	<i>p</i> -NH ₂	<i>o</i> -NH ₂	<i>m</i> -NH ₂	<i>p</i> -NH ₂
H	0,74	0,74	0,74	-0,03	-0,03	-0,03	0,04	0,04	0,05
F	0,88	0,87	0,85	0,06	0,07	0,06	0,19	0,19	0,19
Cl	1,44	1,50	1,49	0,44	0,47	0,48	1,10	1,19	1,16
Br	5,35	5,97	6,12	2,94	3,15	3,26	4,67	5,25	5,22
I	13,58	15,37	15,74	8,56	9,24	9,65	9,53	10,94	11,20

Conforme mencionado no tópico 5.1.4, o termo σ^{SO} apresenta valores inferiores para o carbono *orto* em comparação aos átomos em *meta* e *para* quando $R = \text{NH}_2$. Este comportamento é importante para entender a inversão nos valores de $\delta^{13}\text{C}$, entre os isômeros *orto* e *para*, observados para os derivados de iodo (Fig. 13). Os resultados da Tabela 6 realmente retratam que as contribuições dos três NLMOs selecionados aumentam na série X menos intensamente para o isômero *orto*.

Uma possível explicação para este fenômeno refere-se aos coeficientes orbitais do NLMO $\sigma_{\text{C1-X}}$ sobre o C1 (Tab. 7). Como as contribuições de C1 sobre o NLMO $\sigma_{\text{C1-X}}$ são menores para o isômero *orto* em comparação aos derivados *meta* e *para* substituídos, a transmissão do acoplamento SO no primeiro caso deve ser menos efetiva. É possível assumir que a proximidade do substituinte NH_2 no isômero *orto* causa uma redução na densidade eletrônica σ sobre C1, o que rende uma contribuição σ^{SO} menor. As variações em termos de participação de C1 nos orbitais CR (C1) são muito pequenas, e por tal motivo não são expostas na Tabela 7. Provavelmente as contribuições desses orbitais estejam acopladas com as tendências apresentadas pelos elétrons de valência e as respectivas influências sobre os orbitais virtuais de mais alta energia.

Tabela 7: Contribuição do átomo C1 (%) para o NLMO $\sigma_{\text{C1-X}}$ dos X- NH_2 -benzenos.

X	$\sigma_{\text{C1-X}}$		
	<i>o</i> - NH_2	<i>m</i> - NH_2	<i>p</i> - NH_2
H	60,88	60,98	60,99
F	27,99	27,96	28,08
Cl	43,01	43,14	43,23
Br	45,64	45,84	45,92
I	51,08	51,42	51,45

Em suma, os resultados obtidos para os X-R-benzenos mostraram que relações diretas entre reatividade e valores de $\delta^{13}\text{C}$ precisam ser avaliadas de maneira cuidadosa. O papel das interações magnéticas e a complexa interpretação do tensor blindagem faz com que os conceitos de reatividade não possam ser aplicados diretamente nas explicações de deslocamento químico. A inesperada importância dos orbitais σ sobre os efeitos dos substituintes NH_2 e NO_2 mostra que conceitos clássicos, como a ressonância do sistema π , podem não ser suficiente para explicar comportamentos experimentais de blindagem nuclear. Esses resultados foram recentemente publicados no periódico *Chemical Science* (referência 96).

5.2 Isômeros *cis* e *trans*-1,2-dihaloetenos

Os isômeros *cis*- e *trans*-1,2-dihaloetenos, apesar de serem sistemas moleculares simples e semelhantes, apresentam diferenças consideráveis nos valores de $\delta^{13}\text{C}$, as quais ainda não são bem compreendidas. No estudo desses compostos é interessante analisar os efeitos dos arranjos *cis* e *trans* para cada halogênio. A Figura 39 indica a numeração dos átomos empregada para o estudo da blindagem do núcleo de carbono C1 de todos os derivados halogenados.

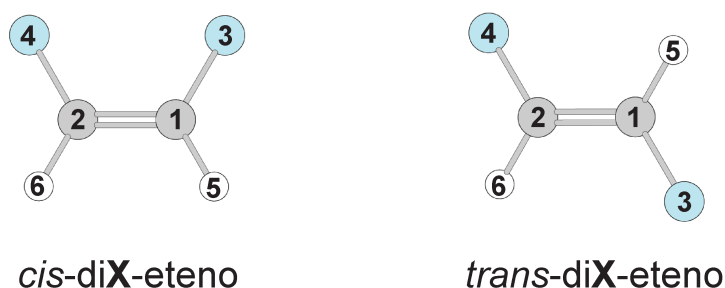


Figura 39: Estruturas e numeração dos átomos para os *cis*- e *trans*-1,2-dihaloetenos estudados.

5.2.1 Deslocamentos Químicos de ^{13}C Experimentais

Os valores experimentais de $\delta^{13}\text{C1}$ medidos em solvente apolar (CDCl_3) e polar ($\text{DMSO-}d_6$) para os derivados diclorados e dibromados são apresentados na Tabela 8. Tais $\delta^{13}\text{C1}$ não exibiram variações significativas com relação a natureza do solvente ($\approx 1,0$ ppm), indicando que as diferenças nos $\delta^{13}\text{C1}$ dos isômeros *cis* e *trans* devem-se às características eletrônicas de cada arranjo geométrico.

Tabela 8: Deslocamentos químicos experimentais do núcleo C1^{a,b} para os isômeros *cis* e *trans*-1,2-dihaloetenos em CDCl_3 e $\text{DMSO-}d_6$.

Isômero	Solvente	F	Cl	Br	I
<i>cis</i>	CDCl_3	138,5 ^c	120,8	113,6	97,8
	$\text{DMSO-}d_6$	-	121,1	114,6	-
<i>trans</i>	CDCl_3	146,8 ^c	120,3	107,3	80,4
	$\text{DMSO-}d_6$	-	120,4	108,2	-

^a em ppm. ^b Erro experimental de 0,1 ppm. ^c valores obtidos da referência 74.

5.2.2 Calibração de Método

A calibração do nível de teoria indicou que o funcional KT2 teve uma melhor concordância com os valores experimentais de $\delta^{13}\text{C}$ (Fig. 40), cujos desvios foram de até 3 ppm tanto para o isômero *cis* quanto para o *trans*, apesar de uma melhor acurácia ser obtida para o último. Os demais funcionais (B3LYP, PBE0 e BP86) resultaram em erros semelhantes, especialmente para os derivados de iodo.

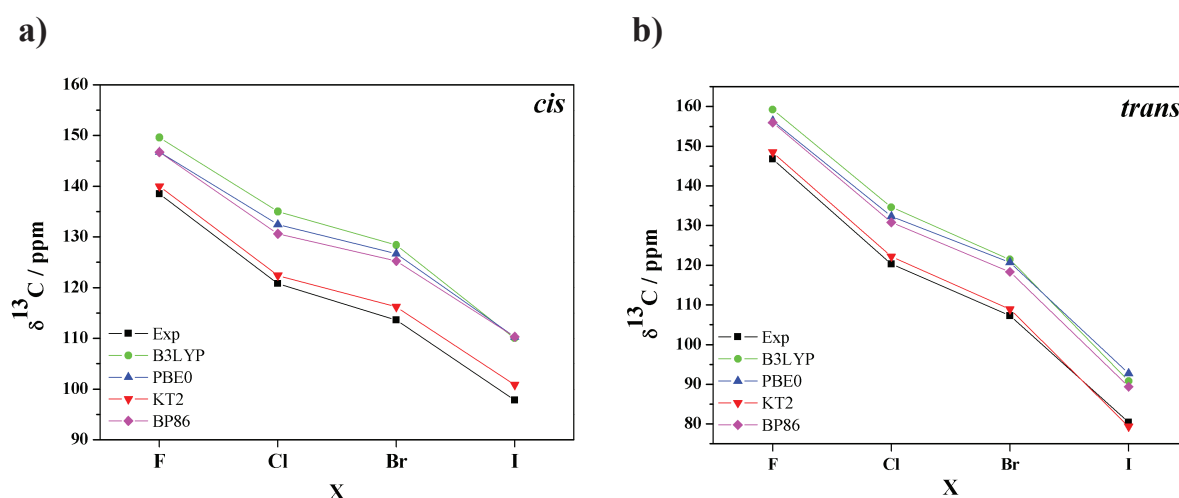


Figura 40: Comparação entre os $\delta^{13}\text{C}$ calculados empregando os funcionais B3LYP, PBE0, KT2 ou BP86 com a função de base TZ2P para a) *cis*- e b) *trans*-1,2-dihaloetenos. Reproduzido da referência 25 com permissão da PCCP Owner Societies.

A importância das correções relativísticas para o cálculo de $\delta^{13}\text{C}$ também foi avaliada mediante a comparação dos valores obtidos pelos cálculos não relativísticos (NR), SR-ZORA e SO-ZORA. Através da Figura 41 nota-se que as correções relativísticas são extremamente necessárias para se obter resultados de $\delta^{13}\text{C}$ condizentes com os experimentais, quando o núcleo de carbono está ligado a bromo ou iodo. Caso cálculos NR ou SR sejam realizados, desvios de 30-35 ppm podem ser observados nos valores de $\delta^{13}\text{C}$. Entretanto, nos compostos fluorados e clorados a relatividade não é tão importante a ponto de afetar drasticamente os resultados de blindagem.

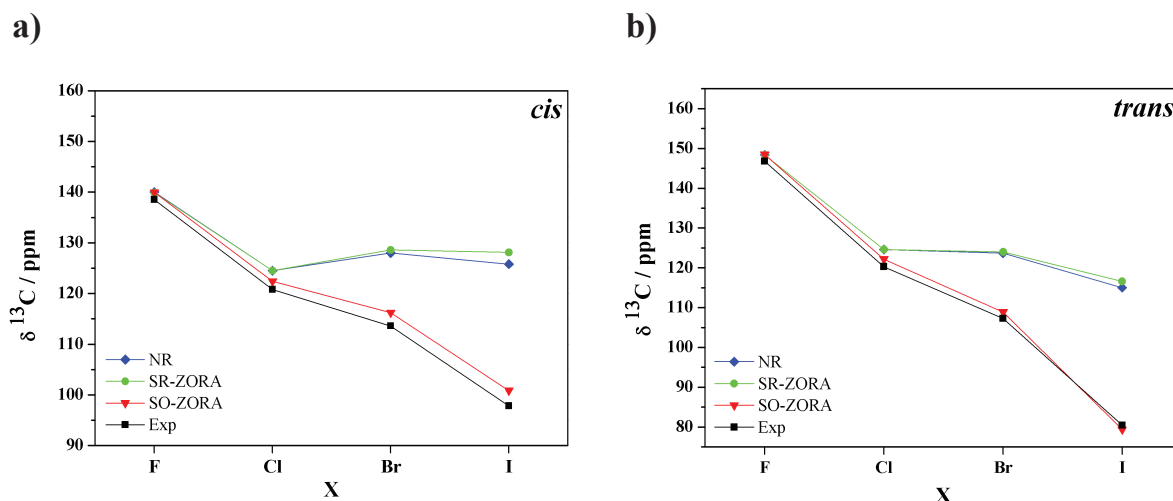


Figura 41: Comparação entre os $\delta^{13}\text{C}$ calculados pelo nível de teoria KT2/TZ2P sem correções relativísticas (NR) e com as aproximações SR-ZORA e SO-ZORA para **a)** *cis*- e **b)** *trans*-1,2-dihaloetenos. Reproduzido da referência 25 com permissão da *PCCP Owner Societies*.

As comparações entre as funções de base TZ2P e QZ4P e o efeito da inclusão de solvatação implícita pelo método COSMO estão expostas na Figura 42. Resultados mais próximos aos experimentais são obtidos utilizando a menor função de base (TZ2P) e sem a consideração do modelo de solvatação. Os desvios frente aos valores experimentais aumentaram quando a função de base QZ4P e o modelo COSMO foram empregados, provavelmente devido a um cancelamento de erros no nível TZ2P sem aplicação de solvatação. Em geral, as tendências experimentais foram adequadamente reproduzidas pelos resultados calculados, o que justifica o emprego do nível de teoria KT2/TZ2P escolhido.

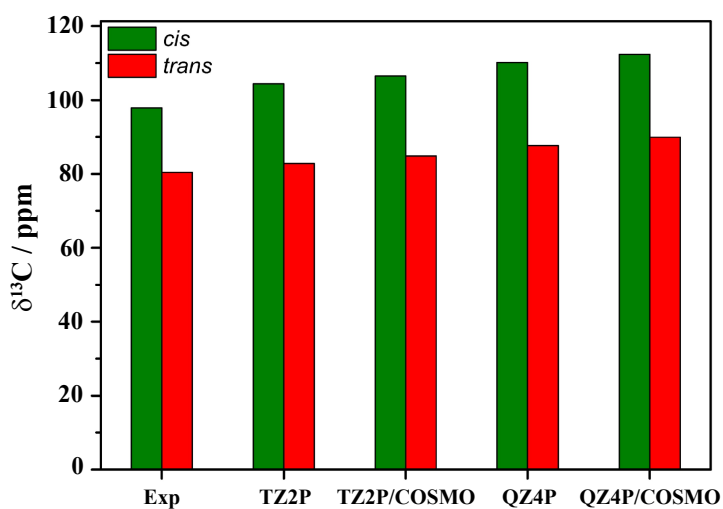


Figura 42: Comparação entre os $\delta^{13}\text{C}$ calculados utilizando o funcional KT2, as funções de base TZ2P ou QZ4P e com a inclusão ou não de solvatação implícita de CHCl_3 (COSMO). Reproduzido da referência 25 com permissão da *PCCP Owner Societies*.

5.2.3 Análise das tendências de $\delta^{13}\text{C}$, $\sigma^{13}\text{C}$ e suas componentes

A Tabela 9 apresenta os resultados teóricos de $\delta^{13}\text{C}$ para os isômeros *cis*- e *trans*-1,2-diXetenos ($X = \text{F, Cl, Br ou I}$), bem como os $\sigma^{13}\text{C}$ e suas componentes σ^{dia} , σ^{para} e σ^{SO} . As geometrias de todos compostos constam no Apêndice H.

Tabela 9: $\delta^{13}\text{C}$ teóricos (δ), $\sigma^{13}\text{C}$ (σ^{total})^a e suas componentes σ^{dia} , σ^{para} e σ^{SO} para os isômeros *cis*- e *trans*-1,2-diXetenos. Resultados teóricos foram obtidos pelo nível de teoria KT2/TZ2P.

X	<i>cis</i>					<i>trans</i>				
	σ^{dia}	σ^{para}	σ^{SO}	σ^{total}	δ	σ^{dia}	σ^{para}	σ^{SO}	σ^{total}	δ
F	240,56	-186,89	1,35	54,93	139,97	240,68	-195,55	1,28	46,41	148,49
Cl	247,90	-178,90	3,50	72,50	122,40	247,60	-178,90	4,01	72,71	122,19
Br	244,60	-179,59	13,68	78,69	116,21	244,34	-174,82	16,50	86,02	108,88
I	246,40	-181,83	28,50	94,07	100,83	246,77	-169,71	38,49	115,55	79,35

^a $\sigma^{\text{total}} = \sigma^{\text{dia}} + \sigma^{\text{para}} + \sigma^{\text{SO}}$.

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$, tanto experimentais quanto teóricos, apresentam interessantes diferenças entre os isômeros, especialmente para os derivados fluorados, bromados e iodados. Enquanto o núcleo de carbono do isômero *cis* possui um menor $\delta^{13}\text{C}$ para $X = \text{F}$, valores superiores são encontrados para o mesmo nos derivados de bromo e iodo. Em termos de $\sigma^{13}\text{C}$, a blindagem sobre o núcleo de carbono é mais intensa no arranjo *cis* quando $X = \text{F}$ e no *trans* para Br e I. Nos compostos clorados, resultados quase idênticos são encontrados para os dois isômeros.

Para uma melhor visualização das variações em cada componente do $\sigma^{13}\text{C}$, a Figura 43 apresenta os resultados de σ^{dia} , σ^{para} e σ^{SO} em termos da diferença entre os valores dos isômeros *trans* e *cis* [$\Delta\sigma(\text{trans} - \text{cis})$].

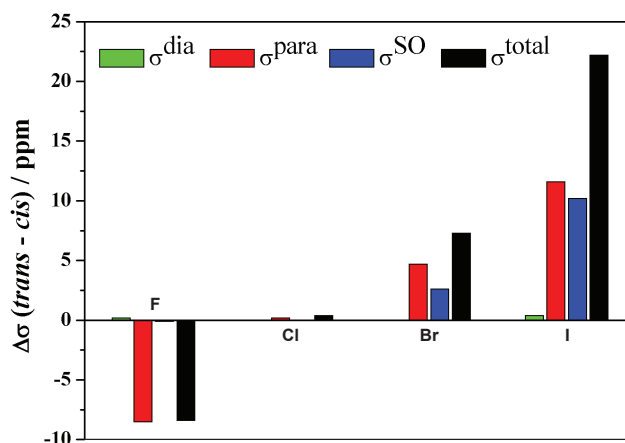


Figura 43: Decomposição do tensor blindagem do núcleo de ^{13}C (σ^{total}) nas contribuições σ^{dia} , σ^{para} e σ^{SO} para os isômeros *cis*- e *trans*-1,2-diXetenos. Os valores são reportados como a diferença entre *trans* e *cis* [$\Delta\sigma(\text{trans} - \text{cis})$].

A componente σ^{dia} não sofre alterações entre os isômeros de cada composto dihalogenado, conseqüentemente, o seu entendimento pode ser desconsiderado numa análise comparativa. Em contrapartida, ambos os termos σ^{para} e σ^{SO} são responsáveis pelas diferenças encontradas nos valores de σ^{total} , sendo o σ^{para} fundamental para a compreensão das diferenças de blindagem de todos os halogênios e σ^{SO} importante apenas para os derivados de bromo e iodo. Por este motivo, os resultados dos compostos de Br e I serão discutidos separadamente dos obtidos para F e Cl.

5.2.4 Análise do σ^{para} dos compostos fluorados e clorados

A maior blindagem do núcleo de carbono no isômero *cis*, quando $X = \text{F}$, é explicada pelos valores menos negativos (8,7 ppm) de σ^{para} apresentados pelo referido arranjo molecular em comparação ao *trans*. A maior magnitude para o composto *trans* indica que interações que promovem correntes paramagnéticas são mais intensas neste isômero, o que pode estar associado com as diferentes simetrias entre os orbitais $\sigma_{\text{C-H}}$ e $\sigma_{\text{C-F}}$. De acordo com as representações gráficas do $\sigma^{13}\text{C}$ (Fig. 44), observa-se que a componente principal σ_{22} descreve quase que exclusivamente a diferença entre os isômeros *cis* e *trans* do 1,2-difluoreteno.

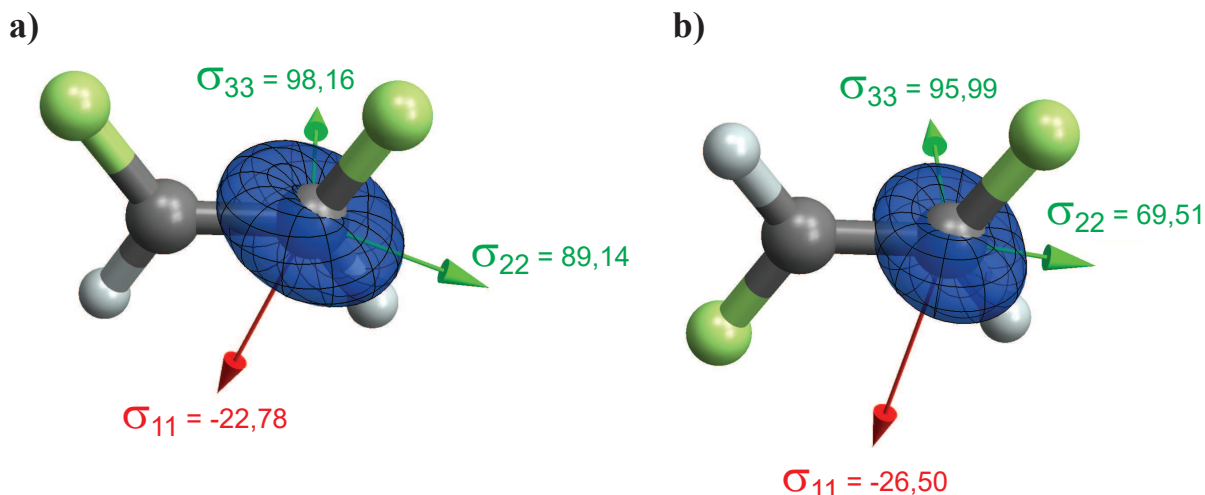


Figura 44: Representação gráfica do $\sigma^{13}\text{C}$ para os isômeros **a)** *cis*- e **b)** *trans*-1,2-difluoreno ($\text{X} = \text{F}$). A superfície ilustra a magnitude da blindagem enquanto as setas indicam os sinais do tensor blindagem, sendo as vermelhas referentes aos valores negativos e verdes aos positivos. Reproduzido da referência 25 com permissão da *PCCP Owner Societies*.

A decomposição do $\sigma^{13}\text{C}$ nas contribuições dos NLMOs indicou que o $\pi_{\text{C1-C2}}$ foi o orbital que apresentou a variação mais significativa na componente principal σ_{22} , entre os compostos *cis* (-14,95 ppm) e *trans* (-42,76 ppm) do 1,2-difluoreno. As contribuições de todos os NLMOs constam no Apêndice I.

O efeito da aplicação do campo magnético sobre σ_{22} faz com que o NLMO $\pi_{\text{C1-C2}}$ rotacione sobre o respectivo eixo e possa apresentar simetria com o orbital não ocupado $\sigma_{\text{C1-F}}^*$ (Fig. 45), de modo similar ao que acontece com os halobenzenos (Seção 5.1.6).

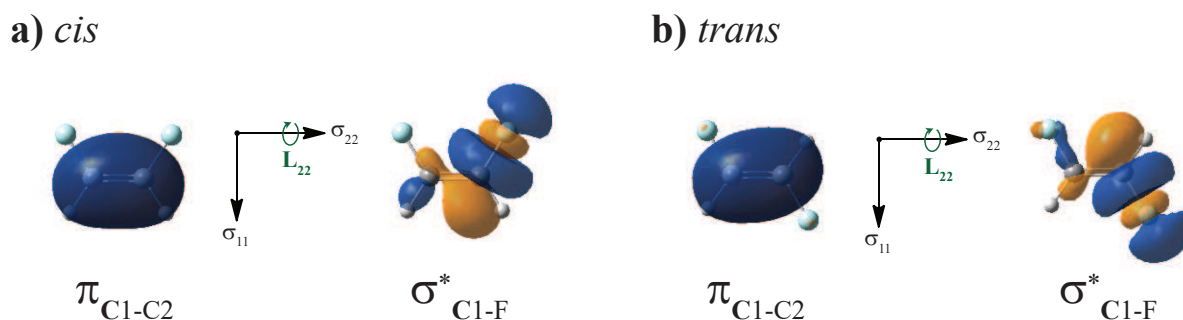


Figura 45: Representação 3D (*isosurface* = $\pm 0,03$ au) dos NLMOs $\pi_{\text{C1-C2}}$ que podem rotacionar sob ação do operador de *momentum* angular (L) em σ_{22} e apresentar simetria com o orbital não ocupado $\sigma_{\text{C1-F}}^*$.

A maior magnitude da interação $\pi_{\text{C1-C2}} - \sigma_{\text{C1-F}}^*$ para o isômero *trans* está relacionada com a menor diferença de energia entre os orbitais, uma vez que 13,38 eV corresponde ao *gap* para o *cis* e 13,22 eV para o *trans*. Isto deve-se a menor energia apresentada pelo orbital não ocupado

$\sigma_{\text{C1-F}}^*$ do composto *trans* (5,44 eV) em comparação ao *cis* (5,61 eV), haja visto que as energias dos orbitais $\pi_{\text{C1-C2}}$ são muito próximas (*cis* = -7,77 eV; *trans* = -7,78 eV).

As diferenças nas energias dos orbitais $\sigma_{\text{C1-F}}^*$ estão associadas com as interações hiperconjugativas entre os orbitais antiperiplanares $\sigma_{\text{C2-H6}} \rightarrow \sigma_{\text{C1-F}}^*$ e $\sigma_{\text{C2-F}} \rightarrow \sigma_{\text{C1-F}}^*$ existentes nos isômeros *cis* e *trans*, respectivamente. É de conhecimento na literatura que os orbitais $\sigma_{\text{C-H}}$ são melhores doadores de densidade eletrônica do que os orbitais $\sigma_{\text{C-F}}$, fato este que explica, por exemplo, a maior estabilidade da conformação *gauche* do 1,2-difluoretano (conhecido como efeito *gauche*⁹⁷) em relação à *anti*. A interação $\sigma_{\text{C2-H6}} \rightarrow \sigma_{\text{C1-F}}^*$ possui uma energia de perturbação de segunda ordem ($-E^2$), obtida pelo cálculo de NBO, igual a 6,37 kcal mol⁻¹, enquanto a doação $\sigma_{\text{C2-F}} \rightarrow \sigma_{\text{C1-F}}^*$ contribui energeticamente com 2,25 kcal mol⁻¹. A hiperconjugação mais intensa no caso do isômero *cis* faz com que o orbital $\sigma_{\text{C1-F}}^*$ tenha um acréscimo em sua energia, consequentemente, uma maior diferença de energia para o acoplamento magnético $\pi_{\text{C1-C2}} - \sigma_{\text{C1-F}}^*$ é encontrada e uma corrente paramagnética menos intensa é gerada.

As variações entre os isômeros deixam de existir nos compostos clorados, pois as diferenças nas componentes principais (Fig. 46) são pequenas e acabam se cancelando. As contribuições oriundas da interação $\pi_{\text{C1-C2}} - \sigma_{\text{C1-Cl}}^*$ em σ_{22} são pequenas e iguais a -2,97 ppm para ambos os compostos *cis* e *trans*, o que é uma explicação para os resultados muito próximos de σ^{para} . A pequena magnitude da contribuição do NLMO $\pi_{\text{C1-C2}}$ pode estar associada com a redução do coeficiente do orbital $\sigma_{\text{C1-Cl}}^*$ sobre C1 ($\approx 56\%$) em comparação aos compostos fluorados, cujos orbitais $\sigma_{\text{C1-F}}^*$ contêm cerca de 71% de densidade sobre C1.

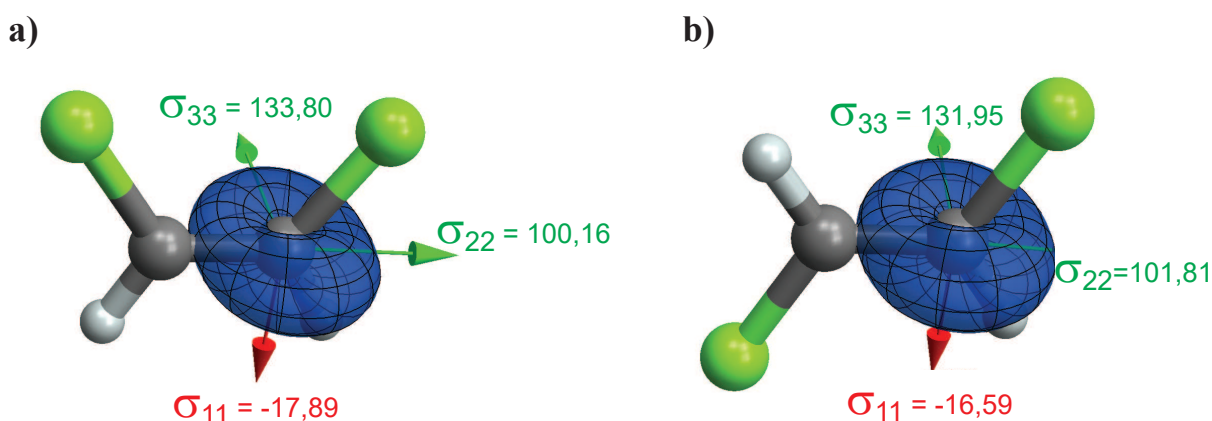


Figura 46: Representação gráfica do $\sigma^{13\text{C}}$ para os isômeros **a)** *cis*- e **b)** *trans*-1,2-dicloroeteno (X = Cl). A superfície ilustra a magnitude da blindagem enquanto as setas indicam os sinais do tensor blindagem, sendo as vermelhas referentes aos valores negativos e verdes aos positivos. Reproduzido da referência 25 com permissão da PCCP Owner Societies.

5.2.5 Análise do σ^{para} dos compostos bromados e iodados

O entendimento das diferenças de $\sigma^{13}\text{C}$ entre os isômeros dos derivados de bromo e iodo é mais complexo em virtude das variações sobre as duas componentes σ^{para} e σ^{SO} . Quando $X = \text{Br}$, a maior blindagem do isômero *trans* de 7,33 ppm é decomposta em 4,77 ppm oriundos do σ^{para} e 2,82 ppm do σ^{SO} , valores estes que aumentam para 21,48 ppm, 12,12 ppm e 10,00 ppm, respectivamente, nos compostos iodados. As representações gráficas do $\sigma^{13}\text{C}$ (Fig. 47 e 48) indicam variações nas três componentes principais (σ_{11} , σ_{22} e σ_{33}).

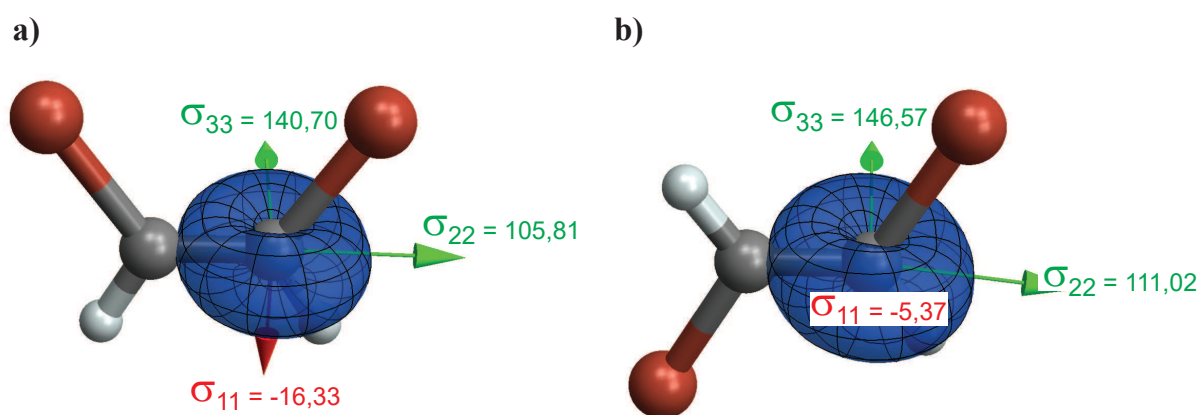


Figura 47: Representação gráfica do $\sigma^{13}\text{C}$ para os isômeros **a)** *cis*- e **b)** *trans*-1,2-dibromoeteno ($X = \text{Br}$). A superfície ilustra a magnitude da blindagem enquanto as setas indicam os sinais do tensor blindagem, sendo as vermelhas referentes aos valores negativos e verdes aos positivos. Reproduzido da referência 25 com permissão da PCCP Owner Societies.

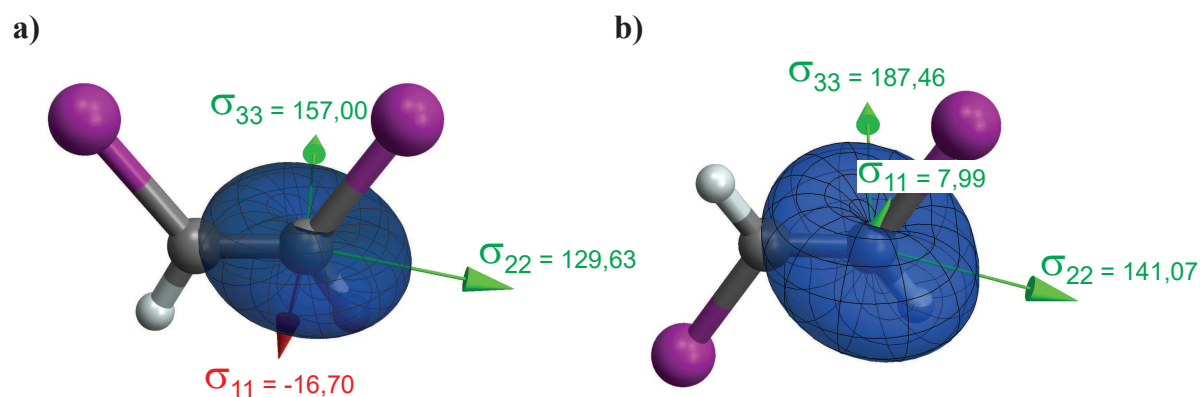


Figura 48: Representação gráfica do $\sigma^{13}\text{C}$ para os isômeros **a)** *cis*- e **b)** *trans*-1,2-diiodoeteno ($X = \text{I}$). A superfície ilustra a magnitude da blindagem enquanto as setas indicam os sinais do tensor blindagem, sendo as vermelhas referentes aos valores negativos e verdes aos positivos. Reproduzido da referência 25 com permissão da PCCP Owner Societies.

A análise das contribuições dos NLMOs para a componente σ^{para} mostra que além da participação da $\pi_{\text{C1-C2}}$ observada para os compostos fluorados, os $\text{LP}_2(\text{X4})$ e $\text{LP}_3(\text{X4})$ do halogênio vizinho (átomo X4, Fig. 39) causam um efeito importante sobre a blindagem do C1 (Tabela 10).

Tabela 10: Contribuições^a dos NLMOs mais importantes para a componente σ^{para} do $\sigma^{13}\text{C}$ e suas respectivas energias^b para os isômeros *cis*- e *trans*-1,2-diXetenos (X = Br ou I).

NLMO	Br				I			
	<i>cis</i>		<i>trans</i>		<i>cis</i>		<i>trans</i>	
	σ^{para}	Energia	σ^{para}	Energia	σ^{para}	Energia	σ^{para}	Energia
$\text{LP}_2(\text{X4})$	-3,30	-7,67	-2,29	-7,92	-3,88	-6,97	-2,05	-7,40
$\text{LP}_3(\text{X4})$	0,26	-7,39	1,90	-7,44	0,61	-6,73	3,29	-6,81
$\pi_{\text{C1-C2}}$	-1,02	-7,83	0,65	-7,88	7,22	-7,80	10,31	-7,91
$\pi^*_{\text{C1-C2}}$	-	-1,10	-	-1,09	-	-1,02	-	-1,06
$\sigma^*_{\text{C1-X}}$	-	1,49	-	1,17	-	0,47	-	0,19

^a em ppm. ^b em eV.

Devido a simetria de cada LP, o $\text{LP}_2(\text{X4})$ afeta a blindagem do núcleo C1 nas componentes principais σ_{11} e σ_{33} , enquanto o $\text{LP}_3(\text{X4})$ contribui para o σ_{11} e σ_{22} . Para ambos os LPs os efeitos mais significativos ocorrem com a componente principal σ_{11} , sobre a qual uma rotação pode levar o $\text{LP}_2(\text{X4})$ a ter simetria com o sistema π e o $\text{LP}_3(\text{X4})$ a ir para o plano σ , ou seja, o $\text{LP}_2(\text{X4})$ após a rotação assemelha-se ao $\text{LP}_3(\text{X4})$ pré-rotacionado e vice-versa (Fig. 49).

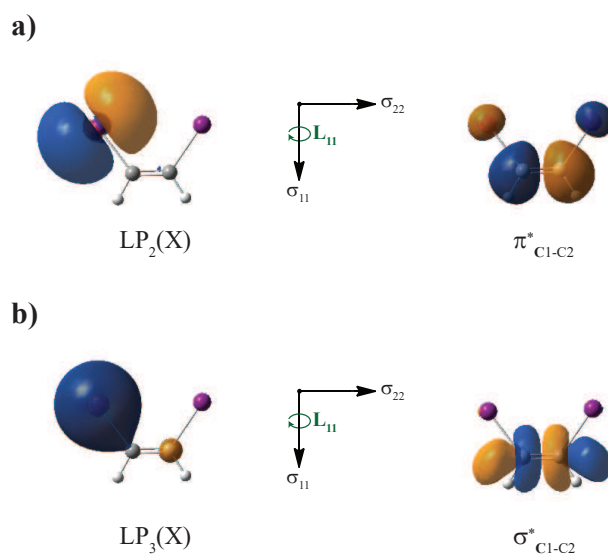


Figura 49: Representação 3D (*isosurface* = $\pm 0,03$ au) dos NLMOs a) $\text{LP}_2(\text{X})$ e b) $\text{LP}_3(\text{X})$ que podem rotacionar sob ação do operador de *momentum* angular (L) em σ_{11} e apresentar simetria com o orbitais não ocupados $\pi^*_{\text{C1-C2}}$ e $\sigma^*_{\text{C1-C2}}$, respectivamente.

Por causa da simetria dos LPs, as energias de perturbação de segunda ordem podem ser utilizadas como um indicador do grau de deslocalização de cada um dos LPs para orbitais antiligantes contendo o átomo C1, possibilitando assim uma comparação entre os isômeros *cis* e *trans*.

A interação $LP_2(X4) \rightarrow \sigma_{C1-C2}^*$ possui uma $-E^2$ maior para os compostos *cis* (Br: 5,18 kcal mol⁻¹; I: 4,28 kcal mol⁻¹) do que para o *trans* (Br: 4,45 kcal mol⁻¹; I: 4,04 kcal mol⁻¹), o que indica que o $LP_3(X4)$ ao rotacionar sobre σ_{11} apresenta uma interação mais eficiente com o orbital σ_{C1-C2}^* , gerando uma corrente paramagnética mais intensa. De modo semelhante, a interação $LP_3(X4) \rightarrow \pi_{C1-C2}^*$ é energeticamente mais intensa para os compostos *cis* (Br: 12,87 kcal mol⁻¹; I: 10,29 kcal mol⁻¹) do que para o *trans* (Br: 11,26 kcal mol⁻¹; I: 8,90 kcal mol⁻¹), portanto, a rotação do $LP_2(X4)$ sobre σ_{11} acarreta num valor mais negativo de σ^{para} aos isômeros *cis* dos derivados de bromo e iodo.

Similarmente aos compostos fluorados, o NLMO π_{C1-C2} apresenta importantes contribuições ao σ^{para} quando o campo magnético é aplicado sobre σ_{22} , devido a interação com o orbital não ocupado σ_{C1-X}^* . A magnitude dos valores é maior para o isômero *trans* (Br: 9,52 ppm; I: 31,41 ppm) do que para o *cis* (Br: 4,80 ppm; I: 25,62 ppm), no entanto o sinal da contribuição é positivo. Portanto, apesar da interação $\pi_{C1-C2} - \sigma_{C1-X}^*$ ser mais pronunciada para os isômeros *trans*, o sinal positivo da contribuição faz que o σ^{para} seja mais negativo para o arranjo *cis*.

Em suma, a maior magnitude do termo σ^{para} para os isômeros *cis* dos derivados bromados e iodados é resultado das interações magnéticas $LP_2(X4) - \pi_{C1-C2}^*$ e $LP_3(X4) - \sigma_{C1-C2}^*$ serem mais pronunciadas e a $\pi_{C1-C2} - \sigma_{C1-X}^*$ menos pronunciada. As energias dos orbitais (Tab. 10) envolvidos nas interações magnéticas corroboram com observações supracitadas, uma vez que os LPs e o σ_{C1-X}^* possuem valores maiores no arranjo *cis*.

5.2.6 Análise do σ^{SO} dos compostos bromados e iodados

Com relação a componente σ^{SO} , os NLMOs CR(C1), $LP_2(X4)$, σ_{C1-X} e σ_{C1-X}^* são os orbitais que apresentam as contribuições mais importantes e que explicam as diferenças de 2,82 ppm e 10,00 ppm entre os isômeros dos compostos bromados e iodados, respectivamente (Tab. 11).

Tabela 11: Contribuições^a dos NLMOs mais importantes para a componente σ^{SO} do $\sigma^{13}\text{C}$ e suas respectivas energias^b para os isômeros *cis*- e *trans*-1,2-diXetenos (X = Br ou I).

NLMO	Br				I			
	σ^{SO}	<i>cis</i> Energia	σ^{SO}	<i>trans</i> Energia	σ^{SO}	<i>cis</i> Energia	σ^{SO}	<i>trans</i> Energia
CR(C1)	3,86	-276,16	4,32	-276,22	7,74	-275,90	9,78	-275,98
LP ₂ (X4)	-0,34	-7,67	0,24	-7,92	-2,39	-6,97	0,24	-7,40
$\sigma_{\text{C1-X}}$	2,33	-16,59	2,93	-16,32	5,85	-15,04	7,84	-14,80
$\sigma_{\text{C1-X}}^*$	5,76	1,49	6,94	1,17	13,36	0,47	16,08	0,19

^a em ppm. ^b em eV.

Importantes valores são obtidos para os orbitais não ocupados $\sigma_{\text{C1-X}}^*$ pelos mesmos motivos percorridos no tópico 5.1.5 para os halobenzenos e derivados. Maiores valores de σ^{SO} nos isômeros *trans* estão associados com os menores valores de energia dos orbitais $\sigma_{\text{C1-X}}^*$ e maiores dos $\sigma_{\text{C1-X}}$, tendo em vista que o acoplamento SO é afetado pela diferença de energia entre os orbitais ocupados e não ocupados (Eq. 15).

Já o LP₂(X4) não segue a tendência de energia, mas sim o percentual de deslocalização sobre o átomo C1, o qual é de 0,41% e 0,56% para os isômeros *cis* e *trans*, respectivamente. O efeito desse LP do halogênio vizinho sobre a blindagem C1 e os maiores valores de energia para os mesmos no isômero *cis* podem estar associados com a proximidade dos dois átomos X, ou seja, aos efeitos estéricos existentes. As geometrias de equilíbrio dos compostos iodados apresentam ângulos C=C-I de, respectivamente, 127,2° e 122,2° para os isômeros *cis* e *trans*, indicando a existência de uma repulsão entre os átomos de iodo. Para verificar o efeito da proximidade dos halogênios sobre o $\sigma^{13}\text{C}$, a blindagem total (σ^{total}) foi calculada variando os ângulos C=C-I de 90° a 140° em passos de 10° (Fig. 50).

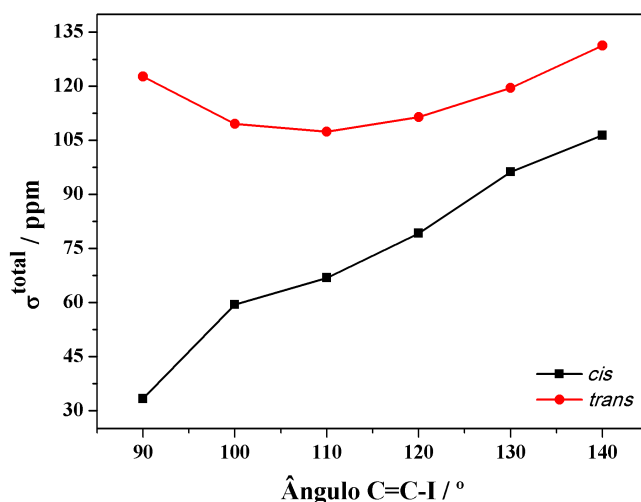


Figura 50: Tensor blindagem do núcleo de C1 (σ^{total}) para os isômeros *cis*- e *trans*-1,2-diiodoeteno para diferentes valores de ângulo C=C-I. Reproduzido da referência 25 com permissão da PCCP Owner Societies.

Percebe-se pelos perfis da Figura 50 que o arranjo *cis* é fortemente afetado pelo ângulo C=C-I, enquanto que no *trans* a variação da blindagem é menos intensa. É interessante observar que o aumento do ângulo no *cis* faz com que o σ^{total} se aproxime dos valores apresentados pelo *trans*, indicando que realmente a proximidade dos átomos de iodo provoca uma redução na blindagem sobre o C1. As diferenças entre a blindagem obtida para o composto *cis* na geometria de equilíbrio e com ângulos C=C-I de 140° são também observadas em termos das componentes principais apresentadas na Figura 51. As componentes σ_{11} e σ_{33} têm seus valores acrescidos, tornando-se próximos das magnitudes apresentadas pelo *trans*.

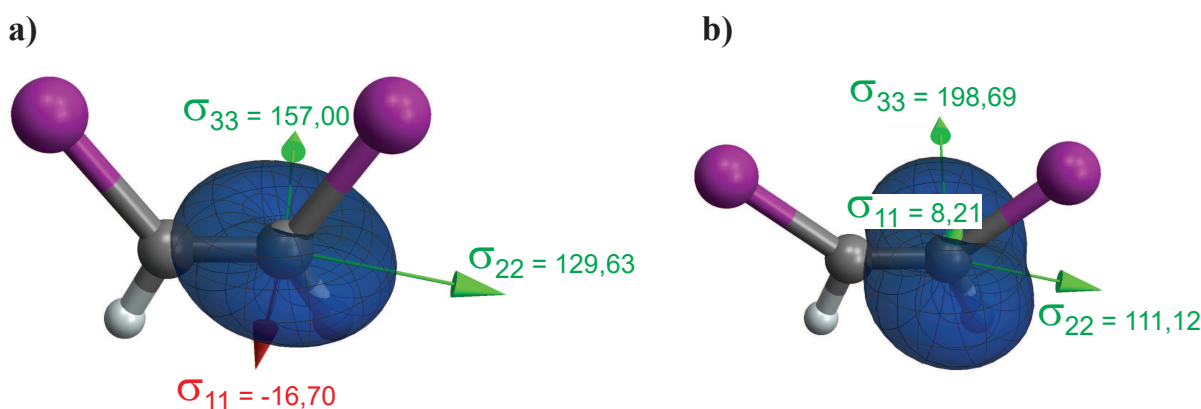


Figura 51: Representação gráfica do $\sigma^{13\text{C}}$ para *cis*-1,2-diiodoeteno no ângulo de a) equilíbrio (127,2°) e a b) 140°. As setas indicam os sinais do tensor blindagem, sendo as vermelhas para valores negativos e verdes para positivos e a superfície ilustra a magnitude da blindagem. Reproduzido da referência 25 com permissão da PCCP Owner Societies.

Em resumo, os resultados obtidos para os 1,2-dihaloetenos mostraram como efeitos estéricos e hiperconjugativos podem afetar a blindagem do núcleo de ^{13}C e até mesmo o efeito HALA. Interações hiperconjugativas apresentaram um papel importante sobre o termo σ^{para} , principalmente pelos isômeros *cis* e *trans* apresentaram diferenças nas energias e sobreposições de orbitais envolvidos em interações magnéticas. Por outro lado, o acoplamento SO foi afetado consideravelmente pela compressão estérica existente no isômero *cis*, motivando reduções no mecanismo de transmissão SO/FC. Esses resultados foram publicados na revista científica *Physical Chemistry Chemical Physics* (referência 25).

6 Conclusões

Os resultados apresentados nesta tese, em sua essência, mostraram que o entendimento dos mecanismos de blindagem/desblindagem do núcleo de ^{13}C são bem mais complexos do que as clássicas relações diretas com a densidade eletrônica. Uma análise profunda dos termos diamagnético, paramagnético e spin-órbita, em conjunto com as componentes principais (σ_{11} , σ_{22} e σ_{33}), mostrou-se necessária para uma apurada identificação das interações magnéticas mais importantes para o tensor blindagem, bem como os efeitos de substituintes sobre cada uma delas. Outro ponto importante deste trabalho foi o emprego da decomposição do tensor blindagem em termos de orbitais localizados, o que permitiu uma interpretação quimicamente mais próxima, haja visto a associação dos valores de blindagem com contribuições representando ligações químicas, *lone pairs*, orbitais do *core* e não ocupados.

Com relação aos efeitos dos substituintes doadores e retiradores de densidade eletrônica sobre o $\delta^{13}\text{C}$, os resultados obtidos neste trabalho mostram que os mesmos são essencialmente descritos pelos orbitais de simetria σ , o que contraria as explicações clássicas baseadas nas estruturas de ressonância. As interações magnéticas $\sigma_{\text{C1-C}} - \pi_{\text{C1-C2}}^*$ e $\sigma_{\text{C1-X}} - \pi_{\text{C1-C2}}^*$ descrevem os efeitos dos grupos NH_2 e NO_2 , sendo que para o caso do NO_2 em posição *orto*, a polarização da ligação $\sigma_{\text{C1-C2}}$ é requerida. A importância dos orbitais σ foi um diferencial deste estudo, pois mostrou que conceitos clássicos em química orgânica, como a reatividade de compostos aromáticos, podem não estar relacionados de modo simples com o deslocamento químico.

Os 1,2-dihaloetenos também apresentaram resultados interessantes em função dos arranjos *cis* e *trans*. As interações estéricas e hiperconjugativas, características de cada arranjo geométrico, acarretaram em diferenças nas energias dos orbitais responsáveis pelos mecanis-

mos de transmissão da blindagem magnética, principalmente do termo σ^{para} . Mesmo sendo sistemas semelhantes, os isômeros *cis* e *trans* apresentaram variações consideráveis dependendo do halogênio presente, o que indica que comparações de blindagem entre isômeros precisam ser avaliadas cuidadosamente. Destaca-se nesse estudo o efeito que a repulsão entre os LPs dos halogênios mais volumosos (Br e I) causa sobre o termo σ^{SO} , de modo a afetar sensivelmente o efeito do átomo pesado no isômero *cis*.

7 Perspectivas

Nesta tese verificou-se que o deslocamento químico de ^{13}C fornece informações importantes sobre a estrutura eletrônica e como isso afeta as propriedades nucleares. As análises de decomposição do tensor blindagem em termos de orbitais localizados trazem perspectivas de estudo dos mecanismos de blindagem/desblindagem de outros núcleos e de moléculas cujos deslocamentos químicos experimentais não são bem compreendidos. Neste contexto, a seguir são apresentadas algumas possibilidades de aplicação das ferramentas estudadas nessa tese:

- **Estudo do trifluormetano e os respectivos cátion e ânion:** A recente publicação⁹⁸ sobre a caracterização espectroscópica do $(\text{CF}_3)^-$ reportou um $\delta^{13}\text{C}$ de 175,0 ppm. Em comparação a molécula neutra CHF_3 ($\delta^{13}\text{C} = 117,8 \text{ ppm}$)⁹⁹ e ao cátion $(\text{CF}_3)^+$ ($\delta^{13}\text{C} = 150,7 \text{ ppm}$),¹⁰⁰ no ânion o núcleo de carbono está mais desblindado, o que não é esperado de acordo com os conceitos clássicos de aumento de densidade eletrônica sobre o mesmo. As análises das componentes principais seriam interessantes para identificação de quais mecanismos são responsáveis pela alto valor de $\delta^{13}\text{C}$ do $(\text{CF}_3)^-$, em especial o papel do LP(C).
- **Estudo do $\delta^1\text{H}$ em casos de ligações de hidrogênio:** A desblindagem de ^1H é uma evidência costumeiramente aceita para casos de ligações de hidrogênio,^{101,102} porém dúvidas quanto a sua natureza covalente ou iônica ainda persistem. A análise de decomposição do $\sigma^1\text{H}$ em orbitais localizados, como os NLMOs, pode auxiliar na identificação dos orbitais envolvidos na interação e seu carácter covalente. O primeiro trabalho a realizar esta investigação somente foi publicado recentemente por Sutter et al.⁹³
- **Análise do $\delta^{19}\text{F}$:** O ^{19}F é um núcleo muito importante do ponto de vista da RMN por apresentar spin $1/2$, elevado γ (94% do valor de $\gamma^1\text{H}$) e abundância natural de 100%. Além

disso, o ^{19}F possui uma extensa faixa de deslocamento químico (≈ 400 ppm), ou seja, trata-se de um núcleo muito sensível a mudanças no ambiente químico. Embora existam estudos do $\sigma^{19}\text{F}$,^{81,103,104} uma análise detalhada dos mecanismos de blindagem ainda é necessária, principalmente a decomposição do tensor blindagem nos orbitais localizados. Por exemplo, o papel de cada um dos três LP(F) na blindagem do próprio núcleo de ^{19}F e em interações intra e intermoleculares ainda não é clara na literatura.

- **Estudo de constante de acoplamento escalar (J):** A análise de decomposição em orbitais NLMOs também pode ser realizada para constantes de acoplamento. Da mesma forma como para o σ , os mecanismos de transmissão do J podem ser investigados juntamente com suas componentes FC, SD, DSO (do inglês *Diamagnetic Spin-Orbital*) e PSO (do inglês *Paramagnetic Spin-Orbital*) na interpretação de dados experimentais. Tal metodologia foi aplicada no estudo de derivados fluorados de alcenos cíclicos a fim de verificar a dependência angular do sinal e magnitude do $^3J_{\text{HF}}$. Este artigo foi publicado na revista *Physical Chemistry Chemical Physics* (referência 105).

Referências

- [1] Tormena, C. F. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **2016**, 96, 73-88.
- [2] Kwan, A. H.; Mobli, M.; Gooley, P. R.; King, G. F.; Mackay, J. P. *FEBS J.*, **2011**, 278, 687-703.
- [3] Keeler, J. *Understanding NMR Spectroscopy*, John Wiley & Sons: Chichester, UK, 2ed., 2010, p. 5-51.
- [4] Claridge, T. D. W. *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, Elsevier: Oxford, UK, 2ed., 2009, p. 11-13.
- [5] Levitt, M. H. *Spin dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, John Wiley & Sons: Chichester, UK, 2ed., 2008, p. 9-30, 195-206.
- [6] Hanson, L. G. *Concepts in Magn. Reson. Part A*, **2008**, 32A, 329-340.
- [7] Mueller, L. J. *Concepts in Magn. Reson. Part A*, **2011**, 38A, 221-235.
- [8] Man, P. P. *Concepts in Magn. Reson. Part A*, **2013**, 42A, 197-244.
- [9] Standara, S.; Bouzková, K.; Straka, M.; Zacharová, Z.; Hocek, M.; Marek, J.; Marek, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 15854-15864.
- [10] Babinský, M.; Bouzková, K.; Pipíška, M.; Novosadová, L.; Marek, R. *J. Phys. Chem. A*, **2013**, 117, 497-503.
- [11] Maliňáková, K.; Novosadová, L.; Pipíška, M.; Marek, R. *ChemPhysChem*, **2011**, 12, 379-388.
- [12] Yamamoto, K.; Gordon, C. P.; Liao, W.; Copéret, C.; Raynaud, C.; Eisenstein, O. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, DOI: 10.1002/anie.201701537.
- [13] Toušek, J.; Straka, M.; Sklenář, V.; Marek, R. *J. Phys. Chem. A*, **2013**, 117, 661-669.
- [14] Bühl, M.; Kaupp, M.; Malkina, O. L.; Malkin, V. G. *J. Comput. Chem.*, **1999**, 20, 91-105.
- [15] Ramsey, N. F. *Phys. Rev.*, **1950**, 78, 699-703.
- [16] Novotný, J.; Vícha, J.; Bora, P. L.; Repisky, M.; Straka, M.; Komorovsky, S.; Marek, R. *J. Chem. Theory Comput.*, **2017**, 13, 3586-3601.

- [17] Autschbach, J.; Zheng, S. *Magn. Reson. Chem.*, **2008**, *46*, S45-S55.
- [18] Helgaker, T.; Jaszuński, M.; Ruud, K. *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 293-352.
- [19] Mirzaeva, I. V.; Mainichev, D. A.; Kozlova, S. G. *J. Phys. Chem. A*, **2016**, *120*, 1944-1949.
- [20] Standara, S.; Maliňáková, K.; Marek, R.; Marek, J.; Hocek, M.; Vaara, J.; Straka, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 5126-5139.
- [21] Widdifield, C. M.; Perras, F. A.; Bryce, D. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 10118-10134.
- [22] Maldonado, A. F.; Aucar, G. A. *J. Phys. Chem. A*, **2014**, *118*, 7863-7875.
- [23] Moncho, S.; Autschbach, J. *Magn. Reson. Chem.*, **2010**, *48*, S76-S85.
- [24] Wiberg, K. B.; Hammer, J. D.; Zilm, K. W.; Cheeseman, J. R. *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 6394-6400.
- [25] Viesser, R. V.; Ducati, L. C.; Autschbach, J.; Tormena, C. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 19315-19324.
- [26] Autschbach, J. *J. Chem. Phys.*, **2008**, *128*, 164112.
- [27] Autschbach, J. Relativistic Effects on NMR Parameters. In *High Resolution NMR Spectroscopy: Understanding Molecules and their Electronic Structures*; Contreras, R. H. Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2013, p. 69-117.
- [28] Pyykkö, P. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2012**, *63*, 45-64.
- [29] Autschbach, J. *J. Chem. Phys.*, **2012**, *136*, 150902.
- [30] Autschbach, J. *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2014**, *372*, 20120489.
- [31] Pyykkö, P. *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 563-594.
- [32] Pyykkö, P. *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 371-384.
- [33] Saue, T. *ChemPhysChem*, **2011**, *12*, 3077-3094.
- [34] Autschbach, J.; Zheng, S. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, **2009**, *67*, 1-95.

- [35] Chang, Ch.; Pelissier, M.; Durand, Ph. *Phys. Scr.*, **1986**, *34*, 394-404.
- [36] Douglas, M.; Kroll, N. *Ann. Phys.*, **1974**, *82*, 89-155.
- [37] Reiher, M. *Theor. Chem. Acc.*, **2006**, *116*, 241-252.
- [38] Dyall, K. G.; van Lenthe, E. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 1366.
- [39] van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *99*, 4597-4610.
- [40] van Lenthe, E.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 6505-6516.
- [41] van Lenthe, E.; Ehlers, A.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 8943-8953.
- [42] Jensen, H. J. A.; Bast, R.; Saue, T.; Visscher, L.; Bakken, V.; Dyall, K. G.; Dubillard, S.; Ekstroem, U.; Eliav, E.; Enevoldsen, T.; Fasshauer, E.; Fleig, T.; Fossgaard, O.; Gomes, A. S. P.; Helgaker, T.; Henriksson, J.; Ilias, M.; Jacob, C. R.; Knecht, S.; Komorovsky, S.; Kullie, O.; Laerdahl, J. K.; Larsen, C. V.; Lee, Y. S.; Nataraj, H. S.; Nayak, M. K.; Norman, P.; Olejniczak, G.; Olsen, J.; Park, Y. C.; Pedersen, J. K.; Pernpointner, M.; Remigio, R. Di; Ruud, K.; Salek, P.; Schimmelpfennig, B.; Sikkema, J.; Thorvaldsen, A. J.; Thyssen, J.; van Stralen, J.; Villaume, S.; Visser, O.; Winther, T.; Yamamoto, S. "DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program", URL <http://www.diracprogram.org>. Acessado 06/17.
- [43] Repisky, M.; Komorovsky, S.; Malkin, V. G.; Malkina, O. L.; Kaupp, M.; Ruud, K.; Bast, R.; Ekstrom, U.; Knecht, S.; Malkin Ondik, I.; Malkin, E. "ReSpect, Relativistic Spectroscopy DFT program", URL <http://rel-qchem.sav.sk>. Acessado 06/17.
- [44] Werner, H. -J.; Knowles, P. J.; Knizia, G.; Manby, F. R.; Schutz, M.; Celani, P.; Gyorffy, W.; Kats, D.; Korona, T.; Lindh, R.; Mitrushenkov, A.; Rauhut, G.; Shamasundar, K. R.; Adler, T. B.; Amos, R. D.; Bernhardsson, A.; Berning, A.; Cooper, D. L.; Deegan, M. J. O.; Dobbyn, A. J.; Eckert, F.; Goll, E.; Hampel, C.; Hesselmann, A.; Hetzer, G.; Hrenar, T.; Jansen, G.; Koppl, C.; Liu, Y.; Lloyd, A. W.; Mata, R. A.; May, A. J.; McNicholas, S. J.; Meyer, W.; Mura, M. E.; Nicklab, A.; O'Neill, D. P.; Palmieri, P.; Peng, D.; Pfluger, K.; Pitzer, R.; Reiher, M.; Shiozaki, T.; Stoll, H.; Stone, A. J.; Tarroni, R.; Thorsteinsson, T.; Wang, M. "Molpro", URL <http://www.molpro.net>. Acessado 06/17.
- [45] Aquilante, F.; Autschbach, J.; Carlson, R. K.; Chibotaru, L. F.; Delcey, M. G.; Vico, L. De; Galvan, I. F.; Ferr, N.; Frutos, L. M.; Gagliardi, L.; Garavelli, M.; Giussani, A.; Hoyer,

- C. E.; Manni, G. Li; Lischka, H.; Ma, D.; Thomas, M.; Nenov, A.; Olivucci, M.; Pedersen, T. B.; Peng, D.; Plasser, F.; Pritchard, B.; Reiher, M.; Rivalta, I.; Schapiro, I.; Segarra-Martí, J.; Stenrup, M.; Truhlar, D. G.; Ungur, L.; Valentini, A.; Vancoillie, S.; Veryazov, V.; Vysotskiy, V. P.; Weingart, O.; Zapata, F.; Lindh, R. "MOLCAS": New Capabilities for Multiconfigurational Quantum Chemical Calculations across the Periodic Table, *J. Comput. Chem.*, **2016**, 37, 506-541. Acessado 06/17.
- [46] Baerends, E. J.; Ziegler, T.; Atkins, A. J.; Autschbach, J.; Bashford, D.; Baseggio, O.; Bérces, A.; Bickelhaupt, F. M.; Bo, C.; Boerrigter, P. M.; Cavallo, L.; Daul, C.; Chong, D. P.; Chulhai, D. V.; Deng, L.; Dickson, R. M.; Dieterich, J. M.; Ellis, D. E.; van Faassen, M.; Ghysels, A.; Giammona, A.; van Gisbergen, S. J. A.; Goez, A.; Götz, A. W.; Gusarov, S.; Harris, F. E.; van den Hoek, P.; Hu, Z.; Jacob, C. R.; Jacobsen, H.; Jensen, L.; Joubert, L.; Kaminski, J. W.; van Kessel, G.; König, C.; Kootstra, F.; Kovalenko, A.; Krykunov, M.; van Lenthe, E.; McCormack, D. A.; Michalak, A.; Mitoraj, M.; Morton, S. M.; Neugebauer, J.; Nicu, V. P.; Noodleman, L.; Osinga, V. P.; Patchkovskii, S.; Pavanello, M.; Peeples, C. A.; Philipsen, P. H. T.; Post, D.; Pye, C. C.; Ramanantsoanina, H.; Ramos, P.; Ravenek, W.; Rodríguez, J. I.; Ros, P.; Rüger, R.; Schipper, P. R. T.; Schlüns, D.; van Schoot, H.; Schreckenbach, G.; Seldenthuis, J. S.; Seth, M.; Snijders, J. G.; Soá, M.; M., S.; Swart, M.; Swerhone, D.; te Velde, G.; Tognetti, V.; Vernooijs, P.; Versluis, L.; Visscher, L.; Visser, O.; Wang, F.; Wesolowski, T. A.; van Wezenbeek, E. M.; Wiesenekker, G.; Wolff, S. K.; Woo, T. K.; Yakovlev, A. L. "Amsterdam Density Functional 2017, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands." URL <http://www.scm.com>. Acessado 06/17.
- [47] Valiev, M.; Bylaska, E. J.; Govind, N.; Kowalski, K.; Straatsma, T. P.; van Dam, H. J. J.; Wang, D.; Nieplocha, J.; Apra, E.; Windus, T. L.; Jong, W. A. de. *Comput. Phys. Commun.*, **2010**, 181, 1477-1489.
- [48] Neese, F. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2012**, 2, 73-78.
- [49] Lantto, P.; Romero, R. H.; Gómez, S. S.; Aucar, G. A.; Vaara, J. *J. Chem. Phys.*, **2006**, 125, 184113.
- [50] Kaupp, M.; Malkina, O. L.; Malkin, V. G.; Pyykkö, P. *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 118-126.

- [51] Vícha, J.; Straka, M.; Munzarová, M. L.; Marek, R. *J. Chem. Theory Comput.*, **2014**, *10*, 1489-1499.
- [52] Vícha, J.; Foroutan-Nejad, C.; Pawlak, T.; Munzarová, M. L.; Straka, M.; Marek, R. *J. Chem. Theory Comput.*, **2015**, *11*, 1509-1517.
- [53] Rusakov, Y. Y.; Rusakova, I. L.; Krivdin, L. B. *Int. J. Quantum Chem.*, **2016**, *116*, 1404-1412.
- [54] Rusakov, Y. Y.; Rusakova, I. L.; Krivdin, L. B. *Mol. Phys.*, **2017**, DOI: 10.1080/00268976.2017.1350292.
- [55] Nomura, Y.; Takeuchi, Y. *Tetrahedron Lett.*, **1969**, *10*, 639-642.
- [56] Kidd, R. G. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, **1980**, *10A*, 1-79.
- [57] Kantola, A. M.; Lantto, P.; Vaara, J.; Jokisaari, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 2679-2692.
- [58] Neto, A. C.; Ducati, L. C.; Rittner, R.; Tormena, C. F.; Contreras, R. H.; Frenking, G. *J. Chem. Theory Comput.*, **2009**, *5*, 2222-2228.
- [59] Samultsev, D. O.; Rusakov, Y. Y.; Krivdin, L. B. *Magn. Reson. Chem.*, **2017**, DOI: 10.1002/mrc.4618.
- [60] Engesser, T. A.; Hrobárik, P.; Trapp, N.; Eiden, P.; Scherer, H.; Kaupp, M.; Krossing, I. *ChemPlusChem*, **2012**, *77*, 643-651.
- [61] Nakatsuji, H.; Hada, M.; Tejima, T.; Nakajima, T.; Sugimoto, M. *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *249*, 284-289.
- [62] Hyvärinen, M.; Vaara, J.; Goldammer, A.; Kutzky, B.; Hegetschweiler, K.; Kaup, M.; Straka, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 11909-11918.
- [63] Karplus, M. *J. Chem. Phys.*, **1959**, *11*, 11-15.
- [64] Filloux, C. M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 8880-8894.
- [65] Verma, R. P.; Hansch, C. *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 2865-2899.

- [66] Clayden, J.; Greevs, N.; Warren, S.; Wothers, P. *Organic Chemistry*, Oxford University Press: USA, 1ed., 2000, p. 547-576.
- [67] Simpson, J. H. *Organic Structure Determination Using 2-D NMR Spectroscopy*, Elsevier: Oxford, UK, 2008, p.90-91.
- [68] Jacobsen, N. E. *NMR Spectroscopy Explained: Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structure Biology*, John Wiley & Sons: Hoboken, USA, 2007, p.28,58-91.
- [69] Baranac-Stojanović, M. *RSC Adv.*, **2014**, 4, 308-321.
- [70] Gershoni-Poranne, R.; Stanger, A. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 6597-6615.
- [71] Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms*, Springer: New York, USA, 5ed., 2007, p. 771-791.
- [72] Stasyuk, O. A.; Szatyłowicz, H.; Krygowski, T. M.; Fonseca Guerra, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18, 11624-11633.
- [73] Baranac-Stojanović, M.; Kock, A.; Kleinpeter, E. *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 370-376.
- [74] Ditchfield, R.; Ellis, P. D. *Chem. Phys. Lett.*, **1972**, 17, 342-344.
- [75] Noyes, R. M.; Dickinson, R. G.; Schomaker, V. J. *Am. Chem. Soc.*, **1945**, 67, 1319-1329.
- [76] Te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.*, **2001**, 22, 931-967.
- [77] Fonseca Guerra, C.; Snijders, J. G.; Te Velde, G.; Baerends, E. J.; *Theor. Chem. Acc.*, **1998**, 99, 391-403.
- [78] Baerends, E. J.; Ziegler, T.; Autschbach, J.; Bashford, D.; Bérces, A.; Bickelhaupt, F. M.; Bo, C.; Boerritger, P. M.; Cavallo, L.; Chong, D. P.; Deng, L.; Dickson, R. M.; Ellis, D. E.; van Faassen, M.; Fan, L.; Fischer, T. H.; Fonseca Guerra, C.; Franchini, M.; Ghysels, A.; Giammona, A.; van Gisbergen, S. J. A.; Götz, A. W.; Groeneveld, J. A.; Gritsenko, O. V.; Gruning, M.; Gusarov, S.; Harris, F. E.; van den Hoek, P.; Jacob, C. R.; Jacobsen, H.; Jensen, L.; Kaminski, J. W.; van Kessel, G.; Kootstra, F.; Kovalenko, A.; Krykunov,

- M.; van Lenthe, E.; McCormack, D. A.; Michalak, A.; Mitoraj, M.; Morton, S. M.; Neugebauer, J.; Nicu, V. P.; Noodleman, L.; Osinga, V. P.; Patchkovskii, S.; Pavanello, M.; Philipsen, P. H. T.; Post, D.; Pye, C. C.; Ravenek, W.; Rodríguez, J. I.; Ros, P.; Schipper, P. R. T.; Schreckenbach, G.; Seldenthuis, J. S.; Seth, M.; Snijders, J. G.; Solá, M.; Swart, M.; Swerhone, D.; te Velde, G.; Vernooijs, P.; Versluis, L.; Visscher, L.; Visser, O.; Wang, F.; Wesolowski, T. A.; van Wezenbeek, E. M.; Wiesenekker, G.; Wolff, S. K.; Woo, T. K.; Yakovlev, A. L."Amsterdam Density Functional 2013, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands."URL <http://www.scm.com>. Acessado 06/17.
- [79] Baerends, E. J.; Ziegler, T.; Autschbach, J.; Bashford, D.; Bérces, A.; Bickelhaupt, F. M.; Bo, C.; Boerritger, P. M.; Cavallo, L.; Chong, D. P.; Deng, L.; Dickson, R. M.; Ellis, D. E.; van Faassen, M.; Fan, L.; Fischer, T. H.; Fonseca Guerra, C.; Franchini, M.; Ghysels, A.; Giammona, A.; van Gisbergen, S. J. A.; Götz, A. W.; Groeneveld, J. A.; Gritsenko, O. V.; Gruning, M.; Gusarov, S.; Harris, F. E.; van den Hoek, P.; Jacob, C. R.; Jacobsen, H.; Jensen, L.; Kaminski, J. W.; van Kessel, G.; Kootstra, F.; Kovalenko, A.; Krykunov, M.; van Lenthe, E.; McCormack, D. A.; Michalak, A.; Mitoraj, M.; Morton, S. M.; Neugebauer, J.; Nicu, V. P.; Noodleman, L.; Osinga, V. P.; Patchkovskii, S.; Pavanello, M.; Philipsen, P. H. T.; Post, D.; Pye, C. C.; Ravenek, W.; Rodríguez, J. I.; Ros, P.; Schipper, P. R. T.; van Schoot, R.; Schreckenbach, G.; Seldenthuis, J. S.; Seth, M.; Snijders, J. G.; Solá, M.; Swart, M.; Swerhone, D.; te Velde, G.; Vernooijs, P.; Versluis, L.; Visscher, L.; Visser, O.; Wang, F.; Wesolowski, T. A.; van Wezenbeek, E. M.; Wiesenekker, G.; Wolff, S. K.; Woo, T. K.; Yakovlev, A. L."Amsterdam Density Functional 2014, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands."URL <http://www.scm.com>. Acessado 06/17.
- [80] Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 11623-11627.
- [81] Fox, M. A.; Pattison, G.; Sandford, G.; Batsanov, A. S. *J. Fluor. Chem.*, **2013**, *155*, 62-71.
- [82] Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 6158-6170.
- [83] Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 5029-5036.
- [84] Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098-3100.
- [85] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B*, **1986**, *33*, 8822-8824.

- [86] Keal, T. W.; Tozer, D. J. *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 3015-3024.
- [87] van Lenthe, E.; Baerends, E. J. *J. Comput. Chem.*, **2003**, *24*, 1142-1156.
- [88] Pye, C. C.; Ziegler, T. *Theor. Chem. Acc.*, **199**, *101*, 396-408.
- [89] Wolff, S. K.; Ziegler, T.; van Lenthe, E.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 7689-7698.
- [90] Schreckenbach, G.; Ziegler, T. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 606-611.
- [91] Autschbach, J. *Mol. Phys.*, **2013**, *111*, 2544-2554.
- [92] Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Landis, C. R.; Weinhold, F. "NBO 6.0", Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, 2013. URL <http://nbo.chem.wisc.edu>. Acessado 06/17.
- [93] Sutter, K.; Aucar, G. A.; Autschbach, J. *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 18138-18155.
- [94] Fonseca Guerra, C.; Handgraaf, J.; Baerends, E. J.; Bickelhaupt, F. M. *J. Comput. Chem.*, **2004**, *25*, 189-210.
- [95] Guillaumes, L.; Simon, S.; Fonseca Guerra, C. *ChemistryOpen*, **2015**, *4*, 318-327.
- [96] Viesser, R. V.; Ducati, L. C.; Tormena, C. F.; Autschbach, J. *Chem. Sci.*, **2017**, DOI: 10.1039/C7SC02163A.
- [97] Goodman, L.; Gu, H.; Pophristic, V. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 1223-1229.
- [98] Santschi, N.; Gilmour, R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 11414-11415.
- [99] Foris, A. *Magn. Reson. Chem.*, **2001**, *39*, 386-398.
- [100] Olah, G. A.; Rasul, G.; Heiliger, L.; Prakash, G. K. G. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 3580-3583.
- [101] Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P.; Kjaergaard, H. G.; Legon, A. C.; Mennucci, B.; Nesbitt, D. J. *Pure Appl. Chem.*, **2011**, *83*, 1619-1636.

- [102] Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P.; Kjaergaard, H. G.; Legon, A. C.; Mennucci, B.; Nesbitt, D. J. *Pure Appl. Chem.*, **2011**, 83, 1637-1641.
- [103] Sanders, L. K.; Oldfield, E. J. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 8089-8104.
- [104] Ebrahimi, H. P.; Tafazzoli, M. *Concepts in Magn. Reson. Part A*, **2012**, 40A, 192-204.
- [105] Viesser, R. V.; Ducati, L. C.; Autschbach, J.; Tormena, C. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18, 24119-24128.

Apêndice A - Espectros do 1,2-diiodoeteno

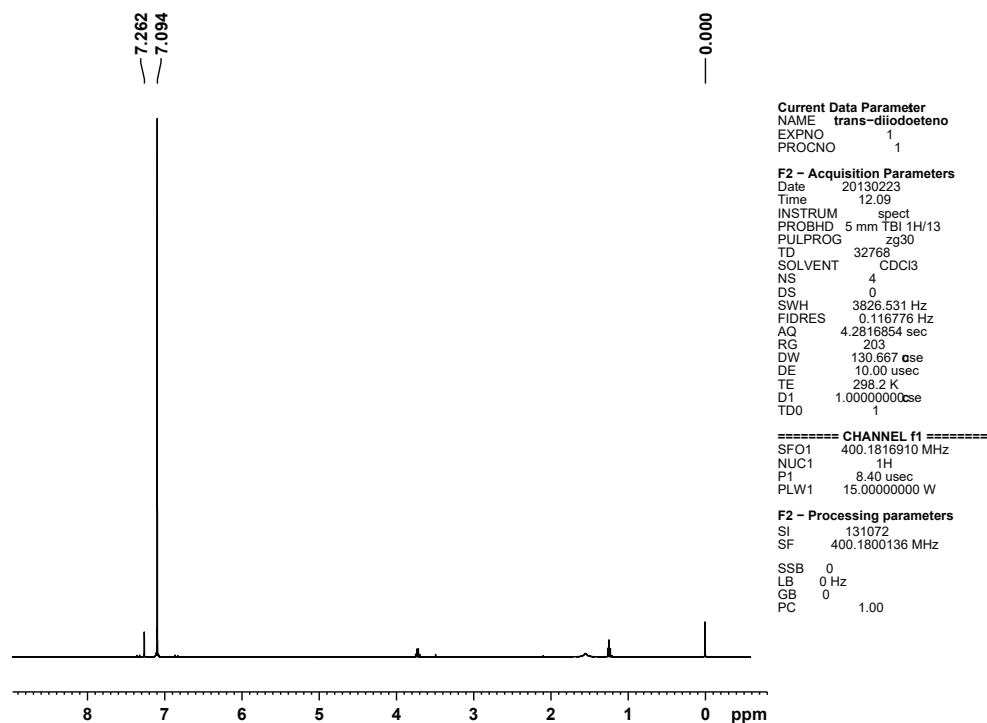


Figura 52: Espectro de RMN de ^1H do isômero *trans*-1,2-diiodoeteno em CDCl_3 (400 MHz).

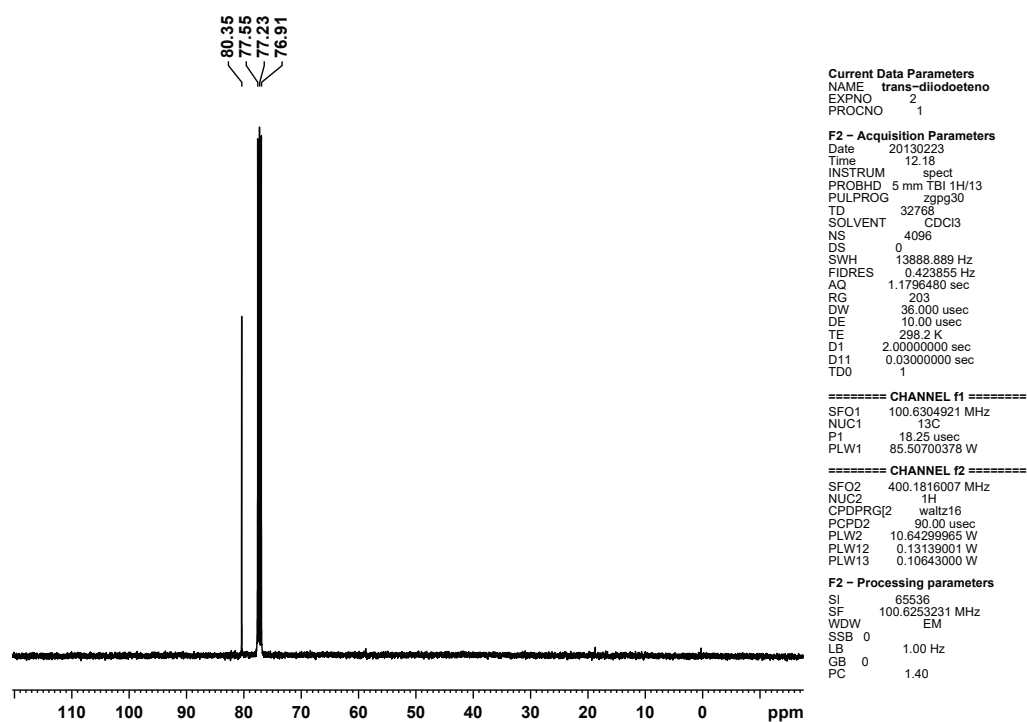


Figura 53: Espectro de RMN de ^{13}C do isômero *trans*-1,2-diiodoeteno em CDCl_3 (100 MHz).

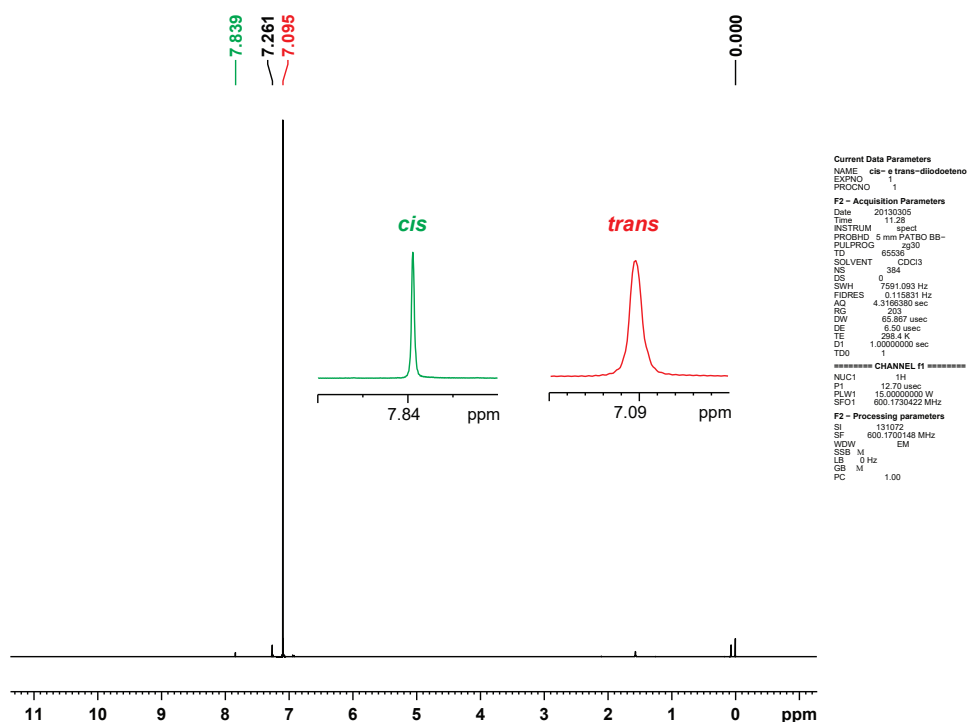


Figura 54: Espectro de RMN de ^1H da mistura dos isômeros *cis*- e *trans*-1,2-diiodoeteno em CDCl_3 (600 MHz).

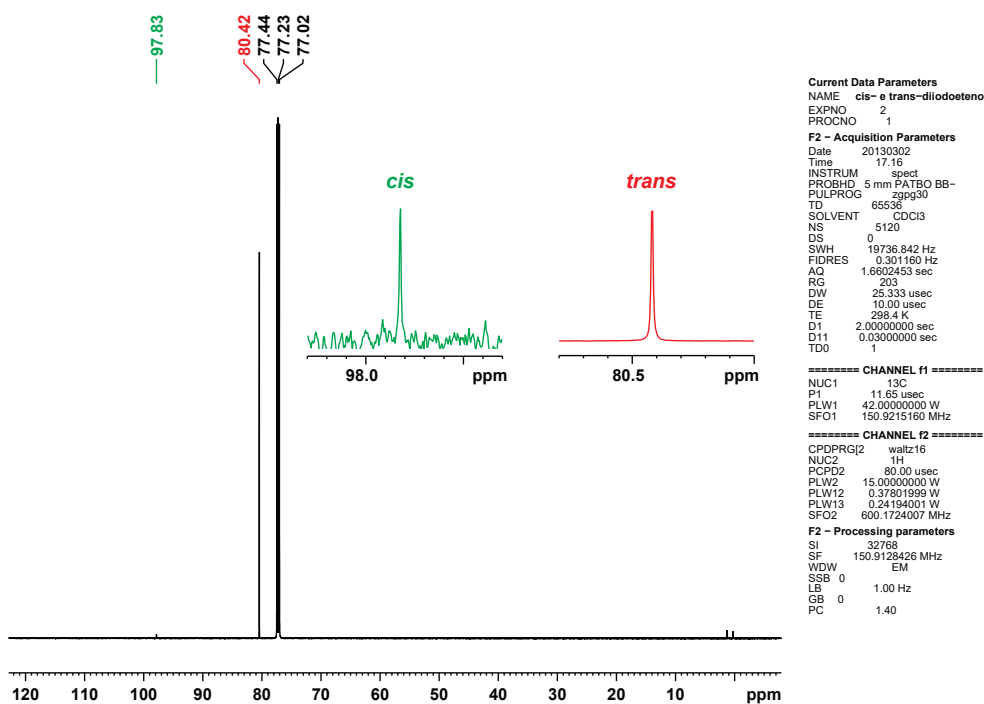


Figura 55: Espectro de RMN de ^{13}C da mistura dos isômeros *cis*- e *trans*-1,2-diiodoeteno em CDCl_3 (150 MHz).

Apêndice B - Calibração do Nível de Teoria para os Halobenzenos

Tabela 12: Erro percentual do $\delta^{13}\text{C}_{1\text{teor}}$ calculado com os funcionais B3LYP, KT2 ou BP86, aplicando as funções de base TZ2P ou QZ4P e em fase isolada ou CHCl_3 (COSMO) para os X- NH_2 -benzenos. Os erros foram determinados pela comparação com os valores experimentais $\delta^{13}\text{C}_{1\text{exp}}$.

R	X	B3LYP				KT2				BP86			
		TZ2P		QZ4P		TZ2P		QZ4P		TZ2P		QZ4P	
		isolada	CHCl_3	isolada	CHCl_3	isolada	CHCl_3	isolada	CHCl_3	isolada	CHCl_3	isolada	CHCl_3
H	F	3,65	3,32	3,27	2,96	3,86	3,50	4,67	4,35	4,33	4,00	4,55	4,25
	Cl	5,84	4,71	5,39	4,30	5,65	4,56	5,90	4,83	6,79	5,70	6,35	5,28
	Br	7,81	6,77	7,41	6,51	8,07	6,98	8,36	7,38	9,61	8,54	9,23	8,29
	I	9,86	9,34	10,23	9,92	13,70	13,01	15,04	14,46	15,18	14,51	15,53	14,99
	Média	6,79	6,04	6,57	5,92	7,82	7,01	8,49	7,76	8,98	8,19	8,92	8,20
<i>o</i> - NH_2	H	2,29	1,91	2,91	2,46	0,43	0,18	1,47	1,25	1,72	1,38	2,58	2,32
	F	3,03	2,98	2,13	2,09	4,66	4,42	4,61	4,38	4,35	4,21	3,84	3,71
	Cl	3,88	3,43	2,73	2,45	5,46	4,80	4,56	4,08	5,30	4,71	3,82	3,36
	Br	5,86	5,40	5,09	4,86	7,92	7,18	7,42	6,86	8,29	7,61	7,22	6,72
	I	7,70	7,17	7,11	7,16	13,57	13,10	13,84	13,57	13,63	13,06	12,99	12,63
	Média	4,60	4,22	4,04	3,85	6,45	5,98	6,42	6,07	6,70	6,24	6,14	5,79
<i>m</i> - NH_2	H	0,16	0,02	0,31	0,13	0,32	0,38	0,05	0,09	0,44	0,55	0,20	0,38
	F	3,78	3,43	3,47	3,13	3,64	3,28	4,73	4,33	4,13	3,79	4,52	4,16
	Cl	6,11	4,81	5,71	4,47	5,22	4,04	5,62	4,39	6,23	4,99	5,87	4,59
	Br	7,92	6,76	7,63	6,59	7,24	6,05	7,76	6,63	8,65	7,45	8,41	7,28
	I	10,17	9,42	10,68	10,06	12,46	11,63	13,97	13,17	13,67	12,87	14,11	13,29
	Média	5,63	4,89	5,56	4,87	5,78	5,08	6,43	5,72	6,62	5,93	6,62	5,94
<i>p</i> - NH_2	H	1,53	2,38	1,82	2,71	0,29	1,06	0,88	1,81	1,15	2,07	1,69	2,78
	F	2,80	2,38	2,30	1,86	3,95	3,47	4,26	3,74	3,94	3,47	3,64	3,14
	Cl	4,82	2,91	3,69	1,77	5,88	3,94	5,06	2,97	6,24	4,13	4,69	2,50
	Br	6,44	4,58	5,40	3,72	7,94	5,90	7,15	5,11	8,69	6,59	7,23	5,14
	I	8,30	6,75	7,05	5,65	13,66	11,66	13,37	11,27	13,94	11,81	12,60	10,46
	Média	4,78	3,80	4,05	3,14	6,34	5,20	6,14	4,98	6,79	5,61	5,97	4,81

Tabela 13: Erro percentual do $\delta^{13}\text{C}_{1_{\text{teor}}}$ calculado com os funcionais B3LYP, KT2 ou BP86, aplicando as funções de base TZ2P ou QZ4P e em fase isolada ou CHCl_3 (COSMO) para os X- NO_2 -benzenos. Os erros foram determinados pela comparação com os valores experimentais $\delta^{13}\text{C}_{1_{\text{exp}}}$.

R	X	B3LYP				KT2				BP86			
		TZ2P		QZ4P		TZ2P		QZ4P		TZ2P		QZ4P	
		isolada	CHCl_3	isolada	CHCl_3	isolada	CHCl_3	isolada	CHCl_3	isolada	CHCl_3	isolada	CHCl_3
<i>o</i> - NO_2	H	1,12	1,11	0,98	1,13	1,52	1,40	0,78	0,84	1,18	1,14	0,57	0,72
	F	4,96	4,18	4,57	3,80	5,70	5,45	6,06	6,01	5,87	5,66	5,77	4,87
	Cl	6,40	5,58	6,06	5,16	8,21	7,47	8,56	7,93	7,31	6,66	6,69	6,17
	Br	8,95	8,22	11,44	7,94	12,57	11,19	13,11	12,86	13,63	10,35	10,28	9,96
	I	12,78	12,53	13,40	13,39	21,10	21,40	22,85	23,24	20,07	20,01	20,12	20,38
	Média	7,40	6,95	8,06	7,00	10,94	10,46	11,42	11,31	10,64	9,63	9,51	9,40
<i>m</i> - NO_2	H	0,92	0,72	0,72	0,38	0,49	0,22	0,46	0,02	0,19	0,08	0,22	0,25
	F	3,02	2,57	2,92	2,52	3,67	3,19	4,61	4,30	4,23	3,75	4,53	4,23
	Cl	4,63	3,51	4,63	3,62	4,94	4,03	5,50	4,75	6,28	5,25	6,07	5,22
	Br	6,48	5,37	6,52	5,58	7,49	6,49	8,10	7,37	9,13	8,06	8,97	8,18
	I	8,25	7,59	9,20	8,75	13,44	12,77	15,19	14,88	14,99	14,27	15,62	15,24
	Média	5,00	4,22	5,19	4,51	6,52	5,84	7,24	6,83	7,63	6,99	7,68	7,30
<i>p</i> - NO_2	H	0,64	2,07	0,22	2,07	0,54	0,99	0,35	1,38	0,17	1,46	0,11	1,75
	F	3,42	3,78	3,35	3,79	3,72	3,98	4,64	5,10	4,18	4,50	4,46	4,95
	Cl	5,71	6,26	5,52	6,26	5,28	5,94	5,85	6,77	6,46	7,18	6,27	7,22
	Br	7,80	8,73	7,77	9,01	7,98	9,08	8,63	10,12	9,52	10,64	9,43	10,88
	I	10,97	13,79	11,33	14,55	14,20	17,18	15,93	19,47	15,71	18,85	16,35	19,93
	Média	5,75	6,97	5,68	7,17	6,30	7,47	7,04	8,61	7,18	8,56	7,32	8,99

Tabela 14: Erro percentual do $\delta^{13}\text{C}_{\text{teor}}$ calculado com o funcional PBE0, aplicando as funções de base TZ2P ou QZ4P e em fase isolada ou CHCl_3 (COSMO) para os X- NH_2 -benzenos. Os erros foram determinados pela comparação com os valores experimentais $\delta^{13}\text{C}_{\text{exp}}$.

R	X	TZ2P		PBE0 QZ4P		TZ2P/ CHCl_3 Termos f_{XC}^a
		isolada	CHCl_3	isolada	CHCl_3	
H	F	2,07	1,66	1,74	1,32	1,68
	Cl	3,39	2,22	2,97	1,87	2,83
	Br	5,23	4,09	4,78	3,78	3,16
	I	7,64	6,98	8,07	7,55	1,54
	Média	4,58	3,74	4,39	3,63	2,30
<i>o</i> - NH_2	H	2,31	2,06	3,01	2,78	1,81
	F	1,18	0,97	0,31	0,12	1,27
	Cl	0,68	0,08	0,37	0,83	1,05
	Br	2,42	1,73	1,36	0,97	1,13
	I	4,49	3,60	3,58	3,50	1,42
	Média	2,26	1,73	1,77	1,68	1,38
<i>m</i> - NH_2	H	0,23	0,14	0,36	0,22	0,15
	F	2,25	1,80	1,98	1,51	1,83
	Cl	3,70	2,41	3,38	2,15	3,04
	Br	5,43	4,15	5,04	3,92	3,24
	I	8,82	8,01	8,60	7,84	1,93
	Média	4,09	3,30	3,87	3,13	2,04
<i>p</i> - NH_2	H	1,61	2,94	2,03	3,11	2,12
	F	1,08	0,49	0,56	0,05	0,82
	Cl	2,02	0,11	0,92	1,17	1,01
	Br	3,47	1,30	2,23	0,21	0,74
	I	5,68	3,61	4,22	2,27	2,84
	Média	2,77	1,69	1,99	1,36	1,51

^a Adição de termos oriundos do potencial de troca-correlação (f_{XC}) à contribuição spin-órbita.

Tabela 15: Erro percentual do $\delta^{13}\text{C}_{\text{teor}}$ calculado com o funcional PBE0, aplicando as funções de base TZ2P ou QZ4P e em fase isolada ou CHCl_3 (COSMO) para os X- NO_2 -benzenos. Os erros foram determinados pela comparação com os valores experimentais $\delta^{13}\text{C}_{\text{exp}}$.

R	X	TZ2P		PBE0 QZ4P		TZ2P/ CHCl_3 Termos f_{xc}^a
		isolada	CHCl_3	isolada	CHCl_3	
<i>o</i> - NO_2	H	1,27	1,16	1,05	1,06	1,34
	F	3,63	2,82	2,56	2,33	2,90
	Cl	4,50	3,44	4,10	3,03	3,99
	Br	7,19	6,06	9,11	5,53	4,67
	I	11,83	11,11	12,20	11,57	4,42
	Média	6,29	5,53	6,71	5,39	3,70
<i>m</i> - NO_2	H	0,87	0,67	0,70	0,34	0,46
	F	1,60	1,11	1,53	1,08	1,36
	Cl	2,41	1,30	2,45	1,45	2,18
	Br	4,31	3,17	4,24	3,26	2,44
	I	6,73	6,00	7,57	7,04	0,52
	Média	3,51	2,71	3,67	2,95	1,33
<i>p</i> - NO_2	H	0,35	1,83	0,13	1,83	1,45
	F	1,99	2,22	1,94	2,26	2,34
	Cl	3,40	3,81	3,27	3,83	4,34
	Br	5,45	6,15	5,28	6,24	5,18
	I	8,93	11,24	9,26	11,90	5,50
	Média	4,06	5,09	4,01	5,25	3,80

^a Adição de termos oriundos do potencial de troca-correlação (f_{xc}) à contribuição spin-órbita.

Apêndice C - Geometrias XYZ dos Halobenzenos e Derivados

C1) Benzeno

12

C	-0.00001411	0.00000000	1.38871979
C	1.20261346	0.00000000	0.69436724
C	1.20264159	0.00000000	-0.69437776
C	0.00001316	0.00000000	-1.38872721
C	-1.20261241	-0.00000000	-0.69436466
C	-1.20264154	-0.00000000	0.69438234
H	-0.00001411	0.00000000	2.47064779
H	2.13965746	0.00000000	1.23516970
H	2.13968359	0.00000000	-1.23516730
H	0.00001216	0.00000000	-2.47065421
H	-2.13965741	-0.00000000	-1.23516412
H	-2.13968354	-0.00000000	1.23517088

C2) Anilina

14

C	0.40029110	-0.00404152	1.15517910
C	-0.81795846	-0.00313613	0.46959421
C	-0.79587416	-0.00112208	-0.92811560
C	0.40808979	-0.00031321	-1.61296315
C	1.61656525	-0.00126534	-0.92819971
C	1.59870945	-0.00312433	0.46067317
H	0.40029110	-0.00404152	2.23828657
H	-1.73129503	0.00125682	-1.47405113
H	0.39934491	-0.00106608	-2.69540187
H	2.55426116	-0.00172219	-1.46659319
H	2.52908877	-0.00599029	1.01394928
H	-1.98787677	-0.29011818	2.10386976
H	-2.81926897	-0.29055519	0.65698217
N	-2.01793491	0.05376691	1.15874496

C3) Nitrobenzeno

14

C	1.04699045	0.00372304	0.78419031
C	-0.15293705	0.00285675	0.09256697
C	-0.21215359	0.00174196	-1.29114380
C	0.97549114	0.00207213	-2.00197332
C	2.19062668	0.00175718	-1.32914874
C	2.22609669	0.00281505	0.05940523
H	1.04699045	0.00372304	1.86293387
N	-1.40094813	-0.00267771	0.85004261
H	-1.16887447	0.00096030	-1.78954884
H	0.95157209	0.00120283	-3.08246012
H	3.11532912	0.00007106	-1.89007097
H	3.17335095	0.00229972	0.57976756
O	-1.33297857	0.01144316	2.06312181
O	-2.44608903	-0.02084731	0.23030775

C4) Fluorbenzeno

12

C	0.00003530	-0.00000027	0.84977101
C	-1.21165846	0.00000026	0.18954443
C	-1.20186727	0.00000020	-1.19820176
C	-0.00004670	-0.00000033	-1.89316298
C	1.20178973	0.00000019	-1.19823021
C	1.21169954	0.00000026	0.18952360
H	-2.13349056	-0.00000028	0.75390223
H	-2.14060965	0.00000002	-1.73518663
H	-0.00006760	0.00000006	-2.97431799
H	2.14050035	0.00000079	-1.73527735
H	2.13357144	0.00000048	0.75380178
F	0.00003530	-0.00000027	2.19517301

C5) Clorobenzeno

12

C	-0.00005958	-0.00000009	0.42595453
C	-1.20862407	0.00000023	-0.25222179
C	-1.20028908	-0.00000014	-1.63964653
C	0.00011098	0.00000014	-2.33590347
C	1.20044291	-0.00000017	-1.63953641
C	1.20854493	0.00000023	-0.25213615
H	-2.13939748	0.00000002	0.29660571
H	-2.13993211	-0.00000025	-2.17524531
H	0.00018027	0.00000027	-3.41732146
H	2.14020488	0.00000007	-2.17492762
H	2.13951053	0.00000034	0.29644536
Cl	-0.00005958	-0.00000009	2.16056453

C6) Bromobenzeno

12

C	-0.00015023	-0.00000017	-0.26551381
C	-1.20896047	0.00000005	-0.94244756
C	-1.19997645	0.00000007	-2.33071941
C	0.00044978	0.00000036	-3.02655876
C	1.20059750	0.00000045	-2.33022214
C	1.20890650	0.00000005	-0.94199505
H	-2.14231805	-0.00000005	-0.39815458
H	-2.13939093	0.00000028	-2.86692722
H	0.00069601	0.00000153	-4.10805874
H	2.14031297	0.00000147	-2.86591029
H	2.14214490	0.00000003	-0.39748903
Br	-0.00015023	-0.00000017	1.63167720

C7) Iodobenzene

12

C	-0.00035294	-0.00000000	-0.77329432
C	-1.20741031	0.00000017	-1.45788889
C	-1.19869781	-0.00000056	-2.84654882
C	0.00148411	-0.00000034	-3.54249284
C	1.20079181	0.00000053	-2.84504408
C	1.20751833	0.00000017	-1.45646255
H	-2.14507945	-0.00000075	-0.92089851
H	-2.13848814	0.00000004	-3.38254628
H	0.00220906	0.00000013	-4.62411965
H	2.14136209	0.00000045	-3.37965541
H	2.14475002	0.00000060	-0.91865902
I	-0.00035294	-0.00000000	1.32690482

C8) *o*-fluoranilina

14

C	0.34497987	0.00159719	0.71296102
C	-0.89358396	-0.00104240	0.07470842
C	-0.87358903	-0.00854600	-1.32080962
C	0.32365825	-0.01081072	-2.01951962
C	1.53808067	-0.00632249	-1.34810103
C	1.54405034	-0.00118083	0.04118387
H	-1.81598401	-0.01000074	-1.85374864
H	0.30339287	-0.01729582	-3.10094212
H	2.47180047	-0.00845592	-1.89220557
H	2.46449379	-0.00137085	0.60871501
H	-1.99638760	-0.26797596	1.75342205
H	-2.87929393	-0.28957785	0.33451201
N	-2.06339548	0.06317539	0.80557664
F	0.34497987	0.00159719	2.06423124

C9) *o*-cloroanilina

14

C	0.29045632	0.00144278	0.36980568
C	-0.93642704	-0.00102344	-0.30445726
C	-0.89162101	-0.00882104	-1.70328552
C	0.31093503	-0.01074752	-2.38454541
C	1.51583984	-0.00572383	-1.69269809
C	1.49745986	-0.00103289	-0.30708626
H	-1.82656055	-0.01111563	-2.24932849
H	0.30606653	-0.01813182	-3.46638269
H	2.45858233	-0.00776843	-2.22113195
H	2.41864583	-0.00071012	0.25878105
H	-2.12039474	-0.25985617	1.32266569
H	-2.93677334	-0.26123081	-0.14557509
N	-2.13402426	0.05881596	0.36834377
Cl	0.29045632	0.00144278	2.10647745

C10) *o*-bromoanilina

14

C	0.21196720	0.00078753	-0.24464222
C	-1.01070534	-0.00155615	-0.92577020
C	-0.95489406	-0.00855448	-2.32550038
C	0.25138150	-0.01000943	-2.99892718
C	1.45158500	-0.00554149	-2.29913600
C	1.42391332	-0.00151280	-0.91321327
H	-1.88626263	-0.01022107	-2.87782956
H	0.25324686	-0.01607340	-4.08087095
H	2.39804518	-0.00707153	-2.82106244
H	2.34411765	-0.00130356	-0.34604008
H	-2.21905039	-0.26258628	0.68273579
H	-3.01197458	-0.26476798	-0.79809280
N	-2.21869775	0.05862374	-0.27133861
Br	0.21196720	0.00078753	1.65496572

C11) *o*-iodoanilina

14

C	0.16147709	0.00370384	-0.71943642
C	-1.05275346	-0.02289420	-1.41849558
C	-0.98525695	-0.02761385	-2.81864881
C	0.22507666	-0.00409103	-3.48270610
C	1.41844888	0.02334208	-2.77189972
C	1.37774443	0.02522690	-1.38641494
H	-1.91193527	-0.04778409	-3.37865317
H	0.23571072	-0.00883907	-4.56469701
H	2.36947257	0.04107018	-3.28546997
H	2.29803457	0.04308360	-0.81958504
H	-2.29194219	-0.31858042	0.16372046
H	-3.05148508	-0.32064755	-1.33334812
N	-2.27510436	0.01245198	-0.78752951
I	0.16147709	0.00370384	1.38309171

C12) *m*-fluoranilina

14

C	0.35446113	0.00044438	1.10226475
C	-0.86446158	-0.00074754	0.46150596
C	-0.89203708	-0.00349662	-0.93543300
C	0.32185066	-0.00587624	-1.63219918
C	1.52374274	-0.00448539	-0.94705076
C	1.56568521	-0.00078429	0.44172510
H	-1.77731291	0.00202823	1.04141818
H	0.31293509	-0.00721657	-2.71435211
H	2.45089122	-0.00810229	-1.50442261
H	2.49365826	-0.00059472	0.99392463
H	-2.89807814	-0.27635905	-1.10076896
H	-2.07795277	-0.27872535	-2.55824507
N	-2.09507738	0.05315464	-1.60900573
F	0.35446113	0.00044438	2.44912348

C13) *m*-cloroanilina

14

C	0.30635199	-0.00012665	0.69855355
C	-0.90829896	-0.00112682	0.03823141
C	-0.93272981	-0.00296163	-1.35941343
C	0.28173041	-0.00539050	-2.05312811
C	1.48056749	-0.00451980	-1.36387189
C	1.51657619	-0.00114741	0.02461640
H	-1.83244376	0.00132007	0.59931545
H	0.27591648	-0.00636942	-3.13564933
H	2.40999556	-0.00745864	-1.91773715
H	2.45098451	-0.00052369	0.56510265
H	-2.93871405	-0.27519155	-1.53122489
H	-2.11409284	-0.27910380	-2.98558007
N	-2.13389649	0.05423586	-2.03674542
Cl	0.30635199	-0.00012665	2.43566446

C14) *m*-bromoanilina

14

C	0.22673386	-0.00002508	-0.00260735
C	-0.98741700	-0.00110206	-0.66259077
C	-1.01037955	-0.00292792	-2.06137527
C	0.20468079	-0.00568431	-2.75371557
C	1.40274379	-0.00484915	-2.06320248
C	1.43793358	-0.00112064	-0.67399967
H	-1.91514077	0.00131654	-0.10719569
H	0.20021942	-0.00709567	-3.83623503
H	2.33297827	-0.00849895	-2.61590074
H	2.37461705	-0.00075435	-0.13742292
H	-3.01687924	-0.27321949	-2.23606036
H	-2.18981342	-0.27656731	-3.68983894
N	-2.21049045	0.05425438	-2.74016066
Br	0.22673386	-0.00002508	1.89692278

C15) *m*-iodoanilina

14

C	0.17665861	0.00014597	-0.53284002
C	-1.03582647	-0.00123455	-1.20051150
C	-1.05855061	-0.00334362	-2.59966873
C	0.15608827	-0.00584915	-3.29175619
C	1.35344981	-0.00490919	-2.60033899
C	1.38681064	-0.00125591	-1.21086606
H	-1.96847179	0.00091548	-0.65334233
H	0.15192111	-0.00720064	-4.37443813
H	2.28391685	-0.00842297	-3.15289622
H	2.32737550	-0.00055888	-0.68091537
H	-3.06430603	-0.27576079	-2.77429427
H	-2.23808837	-0.28175215	-4.22717311
N	-2.25915077	0.05399497	-3.27910562
I	0.17665861	0.00014597	1.56918450

C16) *p*-fluoranolina

14

C	-0.00000266	-0.00090749	1.31451658
C	-1.20457005	-0.00183606	0.64386604
C	-1.20007406	-0.00258390	-0.74176228
C	-0.00005656	-0.00303958	-1.45603598
C	1.19997591	-0.00263120	-0.74172884
C	1.20456797	-0.00183601	0.64388355
H	-2.13251859	-0.00371205	1.19841560
H	-2.14063662	-0.00132296	-1.27749410
H	2.14055786	-0.00156204	-1.27747268
H	2.13253763	-0.00371980	1.19838105
H	-0.83045791	-0.30687281	-3.28103239
H	0.83181985	-0.30458903	-3.28043199
N	0.00004656	0.05698008	-2.84397585
F	-0.00000266	-0.00090749	2.66568464

C17) *p*-cloroanilina

14

C	-0.00014371	-0.00041089	0.88436831
C	-1.20185073	-0.00174306	0.19484395
C	-1.19951448	-0.00297856	-1.18902031
C	0.00004082	-0.00339331	-1.90591483
C	1.19950554	-0.00307583	-1.18893851
C	1.20165513	-0.00174271	0.19499351
H	-2.13796351	-0.00330155	0.73518944
H	-2.14108640	-0.00224975	-1.72316967
H	2.14113582	-0.00259679	-1.72296965
H	2.13795632	-0.00322760	0.73514019
H	-0.83300458	-0.28910309	-3.73466405
H	0.83530259	-0.28693343	-3.73368624
N	0.00045389	0.05473866	-3.28797211
Cl	-0.00014371	-0.00041089	2.62164144

C18) *p*-bromoanilina

14

C	-0.00023871	-0.00059285	0.13569986
C	-1.20230683	-0.00184975	-0.55297792
C	-1.19936285	-0.00272297	-1.93758511
C	0.00033140	-0.00283297	-2.65437172
C	1.19971220	-0.00274702	-1.93704238
C	1.20208054	-0.00184886	-0.55251989
H	-2.14115363	-0.00355940	-0.01749218
H	-2.14082985	-0.00187423	-2.47205154
H	2.14144426	-0.00216672	-2.47105119
H	2.14085124	-0.00354313	-0.01689197
H	-0.83301421	-0.28417332	-4.48445164
H	0.83630252	-0.28192953	-4.48332881
N	0.00090132	0.05567948	-4.03575145
Br	-0.00023871	-0.00059285	2.03441795

C19) *p*-iodoanilina

14

C	-0.00047010	-0.00070199	-0.42345396
C	-1.20097367	-0.00168007	-1.11989087
C	-1.19836060	-0.00212610	-2.50453487
C	0.00106877	-0.00224607	-3.22170648
C	1.19970684	-0.00236752	-2.50322729
C	1.20075606	-0.00167830	-1.11865076
H	-2.14390760	-0.00356752	-0.59175787
H	-2.13986683	-0.00086500	-3.03952453
H	2.14184877	-0.00164282	-3.03708557
H	2.14344562	-0.00340653	-0.58999757
H	-0.83207427	-0.27935858	-5.05317882
H	0.83846749	-0.27694446	-5.05127157
N	0.00221062	0.05633758	-4.60226942
I	-0.00047010	-0.00070199	1.67560823

C20) *o*-fluoronitrobenzeno

14

C	0.89101840	0.01519468	0.56589920
C	-0.29382358	-0.00335315	-0.16532723
C	-0.24722337	-0.04372824	-1.55245619
C	0.96954040	-0.04631598	-2.20356966
C	2.14683901	-0.02593221	-1.46551228
C	2.10959934	-0.00120708	-0.08229877
H	-1.17846444	-0.06247210	-2.09741305
H	1.00105029	-0.06541451	-3.28292019
H	3.10370168	-0.03320201	-1.96848566
H	3.01134062	0.00147811	0.51281371
N	-1.59596304	0.01623372	0.47795673
O	-1.67293681	0.43918865	1.61269813
O	-2.54559359	-0.38236020	-0.16780438
F	0.89101840	0.01519468	1.89094108

C21) *o*-cloronitrobenzeno

14

C	0.79289500	0.02553096	0.32487467
C	-0.36942290	-0.00995845	-0.44286884
C	-0.31182212	-0.08162142	-1.82630944
C	0.91255661	-0.08784240	-2.46482741
C	2.07656706	-0.04975403	-1.71022934
C	2.01729949	-0.00441096	-0.32779591
H	-1.23638382	-0.11723602	-2.38263066
H	0.95704481	-0.12584391	-3.54344106
H	3.04152422	-0.06265910	-2.19737337
H	2.92190694	0.00259927	0.26228156
N	-1.70075847	0.02768696	0.15138704
O	-1.88267241	0.74709163	1.10905393
O	-2.55975400	-0.65195535	-0.37391128
Cl	0.79289500	0.02553096	2.04210663

C22) *o*-bromonitrobenzeno

14

C	0.61409171	0.02852456	-0.17794058
C	-0.53825946	-0.02337945	-0.95738243
C	-0.46600075	-0.09983474	-2.34051773
C	0.76458299	-0.09405593	-2.96681828
C	1.91971733	-0.03985841	-2.20044142
C	1.84535460	0.00890373	-0.81785281
H	-1.38414146	-0.14795354	-2.90653844
H	0.82012529	-0.13467817	-4.04491913
H	2.88989344	-0.04281782	-2.67747680
H	2.74740483	0.02774637	-0.22428381
N	-1.88052989	0.00403357	-0.38496473
O	-2.08685687	0.73262142	0.56032514
O	-2.72196641	-0.69330627	-0.91535909
Br	0.61409171	0.02852456	1.70468856

C23) *o*-iodonitrobenzeno

14

C	0.48786353	0.02025714	-0.60026527
C	-0.64695226	-0.02461759	-1.40716398
C	-0.55437409	-0.10455208	-2.78951629
C	0.68564970	-0.11226070	-3.39601227
C	1.82714815	-0.06774471	-2.60929477
C	1.72845738	-0.01464862	-1.22795501
H	-1.46368058	-0.14354598	-3.37024305
H	0.75888957	-0.15493959	-4.47307119
H	2.80556791	-0.08074960	-3.06931452
H	2.62657228	-0.00238079	-0.62818360
N	-2.00235213	0.01733079	-0.86543080
O	-2.21439912	0.72403357	0.09606069
O	-2.84788667	-0.64813477	-1.42955907
I	0.48786353	0.02025714	1.49278821

C24) *m*-fluoronitrobenzeno

14

C	0.88751913	0.00025512	1.52887143
C	-0.32249330	0.00034334	0.87217388
C	-0.28226149	-0.00022404	-0.51137337
C	0.90159801	-0.00082601	-1.22727817
C	2.09528186	-0.00010667	-0.52433365
C	2.09824800	0.00034404	0.86245927
H	-1.25656346	0.00059818	1.41085615
H	0.88094399	-0.00142348	-2.30515962
H	3.03337817	0.00028607	-1.05995976
H	3.01959515	0.00065852	1.42709876
N	-1.55097594	-0.00021799	-1.23725688
O	-2.57709966	0.01016806	-0.58836803
O	-1.51166889	-0.01012703	-2.45043498
F	0.88751913	0.00025512	2.86633824

C25) *m*-cloronitrobenzeno

14

C	0.79565880	-0.00060494	1.16534072
C	-0.41014699	-0.00050740	0.48928198
C	-0.37148657	0.00017417	-0.89415737
C	0.81168688	0.00079412	-1.61082927
C	2.00322421	0.00012186	-0.90584619
C	2.00318172	-0.00050341	0.48087600
H	-1.35270974	-0.00034596	1.01255142
H	0.79142924	0.00173708	-2.68898969
H	2.94272614	0.00003486	-1.43930206
H	2.93316805	-0.00078314	1.03078361
N	-1.63950649	0.00067446	-1.62283437
O	-2.66745526	-0.01115218	-0.97742883
O	-1.59682281	0.01223804	-2.83583204
Cl	0.79565880	-0.00060494	2.89179441

C26) *m*-bromonitrobenzeno

14

C	0.62085275	-0.00211994	0.46937576
C	-0.58502942	-0.00142323	-0.20610587
C	-0.54530726	0.00151318	-1.59041033
C	0.63827058	0.00384266	-2.30627353
C	1.82934531	0.00206389	-1.60102924
C	1.82894654	-0.00139163	-0.21342890
H	-1.53037375	-0.00210662	0.31203859
H	0.61857381	0.00671435	-3.38452941
H	2.76890593	0.00327594	-2.13460194
H	2.76143332	-0.00273926	0.33196270
N	-1.81220639	0.00280344	-2.32113430
O	-2.84136160	-0.01140705	-1.67750570
O	-1.76759270	0.01722397	-3.53419725
Br	0.62085275	-0.00211994	2.35878639

C27) *m*-iodonitrobenzeno

14

C	0.50147750	0.00031007	-0.08647030
C	-0.70284330	0.00009120	-0.76917575
C	-0.66528699	0.00010548	-2.15381324
C	0.51760460	0.00090620	-2.87083599
C	1.70843982	0.00048141	-2.16574599
C	1.70754787	0.00008058	-0.77762002
H	-1.65160780	0.00043819	-0.25699268
H	0.49796514	0.00115568	-3.94916669
H	2.64784635	0.00028385	-2.69967188
H	2.64480817	-0.00019822	-0.24004580
N	-1.93198861	-0.00068747	-2.88400664
O	-2.96130147	-0.01006758	-2.24019723
O	-1.88777926	0.00662188	-4.09728155
I	0.50147750	0.00031007	2.00810987

C28) *p*-fluoronitrobenzeno

14

C	-0.00008814	-0.00007943	2.03650924
C	1.21562762	0.00004092	1.37734740
C	1.21350968	0.00033164	-0.00365814
C	-0.00012986	0.00023330	-0.67330604
C	-1.21378822	0.00011200	-0.00368984
C	-1.21581971	0.00004087	1.37734392
H	2.13665000	0.00008685	1.94107346
H	2.13717712	0.00074506	-0.56042582
H	-2.13751060	0.00013270	-0.56035739
H	-2.13679753	-0.00013554	1.94115698
N	0.00013941	-0.00010603	-2.12738798
O	1.07295414	-0.00548135	-2.69906391
O	-1.07242453	0.00510668	-2.69965102
F	-0.00008814	-0.00007943	3.37040633

C29) *p*-cloronitrobenzeno

14

C	0.00032504	0.00146575	1.62158396
C	1.21207500	0.00138018	0.94343407
C	1.21169274	0.00021677	-0.43824163
C	-0.00023121	-0.00014809	-1.10864341
C	-1.21195474	0.00083140	-0.43788575
C	-1.21164005	0.00138024	0.94374180
H	2.14202338	0.00220797	1.49178550
H	2.13637965	-0.00024490	-0.99362343
H	-2.13691211	0.00078308	-0.99279531
H	-2.14168145	0.00168966	1.49205884
N	-0.00029957	-0.00203167	-2.56500419
O	1.07235984	-0.01578347	-3.13600496
O	-1.07299630	0.01023219	-3.13607645
Cl	0.00032504	0.00146575	3.34429760

C30) *p*-bromonitrobenzeno

14

C	0.00054045	0.00082636	0.82631841
C	1.21225614	0.00057767	0.14884057
C	1.21141741	-0.00024382	-1.23389908
C	-0.00049003	-0.00041382	-1.90389121
C	-1.21196089	0.00004171	-1.23310352
C	-1.21160852	0.00057788	0.14956337
H	2.14514071	0.00098921	0.69210518
H	2.13601039	-0.00043758	-1.78963408
H	-2.13703398	0.00009599	-1.78800657
H	-2.14424142	0.00087236	0.69328050
N	-0.00086771	-0.00161964	-3.36078171
O	1.07170509	-0.00762906	-3.93176341
O	-1.07372007	0.00384925	-3.93135886
Br	0.00054045	0.00082636	2.71159675

C31) *p*-iodonitrobenzeno

14

C	0.00087057	0.00048240	0.20301165
C	1.21060435	0.00068355	-0.48253519
C	1.21052362	-0.00000450	-1.86572708
C	-0.00105453	-0.00015812	-2.53599483
C	-1.21175404	0.00037484	-1.86413998
C	-1.20971684	0.00068323	-0.48112163
H	2.14805256	0.00153484	0.05317854
H	2.13522284	-0.00003526	-2.42143638
H	-2.13731194	0.00064008	-2.41836668
H	-2.14663673	0.00115510	0.05551600
N	-0.00198993	-0.00155529	-3.99272708
O	1.07031231	-0.00849498	-4.56449521
O	-1.07503960	0.00427509	-4.56323036
I	0.00087057	0.00048240	2.29301503

Apêndice D - Contribuições σ^{dia} , σ^{para} e σ^{SO} para os Halobenzenos e Derivados

Tabela 16: Tensor blindagem para o núcleo C1(σ^{total})^{a,b} e suas componentes diamagnética (σ^{dia})^a, paramagnética (σ^{para})^a, e spin-órbita (σ^{SO})^a obtidas para os compostos X-R-benzenos.

R	X	σ^{dia}	σ^{para}	σ^{SO}	σ^{total}
H	H	241,87	-187,99	0,76	54,64
	F	241,53	-225,51	1,31	17,33
	Cl	250,51	-209,25	3,77	45,03
	Br	247,87	-206,51	17,13	58,49
	I	251,92	-203,47	41,73	90,18
<i>o</i> -NH ₂	H	242,72	-173,47	0,73	69,98
	F	242,38	-214,26	1,24	29,36
	Cl	251,10	-191,85	3,34	62,59
	Br	248,25	-188,81	14,73	74,17
	I	252,09	-184,49	35,06	102,66
<i>m</i> -NH ₂	H	241,04	-188,27	0,76	53,53
	F	240,72	-225,96	1,29	16,05
	Cl	249,91	-209,41	3,68	44,18
	Br	247,26	-206,38	16,84	57,72
	I	251,40	-203,12	40,64	88,92
<i>p</i> -NH ₂	H	242,10	-175,65	0,76	67,21
	F	241,73	-217,84	1,26	25,15
	Cl	250,69	-195,65	3,66	58,70
	Br	248,02	-191,28	17,03	73,77
	I	252,21	-184,99	41,54	108,76
<i>o</i> -NO ₂	H	241,44	-184,24	0,66	57,86
	F	240,98	-219,31	1,17	22,84
	Cl	249,63	-202,56	3,29	50,36
	Br	246,66	-199,83	16,29	63,12
	I	250,56	-199,46	42,09	93,19
<i>m</i> -NO ₂	H	241,50	-187,96	0,77	54,31
	F	240,98	-223,94	1,21	18,25
	Cl	250,39	-209,63	3,31	44,07
	Br	247,74	-207,03	16,28	56,99
	I	251,97	-205,16	42,17	88,98
<i>p</i> -NO ₂	H	241,66	-195,96	0,75	46,45
	F	241,28	-229,83	1,15	12,60
	Cl	250,57	-218,81	3,14	34,90
	Br	247,89	-217,49	15,69	46,09
	I	252,38	-218,19	40,32	74,51

^a em ppm. ^b $\sigma^{\text{total}} = \sigma^{\text{dia}} + \sigma^{\text{para}} + \sigma^{\text{SO}}$.

Apêndice E - Contribuições dos NLMOs para o σ dos Halobenzenos e Derivados

Tabela 17: Contribuições dos NLMOs^a para o termo σ^{dia} da blindagem de C1 dos X-benzenos.

Parent NBO	X-benzeno				
	H	F	Cl	Br	I
CR (C1)	203,54	203,44	203,45	203,47	203,48
CR (C2-C6) ^b	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04
CR (X) ^c	-	-0,01	-0,01	-0,02	-0,07
LP ₁ (X)	-	1,95	1,75	1,39	1,24
LP ₂ (X)	-	1,12	1,31	1,11	1,12
LP ₃ (X)	-	1,34	1,18	1,03	1,07
$\sigma_{\text{C1-C2}}$	7,79	8,44	10,09	10,50	11,53
$\sigma_{\text{C1-C6}}$	7,79	8,44	10,09	10,50	11,53
$\sigma_{\text{C2-C3}}$	0,39	0,47	0,53	0,56	0,51
$\sigma_{\text{C3-C4}}$	-0,12	-0,13	-0,10	-0,10	-0,10
$\sigma_{\text{C4-C5}}$	-0,12	-0,13	-0,10	-0,10	-0,10
$\sigma_{\text{C5-C6}}$	0,39	0,47	0,53	0,56	0,51
$\pi_{\text{C-C}}$ ^d	18,87	18,94	19,57	19,67	19,57
$\sigma_{\text{C1-X}}$	2,30	-4,08	0,88	-2,15	0,11
$\sigma_{\text{C2-H}}$	0,40	0,52	0,54	0,58	0,59
$\sigma_{\text{C3-H}}$	0,08	0,07	0,11	0,09	0,11
$\sigma_{\text{C4-H}}$	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04
$\sigma_{\text{C5-H}}$	0,08	0,07	0,11	0,10	0,12
$\sigma_{\text{C6-H}}$	0,40	0,52	0,54	0,58	0,60
Σ_{total} ^e	241,87	241,53	250,51	247,87	251,92

^a em ppm. ^b Soma das contribuições dos *cores* dos carbonos 2-6. ^c Soma das contribuições de todos os *cores* do átomo X. ^d Soma das contribuições dos três orbitais π . ^e Soma das contribuições de todos os NLMOs.

Tabela 18: Contribuições dos NLMOs^a para o termo σ^{para} da blindagem de C1 dos X-benzenos.

Parent NBO	X-benzeno				
	H	F	Cl	Br	I
CR (C1)	0,01	-0,05	-0,03	0,01	0,03
CR (C2-C6) ^b	-0,94	-1,05	-1,09	-1,21	-1,26
CR (X) ^c	-	0,00	0,04	-0,01	-0,01
LP ₁ (X)	-	-6,85	-4,47	-4,05	-3,70
LP ₂ (X)	-	-0,38	-0,60	0,33	1,27
LP ₃ (X)	-	-1,37	-3,32	-3,03	-3,23
$\sigma_{\text{C1-C2}}$	-56,14	-73,30	-65,03	-65,52	-65,77
$\sigma_{\text{C1-C6}}$	-56,14	-73,30	-65,03	-65,52	-65,77
$\sigma_{\text{C2-C3}}$	-2,26	-1,32	-1,14	-0,91	-0,67
$\sigma_{\text{C3-C4}}$	-0,15	0,05	-0,14	-0,21	-0,39
$\sigma_{\text{C4-C5}}$	-0,15	0,05	-0,14	-0,21	-0,39
$\sigma_{\text{C5-C6}}$	-2,26	-1,31	-1,14	-0,91	-0,67
$\pi_{\text{C-C}}$ ^d	-3,44	-27,04	-14,77	-10,63	-6,64
$\sigma_{\text{C1-X}}$	-58,62	-31,96	-41,80	-41,71	-41,95
$\sigma_{\text{C2-H}}$	-3,30	-3,05	-4,41	-5,39	-6,04
$\sigma_{\text{C3-H}}$	-0,48	-0,55	-0,68	-0,86	-0,94
$\sigma_{\text{C4-H}}$	-0,34	-0,48	-0,41	-0,43	-0,35
$\sigma_{\text{C5-H}}$	-0,48	-0,55	-0,68	-0,86	-0,95
$\sigma_{\text{C6-H}}$	-3,30	-3,05	-4,41	-5,39	-6,04
$\sum_{\text{total}}$ ^e	-187,99	-225,51	-209,25	-206,51	-203,47

^a em ppm. ^b Soma das contribuições dos *cores* dos carbonos 2-6. ^c Soma das contribuições de todos os *cores* do átomo X. ^d Soma das contribuições dos três orbitais π . ^e Soma das contribuições de todos os NLMOs.

Tabela 19: Contribuições dos NLMOs^a para o termo σ^{SO} da blindagem de C1 dos X-benzenos.

Parent NBO	X-benzeno				
	H	F	Cl	Br	I
CR (C1)	0,74	0,88	1,54	6,02	15,59
CR (C2-C6) ^b	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
CR (X) ^c	-	0,00	0,01	0,04	0,16
LP ₁ (X)	-	0,04	0,17	0,99	2,50
LP ₂ (X)	-	0,00	0,00	0,02	0,04
LP ₃ (X)	-	-0,01	0,00	0,02	0,08
$\sigma_{\text{C1-C2}}$	0,01	0,07	0,09	1,00	-0,52
$\sigma_{\text{C1-C6}}$	0,01	0,07	0,09	1,00	-0,52
$\sigma_{\text{C2-C3}}$	0,00	0,02	0,02	-0,02	-0,05
$\sigma_{\text{C3-C4}}$	0,00	0,00	-0,01	-0,03	-0,03
$\sigma_{\text{C4-C5}}$	0,00	0,00	-0,01	-0,03	-0,03
$\sigma_{\text{C5-C6}}$	0,00	0,02	0,02	-0,02	-0,05
$\pi_{\text{C-C}}^{\text{d}}$	-0,01	-0,01	-0,01	0,25	0,36
$\sigma_{\text{C1-X}}$	-0,02	0,07	0,49	1,35	9,56
$\sigma_{\text{C2-H}}$	0,01	-0,01	-0,04	0,01	-0,09
$\sigma_{\text{C3-H}}$	-0,01	-0,01	0,00	0,01	-0,11
$\sigma_{\text{C4-H}}$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\sigma_{\text{C5-H}}$	-0,01	-0,01	0,00	0,01	-0,11
$\sigma_{\text{C6-H}}$	0,01	-0,01	-0,04	0,01	-0,09
$\sigma_{\text{C1-C2}}^*$	0,01	0,01	0,12	0,57	1,75
$\sigma_{\text{C1-C6}}^*$	0,01	0,01	0,12	0,57	1,75
$\sigma_{\text{C1-X}}^*$	0,03	0,20	1,24	5,35	11,58
$\Sigma_{\text{total}}^{\text{e}}$	0,76	1,31	3,77	17,13	41,73

^a em ppm. ^b Soma das contribuições dos *cores* dos carbonos 2-6. ^c Soma das contribuições de todos os *cores* do átomo X. ^d Soma das contribuições dos três orbitais π . ^e Soma das contribuições de todos os NLMOs.

Tabela 20: Contribuições dos NLMOs^a para o termo σ^{dia} da blindagem de C1 dos X-NH₂-benzenos.

Parent NBO	<i>o</i> -X-NH ₂					<i>m</i> -X-NH ₂					<i>p</i> -X-NH ₂				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
CR (C1)	203,50	203,40	203,41	203,43	203,44	203,54	203,45	203,46	203,48	203,49	203,50	203,41	203,42	203,44	203,45
CR (C2-C6) ^b	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
CR (X) ^c	-	-0,01	-0,02	-0,03	-0,07	-	-0,02	-0,02	-0,02	-0,07	-	-0,01	-0,02	-0,03	-0,07
CR (N)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
LP ₁ (X)	-	1,92	1,72	1,38	1,23	-	1,94	1,74	1,39	1,24	-	1,93	1,73	1,39	1,24
LP ₂ (X)	-	1,15	1,26	1,06	1,06	-	1,10	1,27	1,08	1,10	-	1,11	1,31	1,11	1,12
LP ₃ (X)	-	1,26	1,16	1,04	1,08	-	1,33	1,17	1,04	1,07	-	1,28	1,13	1,02	1,05
LP (N)	0,57	0,60	0,69	0,70	0,70	0,09	0,19	0,15	0,15	0,16	0,24	0,23	0,25	0,25	0,09
$\sigma_{\text{C1-C2}}$	6,77	7,73	9,61	9,89	10,79	7,23	7,82	9,64	10,02	11,11	7,60	8,31	9,99	10,36	11,46
$\sigma_{\text{C1-C6}}$	8,47	9,40	10,79	11,13	12,11	7,86	8,50	10,28	10,67	11,79	7,60	8,31	9,99	10,36	11,46
$\sigma_{\text{C2-C3}}$	0,50	0,54	0,54	0,57	0,54	0,41	0,49	0,54	0,57	0,52	0,33	0,40	0,46	0,49	0,44
$\sigma_{\text{C3-C4}}$	-0,12	-0,14	-0,11	-0,11	-0,11	-0,04	-0,05	-0,04	-0,03	-0,03	-0,04	-0,04	-0,04	-0,03	-0,03
$\sigma_{\text{C4-C5}}$	-0,12	-0,13	-0,11	-0,10	-0,10	-0,14	-0,15	-0,13	-0,13	-0,12	-0,04	-0,04	-0,04	-0,03	-0,03
$\sigma_{\text{C5-C6}}$	0,45	0,55	0,60	0,63	0,57	0,35	0,42	0,49	0,52	0,47	0,33	0,40	0,46	0,49	0,44
$\pi_{\text{C-C}}$ ^d	19,47	19,50	20,05	20,16	20,06	18,77	18,73	19,40	19,51	19,41	19,36	19,41	20,05	20,17	20,24
$\sigma_{\text{C1-X}}$	2,81	-4,05	0,76	-2,35	-0,12	2,16	-4,09	0,80	-2,21	-0,01	2,32	-4,06	0,78	-2,22	0,00
$\sigma_{\text{C2-H}}$	-	-	-	-	-	0,46	0,58	0,59	0,63	0,63	0,39	0,49	0,52	0,54	0,57
$\sigma_{\text{C2-R}}$	-0,02	0,08	0,09	0,11	0,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\sigma_{\text{C3-H}}$	0,08	0,07	0,11	0,10	0,12	-	-	-	-	-	0,12	0,11	0,15	0,14	0,16
$\sigma_{\text{C3-R}}$	-	-	-	-	-	-0,06	-0,05	-0,03	-0,04	-0,03	-	-	-	-	-
$\sigma_{\text{C4-H}}$	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,07	0,07	0,07	0,07	0,06	-	-	-	-	-
$\sigma_{\text{C4-R}}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,04	-0,04	-0,04	-0,04	-0,04
$\sigma_{\text{C5-H}}$	0,08	0,07	0,10	0,10	0,11	0,06	0,06	0,10	0,09	0,10	0,12	0,12	0,15	0,14	0,16
$\sigma_{\text{C6-H}}$	0,37	0,49	0,50	0,55	0,57	0,41	0,54	0,56	0,60	0,61	0,39	0,49	0,52	0,54	0,57
$\sigma_{\text{N-H}}$ ^e	-0,18	-0,14	-0,13	-0,10	-0,11	-0,17	-0,18	-0,17	-0,18	-0,17	-0,12	-0,12	-0,12	-0,12	-0,12
Σ_{total} ^f	242,72	242,38	251,10	248,25	252,09	241,04	240,72	249,91	247,26	251,40	242,10	241,73	250,69	248,02	252,21

^a em ppm. ^b Soma das contribuições dos *cores* dos carbonos 2-6. ^c Soma das contribuições de todos os *cores* do átomo X. ^d Soma das contribuições dos três orbitais π . ^e Soma das contribuições dos orbitais $\sigma_{\text{N-H}}$. ^f Soma das contribuições de todos os NLMOs.

Tabela 21: Contribuições dos NLMOs^a para o termo σ^{para} da blindagem de C1 dos X-NH₂-benzenos.

Parent NBO	<i>o</i> -X-NH ₂					<i>m</i> -X-NH ₂					<i>p</i> -X-NH ₂				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
CR (C1)	0,02	-0,03	-0,02	0,01	0,03	0,01	-0,06	-0,04	0,00	0,02	0,01	-0,07	-0,04	-0,01	0,02
CR (C2-C6) ^b	-0,94	-1,07	-1,10	-1,25	-1,37	-0,94	-1,06	-1,10	-1,25	-1,32	-0,85	-0,96	-1,02	-1,15	-1,21
CR (X) ^c	-	0,00	0,04	-0,01	0,02	-	0,00	0,03	-0,01	0,00	-	0,00	0,04	0,00	0,02
CR (N)	-0,01	-0,01	-0,02	-0,03	-0,04	0,00	-0,01	-0,01	-0,01	-0,02	0,00	0,00	-0,01	0,01	-0,01
LP ₁ (X)	-	-6,16	-3,93	-3,55	-3,20	-	-7,05	-4,60	-4,14	-3,77	-	-6,52	-4,11	-3,69	-3,37
LP ₂ (X)	-	-0,43	-0,71	0,04	0,72	-	-0,50	-0,58	0,38	1,38	-	-0,56	-0,57	0,33	1,23
LP ₃ (X)	-	-1,15	-2,81	-2,44	-2,55	-	-1,30	-3,29	-3,01	-3,24	-	-1,28	-2,96	-2,56	-2,47
LP (N)	-0,06	-0,99	0,18	-0,06	0,26	-0,63	-0,80	-0,75	-0,79	-0,83	-0,01	-0,59	0,23	0,40	0,17
$\sigma_{\text{C1-C2}}$	-52,61	-65,42	-57,84	-59,87	-61,39	-58,36	-74,09	-65,17	-66,06	-65,97	-50,95	-69,71	-60,03	-60,56	-60,25
$\sigma_{\text{C1-C6}}$	-51,60	-69,35	-60,35	-59,67	-59,21	-54,71	-74,03	-64,80	-64,31	-63,65	-50,95	-69,71	-60,03	-60,56	-60,25
$\sigma_{\text{C2-C3}}$	-2,70	-1,74	-1,66	-1,61	-1,54	-2,05	-1,12	-0,91	-0,66	-0,38	-2,39	-1,27	-1,16	-0,90	-0,67
$\sigma_{\text{C3-C4}}$	-0,08	0,12	-0,05	-0,06	-0,19	-0,32	-0,16	-0,29	-0,36	-0,57	-0,29	-0,08	-0,24	-0,32	-0,50
$\sigma_{\text{C4-C5}}$	0,00	0,09	-0,09	-0,16	-0,33	-0,37	-0,12	-0,31	-0,37	-0,61	-0,29	-0,08	-0,24	-0,32	-0,50
$\sigma_{\text{C5-C6}}$	-2,02	-1,18	-1,05	-0,86	-0,63	-2,08	-1,19	-1,05	-0,83	-0,61	-2,39	-1,27	-1,16	-0,90	-0,67
$\pi_{\text{C-C}}$ ^d	-2,42	-29,21	-14,48	-10,06	-5,18	-2,11	-25,55	-13,64	-9,43	-5,42	-1,88	-27,05	-12,93	-8,17	-2,28
$\sigma_{\text{C1-X}}$	-52,67	-30,14	-38,25	-38,03	-37,87	-59,10	-32,06	-43,03	-43,36	-44,41	-58,16	-31,43	-41,36	-40,52	-40,32
$\sigma_{\text{C2-H}}$	-	-	-	-	-	-3,34	-2,89	-4,35	-5,31	-6,01	-3,22	-2,90	-4,22	-5,18	-5,87
$\sigma_{\text{C2-R}}$	-2,47	-2,25	-2,53	-2,36	-2,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\sigma_{\text{C3-H}}$	-0,26	-0,37	-0,42	-0,57	-0,63	-	-	-	-	-	-0,42	-0,56	-0,69	-0,87	-0,97
$\sigma_{\text{C3-R}}$	-	-	-	-	-	-0,32	-0,32	-0,36	-0,39	-0,42	-	-	-	-	-
$\sigma_{\text{C4-H}}$	-0,36	-0,47	-0,41	-0,44	-0,36	-0,33	-0,49	-0,41	-0,45	-0,38	-	-	-	-	-
$\sigma_{\text{C4-R}}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,28	-0,38	-0,30	-0,29	-0,25
$\sigma_{\text{C5-H}}$	-0,73	-0,75	-0,90	-1,03	-1,12	-0,43	-0,47	-0,64	-0,81	-0,91	-0,42	-0,56	-0,69	-0,87	-0,97
$\sigma_{\text{C6-H}}$	-2,94	-2,75	-4,09	-5,16	-5,94	-3,17	-2,77	-4,16	-5,23	-5,99	-3,22	-2,90	-4,22	-5,18	-5,87
$\sigma_{\text{N-H}}$ ^e	-1,62	-1,00	-1,36	-1,64	-1,94	-0,02	0,08	0,05	0,02	-0,01	0,06	0,06	0,06	0,03	0,00
Σ_{total} ^f	-173,47	-214,26	-191,85	-188,81	-184,49	-188,27	-225,96	-209,41	-206,38	-203,12	-175,65	-217,84	-195,65	-191,28	-184,99

^a em ppm. ^b Soma das contribuições dos *cores* dos carbonos 2-6. ^c Soma das contribuições de todos os *cores* do átomo X. ^d Soma das contribuições dos três orbitais π . ^e Soma das contribuições dos orbitais $\sigma_{\text{N-H}}$. ^f Soma das contribuições de todos os NLMOs.

Tabela 22: Contribuições dos NLMOs^a para o termo σ^{SO} da blindagem de C1 dos X-NH₂-benzenos.

Parent NBO	<i>o</i> -X-NH ₂					<i>m</i> -X-NH ₂					<i>p</i> -X-NH ₂				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
CR (C1)	0,74	0,88	1,44	5,35	13,58	0,74	0,87	1,50	5,97	15,37	0,74	0,85	1,49	6,12	15,74
CR (C2-C6) ^b	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,02
CR (X) ^c	-	0,00	0,01	0,03	0,14	-	0,00	0,01	0,03	0,16	-	0,00	0,01	0,04	0,16
CR (N)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
LP ₁ (X)	-	0,04	0,15	0,90	2,22	-	0,04	0,16	1,00	2,48	-	0,04	0,17	1,01	2,50
LP ₂ (X)	-	0,00	0,00	0,00	0,01	-	0,00	0,00	0,02	0,03	-	0,00	0,00	0,02	0,03
LP ₃ (X)	-	0,00	0,00	0,02	0,06	-	0,00	0,00	0,02	0,08	-	0,00	0,00	0,02	0,07
LP (N)	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
$\sigma_{\text{C1-C2}}$	0,01	0,04	0,03	-0,20	-1,06	0,02	0,07	0,09	0,05	-0,47	0,01	0,08	0,13	0,09	-0,41
$\sigma_{\text{C1-C6}}$	0,01	0,06	0,11	0,16	-0,19	0,01	0,09	0,14	0,16	-0,28	0,01	0,08	0,13	0,09	-0,41
$\sigma_{\text{C2-C3}}$	0,00	0,01	-0,01	-0,08	-0,39	0,00	0,01	0,02	0,05	-0,05	0,00	0,02	0,02	0,07	-0,02
$\sigma_{\text{C3-C4}}$	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00	0,00	-0,01	-0,01	-0,02	0,00	0,00	-0,01	-0,01	-0,03
$\sigma_{\text{C4-C5}}$	0,00	0,00	-0,01	-0,01	-0,03	0,00	0,00	-0,01	-0,01	-0,05	0,00	0,00	-0,01	-0,01	-0,03
$\sigma_{\text{C5-C6}}$	0,00	0,02	0,02	0,08	0,01	0,00	0,02	0,02	0,07	-0,04	0,00	0,02	0,02	0,07	-0,02
$\pi_{\text{C-C}}$ ^d	-0,01	-0,01	0,00	0,24	0,40	-0,01	-0,01	0,00	0,23	0,32	-0,01	-0,01	-0,01	0,19	0,21
$\sigma_{\text{C1-X}}$	-0,03	0,06	0,44	2,94	8,56	-0,03	0,07	0,47	3,15	9,24	-0,03	0,06	0,48	3,26	9,65
$\sigma_{\text{C2-H}}$	-	-	-	-	-	0,00	-0,01	-0,05	-0,08	-0,11	0,01	-0,02	-0,05	-0,09	-0,13
$\sigma_{\text{C2-R}}$	0,00	0,00	-0,01	-0,02	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\sigma_{\text{C3-H}}$	-0,01	0,00	0,01	-0,02	-0,06	-	-	-	-	-	-0,01	0,00	0,00	-0,04	-0,09
$\sigma_{\text{C3-R}}$	-	-	-	-	-	0,00	0,00	0,00	-0,02	-0,04	-	-	-	-	-
$\sigma_{\text{C4-H}}$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	-0,01	-0,01	-	-	-	-	-
$\sigma_{\text{C4-R}}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\sigma_{\text{C5-H}}$	-0,01	-0,01	0,00	-0,05	-0,12	-0,01	-0,01	0,00	-0,05	-0,12	-0,01	0,00	0,00	-0,04	-0,09
$\sigma_{\text{C6-H}}$	0,01	-0,01	-0,05	-0,08	-0,12	0,01	-0,01	-0,05	-0,09	-0,14	0,01	-0,02	-0,05	-0,09	-0,13
$\sigma_{\text{N-H}}$ ^e	0,00	-0,01	-0,05	-0,20	-0,44	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\sigma_{\text{C1-C2}}^*$	-0,01	-0,02	0,08	0,50	1,60	-0,01	0,00	0,09	0,50	1,61	0,00	0,00	0,10	0,56	1,68
$\sigma_{\text{C1-C6}}^*$	0,01	0,03	0,12	0,51	1,36	0,01	0,03	0,13	0,61	1,74	0,00	0,00	0,10	0,56	1,68
$\sigma_{\text{C1-X}}^*$	0,04	0,19	1,10	4,67	9,53	0,04	0,19	1,19	5,25	10,94	0,05	0,19	1,16	5,22	11,20
Σ_{total}^f	0,73	1,24	3,34	14,73	35,06	0,76	1,29	3,68	16,84	40,64	0,76	1,26	3,66	17,03	41,54

^a em ppm. ^b Soma das contribuições dos *cores* dos carbonos 2-6. ^c Soma das contribuições de todos os *cores* do átomo X. ^d Soma das contribuições dos três orbitais π . ^e Soma das contribuições dos orbitais $\sigma_{\text{N-H}}$. ^f Soma das contribuições de todos os NLMOs.

Tabela 23: Contribuições dos NLMOs^a para o termo σ^{dia} da blindagem de C1 dos X-NO₂-benzenos.

Parent NBO	<i>o</i> -X-NO ₂					<i>m</i> -X-NO ₂					<i>p</i> -X-NO ₂				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
CR (C1)	203,55	203,41	203,42	203,44	203,46	203,54	203,42	203,44	203,45	203,47	203,55	203,44	203,46	203,47	203,49
CR (C2-C6) ^b	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
CR (X) ^c	-	0,15	-0,05	-0,05	-0,03	-	0,05	-0,02	-0,03	-0,05	-	0,01	-0,04	-0,02	-0,03
CR (N), (O) ^d	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
LP ₁ (X)	-	1,96	1,74	1,38	1,21	-	1,96	1,75	1,39	1,24	-	1,97	1,77	1,41	1,25
LP ₂ (X)	-	1,24	1,36	1,12	1,08	-	1,17	1,39	1,16	1,16	-	1,16	1,37	1,14	1,14
LP ₃ (X)	-	1,40	1,34	1,18	1,19	-	1,41	1,27	1,12	1,13	-	1,55	1,35	1,19	1,19
LP ₁ (O) ^d	0,73	0,74	0,71	0,71	0,71	0,41	0,41	0,41	0,40	0,40	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32
LP ₂ (O) ^d	-0,40	-0,27	-0,16	-0,17	-0,20	-0,15	-0,16	-0,16	-0,16	-0,15	-0,14	-0,14	-0,14	-0,14	-0,14
LP ₃ (O)	0,07	0,13	0,11	0,11	0,11	0,01	0,01	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
$\sigma_{\text{C1-C2}}$	5,56	6,25	7,88	8,14	8,90	7,30	7,76	9,51	9,89	10,97	7,91	8,54	10,15	10,60	11,72
$\sigma_{\text{C1-C6}}$	8,46	9,32	10,44	10,67	11,65	7,66	8,22	9,88	10,30	11,36	7,91	8,54	10,15	10,60	11,72
$\sigma_{\text{C2-C3}}$	0,66	0,68	0,69	0,73	0,70	0,25	0,33	0,38	0,41	0,35	0,32	0,39	0,45	0,47	0,43
$\sigma_{\text{C3-C4}}$	-0,12	-0,12	-0,10	-0,10	-0,10	-0,01	-0,02	0,00	0,00	0,01	-0,09	-0,10	-0,08	-0,07	-0,07
$\sigma_{\text{C4-C5}}$	-0,13	-0,12	-0,10	-0,10	-0,09	-0,14	-0,15	-0,13	-0,13	-0,12	-0,09	-0,10	-0,08	-0,07	-0,07
$\sigma_{\text{C5-C6}}$	0,41	0,50	0,58	0,60	0,53	0,37	0,45	0,51	0,53	0,49	0,32	0,39	0,45	0,47	0,43
$\pi_{\text{C-C}}$ ^e	18,42	18,36	19,14	19,23	19,08	18,86	18,88	19,45	19,56	19,45	18,29	18,22	18,87	18,98	18,87
$\sigma_{\text{C1-X}}$	3,23	-3,76	1,52	-1,37	1,18	2,39	-3,97	1,35	-1,59	0,79	2,26	-4,19	1,14	-1,93	0,57
$\sigma_{\text{C2-H}}$	-	-	-	-	-	0,46	0,57	0,60	0,64	0,65	0,41	0,51	0,53	0,58	0,62
$\sigma_{\text{C2-R}}$	0,32	0,43	0,37	0,38	0,35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\sigma_{\text{C3-H}}$	0,07	0,07	0,09	0,06	0,10	-	-	-	-	-	0,12	0,11	0,16	0,14	0,15
$\sigma_{\text{C3-R}}$	-	-	-	-	-	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	-	-	-	-	-
$\sigma_{\text{C4-H}}$	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07	-	-	-	-	-
$\sigma_{\text{C4-R}}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
$\sigma_{\text{C5-H}}$	0,06	0,06	0,11	0,10	0,12	0,06	0,05	0,09	0,08	0,10	0,12	0,11	0,16	0,14	0,15
$\sigma_{\text{C6-H}}$	0,40	0,50	0,49	0,55	0,57	0,38	0,48	0,51	0,55	0,56	0,41	0,51	0,54	0,57	0,60
$\sigma_{\text{N-O}}$ ^f	-0,22	-0,23	-0,22	-0,22	-0,22	-0,11	-0,11	-0,11	-0,11	-0,11	-0,10	-0,10	-0,10	-0,10	-0,10
$\pi_{\text{N-O}}$	0,29	0,20	0,19	0,19	0,19	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Σ_{total} ^g	241,44	240,98	249,63	246,66	250,56	241,50	240,98	250,39	247,74	251,97	241,66	241,28	250,57	247,89	252,38

^a em ppm. ^b Soma das contribuições dos *cores* dos carbonos 2-6. ^c Soma das contribuições de todos os *cores* do átomo X. ^d Soma das contribuições dos dois átomos de oxigênio. ^e Soma das contribuições dos três orbitais π . ^f Soma das contribuições dos orbitais $\sigma_{\text{N-O}}$. ^g Soma das contribuições de todos os NLMOs.

Tabela 24: Contribuições dos NLMOs^a para o termo σ^{para} da blindagem de C1 dos X-NO₂-benzenos.

Parent NBO	<i>o</i> -X-NO ₂					<i>m</i> -X-NO ₂					<i>p</i> -X-NO ₂				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
CR (C1)	0,02	-0,03	-0,01	0,01	0,03	0,01	-0,07	-0,05	-0,01	0,01	0,01	-0,09	-0,06	-0,02	0,00
CR (C2-C6) ^b	-1,05	-1,11	-1,16	-1,30	-1,39	-0,91	-0,98	-1,04	-1,18	-1,26	-0,82	-0,91	-0,96	-1,12	-1,21
CR (X) ^c	-	-0,01	-0,02	-0,06	-0,06	-	0,06	0,02	-0,10	0,03	-	0,00	0,00	0,00	0,00
CR (N), (O) ^d	-0,05	-0,06	-0,06	-0,08	-0,09	-0,04	-0,04	-0,04	-0,06	-0,07	-0,002	-0,03	-0,05	-0,05	-0,02
LP ₁ (X)	-	-7,68	-5,23	-4,63	-4,12	-	-7,34	-4,79	-4,25	-3,78	-	-7,64	-5,05	-4,48	-4,03
LP ₂ (X)	-	-0,09	-0,64	0,13	0,95	-	-0,58	-0,74	0,18	1,13	-	-0,72	-0,87	0,02	0,94
LP ₃ (X)	-	-1,36	-3,90	-3,91	-4,68	-	-1,41	-3,81	-3,67	-4,17	-	-1,57	-4,24	-4,26	-5,16
LP ₁ (O) ^d	-1,04	-0,89	-0,95	-1,04	-1,09	-0,35	-0,49	-0,53	-0,51	-0,66	-0,42	-0,44	-0,48	-0,56	-0,64
LP ₂ (O) ^d	-2,40	-1,59	-1,33	-1,53	-1,86	-0,30	-0,32	-0,35	-0,46	-0,53	-0,16	-0,34	-0,36	-0,44	-0,48
LP ₃ (O)	-0,68	-0,51	-0,53	-0,52	-0,48	-0,30	-0,39	-0,35	-0,41	-0,46	-0,22	-0,29	-0,31	-0,39	-0,45
$\sigma_{\text{C1-C2}}$	-60,91	-67,92	-60,14	-61,50	-61,93	-59,07	-72,88	-63,24	-64,27	-63,18	-54,35	-73,45	-63,09	-63,08	-62,07
$\sigma_{\text{C1-C6}}$	-51,11	-72,00	-62,64	-60,08	-59,10	-49,31	-71,76	-61,87	-60,41	-59,64	-54,35	-73,45	-63,09	-63,08	-62,07
$\sigma_{\text{C2-C3}}$	-2,99	-1,58	-1,74	-1,65	-1,75	-2,43	-1,19	-1,13	-0,83	-0,59	-2,66	-1,76	-1,64	-1,36	-1,08
$\sigma_{\text{C3-C4}}$	0,05	0,18	0,08	0,04	-0,05	-0,33	-0,17	-0,30	-0,34	-0,49	-0,27	-0,09	-0,19	-0,23	-0,44
$\sigma_{\text{C4-C5}}$	0,06	0,16	-0,06	-0,16	-0,35	-0,42	-0,18	-0,35	-0,43	-0,67	-0,27	-0,09	-0,19	-0,23	-0,44
$\sigma_{\text{C5-C6}}$	-1,65	-1,39	-1,24	-1,18	-0,94	-2,16	-1,48	-1,45	-1,29	-1,11	-2,66	-1,76	-1,64	-1,36	-1,09
$\pi_{\text{C-C}}$ ^e	-2,13	-24,59	-12,51	-8,31	-4,98	-3,19	-25,21	-13,87	-9,95	-6,60	-4,21	-25,19	-14,97	-11,21	-8,52
$\sigma_{\text{C1-X}}$	-55,47	-33,98	-44,80	-47,46	-50,89	-62,75	-34,00	-47,59	-48,95	-51,68	-69,69	-36,93	-53,85	-55,62	-59,80
$\sigma_{\text{C2-H}}$	-	-	-	-	-	-2,99	-2,69	-4,02	-4,89	-5,55	-3,07	-2,54	-3,85	-4,89	-5,68
$\sigma_{\text{C2-R}}$	-1,35	-1,28	-1,05	-0,66	-0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\sigma_{\text{C3-H}}$	-0,71	-0,71	-0,66	-0,81	-0,84	-	-	-	-	-	-0,08	-0,24	-0,40	-0,58	-0,69
$\sigma_{\text{C3-R}}$	-	-	-	-	-	0,00	-0,02	-0,03	-0,06	-0,10	-	-	-	-	-
$\sigma_{\text{C4-H}}$	-0,39	-0,50	-0,44	-0,48	-0,42	-0,34	-0,48	-0,42	-0,44	-0,38	-	-	-	-	-
$\sigma_{\text{C4-R}}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03	0,00	0,02	0,02	0,02
$\sigma_{\text{C5-H}}$	-0,59	-0,59	-0,75	-0,84	-0,91	-0,30	-0,36	-0,55	-0,70	-0,79	-0,08	-0,23	-0,40	-0,57	-0,70
$\sigma_{\text{C6-H}}$ ^f	-2,79	-2,43	-3,61	-4,76	-5,46	-3,25	-2,52	-3,82	-4,90	-5,67	-3,07	-2,54	-3,85	-4,89	-5,68
$\sigma_{\text{N-O}}$	0,27	0,19	0,35	0,44	0,44	0,21	0,28	0,36	0,49	0,58	0,16	0,24	0,30	0,44	0,54
$\pi_{\text{N-O}}$	0,67	0,46	0,48	0,51	0,54	0,26	0,28	0,33	0,41	0,47	0,22	0,25	0,37	0,48	0,60
Σ_{total} ^g	-184,24	-219,31	-202,56	-199,83	-199,46	-187,96	-223,94	-209,63	-207,03	-205,16	-195,96	-229,83	-218,81	-217,49	-218,19

^a em ppm. ^b Soma das contribuições dos *cores* dos carbonos 2-6. ^c Soma das contribuições de todos os *cores* do átomo X. ^d Soma das contribuições dos dois átomos de oxigênio. ^e Soma das contribuições dos três orbitais π . ^f Soma das contribuições dos orbitais $\sigma_{\text{N-O}}$. ^g Soma das contribuições de todos os NLMOs.

Tabela 25: Contribuições dos NLMOs^a para o termo σ^{SO} da blindagem de C1 dos X-NO₂-benzenos.

Parent NBO	<i>o</i> -X-NO ₂					<i>m</i> -X-NO ₂					<i>p</i> -X-NO ₂				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
CR (C1)	0,73	0,90	1,59	6,36	16,58	0,75	0,86	1,48	6,31	16,44	0,74	0,82	1,37	6,11	15,73
CR (C2-C6) ^b	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CR (X) ^c	-	-0,10	-0,55	-2,11	-2,73	-	-0,10	-0,53	-1,88	-2,51	-	-0,11	-0,49	-1,77	-2,52
LP ₁ (X)	-	0,05	0,19	1,07	2,54	-	0,04	0,16	1,05	2,63	-	0,03	0,14	1,01	2,52
LP ₂ (X)	-	-0,01	-0,02	-0,06	-0,04	-	0,00	0,00	0,02	0,03	-	0,00	0,00	0,02	0,04
LP ₃ (X)	-	-0,01	-0,01	0,02	0,09	-	0,00	0,00	0,02	0,09	-	0,00	-0,01	0,01	0,07
LP ₁ (O) ^d	0,00	0,00	0,00	-0,01	-0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
LP ₂ (O) ^d	-0,01	-0,02	-0,03	-0,11	-0,23	0,00	0,00	0,00	-0,01	-0,05	0,00	0,00	-0,02	-0,04	-0,08
LP ₃ (O)	0,00	0,00	0,00	-0,02	-0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\sigma_{\text{C1-C2}}$	0,00	0,04	0,02	-0,12	-0,85	0,03	0,10	0,14	0,10	-0,33	0,03	0,15	0,27	0,40	0,25
$\sigma_{\text{C1-C6}}$	-0,01	0,08	0,16	0,38	0,25	0,01	0,12	0,25	0,40	0,24	0,03	0,15	0,27	0,40	0,25
$\sigma_{\text{C2-C3}}$	-0,01	0,00	0,00	-0,03	-0,23	-0,01	0,01	0,01	0,03	-0,07	0,00	0,01	0,02	0,07	-0,01
$\sigma_{\text{C3-C4}}$	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,02	0,00	0,00	-0,01	-0,01	-0,04
$\sigma_{\text{C4-C5}}$	0,00	0,00	-0,01	0,00	-0,03	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,04	0,00	0,00	-0,01	-0,01	-0,04
$\sigma_{\text{C5-C6}}$	0,01	0,02	0,03	0,12	0,08	0,01	0,02	0,03	0,11	0,06	0,00	0,01	0,02	0,07	-0,01
$\pi_{\text{C-C}}$ ^e	-0,03	-0,01	0,00	0,32	0,59	0,00	0,00	0,00	0,29	0,45	-0,02	-0,01	0,00	0,30	0,58
$\sigma_{\text{C1-X}}$	-0,02	0,08	0,53	3,73	11,11	-0,04	0,06	0,52	3,56	10,63	-0,04	0,05	0,49	3,39	10,08
$\sigma_{\text{C2-H}}$	-	-	-	-	-	0,01	-0,02	-0,04	-0,07	-0,08	0,01	-0,02	-0,07	-0,12	-0,22
$\sigma_{\text{C2-R}}$	0,00	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\sigma_{\text{C3-H}}$	0,00	0,00	0,00	-0,03	-0,09	-	-	-	-	-	-0,01	-0,01	0,00	-0,04	-0,10
$\sigma_{\text{C3-R}}$	-	-	-	-	-	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,02	-0,04	-	-	-	-
$\sigma_{\text{C4-H}}$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	-0,01	0,00	-	-	-	-	-
$\sigma_{\text{C4-R}}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00	0,00	0,00	-0,01	-0,01
$\sigma_{\text{C5-H}}$	-0,01	-0,01	0,01	-0,04	-0,10	-0,01	-0,01	0,00	-0,05	-0,11	-0,01	-0,01	0,00	-0,04	-0,10
$\sigma_{\text{C6-H}}$	0,01	-0,01	-0,13	-0,16	-0,32	0,01	-0,02	-0,08	-0,13	-0,25	0,00	-0,02	-0,07	-0,12	-0,22
$\sigma_{\text{C1-C2}}^*$	-0,03	-0,05	0,06	0,59	2,18	-0,05	-0,05	0,03	0,38	1,47	-0,01	-0,02	0,08	0,51	1,61
$\sigma_{\text{C1-C6}}^*$	0,03	0,06	0,16	0,57	1,39	0,02	0,04	0,17	0,73	1,97	-0,01	-0,02	0,08	0,51	1,61
$\sigma_{\text{C1-X}}^*$	0,02	0,20	1,33	5,92	12,25	0,05	0,19	1,20	5,46	11,62	0,09	0,18	1,11	5,11	11,04
$\sum_{\text{total}}^f$	0,66	1,17	3,29	16,29	42,09	0,77	1,21	3,31	16,28	42,17	0,75	1,15	3,14	15,69	40,32

^a em ppm. ^b Soma das contribuições dos *cores* dos carbonos 2-6. ^c Soma das contribuições de todos os *cores* do átomo X. ^d Soma das contribuições dos dois átomos de oxigênio. ^e Soma das contribuições dos três orbitais π . ^f Soma das contribuições de todos os NLMOs.

Apêndice F - Superfícies de Blindagem para os Halobenzenos e Derivados

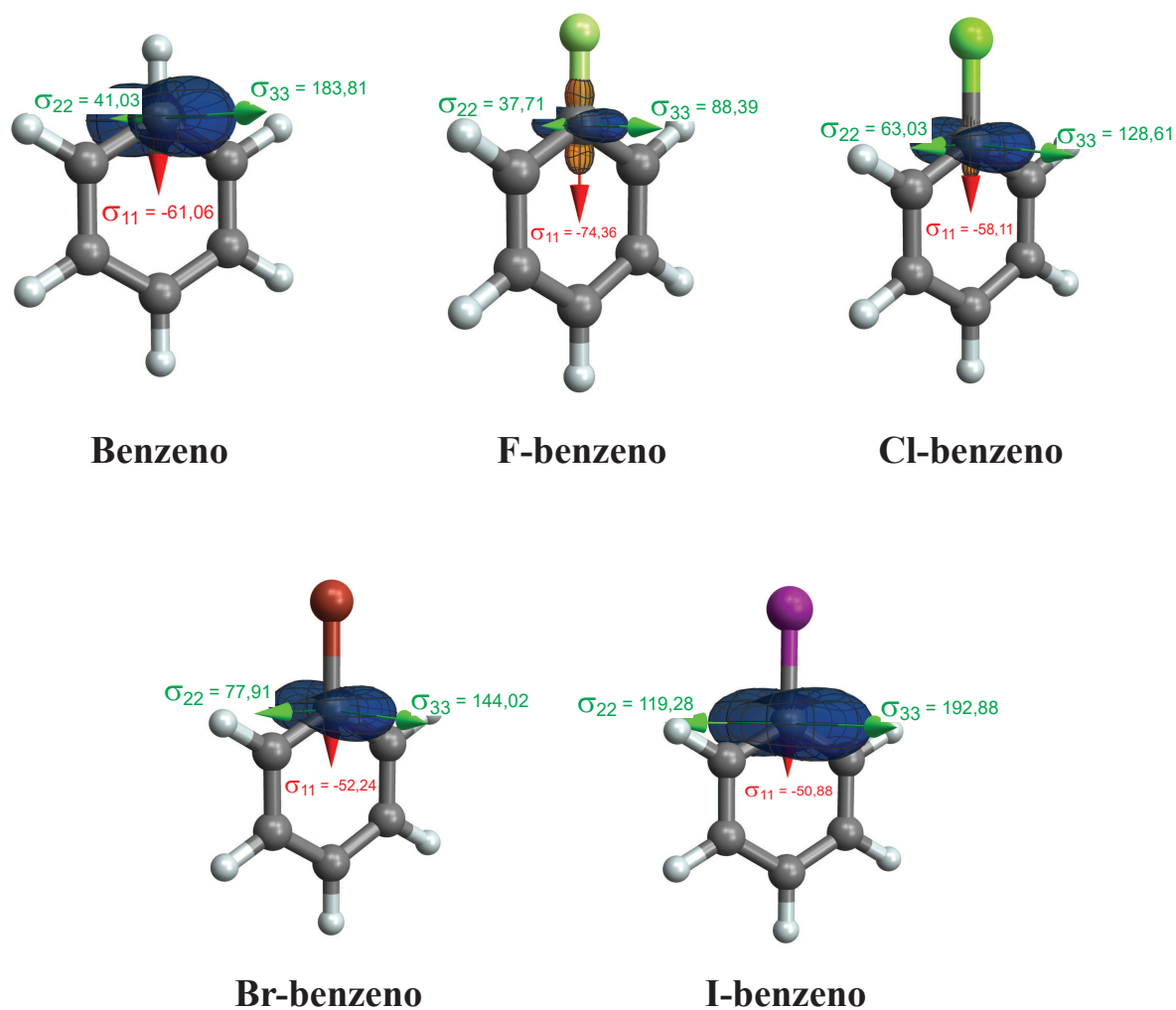


Figura 56: Representação gráfica do $\sigma^{13}\text{C}$ para os X-benzenos. A superfície ilustra a magnitude da blindagem enquanto as setas indicam os sinais do tensor blindagem, sendo as vermelhas referentes aos valores negativos e verdes aos positivos.

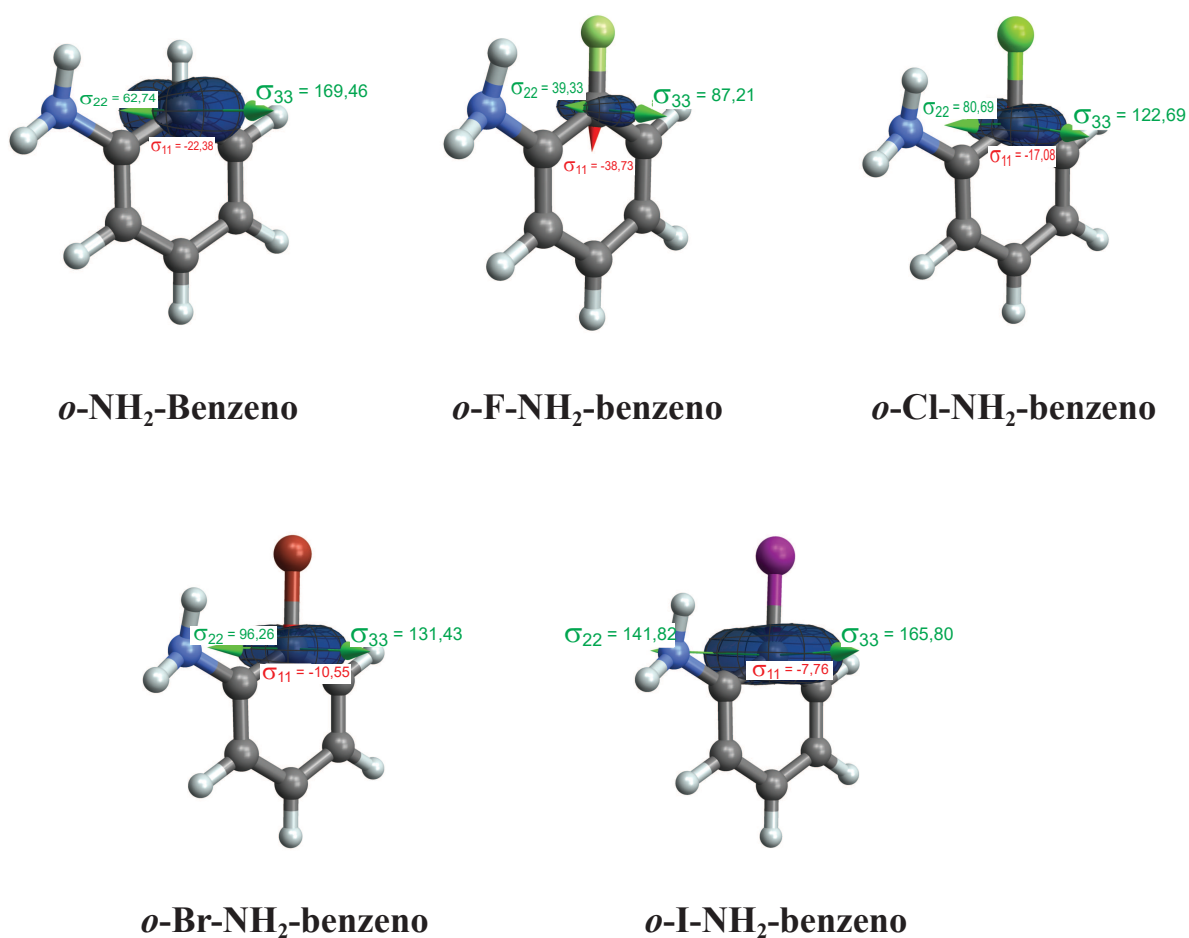


Figura 57: Representação gráfica do $\sigma^{13}\text{C}$ para os *o*-X-NH₂-benzenos. A superfície ilustra a magnitude da blindagem enquanto as setas indicam os sinais do tensor blindagem, sendo as vermelhas referentes aos valores negativos e verdes aos positivos.

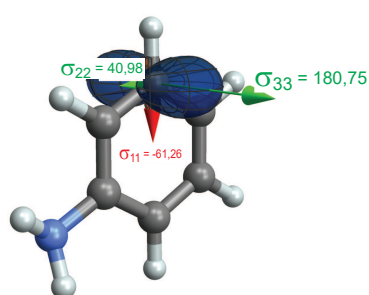
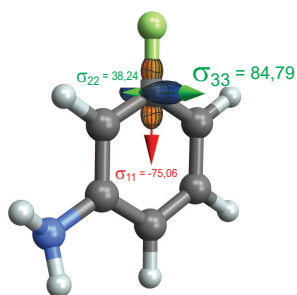
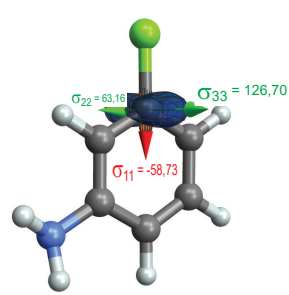
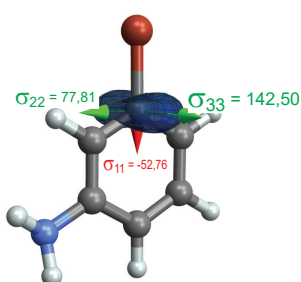
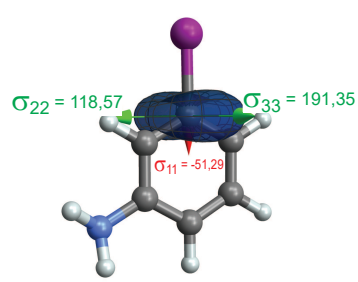
*m*-NH₂-Benzeno*m*-F-NH₂-benzeno*m*-Cl-NH₂-benzeno*m*-Br-NH₂-benzeno*m*-I-NH₂-benzeno

Figura 58: Representação gráfica do $\sigma^{13}\text{C}$ para os *m*-X-NH₂-benzenos. A superfície ilustra a magnitude da blindagem enquanto as setas indicam os sinais do tensor blindagem, sendo as vermelhas referentes aos valores negativos e verdes aos positivos.

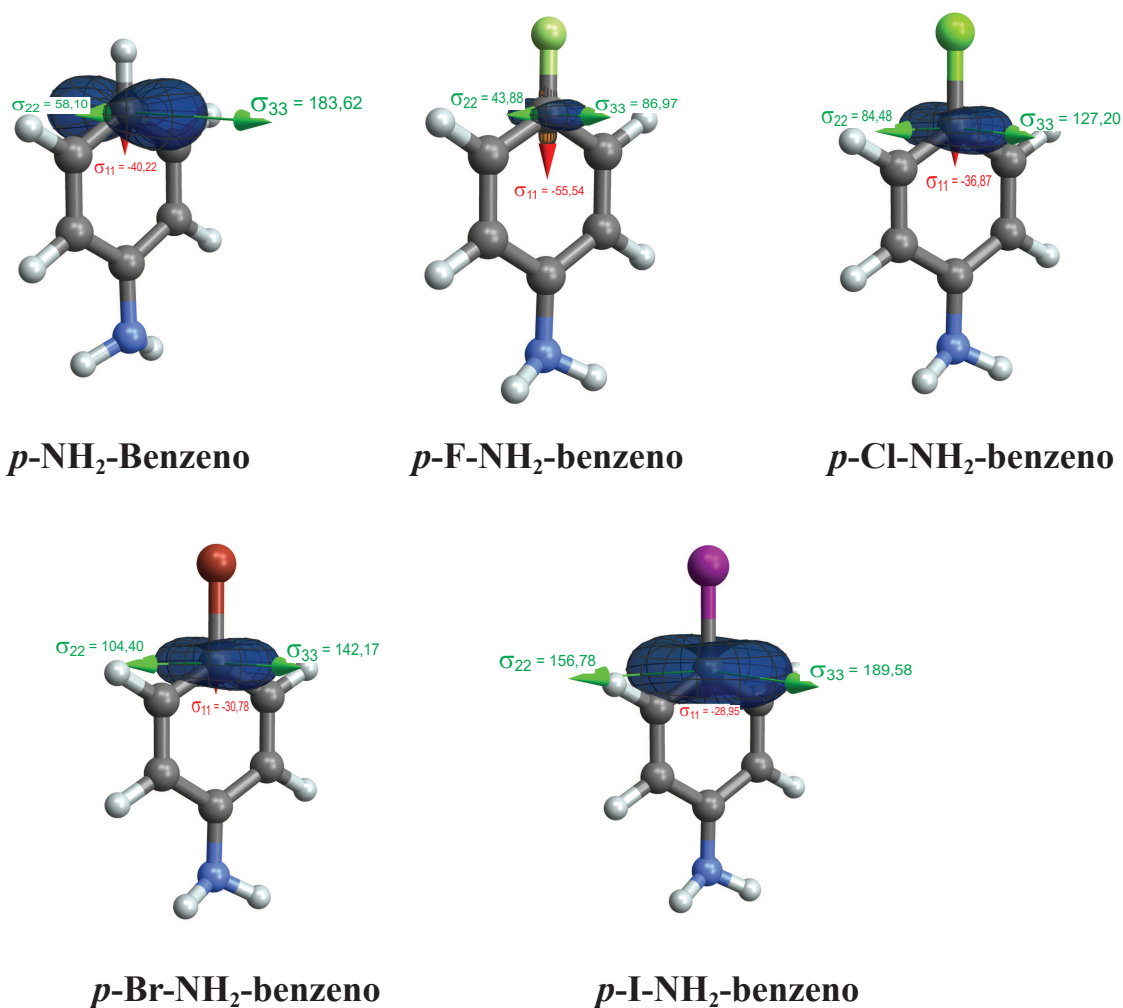


Figura 59: Representação gráfica do $\sigma^{13}\text{C}$ para os *p*-X-NH₂-benzenos. A superfície ilustra a magnitude da blindagem enquanto as setas indicam os sinais do tensor blindagem, sendo as vermelhas referentes aos valores negativos e verdes aos positivos.

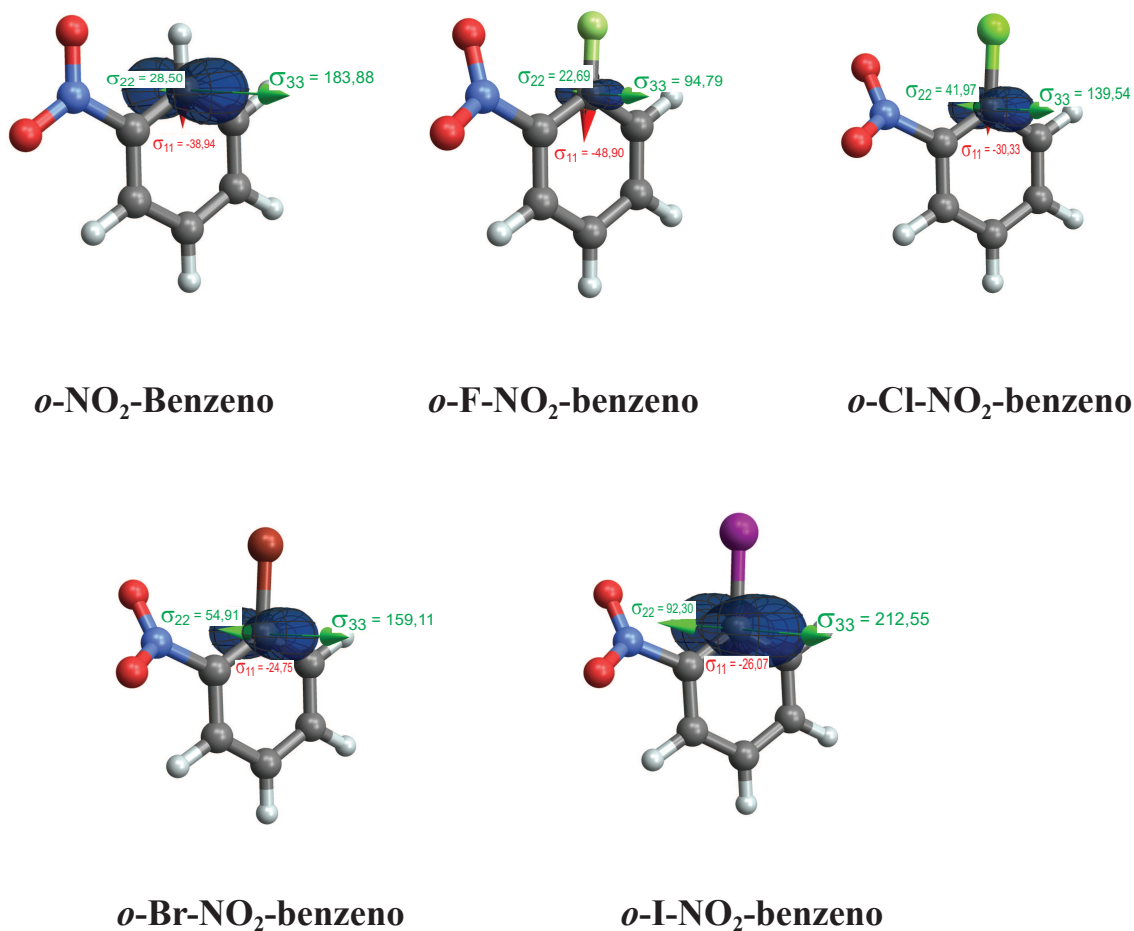


Figura 60: Representação gráfica do $\sigma^{13}\text{C}$ para os *o*-X-NO₂-benzenos. A superfície ilustra a magnitude da blindagem enquanto as setas indicam os sinais do tensor blindagem, sendo as vermelhas referentes aos valores negativos e verdes aos positivos.

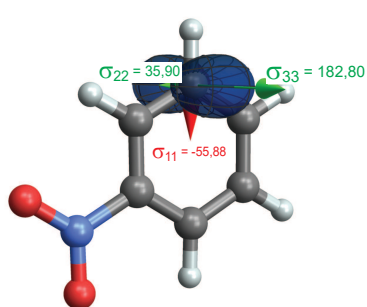
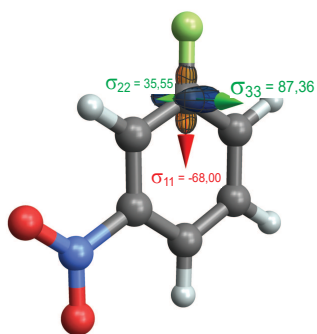
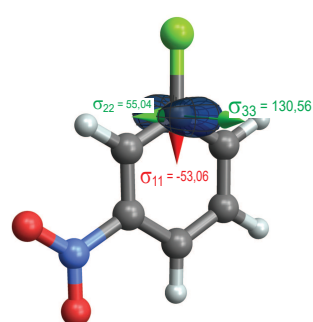
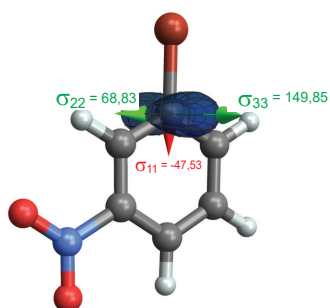
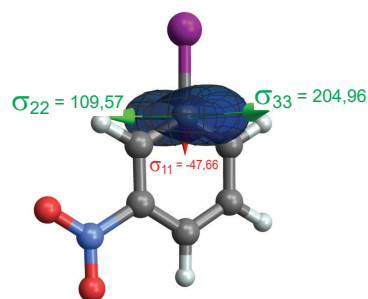
*m*-NO₂-Benzeno*m*-F-NO₂-benzeno*m*-Cl-NO₂-benzeno*m*-Br-NO₂-benzeno*m*-I-NO₂-benzeno

Figura 61: Representação gráfica do $\sigma^{13}\text{C}$ para os *m*-X-NO₂-benzenos. A superfície ilustra a magnitude da blindagem enquanto as setas indicam os sinais do tensor blindagem, sendo as vermelhas referentes aos valores negativos e verdes aos positivos.

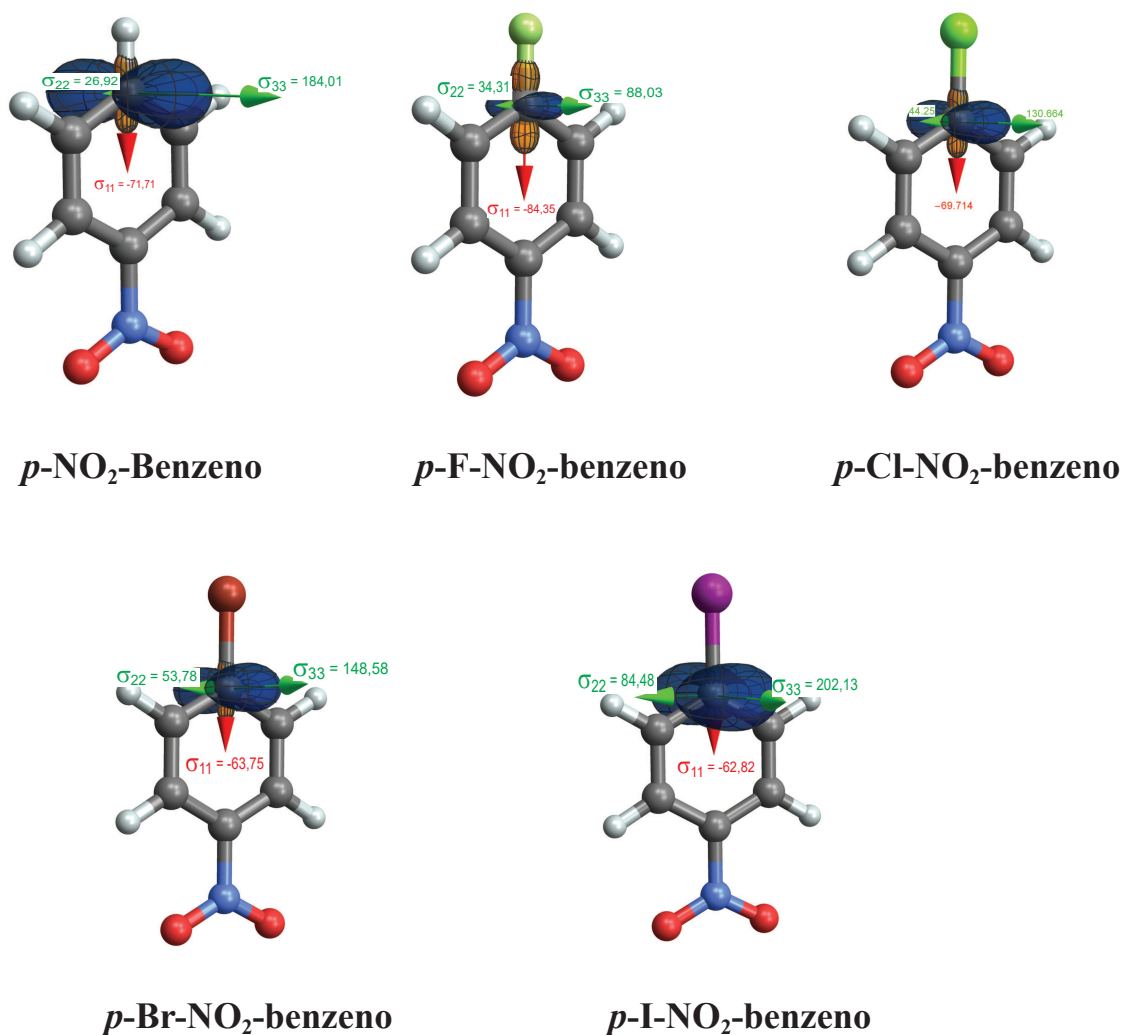


Figura 62: Representação gráfica do $\sigma^{13}\text{C}$ para os *p*-X-NO₂-benzenos. A superfície ilustra a magnitude da blindagem enquanto as setas indicam os sinais do tensor blindagem, sendo as vermelhas referentes aos valores negativos e verdes aos positivos.

Apêndice G - Contribuições dos $LP_{1,3}(X)$ dos Halobenzenos e Derivados

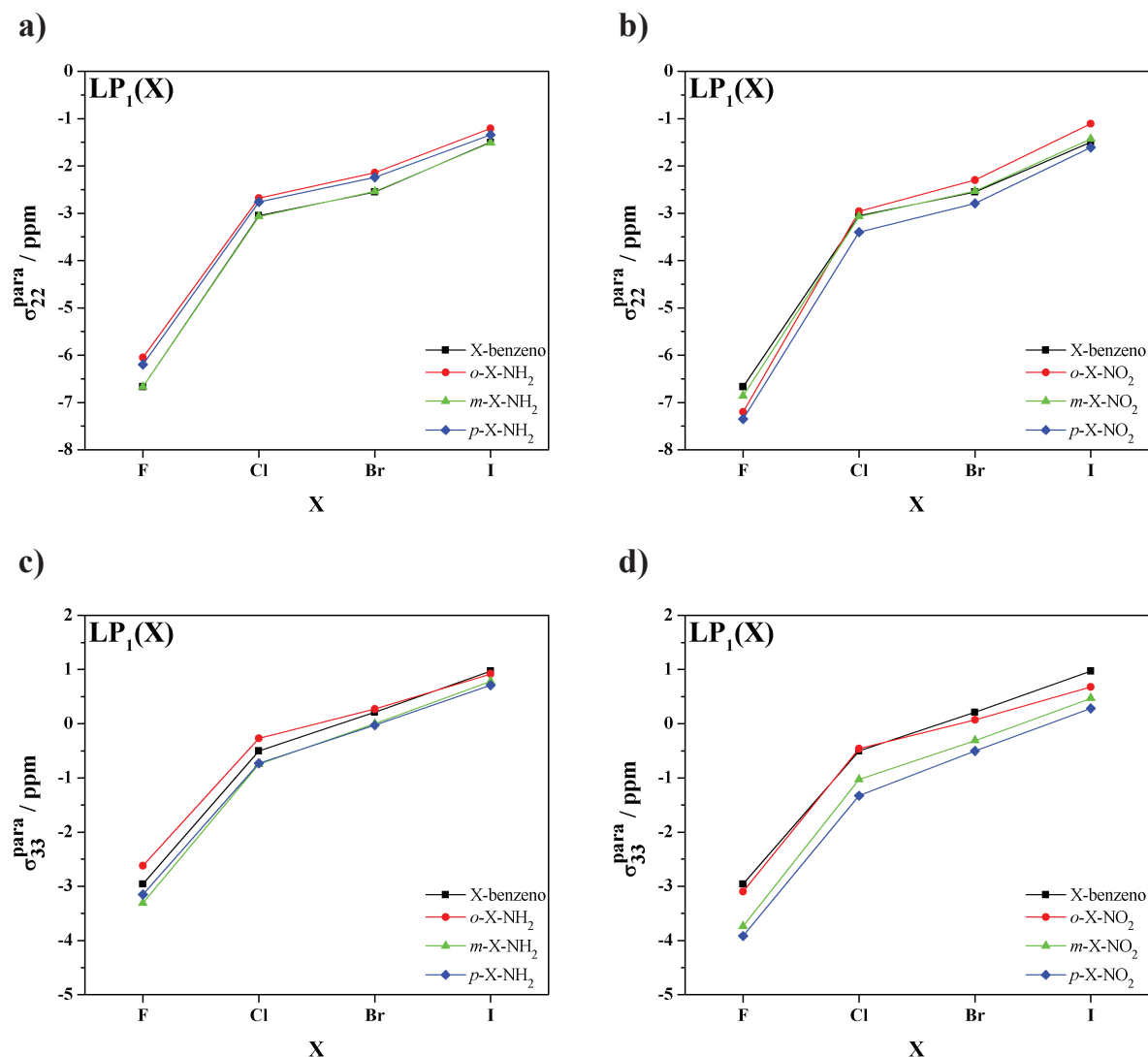


Figura 63: Contribuições do NLMO $LP_1(X)$ para as componentes σ_{22} (a, b) e σ_{33} (c, d) do termo σ^{para} do $^{13}\text{C}1$ para os X-R-benzenos. A coluna à esquerda refere-se ao substituinte NH_2 , enquanto que à direita ao NO_2 .

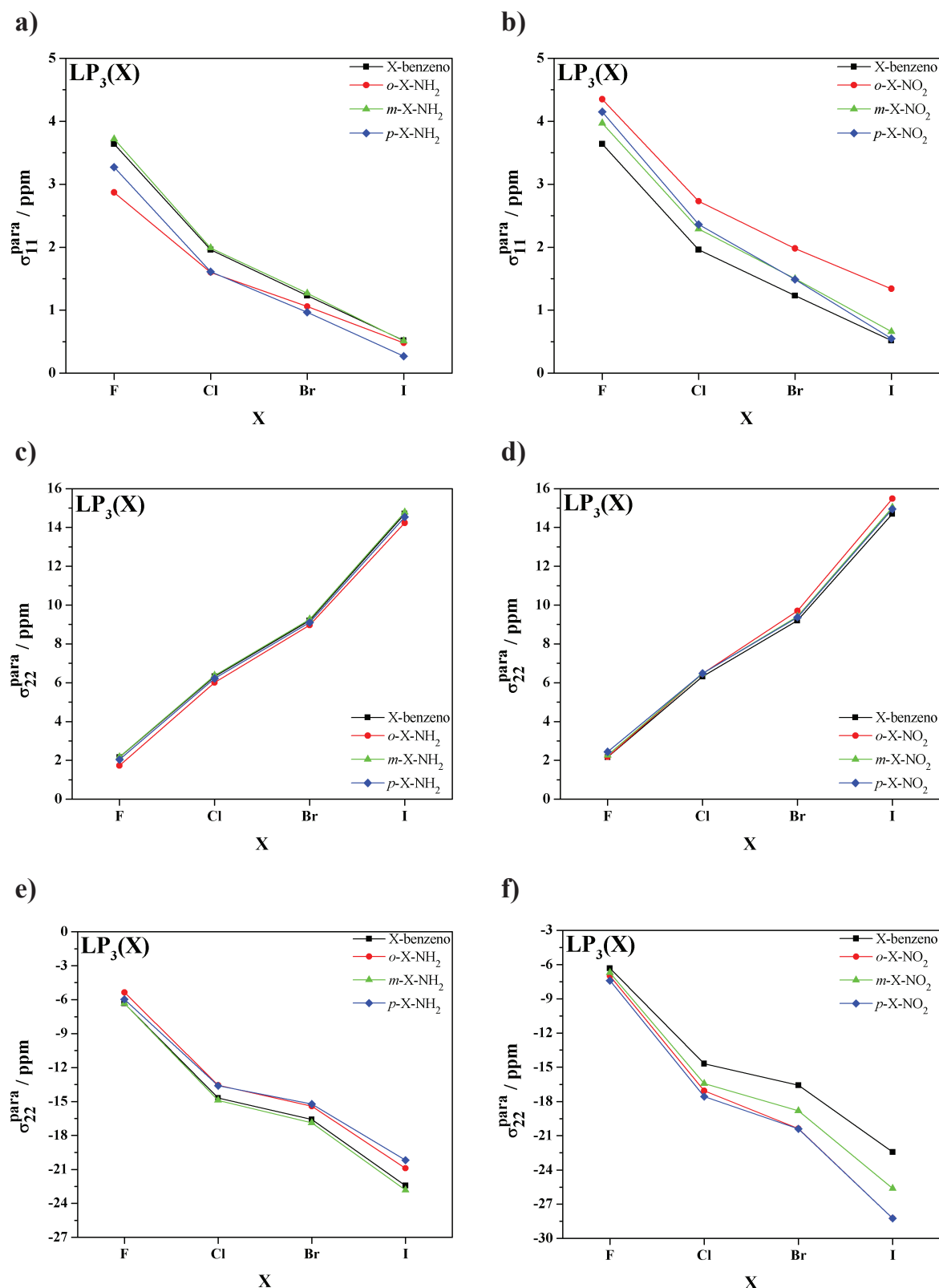


Figura 64: Contribuições do NLMO $\text{LP}_3(\text{X})$ para as componentes σ_{11} (a, b) e para os termos de Lewis (c, d) e não Lewis (e, f) do σ_{22} para o termo $\sigma_{\text{para}}^{\text{para}}$ do $\sigma^{13}\text{C1}$ dos X-R-benzenos. A coluna à esquerda refere-se ao substituinte NH_2 , enquanto que à direita ao NO_2 .

Apêndice H - Geometrias XYZ dos 1,2-dihaloetenos

H1) *cis*-1,2-difluoreteno

6

C	-0.66177800	-0.00000000	0.00000000
H	-1.24590200	-0.00000000	-0.90155600
C	0.66177800	0.00000000	0.00000000
H	1.24590200	0.00000000	-0.90155600
F	1.37803200	0.00000000	1.13424600
F	-1.37803200	-0.00000000	1.13424600

H2) *trans*-1,2-difluoreteno

6

C	-0.66128796	-0.00000000	0.00000000
H	-1.28860813	-0.87209418	0.00000000
C	0.66128796	0.00000000	0.00000000
H	1.28860813	0.87209418	0.00000000
F	-1.33044854	1.16996911	0.00000000
F	1.33044854	-1.16996911	0.00000000

H3) *cis*-1,2-dicloroeteno

6

C	0.66476000	-0.00000000	0.00000000
C	-0.66476000	0.00000000	0.00000000
H	-1.21614200	0.00000000	0.92277200
Cl	-1.62447000	0.00000000	-1.41354300
H	1.21614200	-0.00000000	0.92277200
Cl	1.62447000	-0.00000000	-1.41354300

H4) *trans*-1,2-dicloroeteno

6

C	-0.66339536	-0.00000000	0.00000000
H	-1.26191808	-0.89190650	0.00000000
C	0.66339536	0.00000000	0.00000000
H	1.26191808	0.89190650	0.00000000
Cl	1.55044882	-1.47244559	0.00000000
Cl	-1.55044882	1.47244559	0.00000000

H5) *cis*-1,2-dibromoeteno

6

C	-0.66418400	-0.00000000	0.00000000
C	0.66418400	0.00000000	0.00000000
H	1.21708800	0.00000000	0.92421800
H	-1.21708800	-0.00000000	0.92421800
Br	1.73863700	0.00000000	-1.53725700
Br	-1.73863700	-0.00000000	-1.53725700

H6) *trans*-1,2-dibromoeteno

6

C	-0.66248417	0.00000000	0.00000000
H	-1.27478908	-0.88276155	0.00000000
C	0.66248417	-0.00000000	0.00000000
H	1.27478908	0.88276155	0.00000000
Br	1.63591746	-1.62191374	0.00000000
Br	-1.63591746	1.62191374	0.00000000

H7) *cis*-1,2-diiodoeteno

6

C	0.66424200	0.00000000	0.00000000
H	1.21132600	0.00000000	-0.92772200
C	-0.66424200	0.00000000	0.00000000
H	-1.21132600	0.00000000	-0.92772200
I	1.87057400	-0.00000000	1.67687000
I	-1.87057400	0.00000000	1.67687000

H8) *trans*-1,2-diiodoeteno

6

C	0.66195936	0.00000000	0.00000000
H	1.27213367	0.00000000	-0.88422500
C	-0.66195936	0.00000000	0.00000000
H	-1.27213367	0.00000000	0.88422500
I	1.73755885	0.00000000	1.78356109
I	-1.73755885	0.00000000	-1.78356109

Apêndice I - Contribuições dos NLMOs para o σ dos 1,2-dihaloetenos

Tabela 26: Contribuições dos NLMOs^a para o termo σ^{dia} da blindagem de C1 dos 1,2-dihaloetenos.

Parent NBO	<i>cis</i>				<i>trans</i>			
	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
CR (C1)	206,70	206,76	206,79	206,82	206,69	206,77	206,80	206,84
CR (C2)	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
CR (X3) ^b	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CR (X4) ^b	-0,01	0,00	0,00	0,00	-0,01	0,00	0,00	0,00
LP ₁ (X3)	1,91	1,72	1,36	1,25	1,91	1,70	1,35	1,24
LP ₂ (X3)	1,45	1,46	1,23	1,22	1,43	1,59	1,30	1,39
LP ₃ (X3)	1,60	1,58	1,40	1,42	1,52	1,47	1,29	1,31
LP ₁ (X4)	0,63	0,63	0,53	0,57	0,63	0,64	0,52	0,52
LP ₂ (X4)	0,18	0,46	0,44	0,47	0,13	0,46	0,44	0,56
LP ₃ (X4)	0,55	0,78	0,77	0,83	0,51	0,72	0,71	0,78
$\sigma_{\text{C1-C2}}$	8,54	8,92	9,27	9,32	8,50	8,89	9,27	9,25
$\pi_{\text{C1-C2}}$	17,44	17,36	17,38	17,28	17,47	17,39	17,42	17,32
$\sigma_{\text{C1-H5}}$	3,66	5,67	5,59	5,72	3,87	5,34	5,21	5,42
$\sigma_{\text{C2-H6}}$	0,49	0,85	0,83	0,84	0,69	0,80	0,78	0,84
$\sigma_{\text{C1-X3}}$	-2,06	1,83	-0,64	0,69	-2,10	1,93	-0,32	1,39
$\sigma_{\text{C2-X4}}$	-0,54	-0,13	-0,36	-0,09	-0,58	-0,11	-0,41	-0,15
$\Sigma_{\text{total}}^{\text{c}}$	240,56	247,90	244,60	246,40	240,68	247,60	244,34	246,77

^a em ppm. ^b Soma das contribuições de todos os *cores* do átomo X. ^c Soma das contribuições de todos os NLMOs.

Tabela 27: Contribuições dos NLMOs^a para o termo σ^{para} da blindagem de C1 dos 1,2-dihaloetenos.

Parent NBO	<i>cis</i>				<i>trans</i>			
	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
CR (C1)	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
CR (C2)	-0,38	-0,42	-0,41	-0,41	-0,37	-0,42	-0,44	-0,45
CR (X3) ^b	-0,02	0,00	0,00	0,00	-0,02	0,00	0,00	0,00
CR (X4) ^b	-0,02	0,00	0,00	0,00	-0,02	0,00	0,00	0,00
LP ₁ (X3)	-7,53	-5,88	-5,25	-4,96	-6,90	-5,88	-5,16	-5,04
LP ₂ (X3)	-0,33	-1,19	-0,63	0,08	-0,24	-1,19	-0,42	0,14
LP ₃ (X3)	-0,97	-3,60	-4,11	-5,46	-1,00	-3,60	-3,70	-4,81
LP ₁ (X4)	-0,03	0,19	0,23	0,28	0,04	0,19	0,18	0,18
LP ₂ (X4)	-2,56	-3,21	-3,30	-3,88	-2,34	-3,21	-2,29	-2,05
LP ₃ (X4)	-1,07	0,34	0,26	0,61	-1,11	0,34	1,90	3,29
$\sigma_{\text{C1-C2}}$	-66,93	-64,11	-64,13	-62,84	-68,53	-64,11	-64,82	-63,04
$\pi_{\text{C1-C2}}$	-23,88	-5,63	-1,02	7,22	-28,31	-5,63	0,65	10,31
$\sigma_{\text{C1-H5}}$	-50,10	-50,50	-50,64	-52,28	-54,42	-50,50	-52,86	-53,02
$\sigma_{\text{C2-H6}}$	-1,51	-1,29	-0,63	-0,61	-3,70	-1,29	-4,67	-5,09
$\sigma_{\text{C1-X3}}$	-30,14	-39,95	-45,60	-52,72	-27,84	-39,95	-43,47	-51,52
$\sigma_{\text{C2-X4}}$	-1,70	-3,64	-4,35	-5,85	-0,78	-3,64	0,29	1,40
$\sum_{\text{total}}^{\text{c}}$	-186,98	-178,90	-179,59	-180,83	-195,55	-178,90	-174,82	-169,71

^a em ppm. ^b Soma das contribuições de todos os *cores* do átomo X. ^c Soma das contribuições de todos os NLMOs.

Tabela 28: Contribuições dos NLMOs^a para o termo σ^{SO} da blindagem de C1 dos 1,2-dihaloetenos.

Parent NBO	<i>cis</i>				<i>trans</i>			
	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
CR (C1)	0,91	1,37	3,86	7,74	0,89	1,40	4,33	9,78
CR (C2)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,03	-0,01	-0,02
CR (X3) ^b	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CR (X4) ^b	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
LP ₁ (X3)	0,05	0,19	0,88	2,12	0,05	0,34	0,95	2,34
LP ₂ (X3)	0,00	-0,02	-0,13	-0,45	0,00	0,00	-0,04	-0,15
LP ₃ (X3)	-0,01	-0,01	-0,01	0,03	0,00	0,22	0,00	0,06
LP ₁ (X4)	0,00	0,00	-0,01	-0,03	0,00	0,01	-0,01	-0,05
LP ₂ (X4)	0,01	-0,04	-0,34	-2,39	0,03	0,42	0,24	0,24
LP ₃ (X4)	-0,01	-0,03	-0,16	-0,41	-0,01	0,75	-0,15	-0,42
$\sigma_{\text{C1-C2}}$	0,01	0,00	-0,10	-0,72	-0,02	-1,01	-0,11	-0,51
$\pi_{\text{C1-C2}}$	-0,01	-0,02	-0,10	-0,31	-0,02	0,47	-0,12	-0,37
$\sigma_{\text{C1-H5}}$	0,08	0,17	0,59	1,23	0,07	-2,81	-0,08	-0,90
$\sigma_{\text{C2-H6}}$	0,02	0,05	0,20	0,34	0,00	-3,08	-0,01	-0,06
$\sigma_{\text{C1-X3}}$	0,11	0,44	2,33	5,85	0,12	2,82	2,93	7,84
$\sigma_{\text{C2-X4}}$	-0,01	-0,05	-0,27	-1,07	0,01	2,87	0,41	1,07
$\sigma_{\text{C1-C2}}^*$	0,00	0,14	0,70	1,94	0,00	0,14	0,73	2,36
$\pi_{\text{C1-C2}}^*$	0,00	-0,05	-0,18	-0,38	0,00	-0,05	-0,16	-0,33
$\sigma_{\text{C1-H5}}^*$	0,00	0,14	0,60	1,20	0,00	0,12	0,56	1,59
$\sigma_{\text{C1-X3}}^*$	0,00	1,21	5,76	13,36	0,00	1,42	6,94	16,08
$\Sigma_{\text{total}}^{\text{c}}$	1,35	3,50	13,68	28,50	1,28	4,01	16,50	38,49

^a em ppm. ^b Soma das contribuições de todos os *cores* do átomo X. ^c Soma das contribuições de todos os NLMOs.

Anexos

18/08/2017

RightsLink Printable License

JOHN WILEY AND SONS LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Aug 18, 2017

This Agreement between Mr. Renan Vidal Viesser ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	4172080269969
License date	Aug 18, 2017
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	ChemPhysChem
Licensed Content Title	Relativistic Hamiltonians for Chemistry: A Primer
Licensed Content Author	Trond Saue
Licensed Content Date	Nov 11, 2011
Licensed Content Pages	18
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Print and electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	1
Original Wiley figure/table number(s)	Figure 1
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of languages	1
Languages	Portuguese
Title of your thesis / dissertation	Relationship between molecular electronic structure and heavy atom effect on ¹³ C NMR chemical shift
Expected completion date	Sep 2017
Expected size (number of pages)	140
Requestor Location	Mr. Renan Vidal Viesser Romeu Tortima, 367 ap 06 Campinas, Sao Paulo 13083-897 Brazil Attn: Mr. Renan Vidal Viesser
Publisher Tax ID	EU826007151
Billing Type	Invoice
Billing Address	Mr. Renan Vidal Viesser Romeu Tortima, 367 ap 06 Campinas, Brazil 13083-897 Attn: Mr. Renan Vidal Viesser

<https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet>

1/5

Figura 65: Autorização para o uso adaptado da Figura 4 desta tese. A figura foi adaptada da referência 33 com permissão da *John Wiley and Sons*.