

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

**Estudo Teórico do Mecanismo de Eliminação Interna de
Xantatos usando o Método Aditivo de Energia através de
ONIOM com Pseudopotencial**

Cibelle de Souza Sanvido

Orientador: Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon

Campinas - SP

Agosto de 2006

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

Sa59e Sanvido, Cibelle de Souza.
Estudo teórico do mecanismo de eliminação interna
de xantatos usando o método aditivo de energia através
de ONIOM com pseudopotencial / Cibelle de Souza
Sanvido. -- Campinas, SP: [s.n], 2006.

Orientador: Nelson Henrique Morgon.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Xantatos. 2. Método aditivo de energia. 3. ONIOM.
4. Pseudopotencial. I. Morgon, Nelson Henrique.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. III. Título.

Título em inglês: Theoretical study of the internal elimination of xanthates using
ONIOM additivity and pseudopotentials

Palavras-chaves em inglês: Xanthates, Additivity expression, ONIOM, Pseudopotential

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na Área de Físico-Química

Banca examinadora: Nelson Henrique Morgon (orientador), Rogério Custódio, Kaline
Rabelo Coutinho

Data de defesa: 15/08/2006

Agradecimentos

- Ao Prof. Nelson Henrique Morgon pela orientação e oportunidade de realizar este trabalho;
- Aos Profs. Pedro Vazquez e Rogério Custodio pelos ensinamentos;
- Ao Instituto de Química/UNICAMP pela infra-estrutura disponibilizada;
- Ao CNPQ e à FAPESP pelos recursos financeiros.

Curriculum Vitae

Dados pessoais

Nome: Cibelle de Souza Sanvido

Data de Nascimento: 08/07/1977

Nacionalidade: Brasileira

Natural de Campinas - SP

Endereço: Rua Pedro Santucci, 62

Campinas - SP

e-mail: cibelle@iqm.unicamp.br

Formação Acadêmica

- 2004-2006 Mestrado em Química
Universidade Estadual de Campinas
- 1999-2003 Licenciatura em Química
Universidade Estadual de Campinas
- 1992-1995 Tecnologia de Alimentos
Universidade Estadual de Campinas

RESUMO

ESTUDO TEÓRICO DO MECANISMO DE ELIMINAÇÃO INTERNA DE XANTATOS USANDO O MÉTODO ADITIVO DE ENERGIA ATRAVÉS DE ONIOM COM PSEUDOPOTENCIAL.

O mecanismo de reação de eliminação interna (E_i) em fase gasosa de xantatos, com posterior decomposição do ácido xântico, foi estudado usando o método aditivo de energia ONIOM e conjuntos de funções de base com pseudopotencial, ONIOM[CCSD(T)/CEP-311(2d,f):MP2/CEP-31G//MP2/CEP-31G]. A representação de mais alto nível foi efetuada com o método CCSD(T)/CEP-31G. Efeitos eletrônicos e estéricos foram obtidos através do método MP2/CEP-31G. A reação E_i para o sistema $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SC}(=\text{S})(\text{OCH}_3)$ (etil xantato) foi usada como modelo, empregando-se metodologia CCSD(T)/CEP-311(2d,f)//MP2/CEP-31G. O mecanismo observado para esta reação envolveu estruturas de estado de transição (TS) com um anel de seis membros, para dois processos análogos. Podendo ocorrer transferência de Hidrogênio para Enxofre, via TS(1), enquanto a outra possibilidade é a transferência para Oxigênio, via TS(2). A reação é endotérmica (31,3 kcal/mol) e as barreiras para os estados de transição (1) e (2) são 41,2 e 64,6 kcal/mol, respectivamente. O valor relacionado à barreira do TS(1) é muito próximo ao encontrado na literatura, usando-se cálculos no nível CCSD(T)/aug-cc-pVDZ. Já para o sistema mais complexo, $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHSC}(=\text{S})(\text{OCH}_3)$, a reação mostrou ser bastante exotérmica (-45,9 kcal/mol). As barreiras para os estados de transição (1) e (2) são 34,9 e 49,4 kcal/mol, respectivamente. Esta grande estabilização se deve à conjugação das duplas ligações dos grupos fenila com a ligação π formada no composto Estilbeno (composto de importância farmacológica com reconhecida atividade na prevenção de doenças coronárias).

Palavras-chave: Xantatos; Método Aditivo de Energia; ONIOM; Pseudopotencial.

ABSTRACT

THEORETICAL STUDY OF THE INTERNAL ELIMINATION OF XHANTATES USING ONIOM ADDITIVITY EXPRESSION AND PSEUDOPOTENTIAL.

The gas-phase internal elimination (E_i) reaction of xanthates and the decomposition of xanthic acid have been investigated using ONIOM Additivity Expression and Pseudopotential, ONIOM[CCSD(T)/CEP-311(2d,f):MP2/CEP-31G//MP2/CEP-31G]. The highest level representation was calculated by means of CCSD(T)/CEP-31G and electronics and sterics effects by MP2/CEP-31G. The E_i reaction of $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SC}(=\text{S})(\text{OCH}_3)]$ - ethyl xanthate was used as a model, using CCSD(T)/CEP-311(2d,f)//MP2/CEP-31G. This mechanism involves a six-membered ring transition state structure in two analogue processes. In the first, the H- β is transferred to S, via TS(1) while in the second, the H- β is transferred to O, via TS(2). The reaction is endothermic (25,1 kcal/mol) and the activation energies for transition states (1) e (2) are 47,2 and 67,2 kcal/mol, respectively. The TS(1) activation energy value closely matches the value found in the literature, when using CCSD(T)/aug-cc-pVDZ. The E_i reaction of $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHSC}(=\text{S})(\text{OCH}_3)$ is exothermic (-46,8 kcal/mol) and the activation energies for transition states (1) e (2) are 34,7 and 49,2 kcal/mol, respectively. This stabilization is attributed to the conjugation of the double bonds in the phenyl groups with the π bond formed in the Stilbene compound (stilbenes are known to possess important pharmacological properties).

Keywords: Xanthates; Additivity Expression; ONIOM; Pseudopotential.

Sumário

Lista de Tabelas	xvii
Lista de Figuras	xxi
1 Introdução	1
1.1 Sistemas Químicos Estudados	1
1.1.1 Alcoóis	2
1.1.2 Tióis	6
1.1.3 Xantatos	8
1.1.4 Estilbeno	10
1.2 Propriedades Termodinâmicas	11
1.2.1 Afinidade por Próton	11
1.2.2 Afinidade Eletrônica	13
1.3 Química Teórica	14
1.3.1 Operador Hamiltoniano	15
1.3.2 Teoria do Campo Auto-consistente	16
1.3.3 Método HF	19
1.3.4 Limite Hartree-Fock	20
1.3.5 Funções de Base	21
1.4 Métodos Correlacionados	29

1.4.1	Interação de Configuração	30
1.4.2	Teoria de Perturbação	31
1.4.3	<i>Coupled Cluster</i>	32
1.5	Teoria do Funcional de Densidade	35
1.6	ONIOM	38
2	Objetivos	41
3	Metodologia	45
3.1	Afinidade por Próton	45
3.2	Método Aditivo de Energia	47
3.3	Método Aditivo de Energia através de ONIOM	48
4	Resultados e Discussões	51
4.1	Resultados Preliminares	51
4.1.1	Efeito do Método e do Conjunto de Base na Energia Eletrônica Total	51
4.1.2	Afinidade por Próton	54
4.1.3	Escalonamento	59
4.1.4	Análise do Tempo de Processamento x Método/Base	63
4.2	Validação do Método	67
4.2.1	Método Aditivo de Energia	67
4.2.2	Método Aditivo de Energia através de ONIOM com Pseudopo- tencial	70
4.2.3	Relação das Propriedades AP e AE com o aumento da cadeia carbônica	72
4.3	Estudo do Mecanismo de Reação de Eliminação Interna de Xantatos . .	78

4.3.1	Etil Xantato	78
4.3.2	Xantato Precursor do Estilbeno	85
4.3.3	IRC referente ao Mecanismo de Reação E_i do Etil Xantato . . .	91
5	Conclusões e Perspectivas	95
A	Estruturas das moléculas estudadas	97
B	Conjuntos de Funções de Base	113
	Referências	115
	Índice Remissivo	121

Lista de Tabelas

1.1	Propriedades físicas de alguns alcoóis ^(a)	3
1.2	Valores experimentais de pontos de ebulição e fusão de alguns tióis ^(a) . .	6
4.1	Energias eletrônicas (em hartree) dos sistemas moleculares estudados obtidas com diferentes métodos e conjuntos de base.	53
4.2	Valores de afinidade por próton calculados e experimentais, a 298 K e 1 atm e desvio absoluto (em kJ/mol) para os ânions correspondentes aos alcoóis estudados.	56
4.3	Valores de afinidade por próton calculados e experimentais, a 298 K e 1 atm e desvio absoluto (em kJ/mol) para os ânions correspondentes aos tióis estudados.	58
4.4	Valores de afinidade por próton obtidos no nível MP2/6-31+G(d,p), com variação do fator de escalonamento de 0,70 a 1,30 (0,05) e desvios abso- lutos (kJ/mol).	60
4.5	Valores de afinidade por próton obtidos no nível MP2/6-31G(d,p), uti- lizando o fator de escalonamento 1,10 para os alcoóis e 1,15 para os tióis e desvios absolutos (em kJ/mol).	62
4.6	Energias eletrônicas (em hartree) do metanol obtidas com diferentes métodos e conjuntos de base e os respectivos tempos de CPU (em minutos). 64	

4.7	Energias E_1 , E_2 e E_3 ; energia aproximada (Eq. 3.4) e energia não aproximada (obtida no nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/cc-pVTZ) para os alcoóis e tióis de até dois carbonos. Resultados apresentados em hartree.	68
4.8	Valores de afinidades por próton calculados com os métodos aproximado e não aproximado, experimentais e desvios absolutos (em kJ/mol) para os ânions de alcoóis e tióis de até dois carbonos.	68
4.9	Valores de afinidades por próton calculados com o métodos aditivo, experimentais e desvios absolutos (em kJ/mol) para sistemas similares. .	69
4.10	Valores de afinidades por próton calculados e experimentais e desvios absolutos (em kJ/mol) para os ânions $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}^-$ e $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{S}^-$ (n=0-8).	71
4.11	Valores de afinidade eletrônica calculados e experimentais e desvios absolutos (em eV) para os sistemas $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}$ e $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{S}$ (n=0-8).	71
4.12	Parâmetros utilizados no ajuste não linear do comportamento das propriedades AP e AE, em relação ao número de carbonos, em $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{X}^q$ (X = O ou S e q = -1 ou 0).	72
4.13	Energias E_1 , E_2 e E_3 , ZPE e correções térmicas (CT) para energia e entalpia dos sistemas envolvidos no mecanismo de reação E_i do etil xantato. Resultados apresentados em hartree.	80
4.14	Energia aproximada (Eq. 4.9), energia interna e entalpia para os sistemas envolvidos no mecanismo de reação E_i do etil xantato. Resultados apresentados em hartree.	81
4.15	Energias E_1 , E_2 e E_3 , ZPE e correções térmicas (CT) para energia e entalpia para os sistemas envolvidos no mecanismo de reação E_i do xantato precursor do estilbeno. Resultados apresentados em hartree.	87

4.16 Energia aproximada (Eq. 4.10), energia interna e entalpia para os sistemas envolvidos no mecanismo de reação E_i do xantato precursor do estilbeno. Resultados apresentados em hartree.	87
A.1 Coordenadas Cartesianas do Ácido Xântico	98
A.2 Coordenadas Cartesianas do Dissulfeto de Carbono	99
A.3 Coordenadas Cartesianas do Estilbeno	100
A.4 Coordenadas Cartesianas do Etil Xantato	101
A.5 Coordenadas Cartesianas do Etileno	102
A.6 Coordenadas Cartesianas do Metanol	103
A.7 Coordenadas Cartesianas do TS(1) do Etil Xantato	104
A.8 Coordenadas Cartesianas do TS(1) do Xantato Precursor do Estilbeno	106
A.9 Coordenadas Cartesianas do TS(2) do Etil Xantato	107
A.10 Coordenadas Cartesianas do TS(2) do Xantato Precursor do Estilbeno	109
A.11 Coordenadas Cartesianas do TS(3) do Ácido Xântico	110
A.12 Coordenadas Cartesianas do Xantato Precursor do Estilbeno	112
B.1 Conjunto de funções de base B0 (31) e B1(311/11) para o Hidrogênio. .	113
B.2 Conjunto de funções de base B0 (311/11) e B1 (311/11/11/1) para o Carbono, Oxigênio e Enxofre.	114

Lista de Figuras

1.1	Estrutura dos compostos etano, etanol e água.	2
1.2	Ciclo de Born-Haber para determinação da afinidade por próton.	12
1.3	Esquema ONIOM para um sistema dividido em (a) duas e (b) três camadas.	40
2.1	Reação de eliminação interna do etil xantato.	41
2.2	Reação de eliminação interna do xantato precursor do estilbeno.	42
2.3	Estruturas de estado de transição propostas para o mecanismo de eliminação interna de xantatos. Transferência do Hidrogênio- β para o (a) Enxofre e (b) Oxigênio.	42
3.1	Exemplo da divisão de um sistema para aplicação do método ONIOM.	48
4.1	Variação do desvio absoluto da afinidade por próton em relação ao fator de escalonamento para os ânions de alcoóis e tióis de até dois carbonos.	61
4.2	Valores de afinidade por próton calculadas com o método ONIOM para sistemas $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}^-$ ($n=0-8$).	74
4.3	Valores de afinidade por próton calculadas com o método ONIOM para sistemas $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{S}^-$ ($n=0-8$).	74
4.4	Valores de afinidade eletrônica calculados com o método ONIOM para sistemas $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}$ ($n=0-7$).	75

4.5	Valores de afinidade eletrônica calculados com o método ONIOM para sistemas $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{S}$ ($n=0-8$).	75
4.6	Valores de afinidade por próton x afinidade eletrônica calculados com o método ONIOM para sistemas $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}^-$ ($n=0-7$).	77
4.7	Valores de afinidade por próton x afinidade eletrônica calculados com o método ONIOM para sistemas $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{S}^-$ ($n=0-8$).	77
4.8	Estrutura geral dos xantatos estudados.	78
4.9	Mecanismos de reação para o etil xantato.	79
4.10	Diagrama da reação de eliminação interna do etil xantato.	82
4.11	Diagrama da reação de decomposição do ácido xântico.	84
4.12	Divisão do sistema $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHSC}(=\text{S})(\text{OCH}_3)$ para aplicação do método ONIOM.	86
4.13	Diagrama da reação de eliminação interna do xantato precursor do estilbeno.	88
4.14	Diagrama geral da reação de eliminação interna do etil xantato.	89
4.15	Diagrama geral da reação de eliminação interna do xantato precursor do estilbeno	90
4.16	IRC para a reação de eliminação interna do etil xantato via TS(1).	92
4.17	IRC para a reação de decomposição do ácido xântico, via TS(3).	93
4.18	IRC para a reação de eliminação interna do etil xantato via TS(2).	94
A.1	Estrutura Molecular do Ácido Xântico	98
A.2	Estrutura Molecular do Dissulfeto de Carbono	99
A.3	Estrutura Molecular do Estilbeno	100
A.4	Estrutura Molecular do Etil Xantato	101
A.5	Estrutura Molecular do Etileno	102

A.6 Estrutura Molecular do Metanol	103
A.7 Estrutura Molecular do TS(1) do Etil Xantato	104
A.8 Estrutura Molecular do TS(1) do Xantato Precursor do Estilbeno . . .	105
A.9 Estrutura Molecular do TS(2) do Etil Xantato	107
A.10 Estrutura Molecular do TS(2) do Xantato Precursor do Estilbeno . . .	108
A.11 Estrutura Molecular do TS(3) do Ácido Xântico	110
A.12 Estrutura Molecular do Xantato Precursor do Estilbeno	111

Capítulo 1

Introdução

1.1 Sistemas Químicos Estudados

Os compostos orgânicos baseados somente em uma estrutura de átomos de carbono e hidrogênio são chamados de hidrocarbonetos. Uma grande quantidade de compostos orgânicos diferentes se originam pela adição de outros elementos, como oxigênio, nitrogênio ou enxofre, à cadeia destes hidrocarbonetos. As propriedades físicas e químicas destes compostos são atribuídas a certos átomos ou grupos de átomos presentes nas moléculas, chamados de **grupo funcional**. Cada grupo funcional sofre reações químicas características, independente do tamanho e da complexidade da molécula.

Os **alcoóis** são compostos cujas moléculas têm um grupo hidroxila ligado a um átomo de carbono saturado, possuindo o grupo funcional **R-OH**. Já nos **tióis**, o oxigênio é substituído pelo enxofre, representando o grupo funcional **R-SH**. Os alcoóis e os tióis são compostos análogos, pois o oxigênio e o enxofre pertencem à mesma família da tabela periódica, apresentando propriedades químicas similares [1]. Os **xantatos** são compostos organossulfurados, que possuem grupos funcionais semelhantes aos dos alcoóis e tióis. Apresentam fórmula geral **R-OC(=S)S-R**, onde R é um grupo alquil.

1.1.1 Alcoóis

Os alcoóis ocorrem em abundância na natureza e têm diversas aplicações nas indústrias químicas, alimentícias e farmacêuticas. São normalmente usados como solvente, combustível ou componente de bebidas alcoólicas.

Estruturalmente, os alcoóis podem ser definidos de duas maneiras: (i) como derivados hidroxilados de alcanos ou (ii) como derivados alquilados da água (Fig. 1.1). Os alcoóis têm a estrutura similar à da água, o ângulo de $104,5^\circ$ da ligação H-O-H aumenta para 109° na ligação R-O-H [2]:

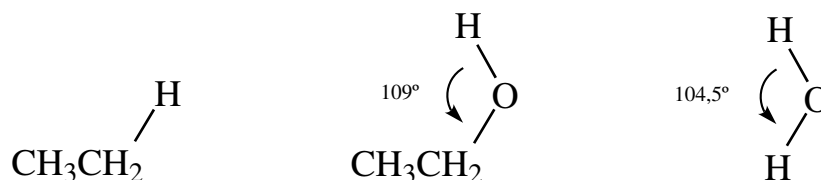


Figura 1.1: Estrutura dos compostos etano, etanol e água.

Eles podem ser classificados em três grupos, de acordo com o grau de substituição do carbono que está ligado à hidroxila. Se este carbono tiver somente um carbono ligado a ele, o álcool será classificado como um álcool **primário** (por exemplo, o álcool etílico). Se o carbono que está ligado à hidroxila tiver dois carbonos ligados a ele, o álcool será classificado como **secundário**. E, finalmente, o álcool será classificado como **terciário**, se o carbono ligado à hidroxila tiver três carbonos ligados a ele. São exemplos de alcoóis secundário e terciário, os alcoóis isopropílico e *terc*-butílico, respectivamente.

Na chamada nomenclatura substitutiva da IUPAC [3] (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), o nome de um álcool é dado da seguinte maneira:

- Selecionar a maior cadeia contínua de carbonos, na qual a hidroxila está ligada.

Mudar o nome do alcano, correspondente a esta cadeia, trocando o final *o* pelo

sulfixo *ol*.

- Numerar esta cadeia de carbonos, sendo que o menor número será dado para o átomo de carbono ligado ao grupo hidroxila. Usar esta numeração para indicar a posição do grupo hidroxila e de outros substituintes, como prefixo.

Os alcoóis simples são conhecidos pela nomenclatura radicofuncionais, que também é aprovada pela IUPAC. Por exemplo: álcool propílico, álcool isobutílico e álcool neopentílico.

Devido à grande polaridade da ligação O-H, os alcoóis apresentam grande solubilidade em água e solventes polares. Os alcoóis metílico, etílico, propílico e isopropílico são totalmente miscíveis em água. Contudo, o aumento da cadeia carbônica diminui a solubilidade em água. Isto acontece porque a parte apolar da molécula (grupo hidrocarboneto) aumenta e as propriedades apolares começam a dominar.

O grupo funcional -OH pode formar ligações de hidrogênio, que aumentam as forças intermoleculares e conseqüentemente afetam as propriedades físicas relacionadas, como por exemplo, elevam o ponto de ebulição dos alcoóis. A Tabela 1.1 ilustra algumas destas propriedades físicas para um grupo selecionado de alcoóis.

Tabela 1.1: Propriedades físicas de alguns alcoóis^(a).

Álcool	Ponto de Ebulição ^(b) (°C)	Ponto de Fusão (°C)	Solubilidade (g/100 ml de água)
Metílico	64,6	-97,5	∞
Etílico	78,3	-114,1	∞
Propílico	97,2	-124,4	∞
Isopropílico	82,3	-87,9	∞
Butílico	117,7	-88,6	8,3
Isobutílico	107,9	-108,0	10,0
<i>sec</i> -butílico	99,5	-88,5	26,0
<i>terc</i> -butílico	82,5	25,0	∞

^(a) Ref. [4]

^(b) Valores obtidos a 1 atm.

Os alcoóis são compostos orgânicos muito versáteis, podendo ser transformados em quase todas as demais classes de compostos alifáticos. Todos os alcoóis listados na Tabela 1.1 apresentam grande relevância comercial, no entanto, o etanol é o álcool de maior importância econômica. A seguir serão apresentadas algumas características do metanol (CH_3OH) e do etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$).

Metanol

Por muito tempo, o metanol foi produzido pela queima da madeira. Foi devido a este processo de fabricação que este álcool ficou conhecido como 'álcool da madeira'. Atualmente, o metanol é preparado pela hidrogenação catalítica de monóxido de carbono (Eq. 1.1), reação conduzida à alta pressão (200-300 atm) e temperatura (300-400°C) [5]:

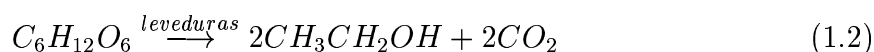


O metanol é inflamável e altamente tóxico, a ingestão de pequenas quantidades pode causar cegueira e grandes quantidades levam à morte. O envenenamento por metanol pode ocorrer pela inalação do vapor ou prolongada exposição à pele.

O metanol é principalmente usado como solvente industrial, destacando a sua importância como solvente de reações de preparo de colesterol, vitaminas e hormônios. Devido à sua alta toxicidade, o metanol não é mais usado como combustível no Brasil. No entanto, é usado como aditivo na gasolina e como combustível puro nos carros de corrida [6].

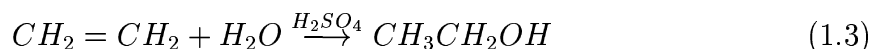
Etanol

O etanol é o álcool utilizado em bebidas alcoólicas e pode ser produzido pela fermentação de carboidratos, na presença de leveduras (Eq. 1.2). Estas leveduras contêm enzimas que promovem uma série de reações químicas, convertendo a glicose em etanol e dióxido de carbono [2]:



Esta reação tem um rendimento aproximado de 95%.

Outra forma de produção de etanol é pela hidratação do eteno, catalisada por ácido, como mostra a Eq. 1.3:



No Brasil, o etanol é produzido em vasta quantidade pela fermentação do caldo da cana de açúcar. A destilação simples de uma solução de água e etanol não produz etanol anidro, isto porque a mistura água e etanol forma uma mistura azeotrópica. O etanol puro (ou álcool absoluto) pode ser conseguido pela adição de benzeno à mistura de 95% de etanol e água, seguido da destilação desta solução.

A principal utilização do etanol é em bebidas alcoólicas. Contudo, ele ainda é utilizado como álcool combustível, como aditivo na gasolina e na indústria farmacêutica, na produção de perfumes e loções.

Apesar da sensação estimulante, fisiologicamente, o etanol age como um depressivo, diminuindo a atividade cerebral. Ele é menos tóxico que o metanol, no entanto, uma dose maior que 13,7 g de etanol por kg de massa corpórea pode ser letal [7].

1.1.2 Tióis

Os tióis são normalmente chamados de mercaptanos. O composto mais simples desta função química é o metanotiol ou metil mercaptano (CH_3SH) que, como os outros tióis de baixo peso molecular, possui odor forte e desagradável.

O átomo de enxofre é maior e mais polarizável que o átomo de oxigênio. Por isso, compostos contendo o grupo $-\text{SH}$ são ácidos mais fortes que seus compostos análogos de oxigênio. Por exemplo, o íon $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-$ é um nucleófilo mais forte, quando reage com um átomo de carbono, que o íon $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$.

Devido à pequena diferença de eletronegatividade entre o enxofre e o hidrogênio, os tióis formam ligações de hidrogênio fracas, apresentando baixo ponto de ebulição e pouca solubilidade em água e outros solventes polares, se comparados aos alcoóis de mesmo peso molecular. A Tabela 1.2 apresenta os pontos de ebulição e fusão dos tióis mais simples.

Tabela 1.2: Valores experimentais de pontos de ebulição e fusão de alguns tióis^(a).

Tiol	Ponto de Ebulição ^(b) (°C)	Ponto de Fusão (°C)
Metanotiol	5,9	-123,1
Etanotiol	35,0	-147,8
Propanotiol	67,8	-113,3
Isopropanotiol	52,6	-130,5
Butanotiol	98,5	-115,7
Isobutanotiol	88,2	-145,3
<i>sec</i> -butanotiol	84,9	-165,2
<i>terc</i> -butanotiol	64,2	1,0

^(a) Ref. [4]

^(b) Valores obtidos a 1 atm.

Os tióis de baixo peso molecular são compostos voláteis e responsáveis por muitos odores desagradáveis encontrados na natureza, sendo percebidos mesmo em pequenas concentrações. Os odores característicos de alguns produtos como alho, cebola e ostra

são devido à presença de tióis em sua composição. Outro exemplo conhecido de tiol é o composto 3-metil-1-butenotiol, constituinte do repugnante líquido de defesa expelido pelos gambás [8].

Uma aplicação muito importante dos tióis é seu uso em refinarias de petróleo. Por motivos de segurança, o composto etanotiol é adicionado ao GLP (Gás Liquefeito de Petróleo). Como o GLP é naturalmente inodoro, o etanotiol produz um odor característico em casos de vazamento de gás.

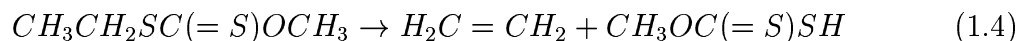
Os tióis também têm grande importância em sistemas biológicos, como o grupo funcional do aminoácido cisteína. A proteína estrutural queratina é rica em resíduos de cisteína, que formam pontes dissulfeto (-S-S-) entre os grupos SH. Estas pontes são responsáveis pela ligação cruzada entre cadeias polipeptídicas adjacentes e podem ser quebradas por redução com mercaptanos. As queratinas são classificadas como duras ou moles se possuírem alto ou baixo teor de enxofre. As queratinas duras, como as do cabelo e das unhas, são menos flexíveis do que as queratinas moles, como as da pele e dos calos, resistindo à deformação devido às pontes dissulfeto. Por exemplo, o fio de cabelo pode ser alisado ou enrolado pelo seguinte processo: tratamento com mercaptanos, que quebram as pontes dissulfeto e aplicação de um agente oxidante, que reestabelece as pontes dissulfeto em uma nova configuração [9].

A nomenclatura oficial da IUPAC para os tióis segue as mesmas regras estabelecidas para os alcoóis, com exceção de que o nome do alcano correspondente é mantido, seguido do prefixo *tiol*. No entanto, na nomenclatura usual, o nome de um tiol é dado pelo radical alquil correspondente, seguido da palavra *mercaptan*.

1.1.3 Xantatos

Os xantatos são sais ou ésteres derivados do ácido xântico e apresentam fórmula geral $R-OC(=S)S-R$, onde R é um grupo alquil. Devido ao hidrogênio- β presente no grupo alquil, estes compostos se decompõe segundo um mecanismo conhecido como mecanismos de eliminação interna ou mecanismo E_i . Este mecanismo foi inicialmente proposto por Hurd e Blunck [10] e envolve uma estrutura de estado de transição com um anel de seis membros.

O xantato mais simples é o etil xantato, usado para exemplificar o mecanismo de eliminação interna, formando etileno e ácido xântico, como mostra a Eq. 1.4 [11]:

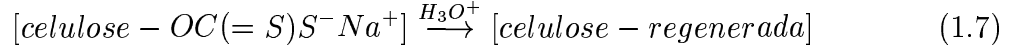


O ácido xântico formado nesta reação, se decompõe em metanol e dissulfeto de carbono, um líquido tóxico de coloração amarelo claro (Eq. 1.5).



Os xantatos possuem diversas aplicações industriais. São compostos intermediários na fabricação dos polímeros celofane e raiom [12]. A Eq. 1.6 mostra um processo conhecido como processo viscose, no qual a celulose reage com dissulfeto de carbono, em meio básico, formando uma solução alaranjada, chamada de celulose xantato ou viscose. Em seguida, ocorre a extrusão da celulose xantato, em meio ácido, formando a celulose regenerada, utilizada na produção de celofane e raiom (Eq. 1.7).





Além disso, os xantatos são utilizados na indústria mineradora, como 'agentes coletores' no processo de flotação. A flotação é um processo de separação sólido-líquido, no qual o sólido se adere à superfície de bolhas de ar e sobe até a superfície do líquido. Os agentes coletores (xantatos) são adicionados ao processo de mineração e são adsorvidos na superfície do sólido (minério), preparando a superfície deste para aderir à bolha de ar [13]. Os xantatos possuem uma estrutura heteropolar, ou seja, possuem um grupo hidrocarboneto apolar e um grupo sulfito polar. A reação química de superfície ocorre entre o grupo sulfito do minério e o grupo polar do xantato. Esta reação forma um filme hidrofóbico na superfície do minério, permitindo que ele seja carregado pelas bolhas de ar até a superfície do líquido, onde ocorre separação [14].

1.1.4 Estilbeno

Os estilbenos são etenos substituídos por dois grupos fenila nas posições *cis* ou *trans*. São compostos fitoquímicos e vêm sendo largamente estudados pelas indústrias farmacêuticas. Os fitoquímicos são substâncias biologicamente ativas, presentes nas plantas, que lhes conferem cor, sabor, odor e proteção contra doenças. Estudos recentes constataram que estes compostos também protegem o nosso organismo contra doenças. A ingestão freqüente de frutas, verduras e cereais contribui na redução dos riscos da maioria das doenças crônicas [15].

Um exemplo deste tipo de composto é o resveratrol (3, 4', 5-triidroxi-*trans*-estilbeno), um polifenol encontrado na casca da uva, amendoim e vinho tinto. O resveratrol possui várias propriedades biológicas e farmacológicas, entre elas inibir o processo celular associado ao aparecimento de tumores [16, 17].

Além disso, o *trans*-estilbeno tem sido o foco de muitos estudos teóricos e experimentais por ser o monômero básico da estrutura do PPV [poli-(fenilenovinileno)]. O PPV é um polímero conjugado com propriedades de eletroluminiscência, devido à presença de elétrons π delocalizados [18]. Estes polímeros, classificados como OPLED (*Organic Polymeric Light-Emitting Devices*), estão sendo usados nos novos monitores de TV e computadores [19].

1.2 Propriedades Termodinâmicas

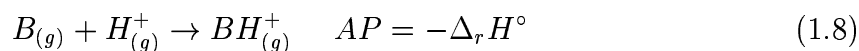
1.2.1 Afinidade por Próton

Recentemente, muitos trabalhos sobre cálculos teóricos de afinidade por próton têm sido publicados. Isto se deve ao fato das reações de protonação e desprotonação serem extremamente importantes nas reações químicas e bioquímicas, pois normalmente são a primeira etapa dos mecanismos destas reações. Dados sobre a reatividade de uma espécie podem ser entendidos a partir do conhecimento de sua afinidade protônica. Além disso, esta propriedade não é fácil de ser obtida experimentalmente [20, 21].

De acordo com a teoria de Brønsted-Lowry, um ácido é uma substância com tendência a perder um próton e uma base é uma substância com tendência de aceitar um próton. Já na teoria de Lewis, um ácido é definido como receptor de um par de elétrons e uma base é definida como doadora de um par de elétrons [2]. Para generalizar estes conceitos, define-se:

- Acidez: caráter positivo de uma espécie química, que diminua pela reação com uma base.
- Basicidade: caráter negativo de uma espécie química, que diminua pela reação com um ácido.

A melhor medida da basicidade intrínseca de uma espécie é a sua **afinidade por próton** (AP). No equilíbrio mostrado a seguir, a AP da espécie B, em fase gasosa, é definida como o negativo da entalpia padrão da reação de protonação [22]:



A afinidade por próton pode ser obtida de várias maneiras. A mais simples é a utilização do ciclo de Born-Haber, que define uma escala absoluta de próton afinidade [23]:

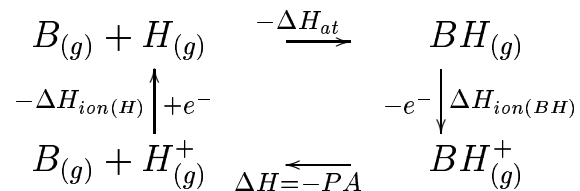


Figura 1.2: Ciclo de Born-Haber para determinação da afinidade por próton.

No entanto, a molécula BH deve ser suficientemente estável, para que a entalpia de atomização (ΔH_{at}) e a entalpia de ionização ($\Delta H_{ion(BH)}$) possam ser medidas. Como somente algumas espécies produzem a espécie BH^+ , poucos valores de AP podem ser estabelecidos desta maneira. Outras técnicas experimentais existentes para a determinação da AP são: HPMS (*High-Pressure Mass Spectrometry*), SIFT (*Selected-Ion Flow Tube*), FIMS (*Flame-Ion Mass Spectrometry*) e ICR (*Ion Cyclotron Resonance*) [24].

1.2.2 Afinidade Eletrônica

Dado o seguinte equilíbrio químico, a **afinidade eletrônica** (AE) da espécie A, em fase gasosa, é definida como a diferença de energia total do estado fundamental e do ânion:

$$A_{(g)} + e^- \rightarrow A_{(g)}^- \quad AE = \Delta E \quad (1.9)$$

A afinidade eletrônica é uma propriedade termodinâmica fundamental de átomos e moléculas, que envolve o estudo de ânions e radicais. A estabilidade destes sistemas é de grande importância na determinação de mecanismos bioquímicos, como transferência de elétrons, fotossíntese, fosforilação oxidativa, etc. Estes exemplos demonstram a importância da determinação da AE, tanto por métodos experimentais, como por cálculos teóricos [25].

A maneira mais efetiva para determinação da afinidade eletrônica é baseada no efeito fotoelétrico, descoberto em 1887, por Heinrich Hertz [26]. Baseada neste princípio, a espectroscopia fotoelétrica TOF (*Time Of Flight*) têm sido utilizada na determinação de valores experimentais de AE, com desvios na faixa de ± 1 kJ/mol [27, 28].

Cálculos teóricos também têm sido usados com sucesso na determinação de afinidades eletrônicas. Os melhores resultados são obtidos com o uso de métodos sofisticados, como *coupled cluster* ou funcional de densidade e conjuntos de bases complexos, com apropriadas funções difusas e de polarização [29, 30].

1.3 Química Teórica

Os modelos teóricos que descrevem os sistemas macroscópicos e microscópicos são diferentes. Enquanto os sistemas macroscópicos são bem descritos pela mecânica clássica, algumas evidências experimentais mostram que para se descrever sistemas microscópicos há necessidade do uso de uma mecânica diferente: a mecânica quântica. Uma das diferenças fundamentais entre a mecânica clássica e a mecânica quântica é que esta última está embasada nos princípios probabilísticos. Por exemplo, dada uma função de onda é possível determinar a densidade de probabilidade de se encontrar uma partícula em certa região do espaço e não a posição exata desta partícula [31].

Os postulados da mecânica quântica consideram que qualquer sistema pode ser completamente descrito por uma função de onda (Ψ). O quadrado desta função de onda, Ψ^2 (ou $|\Psi|^2$, se Ψ for complexa), define a densidade de probabilidade das partículas em determinada região do espaço.

Um operador hermitiano¹, atuando nesta função de onda, retorna uma propriedade observável do sistema. Em notação matemática:

$$\hat{o}\Psi = o\Psi \quad (1.10)$$

sendo $\hat{o}$ um operador e o o valor escalar da propriedade do sistema relacionada a este operador. O operador apropriado, na Eq. 1.10, que fornece a energia do sistema (E) como autovalor é o operador Hamiltoniano ($\hat{H}$):

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.11)$$

¹Operadores Hermitianos sempre retornam autovalores reais e satisfazem a seguinte equação:

$$\int f^*(\hat{A}g) d\tau = \int (\hat{A}f)^* g d\tau$$

A Eq. 1.11 é a equação fundamental da mecânica quântica e é conhecida como Equação de Schrödinger. A solução exata da equação de Schrödinger independente do tempo fornece o estado estacionário de menor energia, que é conhecido como estado fundamental do sistema [26].

1.3.1 Operador Hamiltoniano

O operador Hamiltoniano para um dado sistema eletrônico é descrito como a soma das contribuições cinética e potencial deste sistema:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (1.12)$$

O operador Hamiltoniano que descreve um sistema molecular com n elétrons e M núcleos engloba cinco contribuições para a energia deste sistema: os termos cinéticos referentes aos elétrons e aos núcleos, os termos de atração e repulsão eletrônica e o termo de repulsão nuclear:

$$\hat{H} = - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_i^n \sum_A^M \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{e^2 Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.13)$$

onde os índices i e j referem-se aos elétrons, A e B aos núcleos, $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π , m_e é a massa do elétron, m_A é massa do A -ésimo núcleo, ∇^2 é o operador Laplaciano, e é a carga do elétron, Z é o número atômico, r_{ij} é a distância intereletrônica e R_{AB} é a separação internuclear [32].

A resolução da Equação de Schrödinger, utilizando o operador Hamiltoniano da Eq. 1.13, é difícil para a maioria dos sistemas de interesse químico. Uma primeira simplificação consiste em utilizar a aproximação de Born-Oppenheimer (BO) que, fun-

damentada na grande diferença de massa entre o núcleo atômico e o elétron, considera que a distribuição eletrônica de uma molécula pode ser baseada em uma estrutura nuclear fixa. Sendo assim, o operador Hamiltoniano pode ser separado em uma parte eletrônica ($\hat{H}_{el}$) e outra nuclear ($\hat{H}_N$):

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_N \quad (1.14)$$

O Hamiltoniano eletrônico é composto pelos termos relacionados às energias cinética, de atração e de repulsão eletrônica. Já o Hamiltoniano nuclear é composto pela contribuição de repulsão nuclear. Ainda pode-se definir o operador Hamiltoniano de um elétron ($\hat{h}_i$), para um sistema de M núcleos, composto somente pelos termos de energia cinética do elétron e atração nuclear, descrito em unidades atômicas, como:

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (1.15)$$

1.3.2 Teoria do Campo Auto-consistente

A Equação de Schrödinger só apresenta solução matemática exata para sistemas muito simples, como por exemplo, o átomo de hidrogênio [33]. Devido ao termo de repulsão eletrônica, não é possível resolvê-la para sistemas multi-eletrônicos e se faz necessário o uso de outras aproximações, além da de BO.

O modelo matemático proposto por Douglas Hartree, em 1928, é uma das aproximações mais importantes. De acordo com este modelo, os elétrons de um determinado sistema movem-se independentemente uns dos outros. Sendo assim, a função de onda total (Ψ_{total}) de um sistema multieletrônico pode ser representada pelo produto de n funções orbitais monoeletrônicas (ϕ_i):

$$\Psi_{total} = \phi_1 \phi_2 \cdots \phi_n \quad (1.16)$$

Desta forma, Hartree propôs uma aproximação para a resolução da Equação de Schrödinger, que ficou conhecida como método do campo auto-consistente (*Self-Consistent Field*, SCF).

A primeira etapa do método do campo auto-consistente é supor uma função de onda (ψ) para cada uma das funções orbitais. Em seguida, constrói-se o operador Hamiltoniano de um elétron (Eq. 1.15) e resolve-se a Equação de Schrödinger para cada sistema monoelétrônico. A resolução da Equação de Schrödinger fornece um novo conjunto de funções de onda (ψ'), diferente do inicial, utilizado para reiniciar o ciclo. A seqüência continua até que se obtenha um conjunto de funções, que comparado ao anterior, não apresente diferença significativa. Neste ponto, considera-se que o cálculo *convergiu*. O método é chamado de auto-consistente, pois utiliza as suas próprias soluções para refinar seus resultados [34].

No entanto, o método Hartree SCF possui uma deficiência fundamental que é não considerar o spin eletrônico. Em 1930, Vladimir Fock propôs uma modificação na teoria do campo auto-consistente, sugerindo o uso do Determinante de Slater (DS) para a construção da função de onda inicial, Ψ (Eq. 1.16):

$$\Psi_{DS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (1.17)$$

sendo N o número total de elétrons, $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é o fator de normalização² das funções de onda e ψ é a função spin-orbital [$\psi_i(1) = \phi_i(1)\alpha_i(1)$]. Uma notação mais compacta é normalmente encontrada:

$$\Psi_{DS} = |\psi_1 \psi_2 \psi_3 \dots \psi_N\rangle \quad (1.18)$$

onde o fator $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ está implícito.

O uso do determinante de Slater garante a anti-simetria da função de onda, de acordo com o Princípio de Exclusão de Pauli, que diz que dois elétrons não podem ter spin-orbitais iguais [35]. O método passou a ser chamado então de **Método Hartree-Fock** (HF).

Apesar de funcionar para sistema atômicos, este procedimento se mostrou computacionalmente inadequado para sistemas moleculares, pela dificuldade de representação das funções orbitais. Este problema foi resolvido quando C. C. J. Roothaan [36] descreveu as funções orbitais por funções matemáticas.

Estas funções matemáticas, capazes de descrever convenientemente a função de onda total de um sistema multieletrônico, são chamadas de **funções de base**. O método é conhecido como combinação linear dos orbitais atômicos (*Linear Combination of Atomic Orbitals*, LCAO). Na verdade, as funções de base são combinadas linearmente, gerando os orbitais atômicos ou moleculares:

$$\psi_i = \sum_{j=1}^N c_j \chi_j \quad (1.19)$$

que representam a função de onda total.

²Uma função de onda é considerada normalizada se $\int \Psi^*(r)\Psi(r)d\tau = 1$, onde $\Psi^*(r)\Psi(r)d\tau$ representa a probabilidade de se encontrar uma partícula, em determinado elemento de volume $d\tau$, ao redor do ponto r .

1.3.3 Método HF

A aproximação fundamental da teoria HF é que cada elétron se move em um campo elétrico estático, criado por todos os outros elétrons. Após a sugestão de Fock, que introduziu o Determinante de Slater para a construção da função de onda inicial e o formalismo matemático desenvolvido por Roothaan, foram redefinidas as Equações de Hartree-Fock, que na forma final podem ser escritas como:

$$\hat{f}_i \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (1.20)$$

sendo ϵ_i a energia orbital e $\hat{f}$ o operador de energia efetiva de um elétron, chamado operador de Fock:

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \hat{V}_i^{HF} \quad (1.21)$$

sendo o termo final o potencial de Hartree-Fock que representa o potencial médio do i -ésimo elétron na presença de todos os outros elétrons. Este termo é definido por $(2\hat{J}_i - \hat{K}_i)$, sendo $\hat{J}_i$ o operador de Coulomb (Eq. 1.22), que descreve a repulsão clássica de Coulomb entre duas nuvens eletrônicas e $\hat{K}_i$ o operador de troca (Eq. 1.23), que não possui analogia clássica [37].

$$\hat{J}_j = \int \frac{\psi_j^*(2) \psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 \quad (1.22)$$

$$\hat{K}_j = \int \frac{\psi_i^*(2) \psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 \quad (1.23)$$

Desta maneira, utilizando a Eq. 1.15, o operador de Fock pode ser equivalentemente escrito como:

$$\hat{f}_i = \hat{h}_i + 2\hat{J}_i - \hat{K}_i \quad (1.24)$$

Para sistemas pequenos, como átomos e moléculas diatômicas, a Eq. 1.20 pode ser resolvida numericamente. Entretanto, para sistemas maiores, a resolução desta equação se torna computacionalmente proibitiva. Sendo assim, utiliza-se o modelo LCAO, substituindo cada orbital molecular por um conjunto de funções de base conhecido, convertendo a equação Hartree-Fock diferencial (Eq. 1.20) em uma equação matricial, conhecida como Equação Secular:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\epsilon} \quad (1.25)$$

A matriz $\mathbf{F}$ contém os elementos da matriz de Fock ($F_{ij} = \langle \chi_i | F | \chi_j \rangle$); a matriz $\mathbf{S}$ representa o recobrimento entre as funções de base ($S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle$); a matriz $\mathbf{C}$ é a matriz dos coeficientes de combinação linear e a matriz $\boldsymbol{\epsilon}$ é uma matriz diagonal, que contém os valores de energia de cada orbital molecular. A resolução desta equação fornece os dados necessários para o estudo teórico de sistemas químicos através de cálculos de estrutura eletrônica.

Se as funções de base forem ortogonais, $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = 0$, a matriz de recobrimento é uma matriz identidade e a Equação Secular pode ser escrita como:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{C}\boldsymbol{\epsilon} \quad (1.26)$$

1.3.4 Limite Hartree-Fock

O bom desempenho de um cálculo em nível HF depende da escolha apropriada dos conjuntos de funções de base. Na aproximação SCF, a energia eletrônica é variacional e

o aumento da qualidade das funções de base tornam os resultados cada vez mais precisos, até que se atinja o **limite Hartree-Fock**. Pelo princípio variacional, para um dado sistema, a energia no limite HF (E_{HF}) é sempre maior que a energia exata (E), obtida pela resolução da Equação de Schrödinger não relativística, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer. Esta diferença de energia é conhecida como energia de correlação eletrônica (E_{corr}):

$$E_{corr} = E - E_{HF} \quad (1.27)$$

O método HF tem um papel muito importante na química quântica, não somente por seus resultados, mas por ser o fundamento para posteriores aproximações, que incluem os efeitos de correlação eletrônica. Os métodos que incluem a energia de correlação eletrônica são chamados de métodos pós-HF e serão descritos adiante.

1.3.5 Funções de Base

Como mostrado na Eq. 1.19, uma função de onda pode ser construída através da combinação linear de funções de base. Os coeficientes (c_i) desta equação são ajustados de maneira que a energia total do sistema seja o menor possível e os conjuntos de funções de base (χ_i) são escolhidos de acordo com os seguintes critérios [38]:

- devem ser completos;
- devem ter boas propriedades de convergência;
- devem ter comportamento que se ajustem aos sistemas estudados e
- devem apresentar integrais eletrônicas de resolução e implementação computacional relativamente fáceis.

Inicialmente, foram usadas as funções do tipo hidrogenóides, já que estas eram a solução exata da Equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. No entanto, devido à dificuldade de resolução de certas integrais, principalmente as integrais de repulsão eletrônica, estas funções foram pouco aplicadas.

Atualmente, dois tipos de função de base são comumente usadas em cálculos de estrutura eletrônica: as funções de Slater (*Slater Type Orbitals*, STOs) e as funções Gaussianas (*Gaussian Type Orbitals*, GTOs). Estas funções possuem as seguintes descrições matemáticas:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}^{STO}(r, \theta, \varphi) = N_S Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (1.28)$$

$$\chi_{\xi,n,l,m}^{GTO}(r, \theta, \varphi) = N_G Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\xi r^2} \quad (1.29)$$

onde N_k são as constantes de normalização para cada tipo de função, $Y_{l,m}$ são os harmônicos esféricos e ζ e ξ os respectivos expoentes.

Comparando a forma matemática de cada uma das funções, observa-se que uma diferença fundamental é a dependência de r^2 na parte exponencial das GTOs. Isto torna a GTO inferior, em relação à STO, na descrição de propriedades relacionadas ao comportamento próximo ao núcleo. Por outro lado, esta dependência facilita o cálculo analítico das integrais de três e quatro centros, o que é uma limitação das funções de Slater. Em termos de eficiência computacional, as GTOs são superiores e vêm sendo usadas nos mais diversos cálculos de estrutura eletrônica.

Contração de Funções de Base

As STOs possuem a dependência apropriada de r na parte exponencial, representando adequadamente os orbitais do átomo de hidrogênio. Além disso, a integral de reco-

brimento entre duas STOs é rapidamente computada em cálculos de estrutura eletrônica. Já as GTOs têm grande facilidade de implementação computacional e permitem a obtenção de resultados de propriedades atômicas e moleculares bastante precisos.

Para se aproveitar as melhores características das funções STO e GTO, foi utilizado, num primeiro momento, um processo de combinação das funções: a função de base STO-KG, que consiste na representação da função de Slater, em termos de K gaussianas [39]:

$$\chi_i^{STO} = \sum_{j=1}^K d_{ij} \chi_j^{GTO} \quad (1.30)$$

A função de base formada pela combinação linear de funções gaussianas é definida como uma base **contraída** e cada uma das gaussianas que a formaram é definida como **primitiva**. O grau de contração é o número de GTOs utilizadas na formação da base contraída e normalmente varia de 1 a 10.

Huzinaga [40] e Hehre, Stewart e Pople [41] foram os primeiros a estudar uma série de diferentes funções de base, variando o valor de K, para diversos átomos da tabela periódica. À época, foi constatado que a melhor combinação entre velocidade e precisão foi conseguida com K=3. A função de base STO-3G é conhecida como *single- ζ* ou base mínima, esta denominação se deve ao fato de que existe somente uma função de base definida para cada tipo de orbital. No entanto, as funções *single- ζ* possuem algumas inadequações, por isso, foram criadas funções que definem duas funções de base para cada orbital atômico, chamadas de *double- ζ* . O mesmo esquema pode ser seguido para construir uma função de base *triple- ζ* ou até mesmo adicionar mais funções, criando funções de base *multiple- ζ* .

As camadas internas contribuem muito pouco para a maioria das propriedades químicas. Sendo assim, é mais vantajoso o aumento de flexibilidade das funções de base na região de valência do que na região interna. Reconhecendo este efeito, foram

desenvolvidas as funções *split-valence*. Neste tipo de função de base, os orbitais internos são representados por funções *single* ou *double- ζ* , enquanto os orbitais de valência são representados por um maior número de funções de base.

Os exemplos abaixo ilustram a designação usada por Pople e colaboradores [42] para representar as funções de base contraídas:

- 6-31G: Esta é uma função *split-valence*, onde a região próxima ao núcleo é representada pela contração de **seis** GTOs; a região interna dos orbitais da camada de valência é representada pela contração de **três** GTOs e a parte externa da camada de valência é representada por **uma** GTO.
- 6-311G: Esta é uma função *triple split-valence*, onde os orbitais centrais são representados por **seis** GTOs e a região de valência é dividida em três partes, sendo representadas por **três**, **uma** e **uma** GTOs, respectivamente.

Este esquema de contração utilizado por Pople é conhecido como "segmentado", ou seja, cada função de base primitiva contribue somente para uma função contraída. Outro método de contração utilizado é a contração "geral", no qual todas as funções primitivas contribuem para todas as funções contraídas [43].

As bases de Dunning e colaboradores são exemplos de contração de funções de base pelo método geral. Alguns exemplos destas bases são apresentados a seguir:

- cc-pVDZ (*correlation-consistent polarized Valence Double Zeta*): É uma função onde os expoentes e coeficientes de contração são otimizados variacionalmente, incluindo a correlação eletrônica. Os elétrons da camada de valência são representados por funções *double- ζ* .
- cc-pVTZ: Função com a mesma descrição, sendo que os elétrons da camada de valência são representados por funções *triple- ζ* .

Funções de Polarização

A próxima etapa para melhora da descrição das funções de base é a adição de funções de polarização. Isto é necessário pois as bases são obtidas em sistemas atômicos e aplicadas também em sistemas moleculares. As funções de polarização auxiliam na descrição das distorções da nuvem eletrônica no ambiente molecular.

Por exemplo, uma ligação H-C (ao longo do eixo-z) é descrita pelo orbital s do hidrogênio e pelos orbitais s e p do carbono. A distribuição eletrônica ao longo da ligação é diferente da distribuição eletrônica na região perpendicular à ligação. Se somente as funções do tipo- s estiverem presentes, este efeito não poderá ser descrito. No entanto, se funções do tipo- p forem adicionadas, a componente p_z poderá ser usada para melhorar a descrição da ligação H-C. Neste caso, a função do tipo- p introduz a polarização na função do tipo- s . Da mesma maneira, pode-se adicionar funções do tipo- d para átomos da primeira linha da tabela periódica (Li a F), que irão polarizar as funções do tipo- p e funções do tipo- f que irão polarizar as funções do tipo- d .

Nas bases de Pople e colaboradores, as funções de polarização são indicadas após a letra G, com designação separada para átomos pesados e hidrogênio. Por exemplo, 6-31G(d,p) é uma função *split-valence* com funções de polarização do tipo- d para os átomos pesados e do tipo- p para os hidrogênios. Eles introduziram uma nomenclatura simples para indicar a presença de funções de polarização. A descrição 6-31G* indica que foi adicionada uma função do tipo- d para polarizar a função do tipo- p na base 6-31G. Um segundo asterisco, indica a adição de funções do tipo- p para o átomo de hidrogênio. Sendo assim, as funções 6-31G* e 6-31G(d) e as funções 6-31G** e 6-31G(d,p) são iguais, somente representadas de maneiras diferentes.

Na maioria das vezes, os átomos de hidrogênio não são polarizados. Isto se deve ao fato de que os erros, introduzidos pela não inclusão das funções de polarização, são

normalmente constantes e tendem a se cancelar. Contudo, se os átomos de hidrogênio forem importantes para a descrição de determinada propriedade, a polarização não deve ser negligenciada.

Funções Difusas

Erros nos valores de energia e outras propriedades eletrônicas (como afinidades eletrônica e por próton) podem ocorrer quando uma função de base não tem flexibilidade suficiente para descrever a parte mais externa da nuvem eletrônica. Isto normalmente ocorre em ânions ou sistemas excitados, que possuem os orbitais moleculares espacialmente difusos. Para evitar esta limitação, funções difusas são geralmente acrescentadas aos conjuntos de funções de base original.

Nas bases de Pople, a presença de funções difusas é indicada pelo símbolo +. Da mesma maneira que é feita a indicação das funções de polarização, + significa que foram adicionadas funções difusas em átomos pesados e ++ indica a adição nos átomos de hidrogênio. Por exemplo, 6-31+G indica que foram adicionadas funções difusas no átomos diferentes do hidrogênio. Já na base 6-311++G, a adição de funções difusas ocorreu também nos átomos de hidrogênio.

Nas bases de Dunning do tipo cc-pVnZ, a presença de funções difusas é indicada pelo prefixo *aug*. As funções difusas são adicionadas para cada momento angular presente na função. Então, a função de base aug-cc-pVTZ possui funções difusas do tipo *f*, *d*, *p* e *s* para os átomos pesados e funções *d*, *p* e *s* para os átomos de hidrogênio.

Pseudopotencial

Os elétrons internos, por serem fortemente ligados ao núcleo, são pouco afetados pelo ambiente molecular. Predominantemente, estes elétrons atuam protegendo o núcleo, formando um campo efetivo, no qual os elétrons de valência se movem. Como a complexidade de cálculos teóricos de estrutura eletrônica aumenta com o número de elétrons, para minimizar o esforço computacional, foi introduzido o conceito de potencial efetivo de caroço (*Effective Core Potential*, ECP) ou pseudopotencial para representar os elétrons internos [44].

A construção do potencial efetivo para um orbital de valência com momento angular l é feita a partir da Equação de Hartree-Fock (Eq. 1.20) [45]:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \frac{Z}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{V}_{val} + \hat{V}_{nuc}\right)\phi_i^l = \epsilon_i^l \phi_i^l \quad (1.31)$$

sendo Z a carga nuclear e $\hat{V}_{val}$ e $\hat{V}_{nuc}$ os operadores de Coulomb e troca, atuando nos orbitais de valência e internos, respectivamente.

Usando um potencial efetivo para descrever os elétrons internos, a Eq. 1.31 pode ser reescrita como:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \frac{Z_{ef}}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{V}'_{val} + V_{ef}\right)\chi_i^l = \epsilon_i^l \chi_i^l \quad (1.32)$$

onde V_{ef} é o potencial efetivo, χ_i^l é um pseudo orbital derivado de ϕ_i^l , ϵ_i^l é o autovalor original do orbital HF, Z_{ef} é o valor da carga nuclear subtraídos os elétrons internos e $\hat{V}'_{val}$ representa uma modificação em $\hat{V}_{val}$, devido ao potencial efetivo.

O pseudo orbital χ_i^l , descrito por Stevens e colaboradores [45], não possui nós e é definido como a combinação dos orbitais de valência e internos para um dado momento angular l [46]:

$$\chi_i^l = C_{val}\phi_{li}^{val} + \sum C_{nuc}\phi_{li}^{nuc} \quad (1.33)$$

Uma vez conhecidos o pseudo orbital (χ_i^l) e o autovalor (ϵ_{li}) da Eq. 1.32, o potencial efetivo pode ser descrito como [47]:

$$V_{ef} = \epsilon_i^l + \frac{Z_{ef}}{r} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{(1/2\nabla^2 - V'_{val})\chi_i^l}{\chi_i^l} \quad (1.34)$$

1.4 Métodos Correlacionados

Cálculos de estrutura eletrônica de propriedades atômicas e moleculares baseados na Equação de Schrödinger são chamados de cálculos mecânico-quânticos e podem ser subdivididos em métodos semi-empíricos e *ab initio*.

Os métodos **semi-empíricos** utilizam parâmetros derivados de dados experimentais para simplificar os cálculos computacionais. As simplificações podem ocorrer em vários níveis: simplificação do operador Hamiltoniano, aproximações de integrais eletrônicas ou simplificação da função de onda.

Já os métodos ***ab initio*** são baseados na resolução completa da Equação de Schrödinger, sem o uso de parâmetros experimentais, aplicando somente constantes fundamentais [48].

A teoria HF é a base dos métodos *ab initio*. Contudo, o negligenciamento da energia de correlação eletrônica é uma limitação. Fisicamente, a energia de correlação eletrônica, definida na Equação 1.27, corresponde ao movimento conjunto dos elétrons. Esta dependência ocorre pois os elétrons se repelem, existindo uma tendência de se manterem separados uns dos outros. A energia HF será sempre maior que a energia real do sistema, pois a função de onda HF é incapaz de descrever o movimento correlacionado dos elétrons [49]. Cálculos HF geram resultados com precisão da ordem de 99 % e são usados como ponto de partida para cálculos mais precisos. Ou seja, para se obter resultados com precisão de ~ 10 kJ/mol é necessário combinar métodos correlacionados com conjuntos de base extensos.

Existem três principais métodos que incluem a correlação eletrônica: Interação de Configuração, Teoria de Perturbação e *Coupled Cluster*, descritos a seguir.

1.4.1 Interação de Configuração

Uma maneira de incluir a correlação eletrônica a partir do método HF é através da Interação de Configuração (*Configuration Interaction*, CI). No método CI, a função de onda eletrônica é construída pela combinação linear de determinantes de Slater e os coeficientes desta combinação são determinados pelo Teorema Variacional (mínimo de energia).

$$\Psi_{CI} = a_0\psi_{HF} + \sum_S a_S\psi_S + \sum_D a_D\psi_D + \sum_T a_T\psi_T \cdots = \sum_i a_i\psi_i \quad (1.35)$$

onde os índices S, D, T, etc indicam os determinantes de Slater simples, dupla ou triplamente excitados em relação à configuração HF. A função de onda CI completa (*Full CI*) corresponde à inclusão de todos os determinantes possíveis para um dado sistema [50].

A Eq. 1.35 pode ser escrita na forma matricial, conhecida como equação secular CI:

$$\mathbf{H}\mathbf{a} = \epsilon\mathbf{a} \quad (1.36)$$

$H_{ij} = \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle$ e a matriz $\mathbf{a}$ contém os coeficientes da função de onda CI. A diagonalização da matriz ϵ equivale à resolução da Eq. 1.36, sendo que o menor autovalor encontrado é a energia CI, o segundo menor auto-valor corresponde à energia do primeiro estado excitado e assim por diante.

Apesar de conceitualmente simples, o método CI é de difícil implementação computacional. Assim, uma maneira de torná-lo mais factível é reduzir o número de determinantes excitados. Por exemplo, pode-se truncar o método CI completo ao nível de excitação 1, gerando o método CIS (Interação de Configuração com excitação simples). No entanto, este método não fornece resultados significativamente melhores que

o método HF.

Os menores níveis de CI, que fornecem resultados melhores que o método HF, são CID (Interação de Configuração com excitação dupla) e CISD (Interação de Configuração com excitações simples e duplas). Os próximos níveis, CISDT e CISDTQ geram resultados próximos ao CI completo. No entanto, devido à grande demanda computacional, só podem ser aplicados para moléculas simples com pequenos conjuntos de base.

1.4.2 Teoria de Perturbação

Existem diversas teorias de perturbação, desenvolvidas para incluir a correlação eletrônica ao método HF, que constituem a Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (*Many Body Perturbation Theory*, MBPT).

Em 1934, C. Møller e M. S. Plesset propuseram um tratamento perturbativo, onde o Hamiltoniano total de um dado sistema é dividido em duas partes. A primeira corresponde ao Hamiltoniano não perturbado ($\hat{H}^\circ$), que possui autofunções e auto valores conhecidos e a segunda representa uma perturbação em $\hat{H}^\circ$. Esta forma da MBPT é conhecida como teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP) [31].

$$\hat{H} = \hat{H}^\circ + \lambda \hat{H}' \quad (1.37)$$

Considerando a teoria de perturbação MP, para um sistema no estado fundamental de camada fechada, a Equação de Schrödinger pode ser escrita como:

$$(\hat{H}^\circ + \lambda \hat{H}') \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (1.38)$$

Expandindo Ψ_n e E_n em séries de Taylor em relação a λ (parâmetro relacionado à perturbação), obtém-se os valores $\Psi_n^{(k)}$ e $E_n^{(k)}$, que são as respectivas correções de ordem

k na função de onda e na energia:

$$\Psi_n^{(k)} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda^k}{k!} \frac{\partial^k \Psi_n}{\partial \lambda^k} \quad (1.39)$$

$$E_n^{(k)} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda^k}{k!} \frac{\partial^k E_n}{\partial \lambda^k} \quad (1.40)$$

Percebe-se que a correção de primeira ordem para a energia do estado fundamental $[E_0^{(1)}]$ é a própria energia HF. Sendo assim, a energia HF somente é melhorada a partir da correção de segunda ordem, denominado método MP2 ou ordens maiores (MPn).

A teoria de perturbação de Møller-Plesset (MPn) é um dos métodos mais populares para inclusão de correlação eletrônica, implementado em diversos pacotes computacionais. No entanto, recentes estudos têm questionado o uso da teoria MP com correções de ordens superiores, baseados na convergência das séries de perturbação. Leininger *et al.* [51] recomendam o uso da teoria MP restrito ao nível MP2, em conjunto com métodos *coupled cluster*, na descrição da correlação eletrônica de sistemas atômicos e moleculares.

1.4.3 *Coupled Cluster*

Os métodos de perturbação adicionam vários tipos de correção (S, D, T, Q, etc) à função de onda referência, em uma dada ordem (2, 3, 4, etc). A idéia dos métodos *Coupled Cluster* (CC) é incluir todas as correções com ordem infinita. CC e CI se diferenciam basicamente na forma como os determinantes excitados são incluídos na função de onda. Sendo assim, a função de onda CC é escrita como:

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \psi_0 \quad (1.41)$$

sendo ψ_0 a função de onda referência e $\hat{T}$ um operador definido de acordo com a Eq. 1.42:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \cdots + \hat{T}_N \quad (1.42)$$

O operador $\hat{T}$ atuando na função de onda HF referência, gera os determinantes de Slater excitados. As Eqs. 1.43 e 1.44 mostram os operadores $\hat{T}_1$ e $\hat{T}_2$, sendo que $\hat{T}_3$, $\hat{T}_4$, $\dots$, $\hat{T}_n$ são definidos similarmente.

$$\hat{T}_1 \psi_0 = \sum_i^{ocup} \sum_a^{virt} t_i^a \psi_i^a \quad (1.43)$$

$$\hat{T}_2 \psi_0 = \sum_{i < j}^{ocup} \sum_{a < b}^{virt} t_{ij}^{ab} \psi_{ij}^{ab} \quad (1.44)$$

O coeficiente de expansão t é chamado de amplitude, os índices i e j se referem aos orbitais ocupados e a e b aos orbitais virtuais [52].

Considerando a função de onda CC (Eq. 1.41), a Equação de Schrödinger pode ser escrita como:

$$\hat{H} e^{\hat{T}} \psi_0 = E_{CC} e^{\hat{T}} \psi_0 \quad (1.45)$$

Após desenvolvimento matemático, observa-se que a energia CC pode ser completamente determinada pelas amplitudes simples e duplas e pelos OM de dois elétrons [53]:

$$E_{CC} = E_0 + \sum_{i < j}^{ocup} \sum_{a < b}^{virt} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) (\langle \psi_i \psi_j | \psi_a \psi_b \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \psi_b \psi_a \rangle) \quad (1.46)$$

Se o operador $\hat{T}$ incluir todos os possíveis determinantes excitados, a função de onda CC gerada será equivalente à função de onda CI completa. Como esta função só

é possível para sistemas simples, o operador $\hat{T}$ deve ser truncado em determinado nível de excitação. A inclusão de somente o operador $\hat{T}_1$ não gera resultados melhores do que os resultados no nível HF. O menor nível de aproximação é o *Coupled Cluster* com simples e dupla excitações (CCSD) que corresponde a $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$. Usando $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$ tem-se o modelo CCSDT, que tem um alto custo computacional, assim como os outros níveis de excitação (por exemplo, CCSDTQ).

1.5 Teoria do Funcional de Densidade

O uso da densidade eletrônica (ρ) como variável básica para a descrição de um sistema é remoto, representado pelos modelos de Drude-Sommerfeld e Thomas-Fermi. No entanto, somente em 1964, com a publicação dos teoremas de Hohenberg e Kohn que a teoria do funcional de densidade (*Density Functional Theory*, DFT) se consolidou como metodologia alternativa para a resolução da Equação de Schrödinger [54].

Na abordagem DFT, os elétrons interagem uns com os outros e com um potencial externo. O primeiro teorema estabelece que este potencial externo é um funcional único de $\rho(r)$, além de uma constante aditiva. Segundo Hohenberg e Kohn, um sistema multieletrônico pode ser descrito pelo seguinte Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{U} \quad (1.47)$$

sendo $\hat{T}$ o operador de energia cinética, $\hat{V}_{ee}$ o operador de repulsão eletrônica e $\hat{U}$ o potencial externo, descrito por $\sum v(r)$. Considerando que a energia de um sistema é dada por $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$, têm-se que esta energia é um funcional de sua densidade eletrônica:

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{U} | \Psi \rangle \quad (1.48)$$

$$= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{U} | \Psi \rangle \quad (1.49)$$

$$= F[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr \quad (1.50)$$

sendo F o funcional universal de ρ , que independe do potencial externo $v(r)$ [55].

Baseado no teorema variacional, o segundo teorema de Hohenberg e Kohn estabelece que o mínimo do funcional de energia se obtém quando ρ é a densidade do estado fundamental, associada ao potencial externo $v(r)$, ou seja:

$$F[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr \geq E[\rho] \quad (1.51)$$

A determinação da energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico, sob um potencial externo é feita através do método de Kohn-Sham, que utiliza o conceito de um sistema de referência de partículas independentes.

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] \quad (1.52)$$

sendo $T_s[\rho]$ o funcional de energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem, tendo a mesma densidade eletrônica de um sistema que interage e $E_{xc}[\rho]$ o termo de troca e correlação, que é desconhecido [56].

Na maioria das vezes, o funcional de troca e correlação é separado: $E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$. É interessante ressaltar que E_c não corresponde à mesma definição de correlação dos métodos *ab initio*, enquanto que E_x possui a mesma definição para o termo de troca dada pelo método HF.

Diversas aproximações são utilizadas para determinação do funcional de troca e correlação. Entre elas, pode-se destacar a aproximação de densidade local (*Local Density Approximation*, LDA); a aproximação de densidade spin local (*Local Spin Density Approximation*, LSDA) e a aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation*, GGA) [57–59].

A seguir são apresentados alguns exemplos de funcionais de densidade:

B3LYP: Funcional de troca híbrido de Becke com inclusão de 3 parâmetros com funcional de correlação de Lee, Yang e Parr.

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP}$$

onde a , b e c são otimizados em 0,20, 0,72 e 0,81, respectivamente.

MPW1K: Funcional de Perdew-Wang modificado com um parâmetro otimizado para o modelo cinético [60].

1.6 ONIOM

Apesar dos avanços computacionais atuais, o estudo *ab initio* de grandes moléculas ainda não é uma tarefa fácil. Por isso, algumas estratégias de cálculos vêm sendo desenvolvidas para que o tratamento destes sistemas seja possível e os resultados sejam confiáveis. Uma destas estratégias são os métodos híbridos ou integrados, que combinam mecânica quântica e mecânica molecular [61].

A primeira implementação dos métodos híbridos, conhecido como IMOMM [*Integrated Molecular Orbital (MO) + Molecular Mechanics (MM)*], descreve o sistema em estudo (chamado de sistema 'real') a partir de um sistema menor, denominado sistema 'modelo' [62]. A expressão da energia total do sistema é dada pela soma da energia MO, para o sistema modelo e da energia MM, para o sistema real (Eq. 1.53):

$$E[IMOMM] = E_{MO} + E'_{MM} \quad (1.53)$$

onde E'_{MM} indica que qualquer contribuição MM já inclusa em E_{MO} foi zerada, para evitar contagem dupla. Por exemplo, a denominação IMOMM(CCSG/6-31+G:MM3) indica que o sistema modelo foi tratado no nível de teoria CCSG/6-31+G e o sistema real com o campo de força MM3.

Uma outra versão dos métodos integrados é o IMOMO (*Integrated MO + MO*), que consiste na mesma idéia de representar o sistema real através de um sistema modelo, no entanto aplicando somente cálculos MO. O sistema modelo é estudado com cálculos mais sofisticados enquanto o sistema real é tratado com um nível de teoria menor [63].

Na Eq. 1.53, a energia total do sistema é dada pela soma das energias obtidas para o sistema modelo (nível mais alto de teoria) e para o sistema real (nível mais baixo de teoria), subtraindo-se a contribuição do sistema modelo no menor nível de teoria:

$$E[IMOMO] = E_A(modelo) + E_B(real) - E_B(modelo) \quad (1.54)$$

sendo A e B a representação dos níveis de teoria alto e baixo empregados nos cálculos.

Dados disponíveis na literatura [64–66] mostram que os resultados obtidos tanto para o método IMOMM quanto para IMOMO são muito bons, o que levou ao surgimento de um terceiro método, que combina a versatilidade destas duas metodologias. Este método, conhecido como ONIOM (*Our own N-layer Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics*) é um esquema multi-camadas, em analogia à superposição das camadas de uma 'cebola'.

Com o ONIOM é possível, por exemplo, descrever os efeitos estéricos e eletrostáticos da parte exterior do sistema através de MM, utilizar um nível intermediário de métodos MO para descrever os efeitos eletrônicos de grupos funcionais e ligantes próximos ao centro ativo e finalmente, um elevado nível de teoria no centro ativo do sistema. Ou seja, cada camada pode ser tratada sobre qualquer método e ao integrar-se os resultados obtidos, produz-se uma extrapolação atingindo-se valores de energias mais precisos para o sistema. É importante ressaltar que as camadas não precisam ser necessariamente inclusas ou contínuas. A divisão pode ser feita em qualquer parte do sistema, sendo que a região onde ocorre a divisão é substituída por um átomo de hidrogênio [67].

A Fig. 1.3 ilustra esquematicamente o procedimento de extrapolação para um sistema dividido em duas [ONIOM2] e três camadas [ONIOM3]. No caso de duas camadas, a energia resultante é dada por:

$$E[ONIOM2] = E_3 + E_2 - E_1 \quad (1.55)$$

sendo E_3 a energia do sistema total calculada no nível de teoria mais baixo e E_2

e E_1 as energias do sistema modelo, determinadas no maior e menor nível de teoria, respectivamente.

Para o sistema dividido em três camadas, a expressão para a energia total é dada pela Eq. 1.56.

$$E[ONIOM3] = E_5 + E_4 + E_2 - E_3 - E_1 \quad (1.56)$$

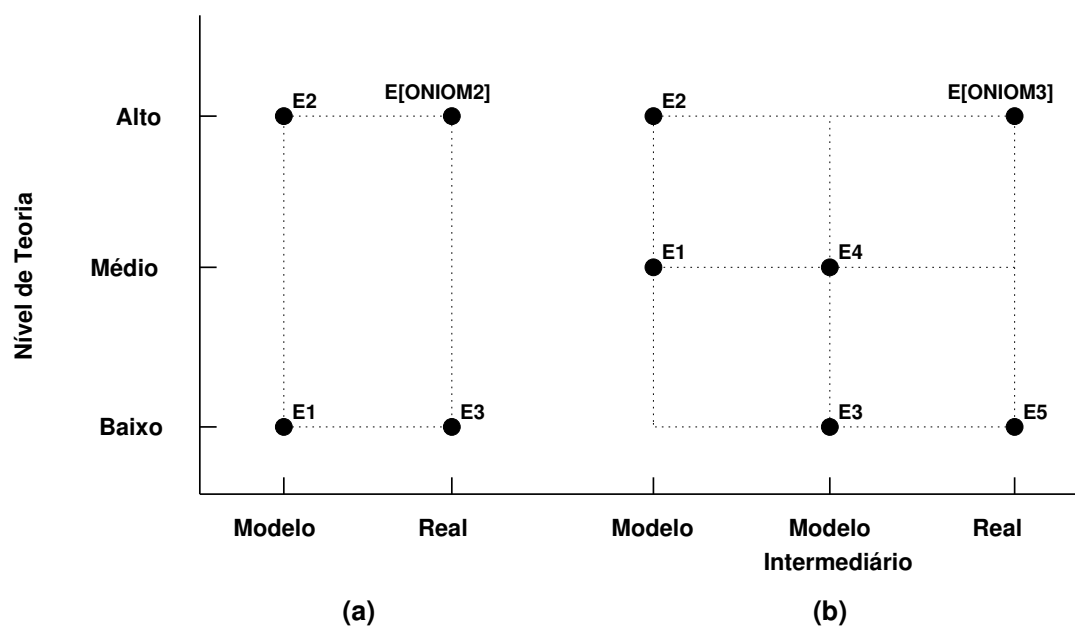


Figura 1.3: Esquema ONIOM para um sistema dividido em (a) duas e (b) três camadas.

Capítulo 2

Objetivos

O objetivo deste trabalho foi estudar o mecanismo de reação de eliminação interna (E_i) de xantatos em fase gasosa. A Fig. 2.1 mostra a reação E_i para o sistema $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SC}(=\text{S})(\text{OCH}_3)$ - etil xantato, que foi usada como modelo para o estudo da reação do xantato precursor do estilbeno, mostrada na Fig. 2.2.

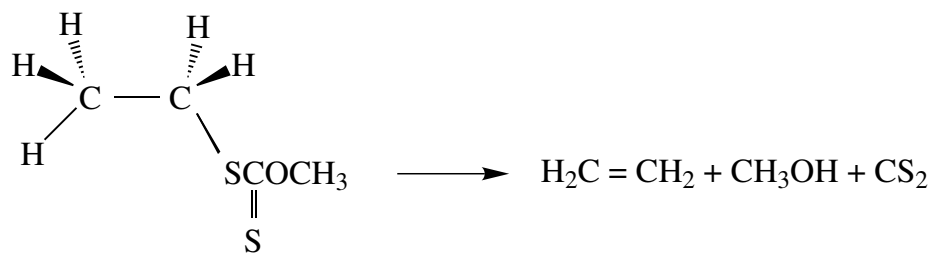


Figura 2.1: Reação de eliminação interna do etil xantato.

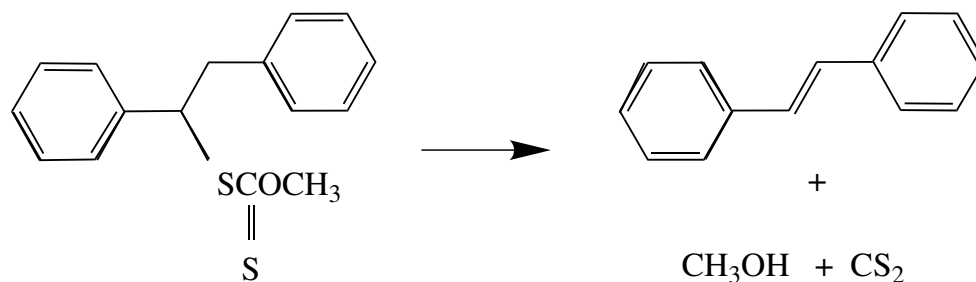


Figura 2.2: Reação de eliminação interna do xantato precursor do estilbeno.

É conhecido que o mecanismo de reação E_i envolve uma estrutura de estado de transição com um anel de seis membros [10]. Sendo assim, foram propostos dois processos análogos para o mecanismo das reações: no primeiro processo ocorre a transferência do Hidrogênio-β do grupo alquil para o Enxofre [TS(1)], enquanto no segundo, a transferência ocorre para o Oxigênio [TS(2)]. A Fig. 2.3 ilustra as duas estruturas de estado de transição sugeridas.

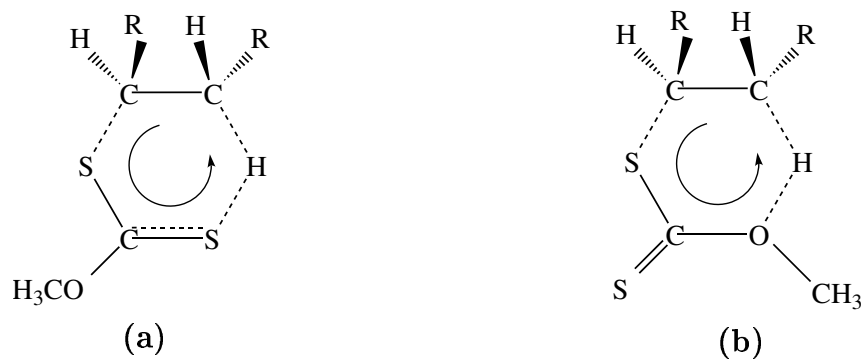


Figura 2.3: Estruturas de estado de transição propostas para o mecanismo de eliminação interna de xantatos. Transferência do Hidrogênio-β para o (a) Enxofre e (b) Oxigênio.

Estes estudos foram feitos através de cálculos teóricos de estrutura eletrônica, usando o método aditivo de energia através de ONIOM com conjuntos de funções de base com pseudopotencial.

Inicialmente, buscou-se verificar a eficiência deste modelo através da análise de propriedades eletrônicas (afinidades por próton e eletrônica), em sistemas contendo grupos funcionais análogos aos presentes nos mecanismos de reação em questão: alcoóis e tióis.

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Afinidade por Próton

Como mostra a Eq. 1.8, a afinidade por próton é definida como o negativo da entalpia padrão de reação, na temperatura de 298,15 K. Assumindo o comportamento de um gás ideal, com $\Delta n < 0$, a entalpia padrão de reação é dada por:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta E - \Delta n RT \quad (3.1)$$

sendo R a constante dos gases ideais, T a temperatura, n o número de moles e E a energia total, dada pela soma das contribuições translacional (E_{trans}), rotacional (E_{rot}), vibracional (E_{vib}) e eletrônica (E_{ele}):

$$E = E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} + E_{ele} \quad (3.2)$$

Para sistemas poliatômicos não lineares, as energias translacional e rotacional são definidas como $\frac{3}{2}$ RT cada. A energia vibracional é dada pela soma da energia do ponto zero (*zero-point energy*, ZPE) e a parte da energia vibracional dependente da

temperatura. Portanto, a Eq. 3.1 pode ser reescrita como [68]:

$$\Delta_r H^\circ = \frac{3}{2}RT + \frac{3}{2}RT + ZPE + E'_{vib}(T) + E_{ele} - \Delta nRT \quad (3.3)$$

$$E'_{vib}(T) = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{N_A h \nu_i}{e^{N_A h \nu_i / RT} - 1}$$

sendo N o número de átomos da molécula, N_A o número de Avogrado, $E'_{vib}(T)$ a parte da energia vibracional dependente da temperatura e ν_i as frequências vibracionais calculadas.

3.2 Método Aditivo de Energia

A idéia do método aditivo é reproduzir resultados de cálculos precisos através de cálculos mais simples, com menor custo computacional. Considerando-se um cálculo de excelente qualidade, como CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, pode-se obter uma energia eletrônica equivalente, através do método aditivo, chamada de energia aproximada. Considera-se o efeito do conjunto de base aug-cc-pVTZ como a variação entre as energias obtidas com diferentes bases usando-se cálculos MP2, tem-se que:

$$\begin{aligned}
 \simeq E[CCSD(T)/aug - cc - pVTZ] &= E[CCSD(T)/cc - pVTZ] + \\
 + E[MP2/aug - cc - pVTZ] &- E[MP2/cc - pVTZ] + \\
 + ZPE[HF/cc - pVTZ] * scal
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

sendo $ZPE[HF/cc-pVTZ]$ a energia do ponto zero calculada no nível HF/cc-pVTZ e $scal$ o fator de escalonamento, usado para compensar os efeitos de anarmonicidade. Os valores de energia da Eq. 3.4 foram obtidos através das seguintes etapas:

- Otimização da geometria e cálculo da frequência vibracional no nível HF/cc-pVTZ;
- Reotimização da geometria e cálculo da energia eletrônica no nível MP2/cc-pVTZ;
- Cálculo da energia eletrônica no nível CCSD(T)/cc-pVTZ;
- Cálculo da energia eletrônica no nível MP2/aug-cc-pVTZ.

3.3 Método Aditivo de Energia através de ONIOM

No estudo de sistemas maiores é possível empregar o método aditivo de energia em conjunto com o método ONIOM e funções de base com pseudopotencial. Os sistemas são divididos em camadas, que são descritas por níveis de teoria diferentes. Por exemplo, a Fig. 3.1 mostra a divisão de uma molécula em duas camadas para a aplicação do método ONIOM. A parte ativa da molécula (região destacada), onde ocorre a transferência de próton ou elétron, é tratada com um nível de teoria maior e o restante da molécula com um nível menos sofisticado.

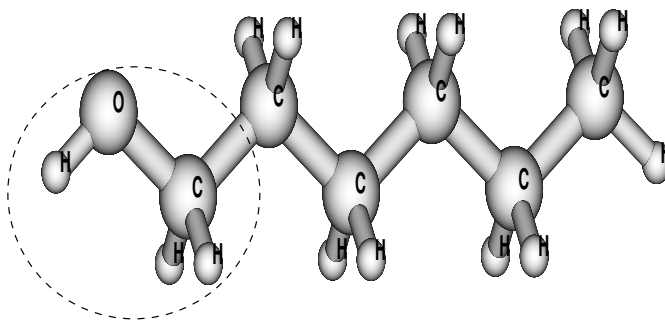


Figura 3.1: Exemplo da divisão de um sistema para aplicação do método ONIOM.

A expressão de energia resultante com o método aditivo, aplicando-se cálculos ONIOM é dada por:

$$\begin{aligned} \simeq E[CCSD(T)/B1 : MP2/B0] &= E[CCSD(T)/B0 : HF/B0] + E[MP2/B1 : MP2/B0] - \\ &- E[MP2/B0 : HF/B0] + ZPE[HF/B0 : HF/B0] * scal \end{aligned} \quad (3.5)$$

B0 são conjuntos de funções de base atômicas representando os elétrons de valência. Os elétrons internos são descritos por pseudopotenciais (PP) do tipo SBK [45]. No caso do átomo de hidrogênio (sistema sem PP), o conjunto B0 é descrito por 4 funções gaussianas, sendo 3 contraídas e uma primitiva (31). Para os átomos do segundo e terceiro períodos da tabela periódica os conjuntos de base B0 são definidos por (311/311).

Os conjuntos de base B1 são os conjuntos B0 aumentados com funções de polarização e difusas. Para os átomos de hidrogênio, são adicionadas uma função difusa do tipo-*s* e duas funções de polarização do tipo-*p* (311/11). Já para os outros átomos, são adicionadas duas funções de polarização do tipo-*d* e uma do tipo-*f* (311/311/11/1).

O procedimento para obtenção dos termos da Eq. 3.5 foi o seguinte:

- Otimização da geometria e cálculo das frequências vibracionais harmônicas com o método ONIOM[HF/B0:HF/B0];
- Reotimização da geometria e cálculo da energia eletrônica com o método ONIOM[MP2/B0:HF/B0];
- Cálculo da energia eletrônica com o método ONIOM[CCSD(T)/B0:HF/B0];
- Cálculo da energia eletrônica com o método ONIOM[MP2/B1:MP2/B0].

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Resultados Preliminares

4.1.1 Efeito do Método e do Conjunto de Base na Energia Eletrônica Total

Nesta primeira parte, foram estudados dois tipos de sistemas: alcoóis monoidroxilados e tióis monossulfurados. As geometrias de partida dos sistemas foram obtidas através da interface gráfica do programa MOLDEN [69]. Posteriormente, utilizando-se o programa GAUSSIAN/98 [70], foram efetuados a otimização da geometria molecular, o cálculo das frequências vibracionais harmônicas e o cálculo das energias eletrônicas totais. Foram empregados os métodos *ab initio* HF, MP2 e o funcional de densidade híbrido com o potencial de troca-correlação B3LYP, com as funções de base 6-31G e 6-31+G(d,p). Os valores das energias eletrônicas correspondentes são apresentados na Tabela 4.1.

Tanto para os alcoóis quanto para os tióis estudados, os valores da energia eletrônica obtidos com a base 6-31+G(d,p) são menores que aqueles obtidos com a base 6-31G,

independente do nível de teoria. Isto evidencia a importância da adição das funções difusas e de polarização, para uma melhor descrição do sistema e suas propriedades. Na comparação entre os métodos, os melhores resultados foram obtidos no nível B3LYP, mostrando que a teoria do funcional de densidade é útil no estudo destes sistemas. Em seguida, observa-se os valores obtidos com MP2 e HF, indicando a necessidade da inclusão da correlação eletrônica.

A boa descrição teórica de um dado sistema molecular está intimamente relacionada à escolha adequada da função de onda. Segundo o princípio variacional, a qualidade de uma função de onda pode ser medida pelo valor da sua energia: quanto menor a energia, melhor a função de onda [37]. Assim, a melhor descrição em termos de energia é dada para o conjunto de base mais extenso - 6-31+G(d,p).

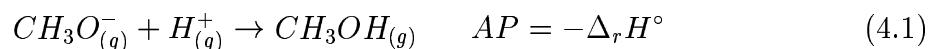
Uma maneira de aferir a qualidade do método e do conjunto de base é através do cálculo de propriedades sensíveis a estes dois fatores, como por exemplo a afinidade por próton, que será discutida a seguir.

Tabela 4.1: Energias eletrônicas (em hartree) dos sistemas moleculares estudados obtidas com diferentes métodos e conjuntos de base.

Sistemas Moleculares	HF		MP2		B3LYP	
	6-31G	6-31+G(d,p)	6-31G	6-31+G(d,p)	6-31G	6-31+G(d,p)
CH ₃ OH	-114, 9882	-115, 0524	-115, 2040	-115, 3935	-115, 6795	-115, 7349
CH ₃ O ⁻	-114, 3386	-114, 4157	-114, 5603	-114, 7699	-115, 0393	-115, 1155
CH ₃ CH ₂ OH	-154, 0128	-154, 0956	-154, 3194	-154, 5815	-154, 9905	-155, 0579
CH ₃ CH ₂ O ⁻	-153, 3680	-153, 4628	-153, 6818	-153, 9642	-154, 3555	-154, 4443
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	-193, 0312	-193, 1330	-193, 4291	-193, 7644	-194, 2947	-194, 3748
CH ₃ CH ₂ CH ₂ O ⁻	-192, 3887	-192, 5018	-192, 7941	-193, 1483	-193, 6620	-193, 7622
(CH ₃) ₂ CHOH	-193, 0370	-193, 1382	-193, 4363	-193, 7710	-194, 3010	-194, 3803
(CH ₃) ₂ CHO ⁻	-192, 3956	-192, 5086	-192, 8026	-193, 1584	-193, 6691	-193, 7704
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-232, 0503	-232, 1718	-232, 5388	-232, 9477	-233, 5984	-233, 6924
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O ⁻	-231, 4104	-231, 5414	-231, 9087	-232, 3348	-232, 9711	-233, 0823
CH ₃ CH ₂ CH(OH)CH ₃	-232, 0535	-232, 1736	-232, 5447	-232, 9527	-233, 6036	-233, 6954
CH ₃ CH ₂ CH(O ⁻)CH ₃	-231, 4183	-231, 5482	-231, 9186	-232, 3444	-232, 9793	-233, 0896
(CH ₃) ₃ COH	-232, 0605	-232, 1801	-232, 5547	-232, 9624	-233, 6101	-233, 7017
(CH ₃) ₃ CO ⁻	-231, 4210	-231, 5520	-231, 9227	-232, 3517	-232, 9795	-233, 0930
CH ₃ SH	-437, 6476	-437, 7100	-437, 7971	-437, 9907	-438, 6609	-438, 7084
CH ₃ S ⁻	-437, 0831	-437, 1317	-437, 2282	-437, 4096	-438, 0866	-438, 1340
CH ₃ CH ₂ SH	-476, 6676	-476, 7486	-476, 9083	-477, 1755	-477, 9664	-478, 0268
CH ₃ CH ₂ S ⁻	-476, 1041	-476, 1724	-476, 3420	-476, 5993	-477, 3946	-477, 4558
CH ₃ CH ₂ CH ₂ SH	-515, 6864	-515, 7868	-516, 0186	-516, 3595	-517, 2705	-517, 3442
CH ₃ CH ₂ CH ₂ S ⁻	-515, 1237	-515, 2110	-515, 4536	-515, 7842	-516, 6999	-516, 7737
(CH ₃) ₂ CHSH	-515, 6883	-515, 7880	-516, 0225	-516, 3642	-517, 2732	-517, 3464
(CH ₃) ₂ CHS ⁻	-515, 1252	-515, 2126	-515, 4573	-515, 7903	-516, 7024	-516, 7768
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ SH	-554, 7049	-554, 8278	-555, 1287	-555, 5431	-556, 5746	-556, 6616
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ S ⁻	-554, 1424	-554, 2486	-554, 5646	-554, 9691	-556, 0053	-556, 0916
CH ₃ CH ₂ CH(SH)CH ₃	-554, 7055	-554, 8245	-555, 1321	-555, 5473	-556, 5765	-556, 6628
CH ₃ CH ₂ CH(S ⁻)CH ₃	-554, 1442	-554, 2503	-554, 5695	-554, 9757	-556, 0084	-556, 0950
(CH ₃) ₃ CSH	-554, 7081	-554, 8261	-555, 1377	-555, 5534	-556, 5790	-556, 6646
(CH ₃) ₃ CS ⁻	-554, 1453	-554, 2514	-554, 5734	-554, 9820	-556, 0088	-556, 0958

4.1.2 Afinidade por Próton

A partir dos resultados das energias eletrônicas e frequências vibracionais harmônicas obtidos para os sistemas neutro e aniônico, foram realizados os cálculos de afinidade por próton, à temperatura de 298,15 K, conforme descrito na metodologia computacional. Por exemplo, a reação de protonação do íon metoxi é dada por:



A Tabela 4.2 apresenta os resultados de afinidade por próton calculados, experimentais e os desvios absolutos associado aos ânions dos alcoóis. A Tabela 4.3 apresenta os mesmos resultados, porém para os ânions dos tióis correspondentes. Estes resultados permitem fazer uma análise do efeito do método e do conjunto de funções de base utilizados no cálculo da AP.

Para alcoóis monoidroxilados de até quatro carbonos, verifica-se que os resultados obtidos no nível de teoria HF/6-31G apresentam grandes desvios em relação aos valores experimentais. O desvio médio encontrado, para as sete moléculas estudadas, é de 73,29 kJ/mol.

Apesar da adição de funções de polarização e difusas, os resultados obtidos no nível HF/6-31+G(d,p) ainda não são satisfatórios, embora haja uma redução significativa do desvio médio (42,58 kJ/mol). Ou seja, o método HF não descreve adequadamente esta propriedade, mesmo melhorando a base utilizada, indicando a necessidade da inclusão da correlação eletrônica.

Utilizando a teoria de perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset (MP2), os resultados de afinidade por próton apresentam uma melhora significativa. No nível MP2/6-31G os resultados ainda são ruins, com desvio médio de 54,94 kJ/mol. No entanto, com a mudança para uma base mais extensa - 6-31+G(d,p), obtém-se resultados

bem próximos aos valores experimentais. Destacam-se os valores de AP encontrados para os ânions dos alcoóis etanol (1584,99 kJ/mol); butanol (1573,12 kJ/mol) e *terc*-butanol (1568,89 kJ/mol), com desvios absolutos de 1,99 kJ/mol, 3,12 kJ/mol e 0,89 kJ/mol, respectivamente. Observando-se todos os resultados obtidos, constata-se que somente a inclusão da correlação eletrônica não é suficiente para analisar a afinidade por próton destas moléculas.

O mesmo comportamento descrito para os métodos HF e MP2 é observado para os resultados de afinidade por próton com o método B3LYP. Isto é, cálculos com a base 6-31G apresentam resultados insatisfatórios, com desvio médio de 47,64 kJ/mol. Já com a base 6-31+G(d,p), o desvio médio diminui para 5,98 kJ/mol, mostrando que a teoria do funcional de densidade é eficaz para fornecer informações sobre afinidade por próton, para estas moléculas, quando utilizada com uma base mais sofisticada. Ou ainda, numa análise preliminar, o funcional de troca-correlação B3LYP contempla a correlação eletrônica de modo análogo ao MP2.

Tanto para o método MP2 quanto para o B3LYP, é importante a adição de funções de polarização e difusas no cálculo da AP. Esta propriedade, por envolver diferenças de energias e por estarem sendo analisados sistemas aniônicos, é muito sensível à qualidade da base utilizada.

Tabela 4.2: Valores de afinidade por próton calculados e experimentais, a 298 K e 1 atm e desvio absoluto (em kJ/mol) para os ânions correspondentes aos alcoóis estudados.

Ânions	Método/Base	AP _{calc}	AP _{exp} ^(a)	Δ ^(b)
CH ₃ O ⁻	HF/6-31G	1667, 22		71, 22
	HF/6-31+G(d,p)	1632, 69		36, 69
	MP2/6-31G	1653, 61	1596 ± 4	57, 61
	MP2/6-31+G(d,p)	1600, 83		4, 83
	B3LYP/6-31G	1643, 20		47, 20
	B3LYP/6-31+G(d,p)	1588, 47		7, 53
CH ₃ CH ₂ O ⁻	HF/6-31G	1655, 99		72, 99
	HF/6-31+G(d,p)	1622, 97		39, 97
	MP2/6-31G	1639, 07	1583 ± 4, 2	56, 07
	MP2/6-31+G(d,p)	1584, 99		1, 99
	B3LYP/6-31G	1630, 90		47, 90
	B3LYP/6-31+G(d,p)	1574, 37		8, 63
CH ₃ CH ₂ CH ₂ O ⁻	HF/6-31G	1649, 48		77, 48
	HF/6-31+G(d,p)	1618, 76		46, 76
	MP2/6-31G	1632, 02	1572 ± 5, 4	60, 02
	MP2/6-31+G(d,p)	1581, 70		9, 70
	B3LYP/6-31G	1624, 64		52, 64
	B3LYP/6-31+G(d,p)	1571, 53		0, 47
(CH ₃) ₂ CHO ⁻	HF/6-31G	1647, 19		78, 19
	HF/6-31+G(d,p)	1615, 14		46, 14
	MP2/6-31G	1629, 25	1569 ± 4, 2	60, 25
	MP2/6-31+G(d,p)	1573, 18		4, 18
	B3LYP/6-31G	1623, 43		54, 43
	B3LYP/6-31+G(d,p)	1565, 47		3, 53
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O ⁻	HF/6-31G	1642, 87		72, 87
	HF/6-31+G(d,p)	1616, 38		46, 38
	MP2/6-31G	1619, 15	1570 ± 8, 4	49, 15
	MP2/6-31+G(d,p)	1573, 12		3, 12
	B3LYP/6-31G	1610, 75		40, 75
	B3LYP/6-31+G(d,p)	1564, 80		5, 20
CH ₃ CH ₂ C(O ⁻)HCH ₃	HF/6-31G	1630, 60		65, 60
	HF/6-31+G(d,p)	1603, 47		38, 47
	MP2/6-31G	1609, 12	1565 ± 8, 4	44, 12
	MP2/6-31+G(d,p)	1560, 93		4, 07
	B3LYP/6-31G	1603, 05		38, 05
	B3LYP/6-31+G(d,p)	1553, 59		11, 41
(CH ₃) ₃ CO ⁻	HF/6-31G	1642, 71		74, 71
	HF/6-31+G(d,p)	1611, 63		43, 63
	MP2/6-31G	1625, 38	1568 ± 4, 2	57, 38
	MP2/6-31+G(d,p)	1568, 89		0, 89
	B3LYP/6-31G	1620, 54		52, 54
	B3LYP/6-31+G(d,p)	1562, 91		5, 09

^(a) Resultados experimentais obtidos na Ref. [71].^(b) Desvio Absoluto: Δ = |AP_{calc} - AP_{exp}|.

Também para os tióis estudados, o nível de teoria HF/6-31G não apresentou bons resultados (desvio médio 26,98 kJ/mol). Entretanto, melhorando-se o conjunto de base - 6-31+G(d,p), os resultados mostravam-se próximos aos valores experimentais. Nos resultados obtidos, destacam-se os ânions dos tióis mais simples, metanotiol e etanotiol, com desvios absolutos de 0,86 kJ/mol e 1,57 kJ/mol, respectivamente. A observação anterior é válida para os outros tióis, pois mesmo apresentando desvios absolutos maiores, estes ainda são menores que o erro experimental. Para estas moléculas, o cálculo HF/6-31+G(d,p) teve um bom desempenho, porém estes resultados não são representativos, devido ao uso de uma amostragem pequena.

Com o método MP2, observa-se o mesmo comportamento descrito anteriormente. A base 6-31G não fornece bons resultados (desvio médio 19,07 kJ/mol), diferentemente da base 6-31+G(d,p), que apresenta resultados coerentes com os valores experimentais. Estes resultados mostram que, igualmente para os alcoóis estudados, a inclusão da correlação eletrônica não é suficiente, sendo necessário o aumento da função de base. Isto é coerente com o fato da qualidade dos cálculos, com a inclusão da correlação eletrônica, depender de um bom cálculo HF preliminar.

Para o método B3LYP, tanto a base 6-31G quanto a base 6-31+G(d,p), apresentaram resultados semelhantes. O desvio médio foi de 5,27 kJ/mol e 7,41 kJ/mol, respectivamente, mostrando que diferentemente dos cálculos anteriores, a melhora da função de base não foi eficiente. Talvez para os tióis seja necessário um maior número de moléculas para se ter uma amostragem mais significativa.

Tabela 4.3: Valores de afinidade por próton calculados e experimentais, a 298 K e 1 atm e desvio absoluto (em kJ/mol) para os ânions correspondentes aos tióis estudados.

Ânions	Método/Base	AP _{calc}	AP _{exp} ^(a)	Δ ^(b)
CH ₃ S ⁻	HF/6-31G	1460,17		35,83
	HF/6-31+G(d,p)	1495,14		0,86
	MP2/6-31G	1472,92	1496 ± 11	23,08
	MP2/6-31+G(d,p)	1502,85		6,85
	B3LYP/6-31G	1486,98		9,02
	B3LYP/6-31+G(d,p)	1486,32		9,68
CH ₃ CH ₂ S ⁻	HF/6-31G	1457,42		30,58
	HF/6-31+G(d,p)	1489,57		1,57
	MP2/6-31G	1466,19	1488 ± 8,8	21,81
	MP2/6-31+G(d,p)	1489,92		1,92
	B3LYP/6-31G	1480,17		7,83
	B3LYP/6-31+G(d,p)	1476,83		11,17
CH ₃ CH ₂ CH ₂ S ⁻	HF/6-31G	1454,77		27,23
	HF/6-31+G(d,p)	1487,86		5,86
	MP2/6-31G	1462,44	1482 ± 9,2	19,56
	MP2/6-31+G(d,p)	1487,08		5,07
	B3LYP/6-31G	1476,79		5,21
	B3LYP/6-31+G(d,p)	1475,22		6,78
(CH ₃) ₂ CHS ⁻	HF/6-31G	1456,35		22,65
	HF/6-31+G(d,p)	1487,00		8,00
	MP2/6-31G	1463,27	1479 ± 9,2	15,73
	MP2/6-31+G(d,p)	1483,27		4,27
	B3LYP/6-31G	1477,53		1,47
	B3LYP/6-31+G(d,p)	1472,90		6,10
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ S ⁻	HF/6-31G	1454,09		25,91
	HF/6-31+G(d,p)	1488,69		8,69
	MP2/6-31G	1459,85	1480 ± 9,2	20,15
	MP2/6-31+G(d,p)	1483,34		3,34
	B3LYP/6-31G	1472,81		7,19
	B3LYP/6-31+G(d,p)	1473,61		6,39
CH ₃ CH ₂ C(S ⁻)HCH ₃	HF/6-31G	1451,28		
	HF/6-31+G(d,p)	1483,46		
	MP2/6-31G	1456,36	— ^(c)	
	MP2/6-31+G(d,p)	1477,04		
	B3LYP/6-31G	1470,06		
	B3LYP/6-31+G(d,p)	1467,97		
(CH ₃) ₃ CS ⁻	HF/6-31G	1455,34		19,66
	HF/6-31+G(d,p)	1484,88		9,88
	MP2/6-31G	1460,94	1475 ± 9,2	14,06
	MP2/6-31+G(d,p)	1477,15		2,15
	B3LYP/6-31G	1475,79		0,89
	B3LYP/6-31+G(d,p)	1470,69		4,31

^(a) Resultados experimentais obtidos na Ref. [71]. ^(b) Desvio Absoluto: $\Delta = |\text{AP}_{calc} - \text{AP}_{exp}|$.^(c) Valor experimental não disponível.

4.1.3 Escalonamento

Como observado, as modificações de método e/ou conjunto de base melhoram consideravelmente os resultados de cálculos *ab initio* e de funcional de densidade. Além destas modificações, um recurso interessante para aumentar a precisão do cálculo é o uso de fatores de escalonamento, pois eles corrigem o comportamento anarmônico esperado.

Os cálculos *ab initio* de frequências vibracionais harmônicas são normalmente superestimados em relação aos valores reais. Esta diferença ocorre, principalmente, devido à inclusão incompleta da correlação eletrônica, ao negligenciamento dos efeitos de anarmonicidade e ao uso de funções de bases finitas. No entanto, a diferença entre os valores calculado e real é relativamente uniforme, por isso, os fatores de escalonamento são usados para compensar estes erros sistemáticos [72].

Uma outra vantagem é que os fatores de escalonamento podem ser determinados para um certo grupo de moléculas e serem aplicados em sistemas análogos mais complexos. Por isto, a determinação de fatores de escalonamento apropriados tem recebido grande atenção na literatura [73, 74].

Para exemplificar este recurso, foi realizado um estudo para determinação do melhor fator de escalonamento para o cálculo da afinidade por próton, para os sistemas de até dois carbonos. Este estudo foi realizado no nível de teoria MP2/6-31+G(d,p), que apresentou os melhores resultados, tanto para os alcoóis quanto para os tióis. O ajuste do fator de escalonamento foi feito através de um incremento de 0,05 numa faixa de 0,70 a 1,30.

A Tabela 4.4 mostra os valores de AP calculados e seus respectivos desvios em relação ao valor experimental em função do fator de escalonamento. Estes dados mostram que a variação do fator de escalonamento fornece valores de AP muito satisfatórios, com

desvio menor que 1 kJ/mol, tanto para alcoóis quanto para tióis. Pode ser analisado graficamente, na Figura 4.1, a variação do desvio em função da variação do fator de escalonamento. Observa-se que o melhor fator de escalonamento encontrado para os alcoóis foi 1,10 e para os tióis 1,15.

Tabela 4.4: Valores de afinidade por próton obtidos no nível MP2/6-31+G(d,p), com variação do fator de escalonamento de 0,70 a 1,30 (0,05) e desvios absolutos (kJ/mol).

Fator	CH ₃ O ⁻		CH ₃ CH ₂ O ⁻		CH ₃ S ⁻		CH ₃ CH ₂ S ⁻	
	AP _{calc}	Desvio	AP _{calc}	Desvio	AP _{calc}	Desvio	AP _{calc}	Desvio
0,70	1612,83	16,83	1596,89	13,89	1510,70	14,70	1497,74	9,74
0,75	1610,84	14,84	1594,92	11,92	1509,41	13,41	1496,45	8,45
0,80	1608,85	12,85	1592,94	9,94	1508,11	12,11	1495,15	7,15
0,85	1606,85	10,85	1590,94	7,96	1506,80	10,80	1493,85	5,85
0,90	1604,85	8,85	1588,97	5,97	1505,49	9,49	1492,54	4,54
0,95	1602,84	6,84	1586,98	3,98	1504,17	8,17	1491,23	3,23
1,00	1600,83	4,83	1584,99	1,99	1502,85	6,85	1489,92	1,92
1,05	1598,81	2,81	1582,99	0,01	1501,52	5,52	1488,60	0,60
1,10	1596,79	0,79	1580,99	2,01	1499,19	3,19	1487,28	0,72
1,15	1594,77	1,23	1578,99	4,01	1498,86	2,86	1485,96	2,04
1,20	1592,74	3,26	1576,99	6,01	1497,52	1,52	1484,64	3,36
1,25	1590,71	5,29	1574,98	8,02	1496,18	0,18	1483,32	4,68
1,30	1588,68	7,32	1572,98	10,02	1494,84	1,16	1481,99	6,01

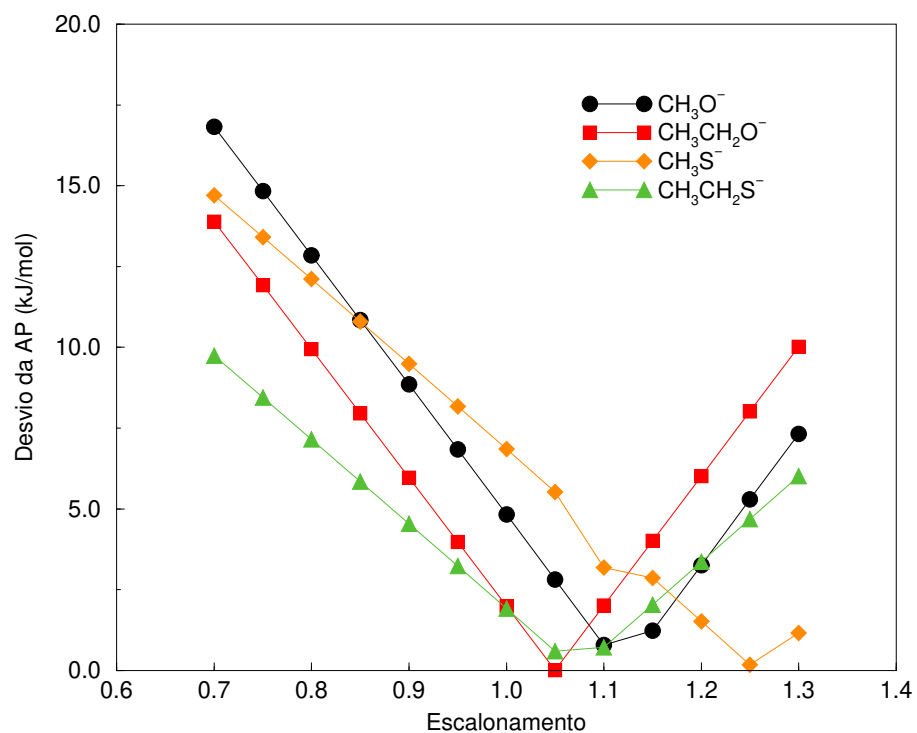


Figura 4.1: Variação do desvio absoluto da afinidade por próton em relação ao fator de escalonamento para os ânions de alcoóis e tióis de até dois carbonos.

Para verificar a eficiência do uso de fatores de escalonamento, o fator 1,10 foi aplicado nos alcoóis mais complexos, assim como o fator 1,15 foi aplicado nos tióis. Os resultados são apresentados na Tabela 4.5. Para os alcoóis, o desvio médio sem escalonamento, neste nível de teoria, foi 4,11 kJ/mol. Já com a utilização do fator de escalonamento, o desvio médio diminuiu para 2,95 kJ/mol. Para os tióis, a redução do desvio médio foi ainda mais significativa, se comparada com os alcoóis, diminuindo de 3,93 kJ/mol para 1,46 kJ/mol. Percebe-se que o uso do fator de escalonamento permite refinar resultados de propriedades eletrônicas, como afinidade por próton, com boa precisão. Porém deve-se observar a pequena amostragem considerada. Além disso, os fatores determinados neste estudos são aplicáveis a grupos de sistemas análogos, utilizando o mesmo nível de teoria.

Tabela 4.5: Valores de afinidade por próton obtidos no nível MP2/6-31G(d,p), utilizando o fator de escalonamento 1,10 para os alcoóis e 1,15 para os tióis e desvios absolutos (em kJ/mol).

Fator	Ânion	AP_{calc}	$\Delta^{(a)}$
1,10	$CH_3CH_2CH_2O^-$	1577,66	5,66
	$(CH_3)_2CHO^-$	1569,24	0,24
	$CH_3CH_2CH_2CH_2O^-$	1569,12	0,88
	$CH_3CH_2C(O^-)HCH_3$	1556,90	8,10
	$(CH_3)_3CO^-$	1565,00	3,00
1,15	$CH_3CH_2CH_2S^-$	1483,05	1,05
	$(CH_3)_2CHS^-$	1479,23	0,22
	$CH_3CH_2CH_2CH_2S^-$	1479,29	0,71
	$CH_3CH_2CH(S^-)CH_3$	1472,96	— ^(b)
	$(CH_3)_3CS^-$	1473,15	1,85

^(a) Desvio Absoluto: $\Delta = |AP_{calc} - AP_{exp}|$.

^(b) Valor experimental não disponível.

4.1.4 Análise do Tempo de Processamento x Método/Base

As análises realizadas anteriormente baseiam-se somente na qualidade do cálculo, sem avaliar o tempo de processamento computacional. Cálculos da energia eletrônica do metanol foram utilizados para comparar o desempenho de alguns métodos e conjuntos de base contra o tempo de processamento. Foram efetuados cálculos com o método Hartree-Fock (HF), teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda (MP2) e quarta ordem (MP4), interação de configuração com excitação simples e dupla (CISD) e *coupled cluster* com excitação simples e dupla (CCSD) e simples, dupla e tripla (CCSD(T)) e conjuntos de base 3-21G, 6-31G(d,p), 6-311++G(d,p), cc-pVDZ, cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ. A geometria de partida do metanol foi obtida através da interface gráfica do programa MOLDEN [69] e a otimização da geometria foi realizada em cada um dos níveis de teoria analisados. Utilizou-se uma máquina com sistema operacional FreeBSD versão 5.0, com as seguintes características: Pentium IV (1.6 GHz) com 1.0 GB de RAM (memória real), 1.0 GB de memória virtual (swap) e 40 GB de disco IDE (UDMA 100).

A Tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos, que serão discutidos para cada um dos métodos analisados:

HF: Em geral, para uma molécula como o metanol, o tempo de cálculo com o método HF é pequeno. Os cálculos foram executados em menos de um minuto, com exceção das bases cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ. O melhor resultado, no nível HF, obtido com a base aug-cc-pVTZ, teve o tempo de processamento de 71,4 minutos.

MP2 (frozen-core): Utilizando as bases 3-21G, 6-31G(d,p), 6-311++G(d,p) e cc-pVDZ, os resultados obtidos no método MP2 foram melhores do que aqueles obtidos com o HF, sendo gasto praticamente o mesmo tempo de processamento, compensando o uso deste método. Na comparação entre as bases cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ, a adição de funções difusas geram uma melhora insignificante no valor da energia (0,0115 hartree),

Tabela 4.6: Energias eletrônicas (em hartree) do metanol obtidas com diferentes métodos e conjuntos de base e os respectivos tempos de CPU (em minutos).

Método	Conjuntos de Base					
	3-21G	6-31G (d,p)	6-311++ G(d,p)	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug- cc-pVTZ
HF	-114,3980 (0, 2)	-115,0467 (0, 4)	-115,0525 (0, 5)	-115,0497 (0, 4)	-115,0902 (12, 8)	-115,0931 (71,4)
MP2	-114,6093 (0, 3)	-115,3820 (0, 9)	-115,3939 (1, 5)	-115,3880 (0, 9)	-115,5175 (42, 3)	-115,5290 (258,2)
MP4	-114,6322 (6, 3)	-115,4118 (49, 6)	-115,4777 (231, 7)	-115,4201 (35, 5)	-115,5518 (1.884, 9)	-115,5638 (12.224, 9)
CISD	-114,6143 (0, 6)	-115,3771 (4, 1)	-115,3870 (12, 0)	-115,3840 (3, 9)	-115,4996 (239, 7)	-115,5472 (18.953,9)
CCSD	-114,6294 (11, 6)	-115,4047 (58, 8)	-115,4665 (313, 0)	-115,4129 (57, 3)	-115,5360 (2.628,2)	-115,5465 (10.252,4)
CCSD(T)	-114,6339 (13, 7)	-115,4122 (97, 4)	-115,4773 (521, 7)	-115,4208 (85, 3)	-115,5508 (4.170, 3)	-(^a)

(^a) Cálculo foi interrompido após vários dias de CPU por queda de energia.

para um tempo de cálculo seis vezes maior.

MP4 (frozen-core): Este nível de teoria apresentou bons resultados de energia eletrônica para o metanol. No entanto, os tempos de processamento aumentaram consideravelmente. Por exemplo, utilizando a base 6-311++G(d,p), o tempo de processamento foi de 231,7 minutos, sendo que com os métodos HF e MP2 o tempo de cálculo não ultrapassou 2 minutos. Sendo assim, este método deve ser escolhido quando a propriedade estudada depender consideravelmente do valor da energia. Apesar da base aug-cc-pVTZ apresentar o melhor resultado neste nível de teoria, o tempo de processamento foi extremamente elevado (12.224,9 minutos). Neste caso, o aumento do tempo computacional, em relação ao método MP2 (258,2 minutos), não compensou o ganho no valor da energia (0,0838 hartree).

CISD: Os valores de energia eletrônica neste nível de teoria são bem próximos aos obtidos com o método MP2, mas com um tempo de processamento relativamente maior.

Recentemente, o uso de métodos MPn tem aumentado em detrimento aos métodos CI, entretanto, os estados excitados não são bem descritos por métodos de perturbação [75]. Por isso, a escolha do método depende tanto do sistema quanto da propriedade em estudo.

CCSD: Apesar de um maior tempo computacional, os resultados obtidos neste nível de teoria não foram melhores do que os obtidos com o método MP4. Por exemplo, no nível de teoria CCSD/6-31G(d,p) o valor da energia foi -115,4047 hartree, com tempo de cálculo igual a 58,8 minutos. Já no nível de teoria MP4/6-31G(d,p), o valor da energia foi melhor (-115,4118 hartree) e o tempo de processamento foi menor (49,6 minutos).

CCSD(T): Este método apresentou resultados muito bons, semelhantes aos obtidos com o método MP4. No entanto, para qualquer um dos conjuntos de base, o tempo de CPU foi consideravelmente maior.

Em termos de precisão do valor da energia calculada, utilizando uma função de base de tamanho médio, os resultados obtidos concordam com a seguinte ordem de métodos citada na literatura [76]:

$$HF \ll MP2 \sim CISD < CCSD < MP4 < CCSD(T) \quad (4.2)$$

Na maioria das vezes, cálculos HF não são eficientes. Mesmo utilizando-se funções de base sofisticadas, os resultados ainda não são satisfatórios, com grandes desvios em relação aos valores experimentais. Contudo, estes erros seguem um certo padrão, o que permite o uso de fatores de correção. Sendo assim, cálculos HF são usados como ponto de partida para cálculos que incluem a energia de correlação eletrônica.

Já o método CCSD(T), com uma base sofisticada, pode gerar resultados para propriedades envolvendo energia com um nível de precisão de ~ 4 kJ/mol, para a maioria dos sistemas. Entretanto, o custo computacional aumenta bastante. Alternativamente,

podem ser usados métodos menos completos (como MP4 e CCSD), que com bases médias, fornecem resultados com precisão de alguns kJ/mol [75]. Mas será que não existe um modo de se obter resultados com a qualidade do nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, porém com um custo computacional menor?

4.2 Validação do Método

4.2.1 Método Aditivo de Energia

Como observado na Tabela 4.6, cálculos de estrutura eletrônica com métodos e conjuntos de base sofisticados consomem um elevado tempo computacional, mesmo para sistemas simples como o metanol. Uma alternativa para se manter a precisão do cálculo, porém um custo computacional menor, é o uso do método aditivo, que obtém energias precisas, a partir de cálculos mais simples.

Esta aproximação, descrita na metodologia computacional, foi aplicada aos alcoóis e tióis de até dois carbonos e seus respectivos ânions, a fim de reproduzir os resultados do nível de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVTZ. Também foram realizados cálculos das energias eletrônicas, no nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/cc-pVTZ, para os mesmos sistemas, com o objetivo de comparar os resultados obtidos com a aproximação aditiva utilizada.

A energia aproximada foi calculada de acordo com a Eq. 3.4 e depende dos valores das energias E_1 (MP2/cc-pVTZ); E_2 (CCSD(T)/cc-pVTZ) e E_3 (MP2/aug-cc-pVTZ). Estes resultados são apresentados na Tabela 4.7, juntamente com os valores da energia não aproximada, calculada no nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/cc-pVTZ.

Percebe-se que o uso da aproximação aditiva é interessante, pois as energias aproximada e não aproximada apresentam valores muito semelhantes (desvio médio de 0,0004 hartrees), sendo que o tempo de CPU para o cálculo aproximado é menor. Além disso, todos os cálculos com a aproximação aditiva foram concluídos, o que não foi possível com o método não aproximado. Os cálculos realizados no nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/cc-pVTZ, para o etanol e etanotiol, não foram concluídos por falta de espaço no disco, mesmo sendo disponibilizados 25 GB.

Tabela 4.7: Energias E_1 , E_2 e E_3 ; energia aproximada (Eq. 3.4) e energia não aproximada (obtida no nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/cc-pVTZ) para os alcoóis e tióis de até dois carbonos. Resultados apresentados em hartree.

Sistemas Moleculares	E_1	E_2	E_3	E_{aprox}	$E_{n-aprox}$
CH_3OH	-115,5175	-115,5508	-115,5290	-115,5622	-115,5623
CH_3O^-	-114,8810	-114,9107	-114,9092	-114,9390	-114,9382
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-154,7442	-154,7953	-154,7580	-154,8092	— ^(a)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	-154,1155	-154,1628	-154,1444	-154,1917	-154,1912
CH_3SH	-438,1199	-438,1689	-438,1282	-438,1772	-438,1775
CH_3S^-	-437,5334	-437,5785	-437,5541	-437,5992	-437,5996
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	-477,3430	-477,4092	-477,3545	-477,4207	— ^(a)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-$	-476,7612	-476,8235	-473,7841	-476,8465	-476,8467

^(a) Cálculo não concluído.

Por ser uma propriedade sensível ao método e ao conjunto de base, a afinidade por próton foi utilizada para aferir a qualidade da aproximação aditiva. Os valores de afinidade por próton calculados com os métodos aproximado e não aproximado e seus respectivos desvios são apresentados na Tabela 4.8.

Na comparação entre os resultados de afinidade por próton obtidos, nota-se que a aproximação proposta apresenta bons resultados, podendo ser aplicada para cálculos de AP de sistemas similares. Os valores de AP para os ânions $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-$ não puderam ser calculados com o método não aproximado, reforçando o uso da aproximação aditiva para sistemas maiores.

Tabela 4.8: Valores de afinidades por próton calculados com os métodos aproximado e não aproximado, experimentais e desvios absolutos (em kJ/mol) para os ânions de alcoóis e tióis de até dois carbonos.

Ânion	$\text{AP}_{exp}^{(a)}$	$\text{AP}_{n-aprox}$	$\Delta^{(b)}$	AP_{aprox}	$\Delta^{(b)}$
CH_3O^-	1596 ± 4	1598,84	2,84	1596,67	0,67
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	$1583 \pm 4,2$	—	—	1581,99	1,01
CH_3S^-	1496 ± 11	1494,11	1,89	1494,13	1,87
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-$	$1488 \pm 8,8$	—	—	1484,18	3,82

^(a) Resultados experimentais obtidos na Ref. [71].

^(b) Desvio Absoluto: $\Delta = |\text{AP}_{calc} - \text{AP}_{exp}|$.

Além dos alcoóis e dos tióis estudados, foram escolhidos alguns sistemas similares para a aplicação da aproximação aditiva e posterior cálculo da AP. Estes dados são apresentados na Tabela 4.9. Para cálculos teóricos de propriedades, como afinidade por próton, considera-se o desvio de ± 10 kJ/mol como aceitável. Portanto, os desvios obtidos são satisfatórios, estando dentro da margem aceitável. Além disso, estes valores encontram-se dentro da faixa do erro experimental, com desvio médio de 7,32 kJ/mol. Por estes resultados, pode-se considerar que a aproximação aditiva foi aplicada com sucesso para este grupo de moléculas.

Tabela 4.9: Valores de afinidades por próton calculados com o métodos aditivo, experimentais e desvios absolutos (em kJ/mol) para sistemas similares.

Ânion	AP _{calc}	AP _{exp} ^(a)	Δ ^(b)
CH ₃ -	1738,78	1743 $\pm$ 2,9	4,22
OH -	1628,28	1633	4,72
SH -	1473,66	1468 $\pm$ 12	5,66
HSO ₄ -	1285,49	1282 $\pm$ 13	3,49
COCH -	1539,91	1526 $\pm$ 8,8	13,91
CSCH -	1462,40	1469 $\pm$ 17	6,60
CH ₃ OCH ₂ -	1710,25	1703 $\pm$ 8,4	7,25
CH ₃ SCH ₂ -	1640,96	1633 $\pm$ 6,3	7,96
CH ₂ CHCOO -	1432,13	1440 $\pm$ 12	7,87
CH ₃ COO -	1446,46	1456 $\pm$ 9,2	9,54
CH ₃ CH ₂ COO -	1444,16	1454 $\pm$ 9,2	9,84
CH ₂ CHS -	1451,17	1456 $\pm$ 14	4,83
CH ₃ CSCH ₂ -	1459,47	1469 $\pm$ 14	9,53
CH ₃ SO -	1491,47	1502 $\pm$ 13	10,53
CH ₃ SO ₃ -	1332,26	1343 $\pm$ 9,2	10,74
CH ₃ SO ₂ CH ₂ -	1534,29	1531 $\pm$ 9,2	3,29
HS(CH ₂) ₂ COO -	1415,60	1420 $\pm$ 9,2	4,40

^(a) Resultados experimentais obtidos na Ref. [71].

^(b) Desvio Absoluto: $\Delta = |\text{AP}_{calc} - \text{AP}_{exp}|$.

4.2.2 Método Aditivo de Energia através de ONIOM com Pseudopotencial

Considerando o procedimento descrito na Seção 3.3, foi utilizado o método aditivo de energia através de ONIOM com pseudopotencial para o cálculo das propriedades termodinâmicas afinidades por próton e eletrônica.

Os resultados de AP para os ânions $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}^-$ e $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{S}^-$, com n variando de 0 a 8, são apresentados na Tabela 4.10. Os resultados obtidos para os ânions dos alcoóis foram próximos aos valores experimentais, apresentando desvio médio de 3,14 kJ/mol. Para os ânions de tióis, os resultados também foram muito bons, apresentando desvio médio de 2,94 kJ/mol. No entanto, valores experimentais de AP para os tióis estão disponíveis somente para as moléculas com $n \leq 3$.

Em seguida, foram calculadas as afinidade eletrônicas para os sistemas neutros $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}$ e $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{S}$. Estes resultados são apresentados na Tabela 4.11. Os desvios médios para os alcoóis e tióis foram 0,05 eV e 0,04 eV, respectivamente. Isto mostra que o método empregado gera resultados com boa concordância com os dados experimentais.

Tabela 4.10: Valores de afinidades por próton calculados e experimentais e desvios absolutos (em kJ/mol) para os ânions $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}^-$ e $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{S}^-$ (n=0-8).

n	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}^-$			$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{S}^-$		
	AP_{calc}	AP_{exp}	Δ	AP_{calc}	AP_{exp}	Δ
0	1575,42	$1583 \pm 4,2$	7,58	1486,38	$1488 \pm 8,8$	1,62
1	1571,92	$1572 \pm 5,4$	0,08	1483,56	$1482 \pm 9,2$	1,56
2	1570,54	$1570 \pm 8,4$	0,54	1482,22	$1480 \pm 9,2$	2,22
3	1569,24	$1565 \pm 8,8$	4,24	1481,36	$1475 \pm 9,6$	6,36
4	1568,67	$1565 \pm 8,8$	3,67	1480,88	—	—
5	1568,33	$1567 \pm 8,8$	1,33	1480,60	—	—
6	1568,10	$1566 \pm 8,8$	2,10	1480,41	—	—
7	1567,92	$1567 \pm 8,8$	0,92	1480,29	—	—
8	1567,83	$1560 \pm 8,4$	7,83	1480,22	—	—

Tabela 4.11: Valores de afinidade eletrônica calculados e experimentais e desvios absolutos (em eV) para os sistemas $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}$ e $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{S}$ (n=0-8).

n	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}^-$			$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{S}^-$		
	EA_{calc}	EA_{exp}	Δ	EA_{calc}	EA_{exp}	Δ
0	1,830	—	—	1,944	$1,953 \pm 0,004$	0,009
1	1,872	$1,789 \pm 0,03$	0,083	1,978	$2,000 \pm 0,020$	0,022
2	1,891	$1,78 \pm 0,10$	0,11	1,994	$2,04 \pm 0,14$	0,05
3	1,906	$1,89 \pm 0,13$	0,02	2,005	$2,09 \pm 0,02$	0,08
4	1,913	$1,89 \pm 0,13$	0,02	2,012	—	—
5	1,917	$1,86 \pm 0,13$	0,06	2,017	—	—
6	1,920	$1,88 \pm 0,13$	0,04	2,021	—	—
7	1,922	$1,86 \pm 0,13$	0,06	2,028	—	—
8	—	$1,94 \pm 0,12$	—	2,024	—	—

4.2.3 Relação das Propriedades AP e AE com o aumento da cadeia carbônica

As Figs. 4.2 e 4.3 mostram os dados de afinidade por próton contra o número de carbonos, para os sistemas $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}^-$ e $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{S}^-$, respectivamente. E as Figs. 4.4 e 4.5 mostram os dados de afinidade eletrônica contra o número de carbonos, para os sistemas $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}$ e $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{S}$, respectivamente.

Na análise destes gráficos observa-se a mesma tendência convergente com o aumento da cadeia carbônica, que pode ser ajustada através de uma regressão exponencial. Este ajuste foi feito de acordo com a Eq. 4.3, cujos parâmetros são apresentados na Tabela 4.12.

$$Propriedade(n) = \sum_{j=0}^1 C_j e^{jkn} \quad (4.3)$$

Tabela 4.12: Parâmetros utilizados no ajuste não linear do comportamento das propriedades AP e AE, em relação ao número de carbonos, em $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{X}^q$ (X = O ou S e q = -1 ou 0).

Parâmetro	AP		AE	
	Alcool	Tiol	Alcool	Tiol
C_0	1567,7957	1480,2053	1,9232	2,0272
C_1	7,5523	6,1322	-0,0926	-0,0819
k	-0,5455	-0,5678	-0,5559	-0,4499

A Eq. 4.3 foi aplicada com sucesso para o cálculo da AP de alcoóis com $n=4$ (1568,65 kJ/mol) e $n=8$ (1567,89 kJ/mol) e AE de tióis com $n=4$ (2,014 eV) e $n=8$ (2,025 eV), mostrando que pode ser usada na previsão destas propriedades para sistemas maiores. Para os alcoóis, a afinidade por próton dos sistemas com $n=9$ e $n=10$ foram 1567,85 e 1567,82 kJ/mol, respectivamente. Já para os tióis, os valores encontrados foram 1480,24 kJ/mol ($n=9$) e 1480,22 kJ/mol ($n=10$).

Em relação à afinidade eletrônica, para os alcoóis foram estimados os valores para $n=8$ (1,922 eV), $n=9$ (1,922 eV) e $n=10$ (1,923 eV). O valor experimental para $n=8$ está disponível na literatura e o desvio encontrado foi de 0,02 eV. Já para os tióis, os valores estimados para $n=9$ e $n=10$ foram 2,025 e 2,026 eV, respectivamente.

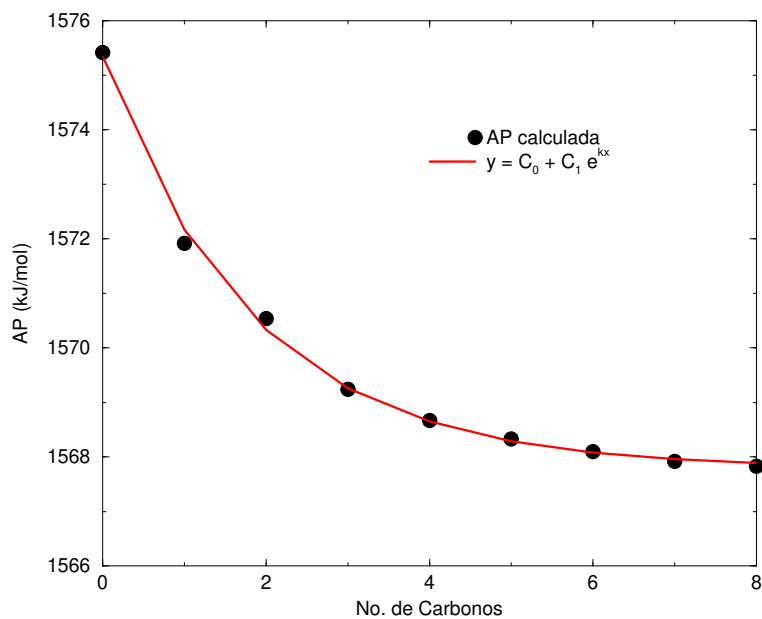


Figura 4.2: Valores de afinidade por próton calculadas com o método ONIOM para sistemas $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}^-$ ($n=0-8$).

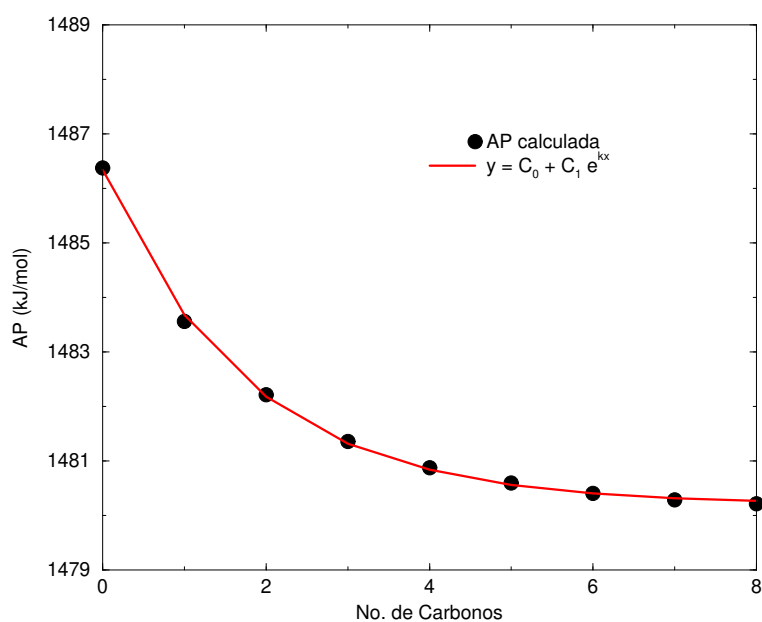


Figura 4.3: Valores de afinidade por próton calculadas com o método ONIOM para sistemas $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{S}^-$ ($n=0-8$).

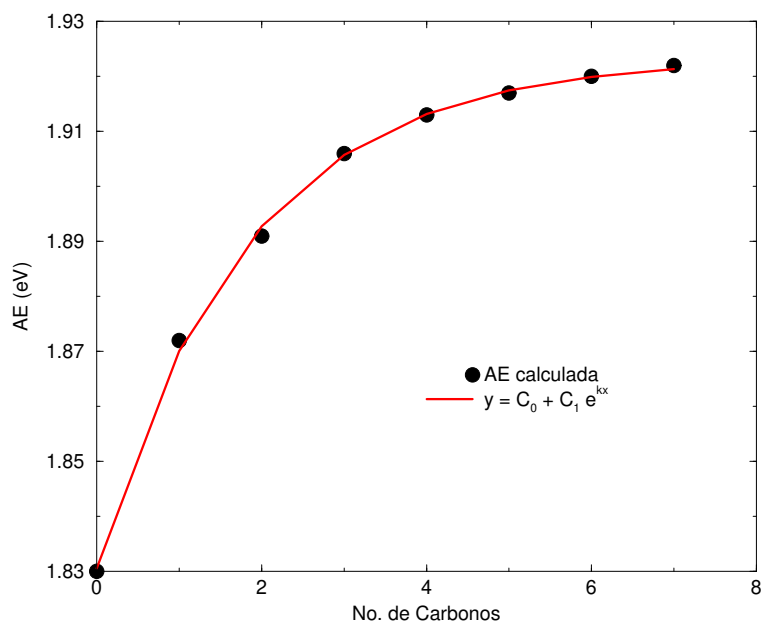


Figura 4.4: Valores de afinidade eletrônica calculados com o método ONIOM para sistemas $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}$ ($n=0-7$).

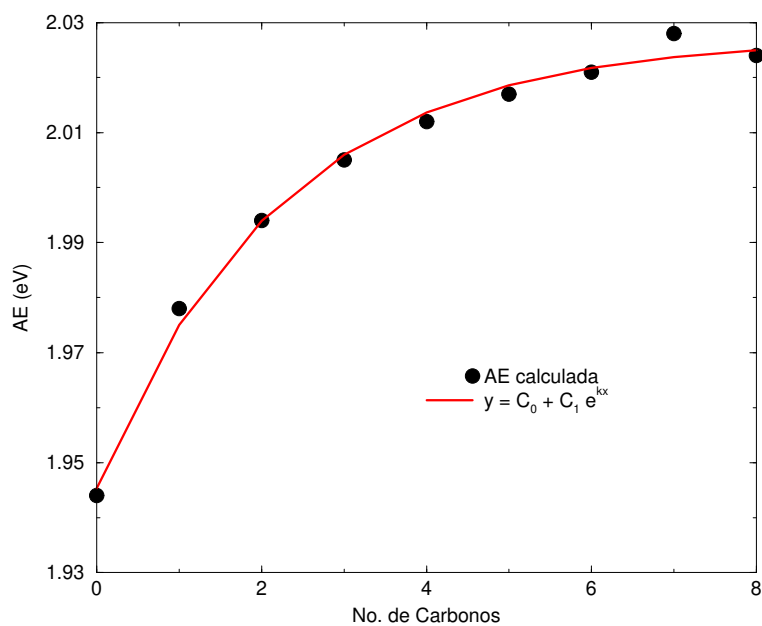
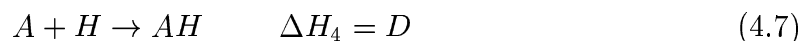
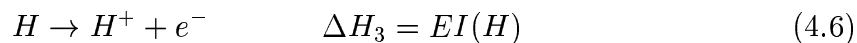
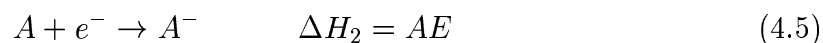
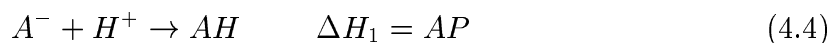


Figura 4.5: Valores de afinidade eletrônica calculados com o método ONIOM para sistemas $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{S}$ ($n=0-8$).

É interessante ressaltar a relação praticamente linear entre os valores de AP e AE para os sistemas estudados. Como observa-se nas Figs. 4.6 e 4.7, o coeficiente de regressão é 0,99, tanto para os alcoóis quanto para os tióis. A partir da relação observada entre as duas propriedades, pode-se estimar valores de AP ou AE para sistemas com maior número de carbonos, para os quais dados experimentais não estão disponíveis.

A relação AP x AE ainda pode ser analisada em função das energias de ionização (EI) e dissociação (D). Como mostrado a seguir, a soma das Eqs. 4.4, 4.5 e 4.6 fornece a Eq. 4.7.



Portanto tem-se $D = AP + AE + EI(H)$, que comparado com a equação de uma reta ($y = ax + b$) fornece a Eq. 4.8.

$$AE = -AP - EI(H) + D \quad (4.8)$$

Considerando que a EI(H) é uma constante, as propriedades afinidades por próton e eletrônica podem ser analisadas em função da energia de dissociação. Esta relação poderá ser melhor estudada em trabalhos futuros.

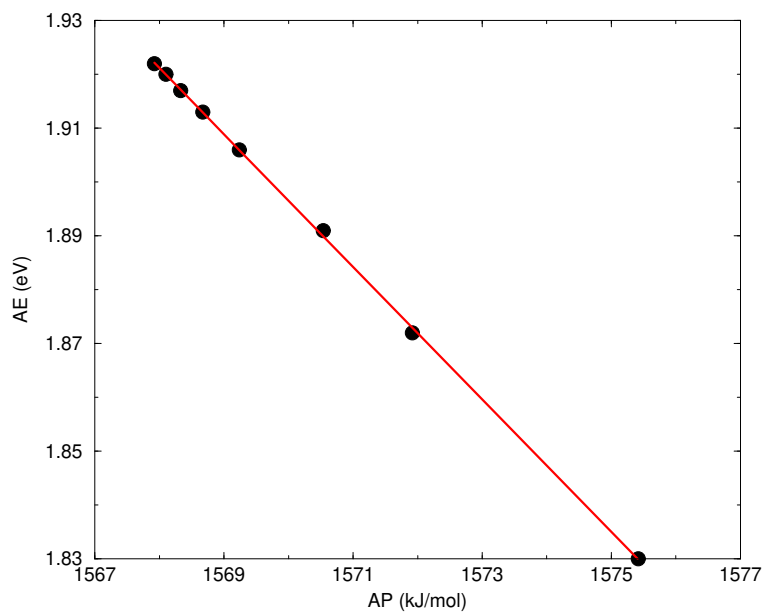


Figura 4.6: Valores de afinidade por próton x afinidade eletrônica calculados com o método ONIOM para sistemas $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}^-$ (n=0-7).

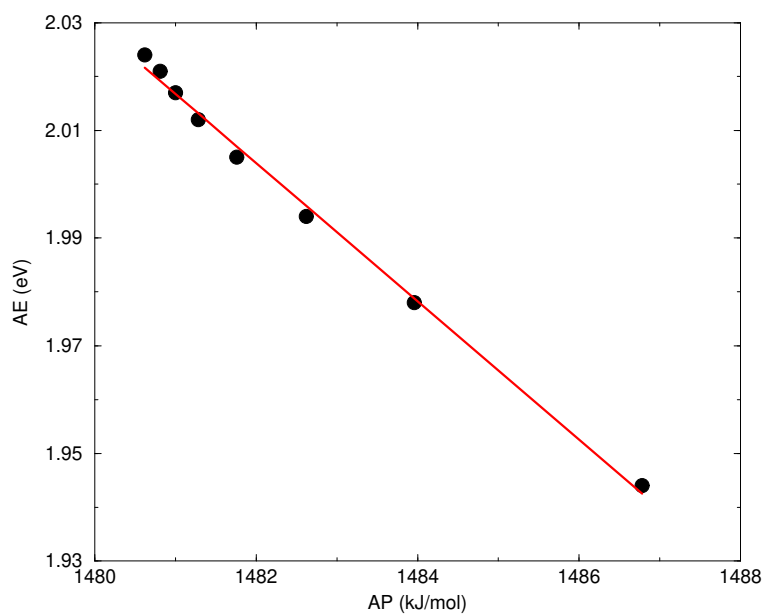


Figura 4.7: Valores de afinidade por próton x afinidade eletrônica calculados com o método ONIOM para sistemas $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{S}^-$ (n=0-8).

4.3 Estudo do Mecanismo de Reação de Eliminação Interna de Xantatos

A Fig. 4.8 mostra a estrutura geral dos xantatos estudados. O etil xantato ($R=H$) foi utilizado como modelo para o estudo de um sistema mais complexo, o xantato precursor do estilbeno ($R=C_6H_5$). O mecanismo de reação de eliminação interna dos dois sistemas foi estudado empregando-se o método aditivo de energia com funções de base com pseudopotencial. Como o etil xantato é um sistema pequeno, não foi necessária a utilização do método ONIOM, que somente foi aplicado para o estudo do mecanismo de reação do xantato precursor do estilbeno.

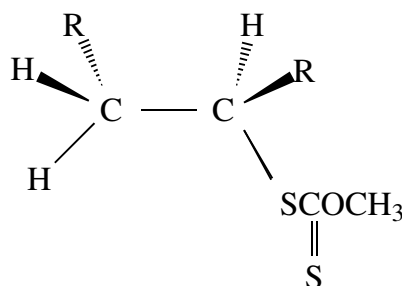


Figura 4.8: Estrutura geral dos xantatos estudados.

4.3.1 Etil Xantato

Como mostra a Fig. 2.3, foram propostas duas estruturas de estados de transição para a reação de eliminação interna dos xantatos. Para o etil xantato, se a reação ocorrer pela transferência do Hidrogênio- β para o Enxofre, via TS(1), será formado etileno e um produto intermediário, chamado de ácido xântico. Por outro lado, se a reação ocorrer pela transferência do Hidrogênio- β para o Oxigênio, via TS(2), ocorre a formação direta de etileno, metanol e dissulfeto de carbono. O ácido xântico se

decompõe em metanol e dissulfeto de carbono, passando por um estado de transição denominado de TS(3). Estas reações são mostradas na Fig 4.9.

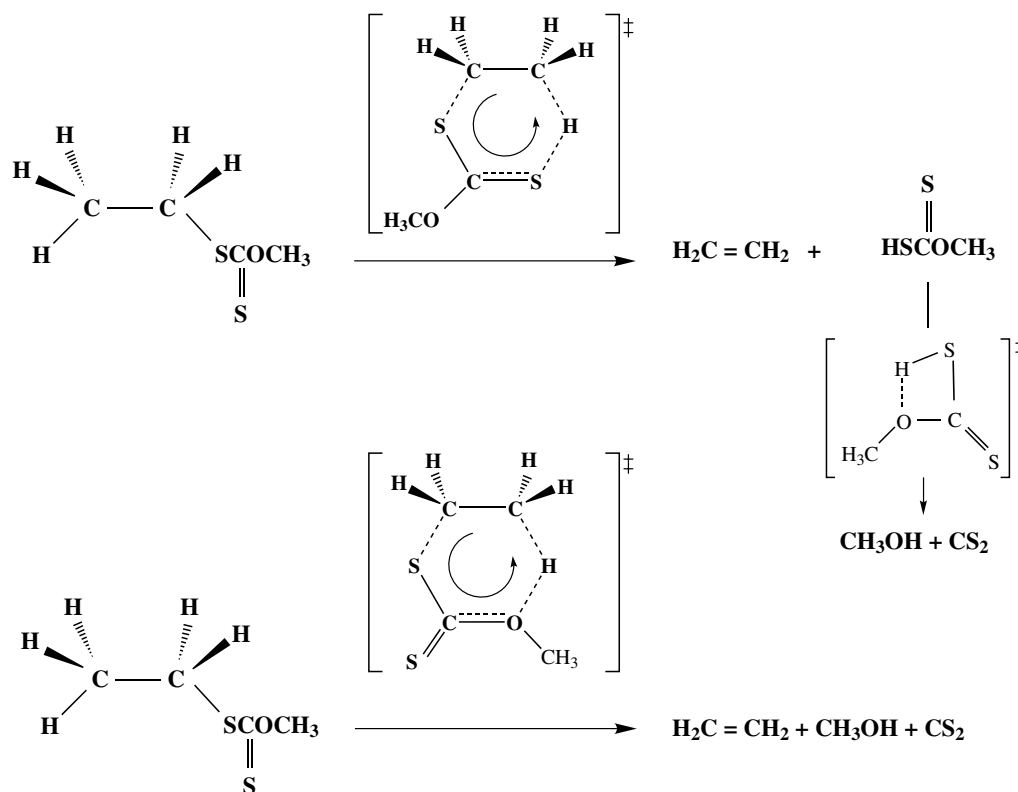


Figura 4.9: Mecanismos de reação para o etil xantato.

Os compostos envolvidos nos mecanismos em questão foram estudados empregando-se a aproximação aditiva de energia com os conjuntos de funções de base B0 e B1 (descritos na metodologia computacional), de acordo com as seguintes etapas:

- Otimização da geometria e cálculo da frequência vibracional no nível HF/B0;
- Reotimização da geometria e cálculo da energia eletrônica (E_1) no nível MP2/B0;
- Cálculo da energia eletrônica (E_2) no nível CCSD(T)/B0;
- Cálculo da energia eletrônica (E_3) no nível MP2/B1.

A expressão resultante para a energia é dada pela Eq. 4.9:

$$\begin{aligned} \simeq E[CCSD(T)/B1] &= E[CCSD(T)/B0] + E[MP2/B1] - \\ &- E[MP2/B0] + ZPE[HF/B0] * scal \end{aligned} \quad (4.9)$$

Os estados de transição foram caracterizados usando-se o método STQN (*Synchronous Transit-guided Quasi-Newton*), desenvolvido por Schlegel e colaboradores [77, 78]. Todos os cálculos foram realizados no programa GAUSSIAN/98 [70]. Os resultados das energias E_1 , E_2 e E_3 , ZPE e as correções térmicas para a energia e entalpia são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Energias E_1 , E_2 e E_3 , ZPE e correções térmicas (CT) para energia e entalpia dos sistemas envolvidos no mecanismo de reação E_i do etil xantato. Resultados apresentados em hartree.

Sistema	E_1	E_2	E_3	ZPE	CT(E)	CT(H)
Etil Xantato	-62,5201	-62,6016	-63,3781	0,1243	0,1332	0,1342
Etileno	-13,3892	-13,4241	-13,5822	0,0541	0,0571	0,0580
Ácido Xântico	-49,0856	-49,1361	-49,7395	0,0625	0,0685	0,0695
Metanol	-23,6323	-23,6587	-23,8946	0,0542	0,0574	0,0584
Dissulfeto de Carbono	-25,4647	-25,4805	-25,8479	0,0056	0,0090	0,0099
TS(1)	-62,4464	-62,5314	-63,3000	0,1162	0,1242	0,1251
TS(2)	-62,4256	-62,5071	-63,2674	0,1166	0,1255	0,1264
TS(3)	-49,0329	-49,0794	-49,6808	0,0584	0,0643	0,0653

A partir dos dados da Tabela 4.14 observa-se que a reação E_i para o etil xantato apresenta variação de energia interna (ΔU) de 30,2 kcal/mol e variação de entalpia (ΔH) de 31,3 kcal/mol, indicando um processo endotérmico. As energias de ativação ($\Delta U^\ddagger$) para TS(1) e TS(2) são 41,2 e 64,6 kcal/mol, respectivamente. A Fig. 4.10 mostra que a formação de TS(1) é favorável em relação à formação de TS(2), sendo coerente com

Tabela 4.14: Energia aproximada (Eq. 4.9), energia interna e entalpia para os sistemas envolvidos no mecanismo de reação E_i do etil xantato. Resultados apresentados em hartree.

Sistema	$\sim E$	$U^{(a)}$	$H^{(b)}$
Etil Xantato	-63,3353	-63,3264	-63,3254
Etileno	-13,5630	-13,5600	-13,5591
Ácido Xântico	-49,7275	-49,7215	-49,7205
Metanol	-23,8668	-23,8636	-23,8626
Dissulfeto de Carbono	-25,8581	-25,8547	-25,8538
TS(1)	-63,2688	-63,2608	-63,2599
TS(2)	-63,2323	-63,2234	-63,2225
TS(3)	-49,6689	-49,6630	-49,6620

$$^{(a)} U = E_3 + E_2 - E_1 + CT(E)$$

$$^{(b)} H = E_3 + E_2 - E_1 + CT(H)$$

o fato de que o Enxofre é mais polarizável que o Oxigênio. Comparando-se átomos da mesma família da tabela periódica, verifica-se que a reatividade como nucleófilo aumenta significativamente com o aumento do número atômico. Isto acontece porque as nuvens eletrônicas de átomos mais pesados estão ligadas aos núcleos com menor força, estando mais propensas a se distorcerem para formar o estado de transição da reação.

O valor relacionado à barreira do TS(1) obtido é próximo ao valor encontrado na literatura (48,6 kcal/mol), usando-se cálculos CCSD(T)/aug-cc-pVDZ [79], mostrando que a aproximação aditiva é eficiente para o estudo dos mecanismos de reação.

Moléculas poliatômicas são mais complexas em relação às diatômicas por possuírem diversos tipos de vibrações. No entanto, todos estes movimentos podem ser analisados como a superposição de um número limitado de movimentos fundamentais chamados de modos normais de vibração. Em geral, moléculas poliatômicas não lineares com N átomos possuem $(3N-6)$ modos de vibração [80]. No caso dos estados de transição (1) e (2), as frequências vibracionais que caracterizam a transferência do Hidrogênio- β para o Enxofre ou para o Oxigênio são $-1128,40 \text{ cm}^{-1}$ e $-1642,30 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

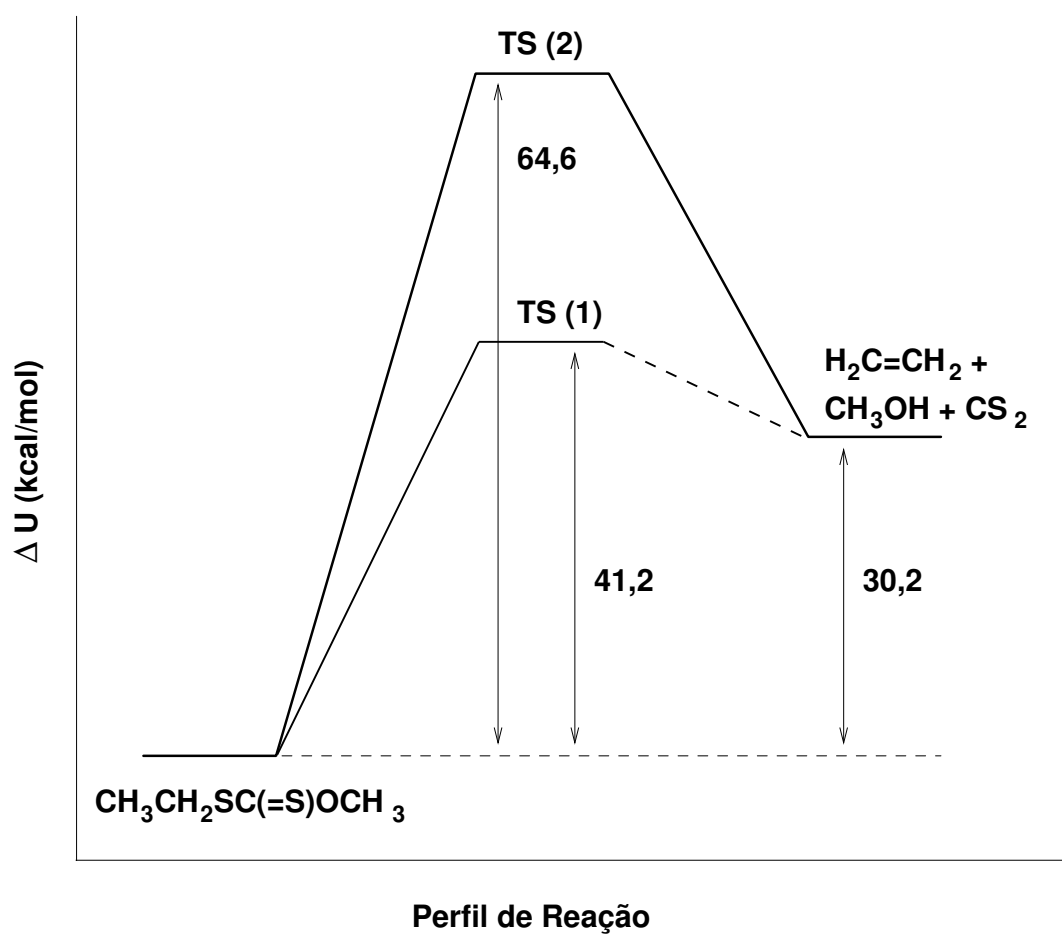


Figura 4.10: Diagrama da reação de eliminação interna do etil xantato.

A linha tracejada no diagrama apresentado na Fig. 4.10 representa a reação de decomposição do ácido xântico, formado na reação E_i via TS(1). Esta reação também se mostrou um processo endotérmico, apresentado variação de energia interna de 2,0 kcal/mol e variação de entalpia de 2,6 kcal/mol. A barreira de energia relacionada a TS(3) é de 36,7 kcal/mol (Fig. 4.11).

Foram caracterizados os 21 modos normais de vibração para o estado de transição desta reação, sendo que a frequência vibracional relacionada à transferência intramolecular do Hidrogênio do Enxofre para o Oxigênio é $-1825,46 \text{ cm}^{-1}$.

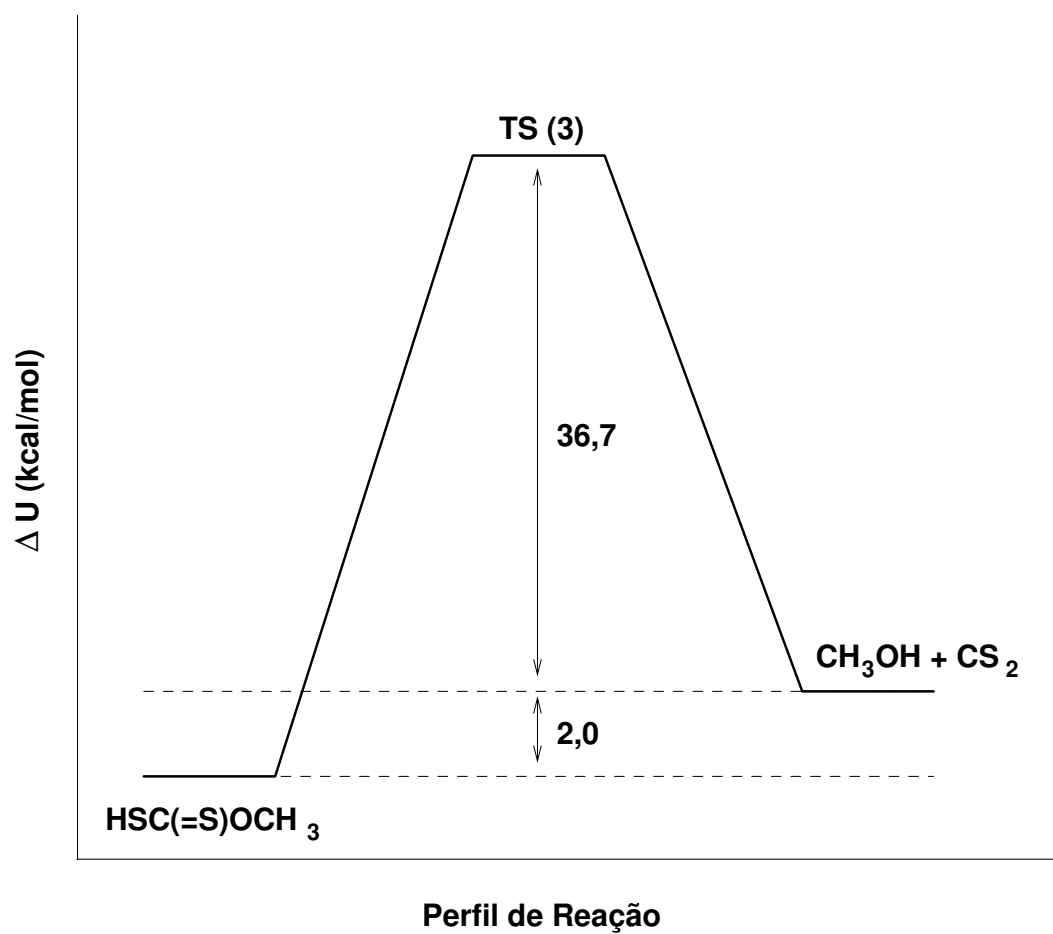


Figura 4.11: Diagrama da reação de decomposição do ácido xântico.

4.3.2 Xantato Precursor do Estilbeno

Do mesmo modo sugerido para o sistema $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SC}(=\text{S})(\text{OCH}_3)$, os estados de transição (1) e (2), para o sistema $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHSC}(=\text{S})(\text{OCH}_3)$ referem-se à transferência do Hidrogênio- β para o Enxofre e Oxigênio, respectivamente. Na reação via TS(1) ocorre a formação de estilbeno e ácido xântico, com posterior decomposição em metanol e dissulfeto de carbono. Na reação via TS(2) ocorre a formação direta de estilbeno, metanol e dissulfeto de carbono.

No estudo deste sistema foi empregado o método ONIOM, segundo a divisão mostrada na Fig. 4.12. A parte ativa da molécula, representada em azul, foi descrita por um nível mais alto de teoria (CCSD(T)/B1) e o restante da molécula, em vermelho, foi descrita por um nível mais baixo de teoria (MP2/B0). A energia final do sistema é descrita pela Eq. 4.10:

$$\begin{aligned}
 &\simeq E[\text{CCSD}(T)/B1 : \text{MP2}/B0] = E[\text{CCSD}(T)/B0 : \text{HF}/B0] + \\
 &+ E[\text{MP2}/B1 : \text{MP2}/B0] - E[\text{MP2}/B0 : \text{HF}/B0] + \\
 &+ \text{ZPE}[\text{HF}/B0 : \text{HF}/B0] * \text{scal}
 \end{aligned} \tag{4.10}$$

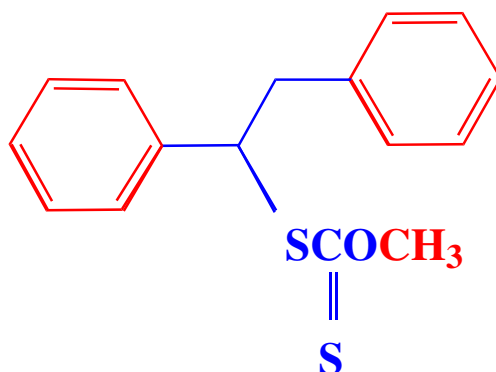


Figura 4.12: Divisão do sistema $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHSC}(=\text{S})(\text{OCH}_3)$ para aplicação do método ONIOM.

A Tabela 4.15 mostra os resultados obtidos para as energias E_1 , E_2 e E_3 , ZPE e as correções térmicas para a energia e entalpia, seguindo-se as etapas de cálculos descritas na Seção 3.3. Na Tabela 4.16 são apresentados os valores da energia aproximada, energia interna e entalpia dos sistemas envolvidos no mecanismo de reação E_i do xantato precursor do estilbeno. Diferentemente do sistema anterior, esta reação é um processo altamente exotérmico, apresentando os valores de 46,7 e 47,1 kcal/mol para as variações da energia interna e da entalpia, respectivamente. Esta grande estabilização se deve à conjugação das duplas ligações dos grupos fenila com a ligação π formada no composto estilbeno, aumentando a delocalização eletrônica, proibitiva no caso do reagente xantato precursor do estilbeno. As energias de ativação encontradas para TS(1) e TS(2) foram 34,9 e 49,4 kcal/mol, respectivamente. A diminuição da energia de ativação, em relação ao etil xantato, tanto para TS(1) quanto para TS(2), também pode ser atribuída à estabilização dos estados de transição por conjugação e ressonância entre os grupos fenila e a ligação dupla. Verifica-se na Fig. 4.13 que a formação do TS(1) também é favorável em relação a TS(2), pelo mesmo motivo apresentado anteriormente. As frequências vibracionais que caracterizam a transferência intramolecular do Hidrogênio para o Enxofre ou para o Oxigênio são -959,23 e -1547,65 cm^{-1} , respectivamente.

Tabela 4.15: Energias E_1 , E_2 e E_3 , ZPE e correções térmicas (CT) para energia e entalpia para os sistemas envolvidos no mecanismo de reação E_i do xantato precursor do estilbeno. Resultados apresentados em hartree.

Sistema	E_1	E_2	E_3	ZPE	$CT_{(E)}$	$CT_{(H)}$
Xantato	-132,7380	-132,8044	-134,5198	0,2974	0,3148	0,3157
Estilbeno	-83,7183	-83,7528	-84,8346	0,2307	0,2409	0,2418
Metanol	-23,6323	-23,6587	-23,8946	0,0542	0,0574	0,0584
Dissulfeto de Carbono	-25,4647	-25,4805	-25,8479	0,0056	0,0090	0,0099
TS(1)	-132,6850	-132,7588	-134,4496	0,2900	0,3076	0,3085
TS(2)	-132,6689	-132,7337	-134,4358	0,2903	0,3079	0,3088

Tabela 4.16: Energia aproximada (Eq. 4.10), energia interna e entalpia para os sistemas envolvidos no mecanismo de reação E_i do xantato precursor do estilbeno. Resultados apresentados em hartree.

Sistema	$\sim E$	$U^{(a)}$	$H^{(b)}$
Xantato	-134,2887	-134,2714	-134,2705
Estilbeno	-84,6384	-84,6282	-84,6273
Metanol	-23,8668	-23,8636	-23,8626
Dissulfeto de Carbono	-25,8581	-25,8547	-25,8538
TS(1)	-134,2334	-134,2158	-134,2149
TS(2)	-134,2103	-134,1927	-134,1918

$$^{(a)} U = E_3 + E_2 - E_1 + CT_{(E)}$$

$$^{(b)} H = E_3 + E_2 - E_1 + CT_{(H)}$$

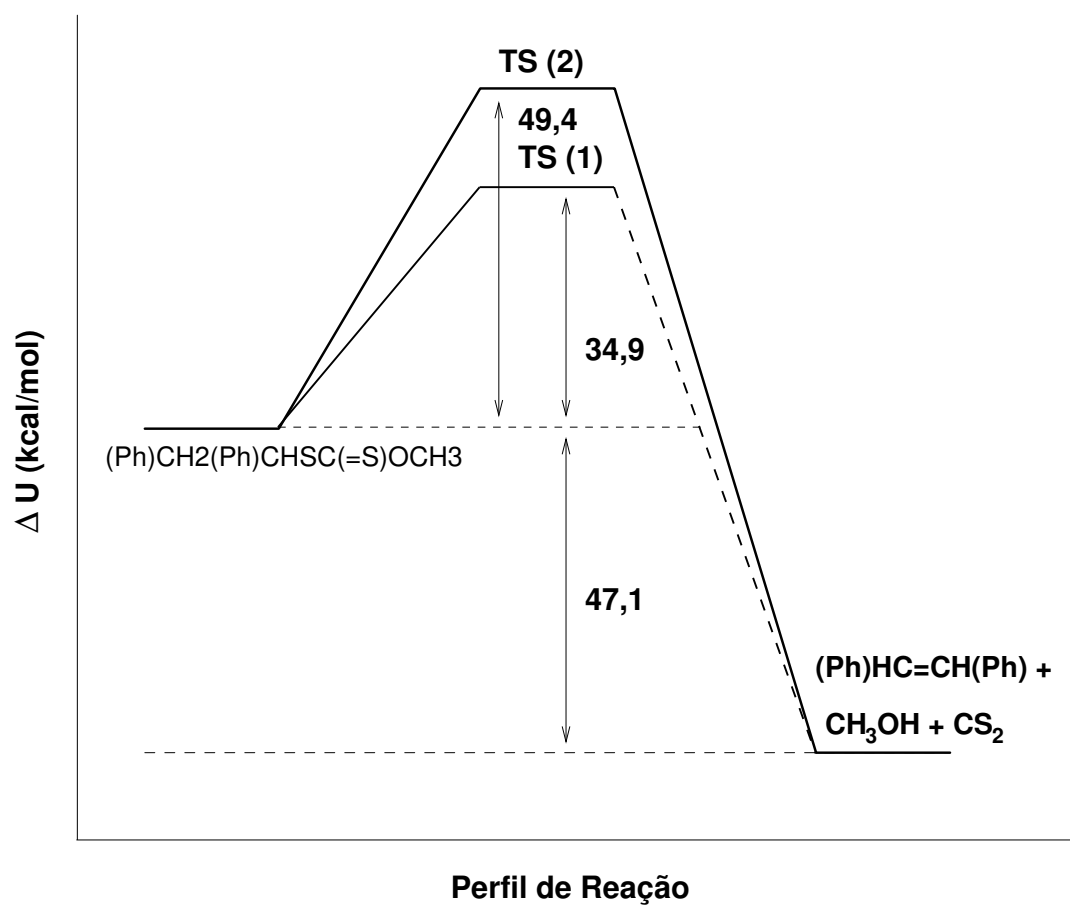


Figura 4.13: Diagrama da reação de eliminação interna do xantato precursor do estilbeno.

As Figs. 4.11 e 4.13 mostraram que a formação do TS(1) é favorável em relação ao TS(2) para os dois xantatos estudados. No entanto, observa-se na Fig. 4.14 que na reação de eliminação do etil xantato, os dois processos são energeticamente possíveis, já que as barreiras de energia são próximas.

Já para o xantato precursor do estilbeno, é provável que a reação de eliminação ocorra via TS(1), já que a barreira de TS(1) é menor que a barreira de TS(2), como mostra a Fig. 4.15.

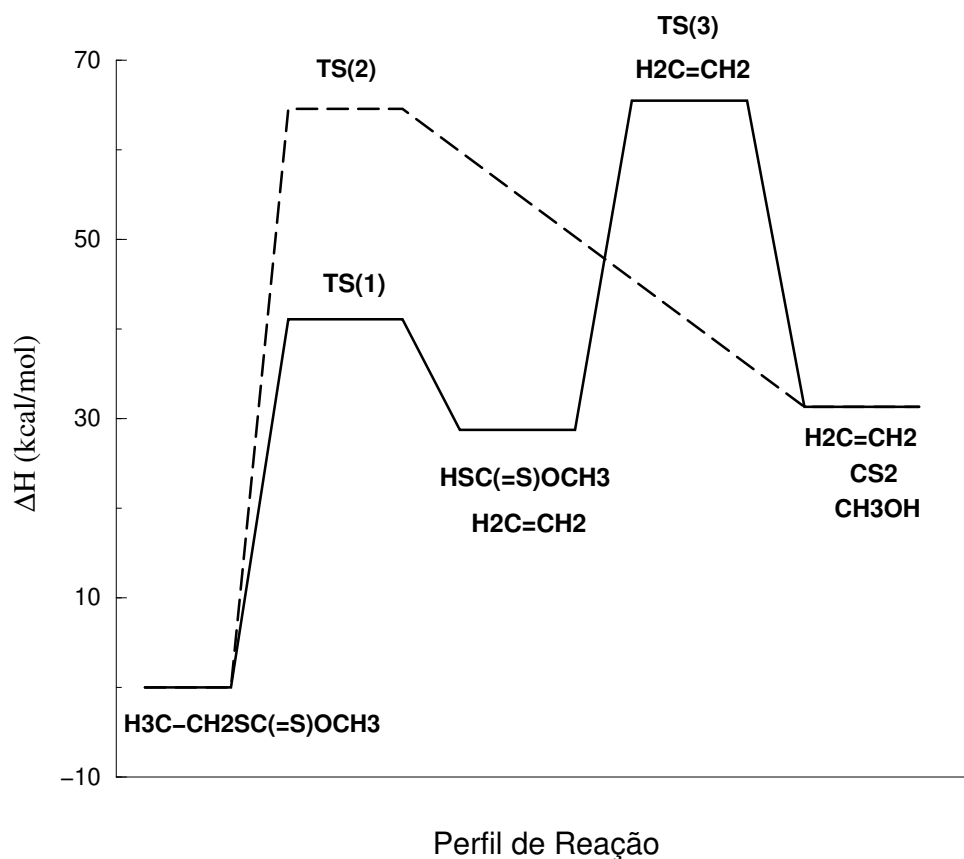


Figura 4.14: Diagrama geral da reação de eliminação interna do etil xantato.

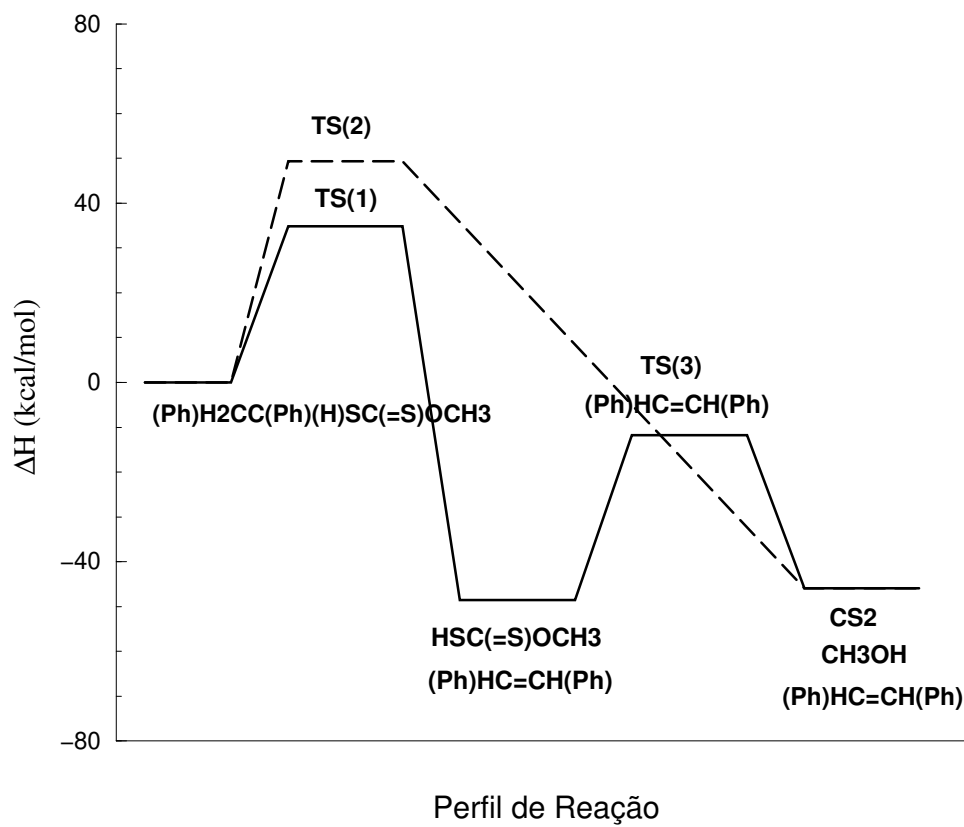


Figura 4.15: Diagrama geral da reação de eliminação interna do xantato precursor do estilbeno .

4.3.3 IRC referente ao Mecanismo de Reação E_i do Etil Xantato

A coordenada intrínseca de reação (*Intrinsic Reaction Coordinate*, IRC) é uma metodologia baseada nas equações clássicas de movimento e pode ser definida como o caminho traçado por uma partícula, se movendo com velocidade infinita, do estado de transição até cada um dos mínimos de energia. Em outras palavras, é o caminho de mínima energia conectando reagentes e produtos, via estado de transição [81].

Dentre os diversos algoritmos desenvolvidos para cálculos IRC, o algoritmo proposto por Schlegel vem sendo largamente utilizado [77, 82]. Utilizando o programa Gamess [83], foram realizados cálculos IRC para as reações envolvidas no mecanismo de eliminação interna do etil xantato.

O IRC para a reação E_i via TS(1) é mostrado na Fig. 4.16 e observa-se que o TS conecta o reagente aos produtos. A transferência do Hidrogênio- β pode ser analisada através dos comprimentos das ligações. O comprimento esperado da ligação C-H é 1,089 Å e da ligação S-H é 1,008 Å. Observa-se na estrutura do TS(1) que a distância C-H é de 1,333 Å e a distância S-H é de 1,708 Å, indicando que o Hidrogênio está sendo transferido do átomo de Carbono para o Enxofre.

A Fig. 4.17 mostra o IRC para a decomposição do ácido xântico. A estrutura do TS(3) mostra que o Hidrogênio está sendo transferido do Enxofre para o Oxigênio pois as distâncias S-H (1,716 Å) e O-H (1,283 Å) são maiores que os comprimentos esperados para estas ligações.

Na Fig. 4.18 é mostrado o IRC para a reação E_i via TS(2). Na estrutura do TS(2), as distâncias C-H e O-H são 1,387 e 1,254 Å, respectivamente, indicando a transferência do Hidrogênio- β para o Oxigênio, já que o comprimento esperado de uma ligação O-H é 0,9500 Å.

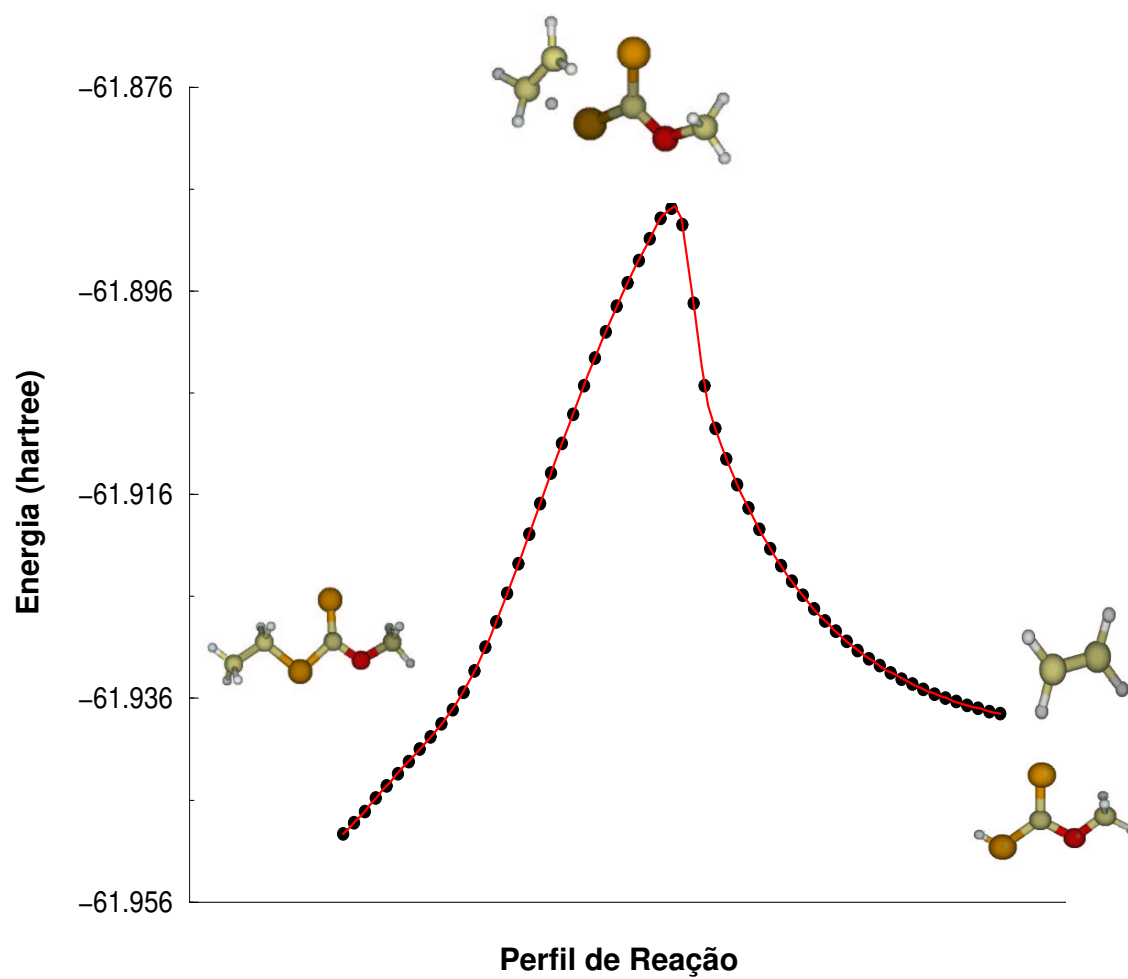


Figura 4.16: IRC para a reação de eliminação interna do etil xantato via TS(1).

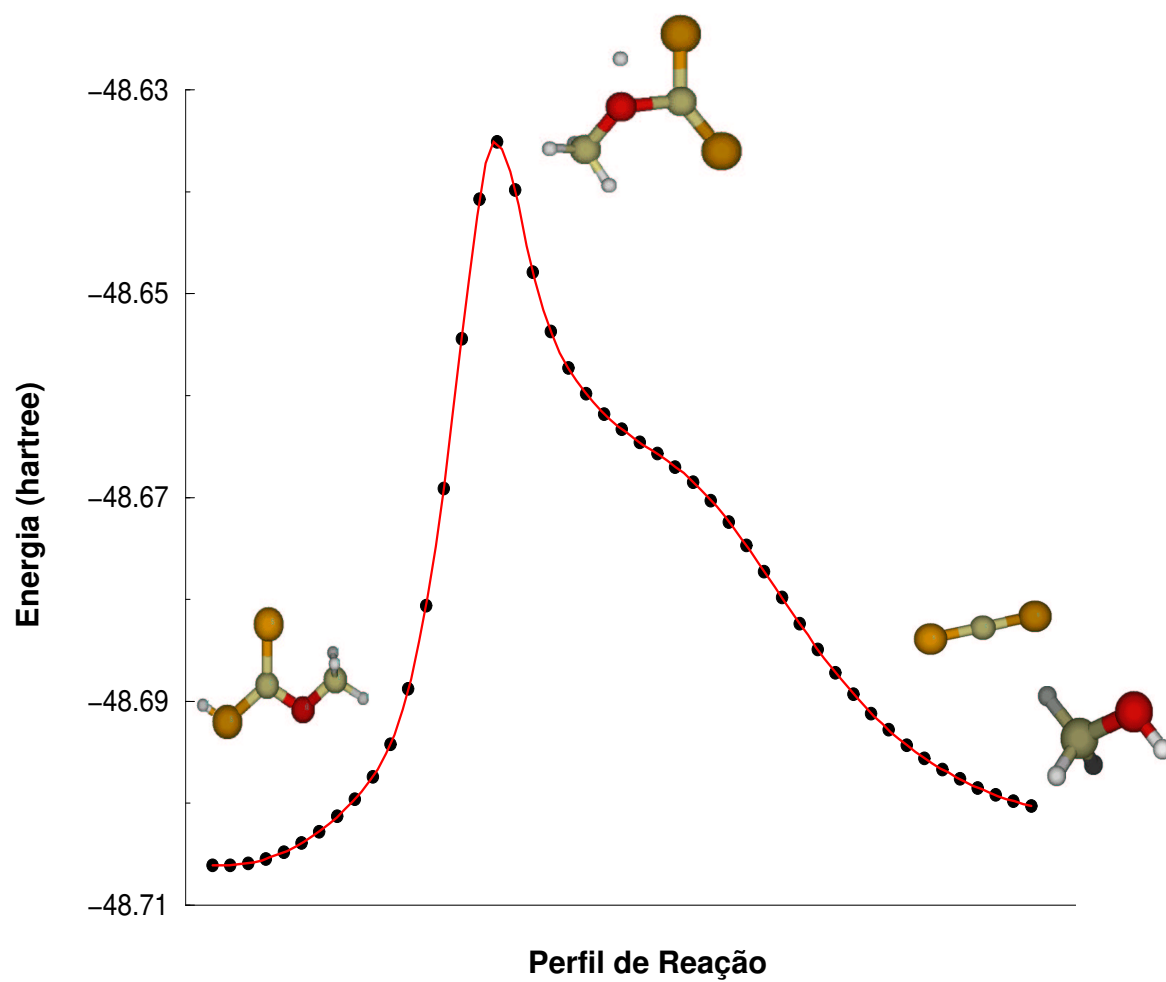


Figura 4.17: IRC para a reação de decomposição do ácido xântico, via TS(3).

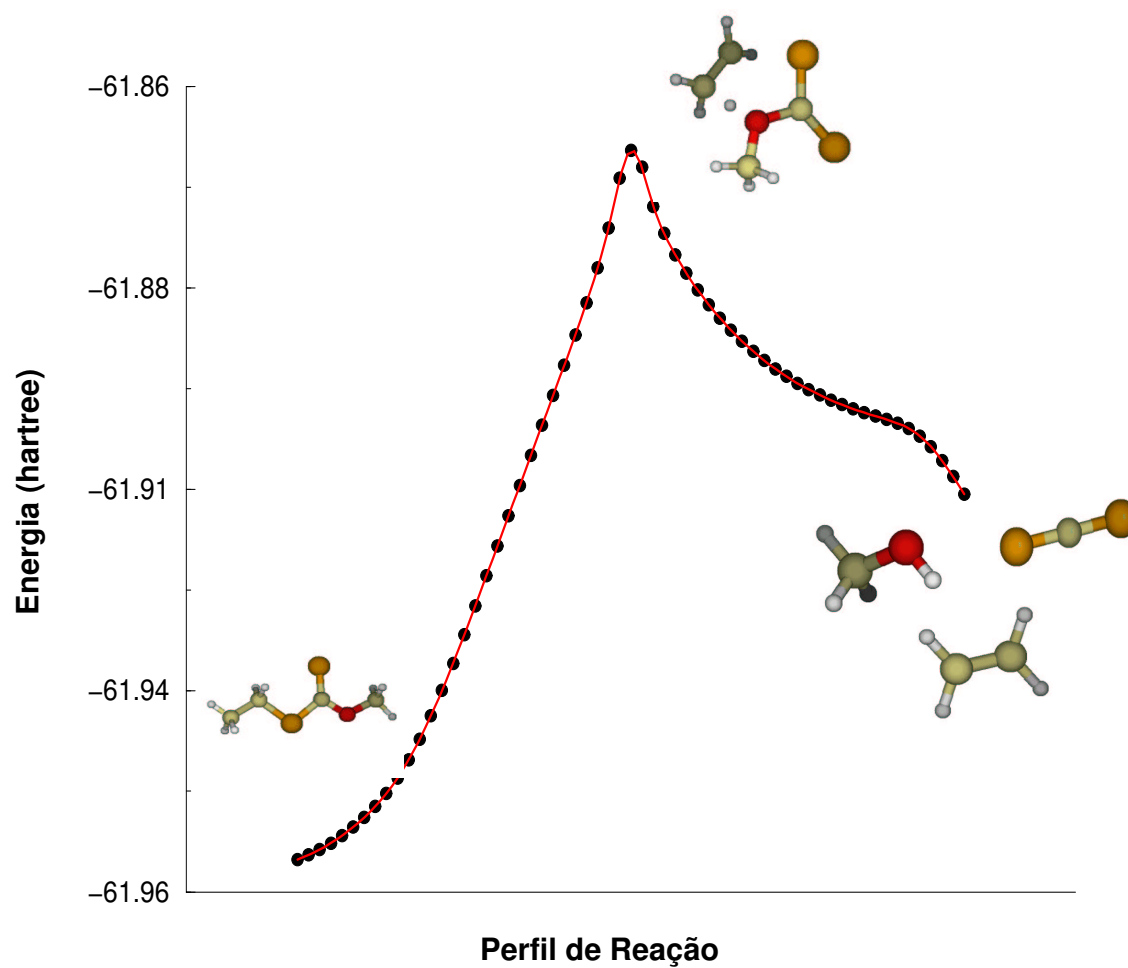


Figura 4.18: IRC para a reação de eliminação interna do etil xantato via TS(2).

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Os resultados iniciais deste trabalho mostraram que cálculos de estrutura eletrônica com métodos sofisticados e conjuntos de funções de base extensas são computacionalmente caros, sendo proibitivos para sistemas complexos. Uma alternativa encontrada foi o uso do método aditivo de energia com funções de base com pseudopotencial. E ainda, para sistemas maiores, o uso do método ONIOM.

Esta metodologia foi testada com sucesso no cálculo de afinidades por próton e eletrônica de alcoóis e tióis com cadeias carbônicas lineares e variáveis. Os valores obtidos para as duas propriedades estudadas foram próximos aos valores experimentais, com desvio médio na ordem de 3,0 kJ/mol para a AP e 0,04 eV para a AE. Observou-se uma relação interessante entre AP e AE, que poderá ser melhor discutida em trabalhos futuros.

O uso do método aditivo de energia através de ONIOM com funções de base adaptadas ao pseudopotencial mostrou-se como uma metodologia eficiente também para o estudo dos mecanismos de reação de eliminação interna de xantatos. Os resultados obtidos neste trabalho são coerentes com os dados encontrados na literatura, usando-se cálculos no nível CCSD(T)/aug-cc-pVDZ.

Para o composto mais simples - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SC}(=\text{S})\text{OCH}_3$, a reação E_i mostrou-se um processo endotérmico, apresentando variação de entalpia de 30,2 kcal/mol. Já para o xantato mais complexo - $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHSC}(=\text{S})(\text{OCH}_3)$, o processo é altamente exotérmico, com $\Delta H = -45,9$ kcal/mol. Esta diferença se deve à formação do composto estilbeno, que por sua alta planaridade e delocalização eletrônica é mais estável que o etileno.

Os estados de transição propostos para os mecanismos de reação dos dois xantatos foram caracterizados pelos métodos STQN e IRC. Para o etil xantato, observa-se que ambos os processos são energeticamente possíveis, pois as barreiras de energia são próximas. Já para o xantato precursor do estilbeno, o processo via TS(1) é energeticamente favorável em relação ao TS(2). Ainda pode-se explorar o estudo do mecanismo de reação de outros xantatos precursores, usando a metodologia aplicada neste trabalho.

Apêndice A

Estruturas das moléculas estudadas

As estruturas das moléculas estudadas foram otimizadas no nível de teoria MP2/B0.

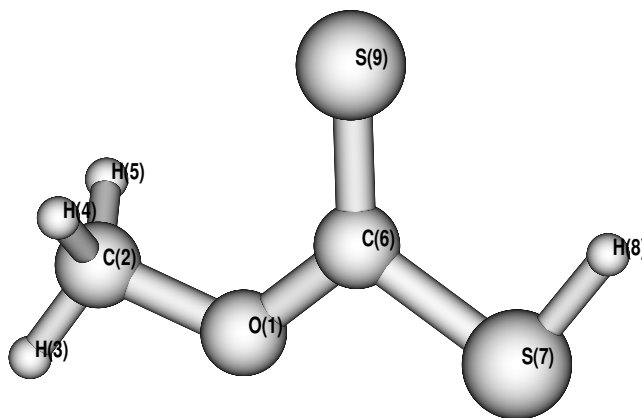


Figura A.1: Estrutura Molecular do Ácido Xântico

Tabela A.1: Coordenadas Cartesianas do Ácido Xântico

Atomo	x	y	z
O (1)	1.249005	0.000000	0.438940
C (2)	1.401217	0.000000	1.932783
H (3)	2.504693	0.000000	2.077565
H (4)	0.923815	0.917960	2.355814
H (5)	0.923815	-0.917960	2.355814
C (6)	-0.031304	0.000000	-0.104162
S (7)	0.172082	0.000000	-1.941628
H (8)	-1.190260	0.000000	-2.200109
S (9)	-1.507931	0.000000	0.749608

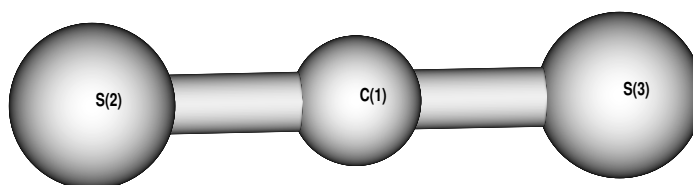


Figura A.2: Estrutura Molecular do Dissulfeto de Carbono

Tabela A.2: Coordenadas Cartesianas do Dissulfeto de Carbono

Atomo	x	y	z
C (1)	-0.000435	0.000000	-0.000251
S (2)	-0.815857	0.000000	1.413294
S (3)	0.816020	0.000000	-1.413199

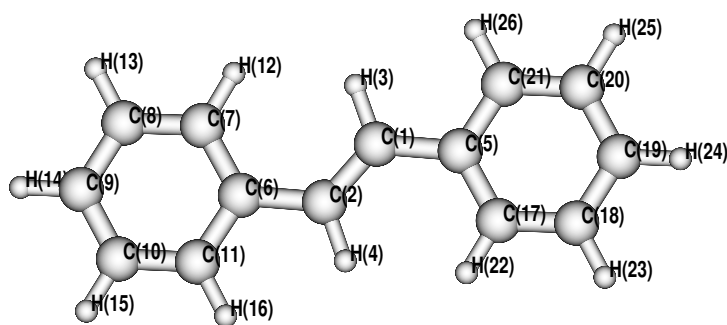


Figura A.3: Estrutura Molecular do Estilbeno

Tabela A.3: Coordenadas Cartesianas do Estilbeno

Atomo	x	y	z
C (1)	-0.093048	0.000000	-0.687765
C (2)	0.093048	0.000000	0.687765
H (3)	0.798624	0.000000	-1.351307
H (4)	-0.798624	0.000000	1.351307
C (5)	-1.404704	0.000000	-1.420863
C (6)	1.404704	0.000000	1.420863
C (7)	2.660250	0.000000	0.768078
C (8)	3.850067	0.000000	1.509580
C (9)	3.815452	0.000000	2.918238
C (10)	2.574515	0.000000	3.576662
C (11)	1.381978	0.000000	2.832858
H (12)	2.715089	0.000000	-0.316943
H (13)	4.806174	0.000000	0.988913
H (14)	4.741736	0.000000	3.489985
H (15)	2.531807	0.000000	4.664351
H (16)	0.424760	0.000000	3.352007
C (17)	-2.660250	0.000000	-0.768078
C (18)	-3.850067	0.000000	-1.509580
C (19)	-3.815452	0.000000	-2.918238
C (20)	-2.574515	0.000000	-3.576662
C (21)	-1.381978	0.000000	-2.832858
H (22)	-2.715089	0.000000	0.316943
H (23)	-4.806174	0.000000	-0.988913
H (24)	-4.741736	0.000000	-3.489985
H (25)	-2.531807	0.000000	-4.664351
H (26)	-0.424760	0.000000	-3.352007

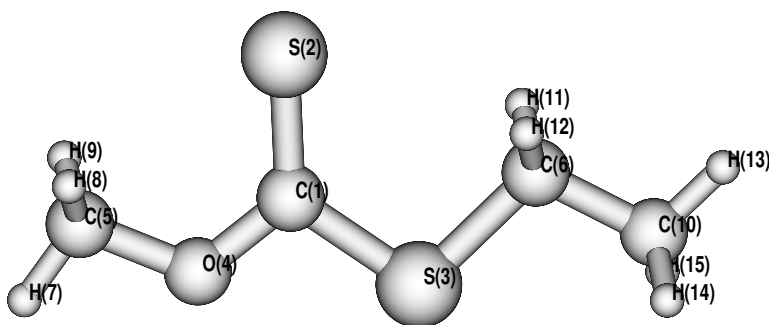


Figura A.4: Estrutura Molecular do Etil Xantato

Tabela A.4: Coordenadas Cartesianas do Etil Xantato

Átomo	x	y	z
C (1)	-0.737058	0.000000	0.064398
S (2)	-0.652488	0.000000	1.770877
S (3)	0.668392	0.000000	-1.115683
O (4)	-1.903051	0.000000	-0.703337
C (5)	-3.231211	0.000000	-0.004764
C (6)	2.158792	0.000000	0.078361
H (7)	-3.960839	0.000000	-0.845291
H (8)	-3.322650	-0.917265	0.627072
H (9)	-3.322650	0.917265	0.627072
C (10)	3.471176	0.000000	-0.770590
H (11)	2.085523	0.910066	0.723958
H (12)	2.085523	-0.910066	0.723958
H (13)	4.351359	0.000000	-0.075065
H (14)	3.541736	-0.909764	-1.421274
H (15)	3.541736	0.909764	-1.421274

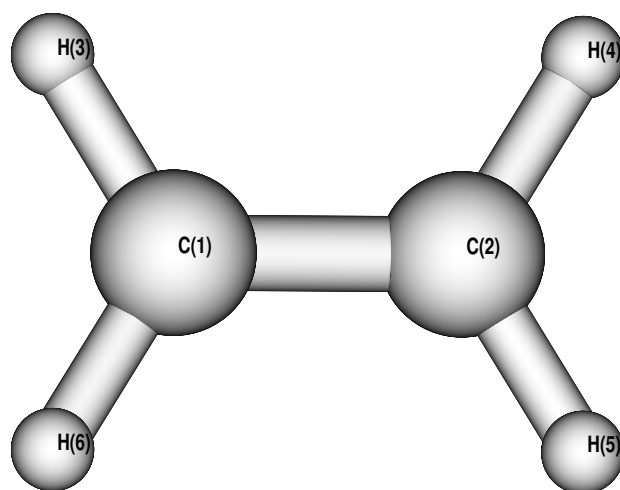


Figura A.5: Estrutura Molecular do Etileno

Tabela A.5: Coordenadas Cartesianas do Etileno

Atomo	x	y	z
C (1)	0.000000	0.000000	-0.694089
C (2)	0.000000	0.000000	0.694089
H (3)	0.949250	0.000000	-1.276939
H (4)	0.949250	0.000000	1.276939
H (5)	-0.949250	0.000000	1.276939
H (6)	-0.949250	0.000000	-1.276939

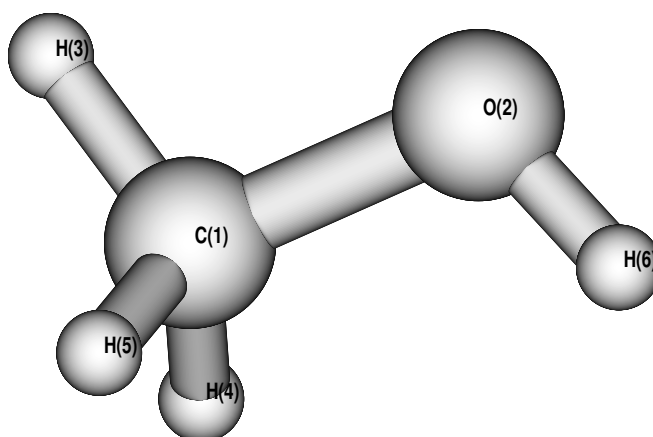


Figura A.6: Estrutura Molecular do Metanol

Tabela A.6: Coordenadas Cartesianas do Metanol

Atomo	x	y	z
C (1)	0.033728	0.000000	-0.704213
O (2)	0.062943	0.000000	0.785192
H (3)	1.104650	0.000000	-1.013310
H (4)	-0.475002	-0.918857	-1.100097
H (5)	-0.475002	0.918857	-1.100097
H (6)	-0.860562	0.000000	1.157248

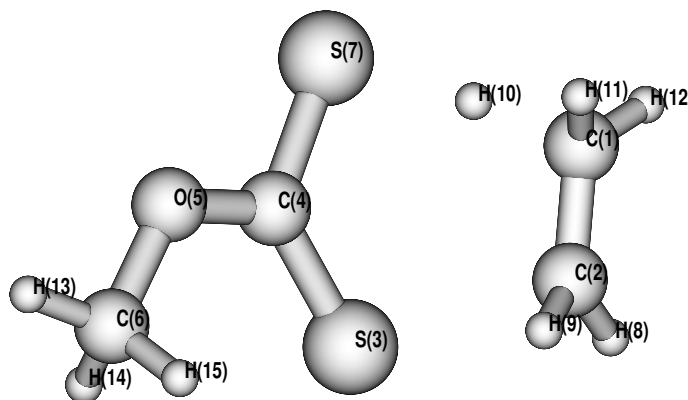


Figura A.7: Estrutura Molecular do TS(1) do Etil Xantato

Tabela A.7: Coordenadas Cartesianas do TS(1) do Etil Xantato

Atomo	x	y	z
C (1)	0.000000	0.000000	0.000000
C (2)	0.000000	0.000000	1.439075
S (3)	2.457888	0.000000	2.328764
C (4)	3.147456	-0.790887	0.932547
O (5)	3.843747	-2.007211	0.995183
C (6)	4.132763	-2.617647	2.335153
S (7)	2.944493	-0.161561	-0.712714
H (8)	-0.127203	0.947629	2.003847
H (9)	-0.144545	-0.945150	2.006063
H (10)	1.276590	0.001279	-0.383233
H (11)	-0.333340	-0.937928	-0.503592
H (12)	-0.311849	0.948140	-0.498725
H (13)	4.752126	-3.507696	2.080911
H (14)	4.697380	-1.890373	2.970829
H (15)	3.178848	-2.912003	2.838597

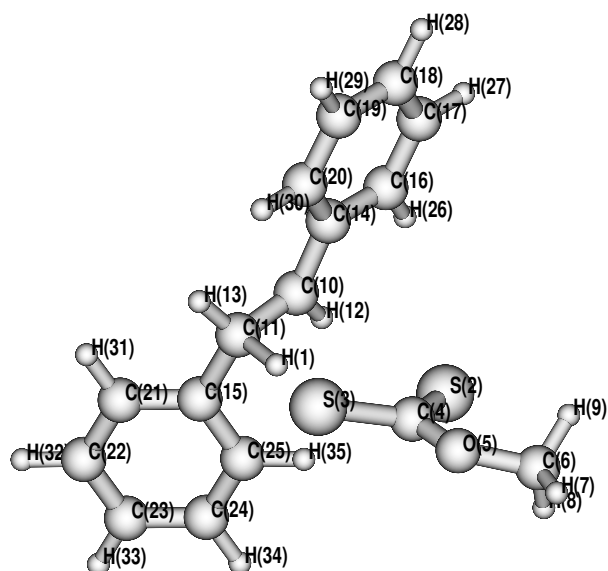


Figura A.8: Estrutura Molecular do TS(1) do Xantato Precursor do Estilbeno

Tabela A.8: Coordenadas Cartesianas do TS(1) do Xantato Precursor do Estilbeno

Atomo	x	y	z
H (1)	0.831915	-0.398800	1.624651
S (2)	-1.020326	-0.720849	-0.810460
S (3)	-0.208110	-1.890054	1.953277
C (4)	-1.175172	-1.878990	0.477530
O (5)	-2.070078	-2.868708	0.429590
C (6)	-3.001661	-3.073755	-0.668688
H (7)	-3.572987	-3.955723	-0.371633
H (8)	-3.651074	-2.199336	-0.777411
H (9)	-2.452503	-3.251764	-1.598661
C (10)	1.818442	0.680383	0.164644
C (11)	1.646346	0.589924	1.566312
H (12)	1.239628	1.432308	-0.367320
H (13)	2.475026	0.133313	2.112515
C (14)	2.646015	-0.177849	-0.665015
C (15)	0.997590	1.737305	2.303991
C (16)	2.689933	0.082125	-2.056496
C (17)	3.464227	-0.715646	-2.905303
C (18)	4.189591	-1.797116	-2.370267
C (19)	4.142403	-2.076558	-0.988823
C (20)	3.378349	-1.271570	-0.139156
C (21)	1.654962	2.321653	3.403550
C (22)	1.064322	3.386805	4.104697
C (23)	-0.192539	3.879691	3.711228
C (24)	-0.855593	3.293195	2.617580
C (25)	-0.268544	2.223958	1.921957
H (26)	2.103554	0.901380	-2.466137
H (27)	3.492756	-0.510765	-3.972481
H (28)	4.784930	-2.427557	-3.028025
H (29)	4.693566	-2.921819	-0.584647
H (30)	3.335103	-1.506233	0.919151
H (31)	2.629137	1.946690	3.714206
H (32)	1.583457	3.829194	4.953190
H (33)	-0.652356	4.703949	4.253263
H (34)	-1.835658	3.657275	2.315026
H (35)	-0.805225	1.753434	1.101838

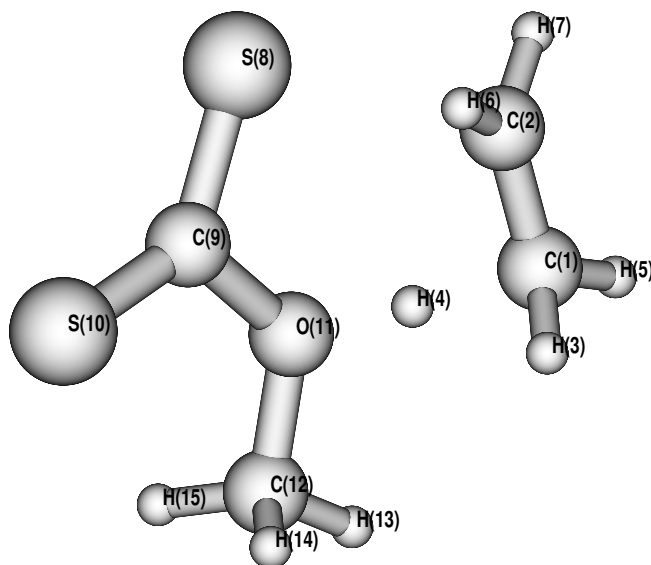


Figura A.9: Estrutura Molecular do TS(2) do Etil Xantato

Tabela A.9: Coordenadas Cartesianas do TS(2) do Etil Xantato

Atomo	x	y	z
C (1)	2.385044	0.824086	-0.237673
C (2)	2.481303	-0.599848	-0.139013
H (3)	2.296511	1.259731	-1.260529
H (4)	1.085620	0.988238	0.217431
H (5)	2.948322	1.426714	0.511385
H (6)	2.286236	-1.251312	-1.017698
H (7)	2.958970	-1.081089	0.739349
S (8)	0.212841	-1.597580	0.871636
C (9)	-0.703503	-0.328790	0.082121
S (10)	-1.959388	-0.318654	-1.073380
O (11)	-0.119582	1.029006	0.561711
C (12)	-0.800761	2.316556	0.169163
H (13)	-0.197576	3.108936	0.672711
H (14)	-0.808339	2.429784	-0.942144
H (15)	-1.840828	2.274667	0.566128

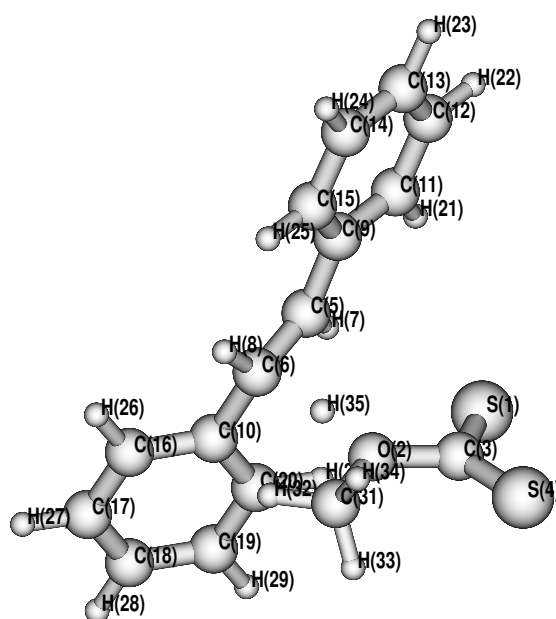


Figura A.10: Estrutura Molecular do TS(2) do Xantato Precursor do Estilbeno

Tabela A.10: Coordenadas Cartesianas do TS(2) do Xantato Precursor do Estilbeno

Atomo	x	y	z
S (1)	-1.034230	-0.619446	-1.016024
O (2)	-0.358517	-1.373184	1.421721
C (3)	-1.152735	-1.754533	0.293091
S (4)	-2.046121	-3.204232	0.401081
C (5)	1.801709	0.576319	0.122230
C (6)	1.556248	0.441939	1.495236
H (7)	1.250513	1.346502	-0.411324
H (8)	2.276294	-0.147157	2.065679
C (9)	2.667297	-0.256066	-0.708458
C (10)	0.899520	1.548560	2.285140
C (11)	2.622892	-0.059498	-2.107593
C (12)	3.419973	-0.832783	-2.960748
C (13)	4.265772	-1.815823	-2.417875
C (14)	4.321183	-2.020315	-1.022788
C (15)	3.527352	-1.246184	-0.172824
C (16)	1.481996	1.971578	3.495414
C (17)	0.885170	2.989718	4.258582
C (18)	-0.303391	3.596952	3.816129
C (19)	-0.892178	3.171899	2.610889
C (20)	-0.299765	2.150178	1.851921
H (21)	1.941547	0.678659	-2.522586
H (22)	3.370422	-0.684497	-4.036250
H (23)	4.879819	-2.426369	-3.077025
H (24)	4.976839	-2.783028	-0.609955
H (25)	3.579233	-1.413561	0.898517
H (26)	2.406182	1.511335	3.842075
H (27)	1.348243	3.308779	5.190636
H (28)	-0.767976	4.385703	4.404616
H (29)	-1.819524	3.625473	2.266755
H (30)	-0.785259	1.804596	0.942787
C (31)	-0.465375	-2.017339	2.733188
H (32)	0.195269	-1.439938	3.385554
H (33)	-1.501272	-1.958246	3.072904
H (34)	-0.147390	-3.058904	2.655026
H (35)	0.566887	-0.466805	1.312920

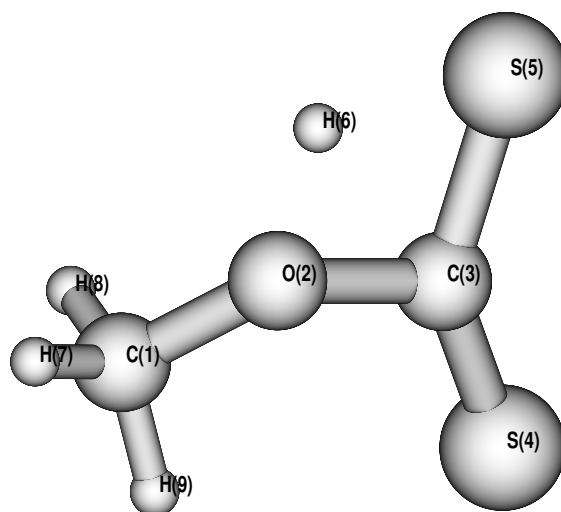


Figura A.11: Estrutura Molecular do TS(3) do Ácido Xântico

Tabela A.11: Coordenadas Cartesianas do TS(3) do Ácido Xântico

Átomo	x	y	z
C (1)	-1.270117	0.165788	1.977881
O (2)	-0.016502	-0.250990	1.262592
C (3)	0.110686	-0.075494	-0.334715
S (4)	-1.152308	-0.415050	-1.379138
S (5)	1.813161	0.444749	-0.346435
H (6)	1.163861	0.249918	1.229493
H (7)	-1.158935	-0.206067	3.023008
H (8)	-1.365612	1.280340	1.937668
H (9)	-2.124362	-0.333222	1.459268

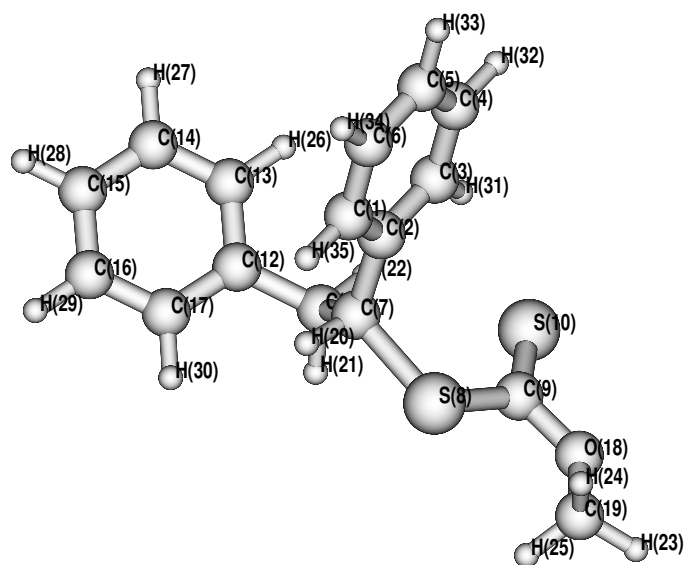


Figura A.12: Estrutura Molecular do Xantato Precursor do Estilbeno

Tabela A.12: Coordenadas Cartesianas do Xantato Precursor do Estilbeno

Atomo	x	y	z
C (1)	0.752275	-0.044809	-2.459022
C (2)	0.763238	0.109681	-1.060503
C (3)	1.999026	0.173401	-0.388834
C (4)	3.200475	0.079909	-1.107267
C (5)	3.183536	-0.079023	-2.504820
C (6)	1.953498	-0.142151	-3.180216
C (7)	-0.584985	0.183882	-0.320604
S (8)	-1.171981	2.012600	0.055446
C (9)	-0.356053	2.659986	1.595651
S (10)	0.658165	1.833481	2.681285
C (11)	-0.788683	-0.822186	0.878817
C (12)	-0.904661	-2.266696	0.345777
C (13)	0.218921	-3.113011	0.303750
C (14)	0.113690	-4.418581	-0.204042
C (15)	-1.122342	-4.897221	-0.673232
C (16)	-2.251970	-4.060008	-0.629999
C (17)	-2.141265	-2.754752	-0.122417
O (18)	-0.680479	3.993471	1.874917
C (19)	-1.534728	4.856620	0.992573
H (20)	-1.398274	-0.033572	-1.058745
H (21)	-1.726318	-0.534324	1.416041
H (22)	0.044808	-0.737438	1.610010
H (23)	-1.537292	5.814006	1.516339
H (24)	-1.071936	4.943615	0.005163
H (25)	-2.542347	4.435266	0.930401
H (26)	1.179748	-2.752523	0.662624
H (27)	0.992742	-5.059860	-0.231188
H (28)	-1.205567	-5.909023	-1.065913
H (29)	-3.214992	-4.423419	-0.984788
H (30)	-3.023487	-2.116335	-0.083738
H (31)	2.029212	0.303244	0.686580
H (32)	4.148765	0.132114	-0.576268
H (33)	4.117499	-0.154585	-3.058531
H (34)	1.927074	-0.269422	-4.260716
H (35)	-0.195966	-0.099701	-2.989907

Apêndice B

Conjuntos de Funções de Base

Tabela B.1: Conjunto de funções de base B0 (31) e B1(311/11) para o Hidrogênio.

	Expoente	Coefficiente
1 S	13.0077	0.0335
2 S	1.9621	0.2347
3 S	0.4445	0.8138
1 S	0.1219	1.0000
1 S	0.0360	1.0000
1 P	2.2000	1.0000
1 P	0.5500	1.0000

Tabela B.2: Conjunto de funções de base B0 (311/11) e B1 (311/11/11/1) para o Carbono, Oxigênio e Enxofre.

	Expoente	Coefficiente	Coefficiente
C			
1 SP	4.2860	-0.2015	0.1292
2 SP	1.0460	0.1112	0.4156
3 SP	0.3447	0.9768	0.6074
1 SP	0.1128	1.0000	1.0000
1 SP	0.0438	1.0000	1.0000
1 D	1.6000	1.0000	
1 D	0.4000	1.0000	
1 F	0.8000	1.0000	
O			
1 SP	4.2860	-0.2015	0.1292
2 SP	1.0460	0.1112	0.4156
3 SP	0.3447	0.9768	0.6074
1 SP	0.1128	1.0000	1.0000
1 SP	0.0438	1.0000	1.0000
1 D	1.6000	1.0000	
1 D	0.4000	1.0000	
1 F	0.8000	1.0000	
S			
1 SP	4.2860	-0.2015	0.1292
2 SP	1.0460	0.1112	0.4156
3 SP	0.3447	0.9768	0.6074
1 SP	0.1128	1.0000	1.0000
1 SP	0.0438	1.0000	1.0000
1 D	1.6000	1.0000	
1 D	0.4000	1.0000	
1 F	0.8000	1.0000	

Referências Bibliográficas

- [1] Streitwieser, A.; Heathcock, C. H.; Kosower, E. M. *Introduction to Organic Chemistry*; Macmillan Publishing Company: New York, 1992.
- [2] Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B. *Organic Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, 2004.
- [3] <http://www.iupac.org>, acessada em Abril 2006.
- [4] Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press: New York, 2003.
- [5] Carey, F. A. *Organic Chemistry*; McGraw-Hill Companies, Inc.: New York, 2003.
- [6] Pereira, P. A. P.; Andrade, J. R. *Quim. Nova* **1998**, 21, 744.
- [7] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons, LTD: New York, 1980.
- [8] Jones, M. *Organic Chemistry*; W. W. Norton & Company: New York, 2005.
- [9] Voet, D.; Voet, J. G.; Pratt, C. W. *Fundamentos de Bioquímica*; Artmed Editora: Porto Alegre, 2002.
- [10] Hurd, C. D.; Blunck, F. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 2419.
- [11] Erickson, J. A.; Kahn, S. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6271.
- [12] Seymour, R. B.; Jr, C. E. C. *Polymer Chemistry*; Marcel Dekker, Inc.: New Jersey, 1996.
- [13] Penha, F. G.; Spier, V. C.; Debacher, N. A. *Quim. Nova* **2001**, 24, 612.

- [14] Hunter, R. J. *Introduction to Modern Colloid Science*; Oxford University Press Inc.: New York, 1993.
- [15] Liu, R. H. *J. Nutr.* **2004**, *134*, 3479.
- [16] Mgbonyebi, O. P.; Russo, J.; Russo, I. H. *Int. J. Oncol.* **1998**, *12*, 865.
- [17] Wolter, F.; Ulrich, S.; Stein, J. *J. Nutr.* **2004**, *134*, 3219.
- [18] Claes, L.; Kwasniewski, S.; Deleuze, M. S.; François, J. P. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2001**, *549*, 63.
- [19] Oliveira, H. P. M.; Cossiello, R. F.; Atvars, T. D. Z. *Quim. Nova* **2006**, *29*, 277.
- [20] Deakyne, C. A. *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *227*, 601.
- [21] Swart, M.; Bickelhaupt, F. M. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 281.
- [22] Gasteiger, J.; Hutchings, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6489.
- [23] Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keith, R. L. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*; HarperCollins College Publishers: New York, 1993.
- [24] Gal, J.; Maria, P.; Raczynska, E. D. *J. Mass Spectrom.* **2001**, *36*, 699.
- [25] Rienstra-Kiracofe, J. C.; Tschumper, G. S.; Schaefer III, H. F.; Nandi, S.; Ellison, G. B. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 231.
- [26] McQuarrie, D. A.; Simon, J. D. *Physical Chemistry: a Molecular Approach*; University Science Books: California, 1997.
- [27] Metz, R. B.; Weaver, A.; Bradforth, S. E.; Kitsopoulos, T. N.; Neumark, D. M. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1377.
- [28] Wang, X.; Woo, H.; Wang, L. *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 5047.
- [29] Modelli, A.; Mussoni, L.; Fabbri, D. *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 6482.
- [30] Wu, Z. J.; Kawazoe, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *423*, 1.
- [31] Levine, I. N. *Quantum Chemistry*; Prentice-Hall, Inc.: New Jersey, 1991.

- [32] Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*; John Wiley & Sons, LTD: England, 2002.
- [33] Custodio, R.; Politi, R. S.; Segala, M.; Haiduke, R. L. A. *Quim. Nova* **2002**, *25*, 159.
- [34] Atkins, P. W.; Holker, J. S. E.; Holliday, A. K. *Quanta: a Handbook of Concepts*; Oxford University Press: Oxford, 1979.
- [35] Hanna, M. W. *Quantum Mechanics in Chemistry*; W. A. Benjamin, Inc.: California, 1969.
- [36] Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69.
- [37] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Publications, INC: New York, 1996.
- [38] Burden, F. R.; Wilson, R. M. *Advan. Phys.* **1972**, *21*, 825.
- [39] Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2657.
- [40] Huzinaga, S. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1965.
- [41] Hehre, W. J.; Radon, L.; Schleyer, P. V. R.; Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1996.
- [42] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [43] Jensen, F. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 0000.
- [44] Krauss, M.; Stevens, W. J. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1984**, *35*, 357.
- [45] Stevens, W. J.; Basch, H.; Krauss, M. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026.
- [46] Christiansen, P. A.; Lee, Y. S.; Pitzer, K. S. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4445.
- [47] Goddard III, W. A. *Phys. Rev.* **1968**, *174*, 659.
- [48] Sant'Anna, C. M. R. *Quim. Nova* **2002**, *25*, 505.
- [49] Lowe, J. P. *Quantum Chemistry*; Academic Press, Inc.: California, 1978.

- [50] Rogers, D. W. *Computational Chemistry Using the PC*; VCH Publishers. Inc.: New York, 1994.
- [51] Leininger, M. L.; Allen, W. D.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9213.
- [52] Purvis III, G. D.; Barlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910.
- [53] Scuseria, G. E.; Scheiner, A.; Lee, T. J.; Rice, J. E.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 2881.
- [54] Duarte, H. A. *Quim. Nova* **2001**, *24*, 501.
- [55] Morgon, N. H.; Custodio, R. *Quim. Nova* **1995**, *18*, 44.
- [56] Seminario, J. M.; Politzer, P. *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry*; Elsevier Science B. V.: Amsterdam, 1995.
- [57] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2155.
- [58] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 9173.
- [59] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [60] Lynch, B. J.; Fast, P. L.; Harris, M.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4811.
- [61] Braga, A. A. C.; Morgon, N. H. *Quim. Nova* **2006**, *29*, 187.
- [62] Humbel, S.; Sieber, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 1959.
- [63] Svensson, M.; Humbel, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 3654.
- [64] Jean, Y.; Demachy, I.; Lledos, A.; Maseras, F. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2003**, *632*, 131.
- [65] Espinosa-García, J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5686.
- [66] Li, Q. S.; Zhao, Q.; Zhang, S. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6430.
- [67] Dapprich, S.; Komáromi, I.; Byun, K. S.; Morokuma, K.; Frisch, N. J. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1999**, *461*, 1.

- [68] McQuarrie, D. A.; Simon, J. D. *Molecular Thermodynamics*; University Science Books: California, 1999.
- [69] <http://www.cmbi.ru.nl/molden/molden.html>, acessada em Maio 2005.
- [70] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98 (Revision A.9)*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 1998.
- [71] <http://webbook.nist.gov/chemistry>, acessada em Maio 2005.
- [72] Scott, A. P.; Radom, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
- [73] Hauhut, G.; Pulay, R. J. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3093.
- [74] Peterson, P. E.; Abu-Omar, M.; Johnson, T. W.; Parham, R.; Goldin, D.; Henry, C.; A., C.; Dunn, K. M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5927.
- [75] Jensen, F. *Introduction of Computational Chemistry*; John Wiley & Sons, LTD: England, 1999.
- [76] Helgaker, T.; Gauss, J.; Jørgensen, P.; Olsen, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 2430.
- [77] Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523.
- [78] Peng, C.; Schlegel, H. B. *Israel J. of Chem* **1993**, *33*, 449.
- [79] Claes, L.; François, J. P.; Deleuze, M. S. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 2023.

- [80] Harris, D. A.; Bertolucci, M. D. *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*; Dover Publications, Inc.: New York, 1978.
- [81] Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363.
- [82] Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5853.
- [83] Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.

Índice Remissivo

- Ácido Xântico, 8, 80
- Afinidade Eletrônica, 13, 73
 - Alcoóis, 67
 - Tióis, 67
- Afinidade por Próton, 11, 43, 51, 73
 - Alcoóis, 51, 65, 67
 - Tióis, 54, 65, 67
- Alcoóis, 1, 2
 - Etanol, 4
 - Metanol, 4, 8
- Dissulfeto de Carbono, 8
- Escalonamento, 56
- Estado de Transição, 41
- Estilbeno, 9
- Função de Base, 18, 21
 - Contração, 22
 - Difusas, 26
 - Polarização, 25
 - Pseudopotencial, 27, 67
- IRC, 88
- Método
 - Ab initio*, 29
 - Aditivo de Energia, 45, 64, 67
 - CC, 32, 62
 - CI, 30, 61
 - Correlacionados, 29
 - DFT, 34
 - HF, 18, 19, 60
 - IMOMM, 37
 - IMOMO, 37
 - MPn, 31, 60, 61
 - ONIOM, 38, 46, 67, 82
 - SCF, 17
 - Semi-empíricos, 29
- Mecanismo de Reação
 - Eliminação Interna, 40, 75
- Operador
 - Coulomb, 19
 - Fock, 19
 - Hamiltoniano, 14, 15
 - Troca, 19
- Tempo de Processamento, 60
- Tióis, 1, 6
- Xantatos, 1, 8, 75
 - Etil Xantato, 8, 75
 - Xantato Precursor, 82