

**Estudo Teórico do Mecanismo de
Acoplamento-cruzado Envolvido na Reação
de Formação da Ligação Ph-Ph Catalisada
por Paládio via PhB(OH)_2 ($\text{Ph}=\text{C}_6\text{H}_5$)**

Maurício Chagas da Silva
isobestico@gmail.com

Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon
nelson@iqm.unicamp.br

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEP. FÍSICO-QUÍMICA

28/02/2005

UNIDADE	I Ch	
Nº CHAMADA	UNICAMP	
	Si38e	
V	EX	
TOMBO BC/	65419	
PROC.	16-86-05	
C	☐	D ☒
PREÇO	11,00	
DATA	24-8-05	
Nº CPD	—	

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

Bis.id. 361707

Si38e

Silva, Maurício Chagas da.

Estudo teórico do mecanismo de acoplamento-cruzado envolvido na reação de formação da ligação Ph-Ph catalisada por paládio via PhB (OH)₂ (Ph=C₆H₅) / Maurício Chagas da Silva. — Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientador: Nelson Henrique Morgon.

Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Mecanismo de reação. 2. Funções de base.
3. Pseudopotencial – SBK. 4. Suzuki-Miyaura. I. Morgon, Nelson Henrique. II. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Theoretical studying of cross coupling mechanism presented in palladium-catalized Ph-Ph bond formation reaction by PhB (Oh)₂ (Ph=C₆H₅).

Palavras-chave em inglês: Reaction mechanism, Base functions, Pseudopotential – SBK, Suzuki-Miyaura.

Área de concentração: Físico-Química.

Titulação: Mestre em Físico-Química.

Banca examinadora: Prof. Dr. Nelson Henrique Morgan (orientador), Prof. Dr. Yuji Takahata (examinador interno), Prof. Dr. Milan Trsic (examinador externo).

Data de defesa: 28/02/2005.

Agradecimentos

Faço presente os meus sinceros agradecimentos:

- às pessoas mais importante na minha vida, minha família. Agradeço a minha mãe Iacira, ao meu pai Pedro Maurício, e a minha irmã Mônica por todo o amor e carinho que tenho recebido nessa minha vida. Sem o amor de minha família não haveria alicerces sólidos suficientes para me amparar nas buscas de meus sonhos. A minha família agradeço e dedico esse trabalho;
- a todo o corpo docente do instituto de química (IQ/UNICAMP), principalmente aos professores Pedro Vazquez, Rogério Custódio, Yuji Takahata, Yushiya Hase, Regina Buffon e José de Alencar, que através desses anos de convívio tem me instruído no conhecimento da química e suas implicações para com a sociedade
- ao meu orientador, Prof^o Dr. Nelson Henrique Morgon, por todos os valiosos ensinamentos transmitidos nesses três anos de convívio;
- a todos os meus amigos que sempre estiveram ao meu lado nas horas ruins e boas, em especial à Maria Amália, ao Alle Pires, e ao Michel Cesarino;
- por fim agradeço à FAPESP pelo fomento fornecido durante esses dois anos de trabalho.

Curriculum Vitae

1. Dados Pessoais

Nome: Maurício Chagas da Silva. **Data de Nasc. :** 28 / 10 / 1980.

Natural de: Rio de Janeiro, RJ. **Nacionalidade:** Brasileiro.

Endereço: rua Culto à Ciência 44 , apartamento 42.

Cidade: Campinas. **Bairro:** Botafogo. **UF:** SP.

CEP: 13020-060. **Fone:** (19) 32339049.

e-mail: isobestico@gmail.com.

2. Escolaridade

1. Mestrado em Química - *Universidade Estadual de Campinas.*

Ingresso: 1º sem./2003. Egresso: 28/02/2005.

2. Licenciatura em Química - *Universidade Estadual de Campinas.*

Ingresso: 1º sem./2003. Egresso: 2º sem./2004.

3. Bacharelado em Química - *Universidade Estadual de Campinas.*

Ingresso: 1º sem./1999. Egresso: 2º sem./2002.

3. Histórico Acadêmico

- Iniciação Científica :

1. Projeto : “*Estudo Teórico da Superfície Potencial Envolvida na Reação*
 $X^- + H_3AY = XAH_3 + ,Y^-$ ($X, Y = F, Cl, Br, I$; $A = C, Si, Ge, Sn$)”.

Orientador: Prof. Dr. Nelson H. Morgon. Período: 12/01 à 11/02.

2. Projeto: “*Estudo Comparativo da Adsorção de Pigmentos Coloridos de Óleos Comestíveis em Argilas Naturais Brasileiras*”.

Orientador: Prof. Dr. José de Alencar S. Período: 08/00 à 07/01

- Monitoria:

1. Disciplina : “*QG102 - Química Geral Experimental*”.
Períodos : 2º sem. 2001, 1º sem. 2001 e 2º sem. 2000.
2. Disciplina : “*QF530 - Intr. Quim. Quântica e Esp. Optica Molecular*”.
Período : 2º sem. 2004

4. Resumos em Congressos

1. XII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Caxambú, MG; 11/2003.
Trabalho: “*Estudo Estrutural de Ariloxiciclofosfazenio Através de Cálculos Teóricos Utilizando ONIOM.*”
2. X Congresso Interno de Iniciação Científica - UNICAMP; 09/2002 .
Trabalho : “*Estudo Teórico da Superfície Potencial Envolvida na Reação em Fase Gasosa : $X^- + H_3AY = XAH_3 + Y^-$ ($X, Y = F, Cl, Br, I$; $A = C, Si, Ge, Sn$)*”.
3. X Congresso Interno de Iniciação Científica - UNICAMP; 09/2002 .
Trabalho : “*Estudo Teórico da Afinidade por Próton (AP) em Sistemas $XCH_2CO_2^- + H^+ = XCH_2CO_2H$ ($X = F, Cl, Br, I$)*” .
4. IX Congresso Interno de Iniciação Científica - UNICAMP; 09/2001 .
Trabalho : “*Estudo Comparativo da Adsorção de Pigmentos Coloridos de Óleos Comestíveis em Argilas Naturais Brasileiras*”.

Resumo

ESTUDO TEÓRICO DO MECANISMO DE ACOPLAMENTO-CRUZADO ENVOLVIDO NA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DA LIGAÇÃO Ph-Ph CATALISADA POR PALÁDIO VIA $\text{PhB}(\text{OH})_2$ ($\text{Ph}=\text{C}_6\text{H}_5$)

Através do método da coordenada geradora obteve-se diversos conjuntos de bases atômicas adaptadas a pseudopotencial (ECP-SBK) para B, C, N, O, F, P, S, Cl e Pd, utilizando o funcional de densidade *B3LYP*. Avaliou-se a qualidade das bases empregando-nas no estudo de sistemas modelos (H^- , F^- , Cl^- , HO^- , HS^- , BH_2^- , NH_2^- , PH_2^- , CH_3^- , CH_2F^- , CH_2Cl^- , $\text{B}(\text{OH})_2\text{O}^-$, CH_3O^- , CH_3S^- , $\text{CH}_2\text{FCO}_2^-$ e $\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-$), sendo os resultados de AP comparados com os valores obtidos com metodologias bem descritas na literatura (G3MP2 e G3B3). Obteve-se desvios absolutos por volta de aproximadamente 10 kJ/mol no cálculo da AP dos sistemas modelos estudado. Através desses estudos executados em diferentes metodologias empregando DFT e QCISD(T) foi possível desenvolver uma metodologia de trabalho que permitisse o estudo da formação da ligação PhPh em fase gasosa, segundo o mecanismo de Suzuki-Miyaura. O estudo da superfície potencial envolvida no mecanismo de Suzuki-Miyaura, em fase gasosa, mostrou um caráter exergônico acentuado quando o Cl^- é considerado parte integrante da etapa de transmetalização. Observou-se nesse caso, que a etapa determinante é a transmetalização com uma barreira potencial da ordem de 35 kcal/mol. A etapa de adição oxidativa nas condições estudadas apresentou um mecanismo concertado e não iônico-dissociativo, e a barreira potencial para essa etapa é da ordem de 20 kcal/mol. Não se observou uma espécie $\text{c-Pd}(\text{PH}_3)_2\text{Ph}_2$ que fosse precursora da etapa de eliminação redutível, mas sim verificou-se que a eliminação redutível parte da espécie $\text{t-Pd}(\text{PH}_3)_2\text{Ph}_2$.

Abstract

THEORETICAL STUDYING OF CROSS-COUPPLING MECHANISM PRESENTED IN PALLADIUM-CATALYZED Ph-Ph BOND FORMATION REACTION BY $\text{PhB}(\text{OH})_2$ ($\text{Ph}=\text{C}_6\text{H}_5$)

By the generator coordinate method, atomic basis set function adapted to ECP-SBKJ was developed for B, C, N, O, F, P, S, Cl e Pd using the functional *B3LYP*. The quality of these basis set function was tested by the determination of the proton affinity (PA) in such molecular models (H^- , F^- , Cl^- , HO^- , HS^- , BH_2^- , NH_2^- , PH_2^- , CH_3^- , CH_2F^- , CH_2Cl^- , $\text{B}(\text{OH})_2\text{O}^-$, CH_3O^- , CH_3S^- , $\text{CH}_2\text{FCO}_2^-$ and $\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-$). The results was compared with standards methods like G3MP2, G3B3 and G2; by then, the absolute deviation which was observed in PA calculated to those models systems was approximately 10 kJ/mol. Besides these consideration, it was possible to develop an appropriate methodology to study the formation of PhPh bond by Suzuki-Miyaura's mechanism in gaseous phase. Studying the potential surface presented in Suzuki-Miyaura's mechanism, it was shown that the transmetallation step was extremely exergonic when the ion Cl^- is participating of this mechanism step. To this step was calculated a potential barrier of 35 kcal/mol. A concerted mechanism was observed to the oxidative oxidation step with a potential of 20 kcal/mol. To the last step of Suzuki-Miyaura's mechanism was not characterized an effective isomerization reaction, although, the specie t-Pd(PH₃)₂Ph₂ was observed to be the reagent to the reductive elimination nor the specie c-Pd(PH₃)₂Ph₂.

Índice

Índice	xiii
Lista de Tabelas	xv
Lista de Figuras	xvii
1 Introdução	1
1.1 Reações Catalisada por Paládio	1
1.2 Mecanismo de Suzuki-Miyaura	5
1.3 Fundamentação Teórica	7
1.4 Métodos Teóricos da Química Quântica	9
2 Objetivos	22
3 Metodologias Computacionais	23
3.1 Desenvolvimento de Funções de Base	24
3.2 Validação dos Conjuntos de Base	27
3.3 Cálculo da Afinidade por Próton (AP)	29
3.4 Estudo do Mecanismo de Suzuki-Miyaura	33
4 Resultados e Discussões	36
4.1 Construção dos Conjuntos de Base	36
4.2 Validação dos Conjuntos de Base	56
4.3 Análise de Desempenho	74
4.4 Validação da Metodologia de Trabalho	77
4.5 Estudo do Mecanismo de Suzuki-Miyaura	79
5 Conclusões e Perspectivas	95
Referências Bibliográficas	98

Lista de Tabelas

Tabela 4.1: Conjuntos de bases atômicas contraídas e adaptadas a pseudopotencial SBK, onde α é o coeficiente da base $\chi(\alpha) = We^{-\alpha r^2}$ e $C(\alpha)$ são os coeficientes da combinação linear de funções de base $\phi_i(\alpha) = \sum_j^N C_j(\alpha)\chi_j(\alpha)$ para os orbitais de simetria s , p , d e f	51
Tabela 4.2: Valores de AP calculados (Calc.) obtidos nos métodos I, II, e III, utilizando diferentes escalonamentos ($\lambda_{scl} = A_i, B_i$ e C_i); desvios absolutos (Δ) entre AP calculada e AP experimental (Exp.) [1]. Resultados apresentados em kJ/mol.	57
Tabela 4.3: Valores de AP calculados (Calc.) e experimentais (Exp. [1,2]) obtidos pelo método IV em dois valores de escalonamentos (λ_{scl}). Desvios absolutos (Δ) entre AP calculada e experimental e o desvio médio (Δ_{med}) dos desvios absolutos para cada λ_{scl} . Grandezas expressas em kJ/mol.	62
Tabela 4.4: Valores de AP calculados (Calc.) e experimentais (Exp. [1,2]) obtidos pelos métodos G3MP2 e G3B3. Desvios absolutos (Δ) entre AP calculada e experimental. Grandezas expressas em kJ/mol. . . .	63
Tabela 4.5: Resultados de AP e respectivos desvios em kJ/mol nos diversos métodos utilizados e valores da média dos desvios (Δ_{med}) para cada método.	64
Tabela 4.6: Valores dos coeficientes de regressão linear (R^2) entre os valores de AP calculado e experimental para as espécies moleculares estudadas, nos diferentes métodos com diferentes ajustes das frequências normais de vibração (λ_{scl}).	67
Tabela 4.7: Valores de AP experimentais (Exp. [1, 2]) e calculadas nos métodos padrão G3MP2 e G3B3, e nos métodos sugeridos I, II, III, com os fatores de ajuste das frequências de 0,9247, 1,0167 e 0,9774, respectivamente. Grandezas expressas em kJ/mol.	72

Tabela 4.8: Valores em kJ/mol das AP calculadas nos métodos sugeridos I, II e III, com os fatores de ajuste das frequências de 0,9247, 1,0167 e 0,9774, respectivamente. E valores em kJ/mol de AP da literatura [1] e de métodos similares [2]	72
Tabela 4.9: Tempo de processamento (em segundos) das várias etapas de processamentos (ET_1 , ET_2 , ET_3 , etc) nos diferentes métodos sugeridos (I, II, III e IV) e as respectivas somas parciais (SP) do tempo de processamento em segundos.	75
Tabela 4.10: Tempo total de processamento (em segundos) despendido no cálculo da AP de algumas espécies químicas nos diferentes métodos analisados.	76
Tabela 4.11: Afinidade por próton calculada (PA_{cal}) e experimental (AP_{exp}) em kJ/mol das espécies apresentadas na Fig. (3.1), em vários escalonamentos (λ_{scl}) dos modos normais vibracionais e os respectivos desvios absolutos (Desv) em kJ/mol.	78
Tabela 4.12: Comprimentos (em Å) e ângulos ($^\circ$) de ligações relevantes para algumas espécies presentes no ciclo catalítico de Suzuki-Miyaura, com $Ph=C_6H_5$ e $L=PH_3$	83

Lista de Figuras

Figura 1.1: Esquema geral de um acoplamento cruzado onde há formação de uma ligação C-C, onde R^1 e R^2 são grupos orgânicos, M^1 um metal de transição (Ni, Pd, Cu), M^2 grupo metálico eletrofílico (Al, B, Zn, Mg), X é um haleto e L_n é um ligante (PH_3 , CO).	2
Figura 1.2: Esquema da reação química apresentada no trabalho de Casaret <i>et al</i> [3].	3
Figura 1.3: Esquema da reação química apresentada no trabalho de Heck <i>et al</i> [4].	3
Figura 1.4: Esquema da reação química apresentada no trabalho de Sonogashira <i>et al</i> [5].	3
Figura 1.5: Esquema de algumas reações químicas importantes envolvendo mecanismos catalisados por complexos de Pd.	4
Figura 1.6: Esquema general do mecanismo de Suzuki-Miyaura, onde R^1 e R^2 são grupos aril, M é um composto organoborânico e X é um haleto. (A) e (B) são as espécies intermediárias do mecanismo de Suzuki-Miyaura bem caracterizadas por técnicas experimentais	6
Figura 3.1: Sistemas moleculares utilizados para a validação da metodologia de trabalho.	34
Figura 3.2: Mecanismo “modelo” de Stille [6–8] que será utilizado para o estudo do mecanismo de Suzuki-Miyaura [9, 10].	35
Figura 4.1: Tendência observada para a função peso ($f(\alpha)$) no espaço da coordenada geradora ($\ln(\alpha)$) para o orbital 1S do átomo de H utilizando um conjunto de funções de base primitivas $18S3P$	38
Figura 4.2: Tendência observada para a função peso ($f(\alpha)$) no espaço da coordenada geradora ($\ln(\alpha)$) para os orbitais s do átomo de B utilizando um conjunto de funções de base primitivas (a) $18S16P1D$ e (b) $18S16P2D1F$, e para o orbital p nos mesmos conjuntos de base (c) $18S16P1D$ e (d) $18S16P2D1F$.	39

Figura 4.3: Tendência observada para a função peso ($f(\alpha)$) no espaço da coordenada geradora ($\ln(\alpha)$) para os orbitais $\mathbf{s}$ do átomo de C utilizando um conjunto de funções de base primitivas (a) $18S16P1D$ e (b) $18S16P2D1F$, e para o orbital $\mathbf{p}$ nos mesmos conjuntos de base (c) $18S16P1D$ e (d) $18S16P2D1F$	40
Figura 4.4: Tendência observada para a função peso ($f(\alpha)$) no espaço da coordenada geradora ($\ln(\alpha)$) para os orbitais $\mathbf{s}$ do átomo de N utilizando um conjunto de funções de base primitivas (a) $18S16P1D$ e (b) $18S16P2D1F$, e para o orbital $\mathbf{p}$ nos mesmos conjuntos de base (c) $18S16P1D$ e (d) $18S16P2D1F$	41
Figura 4.5: Tendência observada para a função peso ($f(\alpha)$) no espaço da coordenada geradora ($\ln(\alpha)$) para os orbitais $\mathbf{s}$ do átomo de O utilizando um conjunto de funções de base primitivas (a) $18S16P1D$ e (b) $18S16P2D1F$, e para o orbital $\mathbf{p}$ nos mesmos conjuntos de base (c) $18S16P1D$ e (d) $18S16P2D1F$	42
Figura 4.6: Tendência observada para a função peso ($f(\alpha)$) no espaço da coordenada geradora ($\ln(\alpha)$) para os orbitais $\mathbf{s}$ do átomo de F utilizando um conjunto de funções de base primitivas (a) $18S16P1D$ e (b) $18S16P2D1F$, e para o orbital $\mathbf{p}$ nos mesmos conjuntos de base (c) $18S16P1D$ e (d) $18S16P2D1F$	43
Figura 4.7: Tendência observada para a função peso ($f(\alpha)$) no espaço da coordenada geradora ($\ln(\alpha)$) para os orbitais $\mathbf{s}$ do átomo de P utilizando um conjunto de funções de base primitivas (a) $18S16P1D$ e (b) $18S16P2D1F$, e para o orbital $\mathbf{p}$ nos mesmos conjuntos de base (c) $18S16P1D$ e (d) $18S16P2D1F$	44
Figura 4.8: Tendência observada para a função peso ($f(\alpha)$) no espaço da coordenada geradora ($\ln(\alpha)$) para os orbitais $\mathbf{s}$ do átomo de S utilizando um conjunto de funções de base primitivas (a) $18S16P1D$ e (b) $18S16P2D1F$, e para o orbital $\mathbf{p}$ nos mesmos conjuntos de base (c) $18S16P1D$ e (d) $18S16P2D1F$	45

Figura 4.9: Tendência observada para a função peso ($f(\alpha)$) no espaço da coordenada geradora ($\ln(\alpha)$) para os orbitais $\mathbf{s}$ do átomo de Cl utilizando um conjunto de funções de base primitivas (a) $18S16P1D$ e (b) $18S16P2D1F$, e para o orbital $\mathbf{p}$ nos mesmos conjuntos de base (c) $18S16P1D$ e (d) $18S16P2D1F$	46
Figura 4.10: Tendência observada para a função peso ($f(\alpha)$) no espaço da coordenada geradora ($\ln(\alpha)$) para os orbitais $\mathbf{s}$ (a), $\mathbf{p}$ (b) e $\mathbf{d}$ (c), para o átomo de Pd utilizando um conjunto de base primitiva de $24S18P16D5F$	47
Figura 4.11: Gráficos referentes aos desvios obtidos na determinação da AP nos sistemas moleculares estudados, frente aos métodos de cálculos (I, II e III) e segundo os fatores de escalonamento (λ_{scl}) das frequências vibracionais. (A) Valor mais utilizado e (B) valores de λ_{scl} obtidos no trabalho de Scott <i>et al</i> [11] para o ajuste direto das frequências vibracionais.	68
Figura 4.12: Gráficos referentes aos desvios obtidos na determinação da AP nos sistemas moleculares estudados, frente aos métodos de cálculos (I, II e III) e segundo os fatores de escalonamento (λ_{scl}) das frequências vibracionais. (A) valores de λ_{scl} obtidos no trabalho de Scott <i>et al</i> [11] para o ajuste do inverso das frequências vibracionais, e (B) valores λ_{scl} [11] obtidos para o ajuste do ZPE.	69
Figura 4.13: Gráficos referentes aos desvios obtidos na determinação da AP nos sistemas moleculares estudados, frente aos métodos de cálculos (I, II e III) e segundo os fatores de escalonamento (λ_{scl}) das frequências vibracionais. (A) valores de λ_{scl} obtidos no trabalho de Scott <i>et. al</i> [11] para o ajuste do $\Delta_{vib}H^\ominus$ e (B) valores λ_{scl} [11] obtidos para o ajuste do $\Delta_{vib}S^\ominus$	70
Figura 4.14: Geometrias de equilíbrio de algumas espécies envolvidas no ciclo catalítico de Suzuki-Miyaura - PhCl (R_1), $\text{Pd}(\text{PH}_3)_2$ (R_2), $c\text{-Pd}(\text{PH}_3)_2\text{PhCl}$ (Int1), e $t\text{-Pd}(\text{PH}_3)_2\text{PhCl}$ (Int2) com $\text{Ph}=\text{C}_6\text{H}_5$	80

Figura 4.15: Geometrias de equilíbrio de algumas espécies envolvidas no ciclo catalítico de Suzuki-Miyaura - $B(OH)_2Cl$ (Int4) e $B(OH)_2Ph$ (Int3), $t-Pd(PH_3)_2Ph_2$ (Int5) e produto $PhPh$ (P1) com $Ph=C_6H_5$	81
Figura 4.16: Geometrias de equilíbrio dos estados de transição caracterizados para a etapa de adição-oxidativa (TS1 - $Pd(PH_3)_2ClPh$), para a transmetalização (TSD - $Pd(PH_3)Cl(Ph)_2(B(OH)_2)$) e eliminação-redutiva (TS2 - $Pd(PH_3)_2(Ph)_2$) com $Ph=C_6H_5$	82
Figura 4.17: Esquema geral da adição oxidativa proposta nesse trabalho.	84
Figura 4.18: Etapas presentes no ciclo catalítico de Suzuki-Miyaura, com $Ph=C_6H_5$	85
Figura 4.19: Esquema do plano molecular de reação obtido na etapa de adição oxidativa, e possíveis interações entre os orbitais d do Pd com a ligação σ^* C-Cl do PhCl.	87
Figura 4.20: Esquema geral da etapa de transmetalização presente no mecanismo estudado onde há ação de um ânion organoborânico tetra-coordenado (I). Os grupos ligantes fosfínicos foram suprimidos nessa representação para melhor visualização do esquema.	88
Figura 4.21: Rota dissociativa para a etapa de transmetalização envolvida no mecanismo de Suzuki-Miyaura.	89
Figura 4.22: Representações esquemáticas das possíveis interações entre os orbitais envolvidos durante a etapa de transmetalização.	90
Figura 4.23: Esquema da reação de isomerização trans-cis do composto $Pd(PH_3)_2Ph_2$	91
Figura 4.24: Superfície potencial levantada segundo as propostas desenvolvidas nesse trabalho, onde se considera a espécie Cl^- participante efetiva do mecanismo de reação.	92
Figura 4.25: Proposta de mecanismo para etapa de transmetalização onde não há participação efetiva do Cl^- no mecanismo de reação.	93
Figura 4.26: Superfície potencial modelo considerando um possível efeito da inclusão de base (OH^-) no ciclo de Suzuki-Miyaura	94

Capítulo 1

Introdução

1.1 Reações Catalisada por Paládio

As reações de acoplamento-cruzado envolvendo espécies organometálicas, haletos orgânicos e eletrófilos metálicos são metodologias de síntese muito utilizadas na formação de ligações C-C, Fig. (1.1). Apesar de sua inerente simplicidade e importância, esse tipo de rota sintética era muito limitada até meados da década de 60. A utilização de rotas sintéticas contendo metais há muito tempo é empregada na química com a finalidade de aumentar a cadeia carbônica. Reagentes de Grignard e organolítios são exemplos significativos dessa aplicação. Contudo, tais aplicações ficaram muito restrita a determinados tipos de reações, quase sempre envolvendo espécies carbônicas saturadas (C_{sp^3}). Com o avanço da química orgânica e com a necessidade de sintetizar novos compostos, o desenvolvimento na área de reações catalíticas empregando organocupratos resolveu muito dos problemas inerentes ao uso de organolítios e reagentes de Grignard, porém muitos problemas ainda persistiram [12, 13].

Em 1972, Kumada *et al* [14] e Corriu *et al* [15] descreveram a utilização de reagentes de Grignard em reações envolvendo grupos alquênio e haletos de arila, catalizadas

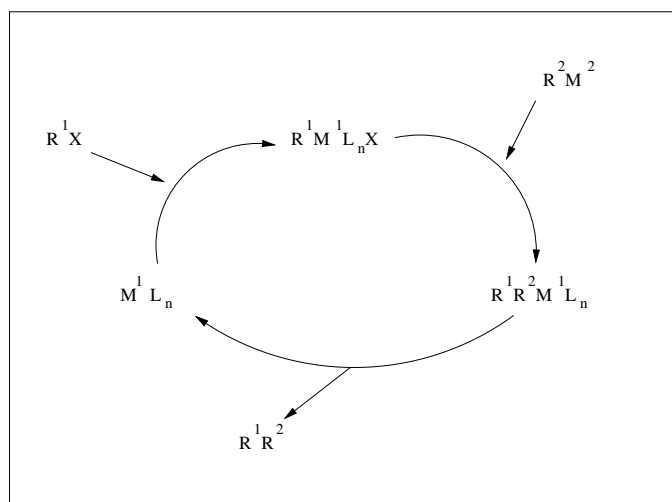
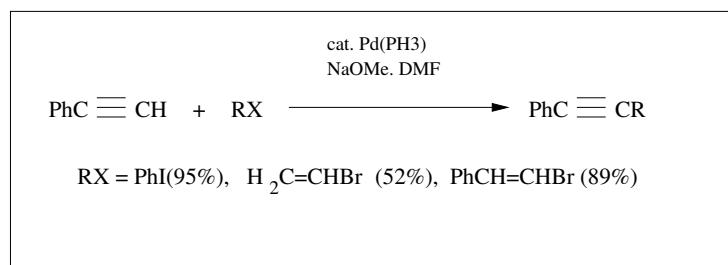
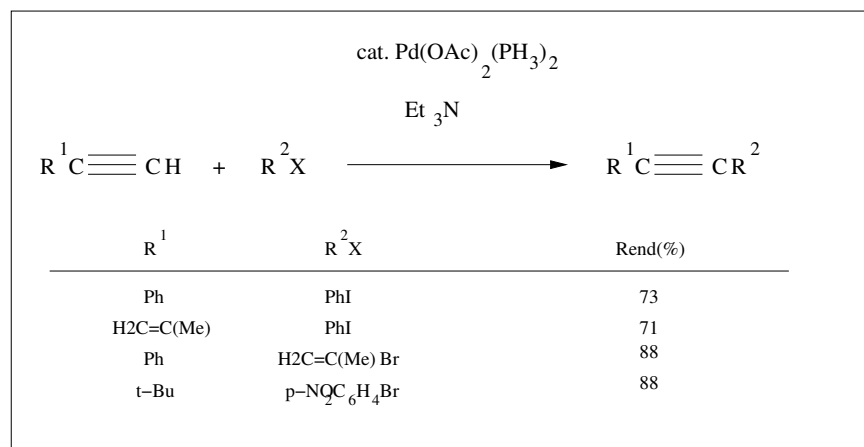
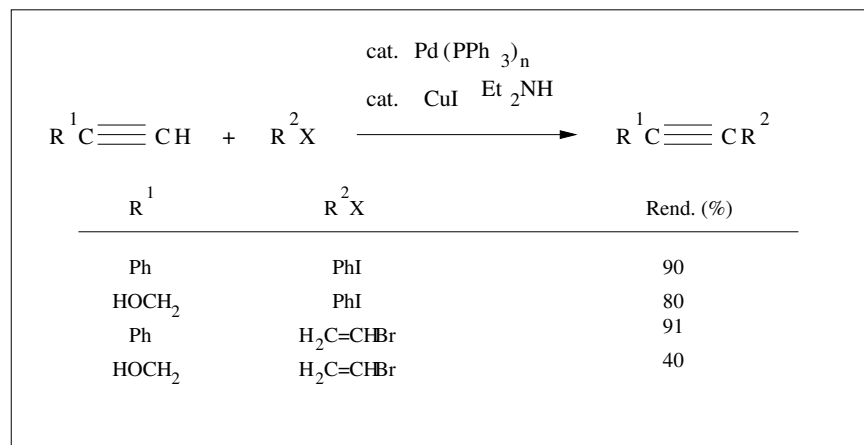


Figura 1.1: Esquema geral de um acoplamento cruzado onde há formação de uma ligação C-C, onde R^1 e R^2 são grupos orgânicos, M^1 um metal de transição (Ni, Pd, Cu), M^2 grupo metálico eletrofílico (Al, B, Zn, Mg), X é um haleto e L_n é um ligante (PH_3 , CO).

por compostos de Ni e fosfina - $[NiCl_2(PH_3)_2]$. Isso permitiu a síntese direta de diversas espécies orgânicas insaturadas com um menor número de etapas. Em meados da década de 70 muitos pesquisadores apresentaram resultados experimentais de rotas sintéticas em que se empregavam compostos organometálicos de Pd-fosfinas como catalisadores de reações envolvendo grupos carbônicos insaturados. Cassar [3] sintetizou diversos compostos insaturados através da utilização de um catalisador de Pd-fosfina em DMF (dimetilformamida), onde acoplou-se grupos alquinos com alquenos, obtendo-se bons rendimentos como indicado na Fig. (1.2). O grupo de pesquisa de Heck [4], na mesma época, apresentou resultados referentes a acoplamentos entre grupos alquinos e alquenos, também obtendo-se altos rendimentos, Fig. (1.3). Outros trabalhos importantes envolvendo catalisadores de Pd-fosfinas e acoplamentos de grupos insaturados foram os de Sonogashira [5] descrito na Fig. (1.4), que também apresentou bons rendimentos.

Os estudos das reações anteriores e mais algumas outras, por volta de 1975,

Figura 1.2: Esquema da reação química apresentada no trabalho de Cassar *et al* [3].Figura 1.3: Esquema da reação química apresentada no trabalho de Heck *et al* [4].Figura 1.4: Esquema da reação química apresentada no trabalho de Sonogashira *et al* [5].

apresentavam a grande potencialidade da utilização de catalizadores de Pd em mecanismos de acoplamento-cruzado entre espécies carbônicas insaturadas. Dentre os exemplos de reações catalisadas por paládio podem ser citados os acoplamentos de Heck [4], Suzuki [9,10], Sonogashira [5] e Stille [6–8], respectivamente mostrados na Fig. (1.5). Esses mecanismos têm sido muito estudados e aplicados em diversas rotas sintéticas, obtendo-se diversos compostos orgânicos insaturados com alta estereoseletividade e bons rendimentos.

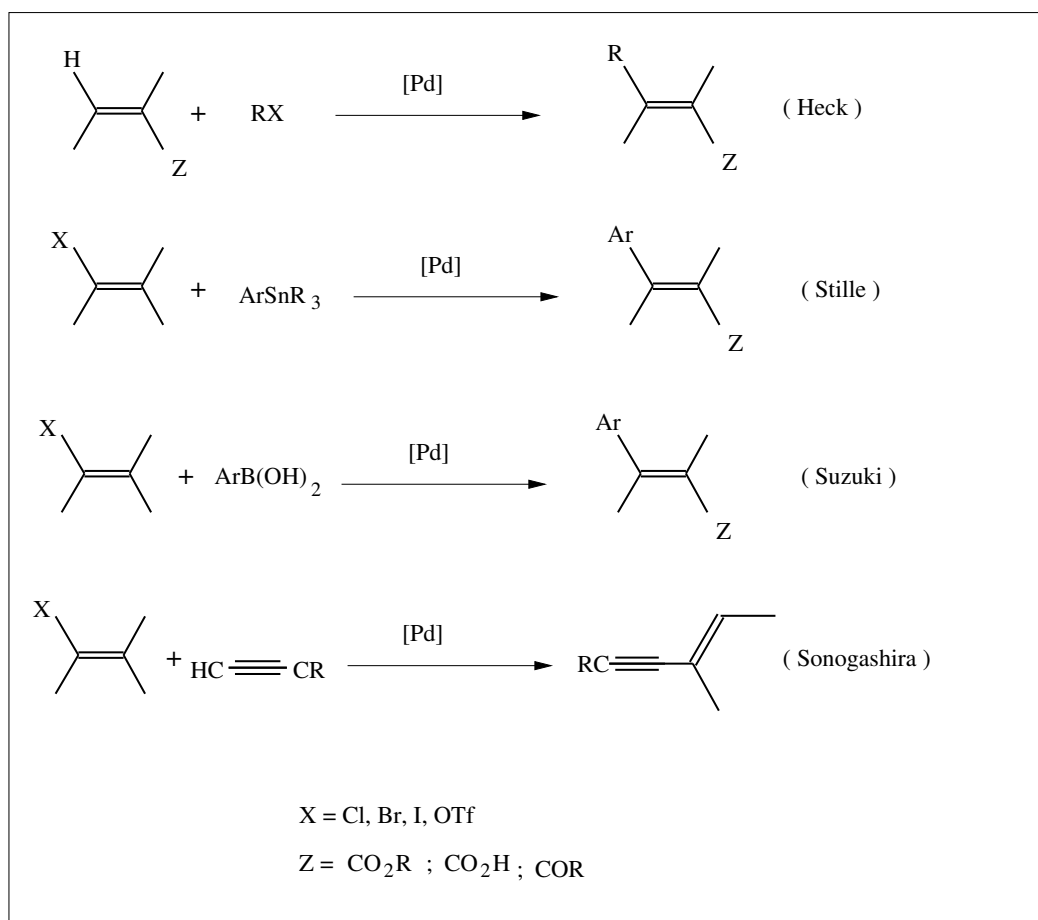


Figura 1.5: Esquema de algumas reações químicas importantes envolvendo mecanismos catalisados por complexos de Pd.

1.2 Mecanismo de Suzuki-Miyaura

As reações de acoplamento-cruzado de compostos organoborânicos com haletos orgânicos catalisada por paládio (mecanismo de Suzuki-Miyaura) constituem uma rota sintética extremamente útil para a formação de ligações C-C [9,10]. Compostos organoborânicos se comportam comumente como eletrófilos, mas a ligação B-C apresenta um caráter covalente acentuado, isto é, apresenta baixa nucleofilicidade. Esse fato limita o uso desses compostos organoborânicos em reações que apresentam tendências iônicas em seus mecanismos. Contudo, a utilização de uma espécie aniônica com alto caráter coordenante pode mudar a estrutura eletrônica dos organoboranos. Bases como OH^- , F^- e OTf^- (CO_2CF_3^-) coordenam-se ao boro e aumentam a densidade eletrônica sobre a espécie, favorecendo assim um aumento da nucleofilicidade desses organoboranos. Conseqüentemente, nesses casos pode-se ter a transferência do grupo orgânico coordenado ao átomo de B para um outro metal, segundo um mecanismo de migração-1,2.

As reações de acoplamento-cruzado que envolve a transmetalização entre compostos orgânicos de boro e haletos de organopaládio(II) ocorrem através de meios reacionais que variam do básico ao neutro, isto é, algumas reações só ocorrem quando há presença de uma base (OH^- , CO_3^{2-} , F^-). Indústrias e muitos pesquisadores têm utilizado os acoplamentos-cruzados de compostos organoborânicos ao invés de outras rotas sintéticas. Isso pode ser explicado pelas propriedades químicas e físicas dos organoboranos, quando comparados aos organolítios, aos organocupratos e aos reagentes de Grignard. Assim, os organoboranos apresentam algumas características marcantes como :

1. sua síntese é relativamente fácil através de hidroboração e transmetalização;
2. apresentam uma boa estabilidade química em diversos meios reacionais, do aquoso aos orgânicos;

3. costumam ser termicamente estáveis;
4. frente a outras espécies químicas tais como H_2O e O_2 apresentam boa tolerância.

Assim, é de se esperar uma grande implementação nas metodologias sintéticas na formação de ligações C-C utilizando acoplamentos entre organoboranos e haletos de organopaládio(II). Esses fatos elucidam a grande importância em estudar sistemas catalíticos envolvendo paládio, principalmente o mecanismo de Suzuki-Miyaura, onde estudos sobre o mecanismo de reação, Fig. (1.6), ainda não são totalmente conhecidos [9, 10].

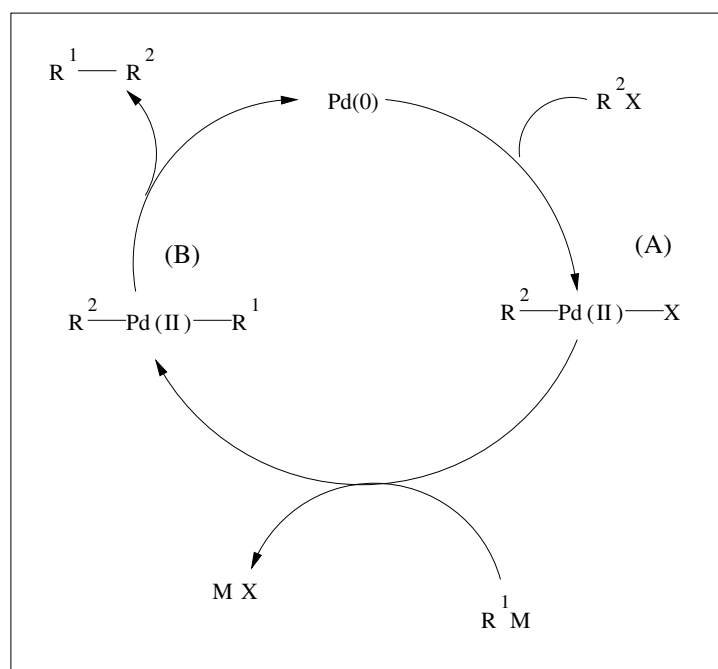


Figura 1.6: Esquema geral do mecanismo de Suzuki-Miyaura, onde R^1 e R^2 são grupos aril, M é um composto organoborânico e X é um haleto. (A) e (B) são as espécies intermediárias do mecanismo de Suzuki-Miyaura bem caracterizadas por técnicas experimentais

1.3 Fundamentação Teórica

A química teórica de estrutura eletrônica está fundamentada na teoria da mecânica quântica que relaciona propriedades moleculares com as diversas interações presentes entre núcleos e elétrons. Pouco depois de sua elaboração em 1925, percebeu-se que com a solução da equação de Schrödinger, Eq. (1.1), poder-se-ia descrever fenômenos químicos micro e macroscópicos usando apenas formalismos matemáticos e algumas constantes fundamentais (constante de Planck, velocidade da luz, massa e carga de elétrons e núcleos) [16–19].

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (1.1)$$

Contudo, só se conhece a solução exata da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio e sistemas análogos, nos demais sistemas multieletrônicos deve-se utilizar aproximações para resolvê-la. De maneira geral, podem ser feitas duas abordagens nas aproximações para a solução da equação de Schrödinger. Uma primeira abordagem é feita de maneira a tratar um determinado problema em seu mais alto nível de precisão, isto é, utilizando-se metodologias muito sofisticadas na obtenção de uma dada propriedade química e/ou física. Todavia, pode-se fazer também uma abordagem mais superficial do sistema evitando-se o rigor matemático e levando-se em consideração apenas algumas variáveis na descrição quântica de um dado sistema [16–18].

Essas teorias desenvolvidas com a finalidade de descrever matematicamente os sistemas químicos formam um conjunto de metodologias que compõem os modelos teóricos. Esses modelos teóricos devem apresentar características importantes. Devem ser *únicos* e *bem definidos*, e os procedimentos de obtenção de propriedades bem como de funções de onda aproximadas devem ser completamente condizentes com os termos nucleares de posição e com o número e spin dos elétrons e núcleos presentes

na espécie química estudada [16–18].

Uma outra característica importante que os modelos teóricos devem apresentar está relacionada à qualidade dos cálculos segundo o *tamanho* do sistema estudado. Quando se utiliza um determinado modelo para descrever propriedades químicas em uma determinada série de sistemas, espera-se que os erros associados aos cálculos não variem muito com o tamanho deste. Caso isso ocorra, pode-se gerar um modelo consistente somente para conjuntos restritos de sistemas e que apresentem ótima fidelidade na determinação das propriedades eletrônicas relacionadas a eles. Isso garante uma boa reprodutibilidade nos dados obtidos para uma determinada faixa de tamanho conhecida, associada ao conjunto de sistemas estudados [16–18].

Finalmente, um modelo teórico eficaz deve ser de fácil implementação em computadores e apresentar custos humanos e computacionais baixos. Essas características básicas permitem que um dado modelo teórico seja largamente difundido no meio científico, sendo amplamente explorado na determinação de inúmeras propriedades de diversas espécies químicas [16].

Os modelos teóricos de estrutura eletrônica podem ser divididos em duas categorias distintas : **semi-empíricos** e **ab initio**. Nos modelos *semi-empíricos* são utilizados parâmetros experimentais juntamente com um tratamento quântico simplificado, já nas metodologias *ab initio* utilizam-se apenas formalismos matemáticos para a obtenção de dados precisos para o sistema em estudo. Entre as diversas metodologias *ab initio* destacam-se: o método *Hartree Fock* (HF) e a *Teoria do Funcional de Densidade* (DFT), além dos métodos de correlação eletrônica como a *Teoria de Perturbação de Møller-Plesset* (MP), interação de configuração (CI) e *Coupled-Cluster* (CC) - denominados métodos pós Hartree-Fock [16], entre outros.

Para muitos pesquisadores os cálculos teóricos apresentam-se como uma alternativa fácil e barata do estudo de sistemas químicos. O desenvolvimento de um estudo puramente teórico envolve muitas informações e abordagens não muito triviais de

metodologias matemáticas, químicas, físicas e tecnológicas. Os estudos teóricos nos últimos dez anos não só contribuíram para obtenção de dados para diversos sistemas moleculares, como também forneceram ao meio científico novas teorias e implementações em diversos ambientes computacionais, que resultaram em uma grande diversidade de programas específicos. Por fim, os tratamentos quânticos de problemas químicos não fornecem só uma resposta a uma determinada observação, mas também contribuem com uma produção intelectual muito rica e diversificada.

1.4 Métodos Teóricos da Química Quântica

Em 1928, Hartree introduziu a filosofia do campo auto-consistente (SCF) no embrião da química quântica. Ele propôs um modelo em que os elétrons em um átomo moviam-se completamente independentemente uns em relação aos outros. Assim, a função de onda atômica passa a ser descrita pelo produto de funções matemáticas independentes, ou seja, a função de onda de um sistema multieletrônico é aproximada pelo produto de funções de onda monoeltrônicas descrito pela Eq. (1.2), sendo Ψ_{atom} a função de onda multieletrônica atômica e $\psi_i(\vec{q}_i)$ as funções de onda monoeltrônicas dependentes da posição espacial ($\vec{q}_i$) referentes ao elétron "i". Obtém-se, então, a expressão de energia dada pela Eq. (1.3), em unidades atômicas, onde N é o número total de elétrons, "i" refere-se ao i-ésimo elétron, Z é a carga nuclear, " R_i " é a distância de um elétron ao núcleo e " r_{ij} " a distância do elétron "i" ao elétron "j"; assumindo-se que as funções de onda sejam normalizadas, Eq. (1.4) [19–24].

$$\Psi_{atom} \approx \psi_1(\vec{q}_1)\psi_2(\vec{q}_2)\psi_3(\vec{q}_3)\psi_4(\vec{q}_4) \dots \psi_N(\vec{q}_N) \quad (1.2)$$

$$E = \sum_{i=1}^N \left(\int_{\tau_i} \Psi_i^*(\vec{q}_i) \left[\nabla_i^2 - \frac{Z}{R_i} \right] \Psi_i(\vec{q}_i) d\tau_i \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \int_{\tau_i} \int_{\tau_j} \frac{\Psi_i^*(\vec{q}_i) \Psi_i(\vec{q}_i) \Psi_j^*(\vec{q}_j) \Psi_j(\vec{q}_j)}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j \quad (1.3)$$

$$\prod_{i=1}^N \int_{\tau_i} |\Psi_i(\vec{q}_i)|^2 d\tau_i = 1 \quad (1.4)$$

A Eq.(1.3) mostra em seu primeiro termo uma componente referente à energia cinética do sistema multieletrônico e parte da energia potencial representada pela interação elétron-núcleo. O segundo termo da Eq.(1.3) é a contribuição energética potencial referente às interações elétron-elétron devido às interações do tipo eletrostáticas. Entretanto, esse termo não é tratado explicitamente como apresentado na Eq.(1.3), pois não se consegue resolver analiticamente esse tipo de integral. Hartree, todavia, através da aproximação da independência da coordenada eletrônica descreveu este termo através de um potencial médio de um elétron com um campo gerado pelos "n-1"elétrons, Eq.(1.5), onde V_n é o potencial médio eletrônico, e é a carga fundamental, Z é o número atômico, r_{in} é a distância do elétron "i" com o núcleo "n", r_n é a distância internuclear e S_i é o termo de recobrimento entre os orbitais [16]. A solução da equação de Schrödinger através desse método ficou conhecido como "método do campo auto-consistente" (SCF) [19–24].

$$V_n(\vec{q}_n) = \sum_{i=2}^n e'^2 \int \frac{|S_i|^2}{r_{in}} d\nu_i - \frac{Ze'^2}{r_n} \quad (1.5)$$

Posteriormente, por volta de 1930, Lennard-Jonnes, Mulliken e Hund mostraram que a metodologia SCF poderia ser aplicada também em sistemas moleculares e não somente aos sistemas atômicos. Mostrou-se então que tornando Ψ_i deslocalizada por vários átomos era possível aplicar o método SCF em moléculas. Contudo, a forma de se escrever a função de onda molecular, ou atômica, não estava de acordo com

o princípio de exclusão de Pauli - “*função de onda eletrônica deveria ser antissimétrica em relação à coordenada eletrônica*”. Assim, Fock aplicou o determinante de Slater, Eq.(1.6), para obter funções de onda eletrônicas antissimétricas utilizando o determinante na metodologia SCF. Com isso, obteve-se funções spin-orbitais (ϕ_a) ao invés de funções espaciais, Eq. (1.2) [19–24].

$$\Psi \approx \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (1.6)$$

A utilização do determinante de Slater como representação das funções de onda multieletrônica surge como uma primeira correção para o problema da correlação eletrônica. A utilização de spin-orbitais acrescenta à expressão de energia eletrônica, Eq. (1.3), um termo adicional de interação elétron-elétron (termo de troca, K_{ij}) mostrado na Eq. (1.7). A inclusão desse termo refere-se a um certo tipo de interação spin-spin que contribui para parte da correlação eletrônica de sistemas multieletrônicos [19–24].

$$K_{ij} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \int_{\tau_i} \int_{\tau_j} \frac{\phi_a(i)^* \phi_a(j) \phi_b^*(j) \phi_b(i)}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j \quad (1.7)$$

Considerando o potencial médio de interação elétron-elétron descrito na Eq.(1.5) pela metodologia HF e a utilização do determinante de Slater para se construir funções de onda antissimétricas, Roothaan fez mais uma outra aproximação e introduziu o método de combinação linear de funções bases para se construir as funções spin-orbitais. Assim, desenvolveu-se um dos métodos mais utilizados e conhecidos dentro do campo da química quântica, o método de *Hartree-Fock-Roothaan*. Esse método

utiliza todo o formalismo descrito anteriormente, porém adiciona a esse uma aproximação onde as funções spin-orbitais (ϕ_i) dadas pela Eq. (1.8) são construídas por combinações lineares de “M” funções matemáticas, as quais denominam-se de “*funções de base*”, ou “*conjunto de base*” (χ_ν), onde $c_{i\nu}$ são os coeficientes de combinação linear. Fazendo-se o devido tratamento matemático na expressão de energia juntamente com a aplicação do princípio variacional, pode-se escrever a equação secular, Eq. (1.9), cuja forma matricial é dada pela Eq. (1.10), onde $\mathbf{E}$ é a matriz diagonal contendo os valores de energias orbitais, $\mathbf{C}$ é a matriz contendo os coeficientes de combinação linear, $\mathbf{F}$ é a matriz que contém os elementos da operador de Fock e $\mathbf{S}$ é a matriz de recobrimento. A resolução da Eq. (1.9) fornece as ferramentas necessárias para o tratamento teórico de sistemas químicos na abordagem de estrutura eletrônica [19–24].

$$\phi_i = \sum_{\nu=1}^M c_{i\nu} \chi_\nu \quad i = 1, 2, 3, \dots, M \quad (1.8)$$

$$\sum_{\nu=1}^N (\mathbf{F}_{\mu\nu} - \epsilon_i \mathbf{S}_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad \mu = 1, \dots, N \quad (1.9)$$

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (1.10)$$

Contudo, nesses tipos de cálculos a função de onda aproximada não é muito bem descrita devido as seguintes considerações:

- aproximação de independência das partículas;
- representação das interações eletrônicas por um potencial médio;
- descrição de alguns estados eletrônicos por um único determinante de Slater como por exemplo a representação de estados degenerados (estados *tripletos*) por um único determinante de Slater.

Atualmente, pode-se considerar interações instantâneas entre os elétrons através de métodos de correlação eletrônica e também pode-se utilizar mais de um determinante de Slater para construir uma função de onda multieletrônica para um determinado estado eletrônico. Os métodos que incluem essas considerações de correlação eletrônica são conhecidos como métodos “pós-HF”. Entre os mais difundidos pode-se citar: MPn; CI; CC, e MCSCF [19–24]. Esses métodos buscam através de uma melhor representação da função de onda atômica/molecular a negligência ou tratamento incompleto das interações intereletrônicas, mas há também outras fontes de erros significativas nos tratamentos teóricos tais como:

1. funções de base incompletas e mal ajustadas;
2. aproximação de Born-Oppenheimer.

Na maioria dos métodos computacionais de cálculo teórico há a expansão dos orbitais moleculares em um conjunto de funções monoeletrônicas e com isso a representação é incompleta. O método de ***Interação de Configuração*** (CI) contorna esse erro considerando mais que uma configuração eletrônica, isto é, passa a considerar os estados excitados para a construção da função de onda atômica/molecular, Eq. (1.11). Essa expansão se dá linearmente e com os coeficientes de combinação (c_i) sendo ajustados variacionalmente, e com as funções de onda sendo obtidas por determinantes de Slater ($|\Psi_i\rangle$) [19–22].

$$|\Psi\rangle = \sum_{i=0}^K c_i |\Psi_i\rangle \quad (1.11)$$

No método CI as expansões levam em consideração o tipo de excitação, ou seja, quantos elétrons são excitados para se construir as configurações dos estados excitados. Assim, pode-se fazer excitações simples (CIS), simples-duplas (CISD), simples-duplas-triplas (CISDT), e assim por diante. Contudo, tratar sistemas multieletrônicos através de metodologias do tipo CISDT, ou CISDTQ, se torna muito difícil, muitas

vezes empregam-se metodologias do tipo CISD contendo correção numéricas para as excitações triplas CISD(T), ou quádruplas QCISD [25]. Tais aproximações permitem através de formalismos matemáticos mais simples introduzir efeitos eletrônicos sem ter que necessariamente considerar explicitamente excitações de ordem superior. Apesar das limitações computacionais, o método QCISD(T) [25] tem apresentado excelentes resultados chegando a 99% de correlação em espécies com 10 elétrons, e de 80 a 90% de correlação em moléculas com 100 elétrons [16].

O método de *Coupled-cluster* (CC) também considera outras configurações além do estado fundamental nas moléculas / átomos através de excitações simples, duplas e triplas, porém o formalismo matemático adotado para isso difere do formalismo CI. No formalismo CI a expansão da função de onda molecular se dá linearmente, Eq. (1.11), já no formalismo matemático para estudos envolvendo CC é utilizada uma expansão do tipo exponencial, Eq. (1.12). O operador $\hat{T}$ é definido nas Eq. (1.13) a (1.15), onde Φ_i^a é um estado excitado descrito pelo determinante de Slater com um orbital ocupado (u_i) trocado por um orbital virtual (u_a), e t_a^i é uma coeficiente numérico a ser determinado e que depende de a e i [19–22].

$$\Psi = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (1.12)$$

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n \quad (1.13)$$

$$\hat{T}_1 \Phi_0 = \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^n t_i^a \Phi_i \quad (1.14)$$

$$\hat{T}_2 \Phi_0 = \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^n \sum_{i=1}^{n-1} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (1.15)$$

Tanto no CI como no CC considera-se mais de uma configuração (fundamental)

levando-se em conta contribuições de configurações de estados excitados na obtenção das funções de onda moleculares. Essas metodologias de correlação eletrônica introduzem o efeito de correlação através de formalismos teóricos não perturbativos. Entretanto, o efeito de correlação eletrônica também pode ser introduzido no sistema molecular através de formalismos perturbativos, um exemplo desse tratamento é feito segundo a **Teoria de Perturbação de Møller-Plesset** (MP) [16, 19, 20].

No formalismo MP são feitas perturbações externas através da Eq. (1.16) e segundo as Eq. (1.17) e (1.18), onde λ está relacionado à perturbação. Se λ é igual a zero, então, o sistema não é perturbado, mas se λ for diferente de zero, então, o sistema sofrerá uma perturbação. Tanto as energias como as funções de onda são obtidas aplicando o método variacional sobre essas equações, levando-se em consideração o tipo de perturbação que se quer fazer, para isso assume-se valores de “ k ” nas Eq. (1.17) e (1.18) [16, 19, 20].

$$\Psi_n(\lambda; q)(\hat{H}^o + \lambda\hat{H}') = E_n(\lambda)\Psi_n(\lambda; q) \quad (1.16)$$

$$E_n = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda^k}{k!} \left. \frac{\partial^k E_n}{\partial \lambda^k} \right|_{\lambda=0} \quad (1.17)$$

$$\Psi_n = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda^k}{k!} \left. \frac{\partial^k \Psi_n}{\partial \lambda^k} \right|_{\lambda=0} \quad (1.18)$$

No caso do método MP obtém-se energias e funções de ondas perturbadas e ajustadas variacionalmente, Eq. (1.19) a (1.21). O método MP tem se mostrado bastante eficaz fornecendo informações muito úteis a respeito de propriedades estruturais e eletrônicas de diversos sistemas químicos. Com isso, o método MP2, que utiliza perturbações de segunda ordem, é considerado um método padrão de estudo teórico por gerar bons resultados [16].

$$E_{HF} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle \quad (1.19)$$

$$E^2 = E_{HF} - \sum_{s \neq 0} \frac{\left| \langle \Psi_s^0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle \right|^2}{E_0^0 + E_s^1} \quad (1.20)$$

$$\Psi_n \approx \Psi_n^{(0)} - \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} + E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)} \quad (1.21)$$

Uma outra fonte de erro presente nas descrições teóricas principalmente de sistemas químicos constituídos por átomos pesados está relacionada com a exclusão de considerações relativísticas nos métodos mencionados anteriormente. De um modo geral, os métodos acima não incluem efeitos relativísticos. Sistemas que apresentam átomos muito pesados apresentam tais efeitos e devem ser considerados quando for estudar propriedades eletrônicas tais como espectros eletromagnéticos. Os efeitos relativísticos são devidos ao fato da alta velocidade dos elétrons mais internos nos átomos pesados e que devem ser considerados na resolução numérica da equação de Schrödinger [16, 26]. Para sistemas químicos que apresentam elétrons com altas velocidades, a descrição do operador Hamiltoniano deve levar em consideração os efeitos da relatividade de massa. Os métodos *ab initio* para moléculas contendo átomos pesados contemplam em parte os efeitos relativísticos através do uso de pseudopotencial (ECP) [27]. Com isso, os elétrons internos são descritos por um potencial efetivo derivado das soluções das equações de Dirac-Fock e os elétrons de valência são tratados explicitamente por funções de base [16, 26].

Uma outra abordagem teórica muito utilizada em cálculos envolvendo sistemas eletrônicos relativamente “grandes”, que difere dos métodos HF e pós-HF, é a ***Teoria do Funcional de Densidade*** (“*Density Functional Theory*” - DFT). Em 1964, Hohenberg e Kohn provaram que a energia, a função de onda e mais algumas outras propriedades eletrônicas de sistemas químicos dependem somente da densidade de

probabilidade eletrônica $\rho(\mathbf{x}; \mathbf{y}; \mathbf{z})$, Eq. (1.22). Desde então, a teoria do funcional de densidade tem se apresentado com uma alternativa interessante para a resolução da equação de Schrödinger, abrangendo diversas áreas de estudos [28–31].

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i|^2 \quad (1.22)$$

A DFT pode substituir muitos métodos computacionais baseados nas metodologias HF e pós-HF, as quais são bastantes dependentes do tamanho do sistema estudado [16, 28–32]. Isso quer dizer que em algumas situações a utilização da DFT para descrever um sistema químico, por exemplo constituídos por metais de transição, ou sólido, torna-se a escolha mais sensata, pois requer menos esforços computacionais. Independentemente como seja descrita a teoria do funcional de densidade ela pode ser resumida em dois postulados básicos:

1. A função de onda do estado fundamental, bem como todas as propriedades que dependem dessa função de onda, pode ser tratada através de funcionais da densidade eletrônica ($\rho(r)$), Eq. (1.22);
2. A energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico sob um dado potencial externo $V(r)$, pode ser decrita através da Eq. (1.23), onde o último termo (E_{xc}) representa a energia de troca [$E_x(\rho)$], Eq. (1.24), e de correlação [$E_c(\rho)$], Eq. (1.24), sendo estes os únicos termos desconhecidos.

$$E_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \Psi_i(1) | \nabla_1^2 | \Psi_i(1) \rangle - \sum_{\alpha} \int \frac{Z_{\alpha} \rho(1)}{r_{1\alpha}} d\nu_1 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}} d\nu_1 d\nu_2 + E_{xc} \quad (1.23)$$

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (1.24)$$

Uma observação importante é que a energia de correlação eletrônica descrita pela DFT não tem analogia com o mesmo termo nas metodologias baseadas no HF. Entretanto, o termo de troca segue a mesma definição de troca nas metodologias HF. Então, o tratamento dos termos que descrevem a energia cinética e as interações de troca e correlação são as “variáveis” que são exploradas (construídas) dentro da DFT. Assim, a construção aproximada, mas dentro de uma margem de confiança desses funcionais de energia cinética, troca e correlação não é trivial para sistemas atômicos e/ou moleculares [31].

Após os trabalhos de Schrödinger serem publicados por volta de 1926, Thomas e Fermi derivaram uma descrição matemática para a energia cinética baseada na idéia do “jellium”, Eq. (1.25). A idéia do “jellium” é descrita segundo a consideração idealizada de um sistema constituído por n elétrons em uma caixa cúbica com volume V , apresentando uma distribuição positiva, uniforme e contínua, conferindo ao sistema a neutralidade. O gás uniforme de elétrons (“*Uniform Electron Gas*”-UEG) com densidade $\rho = \frac{n}{V}$ é obtido quando se faz n e V tenderem ao infinito, essa idealização após um tempo ficou conhecida como “jellium” e apresentava suas propriedades físicas descritas segundo uma densidade de probabilidade eletrônica descrita através de um funcional [31].

$$E_{cin.} = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.25)$$

Assim, Thomas e Fermi introduziram a idéia de expressar a energia total de um sistema através de um funcional de densidade eletrônica ($E_{TF}[\rho(r)]$), Eq. (1.26), onde a energia Thomas-Fermi é descrita em função da distribuição espacial da densidade eletrônica numa determinada posição, com potencial $v(r)$. Slater mais tarde usando uma relação para densidade eletrônica de $\rho^{\frac{1}{3}}$ simplifica os termos potenciais, reduzindo os custos computacionais e atingindo resultados satisfatórios para a época. A aproximação empregada nos procedimentos de Thomas, Fermi e Slater, presentes

nos vários métodos de DFT, ficou conhecida nos dias atuais como “*aproximação local de densidade*” (LDA) [2, 31].

$$E_{TF}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \int v(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (1.26)$$

Assim, com a deficiência prática da aproximação do método LDA, procurou-se fazer correções não locais sobre os sistemas estudados, desta forma as alterações na densidade eletrônica das espécies estudadas seriam incorporadas nas metodologias DFT. Alguns funcionais de troca e de correlação são apresentados adiante. Estes tem sido muito empregados em cálculos envolvendo estudos de catalisadores. De um modo geral diversos funcionais de trocas, correlação e de energia cinéticas têm sido pesquisados e obtidos a fim de estender os estudos no campo da DFT, melhorando as descrições de sistemas multieletrônicos com alta complexidade tais, como sólidos e complexos de metais de transição.

1. Potencial de troca de Becke-88 [2, 33].

$$\epsilon_x^{B88} = \epsilon_x^{LDA}[\rho] \left| 1 - \left(\frac{\beta}{2^{\frac{1}{3}} A_x} \right) \left(\frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1}(x)} \right) \right| \quad (1.27)$$

$$x = 2^{\frac{1}{3}} \frac{\nabla \rho}{\rho^{\frac{4}{3}}} \quad \beta = 0,0042 \quad A_x = \left(\frac{3}{4} \right) \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.28)$$

2. Potencial de correlação de Lee, Yang e Parr (LYP) [2, 34].

$$\epsilon_c^{LYP} = -a \frac{1}{1 + d\rho^{-\frac{1}{3}}} \left\{ \rho + b\rho^{-\frac{2}{3}} \left[C_{F\rho^{\frac{5}{3}}} - 2t_w + \frac{1}{9} \left(t_w + \frac{1}{2} \nabla^2 \rho \right) \right] e^{-c\rho^{-\frac{1}{3}}} \right\} \quad (1.29)$$

$$t_w = \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} - \nabla^2 \right) \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad (1.30)$$

$$a = 0,04918 \quad b = 0,132 \quad c = 0,2533 \quad d = 0,349 \quad (1.31)$$

3. Potencial de troca e correlação de Perdew-Wang (PW91) [2, 35].

- Potencial de Troca :

$$\epsilon_x^{PW91} = \epsilon_x^{LDA}[\rho] \left[\frac{1 + sa_1 \sinh^{-1}(sa_2) + (a_3 + a_4 e^{-100s^2})}{1 + sa_1 \sinh^{-1}(sa_2) + a_5 s^4} \right] \quad (1.32)$$

$$s = \frac{|\nabla \rho|}{(24\pi^2)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{4}{3}}} \quad (1.33)$$

$$a_1 = 0,19645, \quad a_2 = 7,7956, \quad a_3 = 0,2743, \quad a_4 = -0,1508, \quad a_5 = 0,004 \quad (1.34)$$

- Potencial de Correlação

$$\epsilon_c^{PW91} = \epsilon_c^{LDA}[\rho] + \rho H(\rho, s, t) \quad (1.35)$$

$$H = \frac{\beta^2}{2\alpha} \ln \left[1 + \left(\frac{2\alpha}{\beta} \right) \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2 T^4} \right] + C_{c0}(C_c(\rho) - C_{c1}) t^2 e^{-100s^2} \quad (1.36)$$

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} [e^{-2\alpha\epsilon_c^{LDA}} - 1]^{-1} \quad t = \frac{(\frac{\pi}{3})^{\frac{1}{6}} |\nabla \rho|}{4\rho^{\frac{7}{6}}} \quad (1.37)$$

$$C_c(\rho) = C_1 + \frac{C_2 + C_3 r_s + C_4 r_s^4}{1 + C_5 r_s + C_6 r_s^2 + C_7 r_s^3} \quad (1.38)$$

$$\alpha = 0,09 \quad \beta = 0,0667263212 \quad C_{c0} = 15,7559 \quad C_{c1} = 0,0035521 \quad (1.39)$$

$$C_1 = 0,001667 \quad C_2 = 0,002568 \quad C_3 = 0,023266 \quad C_4 = 7,389 \cdot 10^{-6} \quad (1.40)$$

$$C_5 = 8,723 \quad C_6 = 0,472 \quad C_7 = 0,07389 \quad (1.41)$$

Capítulo 2

Objetivos

O objetivo geral desse projeto de mestrado consistiu em desenvolver uma metodologia de trabalho que permitisse estudar o mecanismo de Suzuki-Miyaura através do levantamento da superfície potencial de reação envolvida na formação da ligação C-C entre dois grupos fenílicos em fase gasosa. Outros objetivos (secundários) inerentes ao desenvolvimento desse projeto também são relevantes

- construção de conjuntos de base adaptados a ECP com a finalidade de minimizar os esforços computacionais nas etapas de resolução das integrais eletrônicas;
- validação desses conjuntos, frente a determinação da propriedade de afinidade por próton de alguns sistemas moleculares modelos, visando assim garantir a boa qualidade dos conjuntos de base desenvolvidos;
- desenvolvimento de metodologias de cálculos viáveis para serem utilizados com as bases construídas, e assim, obter uma metodologia de trabalho que apresentasse a melhor relação custo/benefício na determinação de geometrias de equilíbrio, na análise vibracional, e no cálculo de efeitos de correlação eletrônica para serem utilizadas no estudo do mecanismo de Suzuki-Miyaura;

Capítulo 3

Metodologias Computacionais

Toda a construção das estruturas eletrônicas das espécies estudadas, preparação dos *inputs* e visualização dos *outputs* foram feitas através da interface gráfica gerada pelo programa *MOLDEN* [36]. Todos os cálculos necessários para a caracterização dos sistemas estudados foram feitos pelo programa *GAUSSIAN/98* [37]. Utilizou-se para os cálculos 8 máquinas nas quais se encontra instalado o sistema operacional FreeBSD 4.9, as características técnicas dessas máquinas são:

- 1 máquina com processador AMD Athlon(tm), com clock de 1,6 GHz e memória de 768MB;
- 5 máquinas com processador Pentium 4, com clock de 1,6 GHz e memória de 1,0GB;e ,
- 2 máquinas com processador AMD Athlon(tm), com clock de 1,0 GHz e memória de 768MB.

3.1 Desenvolvimento de Funções de Base

Obteve-se os conjuntos de bases atômicos adaptados ao pseudopotencial SBK [38–40] através do método da coordenada geradora (MCG) [41–43] para os átomos B, C, N, O, F, P, S, Cl, e Pd. O procedimento para obtenção de funções de base consiste em procurar o conjunto de parâmetros discretizados ótimos para os átomos, utilizando-se o MCG na variação do espaço da coordenada geradora, com e sem pseudopotencial [44]. Observa-se, então, o critério de menor energia e analisa-se as características intrínsecas das funções peso dos orbitais atômicos que daí surgem [45–49].

O MCG sugere que uma função de onda tentativa pode ser descrita pela transformada integral, Eq. (3.1), onde $\phi(r, \alpha)$ são funções denominadas de funções geradoras, do tipo gaussianas ($e^{-\alpha r^2}$), e $f(\alpha)$ são as funções peso desconhecidas que são determinadas de modo a minimizar uma determinada propriedade atômica/molecular. A existência da função peso é condição necessária para que a Eq.(3.1) forme o conjunto de equações integrais que definem o método variacional da coordenada geradora - as soluções das equações de GHW-HF, Eq. (3.2), onde S e F são os núcleos (*kernel*) de recobrimento e de Fock, respectivamente [49].

$$\psi(r) = \int_0^{+\infty} \phi(r, \alpha) f(\alpha) d\alpha \quad (3.1)$$

$$\int [F(\alpha, \beta) - \varepsilon_i S(\alpha, \beta)] f_i(\beta) d\beta = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.2)$$

Para alguns sistemas simples, como o átomo de hidrogênio, é possível resolver a Eq. (3.1) de forma analítica, entretanto para sistemas multieletrônico utiliza-se soluções aproximadas segundo métodos numéricos de discretização. Assim, a Eq. (3.1) pode ser discretizada através da correlação direta entre a função peso e a com-

binação linear não ortogonal dos coeficientes dos orbitais atômicos, Eq. (3.3) e (3.4). Discretizando-se a integral da Eq. (3.4) no espaço de N pontos, obtém-se a Eq. (3.5), onde a função peso pode ser associada aos coeficientes de combinação orbitais moleculares em termos dos orbitais atômicos, Eq. (3.6) e (3.7).

$$\psi_i(1) = \sum_m^M \sum_k^K \int_0^\infty \phi_{ik}(1, \alpha_{mk}) f_{imk}(\alpha_{mk}) d\alpha_{mk} \quad (3.3)$$

$$\psi_i(1) = \sum_m^M \sum_k^K \int_0^\infty F_{imk}(\alpha_{mk}) d\alpha_{mk} \quad (3.4)$$

$$\psi_i(1) = \sum_{n=1}^N W_n(\alpha_{mkn}) F_{imnk}(\alpha_{mkn}) \quad (3.5)$$

$$\psi_i(1) = \sum_{n=1}^N C_{imnk} \phi_{ik}(\alpha_{mkn}) \quad (3.6)$$

$$C_{imnk} = \Delta \alpha_{mkn} f_{imnk}(\alpha_{mkn}) \quad (3.7)$$

Utilizando-se a metodologia de busca SIMPLEX [50], adaptada ao programa *GAUSSIAN/98*, obtém-se as energias mínimas dos estados eletrônicos fundamentais atômicos correspondentes aos parâmetros de discretização otimizados. O conjunto de discretização pode ser representado por um parâmetro inicial (Ω_o), um incremento ($\Delta\Omega$) e o número de funções de base utilizado (N), os quais geram o espaço da coordenada geradora como vê-se pela Eq. (3.8).

$$\alpha_{(k)} = \exp[\Omega_o^{(k)} + (i-1)\Delta\Omega^{(k)}] \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad k = s, p, d, \dots \quad (3.8)$$

Esse tratamento foi utilizado na obtenção dos conjuntos de base adaptadas ao pseudopotencial (SBK [38–40]) utilizados nos estudos realizados nesse trabalho. Foram gerados dois conjuntos de bases, um conjunto menor (F_0) e um outro conjunto estendido (F_1) com funções extras (difusas e polarização), sendo posteriormente validados através de cálculos de propriedades moleculares/atômicos. Os conjuntos de bases foram gerados empregando o método híbrido de funcional de densidade **B3LYP**. Os parâmetros iniciais (Ω_o e $\Delta\Omega_o$) para a obtenção dos conjuntos de base F_0 e F_1 foram obtidos a partir da base 6-31G. Entretanto, só os parâmetros iniciais para as bases do Pd foram obtidos de um conjunto encontrado na literatura [51] para o Ni, o qual pertence ao mesmo grupo químico e apresenta propriedades químicas semelhantes ao Pd.

Os conjuntos obtidos F_0 e F_1 diferenciam-se segundo o número de funções de polarização presentes nesses conjuntos. Para o átomo de H o conjunto F_1 apresenta duas funções **p** como funções de polarização, enquanto o conjunto F_0 possui apenas uma. Para o conjunto F_1 do Pd há 2 funções de polarização do tipo **f**, enquanto o conjunto F_0 apresenta apenas uma. Nos demais elementos o conjunto F_1 apresenta como funções de polarização duas funções do tipo **d** e duas do tipo **f**, e o conjunto F_0 tem apenas uma única função do tipo **d**.

Para se construir os conjuntos F_0 e F_1 , gerou-se diversas primitivas, com e sem a inclusão do pseudopotencial, analisando-se as características da função peso na descrição das camadas de valência. Para o átomo de H construiu-se uma primitiva contendo 18 funções primitivas **s** e três funções primitivas **p** (**18S3P**), mas para os demais elementos, excetuando o Pd, gerou-se dois conjuntos de primitivas um contendo **18S16P1D** e um outro contendo **18S16P2D2F** com a finalidade de se investigar a influência da adição de funções de polarização nos parâmetros já otimizados. A primitiva do Pd foi tratada como um caso a parte das demais. Sendo o Pd um elemento pesado, necessitou-se de um número maior de primitivas para uma boa descrição de todos os orbitais de valência. Assim, no caso do Pd, construiu-se um conjunto de base contendo **24S18P16D5F** primitivas.

Após a inclusão do pseudopotencial nas “primitivas ótimas” obtidas para os elementos em estudo, efetuou-se a etapa de corte e contração das bases adaptadas ao ECP-SBK. A contração se deu nos orbitais de valência com maiores α e menores valores de função peso ($f(\alpha) \approx 0$). As funções primitivas restantes foram novamente reotimizadas através MCG utilizando metodologia SIMPLEX, mantendo-se a parte contraída do conjunto de base congelada durante o processo de otimização. Por fim, acrescentou-se tanto nos conjuntos F_0 como no F_1 funções difusas do tipo **s**, **p** e **d**, no caso do Pd. A adição de funções difusas deu-se através da extrapolação da Eq. (3.8) de modo linear, Eq. (3.9).

$$\ln(\alpha_{(k)}) = \Omega_o^{(k)} + (i - 1)\Delta\Omega^{(k)} \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad k = s, p, d, \dots \quad (3.9)$$

3.2 Validação dos Conjuntos de Base

A análise da qualidade das bases e alguns ajustes das funções de polarização foram feitos segundo os cálculos da afinidade por próton (AP) de um conjunto de sistemas (H^- , F^- , Cl^- , HO^- , HS^- , NH_2^- , PH_2^- , BH_2^- , CH_3^- , CH_2F^- , CH_2Cl^- , CH_3O^- , CH_3S^- , $CH_2FCO_2^-$, $CH_2ClCO_2^-$, $B(OH)_2O^-$, e Pd^-). As funções de polarização foram ajustadas de tal forma que as bases geradas no método B3LYP se adequassem na previsão da AP destas espécies químicas tanto em cálculos envolvendo funcional de densidade (B3LYP e B3PW91) como em cálculos envolvendo método HF e pós-HF (MP2 e QCISD(T)). Isso permitiu averiguar a transferibilidade de uma base gerada em um método DFT para métodos HF e pós-HF, bem como as implicações dessa transferibilidade na qualidade dos valores de AP.

A adição de funções de polarização foram feitas segundo o teorema eletrostático de Hellmann-Feynman [2, 16]. A adição de funções de simetria diferentes sobre um conjunto de base pode ser feita baseando-se nas características das funções gaussianas e na concordância com o teorema de Hellmann-Feynman. Ao se derivar uma dada função gaussiana em relação à coordenada nuclear, obtém-se uma soma de gaussianas normalizadas com número quântico (l) modificado para cima, ou para baixo, Eq. (3.10), onde a e b são coeficientes de normalização. Assim, a soma de derivadas de malhas inferiores produzem simetrias de malhas superiores, as quais somadas ao conjunto de funções de base originais satisfazem o teorema de Hellmann-Feynman.

$$g'(l, m, n) = a.g(l + 1, m, n) + b.g(l - 1, m, n) \quad (3.10)$$

A fim de se exemplificar aspectos teóricos do teorema de Hellmann-Feynman, considere um dado estado estacionário possuindo um Hamiltoniano $\hat{H}$ independente do tempo. Tomando-se a expressão de energia dada na Eq. (3.11) e diferenciando-a em relação a um parâmetro γ (coordenada nuclear, massa, constante de força) obtém-se a Eq. (3.12). Referenciando γ na coordenada nuclear $\vec{R}_A$ obtém-se com a Eq. (3.12) o resultado da soma das forças Coulômbicas de outros núcleos e das forças dos orbitais moleculares para o núcleo A . A força atuante no núcleo A pode ser descrita pela Eq. (3.13), onde o termo $\frac{\partial E}{\partial q_r} \frac{\partial q_r}{\partial R_A}$ representa um erro entre a determinação exata e aproximada da função de onda.

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \gamma} = \frac{\partial}{\partial \gamma} \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \quad (3.12)$$

$$\vec{f}_A = -\frac{\partial E}{\partial R_A} - \sum_r \frac{\partial E}{\partial q_r} \frac{\partial q_r}{\partial R_A} \quad (3.13)$$

Então, com a inclusão de funções de polarização e/ou difusas pode-se fazer o erro na determinação da função de onda tender a zero, e conseqüentemente satisfazer o teorema eletrostático de Hellmann-Feynmann. Utilizando essa teoria e verificando as forças resultantes sobre cada átomo após os processos de otimização molecular, foi possível obter algumas funções de polarização que melhor ajustassem os valores de AP calculados para os diferentes métodos de cálculos empregados, aplicando o teorema variacional e a teoria de Hellmann-Feynmann.

3.3 Cálculo da Afinidade por Próton (AP)

A AP em fase gasosa da espécie X^- pode ser representada pela Eq. (3.14). Para calcular essa grandeza utilizou-se quatro métodos de cálculos (I, II, III e IV) que são especificados abaixo, onde ET_i são as etapas de cálculos efetuados para as espécies HX e X^- . Mas de uma forma geral para estimar a AP foi necessário otimizar as geometrias das espécies envolvidas, fazer cálculos de energias eletrônicas em diferentes níveis de correlação, obter as frequências normais de vibração para corrigir a energia eletrônica (ZPE), estabelecer uma dada temperatura (298,15 K) com a finalidade de se obter as energias de vibração (ET_{vib}), rotação (ET_{rot}) e translação (ET_{trans}), e efetuar uma correção térmica (RT) para todas as espécies.

$$H_{(g)}^+ + X_{(g)}^- = HX_{(g)} \quad AP = \Delta_r H^\ominus \quad (3.14)$$

1. Método I:

- ET_1 Obter a geometria das espécies no nível HF/ F_0 ;
- ET_2 Calcular as frequências normais vibracionais no nível HF/ F_0 ;

- ET_3 Obter a geometria das espécies no nível MP2/ F_0 //HF/ F_0 ;
- ET_4 Calcular a energia das espécies no nível QCISD(T)/ F_0 //MP2/ F_0 ;
- ET_5 Calcular a energia das espécies no nível MP2/ F_1 //MP2/ F_0 .

2. Método II:

- ET_1 Obter a geometria das espécies no nível B3LYP/ F_0 ;
- ET_2 Calcular as frequências normais vibracionais no nível B3LYP/ F_0 ;
- ET_3 Calcular a energia das espécies no nível B3LYP/ F_1 //B3LYP/ F_0 .

3. Método III:

- ET_1 Obter a geometria das espécies no nível B3PW91/ F_0 ;
- ET_2 Calcular as frequências normais vibracionais no nível B3PW91/ F_0 ;
- ET_3 Calcular a energia das espécies no nível B3PW91/ F_1 //B3PW91/ F_0 .

4. Método IV:

- ET_1 Obter a geometria das espécies no nível B3PW91/LANL2DZ;
- ET_2 Calcular as frequências normais vibracionais no nível B3PW91/LANL2DZ;
- ET_3 Calcular a energia das espécies no nível B3PW91/ F_1 //B3PW91/LANL2DZ.

Estimou-se a energia eletrônica $ET_{QCISD(T)/F_1}$ através do método de cálculo I segundo a Eq. (3.15). As energias eletrônicas nos outros três métodos (II, III e IV) são as próprias energias obtidas na etapa ET_3 desses métodos. Tendo as energias eletrônicas das espécies envolvidas, efetuou-se o procedimento descrito na literatura [52] para se obter a entalpia de formação de uma dada espécie química, Eq. (3.17). Cada espécie contribui para a entalpia de formação (H_f), Eq. (3.17), com $\frac{3}{2}RT$ referente

a E_{trans} , $\frac{1}{2}RT$ para cada grau de liberdade rotacional referente a E_{rot} . A energia eletrônica é obtida segundo um dos métodos mencionados (I, II, III e IV), já a E_{vib} e o ZPE são obtidos segundo as Eq. (3.18 e 3.19), onde N_A é a constante de Avogrado, k a constante de Boltzmann, T a temperatura em Kelvin (298,15 K), R a constante universal dos gases, h é a constante de Planck, na quantidade de moles ($n = 1$), ν_i é o modo normal vibracional “i” e λ_{scl} é um fator de escalonamento dependente do método utilizado.

$$E_{QCISD(T)/F_1} \approx E_{QCISD(T)/F_0//MP2/F_0} + \Delta^{(2d2f)} \quad (3.15)$$

$$\Delta^{(2d2f)} = E_{MP2/F_1//MP2/F_0} - E_{MP2/F_0//MP2/F_0} \quad (3.16)$$

$$H_f^\Theta = (E_{elet} + ZPE) + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans} + nRT \quad (3.17)$$

$$E_{vib} = N_A h \sum_{i=1}^{num.freq.} \frac{\lambda_{scl} \nu_i}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} \quad (3.18)$$

$$ZPE = E_{vib}(0) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{num.freq.} \lambda_{scl} \nu_i \quad (3.19)$$

Utilizou-se diversos valores de escalonamentos (λ_{scl}) obtidos do trabalho de Scott *et al* [11]. Os valores utilizados para ajustar as frequências normais, Eq. (3.18 e 3.19), não foram somente aqueles obtidos para o ajuste direto das frequências apresentados no trabalho de Scott *et al*, utilizou-se outros escalonamentos sugeridos nesse trabalho, mas que foram ajustados para outras grandezas, como pode ser visto a seguir. Através da utilização de outros valores de escalonamentos obtidos do trabalho de Scott *et al* [11] pode-se também investigar a influência de λ_{scl} para a determinação da AP e conseqüentemente na validação das bases geradas.

1. Escalonamentos (λ_{scl}) para Método de Cálculo I (QCISD(T))

- A1 : 0,8929 $\rightarrow$ mais usado em cálculo teórico
- A2 : 0,9054 $\rightarrow$ ajuste direto das frequências fundamentais
- A3 : 0,9085 $\rightarrow$ ajuste do inverso da frequências fundamentais
- A4 : 0,9247 $\rightarrow$ ajuste do ZPE
- A5 : 0,8908 $\rightarrow$ ajuste segundo o $\Delta_{vib}H$ (298,15 K)
- A6 : 0,8981 $\rightarrow$ ajuste segundo o $\Delta_{vib}S$ (298,15 K)

2. Escalonamentos (λ_{scl}) para Método de Cálculo II (B3LYP)

- B1 : 0,8929 $\rightarrow$ mais usado em cálculo teórico
- B2 : 0,9986 $\rightarrow$ ajuste direto das frequências fundamentais
- B3 : 1,0667 $\rightarrow$ ajuste do inverso da frequências fundamentais
- B4 : 1,0167 $\rightarrow$ ajuste do ZPE
- B5 : 1,0593 $\rightarrow$ ajuste segundo o $\Delta_{vib}H$ (298,15 K)
- B6 : 1,0641 $\rightarrow$ ajuste segundo o $\Delta_{vib}S$ (298,15 K)

3. Escalonamentos (λ_{scl}) para Método de Cálculo III (B3PW91)

- C1 : 0,8929 $\rightarrow$ mais usado cálculo teórico
- C2 : 0,9573 $\rightarrow$ ajuste direto das frequências fundamentais
- C3 : 0,9930 $\rightarrow$ ajuste do inverso da frequências fundamentais
- C4 : 0,9774 $\rightarrow$ ajuste do ZPE
- C5 : 0,9885 $\rightarrow$ ajuste segundo o $\Delta_{vib}H$ (298,15 K)
- C6 : 0,9920 $\rightarrow$ ajuste segundo o $\Delta_{vib}S$ (298,15 K)

Os valores de AP calculados nos métodos sugeridos (I, II e III) foram avaliados segundo os valores experimentais de AP [1,2], em fase gasosa, das espécies estudadas. Todavia, efetuou-se cálculos com os métodos G3MP2 e G3B3 [53–58], implementados no *GAUSSIAN/98*, como mais uma forma de analisar os dados obtidos de AP nos conjuntos de bases gerados. Avaliou-se as metodologias de cálculos utilizadas na determinação da AP, investigando-se tempo de CPU despendido em cada etapa de cálculo, desvios absolutos frente ao dados experimentais e aos métodos G3MP2 e G3B3. Observou-se também a influência da inclusão e modificação das funções de polarização na transferibilidade entre os diferentes métodos adotados e o impacto que esse procedimento gera na determinação da AP. A influência dos diversos escalonamentos (λ_{scl}) utilizados para o ajuste das frequências normais também serviu de parâmetro de avaliação para os métodos e bases utilizados no estudo da AP do conjunto de moléculas modelo.

3.4 Estudo do Mecanismo de Suzuki-Miyaura

Para o estudo do mecanismo de Suzuki-Miyaura adotou-se uma metodologia de trabalho que melhor estabelecesse uma relação custo/benefício na determinação de geometria, modos normais e determinação das energias eletrônicas dos sistemas estudados (método IV). As geometrias de equilíbrio, bem como os modos normais de vibração foram obtidos no nível *B3PW91/LANL2DZ*, posteriormente obteve-se a energia *B3PW91/F₁//B3PW91/LANL2DZ* com a finalidade de melhor corrigir efeitos de correlação. Vale ressaltar que o método IV surgiu da análise de desempenho dos métodos sugeridos I, II e III segundo o tempo de processamento despendido na determinação da AP dos sistemas químicos estudados. Observando que os métodos I, II e III despediriam muito tempo de processamento para estudar as espécies químicas presentes no mecanismo de Suzuki-Miyaura desenvolveu-se o método IV como uma alternativa aos métodos I, II e III onde foi empregado o conjunto de base LANL2DZ

ao invés dos conjuntos F_0 , o que otimizou muito a metodologia de trabalho. Assim, antes de utilizar essa metodologia nos sistemas químicos de interesse (mecanismo de Suzuki-Miyaura) fez-se a validação dessa metodologia frente ao cálculo da afinidade por próton (AP) de algumas moléculas modelos, apresentadas na Fig. (3.1), mais o estudo da AP nos sistemas químicos anteriormente mencionados.

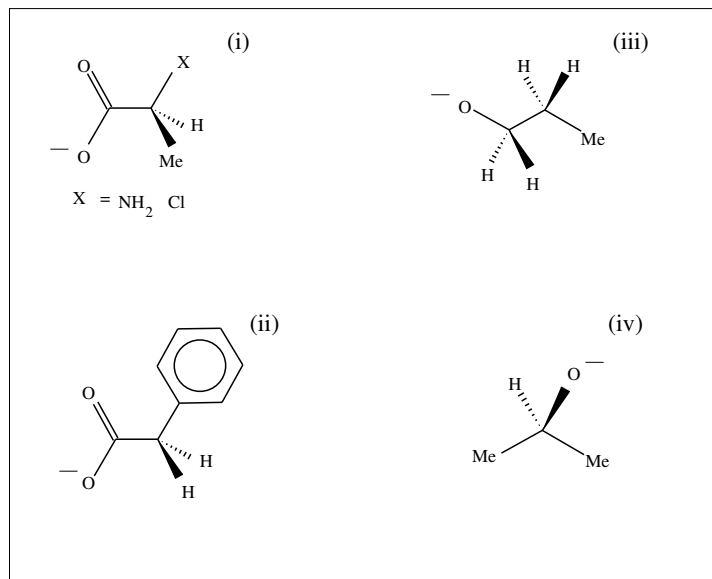


Figura 3.1: Sistemas moleculares utilizados para a validação da metodologia de trabalho.

Para os estudos teórico do mecanismo de Suzuki-Miyaura em fase gasosa, o qual não é muito bem conhecido, foi proposto utilizar as rotas catalíticas do mecanismo de Stille [6–8], Fig. (3.2), como apoio inicial para a construção da curva potencial para o mecanismo de Suzuki-Miyaura [9,10]. Algumas reações características foram seguidas e então através de considerações termodinâmicas [?] expressou-se os $\Delta_r G$ para as etapas de adição-oxidativa, transmetalacão e eliminação redutiva presentes no mecanismo de Suzuki-Miyaura. A obtenção dos $\Delta_r G^\ominus$ para as reações estudadas dependeu do cálculo dos $G_f^\ominus$ o qual é descrito pormenorizado na literatura consultada [?]. Um outro ponto de apoio para o desenvolvimento dessa metodologia de

estudo para o mecanismo de Suzuki-Miyaura foi o trabalho de Canary *et al* [59] onde é apresentado um estudo desse mesmo mecanismo em fase gasosa através da técnica de espectrometria de massas por *electrospray* (ESI-MS). Isso permite um estudo mais apropriado com as realidades encontradas na área experimental.

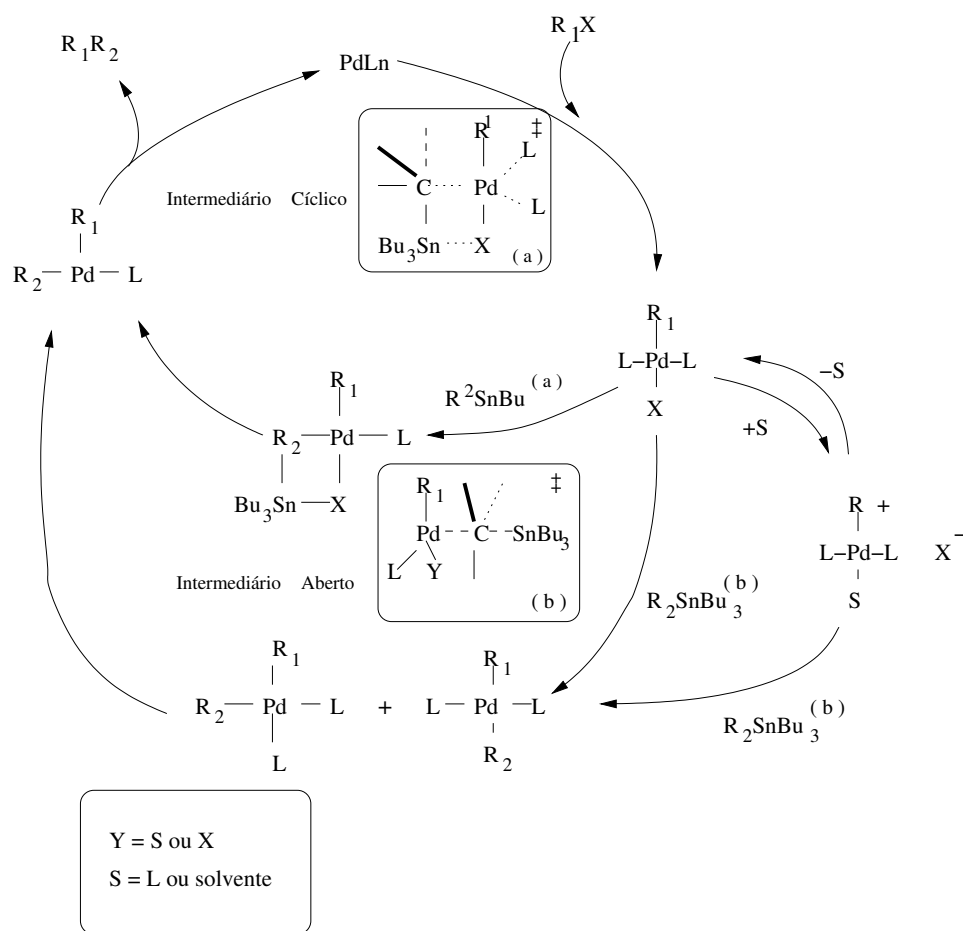


Figura 3.2: Mecanismo “modelo” de Stille [6–8] que será utilizado para o estudo do mecanismo de Suzuki-Miyaura [9, 10].

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Construção dos Conjuntos de Base

Construiu-se os conjuntos de base adaptados ao ECP para o B, C, N, O, F, P, S, Cl e Pd, e o conjunto de base para o átomo de H através da metodologia da coordenada geradora utilizando o funcional B3LYP como padrão nos cálculos de energia. Com isso, gerou-se bases para esse funcional com a finalidade de serem utilizadas em cálculos teóricos envolvendo DFT com funcionais híbridos, tais como B3PW91 e B3LYP. A escolha desse funcional baseou-se em alguns trabalhos que apresentaram resultados satisfatórios no cálculo de propriedades químicas e físicas de metais de transição, e segundo alguns mecanismos estudados em reações envolvendo catalisadores de Pd, Ni e Pt [60–65].

Optou-se por gerar primitivas grandes embora o custo computacional fosse um pouco elevado. Mesmo assim, preferiu-se gerar primitivas contendo por exemplo *18S16P2D1F* ao invés de gerar primitivas menores do tipo *9S5P2D1F*. Essa escolha fundamenta-se numa melhor descrição das camadas de valência diminuindo possíveis superposições de estados em descrições teóricas devido a má descrição das camadas de valência por bases pouco flexíveis [19, 20]. Assim, um número elevado de bases na camada de valência fornece uma melhor flexibilidade na descrição teórica de uma

número maior de sistemas eletrônicos desde ânions até cátions.

Como será discutido, a adição e o ajuste das funções de polarização nos conjuntos de bases contraídos foi uma etapa primordial para que se obtivesse bons resultados de AP. Muitas das funções de polarização utilizadas são provenientes de funções de simetria p das camadas de valência, segundo o formalismo de Hellmann-Feynman [16, 19, 20]. Um número acentuado de bases na camada de valência permite utilizar um maior conjunto de coeficientes dos orbitais de valência para construir funções de polarização que melhor ajustem determinadas propriedades químicas a diferentes níveis de cálculos.

Nas Fig. (4.2 a 4.10) pode-se ver a função peso $[f(\alpha)]$ e o $\ln(\alpha)$ das primitivas obtidas com a MCG, com e sem a inclusão do pseudopotencial, em dois conjuntos de funções de polarização incluídos ($1D$ e $2D1F$). Observa-se pequenas modificações nos coeficientes α e nas funções peso ao longo das primitivas apresentadas nestas figuras. Essas pequenas modificações, principalmente dos valores de $\ln(\alpha)$, permite-nos verificar se os conjuntos de bases gerados estão de acordo com algumas tendências químicas triviais para a maioria dos químicos, tais como raio atômico e eletronegatividade, entre outras.

As tendências mais importantes a serem observadas dizem a respeito do deslocamento dos máximos das primitivas, observados nas Fig.(4.2-4.9), segundo o aumento do número atômico ao longo de uma mesma família, e/ou do mesmo período. Sabe-se que quanto menor o valor de $\ln(\alpha)$, menor é o coeficiente α , o que implica num maior afastamento do orbital em relação ao núcleo. Observa-se primeiramente que as funções de simetria s apresentam-se mais externas que as funções p , para todos os elementos excluindo o Pd. No caso do Pd, a função de simetria d se encontra mais externa que as de simetria s , o que implica em dizer que o orbital 4d se encontra mais difuso, se compararmos aos demais, e que deve apresentar uma maior energia frente os orbitais 4s e 4p. Esse fato sugere que o orbital 4d do Pd é o possível responsável pelas características químicas desse elemento uma vez que é considerado o orbital de

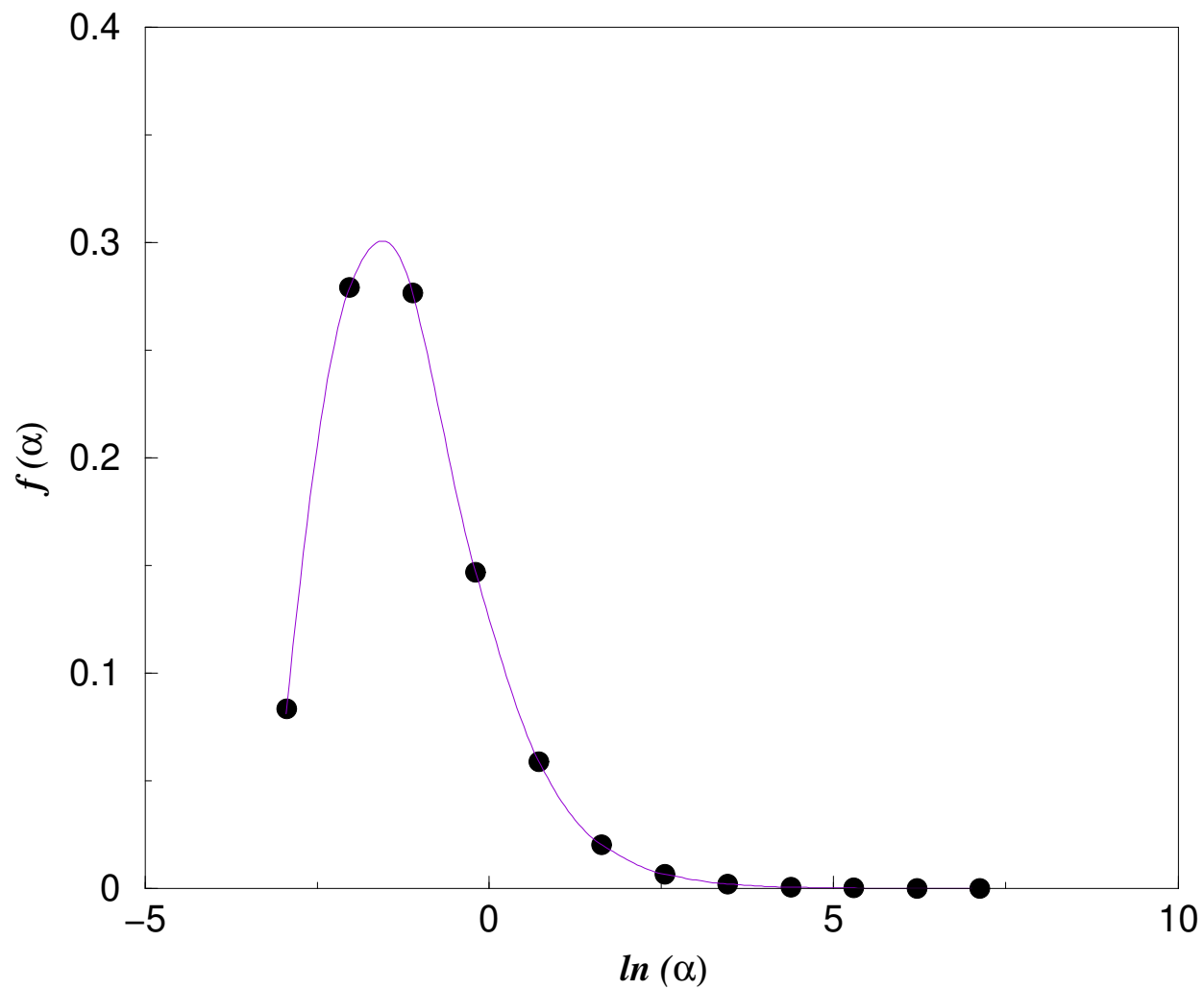


Figura 4.1: Tendência observada para a função peso ($f(\alpha)$) no espaço da coordenada geradora ($\ln(\alpha)$) para o orbital 1S do átomo de H utilizando um conjunto de funções de base primitivas $18S3P$.

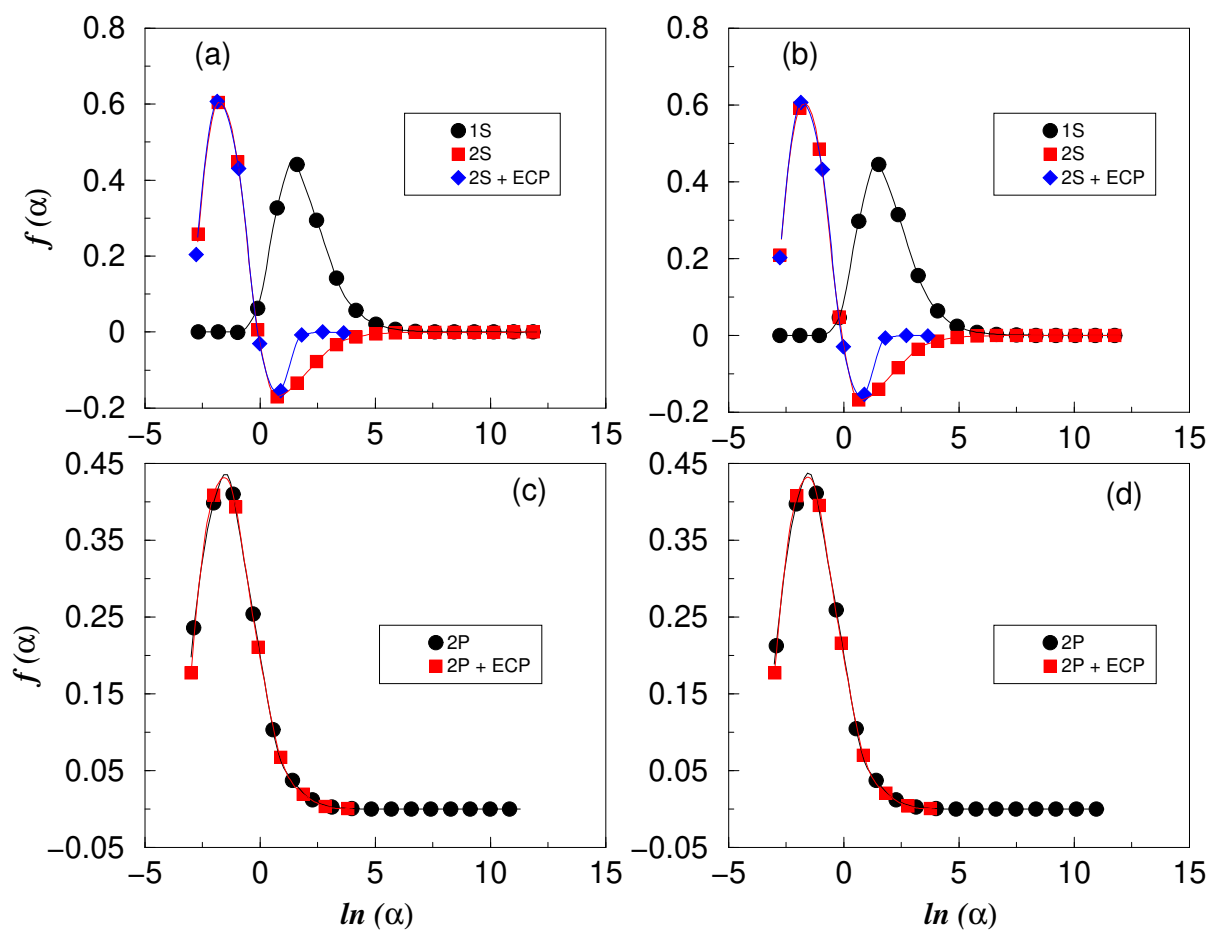


Figura 4.2: Tendência observada para a função peso ($f(\alpha)$) no espaço da coordenada geradora ($\ln(\alpha)$) para os orbitais s do átomo de B utilizando um conjunto de funções de base primitivas (a) $18S16P1D$ e (b) $18S16P2D1F$, e para o orbital p nos mesmos conjuntos de base (c) $18S16P1D$ e (d) $18S16P2D1F$.

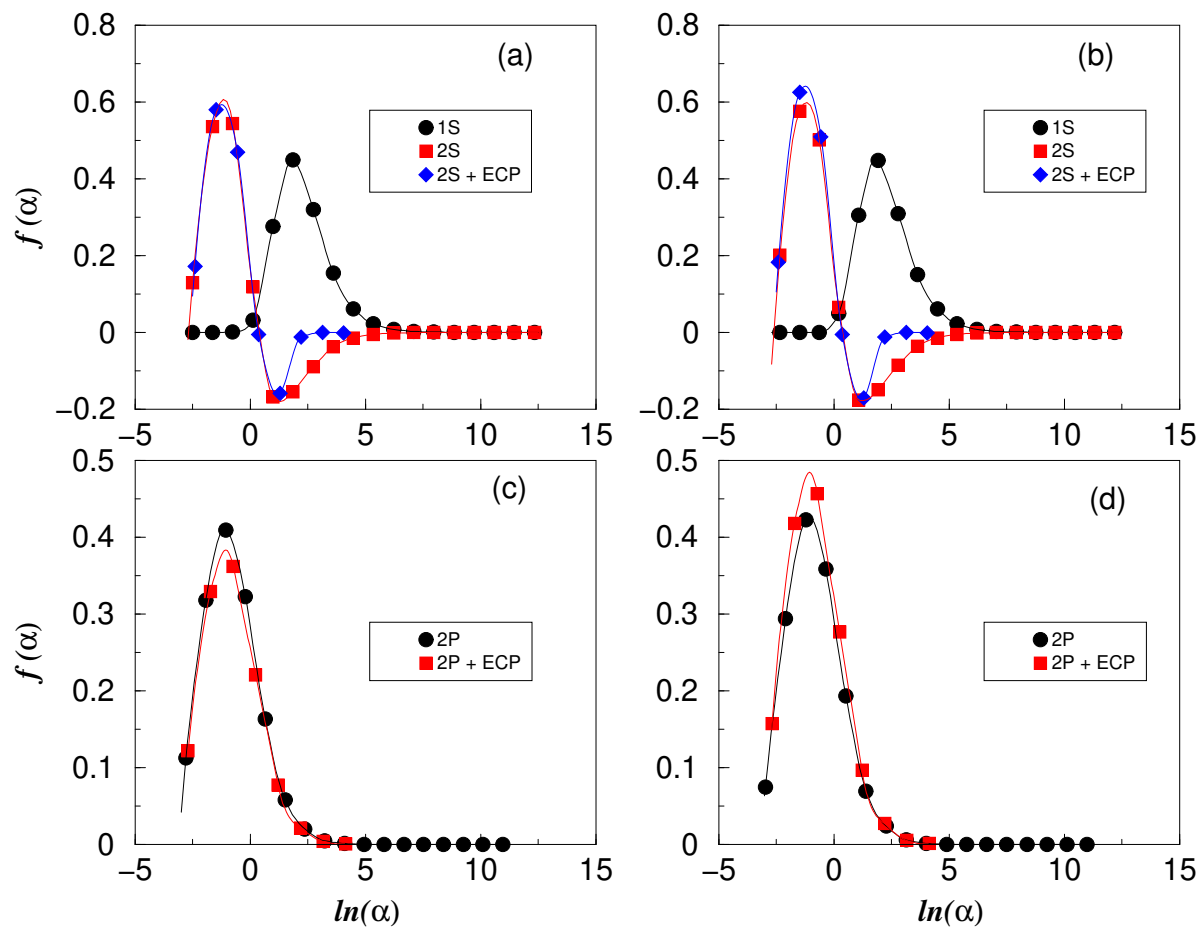


Figura 4.3: Tendência observada para a função peso ($f(\alpha)$) no espaço da coordenada geradora ($\ln(\alpha)$) para os orbitais s do átomo de C utilizando um conjunto de funções de base primitivas (a) $18S16P1D$ e (b) $18S16P2D1F$, e para o orbital p nos mesmos conjuntos de base (c) $18S16P1D$ e (d) $18S16P2D1F$.

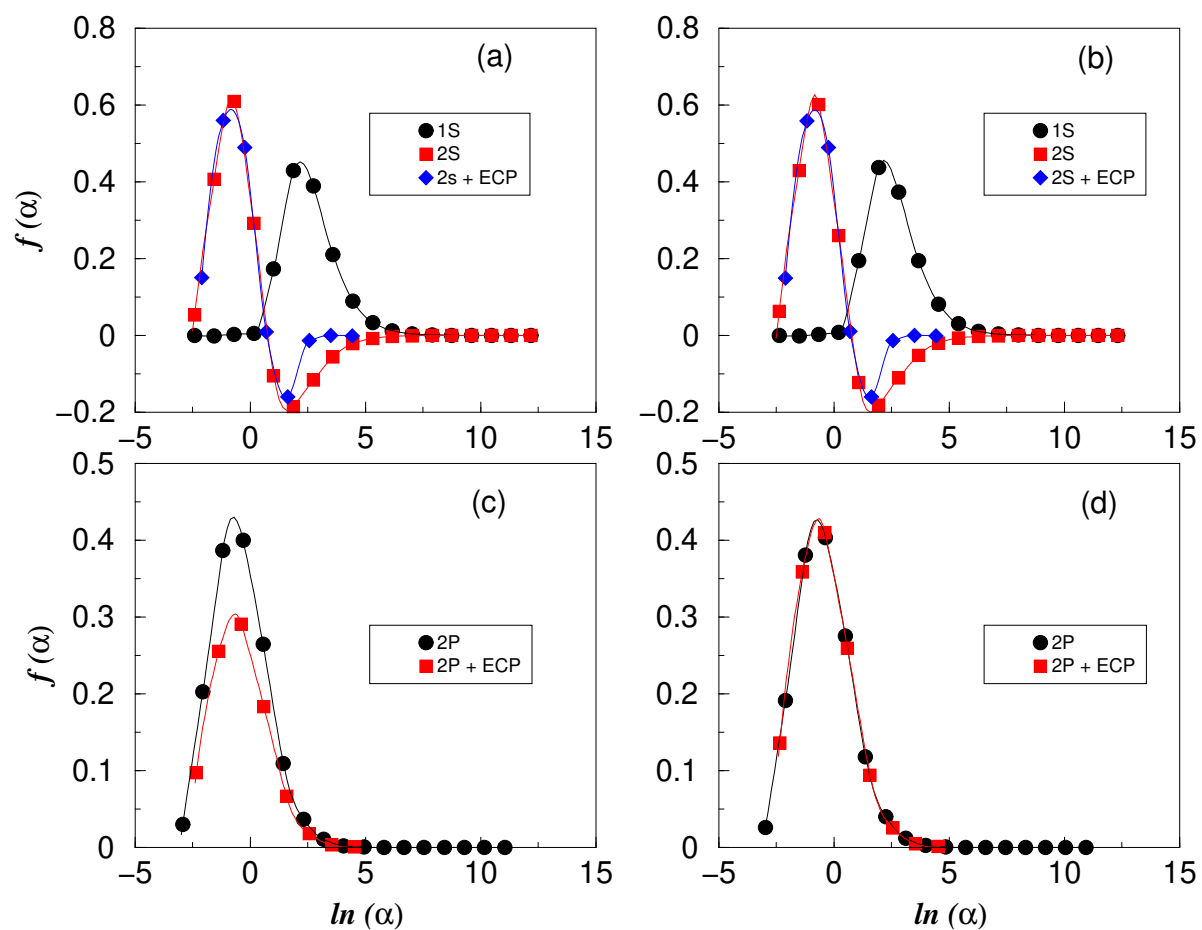


Figura 4.4: Tendência observada para a função peso ($f(\alpha)$) no espaço da coordenada geradora ($\ln(\alpha)$) para os orbitais s do átomo de N utilizando um conjunto de funções de base primitivas (a) $18S16P1D$ e (b) $18S16P2D1F$, e para o orbital p nos mesmos conjuntos de base (c) $18S16P1D$ e (d) $18S16P2D1F$.

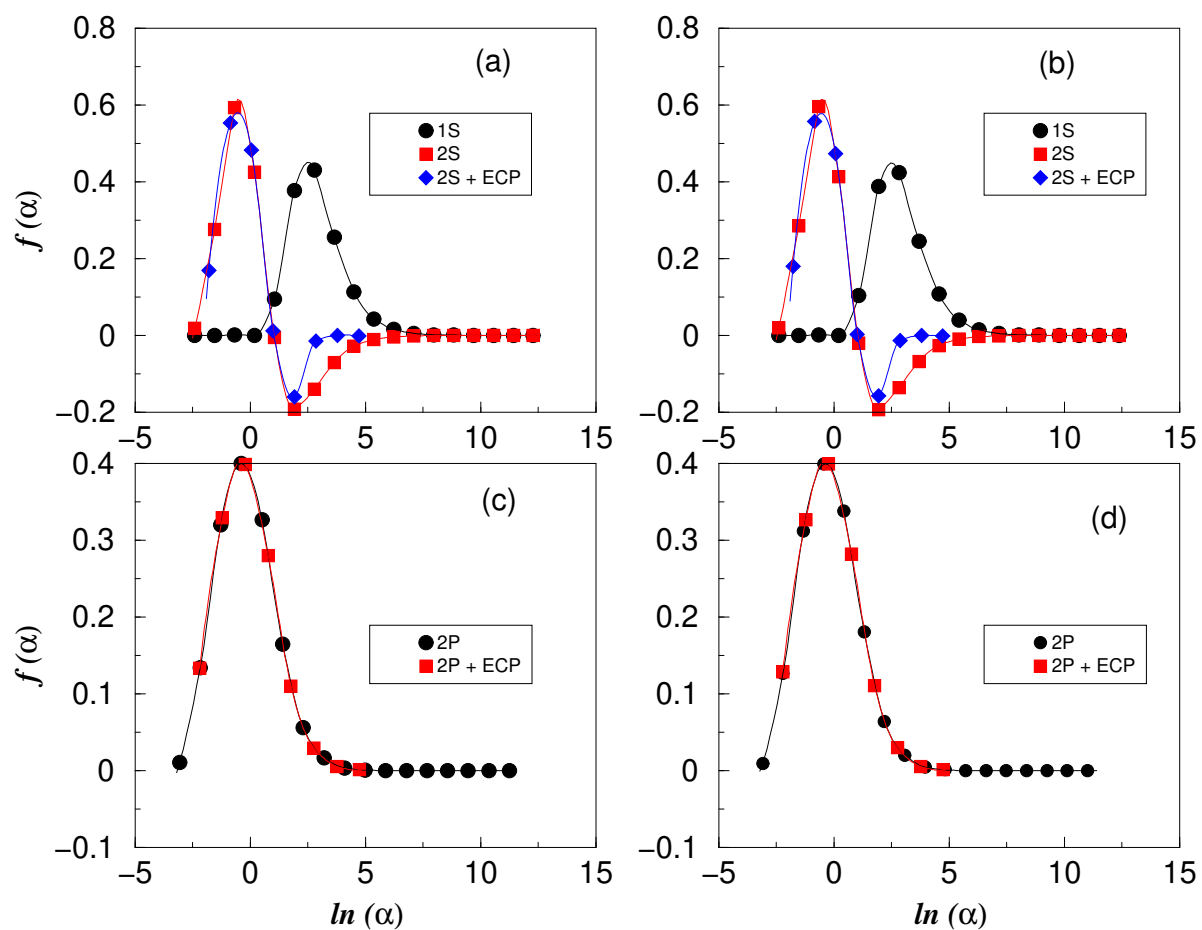


Figura 4.5: Tendência observada para a função peso ($f(\alpha)$) no espaço da coordenada geradora ($\ln(\alpha)$) para os orbitais s do átomo de O utilizando um conjunto de funções de base primitivas (a) $18S16P1D$ e (b) $18S16P2D1F$, e para o orbital p nos mesmos conjuntos de base (c) $18S16P1D$ e (d) $18S16P2D1F$.

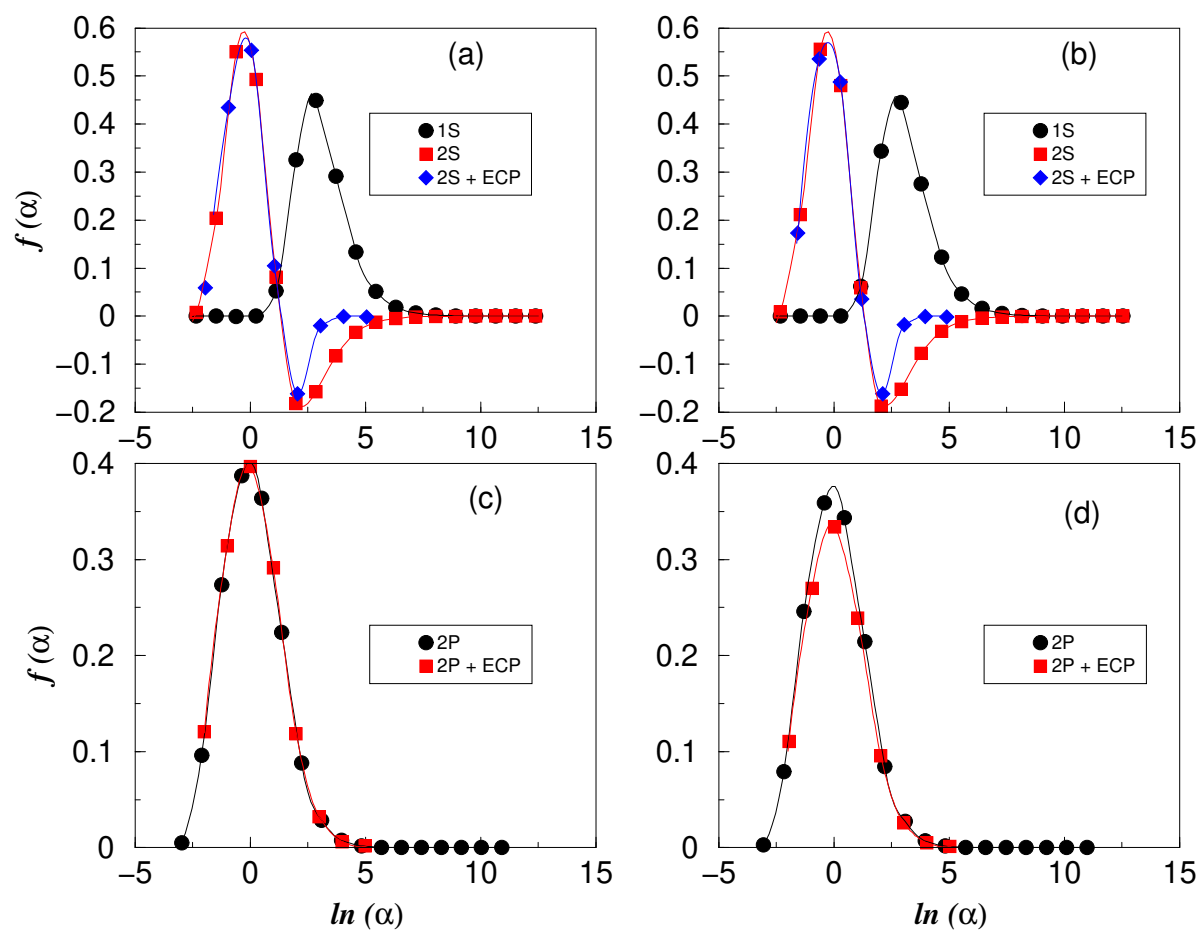


Figura 4.6: Tendência observada para a função peso ($f(\alpha)$) no espaço da coordenada geradora ($\ln(\alpha)$) para os orbitais s do átomo de F utilizando um conjunto de funções de base primitivas (a) $18S16P1D$ e (b) $18S16P2D1F$, e para o orbital p nos mesmos conjuntos de base (c) $18S16P1D$ e (d) $18S16P2D1F$.

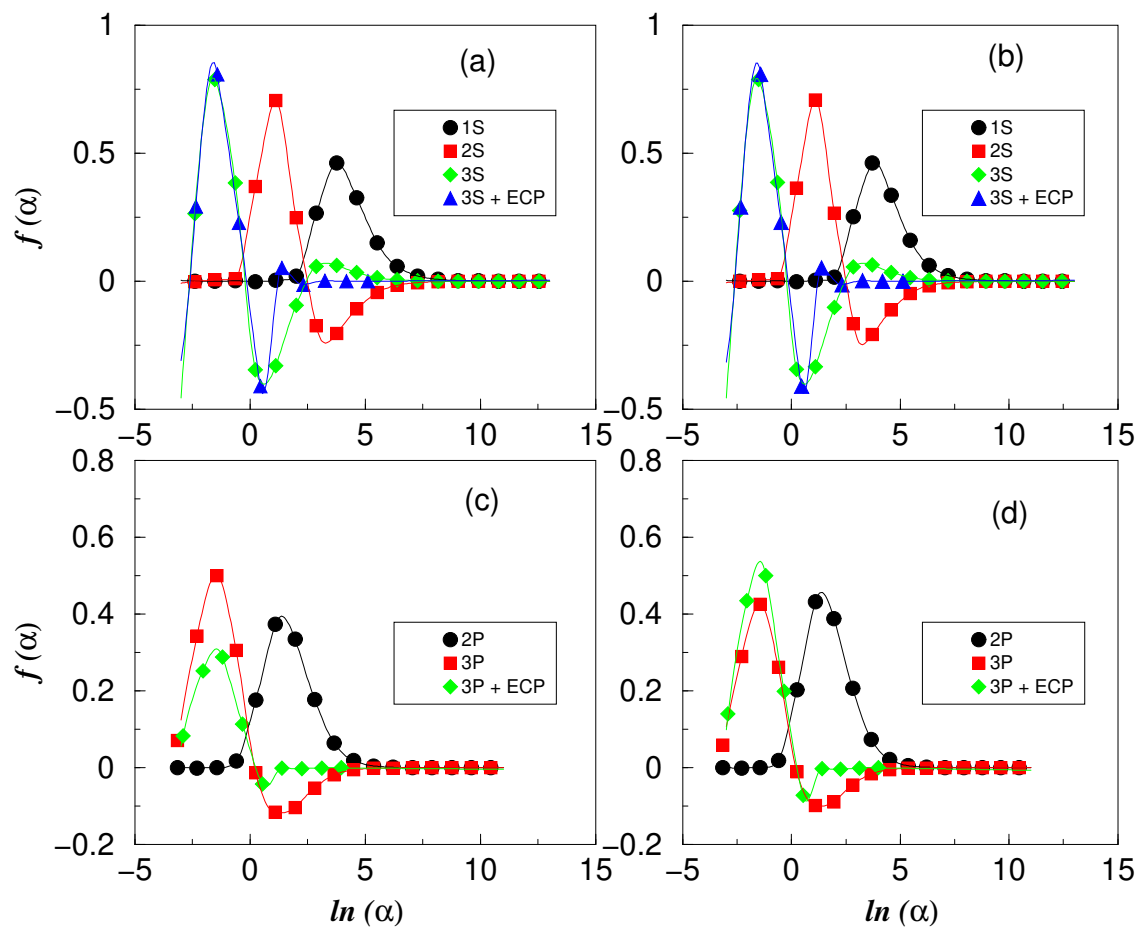


Figura 4.7: Tendência observada para a função peso ($f(\alpha)$) no espaço da coordenada geradora ($\ln(\alpha)$) para os orbitais s do átomo de P utilizando um conjunto de funções de base primitivas (a) $18S16P1D$ e (b) $18S16P2D1F$, e para o orbital p nos mesmos conjuntos de base (c) $18S16P1D$ e (d) $18S16P2D1F$.

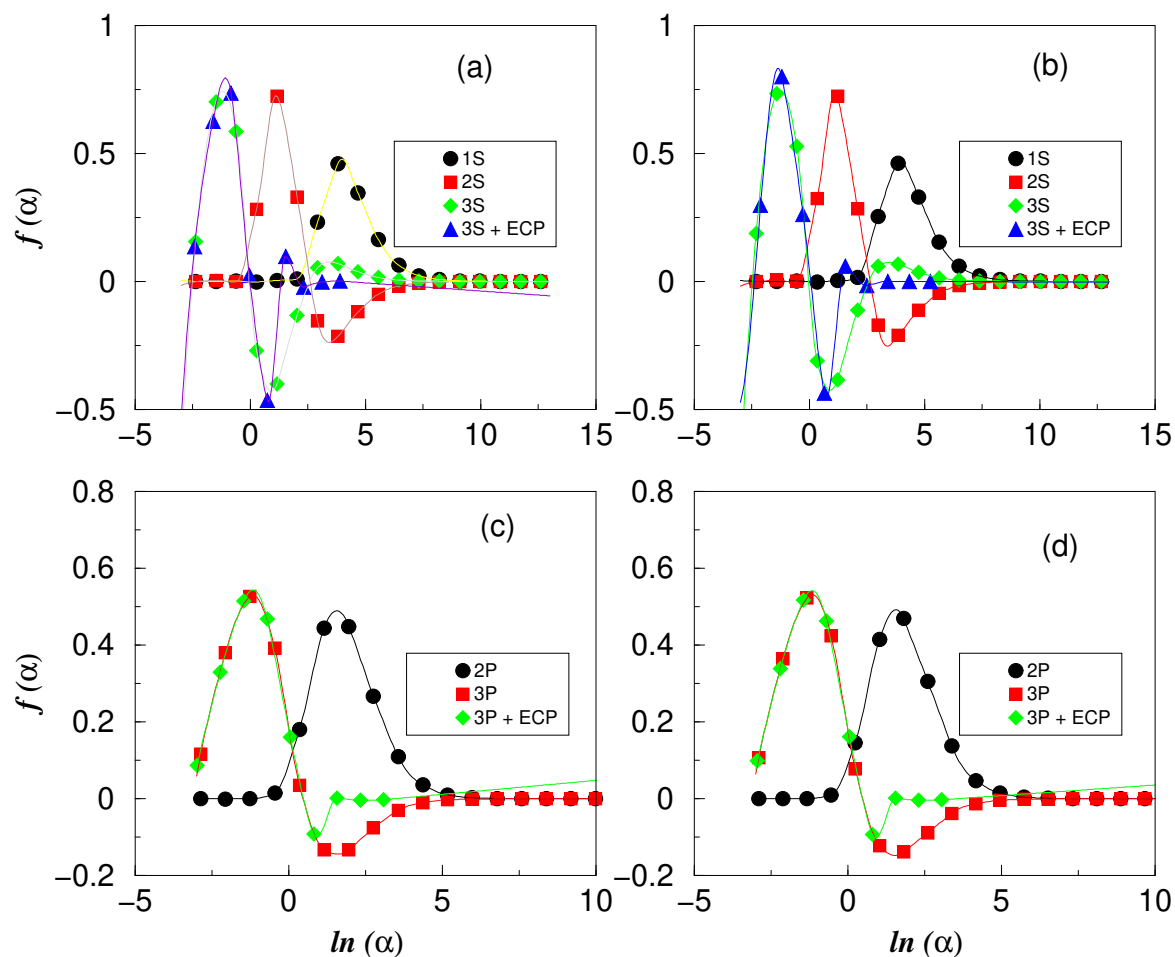


Figura 4.8: Tendência observada para a função peso ($f(\alpha)$) no espaço da coordenada geradora ($\ln(\alpha)$) para os orbitais s do átomo de S utilizando um conjunto de funções de base primitivas (a) $18S16P1D$ e (b) $18S16P2D1F$, e para o orbital p nos mesmos conjuntos de base (c) $18S16P1D$ e (d) $18S16P2D1F$.

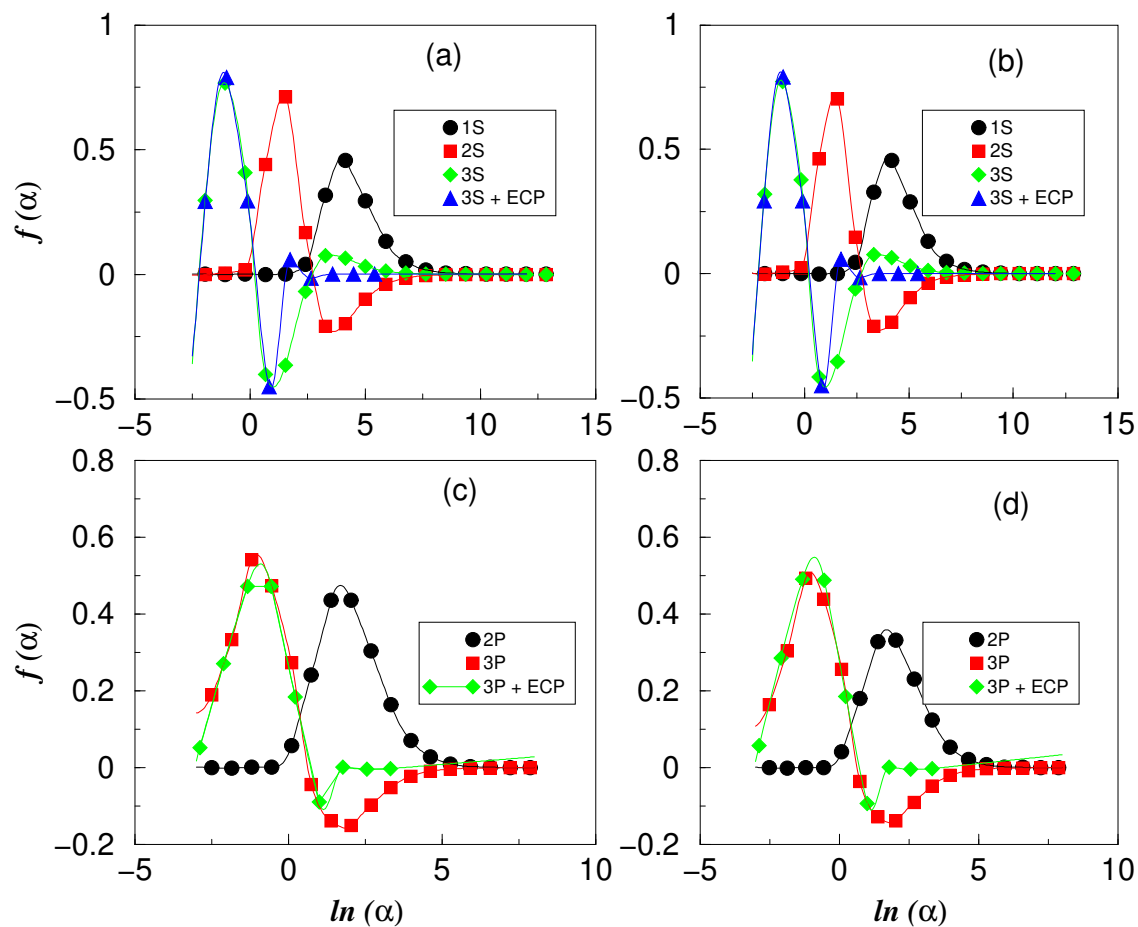


Figura 4.9: Tendência observada para a função peso ($f(\alpha)$) no espaço da coordenada geradora ($\ln(\alpha)$) para os orbitais s do átomo de Cl utilizando um conjunto de funções de base primitivas (a) $18S16P1D$ e (b) $18S16P2D1F$, e para o orbital p nos mesmos conjuntos de base (c) $18S16P1D$ e (d) $18S16P2D1F$.

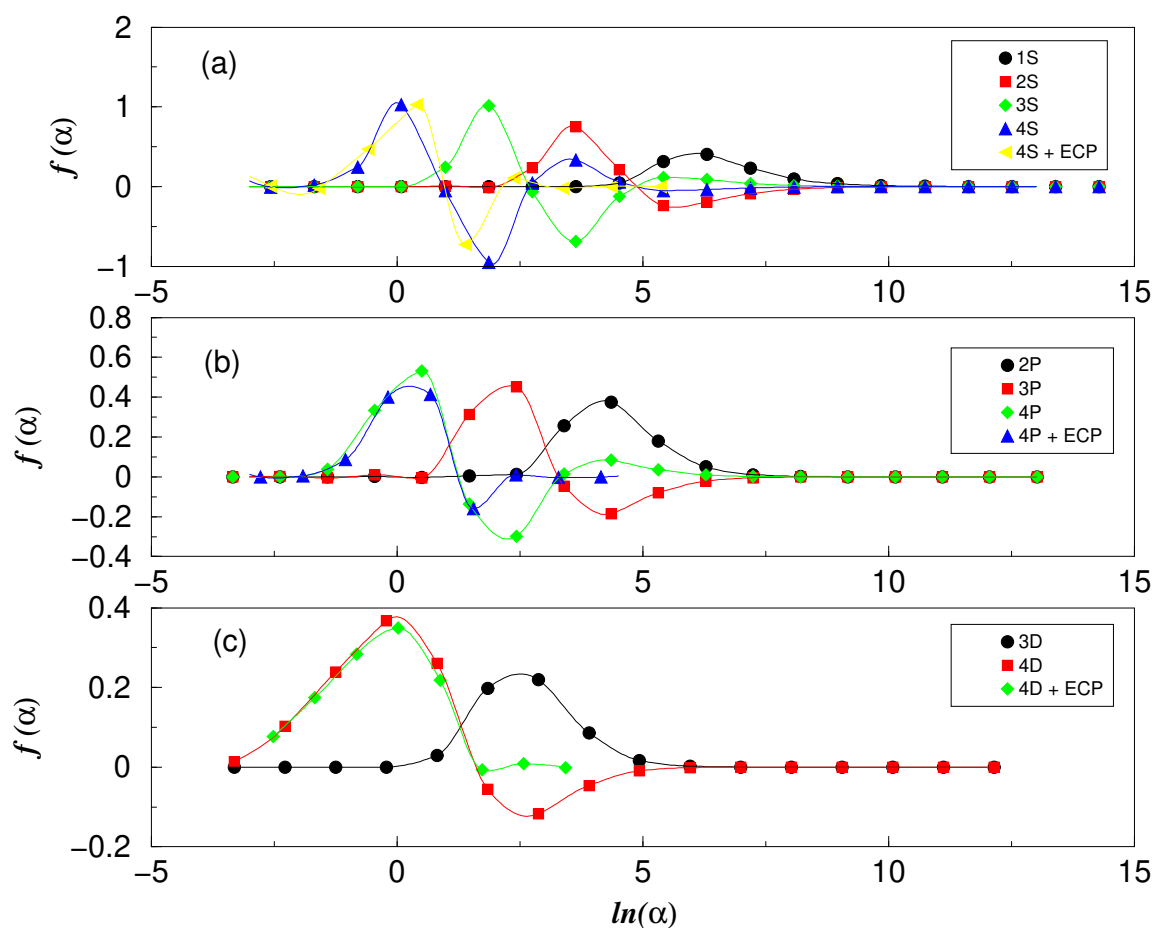


Figura 4.10: Tendência observada para a função peso ($f(\alpha)$) no espaço da coordenada geradora ($\ln(\alpha)$) para os orbitais s (a), p (b) e d (c), para o átomo de Pd utilizando um conjunto de base primitiva de $24S18P16D5F$.

valência por ser o orbital mais externo. Essa observação está de acordo com outros trabalhos da literatura [61–65].

Tem-se, então, um deslocamento dos máximos das primitivas para regiões mais próximas ao núcleo segundo o incremento do número atômico. Observa-se essa tendência mais intensamente para as funções menos difusas, orbitais *p*. Isso pode ser explicado pela tendência da contração da nevem eletrônica segundo o incremento da eletronegatividade ao longo da série.

$$F > O > N > Cl > Br > I > S > C > P > H$$

Isso faz com que os elétrons possivelmente menos difusos (elétrons em orbitais *p*) sejam mais afetados pela carga nuclear que os elétrons mais difusos (elétrons em orbitais *s*). Em uma mesma família, comparando-se os elementos F e Cl, N e P, e O e S, observa-se que para os elementos do terceiro período há um pequeno deslocamento dos máximos das primitivas para regiões mais afastadas do núcleo, se compararmos com os elementos da mesma família, porém, do segundo período. Essa observação mostra um importante efeito químico que começa a atuar mais efetivamente após o segundo período e é responsável pela contração lantanídea, o “efeito de blindagem eletrônica”. O efeito de blindagem que os elétrons mais internos causam nos elétrons de valência faz com que interações elétron-núcleo se tornem menos acentuadas, resultando numa leve expansão da nevem eletrônica, como mostra os deslocamentos observados para esses casos. Essas observações já mostram de uma forma qualitativa, e bem superficial, que as bases geradas com e sem ECP conseguem prever algumas considerações químicas muito pertinentes.

Uma outra observação importante está relacionada à inclusão do pseudopotencial, que causa efeitos consideráveis nas primitivas de valência, podendo ser vistos explicitamente através das Fig. (4.2-4.10). Com a inclusão do pseudopotencial apenas os elétrons que supostamente são considerados de valência pelo pseudopotencial (mais externos) são tratados explicitamente, assim, vê-se somente os orbitais mais externos

nas primitivas com o pseudopotencial. Os demais orbitais, e conseqüentemente os demais elétrons, são representados por um potencial efetivo [27]. Se comparamos o mesmo orbital de valência sem a inclusão do pseudopotencial, e com pseudopotencial, percebe-se que o pseudopotencial também atua, em parte, nesses orbitais. Isso pode ser verificado pela modificação da função peso que passa a apresentar valores próximos de zero ($f(\alpha) \approx 0$) em regiões mais internas das camadas de valência ($\ln(\alpha) > 2, 5$).

Percebe-se também que com a inclusão do pseudopotencial os coeficientes α são deslocados consideravelmente para regiões mais internas (orbitais de simetria p), enquanto que para os orbitais de simetria s esse deslocamento ocorre com menor intensidade. Esse deslocamento resulta em uma perda nas descrições das nuvens mais difusas, como no caso de ânions. Então, para contornar esse fenômeno observado, após a etapa de contração, adicionou-se a todos os orbitais de valência funções difusas segundo a Eq. (3.9). Isso garante que não haja perdas nas descrições de sistemas aniônicos ou moleculares, onde seja requerido uma maior flexibilidade das bases empregadas em um determinado cálculo.

Na otimização das primitivas com pseudopotencial, a inclusão de funções de polarização diferentes ($2D1F$ e $1D$) não mostrou, aparentemente, nenhuma modificação significativa (deslocamento dos máximos) para essas primitivas geradas, Fig. (4.2-4.9). Assim, utilizou-se as primitivas geradas com pseudopotencial, e com um maior número de funções difusas ($2D1F$), para se construir os conjuntos de base contraídos F_0 e F_1 . A contração utilizada deu-se principalmente na região de valência onde o pseudopotencial começa a atuar.

Após a inclusão do pseudopotencial nas primitivas geradas, utilizou-se apenas o número de bases indicado nas Fig. (4.2-4.10) para se construir os conjuntos de base F_0 e F_1 . Isto é, observando-se o perfil da função peso no espaço da coordenada geradora. Para as espécies do segundo período, considerou-se como primitiva adaptada ao pseudopotencial apenas o conjunto de base constituído por $8S8P2D1F$,

mas para os elementos do terceiro período considerou-se o conjunto de $9S9P2D1F$ como sendo o conjunto de base adaptado ao pseudopotencial. Para o Pd, o conjunto $9S9P8D2F$ foi considerado o conjunto de base adaptadas ao ECP. Então, esses conjuntos ($8S8P2D1F$), ($9S9P2D1F$) e ($9S9P8D2F$) sofreram uma contração para $[41111/5111/11/1]$, $[51111/6111/11/1]$ e $[51111/51111/5111/11]$, respectivamente, onde as primitivas foram reotimizadas. A esses conjuntos contraídos e reotimizados adicionou-se uma função difusa em cada orbital de valência e uma função de polarização extra do tipo $\mathbf{f}$. Assim, obteve-se os primeiros conjuntos F_1 que após sofrerem modificações nas funções de polarização, segundo a etapa de validação, apresentados na Tabela(4.1). Os conjuntos F_0 são construídos a partir dos conjuntos F_1 , tendo apenas uma função de polarização de simetria $\mathbf{d}$ com o maior valor de α para essa simetria apresentados na Tabela (4.1).

Essa metodologia de gerar o conjunto de base F_0 a partir do conjunto de base F_1 não é o procedimento de rotina mais utilizado, geralmente procede-se ao contrário. Entretanto, para averiguar a influência do processo de otimização para se obter “boas” funções de polarização $\mathbf{d}$ e $\mathbf{f}$, preferiu-se efetuar o caminho inverso, gerando, então, primeiro o conjunto F_1 e depois o conjunto F_0 . No processo de otimização procura-se variacionalmente o critério de menor energia, entretanto, observou-se que as funções de polarização de simetria $\mathbf{d}$ e $\mathbf{f}$ obtidas na etapa de contração e reotimização não traziam bons resultados no cálculo de AP apesar de satisfazerem o princípio variacional. Para obter bons resultados AP foi necessário modificar um pouco o conjunto de polarização $\mathbf{d}$ e $\mathbf{f}$ através do teorema eletrostático de Hellmann-Feynmann [16].

As modificações nas funções de polarização são provenientes da etapa de validação e será discutida adiante. Na Tabela (4.1) encontra-se o conjunto de base do H que foi tratado a parte na etapa de contração, considerando-se como conjunto de base apenas ($8S2P$) que após a contração gerou o conjunto de base F_1 $[5111/11]$. No conjunto F_1 do H não foram adicionadas funções extras (difusas), nem modificou-se os coeficientes das funções de polarização de simetria $\mathbf{p}$ obtidos pela otimização simplex.

Tabela 4.1: Conjuntos de bases atômicas contraídas e adaptadas a pseudopotencial SBK, onde α é o coeficiente da base $\chi(\alpha) = We^{-\alpha\vec{r}^2}$ e $C(\alpha)$ são os coeficientes da combinação linear de funções de base $\phi_i(\alpha) = \sum_j^N C_j(\alpha)\chi_j(\alpha)$ para os orbitais de simetria **s**, **p**, **d** e **f**.

Átomo	Simetria							
	s		p		d		f	
	α	C(α)	α	C(α)	α	C(α)	α	C (α)
H	0,05288	1,00000	0,13063	1,00000				
	0,13063	1,00000	0,35671	1,00000				
	0,32267	1,00000						
	0,82082	0,19424						
	2,04974	0,07809						
	5,11854	0,02688						
	12,78182	0,00875						
	31,91831	0,00285						
B	0,02629	1,00000	0,02429	1,00000	0,90350	1,00000	0,90350	1,00000
	0,06601	1,00000	0,08446	1,00000	1,16106	1,00000	1,16106	1,00000
	0,16569	1,00000	0,29363	1,00000				
	0,41592	1,00000	1,02074	1,00000				
	1,04401	1,00000	0,90350	0,20877				
	2,45671	-0,14078	2,37082	0,06783				
	6,14023	-0,00681	6,22109	0,02023				
	15,34672	0,00005	16,32426	0,00404				
	38,35715	-0,00164	42,83518	0,00097				

Tabela 4.1: Continuação

Átomo	Simetria							
	<i>s</i>		<i>p</i>		<i>d</i>		<i>f</i>	
	α	$C(\alpha)$	α	$C(\alpha)$	α	$C(\alpha)$	α	$C(\alpha)$
C	0,03568	1,00000	0,02596	1,00000	1,74915	1,00000	1,7491	1,00000
	0,09159	1,00000	0,06870	1,00000	3,37751	1,00000	3,3775	1,00000
	0,23505	1,00000	0,18178	1,00000				
	0,60323	1,00000	0,48100	1,00000				
	1,54809	1,00000	1,27142	0,21523				
	3,63787	-0,14597	3,37751	0,07570				
	9,14821	-0,01068	8,97225	0,02128				
	23,00516	0,00007	23,83450	0,00420				
	57,85147	-0,00176	63,31558	0,00106				
N	0,05771	1,00000	0,04958	1,00000	1,87101	1,00000	1,87101	1,00000
	0,19104	1,00000	0,17315	1,00000	4,83470	1,00000	4,83470	1,00000
	0,63237	1,00000	0,60472	1,00000				
	2,09319	1,00000	2,11189	1,00000				
	6,92861	1,00000	1,81361	0,25368				
	5,10412	-0,14911	4,83470	0,09224				
	12,98198	-0,01282	12,88825	0,02532				
	33,01877	0,00033	34,35726	0,00483				
	83,98095	-0,00175	91,58896	0,00127				
O	0,02870	1,00000	0,03959	1,00000	0,79899	1,00000	0,79899	1,00000
	0,07142	1,00000	0,10778	1,00000	2,16306	1,00000	2,16306	1,00000
	0,17769	1,00000	0,29346	1,00000				
	0,44208	1,00000	0,79899	1,00000				
	1,09986	1,00000	2,16306	0,28108				
	6,99592	-0,14587	5,85558	0,11067				
	17,70716	-0,01201	15,85152	0,03000				
	44,81801	0,00022	42,91132	0,00578				
	113,43737	-0,00168	116,16429	0,00148				

Tabela 4.1: Continuação

Átomo	Simetria							
	<i>s</i>		<i>p</i>		<i>d</i>		<i>f</i>	
	α	$C(\alpha)$	α	$C(\alpha)$	α	$C(\alpha)$	α	$C(\alpha)$
F	0,04654	1,00000	0,05115	1,00000	1,04413	1,00000	1,04413	1,00000
	0,11297	1,00000	0,13980	1,00000	1,60697	1,00000	1,60697	1,00000
	0,27418	1,00000	0,38206	1,00000				
	0,66548	1,00000	1,04413	1,00000				
	1,61518	1,00000	2,82864	0,23802				
	8,39233	-0,14940	7,66484	0,09525				
	21,12412	-0,01686	20,76958	0,02568				
	53,17099	-0,00026	56,27974	0,00492				
	133,83535	-0,00193	152,50232	0,00125				
P	0,03820	1,00000	0,02315	1,00000	0,72056	1,00000	0,72056	1,00000
	0,09700	1,00000	0,05469	1,00000	1,70669	1,00000	1,70669	1,00000
	0,24627	1,00000	0,12917	1,00000				
	0,62525	1,00000	0,30506	1,00000				
	1,58743	1,00000	0,72056	0,17165				
	4,01205	0,04809	1,70669	-0,06222				
	10,21241	-0,01254	4,0424	-0,00152				
	25,99504	0,00107	9,57480	-0,00306				
	66,16866	0,00012	22,67861	-0,00056				
	168,42797	0,00003	53,71591	-0,00016				

Tabela 4.1: Continuação

Átomo	Simetria							
	<i>s</i>		<i>p</i>		<i>d</i>		<i>f</i>	
	α	$C(\alpha)$	α	$C(\alpha)$	α	$C(\alpha)$	α	$C(\alpha)$
S	0,04808	1,00000	0,02441	1,00000	0,34328	1,00000	0,34328	1,00000
	0,12097	1,00000	0,05215	1,00000	1,17653	1,00000	1,17653	1,00000
	0,30434	1,00000	0,11142	1,00000				
	0,76568	1,00000	0,23805	1,00000				
	1,92633	1,00000	0,50265	0,34651				
	4,81450	0,05411	1,06339	0,12110				
	12,09126	-0,01414	2,24967	-0,06982				
	30,36628	0,00052	4,75937	0,00098				
	76,26257	0,00032	10,06878	-0,00276				
	191,52754	0,00002	21,30118	-0,00193				
Cl	0,05837	1,00000	0,03523	1,00000	0,27142	1,00000	0,27142	1,00000
	0,14599	1,00000	0,06958	1,00000	0,58169	1,00000	0,58169	1,00000
	0,36510	1,00000	0,13742	1,00000				
	0,91309	1,00000	0,27142	1,00000				
	2,28356	1,00000	0,58169	0,37778				
	5,72413	0,05363	1,26314	0,14408				
	14,35571	-0,01438	2,74290	-0,07198				
	36,00306	0,00108	5,95616	0,00142				
	90,29302	0,00022	12,93369	-0,00325				
	226,44824	0,00003	28,08528	-0,00169				

Tabela 4.1: Continuação

Átomo	Simetria							
	<i>s</i>		<i>p</i>		<i>d</i>		<i>f</i>	
	α	C(α)	α	C(α)	α	C(α)	α	C(α)
Pd	0,02824	1,00000	0,02629	1,00000	0,03440	1,00000	0,44072	1,00000
	0,07611	1,00000	0,06246	1,00000	0,08049	1,00000	1,03126	1,00000
	0,20509	1,00000	0,14837	1,00000	0,18835	1,00000		
	0,55267	1,00000	0,35242	1,00000	0,44072	1,00000		
	1,48928	1,02540	0,83710	1,00000	1,03126	0,34872		
	4,01314	-0,72708	1,98833	0,41257	2,41309	0,21804		
	10,81413	0,10743	4,72278	-0,15951	5,64647	-0,00618		
	29,14064	-0,02295	11,21778	0,01107	13,21236	0,00854		
	78,52474	0,00220	26,64500	-0,00339	30,91600	-0,00104		
	211,59912	-0,00054	63,28847	-0,00090				

A obtenção dos conjuntos de base apresentados na Tabela (4.1), está intimamente ligada à validação desses conjuntos de base frente ao cálculo da AP nos métodos I, II e III, descritos na seção 3.3 . Com isso, os conjuntos F_1 , apresentados na Tabela (4.1), são os resultados de diversas tentativas de contração e de modificações dos valores de α , para a adição de funções de polarização, possibilitando assim bons resultados de AP tanto em níveis de cálculos baseados no método HF e pós-HF, como através da DFT utilizando os funcionais híbridos B3LYP e B3PW91.

Em relação ao custo computacional, e humano, despendidos nas etapas de otimização e contração das bases, pode-se dizer que são relativamente baixos, excetuando o caso do elemento Pd. As bases do Pd necessitaram de um tempo muito longo para ficarem “prontas”, pois se seguiu o mesmo padrão de gerar primitivas grandes como obtido para os demais elementos. Então, para se obter a base apresentada na Fig. (4.10), deparou-se com diversos problemas de convergências e/ou com dependência linear no espaço da coordenada geradora, dificultando e atrasando um pouco o andamento desse projeto. Porém, a etapa que mais gastou tempo foi o ajuste das bases

frente aos métodos propostos no cálculo da AP das moléculas estudadas, o que será discutido.

4.2 Validação dos Conjuntos de Base

Efetuiu-se o estudo da AP em fase gasosa dos sistemas H^- , F^- , Cl^- , HO^- , HS^- , NH_2^- , PH_2^- , BH_2^- , CH_3^- , CH_2F^- , CH_2Cl^- , CH_3O^- , CH_3S^- , $CH_2FCO_2^-$, $CH_2ClCO_2^-$, $B(OH)_2^-$ e Pd^- através dos métodos sugeridos na seção 3.3 (I, II, III e IV), e segundo os métodos G3MP2 [56] e G3B3 [57, 58, 66]. Os resultados obtidos de AP utilizando os conjuntos de base F_0 e F_1 nos métodos I, II e III estão apresentados na Tabela (4.2) para os diversos valores de ajustes de frequência (escalonamentos). Para o método alternativo ao III, ou seja, o método IV os valores obtidos da AP dos sistemas químicos mencionados podem ser vistos segundo a Tabela (4.3).

A construção final dos conjuntos apresentados na Tabela (4.1) se deu verificando diversas tentativas de contração e adição de funções difusas, com o intuito de gerar resultados satisfatórios tanto para a predição da AP em níveis HF e pós-HF, como utilizando DFT. Assim, será discutido nessa seção de um modo geral a qualidade dos conjuntos obtidos frente aos dados da literatura [1, 2], abordando-se alguns aspectos necessários para se atingir o nível de precisão necessário para a continuação do projeto de mestrado.

Tabela 4.2: Valores de AP calculados (Calc.) obtidos nos métodos I, II, e III, utilizando diferentes escalonamentos ($\lambda_{scl} = A_i, B_i$ e C_i); desvios absolutos (Δ) entre AP calculada e AP experimental (Exp.) [1]. Resultados apresentados em kJ/mol.

Sistemas	Método									Exp.
	I			II			III			
	λ_{scl}	Δ	Calc.	λ_{scl}	Δ	Calc.	λ_{scl}	Δ	Calc.	
H^-	A1	1	1673,58	B1	4	1678,97	C1	11	1685,99	1675
	A2	2	1673,24	B2	1	1676,21	C2	9	1684,32	
	A3	2	1673,16	B3	1	1674,43	C3	8	1683,38	
	A4	2	1672,72	B4	1	1675,74	C4	9	1683,79	
	A5	1	1673,64	B5	0	1674,62	C5	9	1683,50	
	A6	2	1673,44	B6	1	1674,50	C6	8	1683,41	
F^-	A1	2	1551,70	B1	19	1535,37	C1	4	1550,12	$1554,0 \pm 8.8$
	A2	3	1551,37	B2	21	1532,82	C2	5	1548,55	
	A3	3	1551,29	B3	23	1531,17	C3	6	1547,67	
	A4	3	1550,86	B4	22	1532,38	C4	6	1548,05	
	A5	2	1551,76	B5	23	1531,35	C5	6	1547,78	
	A6	2	1551,56	B6	23	1531,24	C6	6	1547,70	
Cl^-	A1	5	1389,51	B1	13	1382,42	C1	2	1392,72	1395
	A2	6	1389,28	B2	14	1380,59	C2	3	1391,60	
	A3	6	1389,22	B3	16	1379,42	C3	4	1390,98	
	A4	6	1388,92	B4	15	1380,28	C4	4	1391,25	
	A5	5	1389,55	B5	15	1379,55	C5	4	1391,05	
	A6	6	1389,41	B6	16	1379,46	C6	4	1390,99	

Tabela 4.2: Continuação

Sistemas	Método									Exp.
	I			II			III			
	λ_{scl}	Δ	Calc.	λ_{scl}	Δ	Calc.	λ_{scl}	Δ	Calc.	
HO^-	A1	4	1628,93	B1	11	1621,66	C1	4	1637,22	1633
	A2	5	1628,48	B2	15	1618,15	C2	2	1635,06	
	A3	5	1628,37	B3	17	1615,88	C3	1	1633,86	
	A4	5	1627,78	B4	15	1617,54	C4	1	1634,39	
	A5	4	1629,00	B5	17	1616,12	C5	1	1634,01	
	A6	4	1628,74	B6	17	1615,96	C6	1	1633,90	
HS^-	A1	0	1469,01	B1	4	1464,99	C1	4	1473,20	1468,00 $\pm$ 12
	A2	0	1468,69	B2	6	1462,53	C2	3	1471,70	
	A3	0	1468,62	B3	8	1460,93	C3	2	1470,86	
	A4	1	1468,21	B4	7	1462,10	C4	2	1471,23	
	A5	0	1469,06	B5	8	1461,10	C5	2	1470,97	
	A6	0	1468,88	B6	8	1460,99	C6	2	1470,89	
BH_2^-	A1	7	1730,28	B1	5	1728,11	C1	10	1733,12	1723
	A2	7	1729,82	B2	1	1724,40	C2	8	1730,88	
	A3	7	1729,71	B3	1	1722,01	C3	7	1729,63	
	A4	6	1729,12	B4	1	1723,77	C4	7	1730,18	
	A5	7	1730,36	B5	1	1722,27	C5	7	1729,79	
	A6	7	1730,09	B6	1	1722,10	C6	7	1729,67	
NH_2^-	A1	5	1692,51	B1	5	1683,15	C1	10	1698,06	1687,80 $\pm$ 0,42
	A2	4	1691,98	B2	9	1678,89	C2	8	1695,46	
	A3	4	1691,85	B3	12	1676,14	C3	6	1694,01	
	A4	3	1691,16	B4	10	1678,16	C4	7	1694,64	
	A5	5	1692,60	B5	11	1676,44	C5	6	1694,19	
	A6	4	1692,29	B6	12	1676,25	C6	6	1694,05	

Tabela 4.2: Continuação

Sistemas	Método									Exp.
	I			II			III			
	λ_{scl}	Δ	Calc.	λ_{scl}	Δ	Calc.	λ_{scl}	Δ	Calc.	
PH_2^-	A1	2	1553,21	B1	15	1535,88	C1	10	1540,66	1551,0 $\pm$ 8,8
	A2	2	1552,83	B2	18	1532,91	C2	12	1538,86	
	A3	2	1552,73	B3	20	1530,97	C3	13	1537,86	
	A4	1	1552,24	B4	19	1532,39	C4	13	1538,30	
	A5	2	1553,27	B5	20	1531,19	C5	13	1537,98	
	A6	2	1553,05	B6	20	1531,05	C6	13	1537,88	
CH_3^-	A1	4	1739,72	B1	6	1737,41	C1	7	1750,42	1743,5 $\pm$ 2,9
	A2	4	1739,16	B2	11	1732,95	C2	4	1747,70	
	A3	4	1739,02	B3	13	1730,08	C3	3	1746,18	
	A4	5	1738,29	B4	11	1732,19	C4	3	1746,84	
	A5	4	1739,82	B5	13	1730,39	C5	3	1746,37	
	A6	4	1739,49	B6	13	1730,19	C6	3	1746,23	
CH_2F^-	A1	8	1719,22	B1	7	1704,12	C1	9	1720,27	1711 $\pm$ 17
	A2	8	1718,65	B2	11	1699,56	C2	6	1717,49	
	A3	8	1718,51	B3	14	1696,61	C3	5	1715,95	
	A4	7	1717,76	B4	12	1698,78	C4	6	1716,63	
	A5	8	1719,32	B5	14	1696,93	C5	5	1716,15	
	A6	8	1718,98	B6	14	1696,73	C6	5	1716,00	
CH_2Cl^-	A1	10	1662,33	B1	20	1651,55	C1	4	1668,14	1672 $\pm$ 10
	A2	10	1661,77	B2	25	1647,16	C2	7	1665,48	
	A3	10	1661,63	B3	28	1644,32	C3	8	1664,00	
	A4	11	1660,91	B4	26	1646,40	C4	7	1664,65	
	A5	10	1662,42	B5	27	1644,63	C5	8	1664,19	
	A6	10	1662,10	B6	28	1644,43	C6	8	1664,04	

Tabela 4.2: Continuação

Sistemas	Método									Exp.
	I			II			III			
	λ_{scl}	Δ	Calc.	λ_{scl}	Δ	Calc.	λ_{scl}	Δ	Calc.	
CH_3O^-	A1	0	1596,43	B1	11	1585,31	C1	1	1594,88	1596 $\pm$ 4
	A2	0	1595,92	B2	15	1581,10	C2	4	1592,30	
	A3	0	1595,79	B3	18	1578,37	C3	5	1590,87	
	A4	1	1595,12	B4	16	1580,37	C4	5	1591,49	
	A5	1	1596,52	B5	17	1578,67	C5	5	1591,05	
	A6	0	1596,22	B6	18	1578,48	C6	5	1590,91	
CH_3S^-	A1	3	1493,13	B1	4	1492,45	C1	5	1500,51	1496 $\pm$ 11
	A2	3	1492,80	B2	6	1489,82	C2	3	1498,91	
	A3	3	1492,72	B3	8	1488,12	C3	2	1498,02	
	A4	4	1492,29	B4	7	1489,37	C4	2	1498,41	
	A5	3	1493,18	B5	8	1488,31	C5	2	1498,13	
	A6	3	1492,99	B6	8	1488,19	C6	2	1498,05	
$CH_2ClCO_2^-$	A1	7	1400,19	B1	17	1390,37	C1	6	1401,06	1407 $\pm$ 9, 2
	A2	7	1399,74	B2	20	1386,80	C2	8	1398,88	
	A3	7	1399,62	B3	23	1384,49	C3	9	1397,67	
	A4	8	1399,03	B4	21	1386,18	C4	9	1398,20	
	A5	7	1400,27	B5	22	1384,74	C5	9	1397,82	
	A6	7	1400,00	B6	22	1384,57	C6	9	1397,70	
$CH_2FCO_2^-$	A1	8	1411,05	B1	16	1403,07	C1	5	1413,66	1419,0 $\pm$ 9, 2
	A2	8	1410,60	B2	19	1399,52	C2	8	1411,49	
	A3	9	1410,49	B3	22	1397,23	C3	9	1410,28	
	A4	9	1409,90	B4	20	1398,91	C4	8	1410,81	
	A5	8	1411,13	B5	22	1397,48	C5	9	1410,44	
	A6	8	1410,86	B6	22	1397,31	C6	9	1410,32	

Tabela 4.2: Continuação

Sistemas	Método									Exp.
	I			II			III			
	λ_{scl}	Δ	Calc.	λ_{scl}	Δ	Calc.	λ_{scl}	Δ	Calc.	
$B(OH)_2O^-$	A1	20	708,12	B1	13	715,18	C1	7	721,83	728,5±8,3
	A2	21	707,81	B2	16	712,68	C2	8	721,26	
	A3	21	707,73	B3	17	712,07	C3	9	721,40	
	A4	21	707,32	B4	16	712,25	C4	9	721,77	
	A5	20	708,18	B5	17	711,24	C5	9	721,51	
	A6	21	707,99	B6	17	711,13	C6	9	721,42	

Tabela 4.3: Valores de AP calculados (Calc.) e experimentais (Exp. [1,2]) obtidos pelo método IV em dois valores de escalonamentos (λ_{scl}). Desvios absolutos (Δ) entre AP calculada e experimental e o desvio médio (Δ_{med}) dos desvios absolutos para cada λ_{scl} . Grandezas expressas em kJ/mol.

Espécie	Escalonamento (λ_{scl})				Exp.
	0,8929		0.9573		
	Calc.	Δ	Calc.	Δ	
H^-	1685,52	11	1683,80	9	1675
F^-	1549,83	4	1548,34	6	1554,0 $\pm$ 8,8
Cl^-	1393,03	2	1391,97	3	1395
HO^-	1636,13	3	1633,90	1	1633
HS^-	1473,21	4	1471,73	3	1468 $\pm$ 12
BH_2^-	1734,18	11	1731,81	9	1723
NH_2^-	1687,19	1	1684,51	3	1687,8 $\pm$ 0,42
PH_2^-	1540,95	10	1539,10	12	1551,0 $\pm$ 8,8
CH_3^-	1749,28	6	1746,47	3	1743,5 $\pm$ 2,9
CH_2F^-	1720,18	9	1717,33	6	1711 $\pm$ 17
CH_2Cl^-	1668,45	4	1665,68	6	1672 $\pm$ 10
CH_3O^-	1595,47	1	1597,98	3	1596 $\pm$ 4
CH_3S^-	1499,60	4	1497,98	2	1496 $\pm$ 11
$CH_2ClCO_2^-$	1401,34	6	1399,13	8	1407 $\pm$ 9,2
$CH_2FCO_2^-$	1412,53	6	1410,37	9	1419,0 $\pm$ 9,2
Pd^-	1483,26	9	1482,50	10	1492 $\pm$ 25
Δ_{med}	6 $\pm$ 5		6 $\pm$ 3		-

Tabela 4.4: Valores de AP calculados (Calc.) e experimentais (Exp. [1, 2]) obtidos pelos métodos G3MP2 e G3B3. Desvios absolutos (Δ) entre AP calculada e experimental. Grandezas expressas em kJ/mol.

Espécie	Exp.	G3MP2		G3B3	
		Calc.	Δ	Calc	Δ
H^-	1675,00	1701,94	27	1700,49	25
F^-	1554,00	1554,15	0	1551,08	3
Cl^-	1395,00	1390,37	5	1390,64	4
HO^-	1633,00	1632,69	0	1633,09	0
HS^-	1469,00	1465,13	4	1464,42	5
BH_2^-	1723,00	1721,51	1	1723,68	1
NH_2^-	1687,80	1686,55	1	1690,36	3
PH_2^-	1551,00	1530,64	20	1529,89	21
CH_3^-	1743,50	1746,42	3	1751,05	8
CH_2F^-	1711,00	1715,59	5	1715,79	5
CH_2Cl^-	1672,00	1656,63	15	1663,46	9
CH_3O^-	1596,00	1599,66	4	1600,47	4
CH_3S^-	1496,00	1492,04	4	1490,15	6
$CH_2ClCO_2^-$	1407,00	1398,81	8	1399,53	7
$CH_2FCO_2^-$	1419,00	1409,16	10	1407,44	11
$B(OH)_2O^-$	728,50	716,94	12	715,38	13

Tabela 4.5: Resultados de AP e respectivos desvios em kJ/mol nos diversos métodos utilizados e valores da média dos desvios (Δ_{med}) para cada método.

Espécie	Métodos G3*				Métodos Sugeridos								Exp.
	G3MP2		G3B3		I		II		III				
	Cal.	Desv	Cal.	Desv	Cal.	Desv	Cal.	Desv	Cal.	Desv			
H^-	1701,94	27	1700,49	25	1672,72	2	1675,74	1	1683,79	9	1675		
F^-	1554,15	0	1551,08	3	1550,86	3	1532,38	22	1548,05	6	1554,0 $\pm$ 8,8		
Cl^-	1390,37	5	1390,64	4	1388,92	6	1380,28	15	1391,25	4	1395		
HO^-	1632,69	0	1633,09	0	1627,78	5	1617,54	15	1634,39	1	1633		
HS^-	1465,13	4	1464,42	5	1468,21	1	1462,10	7	1471,23	2	1468,00 $\pm$ 12		
BH_2^-	1721,51	1	1723,68	1	1729,12	6	1723,77	1	1730,18	7	1723		
NH_2^-	1686,55	1	1690,36	3	1691,16	3	1678,16	10	1694,64	7	1687,80 $\pm$ 0,42		
PH_2^-	1530,64	20	1529,89	21	1552,24	1	1532,39	19	1538,30	13	1551,0 $\pm$ 8,8		
CH_3^-	1746,42	3	1751,05	8	1738,29	5	1732,19	11	1746,84	3	1743,5 $\pm$ 2,9		
CH_2F^-	1715,59	5	1715,79	5	1717,76	7	1698,78	12	1716,63	6	1711 $\pm$ 17		
CH_2Cl^-	1656,63	15	1663,46	9	1660,91	11	1646,40	26	1664,65	7	1672 $\pm$ 10		
CH_3O^-	1599,66	4	1600,47	4	1595,12	1	1580,37	16	1591,49	5	1596 $\pm$ 4		
CH_3S^-	1492,04	4	1490,15	6	1492,29	4	1489,37	7	1498,41	2	1496 $\pm$ 11		
$CH_2ClCO_2^-$	1398,81	8	1399,53	7	1399,03	8	1461,21	21	1471,01	9	1492 $\pm$ 15		
$CH_2FCO_2^-$	1409,16	10	1407,44	11	1409,90	9	1398,91	20	1410,81	8	1419,0 $\pm$ 9,2		
$B(OH)_2O^-$	716,94	12	715,38	13	707,18	21	711,24	16	719,51	9	728,5 $\pm$ 8,3		
Δ_{med}	7 $\pm$ 8		8 $\pm$ 7		6 $\pm$ 5		14 $\pm$ 7		6 $\pm$ 3		-		

Comparando-se os valores obtidos de AP calculados nos métodos I, II e III durante o processo de construção e validação dos conjuntos de bases obtidos, observou-se que os melhores resultados foram obtidos com a utilização dos métodos I e III, isto é, no método em que se utilizou cálculos de altíssimo nível de correlação (QCISD(T)) e no método em que se empregou o funcional B3PW91. No método envolvendo B3LYP não se obteve dados satisfatórios de AP nem antes da adição de funções de polarização, muito menos após a adição dessas funções, apesar das bases terem sido geradas com esse funcional. Os valores obtidos de AP nos métodos I, II e III, Tabela (4.2) apresentaram-se susceptíveis à inclusão de funções de polarização de simetria $\mathbf{f}$ e $\mathbf{d}$, sendo os melhores resultados obtidos com os conjuntos de bases F_1 apresentando duas funções de simetria $\mathbf{f}$ e duas de simetria $\mathbf{d}$, e com os conjuntos de bases F_0 apresentando apenas uma função de polarização de simetria $\mathbf{d}$.

Em todos os casos, com excessão das bases do H, as funções de polarização dadas na Tabela (4.1), foram adicionadas utilizando alguns critérios. As funções de simetria $\mathbf{d}$ com maior valor de α foram obtidas nas etapas de contração e reotimização das bases. Utilizou-se funções de simetria $\mathbf{p}$ da camada de valência para gerar essas funções de polarização de simetria $\mathbf{d}$ com os menor coeficientes α . As funções de simetria $\mathbf{f}$ adicionadas são apenas a “cópia” das funções de simetria $\mathbf{d}$ que melhor descreviam a propriedade de AP nos três métodos. No caso do H, utilizou-se funções de simetria $\mathbf{p}$ obtidas nas etapas de contração e reotimização dos conjuntos de base.

Esse procedimento resultou em melhores valores de AP nos três métodos, estando fundamentado no teorema eletrostático de Hellmann-Feynman [2, 16]. Através da inclusão de funções de polarização, há uma melhor descrição das propriedades químicas que são dependentes principalmente da polarização da nuvem eletrônica, tal como a AP. Uma má descrição da nuvem eletrônica resulta em forças eletrostáticas superestimadas/subestimadas, gerando, assim, para o sistema uma má descrição referente a um erro grande entre a função de onda aproximada e a exata. Esse fato pode ser minimizado segundo a adição de funções de polarização conforme o teorema de Hellmann-Feynman, isto é, modificou-se os valores de α nas funções de polarização a

fim de se minimizar as interações eletrostáticas no sistema, fazendo com que o termo da Eq. (3.13) $(\frac{\partial E}{\partial q_r} \frac{\partial q_r}{\partial R_A})$ tendesse a zero.

Então, de maneira geral, as funções de simetria **d**, com os menores valores de α , provenientes das funções de simetria **p** da camada de valência, foram obtidas através dos coeficientes da região que vai da primeira função de base **p** não contraída, até a primeira função de base com função peso próxima a zero ($\ln(\alpha) \approx 0$). Essas funções de polarização, obtidas e apresentadas na Tabela (4.1), encontram-se, então, na região onde há parte da atuação do pseudopotencial e parte da ação da contração da base. Pode-se dizer que essas funções de polarização adicionais são incluídas com a finalidade de melhor descrever essa região a qual não é tratada explicitamente pelos conjuntos de bases obtidos.

Podem-se ser vistas variações significativas nos valores AP calculados nos métodos I, II e III segundo os valores de ajuste de frequência, obtidos segundo o trabalho de Scott *et al* [11]. Essa verificação é importante, pois como mostram os resultados da Tabela (4.1), o fator de ajuste influencia na validação do conjunto de base. Também, mostra-se que estes não apresentam significado físico nenhum, pois os melhores valores obtidos foram aqueles em que se utilizou um “número” que foi obtido para ajustar o ZPE e não para ajustar as frequências normais de vibração [11]. Os fatores de ajuste de frequências apenas refletem um desvio estatístico entre frequências vibracionais calculadas e as observadas experimentalmente.

Assim, observa-se através dessa consideração, que o valor de energia vibracional tem um papel importante no cálculo da AP, conseqüentemente, tornando-se importante no processo de validação de um conjunto de base utilizando cálculos envolvendo a energia vibracional. Em trabalhos da literatura [53–58, 66] encontrou-se a mesma importância da energia vibracional para o cálculo de propriedades termodinâmicas, como $\Delta_r H$ de reação. Esse assunto é melhor abordado no trabalho de Scott *et al* [11], onde se observa que desvios muito grandes, principalmente nas frequências de menor energia vibracional, causam maiores erros na determinação de propriedades termo-

Tabela 4.6: Valores dos coeficientes de regressão linear (R^2) entre os valores de AP calculado e experimental para as espécies moleculares estudadas, nos diferentes métodos com diferentes ajustes das frequências normais de vibração (λ_{scl}).

Modo	Método teórico					
	I		II		III	
	λ_{scl}	R^2	λ_{scl}	R^2	λ_{scl}	R^2
1	0,8929	0,9925020	0,8929	0,9927248	0,8929	0,9931079
2	0,9054	0,9925136	0,9986	0,9926978	0,9573	0,9931448
3	0,9085	0,9925166	1,0667	0,9926630	0,9930	0,9931634
4	0,9247	0,9925338	1,0167	0,9926886	0,9774	0,9931561
5	0,8908	0,9925007	1,0593	0,9926673	0,9885	0,9931596
6	0,8981	0,9925089	1,0641	0,9926656	0,9920	0,9931607

dinâmicas.

As Figs. (4.11-4.13), mostram a distribuição estatística entre os valores de AP calculados e experimental segundo os métodos e ajustes de frequências utilizados para o cálculo teórico da AP dos sistemas moleculares estudados. Vê-se segundo as Figs. (4.11-4.13) os desvios entre as AP calculadas e a experimental para os resultados da Tabela (4.2). Ajustando-se linearmente os desvios obteve-se os coeficientes de regressão quadrático (R^2), Tabela (4.6), os quais serviram de ferramenta de análise dos valores de AP frente aos vários ajustes utilizados. Observando a Tabela (4.6), observa-se que os menores desvios são obtidos para os ajustes do ZPE, obtidos no trabalho de Scott *et al* [11].

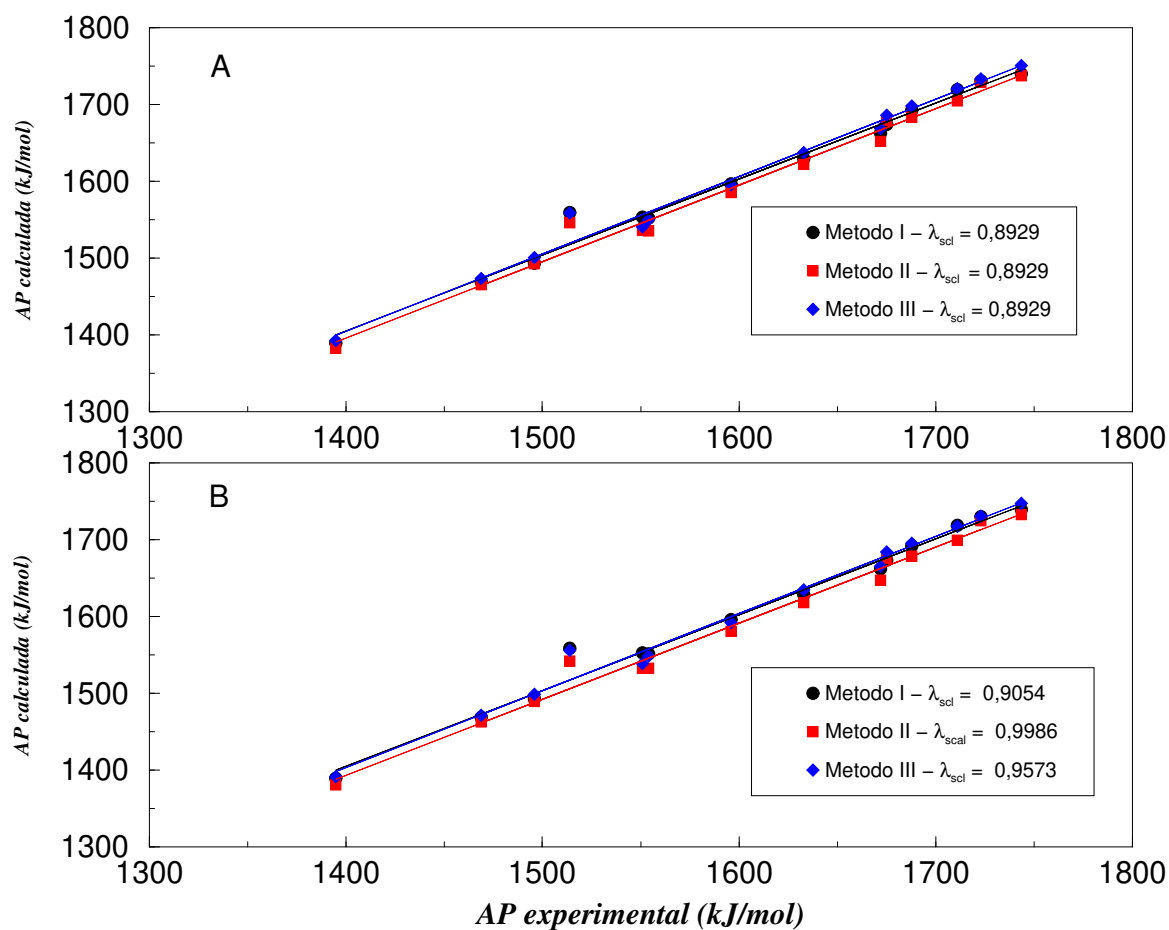


Figura 4.11: Gráficos referentes aos desvios obtidos na determinação da AP nos sistemas moleculares estudados, frente aos métodos de cálculos (I, II e III) e segundo os fatores de escalonamento (λ_{scl}) das frequências vibracionais. (A) Valor mais utilizado e (B) valores de λ_{scl} obtidos no trabalho de Scott *et al* [11] para o ajuste direto das frequências vibracionais.

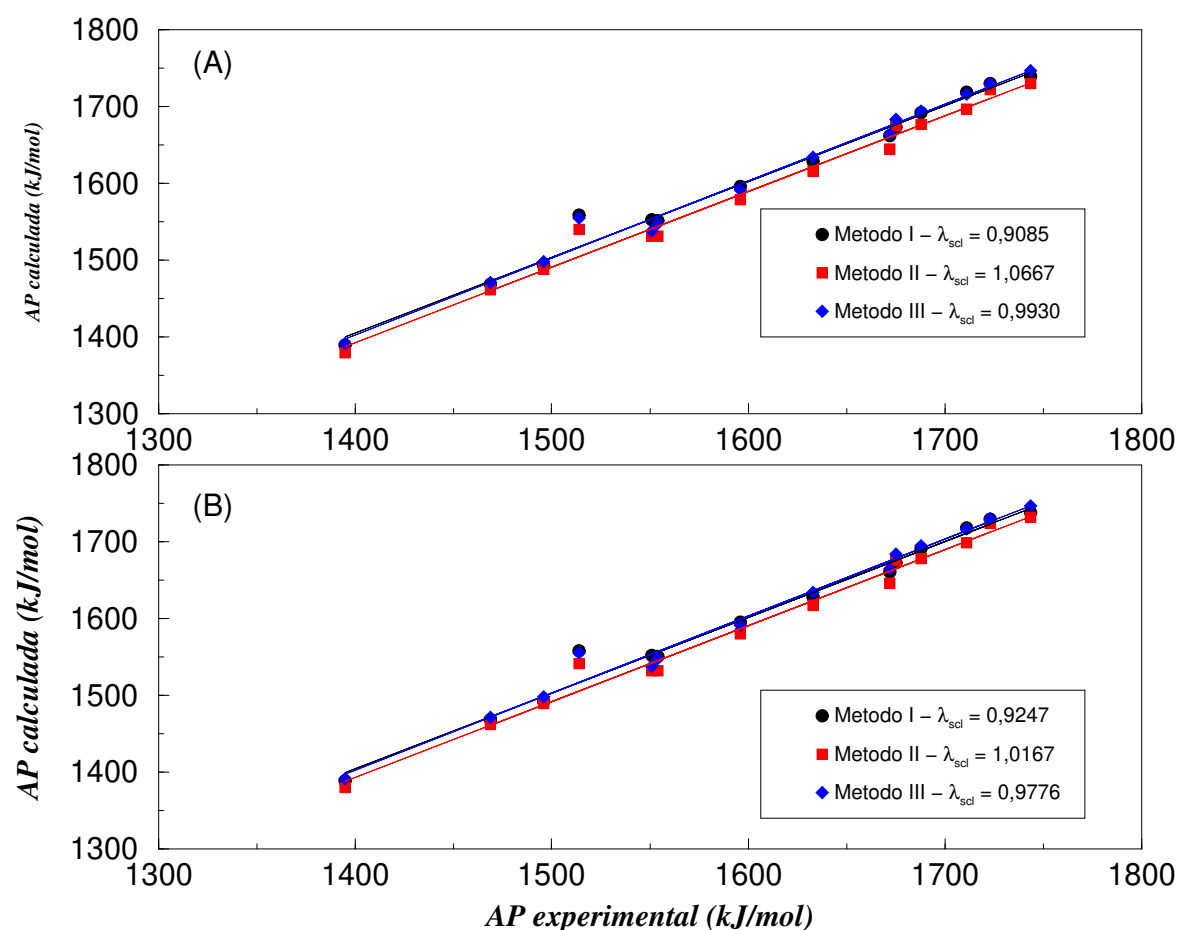


Figura 4.12: Gráficos referentes aos desvios obtidos na determinação da AP nos sistemas moleculares estudados, frente aos métodos de cálculos (I, II e III) e segundo os fatores de escalonamento (λ_{scl}) das frequências vibracionais. (A) valores de λ_{scl} obtidos no trabalho de Scott *et al* [11] para o ajuste do inverso das frequências vibracionais, e (B) valores λ_{scl} [11] obtidos para o ajuste do ZPE.

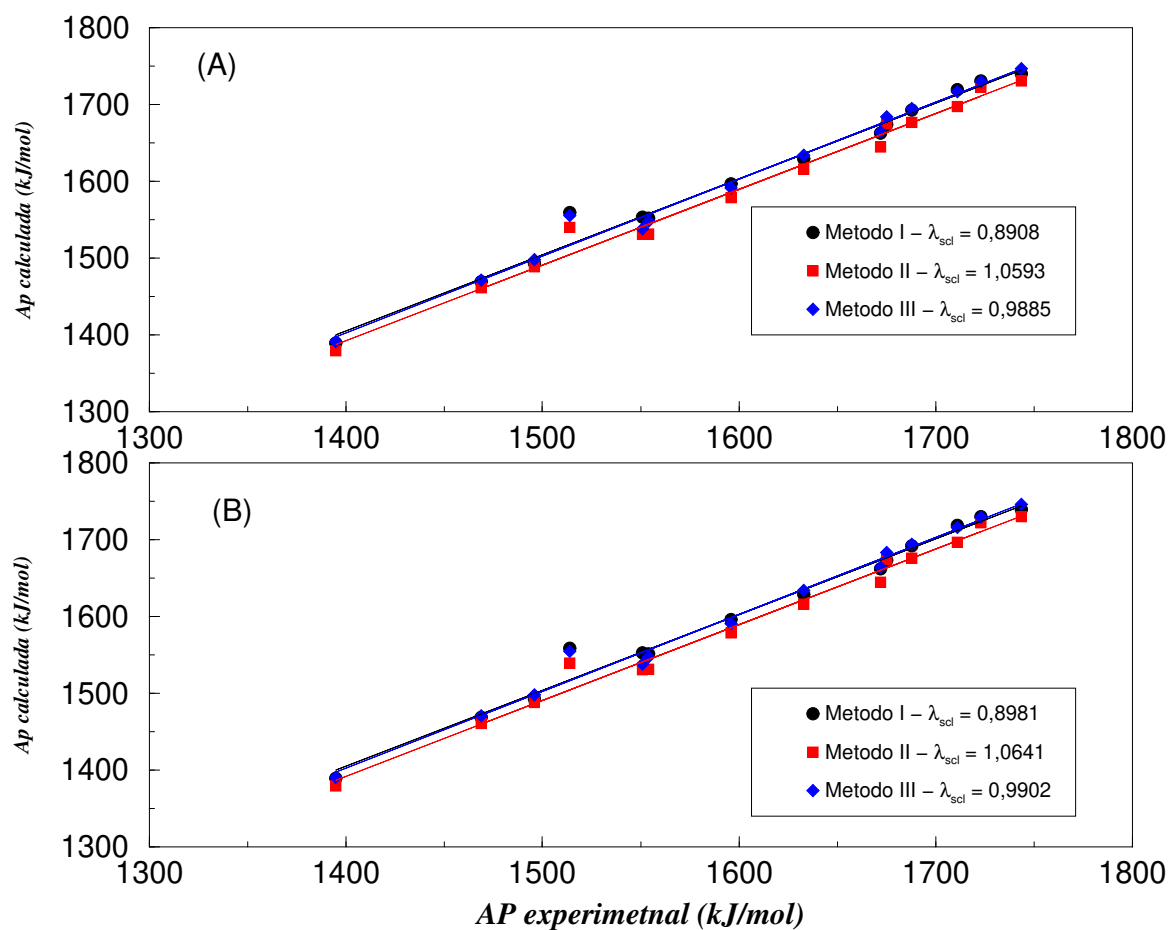


Figura 4.13: Gráficos referentes aos desvios obtidos na determinação da AP nos sistemas moleculares estudados, frente aos métodos de cálculos (I, II e III) e segundo os fatores de escalonamento (λ_{scl}) das frequências vibracionais. (A) valores de λ_{scl} obtidos no trabalho de Scott *et al* [11] para o ajuste do $\Delta_{vib}H^{\ominus}$ e (B) valores λ_{scl} [11] obtidos para o ajuste do $\Delta_{vib}S^{\ominus}$.

Tomando-se os resultados obtidos com ajustes do modo 4 (A_4 , B_4 e C_4) nos métodos I, II e III, pode-se comparar os valores de AP através desses métodos com os métodos G3MP2 [66], G3B3 [57,58] e com alguns valores de AP obtidos por Braga [2] nas mesmas metodologias de cálculos utilizados (I, II e III). Observa-se que os métodos G3MP2 e G3B3, mostraram em média resultados pouco melhores que os obtidos com os conjuntos de base adaptados a pseudopotencial, mas em alguns casos os resultados para os métodos sugeridos com os conjuntos de bases utilizados mostram-se ser um pouco melhores. Segundo os dados da Tabela (4.4) para a AP do H^- com o método G3MP2 obtém-se um desvio de 27 kJ/mol, enquanto que na metodologia adotada no método I de cálculo (mais similar ao G3MP2) obtém-se um desvio por volta de 2 kJ/mol. Para essa mesma espécie a AP calculada com o G3B3 apresenta um desvio médio de 25 kJ/mol, enquanto que nos métodos II e III, os quais incluem funcional de densidade, obtém-se um desvio por volta de 10 kJ/mol. Os métodos baseados no G3 também não apresentaram resultados satisfatórios para as moléculas PH_2^- e CH_2Cl^- , enquanto que para os métodos envolvendo bases adaptadas a ECP obteve-se desvios dentro de uma margem aceitável ± 10 kJ/mol.

Considerando os desvios aceitáveis de 10 kJ/mol para os cálculos de propriedades, tais como afinidade eletrônica, energia de ionização, e AP para moléculas constituídas por elementos do segundo período, e de até mais ou menos 15 kJ/mol para moléculas constituídas de elementos do terceiro período, pode-se dizer que os valores obtidos de AP estão dentro de uma faixa aceitável. Braga [2], também desenvolveu bases adaptadas a ECP e calculou a AP de alguns sistemas moleculares similares aos aqui estudados. Observando com cuidado os valores obtidos por Braga [2] e os aqui apresentado, através da metodologia de obtenção e validação de conjuntos de base, os resultados obtidos estão muito próximos aos obtidos por Braga, apresentando desvios um pouco maiores. Nesse projeto conseguiu-se gerar bases que apresentam bons resultados de AP em diversos métodos teóricos, obtendo-s assim conjuntos de bases com uma maior transferibilidade entre os diversos métodos mais utilizados em cálculos quânticos (HF, MP2, QCISD(T), B3LYP e B3PW91).

Tabela 4.7: Valores de AP experimentais (Exp. [1, 2]) e calculadas nos métodos padrão G3MP2 e G3B3, e nos métodos sugeridos I, II, III, com os fatores de ajuste das frequências de 0,9247, 1,0167 e 0,9774, respectivamente. Grandezas expressas em kJ/mol.

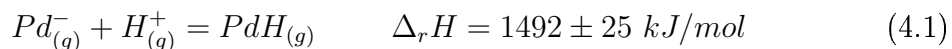
Espécie	Métodos G3*		Métodos Sugeridos			Exp.
	G3MP2	G3B3	I	II	III	
H^-	1701,94	1700,49	1672,72	1675,74	1683,79	1675
F^-	1554,15	1551,08	1550,86	1532,38	1548,05	$1554,0 \pm 8,8$
Cl^-	1390,37	1390,64	1388,92	1380,28	1391,25	1395
HO^-	1632,69	1633,09	1627,78	1617,54	1634,39	1633
HS^-	1465,13	1464,42	1468,21	1462,10	1471,23	$1468,00 \pm 12$
BH_2^-	1721,51	1723,68	1729,12	1723,77	1730,18	1723
NH_2^-	1686,55	1690,36	1691,16	1678,16	1694,64	$1687,80 \pm 0,42$
PH_2^-	1530,64	1529,89	1552,24	1532,39	1538,30	$1551,0 \pm 8,8$
CH_3^-	1746,42	1751,05	1738,29	1732,19	1746,84	$1743,5 \pm 2,9$
CH_2F^-	1715,59	1715,79	1717,76	1698,78	1716,63	1711 ± 17
CH_2Cl^-	1656,63	1663,46	1660,91	1646,40	1664,65	1672 ± 10
CH_3O^-	1599,66	1600,47	1595,12	1580,37	1591,49	1596 ± 4
CH_3S^-	1492,04	1490,15	1492,29	1489,37	1498,41	1654 ± 11
$CH_2ClCO_2^-$	1398,81	1399,53	1399,03	1461,21	1471,01	1492 ± 15
$CH_2FCO_2^-$	1409,16	1407,44	1409,90	1398,91	1410,81	$1419,0 \pm 9,2$
$B(OH)_2O^-$	716,94	715,38	707,18	711,24	719,51	$728,50 \pm 8,3$

Tabela 4.8: Valores em kJ/mol das AP calculadas nos métodos sugeridos I, II e III, com os fatores de ajuste das frequências de 0,9247, 1,0167 e 0,9774, respectivamente. E valores em kJ/mol de AP da literatura [1] e de métodos similares [2].

Espécie	Métodos Similares [2]				Métodos Sugeridos			Exp.
	HF	MP2	B3LYP	B3PW91	I	II	III	
F^-	1551	1553	1549	1538	1551	1532	1548	$1554,0 \pm 8,8$
Cl^-	1392	1397	1391	1383	1389	1380	1391	1395
NH_2^-	1684	1692	1696	1697	1691	1678	1695	$1687,80 \pm 0,42$
CH_3^-	1741	1743	1747	1739	1738	1732	1747	$1743,5 \pm 2,9$
CH_2F^-	1708	1710	1699	1704	1718	1699	1717	1711 ± 17
CH_2Cl^-	1660	1656	1662	1650	1661	1646	1665	1672 ± 10

As bases do Pd, desde o início do desenvolvimento desse projeto de pesquisa, receberam a maior atenção, pois todo o mecanismo catalítico está centrado em interações químicas efetivas com esse elemento. Como será citado mais adiante, o desenvolvimento do projeto ficou atrelado à obtenção de uma base satisfatória para o Pd, Fig. (4.10), o que não foi tarefa fácil. Diversas vezes obteve-se boas descrições para os orbitais de simetria *s* e *p*, mas péssimas descrições para o orbital *d*. Em outros casos, obteve-se boas descrições para os orbitais *d* com o aumento do número de bases, mas percebia-se dependência linear no espaço da coordenada geradora e conseqüentemente erro no procedimento de busca SIMPLEX, isto é, o programa não conseguia sair de uma etapa de processamento.

Após um tempo considerável, obteve-se as bases apresentadas na Tabela (4.1). Um outro obstáculo enfrentado foi a etapa de validação das bases frente à reação apresentada na Eq. (4.1) [1]. Para o fator de ajuste do modo 4 (λ_{scl}) como nos casos anteriores, obteve-se após algum tempo um desvio no cálculo da AP de 0 kJ/mol para o método I, 26 kJ/mol para o método II, de 15 kJ/mol para o método III e de 10 kJ/mol para o método substituto do método III (método IV). Novamente observa-se as mesmas tendências com relação à adição de funções de polarização e difusa como já mencionados anteriormente.



4.3 Análise de Desempenho

Em relação à análise de desempenho, alguns casos foram escolhidos como modelos para avaliar a influência das metodologias de cálculo segundo o tempo de processamento. Os valores de tempo de processamento das etapas constituintes dos métodos sugeridos (I, II, III e IV) podem ser vistos através da Tabela (4.9). No caso dos sistemas F^- e Cl^- o tempo de processamento não contempla etapas de otimização e análise vibracional como apresentado na Tabela (4.9), assim, os valores apresentados são excetuados do tempo total de processamento apresentado na Tabela (4.10).

Tabela 4.9: Tempo de processamento (em segundos) das várias etapas de processamentos (ET₁, ET₂, ET₃, etc) nos diferentes métodos sugeridos (I, II, III e IV) e as respectivas somas parciais (SP) do tempo de processamento em segundos.

Met	Etapas	Espécies Químicas											
		HF	F ⁻	HCl	Cl ⁻	NH ₃	NH ₂ ⁻	PH ₃	PH ₂ ⁻	CH ₃ F	CH ₂ F ⁻	CH ₃ Cl	CH ₂ Cl ⁻
I	ET ₁	14,6	5,6	22,3	5,7	13,7	8,4	31,5	17,0	38,1	49,4	34,5	51,3
	ET ₂	10,6	9,1	10,0	8,9	12,4	8,4	12,9	8,9	51,9	35,8	45,3	30,6
	ET ₃	17,6	6,1	17,3	6,1	31,7	18,1	33,4	14,6	97,9	85,4	64,2	105,9
	ET ₄	6,5	6,4	6,0	5,3	18,1	5,9	9,7	5,6	341,1	86,4	271,1	60,9
	ET ₅	6,5	5,3	6,6	5,6	21,7	5,6	17,1	5,8	145,0	89,5	137,3	97,0
II	SP	55,8	32,5	62,2	31,6	97,6	46,4	104,6	51,9	674,0	346,5	552,4	345,7
	ET ₁	50,2	7,1	32,8	6,4	47,2	34,6	115,3	52,4	172,2	145,3	116,5	169,2
	ET ₂	17,4	9,5	15,4	9,1	58,7	28,4	61,8	30,1	204,9	135,8	184,6	112,8
	ET ₃	6,4	4,5	6,6	5,0	27,2	18,9	24,9	17,8	94,7	90,7	95,0	91,4
	SP	74,0	21,1	54,8	20,5	133,1	81,9	202,0	100,3	471,8	371,8	396,1	373,4
III	ET ₁	52,2	7,4	34,8	6,6	59,4	36,8	122,4	56,4	175,4	154,0	153,4	177,6
	ET ₂	17,4	9,6	15,6	9,2	59,0	28,9	62,4	30,4	204,2	134,0	180,9	113,2
	ET ₃	6,5	4,5	6,7	5,1	27,8	19,5	25,5	20,6	94,1	91,3	111,2	92,5
	SP	76,1	21,5	57,1	20,9	146,2	85,2	210,3	107,4	473,7	379,3	445,5	383,3
	ET ₁	16,6	5,7	25,1	5,7	37,7	16,0	41,4	25,4	31,1	45,9	30,1	50,2
IV	ET ₂	8,7	7,3	8,5	7,4	10,2	6,8	9,4	6,3	22,7	16,1	21,9	15,3
	ET ₃	9,3	6,5	8,8	5,3	27,7	19,2	25,3	18,2	96,1	114,4	112,5	106,9
	SP	34,6	19,5	42,4	18,4	5,6	42,0	76,1	49,9	149,9	176,4	164,5	172,4

Tabela 4.10: Tempo total de processamento (em segundos) despendido no cálculo da AP de algumas espécies químicas nos diferentes métodos analisados.

Método	F^-	Cl^-	NH_2^-	PH_2^-	CH_2F^-	CH_2Cl^-
I	73,6	78,1	144,0	156,5	1020,5	898,1
II	78,5	59,8	215,0	302,3	843,6	769,5
III	80,6	62,2	231,4	317,7	853,0	828,8
IV	41,1	47,7	117,6	126,0	326,3	336,9
G2	100,4	118,5	87,5	144,6	920,8	1227,6
G3	98,3	128,4	74,0	195,8	553,4	898,4
G3MP2	77,6	94,2	54,9	129,8	183,3	329,9
G3B3	82,7	116,3	104,0	243,2	650,4	999,3

Observa-se através da Tabela (4.10) que no caso da determinação da AP das espécies F^- e Cl^- , as metodologias sugeridas (I, II, III e IV) apresentam um ganho de tempo considerável se comparados com os métodos padrões (G3, G3MP2, G3B3 e G2). Para os casos envolvendo as espécies NH_2^- e PH_2^- apenas o método IV apresenta bom desempenho. Contudo, se compararmos os desvios da AP para a espécie PH_2^- nos métodos G3MP2 e G3B3, 20 e 21 kJ/mol respectivamente, com os obtidos para o método I e III, 2 e 10 kJ/mol respectivamente, observa-se que embora perca-se em eficiência no tempo de processamento os métodos I e III dão melhores resultados. Nos outros dois últimos casos os métodos sugeridos principalmente para o caso da espécie CH_2Cl^- apresenta um ganho substancial em tempo de processamento se comparado com o método G2. Os métodos sugeridos (I,II,III) de uma forma mais geral apresentam-se próximos aos métodos G3MP2 e G3B3 em tempo de processamento.

4.4 Validação da Metodologia de Trabalho

Utilizando-se o método alternativo IV onde tanto a otimização como a análise vibracional são feitos no nível B3PW91/LANL2DZ e efeitos de correlação são introduzidos através do cálculo da energia B3PW91/ F_1 //B3PW91/LANL2DZ estudou-se a AP de alguns sistemas moleculares mais complexos. A escolha dessa metodologia de trabalho foi devido ao tempo de processamento observado que se mostrou ser o mais eficaz como mostra a Tabela (4.10). Com o intuito de ser utilizada no estudo do mecanismo de Suzuki-Miyaura, essa metodologia foi validada frente à propriedade de AP dos mesmos sistemas químicos estudados com os métodos I, II e III, como pode ser visto através da Tabela (4.3), entretanto, para assegurar que essa metodologia de trabalho fosse estendida para sistemas mais complexos (maiores), como os existentes no ciclo de Suzuki-Miyaura, efetuou-se estudos de mais alguns sistemas moleculares mais complexos, Fig. (3.1). Os desvios obtidos para esses sistemas mais complexos podem ser vistos na Tabela (4.11).

Nota-se que apesar de modificar os valores de escalonamento dos modos normais vibracionais não houve nenhuma grande modificação dos valores dos desvios obtidos como pode ser visto na Tabela (4.11) e (4.3). Os maiores desvios foram nos casos dos cálculos da AP dos álcoois estudados (iii) e (iv), que em valores absolutos estão por volta de 13 e 11 kJ/mol, respectivamente. Esses valores, embora fora da faixa do desvio aceitável de aproximadamente ± 10 kJ/mol para cálculos teóricos rotineiros se encontram dentro da faixa do erro experimental. Assim, pode-se dizer que o método IV é uma alternativa que apresenta uma boa relação custo/benefício para o estudo do mecanismo de Suzuki-Miyaura.

Tabela 4.11: Afinidade por próton calculada (PA_{cal}) e experimental (AP_{exp}) em kJ/mol das espécies apresentadas na Fig. (3.1), em vários escalonamentos (λ_{scl}) dos modos normais vibracionais e os respectivos desvios absolutos (Desv) em kJ/mol.

Espécies	λ_{scl}	AP_{cal}	AP_{exp}	Desv
(i) X=Cl	0,8929	1402,86	1410,0 $\pm$ 8,8	7
	0,9054	1403,41		7
	0,9085	1403,30		7
	0,9247	1404,71		6
	0,8908	1402,94		7
	0,8981	1402,68		7
(i) X= NH_2	0,8929	1425,34	1425,0 $\pm$ 4,4	0
	0,9054	1424,91		0
	0,9085	1424,80		0
	0,9247	1424,23		1
	0,8908	1425,41		0
	0,8981	1425,16		0
(ii)	0,8929	1423,44	1429,0 $\pm$ 8,8	6
	0,9054	1422,97		6
	0,9085	1423,85		5
	0,9247	1422,24		7
	0,8908	1423,92		5
	0,8981	1423,25		6
(iii)	0,8929	1584,82	1571,0 $\pm$ 8,8	14
	0,9054	1584,30		13
	0,9085	1584,18		13
	0,9247	1583,51		13
	0,8908	1584,91		14
	0,8981	1584,61		14
(iv)	0,8929	1580,27	1569,0 $\pm$ 8,8	11
	0,9054	1579,75		11
	0,9085	1579,63		11
	0,9247	1578,96		10
	0,8908	1580,36		11
	0,8981	1580,06		11

4.5 Estudo do Mecanismo de Suzuki-Miyaura

A obtenção das geometria de equilíbrio das possíveis espécies envolvidas no ciclo catalítico de Suzuki-Miyaura requeria uma certa atenção, pois como se optou por trabalhar com um método de DFT foi necessário utilizar um “*grid*” mais refinado para a convergência das funções de onda e para etapa de otimização de geometria. Isso é necessário para eliminar possíveis frequências imaginárias decorrentes a resíduos de cálculos. Ao se utilizar um “*grid*” potencial mais refinado foi possível obter as estruturas apresentadas nas Fig. (4.14-4.15). Alguns parâmetros estruturais dessas espécies podem ser vistos na Tabela (4.12) e serão discutidos a diante. E assim foi possível calcular as energias livre de Gibbs de formação ($G_f^\ominus$) de cada espécie envolvida no ciclo de Suzuki-Miyaura segundo a metodologia descrita na literatura consultada [1], com isso foi possível obter os $\Delta_r G^\ominus$ para cada etapa do ciclo catalítico estudado.

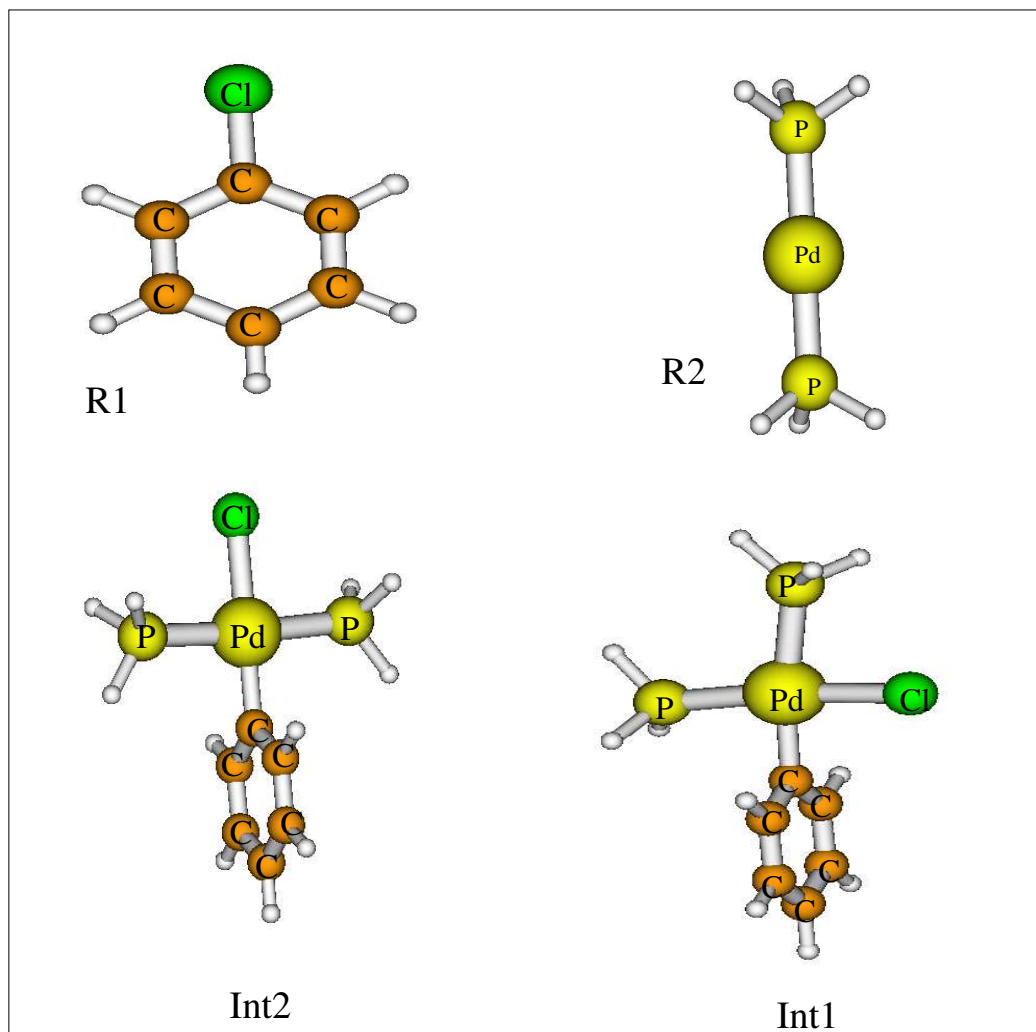


Figura 4.14: Geometrias de equilíbrio de algumas espécies envolvidas no ciclo catalítico de Suzuki-Miyaura - PhCl (R_1), $\text{Pd}(\text{PH}_3)_2$ (R_2), $\text{cis-Pd}(\text{PH}_3)_2\text{PhCl}$ (Int1), e $\text{trans-Pd}(\text{PH}_3)_2\text{PhCl}$ (Int2) com $\text{Ph}=\text{C}_6\text{H}_5$.

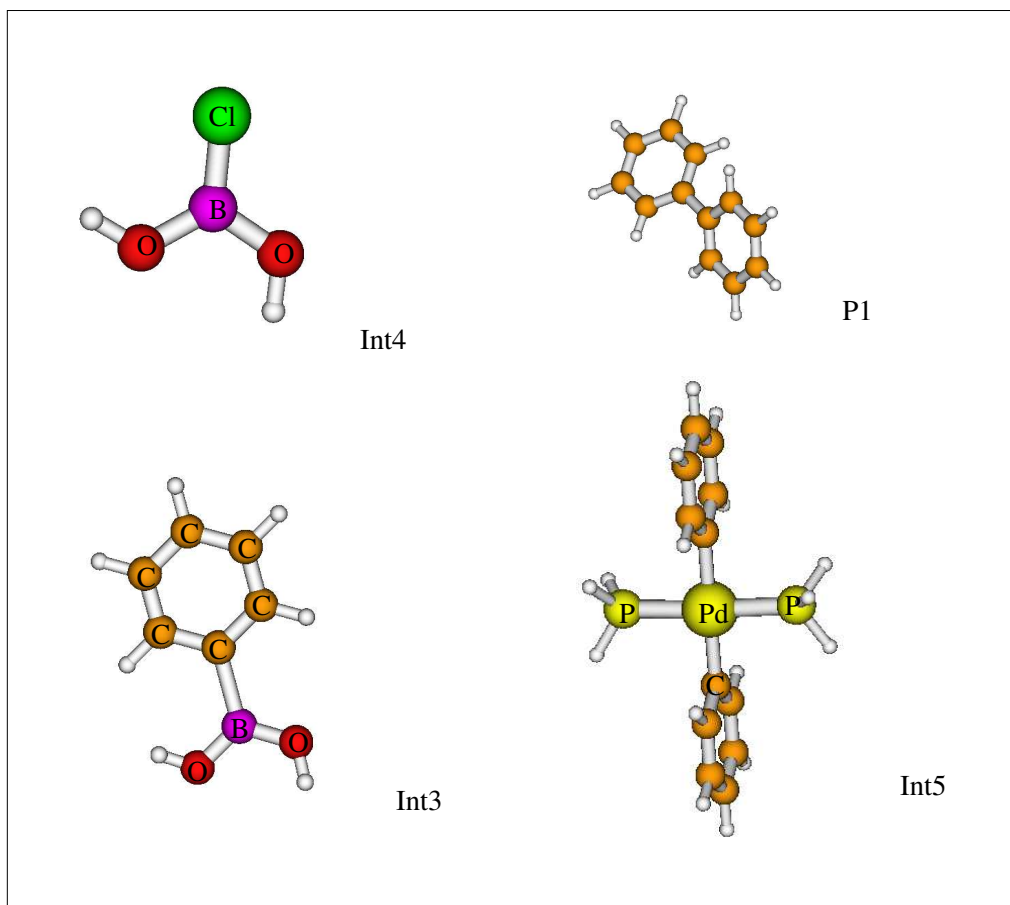


Figura 4.15: Geometrias de equilíbrio de algumas espécies envolvidas no ciclo catalítico de Suzuki-Miyaura - $\text{B}(\text{OH})_2\text{Cl}$ (Int4) e $\text{B}(\text{OH})_2\text{Ph}$ (Int3), $\text{t-Pd}(\text{PH}_3)_2\text{Ph}_2$ (Int5) e produto PhPh (P1) com $\text{Ph}=\text{C}_6\text{H}_5$.

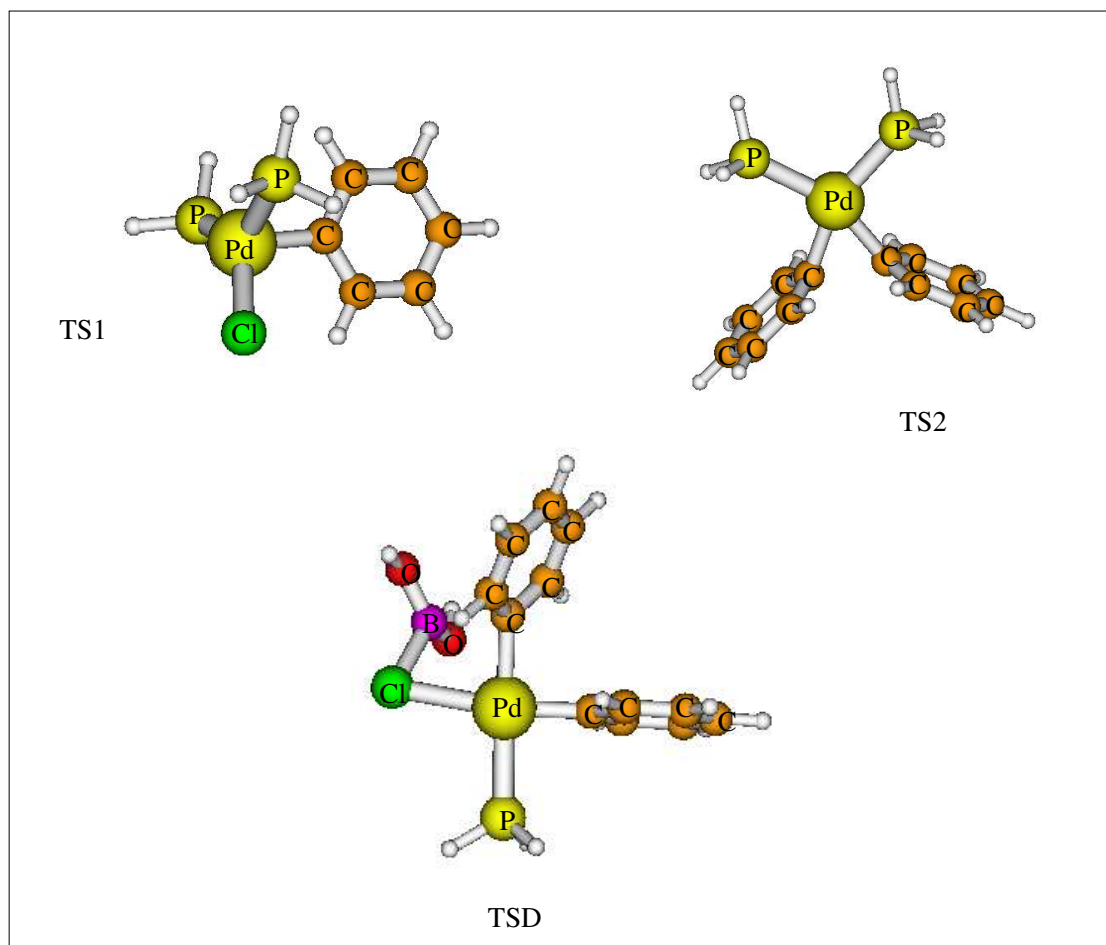


Figura 4.16: Geometrias de equilíbrio dos estados de transição caracterizados para a etapa de adição-oxidativa (TS1 - $\text{Pd}(\text{PH}_3)_2\text{ClPh}$), para a transmetalização (TSD - $\text{Pd}(\text{PH}_3)\text{Cl}(\text{Ph})_2(\text{B}(\text{OH})_2)$) e eliminação-redutiva (TS2 - $\text{Pd}(\text{PH}_3)_2(\text{Ph})_2$) com $\text{Ph}=\text{C}_6\text{H}_5$.

Tabela 4.12: Comprimentos (em Å) e ângulos ($^{\circ}$) de ligações relevantes para algumas espécies presentes no ciclo catalítico de Suzuki-Miyaura, com $\text{Ph}=\text{C}_6\text{H}_5$ e $\text{L}=\text{PH}_3$.

Espécies	Parâmetros Estruturais			
	Ligação	R	ângulo	Ang
R2	PdL	2,35	LPdL	178,0
Int1	PdCl	2,46	ClPdL	88,0
	PdL	2,36	LPdPh	92,0
	PdC	2,02		
	CC	1,41		
	CH	1,09		
Int2	PdCl	2,39	ClPdL	83,0
	PdL	2,36 ^a	LPdPh	84,0
		2,49 ^b		
	PdC	2,02	LPdL	103,0
	CC	1,41		
Int3	BO	1,38	OBO	120,0
	OH	0,97	BOH	120,0
	BC	1,56		
Int4	BO	1,36	OBO	120,0
	OH	0,97	BOH	120,0
	BCl	1,81		
Int5	PdL	2,35	LPdPh	90,0
	PdC	2,10		
	CC	1,42		
	CH	1,09		
TS1	PdL	2,36	LPdPh	92,0
	PdC	2,02		
	CC	1,41		
	CH	1,09		
TSD	PdL	2,42	LPdC	88,0
	PdC	2,08	CPdC	81,0
	PdCl	2,52	LPdCl	100,0
	PdB	2,70	BPdCl	44,0
	BCl	2,00		
	BC	2,21		
TS2	PdL	2,48	LPdL	103,0
	PdC	2,08	CPdC	43,0
	CC	1,41		
	CH	1,09		
	PhPh	2,21		

a - *fosfina trans ao Cl*b - *fosfina trans à fenila*

Observa-se na Fig. (4.18) que o ciclo catalítico de Suzuki é constituído por quatro etapas distintas: adição oxidativa; transmetalacão entre um organoborano e um haleto de organopaládio(II); possível isomerização prévia *trans-cis*; e eliminaçã redutiva. As espécies intermediárias (A) e (B), Fig. (4.18), são bem conhecidas e caracterizadas por espectroscopia [9,10,67], contudo a etapa de transmetalacão ainda apresenta algumas questões em aberto, isso porque é difícil isolar os intermediários dessa etapa.

A primeira etapa do mecanismo de Suzuki é a adição oxidativa de um haleto orgânico ao catalisador de Pd(0), comumente $Pd(PPh_3)_4$, $PdCl_2(PPh_3)_2$, ou $Pd(OAc)_2$ mais PPh_3 . Nessa etapa do mecanismo, o catalisador de Pd passa do estado de oxidação 0 para o II, como mostra a Fig. (4.17), gerando assim uma espécie deficiente de elétrons. Isso irá fazer com que esse centro metálico participe da etapa de transmetalacão uma vez que apresenta um caráter eletrofílico. Como produto final da etapa de adição oxidativa tem-se um complexo estável σ de estrutura trans, como é observado na Fig. (4.17).

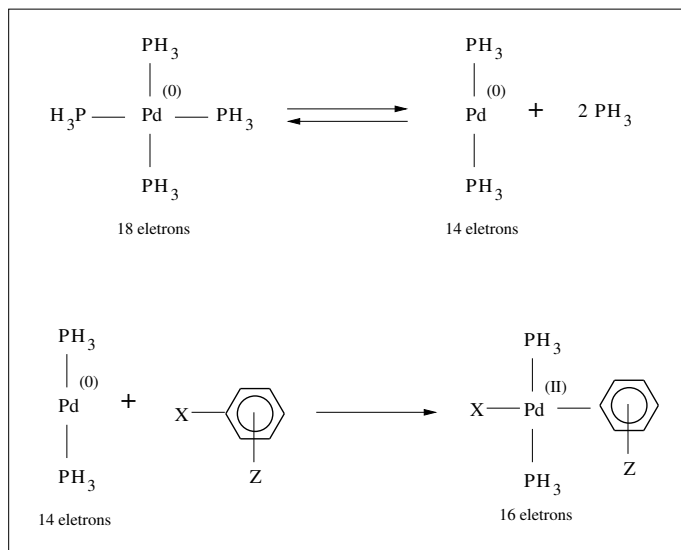


Figura 4.17: Esquema geral da adição oxidativa proposta nesse trabalho.

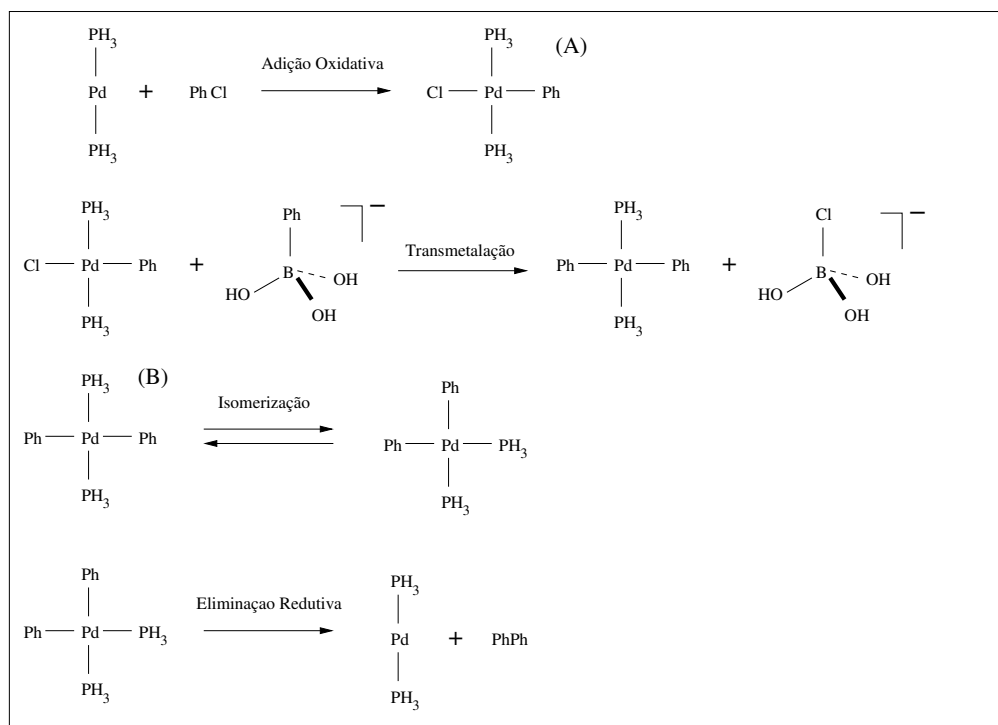


Figura 4.18: Etapas presentes no ciclo catalítico de Suzuki-Miyaura, com $\text{Ph}=\text{C}_6\text{H}_5$.

A distância de ligação entre o Pd e a fosfina não se modifica muito durante a etapa de adição oxidativa como pode ser visto através dos valores de comprimento de ligação apresentado na Tabela (4.12) para as espécies R2, $(\text{Pd}(\text{PH}_3)_2)$, Int1 ($c - \text{Pd}(\text{PH}_3)_2\text{ClPh}$), e Int2 ($t - \text{Pd}(\text{PH}_3)_2\text{ClPh}$). Com relação às estruturas obtidas para as espécies $c - \text{Pd}(\text{PH}_3)_2\text{ClPh}$ e $t - \text{Pd}(\text{PH}_3)_2\text{ClPh}$ observa-se uma certa deformação angular decorrente a possíveis efeitos estéreos; na espécie Int1 os ângulos entre os ligantes estão por volta de 90° , enquanto na espécie Int2 percebe-se uma certa deformação. Observou-se que o isômero $t - \text{Pd}(\text{PH}_3)_2\text{ClPh}$ é mais estável que o isômero $c - \text{Pd}(\text{PH}_3)_2\text{ClPh}$, como pode ser observado pelo valor de $\Delta_{\text{isom}}G$ por volta de -6 kcal/mol. Sabe-se que a adição oxidativa ocorre através de mecanismos que levam a uma adição *cis*, contudo observando-se o estado de transição caracterizado para essa etapa do mecanismo (TS1) nada impede que do estado de transição siga para um produto *trans* preferencialmente o qual é bem caracterizado

e conhecido. Caracterizou-se um estado de transição para essa etapa gerado através de considerações mecanísticas onde a adição oxidativa se procede através de uma reação concertada. Observou-se para espécie TS1 uma frequência imaginária de $77i \text{ cm}^{-1}$ o que caracteriza um máximo na superfície potencial.

Observou-se que o plano de aproximação entre o composto PhCl e $Pd(PH_3)_2$ é ortogonal, como mostra a Fig. (4.19). Segundo visto na Fig. (4.19) o plano da molécula PhCl ortogonal ao plano da molécula $Pd(PH_3)_2$ não é por acaso. Essa aproximação permite a quebra da ligação C-Cl presente na espécie PhCl. Segundo a representação apresentada nesta figura essa aproximação faz com que haja interação dos orbitais d cheios do Pd com o orbital σ^* referente a ligação C-Cl, isso enfraquece a ligação σ CCl que acaba por interagir com os elétrons do metal, promovendo a oxidação deste. Uma aproximação paralela entre os planos moleculares faz com que os orbitais d do Pd interajam com a nuvem π deslocalizada do anel aromático sobre a ligação C-Cl, o que não favorece a quebra da ligação C-Cl.

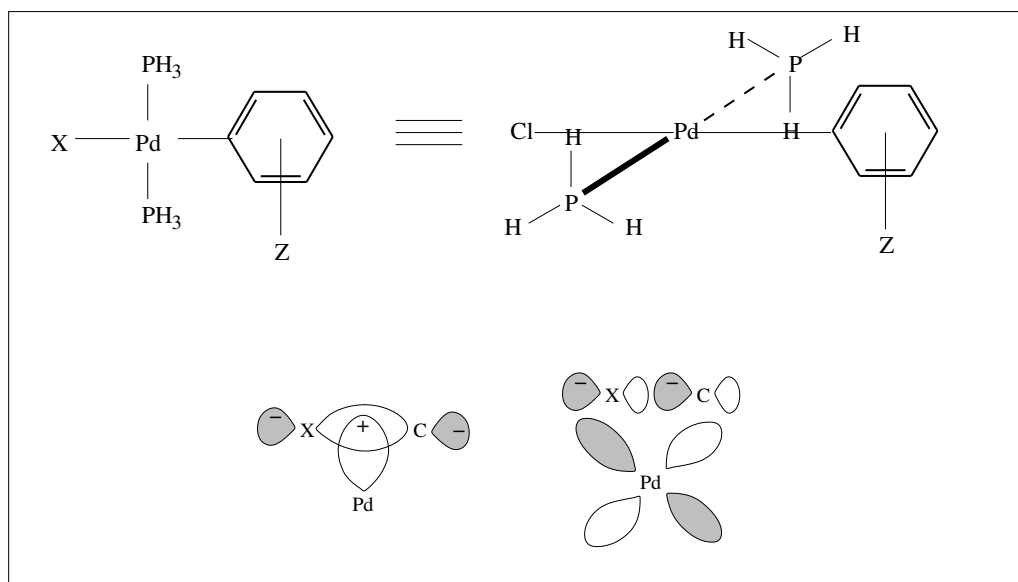


Figura 4.19: Esquema do plano molecular de reação obtido na etapa de adição oxidativa, e possíveis interações entre os orbitais d do Pd com a ligação σ^* C-Cl do PhCl.

A etapa subsequente à adição oxidativa é a etapa de transmetalização, onde o organoborano transfere o grupo orgânico para o haleto de organopaládio(II). De todas as etapas presentes no mecanismo de Suzuki-Miyaura já estudadas, a transmetalização é a menos conhecida, ou a que mais se propôs rotas mecanísticas mas sem comprovações experimentais conclusivas. O que é comum em todas as discussões vistas é a influência seletiva de bases como hidróxido, fosfatos, carbonatos e alcoóxidos de sódio e potássio [68–72].

A ação dessas bases sobre a etapa de transmetalização é imprescindível, pois é aparente que a transmetalização entre complexos de organopaládios(II) e organoboranos não costuma ocorrer devido a baixa nucleofilicidade do grupo orgânico presente no composto de boro. Assim, a adição de base em condições catalíticas forma adutos ácido-base de Lewis com os compostos organoboranos. Tais compostos aniônicos de organoboranos são estáveis e apresentam uma maior nucleofilicidade do grupo orgânico, podendo, então, transferir esse grupo através de reações nucleofílicas. Contudo,

há reações em que não há necessidade de uma base para assistir o mecanismo, em certas reações as condições prevalentes durante o processo de síntese é neutra [69, 70]. Uma etapa de transmetalção proposta pode ser representada pela Fig. (4.20).

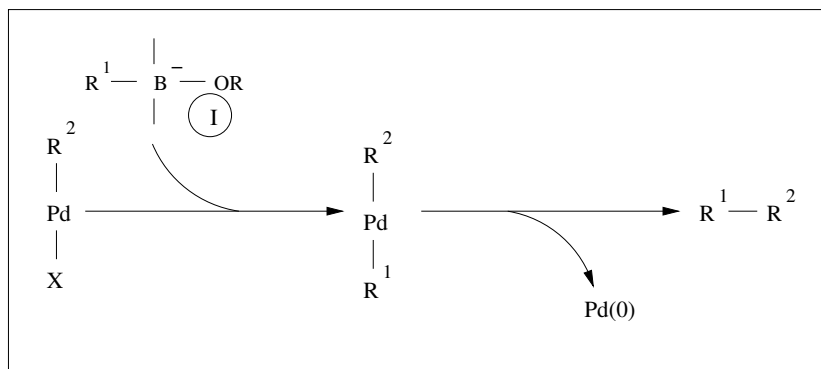


Figura 4.20: Esquema geral da etapa de transmetalção presente no mecanismo estudado onde há ação de um ânion organoborânico tetracoordenado (I). Os grupos ligantes fosfínicos foram suprimidos nessa representação para melhor visualização do esquema.

Observou-se que a transmetalção do grupo Ph do organoborano para o cloreto de organopaládio(II) e a transferência do ligante Cl para o organoborano apresentou uma tendência endergônica com valor de aproximadamente 20 kcal/mol. Nessa etapa pode-se ter duas rotas distintas, uma associativa e outra dissociativa em relação aos ligantes fosfínicos e o organoborano. Não se caracterizou um estado de transição associativo para a etapa de transmetalção. Contudo, caracterizou-se um estado de transição proveniente de um rota dissociativa (TSD) com frequência de 320i cm⁻¹ apresentada na Fig. (4.16). O estado de transição Pd(PH₃)Ph₂ClB(OH)₂ (TSD, Fig. (4.16)) foi obtido tanto por uma interação *cis* como *trans* como mostra a Fig. (4.21). Algumas possíveis interações orbitais são sugeridas no presente momento para o estado de transição, segundo o apresentado na Fig. (4.22)

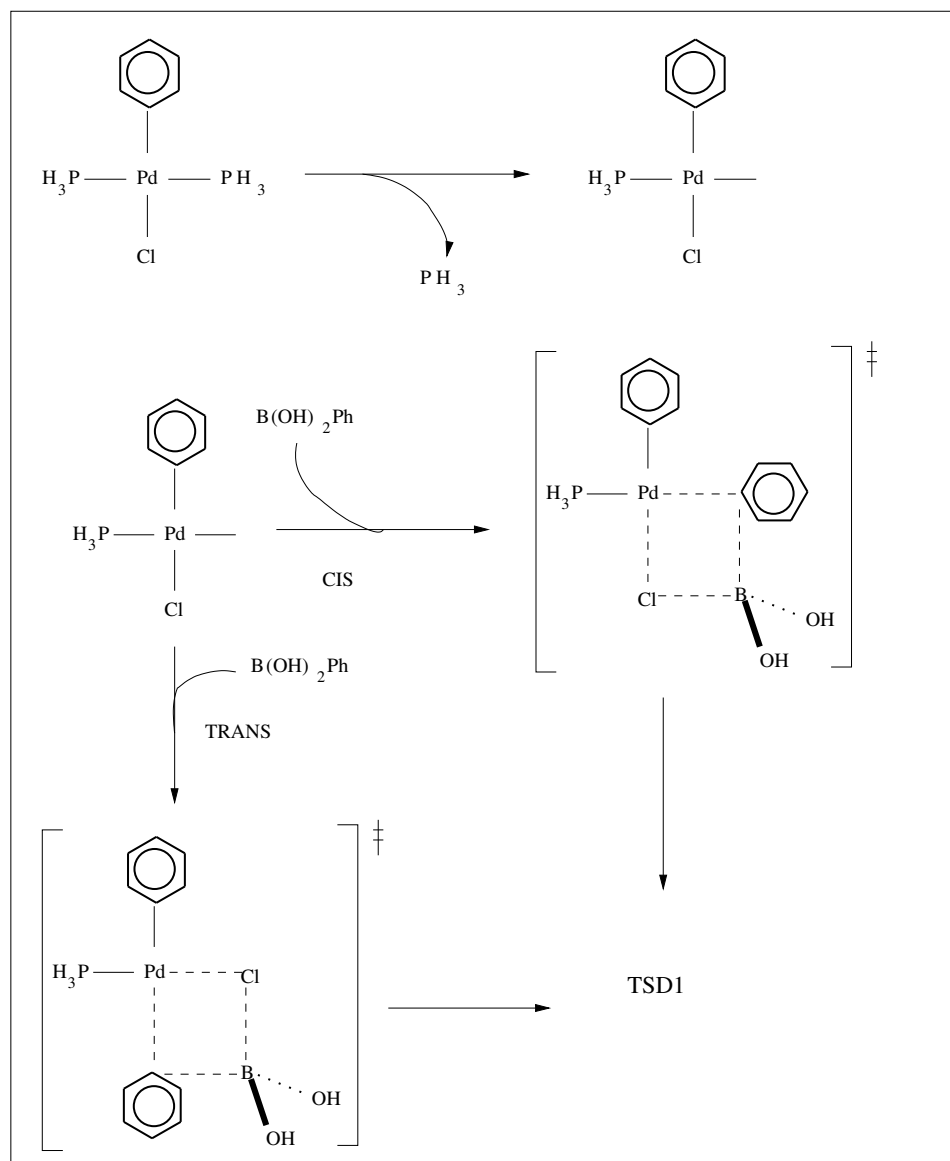


Figura 4.21: Rota dissociativa para a etapa de transmetalção envolvida no mecanismo de Suzuki-Miyaura.

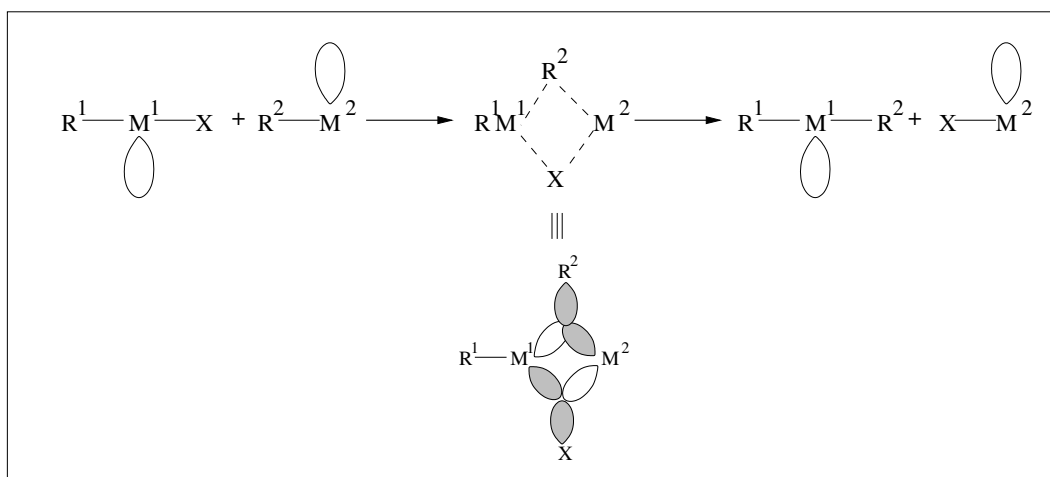


Figura 4.22: Representações esquemáticas das possíveis interações entre os orbitais envolvidos durante a etapa de transmetalização.

O produto *trans* – $Pd(PH_3)_2Ph_2$ (Int5) decorrente da etapa de transmetalização apresentou ligações Pd-fosfina e Pd-Ph por volta de 2,35 e 2,10 Å, respectivamente, e ângulos entre os ligantes por volta de 90, como pode ser visto através da Tabela (4.12). Comparando-se o comprimento da ligação Pd-Ph durante essa etapa vê-se que há um aumento da ligação que passa de 2,02 Å no composto *t* – $Pd(PH_3)_2PhCl$ (Int1) para 2,10 Å no composto *t* – $Pd(PH_3)_2Ph_2$ (Int5). Isso mostra que há um aumento significativo da densidade eletrônica total sobre o metal, pela inclusão de um segundo grupo Ph no sítio ativo o que proporciona numa ligação PdC um pouco maior.

As etapas seguintes isomerização e eliminação redutível podem ser agrupadas num mesmo bloco de análise. O que é observado em fase gasosa pelo trabalho de Canary *et al* [59] é a espécie *t* – $Pd(PH_3)_2Ph_2$ (Int5), mas esse também cita uma possível existência da espécie *c* – $Pd(PH_3)_2Ph_2$, assim como outras propostas mecanísticas para o ciclo de Suzuki-Miyaura. Obteve-se sim uma estrutura *c* – $Pd(PH_3)_2Ph_2$, mas essa apresentou diversas frequências imaginárias mesmo utilizando um “grid” potencial bem fino. Esse fato levou a considerar a hipótese de não ser um mínimo, mas sim um máximo potencial. Utilizando-se essa estrutura como partida para um

possível estado de transição, obteve-se uma estrutura TS2, Fig.(4.16), que foi caracterizada como sendo o estado de transição da etapa de eliminação redutiva. Essa estrutura apresentou uma frequência imaginária de 305 cm^{-1} . O que leva a considerar a hipótese que não deva haver uma isomerização de $t\text{-Pd}(\text{PH}_3)_2\text{Ph}_2$ para $c\text{-Pd}(\text{PH}_3)_2\text{Ph}_2$, e subsequente eliminação redutiva. A posição dos grupos fenílicos apresentados na Fig. (4.23) e (4.16), mostra que para ocorrer a eliminação redutível deva haver interações entre a nuvem π das fenilas e posterior formação da ligação σ C-C.

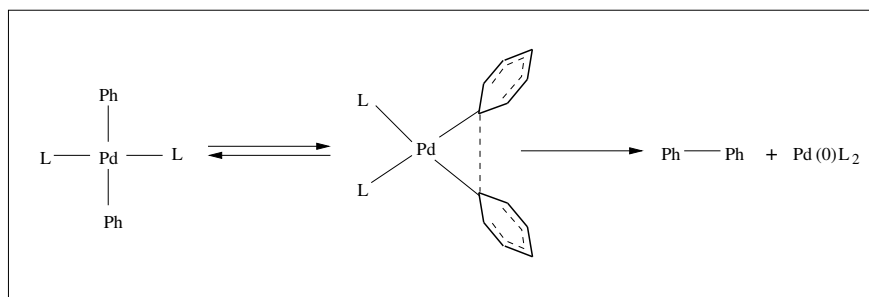


Figura 4.23: Esquema da reação de isomerização trans-cis do composto $\text{Pd}(\text{PH}_3)_2\text{Ph}_2$.

A partir das informações precedentes, é apresentada na Fig. (4.24) a superfície potencial levantada através da metodologia de trabalho desenvolvida. Nessa superfície o ligante Cl^- participa efetivamente do mecanismo de reação, o que leva a uma etapa endergônica considerável como pode ser visto através da Fig. (4.24). As reações de formação de ligação PhPh ocorrem sobre aquecimento moderado sob refluxo, o que revela que há barreiras potenciais consideráveis a serem atingidas para que a reação ocorra. A etapa determinante do ciclo catalítico pode ser sugerida através desse trabalho como sendo a da etapa de transmetalção como apresentado na Fig. (4.24).

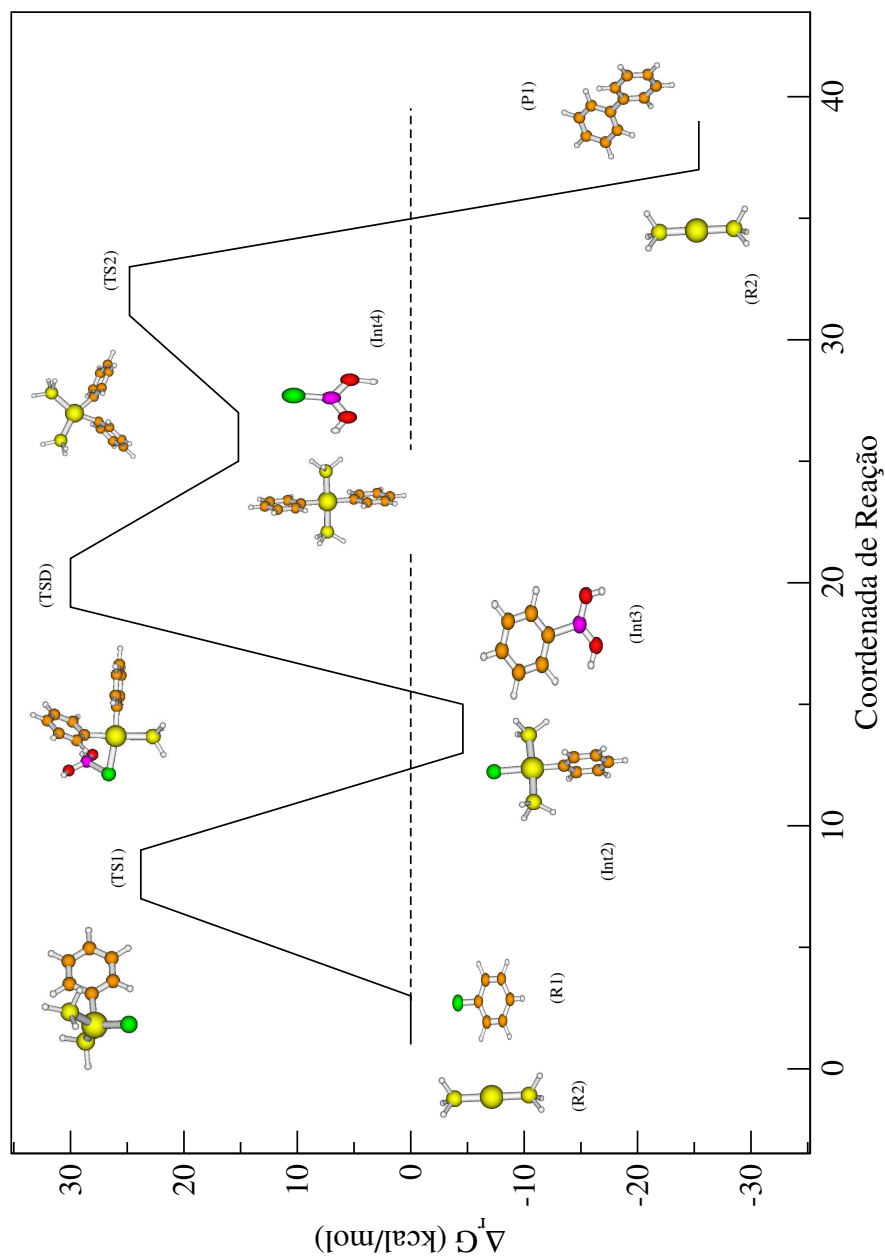


Figura 4.24: Superfície potencial levantada segundo as propostas desenvolvidas nesse trabalho, onde se considera a espécie Cl^- participante efetiva do mecanismo de reação.

Todavia, tentou-se fazer uma estimativa de como seria uma possível curva potencial se não considerar o Cl^- como espécie participante do ciclo catalítico. Nesse momento retoma-se a discussão em que o ciclo catalítico de Suzuki-Miyaura ocorre em alguns casos apenas se houver a presença de uma base. Uma dessas reações envolve a adição de NaOR (alcóóxido de sódio), o que leva a uma outra superfície potencial com uma caráter mais exergônico, Fig. (4.26). Para isso utilizou-se o íon OH^- como uma representação do efeito do alcóóxido, onde observa-se que este consegue deslocar o Cl^- do sítio da espécie $t - \text{Pd}(\text{PH}_3)_2\text{PhCl}$, formando, então, $t - \text{Pd}(\text{PH}_3)_2\text{PhOH}$. Nos trabalhos de Suzuki-Miyaura *et al* [68–72] há indicativas que a espécie catalítica não seja $t - \text{Pd}(\text{PH}_3)_2\text{PhCl}$ e sim $t - \text{Pd}(\text{PH}_3)_2\text{PhOH}$ em sistemas contendo NaOR. Assim, pode-se especular um pouco mais sobre a etapa de transmetalção, demonstrando que se trata da etapa mais difícil de se estudar dentro do ciclo de Suzuki-Miyaura, pois depende de vários fatores externos tais como solvente e bases. Uma possível rota mecanística poderia ser sugerida pela Fig. (4.25).

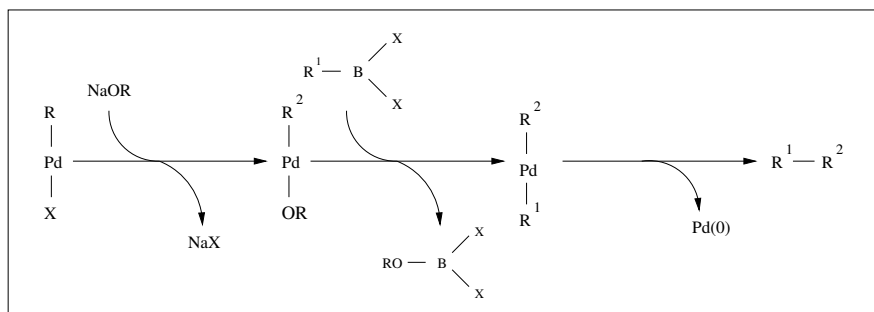


Figura 4.25: Proposta de mecanismo para etapa de transmetalção onde não há participação efetiva do Cl^- no mecanismo de reação.

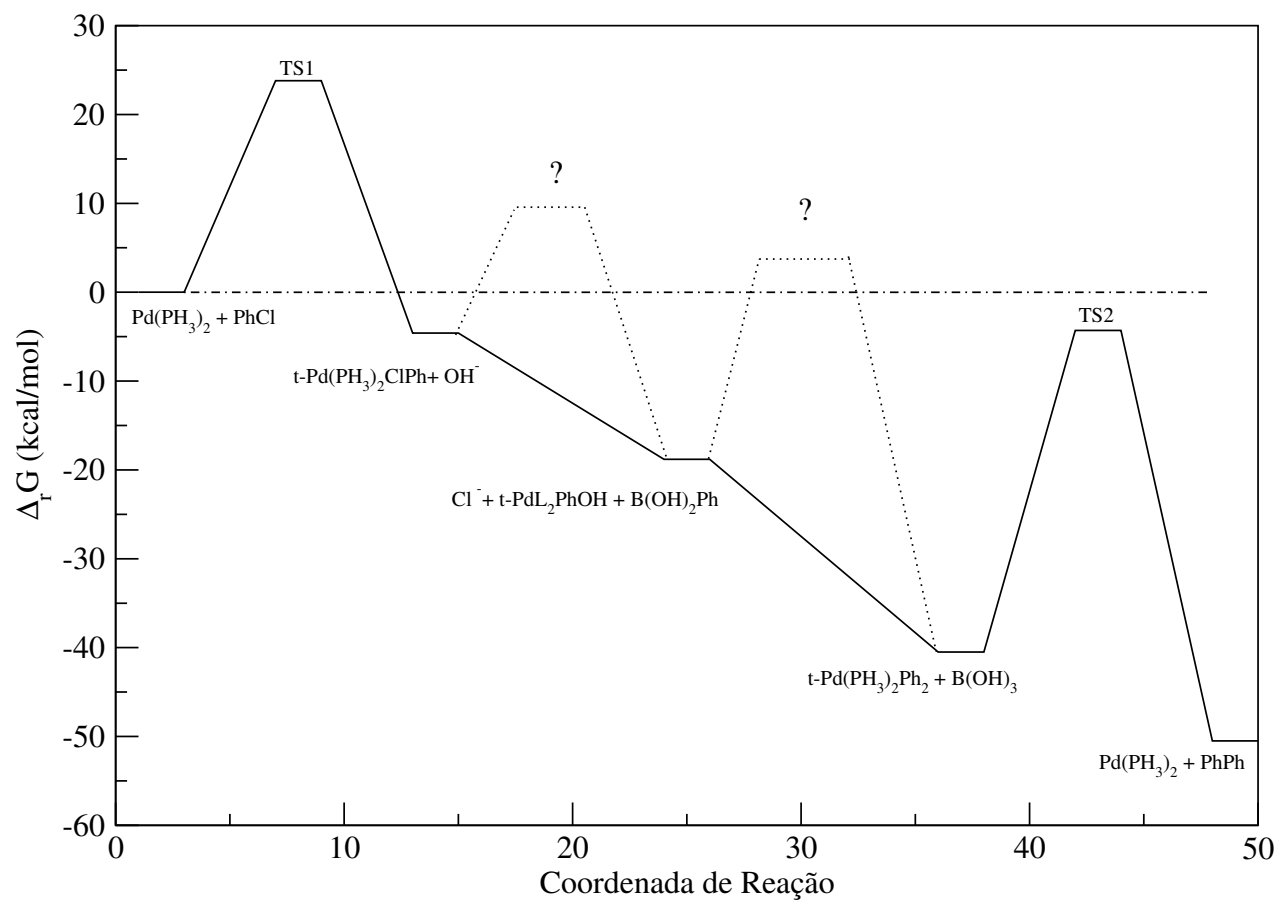


Figura 4.26: Posível superfície potencial modelo considerando um efeito da inclusão de base (OH^-) no ciclo de Suzuki-Miyaura.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Nesse projeto desenvolveu-se bases atômicas adaptadas a ECP-SBK com o intuito de serem utilizadas em cálculos teóricos de estrutura eletrônica envolvendo sistemas presentes no ciclo catalítico de Suzuki-Miyaura. Observou-se que o MCG, dentro das considerações apresentadas, gerou boas primitivas e conseqüente bons conjuntos de bases. A metodologia de contração e inclusão de funções de polarização mostraram-se eficientes na descrição de sistemas moleculares neutros e aniônicos. Os métodos sugeridos nesse trabalho (I, II, III e IV) apresentaram bons resultados na previsão da propriedade de AP para diversos sistemas moleculares.

Embora os conjuntos de bases tenham sido desenvolvidos com o funcional híbrido B3LYP os melhores resultados foram obtidos com o método III que utiliza o funcional B3PW91 e o método I que utiliza QCISD(T). Comparando-se o desempenho dos métodos sugeridos com métodos padrões (G2, G3, G3MP2 e G3B3), as metodologias aqui sugeridas ora ganhavam em custo computacional, ora ganhavam em precisão na determinação da AP de vários sistemas moleculares. Esse fatos validaram os conjuntos de bases desenvolvidos e levaram a uma metodologia de trabalho (IV) que foi utilizada no estudo em fase gasosa da formação da ligação fenila-fenila, segundo o mecanismo de Suzuki-Miyaura.

Utilizando-se o método IV, verificou-se que se tinha uma metodologia factível com

o estudo do ciclo catalítico de Suzuki-Miyaura. As espécies caracterizadas aqui nesse trabalho são espécies análogas as encontradas nos trabalhos de Canary *et al* [59], em fase gasosa, e de Suzuki-Miyaura [68–72]. Caracterizou-se os estados de transição para a etapa de adição oxidativa, transmetalção e de eliminação redutiva. Verificou-se que o produto da adição oxidativa em fase gasosa pode ser a espécie $t-Pd(PH_3)_2ClPh$ através de um intermediário concertado. A etapa de transmetalção procedeu-se através de um mecanismo dissociativo. Verificou-se que é mais provável que não haja uma isomerização entre $t-Pd(PH_3)_2Ph_2$ e o $c-Pd(PH_3)_2Ph_2$, e uma subsequente reação de eliminação redutiva. Observou-se que é mais provável que da espécie $t-Pd(PH_3)_2Ph_2$ haja a eliminação redutível passando por um estado de transição com uma conformação $c-Pd(PH_3)_2Ph_2$.

O composto $t-Pd(PH_3)_2ClPh$ é aproximadamente 6 kcal/mol mais estável que a espécie $c-Pd(PH_3)_2ClPh$ muito provavelmente devido a efeitos estéricos estruturais decorrentes das interações entre as fosfinas presentes na espécie $c-Pd(PH_3)_2ClPh$. A etapa de transmetalção apresentou uma endergonicidade acentuada como apresentado na Fig. (4.24) da ordem de 20 kcal/mol. A consideração da inclusão do ligante Cl^- como parte integrante das reações estudadas em fase gasosa mostrou uma superfície potencial com um caráter endergônico acentuado.

Contudo, considerando uma possível interação externa com uma base de Lewis como OH^- , numa tentativa de modelagem para uma espécie OR^- , onde R é um grupo orgânico, observou-se um curva potencial com um caráter mais exergônico. Mostrou-se com isso, que mais considerações devem ser feitas para estudar a etapa de transmetalção, pois ações do meio nessa etapa pode modificar consideravelmente o perfil potencial. Com isso, esse trabalho abre perspectivas principalmente para investigar com mais cuidado o efeito de ações de bases e de solvente para o mecanismo de Suzuki-Miyaura. Pois certas reações parecem ocorrerem com efeitos diretos da base sobre o ciclo catalítico como é o caso do NaOR e F^- e outras atuam modificando a força iônica do solvente como é o caso $Cs(CO_3)$ que é coloidal nos sistemas estudados para o mecanismo de Suzuki-Miyaura [68–72].

A metodologia sugerida nesse trabalho apresentou-se como sendo uma metodologia razoável para o estudo do ciclo catalítico de Suzuki-Miyaura. Mas também abre um precedente para novas implementações como a inclusão de efeitos relativísticos no sistema através de pseudopotenciais relativísticos. Essa é uma intenção de estudos futuros onde se pretende incluir nos conjuntos de bases desenvolvidos efeitos relativísticos através do desenvolvimento de pseudopotenciais relativísticos. Pretende-se também tentar gerar tanto os conjuntos de base como ECP simultaneamente fazendo com que o espaço de fase das bases de caroço - ECP - seja ortogonal com o espaço de fase das bases de valência. Desta forma, esse trabalho não só contribuiu para o desenvolvimento de uma metodologia aceitável para o estudo do ciclo catalítico de Suzuki-Miyaura, mas levanta novas possibilidades de melhor explorá-lo do ponto de vista teórico contribuindo com uma melhor compreensão química de efeitos estéreos e eletrônicos.

Referências Bibliográficas

- [1] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [2] Braga, A. A. C. *Estudo Teórico de Equilíbrio Tautomérico Contendo C e Si como Átomos Centrais, Averiguando-se Efeitos de Substituintes na Afinidade por Próton Através de Cálculos Teóricos Ab Initio e Funcional de Densidade.*, Thesis, UNICAMP, 2000.
- [3] Cassar, L. J. *Organomet. Chem.* **1975**, 93, 253.
- [4] Dieck, H. A.; Heck, R. F. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 259.
- [5] Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467.
- [6] Casado, A. L.; Espinet, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8978.
- [7] Casado, A. L.; Espinet, P.; Gallego, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11771.
- [8] Amatore, C.; Bucaille, A.; Fuxa, A.; Jutand, A.; Meyer, G.; Ntepe, A. N. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2134.
- [9] Miyaoura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457.
- [10] Suzuki, A. *J. of Orgnm. Chem.* **2002**, 653, 83.
- [11] Scott, A. P.; Radom, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16502.

- [12] F. A. Carey, R. J. S. *Advanced Organic Chemistry*; Plenum Press: New York , London, 2 ed.; 1984.
- [13] Posner, G. H. *Organic Reactions*; Wiley: New York, 1975.
- [14] Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc* **1975**, *94*, 4374.
- [15] Corriu, R. J. P.; Masse, J. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 144.
- [16] Levine, I. N. *Quantum Chemistry*; Prentice-Hall Inc.: New Jersey, 4th ed.; 1991.
- [17] D. A. McQuarrie, J. D. S. *Physical Chemistry : A Molecular Approach*; University Science Books: USA, 1st ed.; 1997.
- [18] Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. R.; Pope, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley Interscience: USA, 1st ed.; 1986.
- [19] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Publication, INC.: Mineola, New York, 1st ed.; 1996.
- [20] Helgaker, T.; Jorgensen, P.; Olsen, J. *Molecular Electronics-Struture Theory*; John Willey & Sons, LTD.: New York, 1st ed.; 2000.
- [21] Cook, D. B. *Ab Initio Valence Calculations in Chemistry*; Fletcher & Sons, LTD.: England, 1st ed.; 1947.
- [22] Parr, R. G. *The Quantum Theory of Molecular Eletronics Structure : A lecture note and reprint-volume*; W A Benjamin, INC.: Massachusetts, 1972.
- [23] Roothaan, C. C. J. *Revs. Modern Phys.* **1952**, *23*, 69.
- [24] Roothaan, C. C. J. *Revs. Modern Phys.* **1960**, *32*, 179.
- [25] Pople, J. A.; Gordon, M. H.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
- [26] Balasubramanian, K. *Relativistic Effects in Chemistry : Theory and Techniques*; John Wiley & Sons, Inc.: NY, 1st ed.; 1997.

- [27] Krauss, M.; Stevens, W. J. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1984**, *35*, 357.
- [28] Springborg, M. *Density-Functional Methods in Chemistry and Material Science*; John Wiley & Sons, Ltd.: NY, 1st ed.; 1997.
- [29] Morgon, N. H.; Custódio, R. *Quim. Nova* **1995**, *18*, 44.
- [30] Duarte, H. A. *Quim. Nova* **2001**, *24*, 501.
- [31] “Encyclopedio of Computational Chemistry”, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, 1st ed.; 1998.
- [32] Springborg, M. *Density-Functional Methods in Chemistry and Material Science*; John Wiley & Sons, Ltd.: NY, 1st ed.; 1997.
- [33] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *33*, 3098.
- [34] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [35] Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Fiolhais, C.; Singh, D. J.; Peterson, M. R. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671.
- [36] Schaftenaar, G.; J. H. Noordik, *J. Comput. -Aided Mol. Design* **2000**, *14*, 123-134
<http://www.caos.kun.nl/schaft/molden>.
- [37] 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.; Baroni, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Men-
nucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Peterson, 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.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.;

- Pople, J. A. "Gaussian 98 (Revisão A.9)", Gaussian, Inc.; Pittsburgh PA, 1998
<http://www.gaussian.com>.
- [38] Stevens, W. J.; anf M Krauss, H. B. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026.
- [39] Stevens, W. J.; anf M Krauss, H. B.; Jasien, P. G. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612.
- [40] Stevens, W. J.; Cundari, T. R. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5555.
- [41] Costa, H. F. M.; Simas, A. M.; Smith, V. H.; Trsic, M. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *192*, 195.
- [42] Mohallem, J. R.; Dreizler, R. M.; Trsic, M. *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1986**, *20*, 45.
- [43] Mohallem, J. R. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *195*, 457.
- [44] Stevens, W. J.; Basch, H.; Kraus, M., *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026.
- [45] Custodio, R.; Giordan, M.; Morgon, N. H.; Goddard, J. D. *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *42*, 411.
- [46] Custodio, R.; Goddard, J. D.; Giordan, M.; orgon, N. H. M. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 580-588.
- [47] Morgon, N. H. *J. Chem. Phys.* **98**, *102*, 2050.
- [48] Morgon, N. H.; Argenton, A. B.; Silva, M. L. P.; Riveros, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1708-1716.
- [49] Morgon, N. H. *Estudo da Função Peso do Método da Coordenada Geradora Aplicada a Sistemas Atômicos e Moleculares*, Thesis, UNICAMP, 1994.
- [50] Nelder, J. A.; Mead, R. *J. Comput.* **1965**, *7*, 308.
- [51] <http://www.ccl.net/chemistry/>.

- [52] Ochterski, J. W. "Thermochemistry in Gaussian", Pittsburgh PA, 2000
http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm/.
- [53] Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Fox, D. J.; Raghavachari, K.; Curtiss, L. A. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 5622.
- [54] Curtiss, L. A.; Jones, C.; Trucks, G. W.; Raghavachariand, K.; Pople, J. J. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 2537.
- [55] Curtiss, L. A.; Trucks, G. W.; Raghavachariand, K.; Pople, J. J. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7221.
- [56] Curtiss, L. A.; Raghavachariand, K.; Pople, J.; Redfern, P. C.; Rassolov, V. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7764.
- [57] Redfern, P. C.; Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachariand, K. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7650.
- [58] Salomon, O.; Reiher, M.; Hess, B. A. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4729.
- [59] Aliprantis, A. O.; Canary, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6985.
- [60] Ananikov, V. P.; Musaev, D. G.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2839.
- [61] Cui, Q.; Musaev, S. G.; Morokuma, K. *Organometallics* **1998**, *17*, 742.
- [62] Sahnoun, R.; Matsubara, T.; Yamabe, T. *Organometallics* **2000**, *19*, 5661.
- [63] Wysokiński, R.; Michalska, D. *J. Comp. Chem.* **2001**, *22*, 901.
- [64] Liu, W.; Franke, R. *J. Comp. Chem.* **2002**, *23*, 564.
- [65] Bauschlicher, C. W.; Gutsev, G. L. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *208*, 27.
- [66] curtis, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K.; Raasolov, V.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4729.

- [67] Cundari, T. R.; Deng, J.; Zhao, Y. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2003**, 632, 121.
- [68] Suzuki, A. *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 1749.
- [69] Suzuki, A. *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 419.
- [70] Suzuki, A. *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 213.
- [71] Suzuki, A.; Miyaura, N.; Yamada, K. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 36, 3437.
- [72] Suzuki, A.; Miyaura, N.; Yamada, K.; Suginome, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 972.