

Este exemplar corresponde à redação final da
tese, defendida por Rosana Vendrame, e aprova-
da pela comissão julgadora. 29/04/93.
Yuji Takahata

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**Cálculos de Propriedades Moleculares Através do
Método Semi-Empírico HAM/3 - Aplicação em
Espectroscopia de Fotoelétron Molecular de
Moléculas Biológicas**

Rosana Vendrame

Orientador: Prof.Dr. Yuji Takahata

Tese de Mestrado

Campinas - 1992

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

13.623/0

Composição da banca examinadora

Prof.Dr. Yuji Takahata

Prof.Dr. Elson Longo

Prof^a Dr^a Márcia Miguel Castro Ferreira

Curriculum Vitae

Rosana Vendrame

Rua Santo Antonio, 759 - Centro

CEP 13830 - Santo Antonio de Posse, SP

Fone (0192) 96.1576

Formação Superior

Mestrado em Físico-Química - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP,

Dezembro de 1992.

Engenharia Química - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP, Dezembro de 1985.

Outros Cursos

Inglês - Instrumental I - UNICAMP - 1989

Inglês - American Center - 1980-1981

*'Ao Sérgio
e
Thaís e Diego'*

Agradecimentos

Ao professor Yuji Takahata pela atenção e interesse dispensados no decorrer deste trabalho.

A todos os amigos que, direta ou indiretamente, colaboraram para a execução desta tese.

RESUMO

Cálculos de propriedades moleculares através do método semi-empírico HAM/3 - Aplicação em espectroscopia de fotoelétrons molecular de moléculas biológicas

Autora: Rosana Vendrame

Orientador: Prof.Dr. Yuji Takahata

Instituição: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154, 13081 - Campinas, SP

D. Dougherty *et al.* publicaram espectros de fotoelétrons de moléculas de interesse biológico, nos quais poucas bandas eram designadas.

Utilizamos o método semi-empírico HAM/3 para analisar estes espectros, calculando Potenciais de Ionização. Nossa finalidade é estender os estudos sobre estes espectros.

Os motivos da escolha do método HAM/3 para esses cálculos são: a rapidez em sua execução e os pequenos erros esperados.

Com a ajuda dos cálculos HAM/3 e comparação entre espectros de fotoelétrons de moléculas padrão (ou análogas), conseguimos designar quase todos os espectros de fotoelétrons observados das moléculas.

Ambos os métodos semi-empíricos MNDO e AM1 foram usados para calcular geometrias moleculares. Os resultados dos dois métodos foram comparados.

Os dois métodos reproduziram geometrias determinadas experimentalmente igualmente bem. Nenhuma diferença significativa foi observada entre MNDO e AM1.

Afinidades eletrônicas foram também calculadas através do método HAM/3.

Estudamos o efeito de substituintes para potenciais de ionização, assim como, para afinidades eletrônicas. Verificamos que alguns orbitais moleculares ocupados são afetados sig-

nificativamente com os substituintes. Alguns dos potenciais de ionização das moléculas variam sensivelmente dependendo do caráter doador ou aceptor de elétrons dos substituintes. Por outro lado, afinidades eletrônicas das moléculas variam pouco. Não são afetadas com substituintes.

As moléculas estudadas possuem atividade biológica: ácido nicotínico, nicotinamida, ácido nicotínico metil éster, N,N-dietilnicotinamida, ácido fórmico, metil formato, formamida, N,N-dimetilformamida, piridina.

ABSTRACT

Calculations of molecular properties by semiempirical method HAM/3 - Applications in molecular photoelectron spectroscopy of biological molecules

Author: Rosana Vendrame

Supervisor: Prof.Dr. Yuji Takahata

Institution: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154, 13081 - Campinas, SP

D. Dougherty *et al.* published photoelectron spectra of molecules of biological interest, in which a few bands were assigned.

We used the semiempirical HAM/3 method to analyze these spectra, calculating Ionizations Potentials. Our purpose is to extend the studies about these spectra.

The reasons why the HAM/3 method was chosen for these calculations are: the rapidity in its execution and the small errors expected.

With the help of the HAM/3 calculations together with comparison among photoelectron spectra of standard molecules (or analogous), we could assign almost all the observed photoelectron spectra of the molecules.

Both the semiempirical MNDO and AM1 method were used to calculate molecular geometries. The results of the two methods were compared.

The two methods reproduced experimentally determined geometries equally well. No significant difference was observed between MNDO and AM1.

Electron affinities were also calculated by the HAM/3 method.

We studied the effect of the substituents for the ionization potentials as well as the electron affinities. We verified that some occupied molecular orbitals are affected significantly

with the substituents. Some of ionization potentials of molecules vary sensibly depending on whether the substituents are electron donor or acceptor. On the other hand, electron affinities of the molecules vary little. They are not affected with substituents.

The studied molecules possess biological activity: nicotinic acid, nicotinamide, nicotinic acid methyl ester, N,N-diethylnicotinamide, formic acid, methyl formate, formamide, N,N-dimethylformamide, pyridine.

Abreviações

Piridina = PR

Ácido nicotínico = AN

Ácido nicotínico metil éster = ANME

Nicotinanida = NTA

N,N-dietilnicotinamida = NNDENTA

Orbital atômico = O.A.

Orbital molecular = O.M.

Evento de ionização = I

Potencial de ionização = P.I.

Combinação linear de orbitais atômicos = LCAO

Campo auto-consistente = SCF

ÍNDICE

Introdução	1
Capítulo 1 — Geometrias Moleculares	4
1.1 Tabelas	4
1.2 Discussão	19
Capítulo 2 — Estruturas Eletrônicas	22
2.1 Introdução	22
2.2 Potenciais de Ionização	22
2.3 Elucidação de Espectros de Fotoelétron Ultravioleta	27
2.3.1 Ácido Nicotínico e Ácido Nicotínico Metil Éster	27
2.3.2 Nicotinamida e N,N-dietilnicotinamida	42
2.4 Tabelas	53
2.5 Potencial de Ionização Vertical	61
2.6 Diagramas	64
2.7 Discussão	69
Capítulo 3 — Afinidades Eletrônicas	70
3.1 Introdução	70
3.2 Tabelas	71
3.3 Afinidade Eletrônica Vertical	73
3.4 Diagramas	75
Capítulo 4 — Conclusão Geral	80
Apêndice	82
[A] O Método MNDO	82
[B] O Método AM1	88
[C] Cálculo dos Potenciais de Ionização pelo Método HAM/3	90
Referências	95

Introdução

O artigo [1] trás estudos de espectroscopia de fotoeléttron, para certas moléculas de interesse biológico, através do método semi-empírico CNDO. Nesse estudo, os autores propuseram somente as primeiras bandas dos espectros. O método CNDO é um método antigo, não parametrizado para o estudo de estruturas eletrônicas e, por isso, não muito preciso para o estudo de espectroscopia de fotoeléttron.

O método HAM/3 foi parametrizado exclusivamente para fornecer bons resultados de potenciais de ionização (P.I.'s) além de energias de excitação e afinidades eletrônicas. Esses cálculos de P.I.'s ajudam na elucidação de espectros de fotoeléttron.

Porém, para utilizar o método HAM/3, no cálculo de P.I.'s, é preciso conhecer geometrias moleculares das moléculas em estudo.

Poucas moléculas têm geometrias experimentais determinadas. Geralmente, a posição do átomo de hidrogênio é desconhecida para as moléculas, que têm suas geometrias experimentais de raios-X abordadas na literatura.

Torna-se necessário, então, lançar mão de métodos semi-empíricos para cálculos de geometrias moleculares e é conveniente usar o mesmo método para todas as moléculas.

O método HAM/3 não é bom para estudo de geometrias moleculares. Usamos, para isso, os métodos semi-empíricos MNDO e AM1.

O objetivo de estudar estruturas eletrônicas, de moléculas biologicamente interessantes, deve-se ao fato de que estruturas eletrônicas estão correlacionadas com propriedades

químicas e físicas das moléculas. Ou seja, as estruturas eletrônicas devem estar correlacionadas com reatividade química e atividade biológica.

Para o estudo de atividade biológica somente o conhecimento de O.M.'s ocupados é insuficiente, precisamos de informações a respeito de O.M.'s desocupados. Para obter essas informações sobre O.M.'s desocupados, cálculos de afinidades eletrônicas são necessários. Utilizamos o método HAM/3 para essa finalidade. Outros métodos semi-empíricos não são igualmente bons comparados ao HAM/3 para esses cálculos.

Estudar o efeito de substituintes, nos cálculos de P.I.'s, é importante na medida em que pode auxiliar na designação de mais bandas num dado espectro de fotoelétron.

No capítulo 1, discutiremos dois métodos para calcular geometria molecular.

No capítulo 2, estudaremos estruturas eletrônicas.

O capítulo 3 trará cálculos de afinidades eletrônicas.

A escolha do grupo de moléculas estudadas deve-se, principalmente, por nele estarem contidas duas moléculas bastante importantes: o ácido nicotínico (ou niacina) - uma forma de vitamina B₃ [2] e a nicotinamida - uma outra forma de vitamina B₃ [3].

O ácido nicotínico é empregado para curar doenças como a pelagra humana e sua amida, a nicotinamida, é preventiva dessa doença. A nicotinamida entra na composição de nucleotídeos complexos como o DPN (difosfopiridinonucleotídeo) e TPN (trifosfopiridinonucleotídeo). Esses piridinonucleotídeos agem como coenzimas nas dehidrogenases (enzimas oxidativas) para oxidação de substratos como hidretos de carbono e proteínas. Desempenham importante função no metabolismo energético [4]. Existe alguma evidência de que essas enzimas

estejam envolvidas em cerca de duzentos sistemas de enzimas e esse número pode ser ainda bem maior [3].

Carências de nicotinamida ou de ácido nicotínico provocam distúrbios metabólicos em muitos tecidos, inclusive graves perturbações do sistema nervoso.

Em virtude da intensidade das ações secundárias que o ácido nicotínico provoca são preferidos seus ésteres quando o objetivo é promover vasodilatação (sabe-se que alguns ésteres do ácido nicotínico, quando aplicados sobre a pele, provocam intensa ação vasodilatadora com rubor e hipertermia). São usados no tratamento de nevralgias, artralgias, reumatismos, etc. [4].

Torna-se, então, interessante o estudo de moléculas como o ácido nicotínico metil éster - éster do ácido nicotínico; a N,N-diethilnicotinamida que apresenta duas etilas no lugar dos hidrogênios da amida da nicotinamida; o ácido fórmico que se diferencia do ácido nicotínico por possuir o hidrogênio no lugar do anel piridínico; o metil formato que apresenta a metila em substituição ao hidrogênio da carboxila do ácido fórmico; a formamida que possui o hidrogênio ao invés do anel piridínico presente na nicotinamida; a N,N-dimetilformamida que possui duas metilas em substituição aos hidrogênios da amida da formamida e a piridina que se diferencia do ácido nicotínico por possuir um hidrogênio ao invés do grupo carboxílico ligado ao anel piridínico.

Como essas moléculas apresentam sempre uma parte comum entre si, são moléculas ideais para o trabalho de elucidação de espectros de fotoelétrons.

Capítulo 1

Geometrias Moleculares

A maioria das moléculas escolhidas têm geometrias moleculares determinadas experimentalmente. Porém, algumas destas moléculas não possuem informações completas sobre suas geometrias moleculares e uma delas não tem nenhum dado experimental sobre sua geometria.

Tendo em vista esta situação, optamos por calcular geometrias moleculares para todas as moléculas pelos métodos semi-empíricos MNDO e AM1.

Este fato tem a consequência de uniformizar a qualidade das geometrias moleculares. Quando comparamos P.I.'s calculados de uma molécula, obtemos resultados consistentes se as geometrias moleculares forem calculadas pelo mesmo método.

Usamos dois métodos semi-empíricos MNDO e AM1 para o cálculo de geometrias moleculares. Isto porque não tínhamos noção de qual método seria mais adequado para nossas moléculas. Além disso, pudemos realizar estudo comparativo entre esses dois métodos.

Os resultados dos cálculos estão apresentados nas Tabelas 1.1.1 à 1.1.9.

1.1 Tabelas

Geometrias moleculares foram otimizadas por dois métodos: MNDO [A] e AM1 [B].

Os comprimentos de ligação são dados em Angstroms (Å) e os ângulos de ligação, em graus (°).

1. Ácido Fórmico

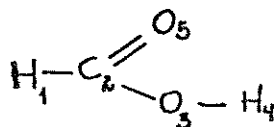


Tabela 1.1.1a - Comparação de comprimentos de ligação experimentais com valores obtidos através dos métodos MNDO e AM1 para a molécula de ácido fórmico.

Comprimento de ligação	MNDO	AM1	Experimental [19]
H ₁ — C ₂	1,105	1,103	1,097
C ₂ — O ₃	1,354	1,357	1,343
O ₃ — H ₄	0,949	0,971	0,972
C ₂ — O ₅	1,227	1,230	1,202
Desvio médio absol.	0,0168	0,0123	

Tabela 1.1.1b - Comparação de ângulos de ligação experimentais com valores obtidos através dos métodos MNDO e AM1 para a molécula de ácido fórmico.

Ângulo de ligação	MNDO	AM1	Experimental [19]
H ₁ — C ₂ — O ₃	112,7	112,3	124,1
C ₂ — O ₃ — H ₄	116,2	110,6	106,3
O ₅ — C ₂ — O ₃	120,6	117,6	124,9
Desvio médio absol.	8,53	7,80	

2. Metil Formato

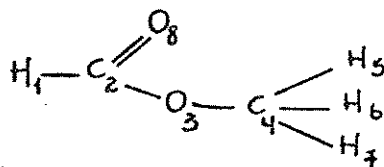


Tabela 1.1.2a - Comparação de comprimentos de ligação experimentais com valores obtidos através dos métodos MNDO e AM1 para a molécula de metil formato.

Comprimento de ligação	MNDO	AM1	Experimental [20]
H ₁ — C ₂	1,106	1,105	1,101
C ₂ — O ₃	1,357	1,371	1,334
O ₃ — C ₄	1,404	1,401	1,437
C ₄ — H ₅	1,114	1,336	1,086
C ₄ — H ₆	1,117	1,131	1,086
C ₄ — H ₇	1,117	1,131	1,086
C ₂ — O ₈	1,224	1,224	1,200
Desvio médio absol.	0,0241	0,0664	

Tabela 1.1.2b - Comparação de ângulos de ligação experimentais com valores obtidos através dos métodos MNDO e AM1 para a molécula de metil formato.

Ângulo de ligação	MNDO	AM1	Experimental [20]
H ₁ — C ₂ — O ₃	111,4	110,2	109,3
C ₂ — O ₃ — C ₄	125,8	118,5	114,8
O ₃ — C ₄ — H ₅	107,0	88,0	—
O ₃ — C ₄ — H ₆	112,0	116,9	—
O ₃ — C ₄ — H ₇	112,0	116,9	—
O ₈ — C ₂ — O ₃	122,0	120,1	125,9
HCH	—	—	110,7
Desvio médio absol.	5,67	3,47	

3. Formamida

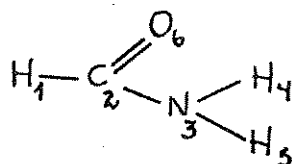


Tabela 1.1.3a - Comparação de comprimentos de ligação experimentais com valores obtidos através dos métodos MNDO e AM1 para a molécula de formamida.

Comprimento de ligação	MNDO	AM1	Experimental [21]
H ₁ — C ₂	1,099	1,120	1,094
C ₂ — N ₃	1,391	1,374	1,343
N ₃ — H ₄	0,989	0,983	0,995
N ₃ — H ₅	0,989	0,983	0,995
C ₂ — O ₆	1,344	1,336	1,243
Desvio médio absol.	0,0332	0,0348	

Tabela 1.1.3b - Comparação de ângulos de ligação experimentais com valores obtidos através dos métodos MNDO e AM1 para a molécula de formamida.

Ângulo de ligação	MNDO	AM1	Experimental [21]
H ₁ — C ₂ — N ₃	115,8	114,9	—
C ₂ — N ₃ — H ₄	121,9	120,2	—
C ₂ — N ₃ — H ₅	120,3	119,9	—
O ₆ — C ₂ — N ₃	126,0	132,4	—
H ₁ — C ₂ — O ₆	118,2	112,7	122,1
H ₄ — N ₃ — H ₅	117,8	119,9	119,0
Desvio médio absol.	2,55	5,15	

4. N,N-dimetilformamida

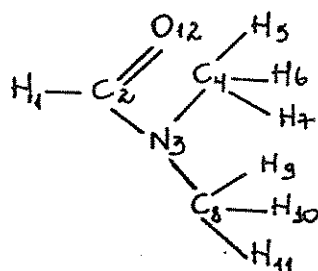


Tabela 1.1.4a - Comparação de comprimentos de ligação experimentais com valores obtidos através dos métodos MNDO e AM1 para a molécula de N,N-dimetilformamida.

Comprimento de ligação	MNDO	AM1	Experimental [22]
H ₁ — C ₂	1,109	1,115	—
C ₂ — N ₃	1,410	1,380	1,340
N ₃ — C ₄	1,466	1,435	1,450
C ₄ — H ₅	1,111	1,123	1,090
C ₄ — H ₆	1,116	1,123	1,090
C ₄ — H ₇	1,116	1,123	1,090
N ₃ — C ₈	1,464	1,433	1,450
C ₈ — H ₉	1,113	1,122	1,090
C ₈ — H ₁₀	1,115	1,124	1,090
C ₈ — H ₁₁	1,115	1,124	1,090
C ₂ — O ₁₂	1,224	1,242	1,200
Desvio médio absol.	0,0270	0,0239	

Tabela 1.1.4b - Comparação de ângulos de ligação experimentais com valores obtidos através dos métodos MNDO e AM1 para a molécula de N,N-dimetilformamida.

Ângulo de ligação	MNDO	AM1	Experimental [22]
H ₁ — C ₂ — N ₃	114,7	114,4	—
C ₂ — N ₃ — C ₈	119,9	121,3	116 ± 4
N ₃ — C ₈ — H ₉	111,9	110,8	—
N ₃ — C ₈ — H ₁₀	110,9	110,1	—
N ₃ — C ₈ — H ₁₁	110,9	110,1	—
O ₁₂ — C ₂ — N ₃	122,3	112,9	121 ± 3
C ₂ — N ₃ — C ₄	123,8	121,8	116 ± 4
N ₃ — C ₄ — H ₅	112,6	109,8	—
N ₃ — C ₄ — H ₆	110,5	110,1	—
N ₃ — C ₄ — H ₇	110,5	110,1	—
C ₄ — N ₃ — C ₈	116,3	116,9	124 ± 5
Desvio médio absol.	5,18	6,58	

5. Pirídina

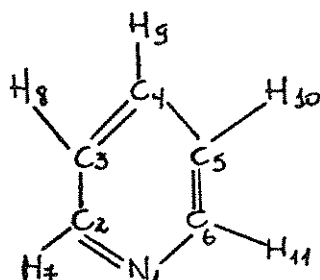


Tabela 1.1.5a - Comparação de comprimentos de ligação experimentais com valores obtidos através dos métodos MNDO e AM1 para a molécula de piridina.

Comprimento de ligação	MNDO	AM1	Experimental [23]
N ₁ — C ₂	1,354	1,347	1,340
C ₂ — C ₃	1,410	1,407	1,394
C ₃ — C ₄	1,406	1,396	1,394
C ₄ — C ₅	1,405	1,396	1,394
C ₅ — C ₆	1,412	1,407	1,394
C ₆ — N ₁	1,354	1,347	1,340
C ₂ — H ₇	1,095	1,105	1,084
C ₃ — H ₈	1,089	1,097	1,080
C ₄ — H ₉	1,090	1,099	1,077
C ₅ — H ₁₀	1,089	1,097	1,080
C ₆ — H ₁₁	1,095	1,105	1,084
Desvio médio absol.	0,0125	0,0129	

Tabela 1.1.5b - Comparação de ângulos de ligação experimentais com valores obtidos através dos métodos MNDO e AM1 para a molécula de piridina.

Ângulo de ligação	MNDO	AM1	Experimental [23] (Erro = ± 0,001 Å)
N ₁ — C ₂ — C ₃	122,6	123,5	123,9
C ₂ — C ₃ — C ₄	119,0	118,4	118,5
C ₃ — C ₄ — C ₅	118,5	118,9	118,3
C ₄ — C ₅ — C ₆	118,8	118,4	118,5
H ₇ — C ₂ — C ₃	121,5	120,8	120,2
C ₂ — C ₃ — H ₈	120,3	120,4	120,2
C ₃ — C ₄ — H ₉	120,7	120,5	120,9
C ₄ — C ₅ — H ₁₀	121,0	121,2	121,3
C ₅ — C ₆ — H ₁₁	121,3	120,8	120,2
Desvio médio absol.	0,59	0,34	

6. Ácido Nicotínico

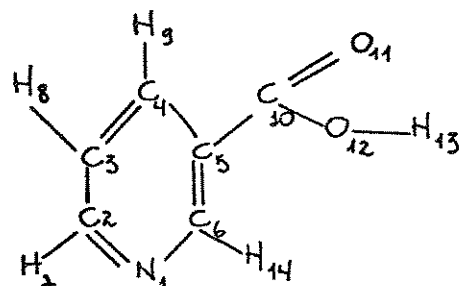


Tabela 1.1.6a - Comparação de comprimentos de ligação experimentais com valores obtidos através dos métodos MNDO e AM1 para a molécula de ácido nicotínico.

Comprimento de ligação	MNDO	AM1	Experimental [24]
N ₁ — C ₂	1,353	1,348	1,342
C ₂ — C ₃	1,409	1,408	1,393
C ₃ — C ₄	1,404	1,394	1,383
C ₄ — C ₅	1,418	1,403	1,406
C ₅ — C ₆	1,423	1,413	1,397
C ₂ — H ₇	1,095	1,106	0,980
C ₃ — H ₈	1,089	1,098	1,070
C ₄ — H ₉	1,091	1,103	0,990
C ₅ — C ₁₀	1,494	1,463	1,490
C ₁₀ — O ₁₁	1,233	1,236	1,211
C ₁₀ — O ₁₂	1,359	1,366	1,308
O ₁₂ — H ₁₃	0,950	0,972	0,850
C ₆ — H ₁₄	1,097	1,107	0,940
Desvio médio absol.	0,0504	0,0552	

Tabela 1.1.6b - Comparação de ângulos de ligação experimentais com valores obtidos através dos métodos MNDO e AM1 para a molécula de ácido nicotínico.

Ângulo de ligação	MNDO	AM1	Experimental [24] (Erro = $\pm 0,001 \text{ \AA}$)
N ₁ — C ₂ — C ₃	122,1	123,6	123,0
C ₂ — C ₃ — C ₄	119,2	118,5	118,7
C ₃ — C ₄ — C ₅	119,2	118,6	118,8
C ₄ — C ₅ — C ₆	117,2	118,7	119,0
H ₇ — C ₂ — C ₃	121,8	120,8	—
C ₂ — C ₃ — H ₈	120,3	120,5	—
C ₃ — C ₄ — H ₉	119,1	121,5	—
C ₄ — C ₅ — C ₁₀	120,0	119,7	118,6
C ₅ — C ₁₀ — O ₁₁	126,2	128,5	121,7
C ₅ — C ₁₀ — O ₁₂	116,1	115,1	115,1
C ₁₀ — O ₁₂ — H ₁₃	115,3	109,1	—
C ₅ — C ₆ — H ₁₄	122,4	120,4	—
Desvio médio absol.	1,46	1,31	

7. Ácido Nicotínico Metil Éster

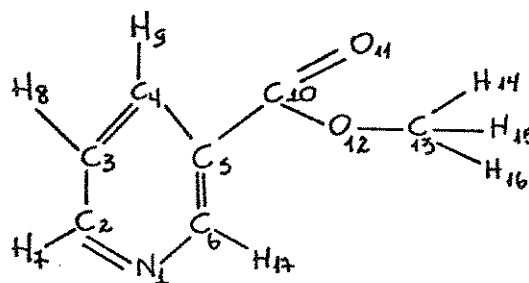


Tabela 1.1.7a - Comparação de comprimentos de ligação experimentais com valores obtidos através dos métodos MNDO e AM1 para a molécula de ácido nicotínico metil éster.

Comprimento de ligação	MNDO	AM1	Experimental [25] (Erro provável = 0.014 Å)
N ₁ — C ₂	1,352	1,348	1,343
C ₂ — C ₃	1,410	1,407	1,385
C ₃ — C ₄	1,404	1,394	1,378
C ₄ — C ₅	1,419	1,403	1,388
C ₅ — C ₆	1,422	1,412	1,379
C ₆ — N ₁	1,352	1,348	1,336
C ₂ — H ₇	1,095	1,106	1,090
C ₃ — H ₈	1,089	1,098	1,090
C ₄ — H ₉	1,092	1,102	1,090
C ₅ — C ₁₀	1,495	1,466	1,482
C ₁₀ — O ₁₁	1,228	1,230	1,338
C ₁₀ — O ₁₂	1,371	1,381	1,184
O ₁₂ — C ₁₃	1,381	1,401	1,410
C ₁₃ — H ₁₄	1,320	1,336	1,090
C ₁₃ — H ₁₅	1,129	1,131	1,090
C ₁₃ — H ₁₆	1,129	1,131	1,090
C ₆ — H ₁₇	1,097	1,107	1,090
Desvio médio absol.	0,0478	0,0479	

Tabela 1.1.7b - Comparação de ângulos de ligação experimentais com valores obtidos através dos métodos MNDO e AM1 para a molécula de ácido nicotínico metil éster.

Ângulo de ligação	MNDO	AM1	Experimental [25]
N ₁ — C ₂ — C ₃	122,2	123,6	122,4
C ₂ — C ₃ — C ₄	119,1	118,6	119,2
C ₃ — C ₄ — C ₅	119,4	118,6	119,1
C ₄ — C ₅ — C ₆	117,1	118,6	117,8
H ₇ — C ₂ — C ₃	121,7	120,8	—
C ₂ — C ₃ — H ₈	120,3	120,5	—
C ₃ — C ₄ — H ₉	119,0	121,5	—
C ₄ — C ₅ — C ₁₀	119,7	119,4	118,2
C ₅ — C ₁₀ — O ₁₁	126,0	127,9	114,1
C ₁₀ — O ₁₂ — C ₁₃	122,9	117,3	110,0
O ₁₂ — C ₁₃ — H ₁₄	89,0	87,6	109,5
O ₁₂ — C ₁₃ — H ₁₅	120,8	116,9	109,5
O ₁₂ — C ₁₃ — H ₁₆	120,8	116,9	109,5
C ₅ — C ₆ — H ₁₇	122,5	120,5	—
Desvio médio absol.	7,07	6,21	

8. Nicotinamida

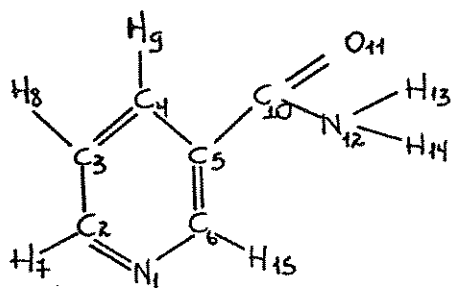


Tabela 1.1.8a - Comparação de comprimentos de ligação experimentais com valores obtidos através dos métodos MNDO e AM1 para a molécula de nicotinamida.

Comprimento de ligação	MNDO	AM1	Experimental [26] (Erro provável = 0.012 Å)
N ₁ — C ₂	1,353	1,347	1,349
C ₂ — C ₃	1,408	1,407	1,396
C ₃ — C ₄	1,404	1,393	1,409
C ₄ — C ₅	1,419	1,405	1,397
C ₅ — C ₆	1,422	1,410	1,388
C ₆ — N ₁	1,353	1,347	1,370
C ₂ — H ₇	1,094	1,105	—
C ₃ — H ₈	1,090	1,098	—
C ₄ — H ₉	1,092	1,103	—
C ₅ — C ₁₀	1,502	1,487	1,524
C ₁₀ — O ₁₁	1,234	1,251	1,217
C ₁₀ — N ₁₂	1,392	1,372	1,336
N ₁₂ — H ₁₃	0,996	0,990	—
N ₁₂ — H ₁₄	0,990	0,985	—
C ₆ — H ₁₅	1,096	1,105	—
Desvio médio absol.	0,0228	0,0210	

Tabela 1.1.8b - Comparação de ângulos de ligação experimentais com valores obtidos através dos métodos MNDO e AM1 para a molécula de nicotinamida.

Ângulo de ligação	MNDO	AM1	Experimental [26]
N ₁ — C ₂ — C ₃	121,3	123,3	123,4
C ₂ — C ₃ — C ₄	119,8	118,5	118,0
C ₃ — C ₄ — C ₅	119,6	119,1	118,6
C ₄ — C ₅ — C ₆	116,1	118,1	120,1
H ₇ — C ₂ — C ₃	122,2	120,9	—
C ₂ — C ₃ — H ₈	120,1	120,5	—
C ₃ — C ₄ — H ₉	118,7	121,5	—
C ₄ — C ₅ — C ₁₀	119,5	117,7	117,1
C ₅ — C ₁₀ — O ₁₁	123,2	121,1	—
C ₅ — C ₁₀ — N ₁₂	120,1	119,9	116,8
C ₁₀ — N ₁₂ — H ₁₃	121,0	118,9	—
C ₁₀ — N ₁₂ — H ₁₄	124,1	122,2	—
C ₆ — C ₅ — H ₁₅	122,7	122,4	—
Desvio médio absol.	2,67	1,13	

9. N,N-diethylnicotinamida

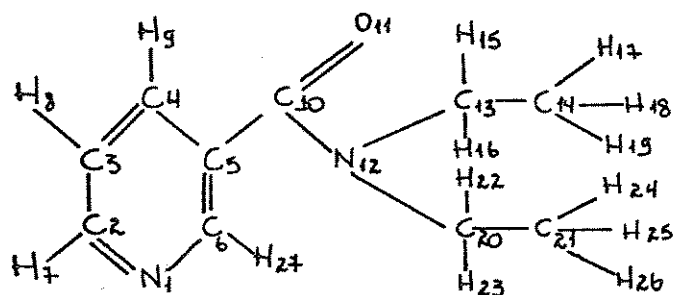


Tabela 1.1.9a

Comprimento de ligação	MNDO	AM1	Experimental
N ₁ — C ₂	1,348	1,343	
C ₂ — C ₃	1,407	1,407	
C ₃ — C ₄	1,401	1,390	
C ₄ — C ₅	1,432	1,416	
C ₅ — C ₆	1,420	1,409	
C ₆ — N ₁	1,348	1,343	
C ₂ — H ₇	1,095	1,105	
C ₃ — H ₈	1,090	1,098	
C ₄ — H ₉	1,092	1,105	
C ₅ — C ₁₀	1,519	1,496	
C ₁₀ — O ₁₁	1,237	1,257	
C ₁₀ — N ₁₂	1,442	1,406	
N ₁₂ — C ₁₃	1,491	1,460	
C ₁₃ — H ₁₅	1,122	1,132	
C ₁₃ — H ₁₆	1,122	1,132	
C ₁₃ — C ₁₄	1,540	1,519	
C ₁₄ — H ₁₇	1,108	1,116	
C ₁₄ — H ₁₈	1,110	1,119	
C ₁₄ — H ₁₉	1,110	1,119	
N ₁₂ — C ₂₀	1,481	1,449	
C ₂₀ — H ₂₂	1,124	1,135	
C ₂₀ — H ₂₃	1,124	1,135	
C ₂₀ — C ₂₁	1,534	1,505	
C ₂₁ — H ₂₄	1,233	1,270	
C ₂₁ — H ₂₅	1,128	1,137	
C ₂₁ — H ₂₆	1,128	1,137	
C ₆ — H ₂₇	1,094	1,104	

Tabela 1.1.9b

Ângulo de ligação	MNDO	AM1	Experimental
N ₁ — C ₂ — C ₃	121,3	122,7	
C ₂ — C ₃ — C ₄	119,4	118,4	
C ₃ — C ₄ — C ₅	120,8	120,3	
C ₄ — C ₅ — C ₆	114,3	116,3	
H ₇ — C ₂ — C ₃	122,2	121,2	
C ₂ — C ₃ — H ₈	120,2	120,6	
C ₃ — C ₄ — H ₉	116,8	120,2	
C ₄ — C ₅ — C ₁₀	115,9	113,9	
C ₅ — C ₆ — H ₂₇	124,2	124,4	
C ₅ — C ₁₀ — O ₁₁	116,1	116,4	
C ₅ — C ₁₀ — N ₁₂	129,0	126,9	
C ₁₀ — N ₁₂ — C ₁₃	112,4	110,8	
C ₁₀ — N ₁₂ — C ₂₀	116,5	116,8	
N ₁₂ — C ₁₃ — H ₁₅	107,2	106,2	
N ₁₂ — C ₁₃ — H ₁₆	107,2	106,2	
N ₁₂ — C ₁₃ — C ₁₄	125,0	124,2	
C ₁₃ — C ₁₄ — H ₁₇	108,3	107,7	
C ₁₃ — C ₁₄ — H ₁₈	113,1	112,2	
C ₁₃ — C ₁₄ — H ₁₉	113,1	112,2	
N ₁₂ — C ₂₀ — H ₂₂	105,8	105,4	
N ₁₂ — C ₂₀ — H ₂₃	105,8	105,4	
N ₁₂ — C ₂₀ — C ₂₁	129,0	127,6	
C ₂₀ — C ₂₁ — H ₂₄	83,8	89,1	
C ₂₀ — C ₂₁ — H ₂₅	125,6	122,0	
C ₂₀ — C ₂₁ — H ₂₆	125,6	122,0	

1.2 Discussão

Os desvios médios absolutos dos comprimentos de ligação, pelos dois métodos estudados, foram colocados em tabela para as moléculas estudadas:

Tabela 1.2.1a - Desvios médios absolutos para comprimentos de ligação calculados pelos métodos MNDO e AM1.

Molécula	Desvio Médio Absoluto	
	MNDO	AM1
1. ácido fórmico	0,0168	0,0123
2. metil formato	0,0241	0,0664
3. formamida	0,0332	0,0348
4. N,N-dimetilformamida	0,0270	0,0239
5. piridina	0,0125	0,0129
6. ácido nicotínico	0,0504	0,0552
7. ácido nicotínico metil éster	0,0478	0,0479
8. nicotinamida	0,0228	0,0210
Média dos desvios médios absolutos	0,02933	0,03430

Observando os valores dos desvios médios absolutos da tabela 1.2.1a, podemos concluir que a precisão dos dois métodos é boa.

A média dos desvios médios absolutos foi calculada para os dois métodos e nos leva a concluir que não há uma vantagem evidente em utilizar um ou outro método, pois essas médias são muito próximas.

Para o método AM1, a média dos desvios é pouco maior.

Porém, se efetuarmos essas médias desprezando os valores encontrados para a molécula de metil formato, a média dos desvios passa a ser maior quando o método utilizado é o MNDO. Isso porque os desvios médios absolutos são bem próximos para os dois métodos, havendo diferença apenas na 3ª ou 4ª casa decimal. Apenas no caso do metil formato há excessão. A diferença

está na 2ª casa decimal com desvantagem para o método AM1, elevando significativamente a média dos desvios médios absolutos.

Os desvios médios absolutos dos ângulos de ligação, pelos dois métodos estudados, foram colocados na tabela a seguir:

Tabela 1.2.1b - Desvios médios absolutos para ângulos de ligação calculados pelos métodos MNDO e AM1.

Molécula	Desvio Médio Absoluto	
	MNDO	AM1
1. ácido fórmico	8,53	7,80
2. metil formato	5,67	3,47
3. formamida	2,55	5,15
4. N,N-dimetilformamida	5,18	6,58
5. piridina	0,59	0,34
6. ácido nicotínico	1,46	1,31
7. ácido nicotínico metil éster	7,07	6,21
8. nicotinamida	2,67	1,13
Média dos desvios médios absolutos	4,215	3,999

Do mesmo modo, observando as duas colunas da tabela 1.2.1b, podemos notar que os desvios médios absolutos dos ângulos da ligação, pelos dois métodos, são muito próximos.

As médias dos desvios médios absolutos, conseqüentemente, também são muito próximas pelos dois métodos.

Isso nos leva a concluir, novamente, que não há uma vantagem de um método sobre o outro no cálculo de ângulos de ligação.

Podemos afirmar também que os desvios médios absolutos, pelos dois métodos, são pequenos com relação aos valores experimentais, atestando a validade desses dois métodos no cálculo de ângulos de ligação.

A molécula para a qual encontramos os maiores desvios médios absolutos, no cálculo dos ângulos de ligação, foi o ácido fórmico.

A molécula de piridina foi a que apresentou os menores desvios médios absolutos, tanto no cálculo de comprimentos de ligação quanto no cálculo de ângulos de ligação.

Capítulo 2

Estruturas Eletrônicas

2.1 Introdução

As estruturas eletrônicas são, efetivamente, descritas em termos da teoria do orbital molecular. Porém, a teoria não pode ser sempre confiável na predição da ordem dos orbitais moleculares, cujas energias são muito próximas.

A espectroscopia de fotoelétron é uma maneira experimental de determinar os Potenciais de Ionização e nos permite testá-los com aqueles obtidos pela teoria do orbital molecular.

O estudo das estruturas eletrônicas de moléculas biológicas torna-se importante na medida em que pode auxiliar no entendimento de processos biológicos [27]. Isto é possível através da correlação que se procura estabelecer entre estruturas eletrônicas e propriedades químicas e físicas de moléculas como reatividade química e atividade biológica.

2.2 Potenciais de Ionização

Ionização é a saída de um elétron de um sistema como, por exemplo, uma molécula, um átomo ou um íon que acontece, geralmente, a partir do fornecimento de energia ao mesmo.

A energia necessária para retirar um elétron de um sistema chamamos de Potencial de Ionização.

Os potenciais de ionização de uma molécula podem ser obtidos, com boa aproximação, na teoria de Hartree-Fock, por meio do teorema de Koopmans [28]: "Se um elétron é removido de um orbital molecular i , então o negativo da energia desse orbital fornece o Potencial de Ionização de tal elétron."

$$PI_i = -\epsilon_i$$

A equação acima liga diretamente um valor experimental, PI_i 's, com um valor teórico, ϵ_i 's. Isto nos facilita testar a validade desta equação pela comparação direta entre os PI_i 's observados com os ϵ_i 's calculados.

Esta equação nos auxilia a analisar e atribuir espectros de fotoelétron observados.

A comparação entre os PI_i 's observados com os ϵ_i 's calculados fornece também informações sobre a qualidade de um cálculo teórico.

A equação acima é uma expressão matemática que nos dá conhecimento sobre as estruturas eletrônicas moleculares. Porém, este teorema não leva em conta a reorganização molecular e a energia de correlação por estar baseado na aproximação dos orbitais moleculares congelados.

Para os Potenciais de Ionização de baixa energia, o valor da energia de correlação é cancelado com o valor da energia de reorganização, e os Potenciais de Ionização não sofrem muita influência dessa desconsideração.

Porém, para os Potenciais de Ionização de energias mais elevadas, a grande diferença entre o valor da energia de reorganização e de correlação, leva a erros significativos nos Potenciais de Ionização.

Correções para o Teorema de Koopmans já foram realizadas, incorporando os termos de energia de correlação e reorganização pelo método RSPT (Rayleigh-Schrödinger Perturbation

Theory) [29].

Os Potenciais de Ionização obtidos através desta versão corrigida são bastante razoáveis, embora a utilização deste método torna-se tecnicamente impraticável devido ao tempo computacional gasto e, principalmente, à capacidade do computador local.

Um outro método que leva em consideração a energia de correlação e a energia de reorganização é o método das funções de Green [30]. Este método também fornece bons valores para os potenciais de ionização, mas é igualmente impraticável devido ao longo tempo computacional.

Existe um método semi-empírico chamado HAM/3 (Hydrogenic Atoms in Molecules - version 3) que incorpora tanto a energia de correlação como a de reorganização nos cálculos de potenciais de ionização de moléculas.

Este método do orbital molecular do SCF (Self Consistent Field) foi por nós escolhido por sabermos de seu sucesso no cálculo de potenciais de ionização e do tempo computacional reduzido em sua execução.

O método HAM/3 foi proposto por Leif Åsbrink, Einar Lindholm e Conny Fridh em uma série de artigos publicados em 1977, na Suécia [15,16,31].

Foi desenvolvido a partir do conceito de constantes de blindagem atômicas de Slater que fornecia boas energias totais para átomos. O sucesso dessa fórmula de energia total para átomos a fez desejável no tratamento de moléculas.

A parametrização deste método foi efetuada com o intuito de fornecer, principalmente, boas energias de ionização, energias de excitação e afinidades eletrônicas.

Os parâmetros foram obtidos utilizando-se moléculas constituídas por átomos de H, C, N, O e F.

Para tal, foram usadas 562 energias de orbitais ocupados (energias de ionização de espectro de fotoelétron) em 80 moléculas; 38 energias de orbitais desocupados (de excitação) em 34 moléculas e, finalmente, 17 energias de orbitais desocupados (de afinidades eletrônicas) em 13 moléculas.

O erro médio no cálculo de Potenciais de Ionização é, segundo Chong, de aproximadamente 0,3 eV [32].

Na dedução deste método, seus autores iniciam com as equações de Roothaan e tenta-se encontrar expressões para os elementos da matriz Fock, pelo uso das "constantes de blindagem".

Neste método, leva-se em conta a reorganização molecular que nada mais é que o rearranjo que os orbitais moleculares sofrem quando a molécula perde um elétron. Os elétrons remanescentes sentem uma diminuição na blindagem e há uma "contração" na nuvem eletrônica.

Se a reorganização é negligenciada, o Potencial de Ionização calculado é incorreto e o erro, frequentemente, é da ordem de 5 ou 10 eV [33].

A energia de correlação está incorporada na expressão de energia total através da constante de blindagem.

A precisão do método HAM/3 é boa por incorporar a energia de correlação e a energia de reorganização no cálculo dos Potenciais de Ionização.

No apêndice [A.3] encontra-se o cálculo dos Potenciais de Ionização pelo método

HAM/3.

A espectroscopia de fotoelétron molecular foi descrita em 1963 por D. Turner numa conferência em Liege [34].

Fótons provenientes de uma descarga de He bombardeiam moléculas de gás, as moléculas são ionizadas e um elétron é expulso. A energia do elétron é medida.



Para cada orbital na molécula um pico é obtido, o qual tem estrutura vibracional (progressão de bandas) ou é estendido.

A espectroscopia de fotoelétron é um método direto para medir os potenciais de ionização.

O dispositivo abaixo é um espectrômetro de fotoelétron.

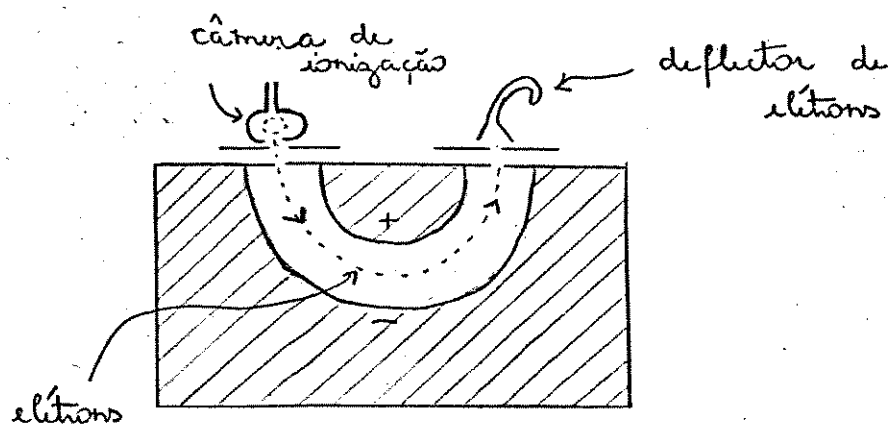


Figura 1

A câmara de ionização é um tubo onde os fótons se movem. A energia com que o elétron deixa a molécula é medida pela diferença de potencial no deflector de elétrons.

2.3 Elucidação de Espectros de Fotoelétron Ultravioleta

Espectros de fotoelétron ultravioleta, não elucidados, foram retirados da referência [1].

Através da análise dos orbitais moleculares de moléculas semelhantes entre si, podemos estabelecer uma correlação entre esses orbitais moleculares e atribuir a eles seu potencial de ionização correspondente (pico).

2.3.1 Ácido Nicotínico e Ácido Nicotínico Metil Éster

Para este caso, utilizamos a molécula de piridina como padrão, cujos potenciais de ionização e picos estão perfeitamente designados na literatura [1,38]. A partir desta molécula, estudamos os espectros de fotoelétron do ácido nicotínico e ácido nicotínico metil éster.

Exemplificando:

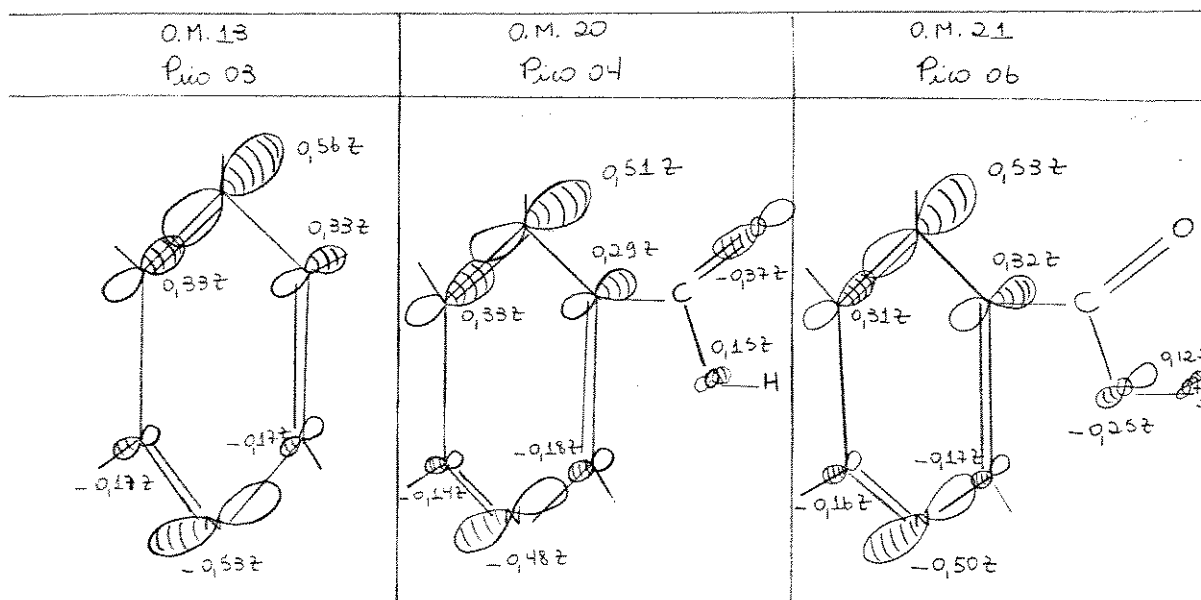
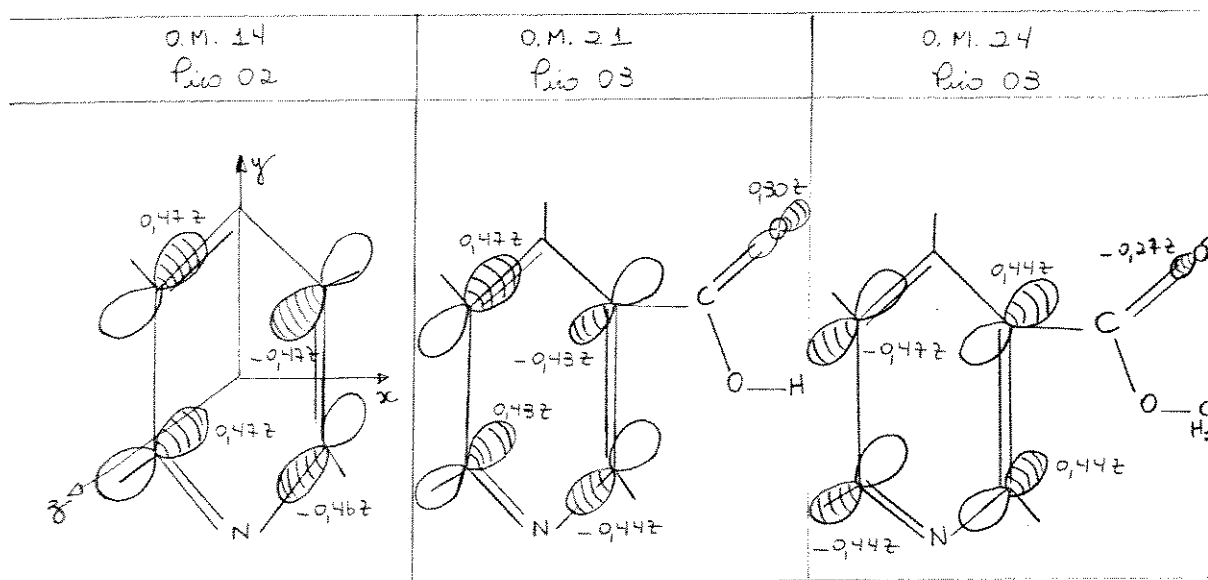
O O.M. da piridina tem maior contribuição dos O.A.'s 2py e 25 no N que têm características de par isolado. Os outros O.A.'s localizados dos outros átomos têm contribuição bem menor. Portanto, podemos caracterizar o O.M.15 da piridina como representado pelo par isolado do N.

O mesmo ocorre com o O.M.23 do ácido nicotínico e o O.M.25 do ácido nicotínico metil éster.

O.M. 15 Pico 01	O.M. 23 Pico 01	O.M. 25 Pico 02
Pyridina	Ác. nicotínico	Ác. nicot. metil éster

O orbital molecular 15 da molécula de piridina tem características semelhantes ao orbital molecular 23 da molécula de ácido nicotínico que, por sua vez, assemelha-se ao orbital molecular 25 do ácido nicotínico metil éster.

Portanto, o pico 01 do espectro de fotoelétrons ultravioleta da molécula de piridina deve estar relacionado com o pico 01 da molécula de ácido nicotínico. Este último deve relacionar-se com o pico 02 da molécula de ácido nicotínico metil éster.

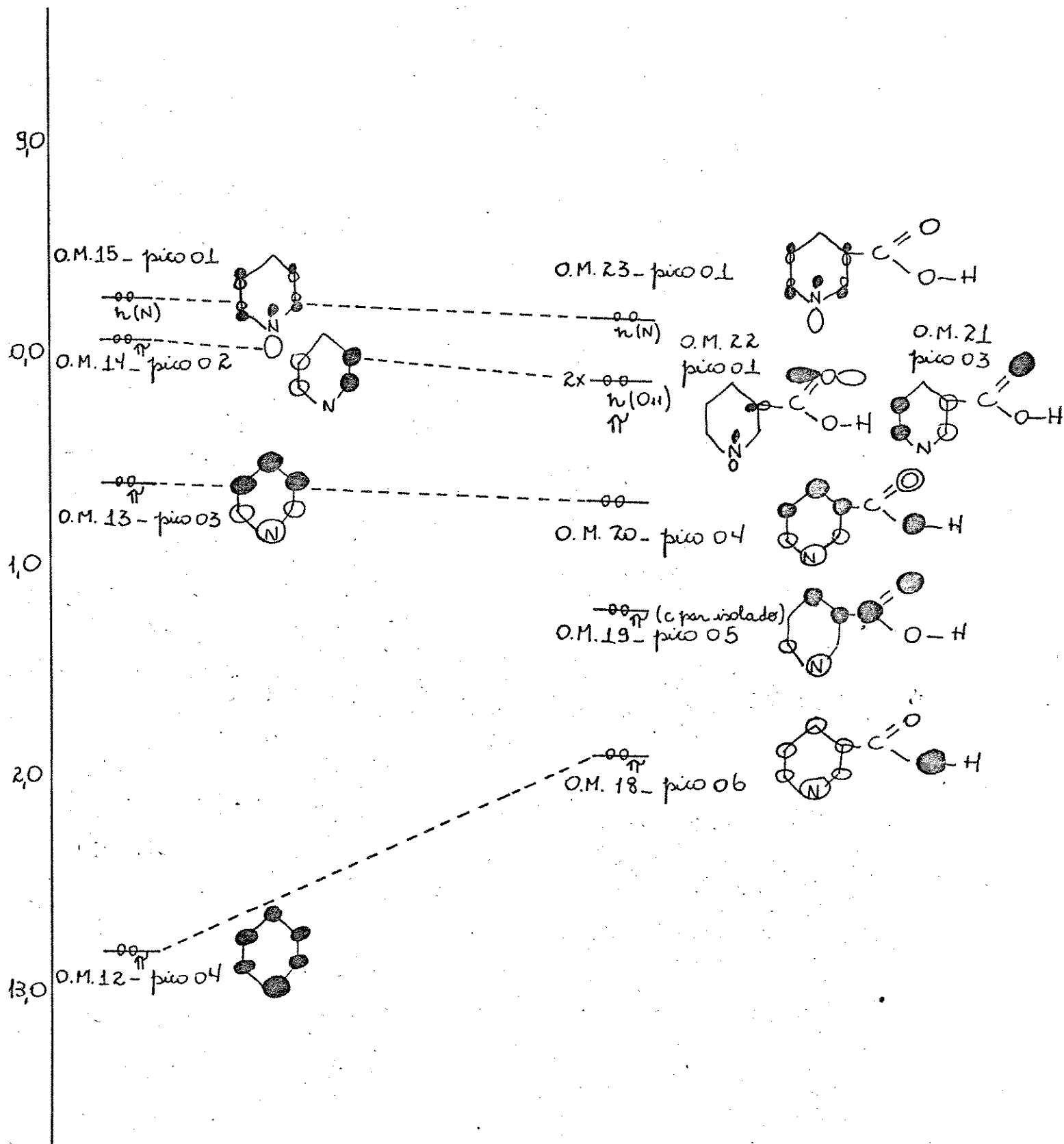


Da mesma forma, o pico 02 da molécula de piridina deve estar relacionado com o pico 03 da molécula de ácido nicotínico, que relaciona-se com o pico 03 da molécula de ácido nicotínico metil éster.

O pico 03 da molécula de piridina está para o pico 04 da molécula de ácido nicotínico, que está para o pico 06 da molécula de ácido nicotínico metil éster.

Utilizando-se de diagrama para uma melhor visualização:

P.Y.

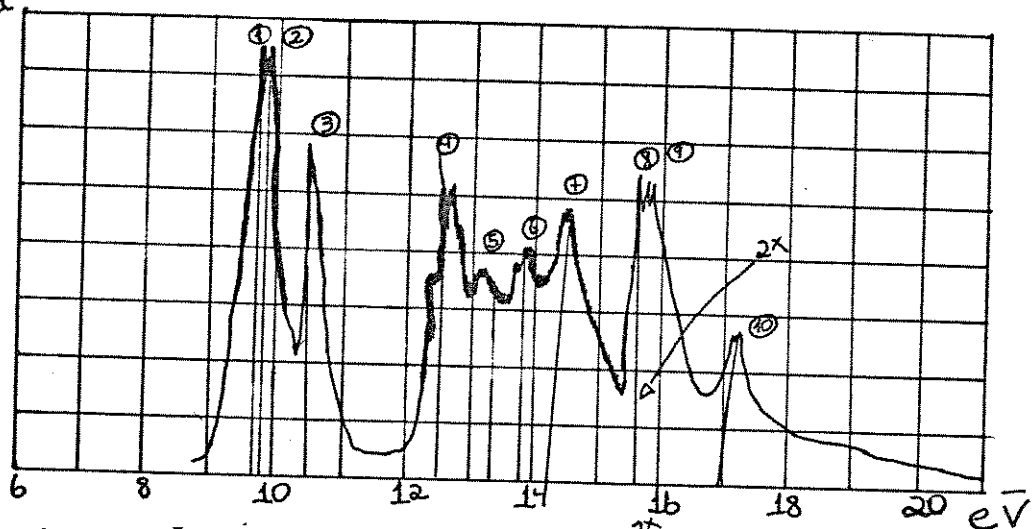


Usando o mesmo procedimento para os demais orbitais moleculares, estabelecemos as correlações entre os picos restantes da piridina e ácido nicotínico, piridina e ácido nicotínico metil éster e entre ácido nicotínico e ácido nicotínico metil éster.

PR	AN	PR	ANME	PR	ANME
Pico 1	Pico 1	Pico 1	Pico 1	Pico 1	Pico 1
Pico 2	Pico 2	Pico 2	Pico 2	Pico 2	Pico 2
Pico 3	Pico 3	Pico 3	Pico 3	Pico 3	Pico 3
Pico 4	Pico 4	Pico 4	Pico 4	Pico 4	Pico 4
Pico 5	Pico 5	Pico 5	Pico 5	Pico 5	Pico 5
Pico 6	Pico 6	Pico 6	Pico 6	Pico 6	Pico 6
Pico 7	Pico 7	Pico 7	Pico 7	Pico 7	Pico 7
Pico 8	Pico 8	Pico 8	Pico 8	Pico 8	Pico 8
Pico 9	Pico 9	Pico 9	Pico 9	Pico 9	Pico 9
Pico 10	Pico 10	Pico 10	Pico 10	Pico 10	Pico 10
	Pico 11		Pico 11	Pico 11	Pico 11
	Pico 12		Pico 12	Pico 12	Pico 12
	Pico 13		Pico 13	Pico 13	Pico 13
	Pico 14		Pico 14	Pico 14	Pico 14
	Pico 15		Pico 15	Pico 15	Pico 15
			Pico 16		Pico 16
			Pico 17		Pico 17

Os espectros de fotoelêtron da piridina, ácido nicotínico e ácido nicotínico metil éster estão apresentados a seguir.

Piridina

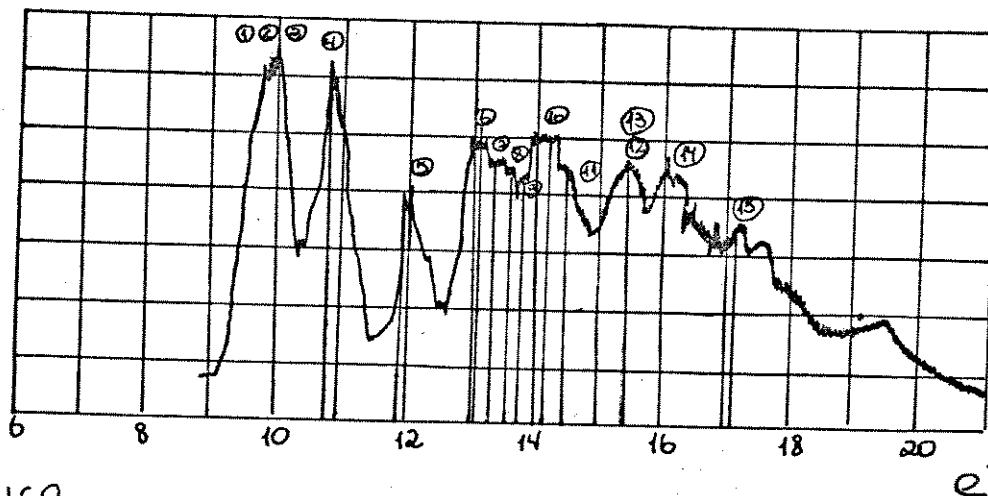
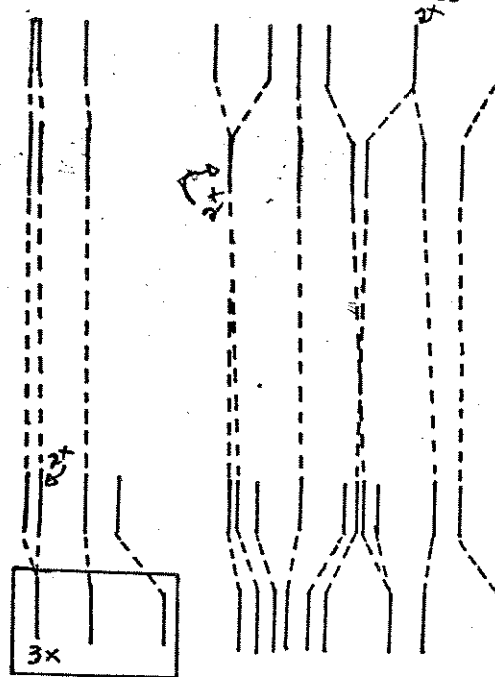


Experimental

HAM/3
(AM1)

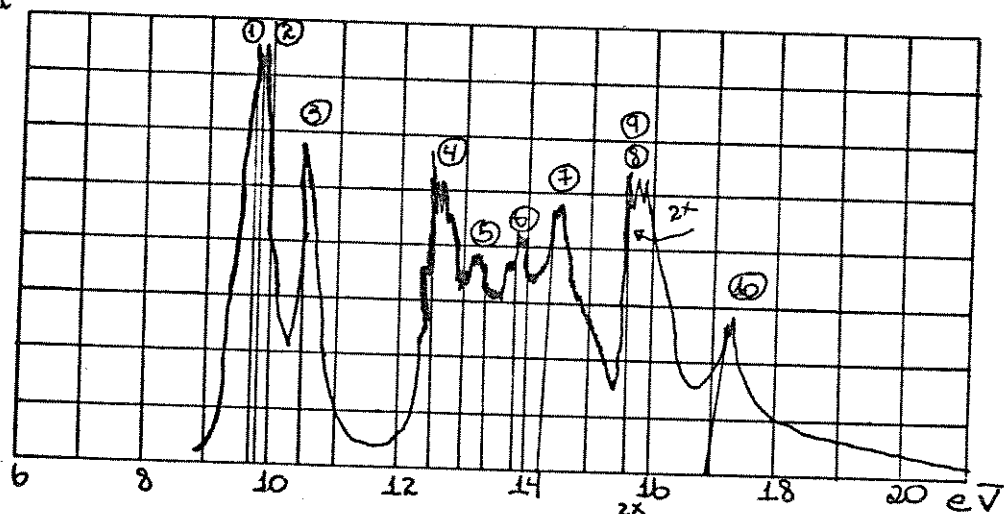
HAM/3
(AM1)

Experimental



Ácido
Nicotínico

Piridina

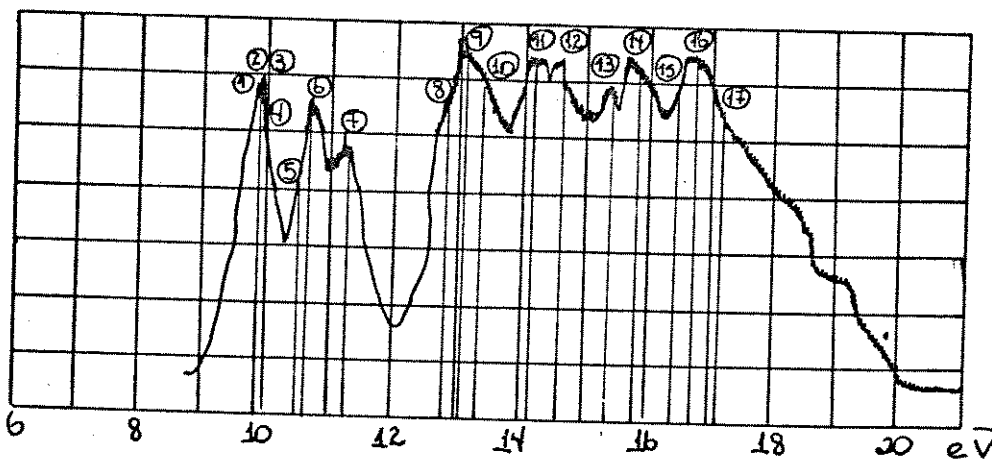
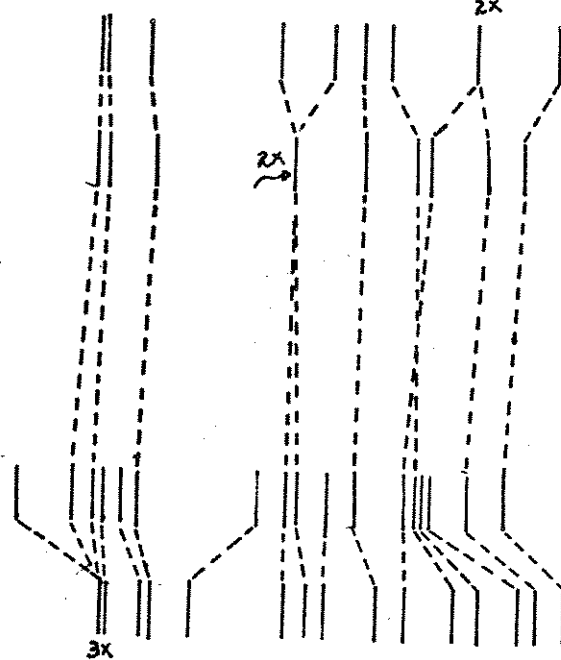


Experimental

HAM/3
(AM1)

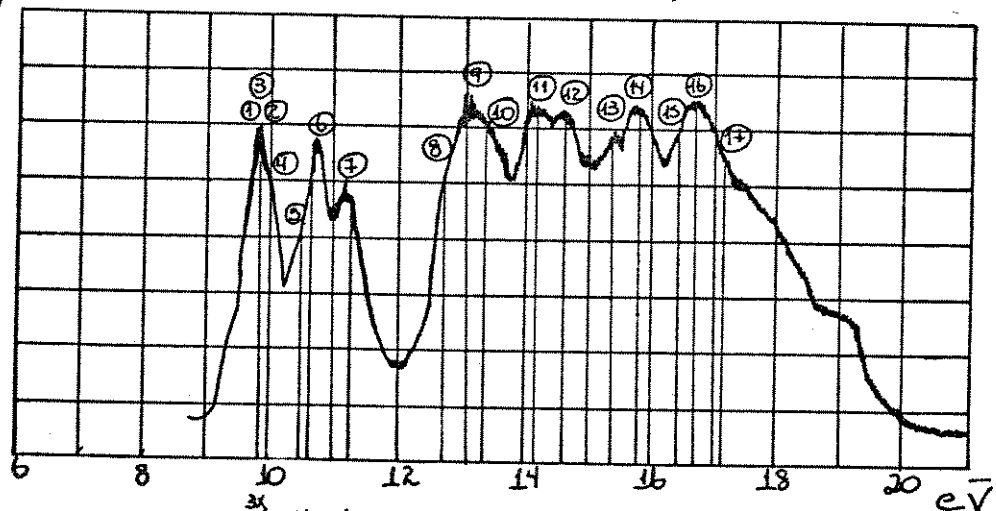
HAM/3
(AM1)

Experimental



Ác. Nic.
Metil éster

Ác. Nic.
Metil éster

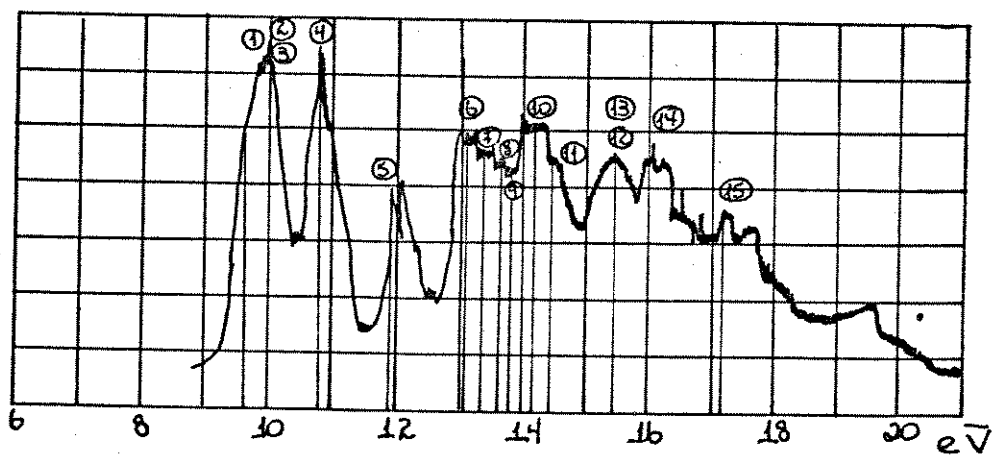
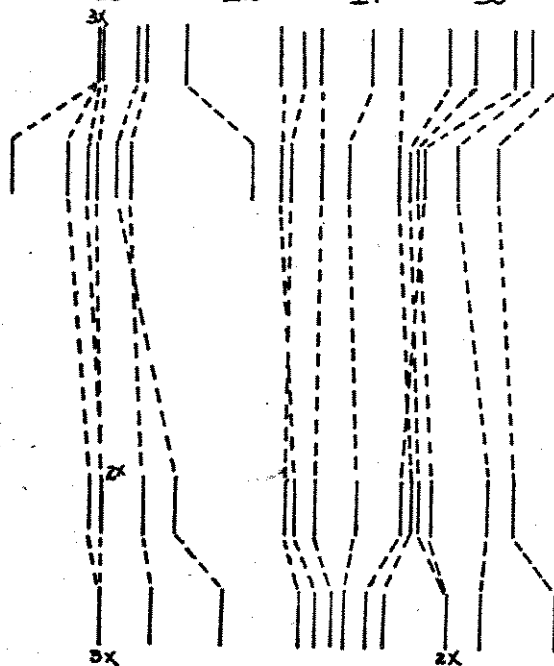


Experimental

HAM/3
(AM1)

HAM/3
(AM1)

Experimental



Ácido
Nicotínico

O espectro de fotoelétron ultravioleta do ácido nicotínico é composto pelos seguintes eventos de ionização:

- I(1), I(2), I(3) que estão dentro da 1ª banda:
 - I(1) é devido ao par isolado do N.
 - I(2) ao par isolado do O₁₁ da carbonila.
 - I(3) ao O.M.(π) do anel piridínico.
- I(4) está na 2ª banda e corresponde também ao O.M.(π) do anel piridínico.
- I(5) está na 3ª banda e corresponde ao O.M.(π) do anel piridínico com fortes características do par isolado do O₁₁ e O₁₂.
- I(6), I(7), I(8) e I(9) estão na 4ª banda e correspondem, respectivamente, ao O.M.(π) do anel piridínico, O.M.(σ) do anel piridínico, aos pares isolados do O₁₁ e O₁₂ e ao O.M.(σ) do anel piridínico.
- I(10) e I(11) estão na 5ª banda e correspondem ao O.M.(π) do grupo $(-\text{C}=\text{O})$ e O.M.(σ) do anel piridínico, respectivamente.
- I(12) e I(13) estão na 6ª banda, correspondendo ao O.M.(σ) do anel piridínico e aos pares isolados do O₁₁ e O₁₂.
- I(14) está na 7ª banda e é devido ao O.M.(σ) do anel piridínico.
- I(15) está na 8ª banda, correspondendo ao O.M.(σ) do anel piridínico.

O espectro de fotoelétron do ácido nicotínico metil éster é composto pelas seguintes eventos de ionização:

- I(1), I(2), I(3) e I(4) que estão dentro da 1ª banda:

- I(1) é devido ao par isolado do O_{12} e ao grupo metila.
- I(2) ao par isolado do N.
- I(3) ao O.M.(π) do anel piridínico.
- I(4) é devido ao par isolado do O_{11} .

- I(5) e I(6) estão na 2ª banda:

- I(5) é devido ao par isolado do O_{11} e O_{12} .
- I(6) é devido ao O.M.(π) do anel piridínico.

- I(7) está na 3ª banda e é devido ao O.M.(π) do anel piridínico.

- I(8), I(9) e I(10) estão na 4ª banda e são devido, respectivamente, ao O.M.(σ) do anel piridínico, ao O.M.(π) do anel piridínico e ao par isolado do O_{11} .

- I(11) está na 5ª banda e é devido ao O.M.(σ) do anel piridínico.

- I(12) está na 6ª banda e é devido ao O.M.(σ) do anel piridínico.

- I(13) está na 7ª banda e é devido ao O.M.(σ) do anel piridínico.

- I(14) está na 8ª banda e é devido ao par isolado do O_{11} e O_{12} .

- I(15) e I(16) estão na 9ª banda e são devido, respectivamente, ao O.M.(π) do anel piridínico e ao O.M.(σ) do anel piridínico.

É oportuno, aqui, salientar as inversões de picos que ocorrem entre as moléculas de piridina e ácido nicotínico, a saber:

- I(7) da PR se correlaciona com I(12) do AN (ao invés de I(11), por exemplo).

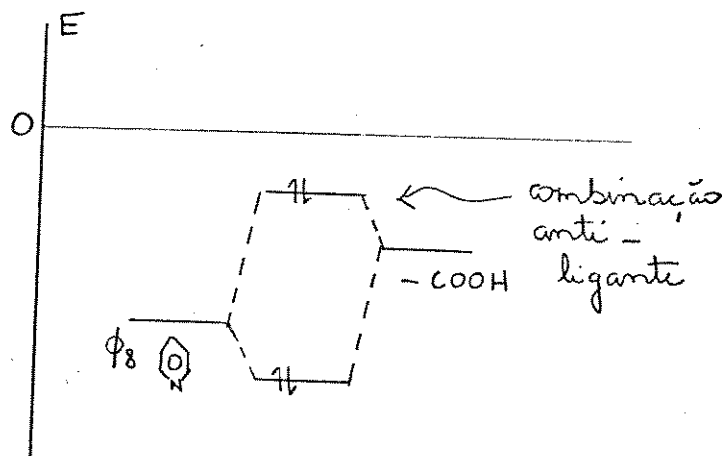
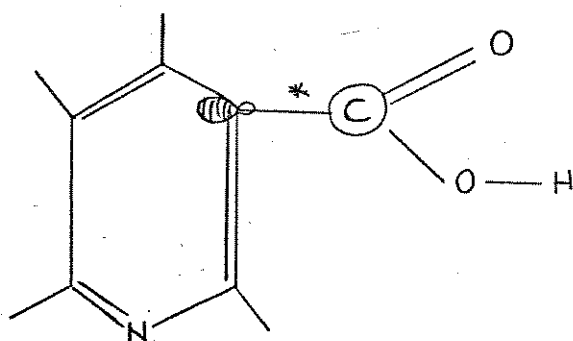
I(7) é atribuído ao O.M.(σ) do anel, o que também ocorre em I(12).

Porém o grupo ácido aumenta a energia necessária para retirar um elétron desse orbital deslocando o pico para a direita. Isso ocorre, provavelmente, devido à eletronegatividade da carboxila que provoca uma diminuição na densidade eletrônica do anel piridínico, tornando-o mais desprovido de elétrons, acarretando maior atração dos elétrons remanescentes ao núcleo.

- I(8) da PR com I(11) do AN (ao invés de I(12), p.e.).

I(8) é atribuído ao O.M.(σ) do anel. Idem para I(11). Neste caso, a energia para ionizar este O.M. é mais baixa para o ácido nicotínico. Isto pode ser explicado de duas maneiras:

1. Ligação mais fraca no anel (presença de O.A. de menor intensidade) do ácido nicotínico, o que requer menos energia para retirar o elétron.
2. Caráter anti-ligante da ligação (*) que leva à uma diminuição na energia de ionização desse O.M.



Inversões de pico que ocorrem entre as moléculas de piridina e ácido nicotínico metil

éster:

- I(4) da PR relaciona-se com I(9) do ANME (ao invés de I(8), p.e.).

I(4) é devido ao O.M.(π) do anel, assim como I(9). A presença do grupo eletronegativo (-COOCH₃) aumenta a energia de ionização).

Explicação: esse grupo retira elétrons do anel, deixando-o mais desprovido de elétrons, fazendo com que os remanescentes fiquem mais fortemente atraídos ao núcleo.

- I(5) da PR com I(8) do ANME (ao invés de I(9), p.e.).

I(5) é devido ao O.M.(σ) do anel. Idem para I(8). A presença do grupo eletronegativo diminui a energia de ionização. Isto é devido, provavelmente, à combinação anti-ligante entre a piridina e o grupo (-COOCH₃).

- I(7) da PR com I(13) do ANME (ao invés de I(12), p.e.).

I(7) é devido ao O.M.(σ) do anel, assim como I(13). O potencial de ionização no ANME é maior que na PR. Isto deve-se ao fato de que a ligação σ no anel do ANME é mais forte que no anel da PR (presença de maior número de contribuições de O.A. e com maior intensidade no ANME).

- I(8) da PR com I(12) do ANME (ao invés de I(13), p.e.).

I(8) é devido ao O.M.(σ) do anel. Idem para I(12), porém com acentuada característica de par isolado dos oxigênios do grupo (-COOCH₃).

No ANME a energia de ionização requerida é menor.

De um modo geral, a ligação σ no anel é mais fraca no ANME. A vasta nuvem eletrônica dos pares isolados dos oxigênios devem contribuir para que o grupo eletronegativo fique menos "a fim" de elétrons, não desprovendo tanto o anel dos mesmos e não forçando o núcleo a atraí-los mais fortemente.

Inversões de pico que ocorrem entre as moléculas de ácido nicotínico e ácido nicotínico metil éster:

- I(5) do AN relaciona-se com I(5) do ANME.

I(5) do AN deve-se ao O.M.(π) com forte característica dos pares isolados dos oxigênios do grupo carboxila.

I(5) do ANME deve-se aos pares isolados dos oxigênios do grupo (-COOCH₃) com forte contribuição do grupo metila.

O P.I. no ANME é menor que no AN.

Podemos explicar esse fato devido ao caráter doador de elétrons do grupo metila, que torna o grupo carboxílico mais denso em elétrons no ANME. Em consequência, os elétrons aí estarão mais "blindados", o que facilita a retirada de um deles.

• I(7) do AN com I(8) do ANME.

I(7) do AN deve-se ao O.M.(σ) do anel, assim como o I(8) do ANME, porém o primeiro com maior contribuição dos pares isolados dos oxigênios.

O P.I. do ANME é menor que no AN.

O grupo (-COOH) é mais eletronegativo que o grupo (-COOCH₃), deixando os elétrons do anel mais presos ao núcleo. Portanto, o P.I. aumenta. O caráter anti-ligante entre o anel piridínico e o grupo (-COOCH₃) também diminui a energia desse O.M.

• I(10) do AN com I(15) do ANME.

I(10) do AN é devido ao O.M.(π) do grupo carboxílico.

I(15) é devido ao O.M.(π) do grupo carboxílico e forte interação com o grupo metila.

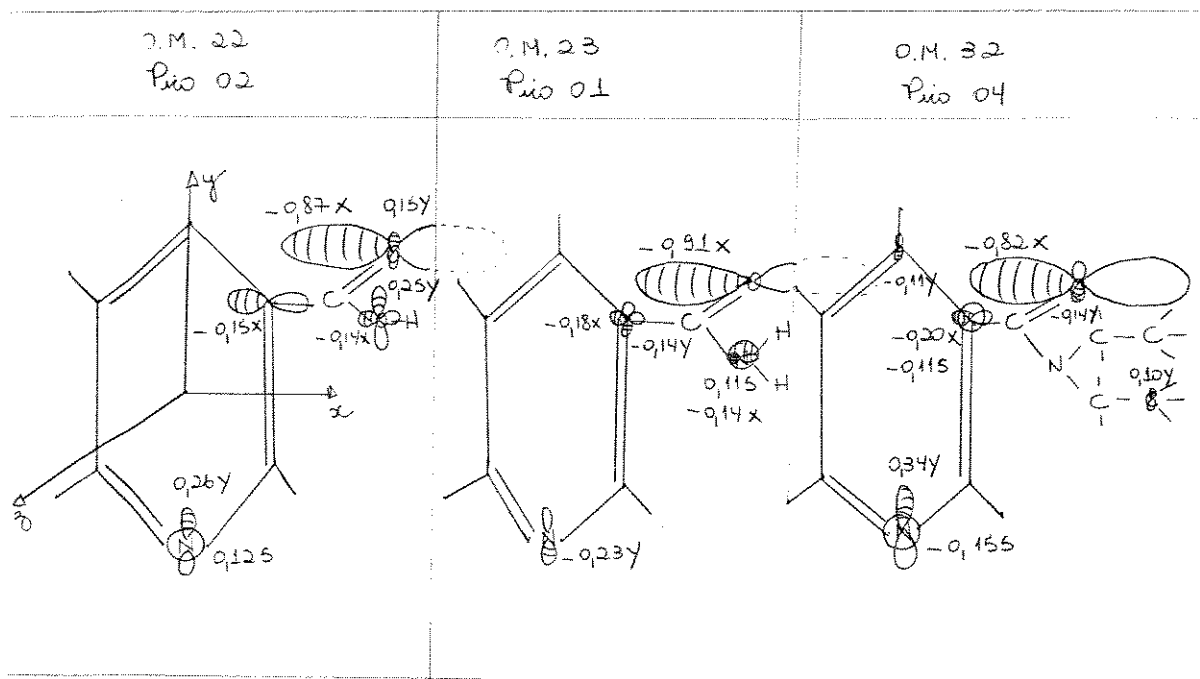
O P.I. do ANME é maior que o do AN.

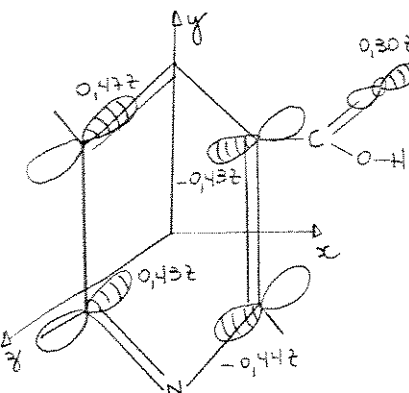
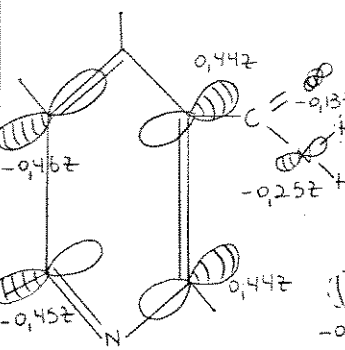
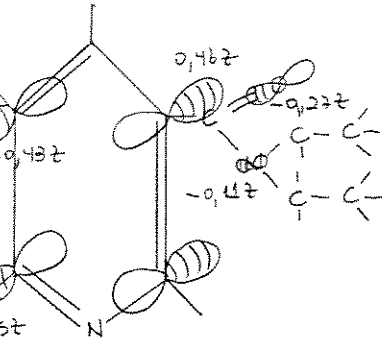
A ligação π é mais forte (O.A. maiores) no grupo carboxílico do AN que no ANME
aumentado seu P.I.

2.3.2 Nicotinamida e N,N-dietilnicotinamida

Utilizamos a molécula de ácido nicotínico como molécula-base para a elucidação dos espectros
das moléculas de nicotinamida e N,N-dietilnicotinamida.

Exemplificando:



O.M. 21 Pao 03	O.M. 20 Pao 04	O.M. 31 Pao 05
		

O orbital molecular 22 da molécula de ácido nicotínico tem características semelhantes ao orbital molecular 23 da molécula de nicotinamida que, por sua vez, tem características semelhantes ao orbital molecular 32 da molécula de N,N-dietilnicotinamida.

Portanto, o pico 02 do espectro de fotoelétron ultravioleta da molécula de ácido nicotínico deve estar relacionado com o pico 01 da molécula de nicotinamida, e este último deve relacionar-se com o pico 04 da molécula de N,N-dietilnicotinamida.

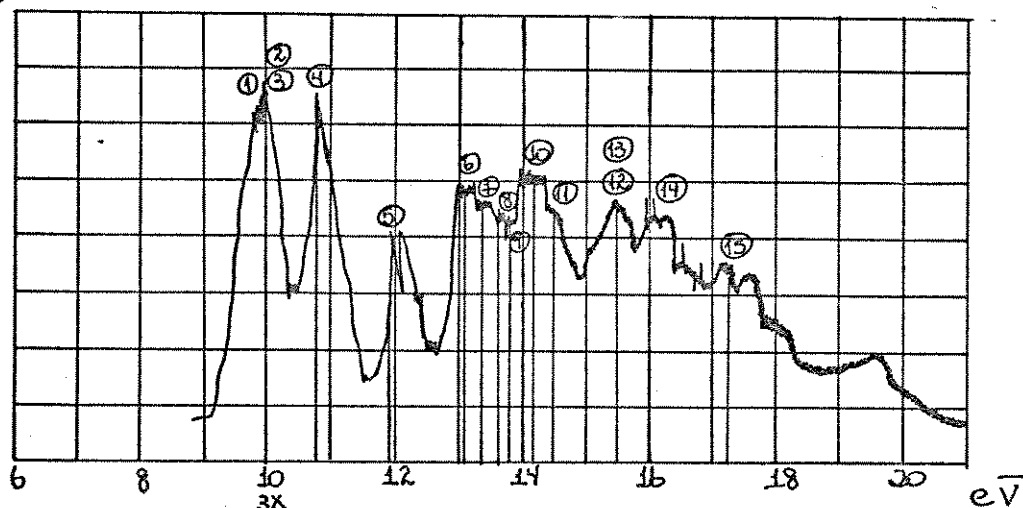
Extendendo esta análise para outros orbitais moleculares das moléculas em questão, concluímos que o pico 03 da molécula de ácido nicotínico deve relacionar-se com o pico 04 da molécula de nicotinamida que, por sua vez, deve relacionar-se com o pico 05 da molécula de N,N-dietilnicotinamida.

Utilizando-se o mesmo procedimento para os orbitais moleculares restantes, podemos estabelecer a relação a seguir:

AN	NTA	AN	NNDENTA	NTA	NNDENTA
Pico 1	Pico 1	Pico 1	Pico 1	Pico 1	Pico 1
Pico 2	Pico 2	Pico 2	Pico 2	Pico 2	Pico 2
Pico 3	Pico 3	Pico 3	Pico 3	Pico 3	Pico 3
Pico 4	Pico 4	Pico 4	Pico 4	Pico 4	Pico 4
Pico 5	Pico 5	Pico 5	Pico 5	Pico 5	Pico 5
Pico 6	Pico 6	Pico 6	Pico 6	Pico 6	Pico 6
Pico 7	Pico 7	Pico 7	Pico 7	Pico 7	Pico 7
Pico 8	Pico 8	Pico 8	Pico 8	Pico 8	Pico 8
Pico 9	Pico 9	Pico 9	Pico 9	Pico 9	Pico 9
Pico 10	Pico 10	Pico 10	Pico 10	Pico 10	Pico 10
Pico 11	Pico 11	Pico 11	Pico 11	Pico 11	Pico 11
Pico 12	Pico 12	Pico 12	Pico 12	Pico 12	Pico 12
Pico 13	Pico 13	Pico 13	Pico 13	Pico 13	Pico 13
Pico 14	Pico 14	Pico 14	Pico 14	Pico 14	Pico 14
Pico 15		Pico 15	Pico 15		Pico 15
			Pico 16		Pico 16
			Pico 17		Pico 17
			Pico 18		Pico 18
			Pico 19		Pico 19
			Pico 20		Pico 20
			Pico 21		Pico 21
			Pico 22		Pico 22
			Pico 23		Pico 23

Os espectros de fotoelétron das moléculas de nicotinamida e N,N-dietilnicotinamida estão apresentados a seguir.

Ácido
Nicotínico

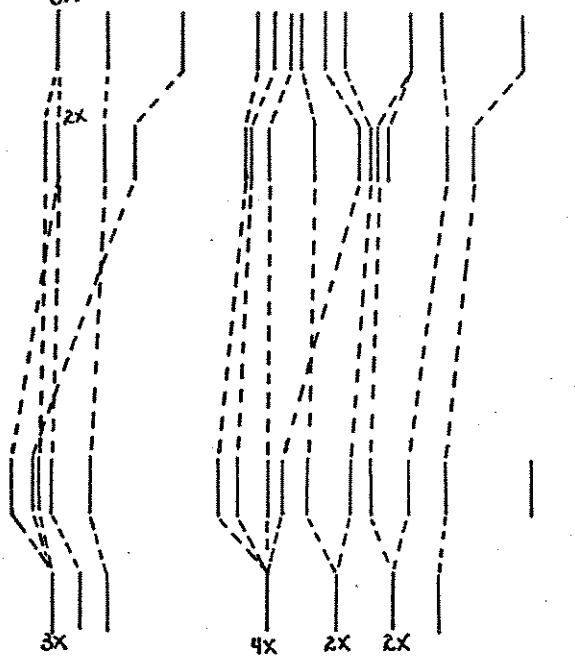


Experimental

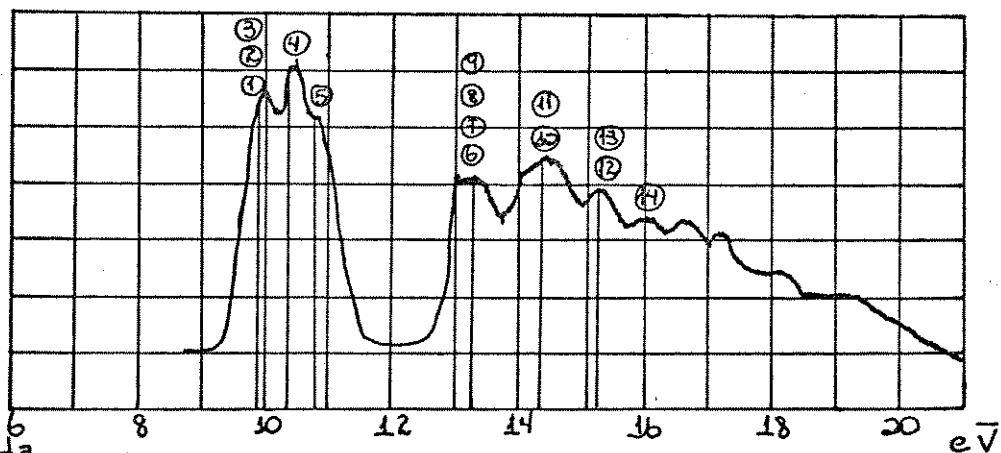
HAM/3
(AM1)

HAM/3
(AM1)

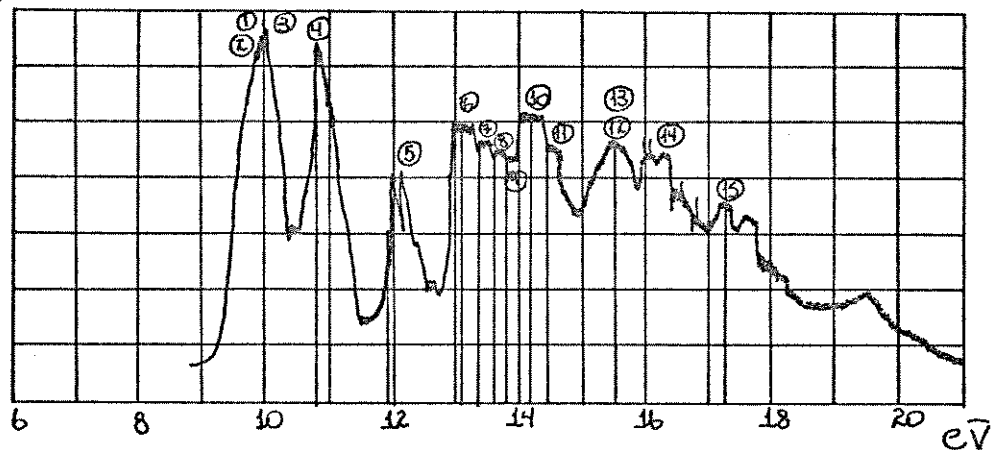
Experimental



Nicotinamida



Ácido
Nicotínico

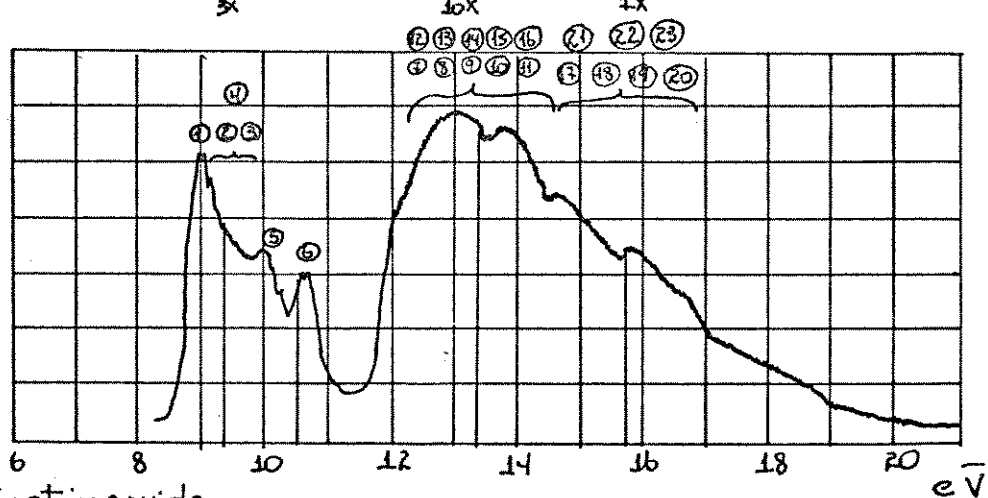


Experimental

HAM/3
(AM1)

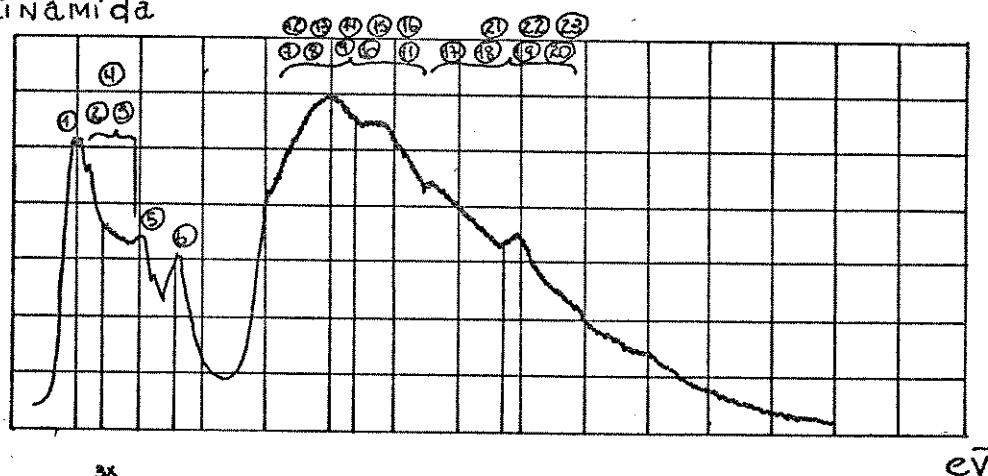
HAM/3
(AM1)

Experimental



N,N-Diethylnicotinamida

N,N Dietilnicotinamida

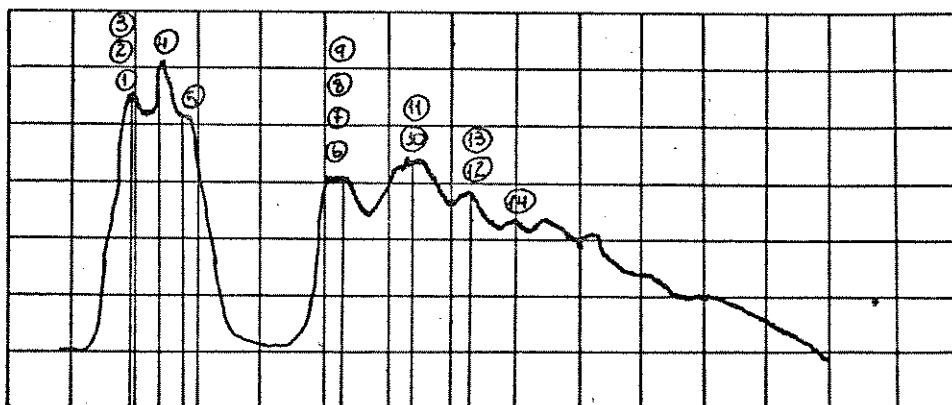
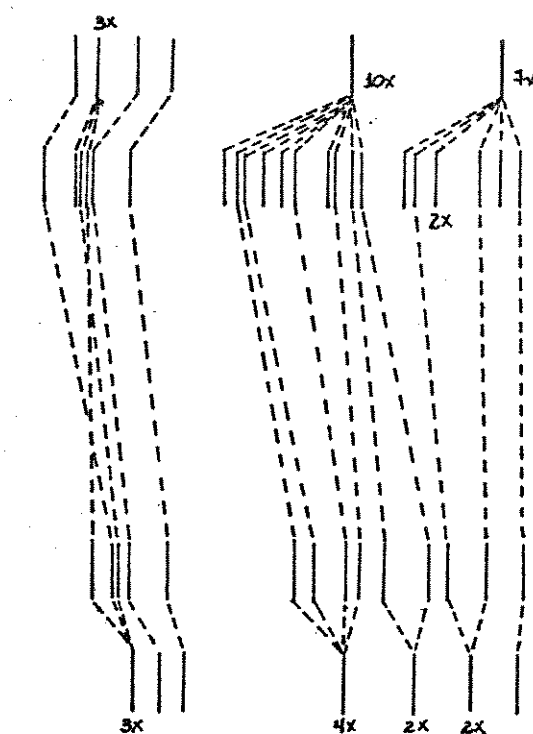


Experimental

HAM/3
(AM1)

HAM/3
(AM1)

Experimental



Nicotinamida

eV

O espectro de fotoelétrion ultravioleta da molécula de nicotinamida é composto pelos seguintes eventos de ionização:

- I(1), I(2), I(3) que estão na 1ª banda:

- I(1) é devido ao par isolado do O₁₁.

- I(2) é devido aos pares isolados do oxigênio e nitrogênio do grupo $(-\text{C}=\text{O}-\text{N}-)$.

- I(3) é devido ao par isolado do N.

- I(4) está na 2ª banda e é devido ao O.M.(π) do anel piridínico.

- I(5) é um "ombro" da 2ª banda e é devido ao O.M.(π) do anel piridínico.

- I(6), I(7), I(8) e I(9) estão na 3ª banda e são devido ao O.M.(π) do anel piridínico e grupo $(-\text{C}=\text{O}-\text{N}-)$, ao O.M.(σ) do anel piridínico, ao par isolado do O₁₁ e interações tipo π no grupo $(-\text{C}=\text{O}-\text{N}-)$, respectivamente.

- I(10) e I(11) estão na 4ª banda e são devido ao ambos ao O.M.(σ) do anel piridínico.

- I(12) e I(13) estão na 5ª banda. I(12) é devido ao O.M.(σ) do anel piridínico e I(13) à interação σ em parte do anel piridínico e grupo $(-\text{C}=\text{O}-\text{N}-)$.

- I(14) está na 6ª banda e é devido às interações σ do anel piridínico e H.

O espectro de fotoelétrion ultravioleta da molécula de N,N-dietilnicotinamida é composto pelos seguintes eventos de ionização:

- I(1), I(2), I(3) e I(4) que estão na 1ª banda:

– I(1) é devido aos pares isolados do oxigênio e nitrogênio do grupo $(-\text{C}=\text{O}-\text{N}-)$.

– I(2) é devido ao par isolado do N.

– I(3) é devido ao par isolado do N.

– I(4) é devido ao par isolado do O.

- I(5) está na 2ª banda e é devido ao O.M.(π) do anel piridínico.

- I(6) está na 3ª banda e é devido ao O.M.(π) do anel piridínico.

- I(7), I(8), I(9), I(10), I(11), I(12), I(13), I(14), I(15), I(16) estão nas 4ª e 5ª bandas e são devido à interações σ nos grupos etila, O.M.(π) do anel piridínico e grupo $(-\text{C}=\text{O}-\text{N}-)$, O.M.(σ) do anel piridínico, interações σ no grupo etila, interações π do anel piridínico e σ do grupo etila, interações σ no anel piridínico e par isolado do O, par isolado do O, interações do tipo π no grupo $(-\text{C}=\text{O}-\text{N}-)$, O.M.(σ) no anel piridínico, O.M.(σ) no anel piridínico, respectivamente.

- I(17), I(18), I(19), I(20), I(21), I(22), I(23) estão nas 6ª e 7ª bandas e são devido ao O.M.(σ) do anel piridínico, O.M.(σ) do anel piridínico, interações π e σ nos grupos etila, interações σ nos grupos etila, interação σ em parte do anel piridínico e grupo $(-\text{C}=\text{O}-\text{N}-)$, interações σ nos grupos etila, interações σ entre C do anel piridínico e H.

Inversões de picos que ocorrem entre ácido nicotínico e nicotinamida:

• I(2) do AN com I(1) da NTA:

I(2) do AN é devido ao par isolado do O₁₁ da carboxila. I(1) da NTA é devido ao par isolado do O da carbonila.

O grupo amida desloca o pico para a esquerda e diminui o P.I. com a retirada de um elétron.

Sendo o grupo amida menos eletronegativo que o (-OH), a dificuldade em retirar um elétron do oxigênio da carbonila é menor na nicotinamida. Portanto, o P.I. esperado, neste caso, é menor para a nicotinamida.

• I(5) do AN com I(2) da NTA:

I(5) do AN é devido ao O.M.(π) do anel piridínico com fortes características dos pares isolados dos oxigênios do grupo carboxila. I(2) da NTA é devido aos pares isolados do oxigênio e nitrogênio do grupo ($-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}} \begin{array}{l} \diagdown \text{N} \diagup \\ \text{H} \end{array} \text{H}$).

O P.I. no AN é maior que o P.I. na NTA.

Este caso também pode ser explicado devido ao fato do grupo ($-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$) ser menos eletronegativo que o (-OH), tornando a energia necessária para retirar um elétron do oxigênio da carbonila menor para a NTA.

• I(10) do AN com I(9) da NTA

I(10) do AN é devido ao O.M.(π) do grupo ($-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}} \begin{array}{l} \diagdown \text{O}^- \\ \diagup \text{N} \end{array}$). I(9) da NTA é devido a interações tipo π no grupo ($-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}} \begin{array}{l} \diagdown \text{N} \diagup \\ \text{H} \end{array}$).

O P.I. no AN é maior que na NTA.

Devido à eletronegatividade ser maior no grupo $(-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-)$ que no grupo $(-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2)$, retirada de um elétron no primeiro grupo torna-se mais difícil, elevando o seu P.I.

Inversões de pico que ocorrem entre ácido nicotínico e N,N-dietilnicotinamida

• I(5) do AN relaciona-se com I(1) da NNDENTA:

I(5) do AN é devido ao O.M.(π) do anel piridínico com fortes características dos pares isolados dos oxigênios do grupo carboxila.

I(1) da NNDENTA é devido aos pares isolados do oxigênio e nitrogênio do grupo $(-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2)$.

O P.I. no AN é menor que na NNDENTA.

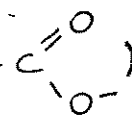
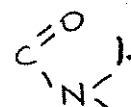
O grupo $(-\text{C}(=\text{O})\text{OH})$ é mais eletronegativo que $(-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)$.

Portanto, o P.I., neste caso, para o AN é maior que para a NNDENTA.

• I(10) do AN com I(14) da NNDENTA:

I(10) do AN é devido a interações do tipo π no grupo $(-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-)$.

I(14) da NNDENTA é devido a interações do tipo π no grupo $(-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2)$.

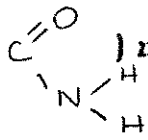
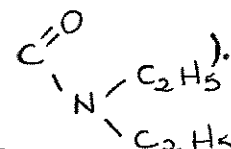
O P.I. do AN é maior que na NNDENTA: eletronegatividade do grupo () é maior que do grupo ().

Inversão de pico entre nicotinamida e N,N-dietilnicotinamida

• I(1) da NTA com I(4) da NNDENTA:

I(1) da NTA é devido ao par isolado do O da carbonila.

I(4) da NNDENTA é devido ao par isolado do O da carbonila.

O P.I. na NTA é maior que na NNDENTA: grupo () mais eletronegativo que grupo ().

2.4 Tabelas

A seguir estão os valores tabelados dos Potenciais de Ionização obtidos através de geometria molecular otimizada pelos métodos MNDO e AM1. Para algumas moléculas os Potenciais de Ionização experimentais também são fornecidos.

Tabela 2.4.1 Ácido Fórmico

O. M.	P.I. (MNDO)	P.I. (AM1)	P.I. Experimental [35]	Classificação
09	11,22	11,20	11,5	n (O ₅)
08	12,67	12,62	12,6	π
07	14,46	14,53	14,8	π
06	15,93	15,87	15,8	π
05	16,65	16,66	17,1	σ
04	17,86	17,68	~ 17,8	σ
03	21,92	21,86	22,0	σ
02	32,51	32,32	30,7	σ
01	34,46	34,52	33,0	σ
	0,52 eV	0,50 eV		Desvio médio absoluto

Tabela 2.4.2 - Potenciais de ionização através do método HAM/3 com geometria otimizada pelo MNDO e AM1. Metil Formato

O. M.	P.I. (MNDO)	P.I. (AM1)	Classificação
12	10,46	9,33	π
11	11,71	10,31	$n(O_8)$
10	12,58	11,17	π
09	13,79	13,27	π
08	14,81	14,07	π
07	15,89	15,71	π
06	16,65	15,92	π
05	17,68	16,76	π
04	19,52	19,24	σ
03	22,91	22,38	σ
02	32,10	31,72	σ
01	33,98	33,44	σ

Tabela 2.4.3 - Potenciais de ionização através do método HAM/3 com geometria otimizada pelo MNDO e AM1 comparados com valores experimentais. Formamida

O. M.	P.I. (MNDO)	P.I. (AM1)	P.I. Experimental [36]	Classificação
09	9,56	9,47	10,40	$n(O_6)$
08	10,48	10,57	10,70	π
07	13,42	13,47	14,10	$n(O_6)$
06	13,44	13,58	14,80	π
05	16,42	16,27	16,30	π
04	18,62	18,90	18,80	π
03	21,15	21,03	20,70	σ
02	28,50	28,76	28,50	σ
01	30,29	30,41	33,08	σ
0,73 eV		0,70 eV	Desvio médio absoluto	

Tabela 2.4.4 - Potenciais de ionização através do método HAM/3 com geometria otimizada pelo MNDO e AM1. N.N-dimetilformamida

O. M.	P.I. (MNDO)	P.I. (AM1)	Classificação
15	9,26	9,18	n(O ₁₂)
14	9,39	9,53	π
13	12,79	12,74	π
12	13,24	13,21	σ
11	13,55	13,49	σ
10	13,65	13,66	σ
09	14,25	14,28	π
08	14,99	15,19	σ
07	15,49	15,77	π
06	16,11	16,33	π
05	18,50	18,45	σ
04	21,71	21,83	σ
03	22,63	22,70	σ
02	29,06	29,37	σ
01	31,86	31,64	σ

Tabela 2.4.5 - Potenciais de ionização através do método HAM/3 com geometria otimizada pelo MNDO, AM1 e experimental comparados com valores experimentais e valores *ab initio*. Piridina

O. M.	P.I. (MNDO)	P.I. (AM1)	P.I.* Exp.	P.I. Exp.	P.I. ab-initio [37]	Classificação
15	9,59	9,67	9,77	9,66 ^a	9,59	n(N)
14	9,90	9,91	10,02	9,80 ^a	9,57	π
13	10,55	10,61	10,70	10,54 ^a	10,24	π
12	12,74	12,77	12,84	12,48 ^a	12,87	π
11	12,76	12,82	12,97	13,27 ^a	13,43	σ
10	13,88	13,89	14,02	13,80 ^b	14,18	σ
09	14,70	14,72	14,83	14,20 ^b	15,11	σ
08	14,87	14,91	15,05	15,60 ^b	16,32	σ
07	15,82	15,77	15,94	15,60 ^b	16,33	σ
06	16,41	16,38	16,57	16,90 ^b	18,00	σ
05	19,22	19,17	19,39	19,39 ^b	21,17	σ
04	19,31	19,26	19,44	20,14 ^b	21,15	σ
03	23,53	23,49	23,70			σ
02	24,64	24,68	24,83			σ
01	28,64	28,71	28,91			σ
0,33 eV 0,34 eV 0,33 eV						Desvio médio absoluto

^a Utsunomiya et al. (1978).

^b Turner et al. (1970).

*P.I. calculado utilizando-se geometria molecular experimental.

Tabela 2.4.6 - Potenciais de ionização através do método HAM/3 com geometria otimizada pelo MNDO e AM1 comparados com valores experimentais. Ácido Nicotínico

O. M.	P.I. (MNDO)	P.I. (AM1)	P.I. Experimental [1]	Classificação
23	9,63	9,75	10,0	n(N)
22	10,05	10,10	10,0	n(O ₁₁)
21	10,06	10,11	10,0	π
20	10,59	10,69	10,8	π
19	11,26	11,24	11,9	π (c. par isolado)
18	12,80	12,90	13,1	π
17	12,97	13,08	13,4	σ
16	13,28	13,31	13,6	n(O ₁₁), n(O ₁₂)
15	13,95	14,05	13,8	σ
14	14,72	14,71	14,2	π
13	14,90	14,93	14,5	σ
12	14,97	15,07	15,5	σ
11	15,12	15,17	16,0	n(O ₁₁), n(O ₁₂)
10	16,16	16,11	17,3	σ
09	16,46	16,47		σ
08	18,49	18,26		σ
07	19,26	19,29		σ
06	20,46	20,40		σ
05	23,82	23,85		σ
04	25,00	26,16		σ
03	28,75	28,87		σ
02	30,82	30,70		σ
01	32,90	32,92		σ
0,43 eV		0,41 eV	Desvio médio absoluto	

Tabela 2.4.7 - Potenciais de ionização através do método HAM/3 com geometria otimizada pelo MNDO e AM1 comparados com valores experimentais. Ácido Nicotínico Metil Éster

O. M.	P.I. (MNDO)	P.I. (AM1)	P.I. Experimental [1]	Classificação
26	8,44	8,49	9,9	n(O ₁₂) e (metila)
25	9,32	9,41	9,9	n(N)
24	9,71	9,75	9,9	π
23	9,84	9,90	10,0	n(O ₁₁)
22	10,10	10,15	10,6	n(O ₁₁) e n(O ₁₂)
21	10,30	10,39	10,7	π
20	12,19	12,26	11,3	π
19	12,74	12,78	12,8	σ
18	12,81	12,94	13,1	π
17	13,28	13,28	13,4	n(O ₁₁)
16	13,67	13,75	14,2	σ
15	14,58	14,55	14,7	σ
14	14,68	14,75	15,4	σ
13	14,99	14,94	15,8	n(O ₁₁), n(O ₁₂)
12	15,03	15,00	16,5	π
11	15,78	15,61	16,8	σ
10	16,19	16,20	17,2	σ
09	17,34	17,12		σ
08	18,95	18,96		σ
07	19,45	19,42		σ
06	21,42	21,19		σ
05	23,52	23,52		σ
04	24,64	24,76		σ
03	28,42	28,51		σ
02	30,79	30,67		σ
01	32,52	32,30		σ
0,61 eV		0,59 eV	Desvio médio absoluto	

Tabela 2.4.8 - Potenciais de ionização através do método HAM/3 com geometria otimizada pelo MNDO e AM1 comparados com valores experimentais. Nicotinamida

O. M.	P.I. (MNDO)	P.I. (AM1)	P.I. Experimental [1]	Classificação
23	9,35	9,28	9,9	n(O ₁₁)
22	9,47	9,55	9,9	n(O ₁₁), n(N)
21	9,60	9,66	9,9	n(N)
20	9,86	9,89	10,4	π
19	10,40	10,47	10,8	π
18	12,48	12,54	13,3	π
17	12,85	12,84	13,3	σ
16	13,44	13,32	13,3	n(O ₁₁)
15	13,46	13,52	13,3	π
14	13,83	13,87	14,4	σ
13	14,57	14,59	14,4	σ
12	14,81	14,90	15,3	σ
11	15,51	15,54	15,3	σ
10	16,17	16,12	16,0	σ
09	17,15	17,47		σ
08	18,19	18,21		σ
07	19,11	19,10		σ
06	20,24	20,27		σ
05	23,62	23,60		σ
04	24,71	24,77		σ
03	27,64	27,80		σ
02	28,61	28,68		σ
01	31,51	31,19		σ
0,35 eV		0,36 eV	Desvio médio absoluto	

Tabela 2.4.9 - Potenciais de ionização através do método HAM/3 com geometria otimizada pelo MNDO e AM1 comparados com valores experimentais. N,N-dietilnicotinamida

O. M.	P.I. (MNDO)	P.I. (AM1)	P.I. Experimental [1]	Classificação
35	8,37	8,50	9,0	n(O), n(N)
34	8,97	8,98	9,4	n(N)
33	9,16	9,06	9,4	n(N)
32	9,30	9,20	9,4	n(O)
31	9,35	9,35	10,0	π
30	9,83	9,86	10,5	π
29	11,23	11,35	13,4	σ
28	11,71	11,64	13,4	π
27	11,83	11,75	13,4	σ
26	11,98	12,02	13,4	σ
25	12,26	12,32	13,4	π
24	12,52	12,50	13,4	σ
23	12,94	13,01	13,4	n(O)
22	13,09	13,10	13,4	π
21	13,26	13,39	13,4	σ
20	13,46	13,50	13,4	σ
19	14,15	14,20	15,7	σ
18	14,33	14,41	15,7	σ
17	14,57	14,67	15,7	σ
16	14,61	14,73	15,7	σ
15	15,26	15,37	15,7	σ
14	15,47	15,71	15,7	σ
13	16,01	15,96	15,7	σ
12	16,83	16,95		σ
11	18,50	18,41		σ
10	18,68	18,65		σ
09	19,82	19,82		σ
08	19,91	19,88		σ
07	22,58	22,63		σ
06	23,08	23,08		σ
05	23,39	23,47		σ
04	24,17	24,24		σ
03	28,03	28,13		σ
02	28,11	28,38		σ
01	31,13	30,96		σ
0,81 eV		0,77 eV	Desvio médio absoluto	

2.5 Potencial de Ionização Vertical

Através dos diagramas de Potencial de Ionização Vertical, podemos visualizar a tendência relativa dos Potenciais de Ionização em aumentar ou diminuir, quando variamos certos substituintes.

De acordo com o diagrama 2.6.1, podemos observar que:

- De maneira geral, os P.I.'s tendem a aumentar com a introdução do grupo carboxílico no anel piridínico.

O grupo carboxílico é receptor de elétrons e dificulta a retirada de elétrons em qualquer parte do anel piridínico.

Portanto, os P.I.'s do ácido nicotínico são maiores que os P.I.'s da piridina para os O.M.'s correspondentes.

- A tendência dos P.I.'s é diminuir quando substituímos o grupo (-COOH) por (-COOMe) no anel piridínico.

O grupo (-COOH) é mais eletronegativo que (-COOMe) e, assim sendo, espera-se que os P.I.'s no ácido nicotínico sejam maiores para os O.M.'s correspondentes no ácido nicotínico metil éster.

- Ao substituírmos o grupo (-COOMe) por (-CONH₂), observamos que, de maneira geral, os níveis correspondentes dos O.M.'s se mantêm quase inalterados.

Isso nos leva a concluir que a eletronegatividade dos grupos substituintes é praticamente

a mesma.

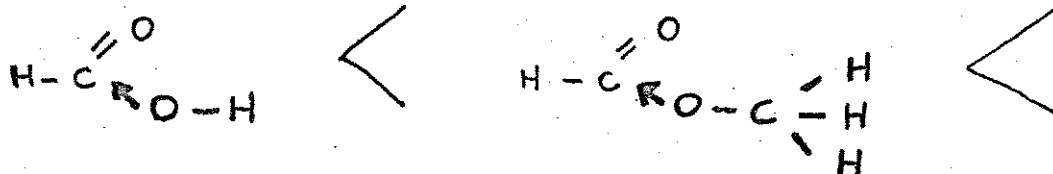
- Substituindo o grupo (-CONH₂) por (-CONEt₂), no anel piridínico, notamos claramente uma diminuição nos P.I.'s para os O.M.'s correspondentes.

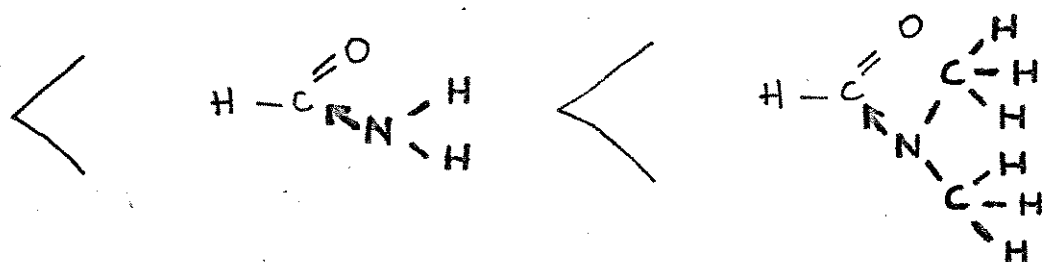
Ora, o grupo (-CONH₂) é mais eletronegativo que (-CONEt₂) e dificulta ainda mais a retirada de elétrons em qualquer parte da molécula: seus P.I.'s são maiores.

Em outras palavras, o poder doador de elétrons do grupo (-CONEt₂) é maior que o do grupo (-CONH₂).

Observando o diagrama 2.6.2, podemos notar que há uma tendência, dos P.I.'s dos O.M.'s correspondentes, a decrescer energeticamente, na sequência molecular apresentada.

Ora, o poder doador de elétrons dos grupos substituintes aumenta na sequência apresentada:

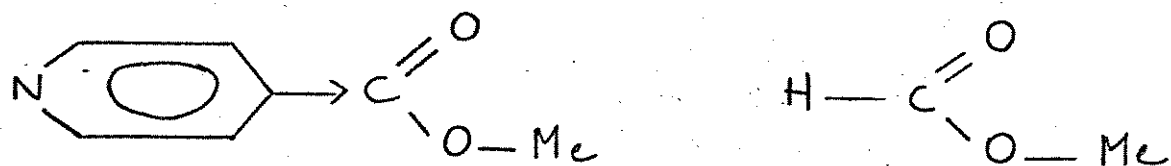




Portanto, os P.I.'s dos O.M.'s correspondentes devem diminuir ao longo dessa sequência.

Os O.M.'s correspondentes que não apresentam seus P.I.'s reduzidos ao longo da sequência, apresentam valores muito próximos uns dos outros.

Analisando o diagrama 2.6.3, notamos que há um aumento energético considerável nos P.I.'s dos O.M.'s correspondentes quando passamos da molécula de ácido nicotínico metil éster para a molécula de metil formato. Neste caso, substituímos o anel benzênico por hidrogênio.

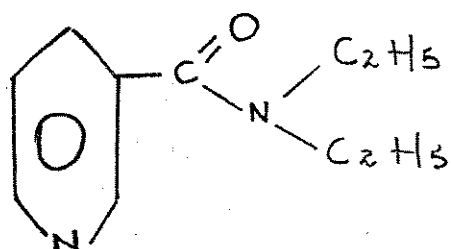


O anel benzênico é bastante denso em elétrons.

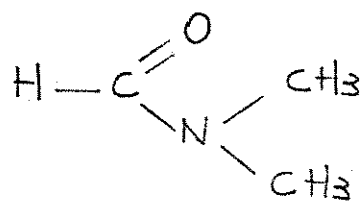
Esses elétrons sofrem repulsão dos elétrons provenientes do grupo $(-\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O-Me})$ e ocorre uma instabilização na molécula de ácido nicotínico metil éster, acarretando uma elevação

nos níveis de seus O.M.'s e diminuindo seus P.I.'s

No diagrama 2.6.4 há um considerável aumento nos P.I.'s, para O.M.'s correspondentes, quando passamos da molécula de N,N-dietilnicotinamida para a molécula de N,N-dimetilformamida:



N,N dietilnicotinamida

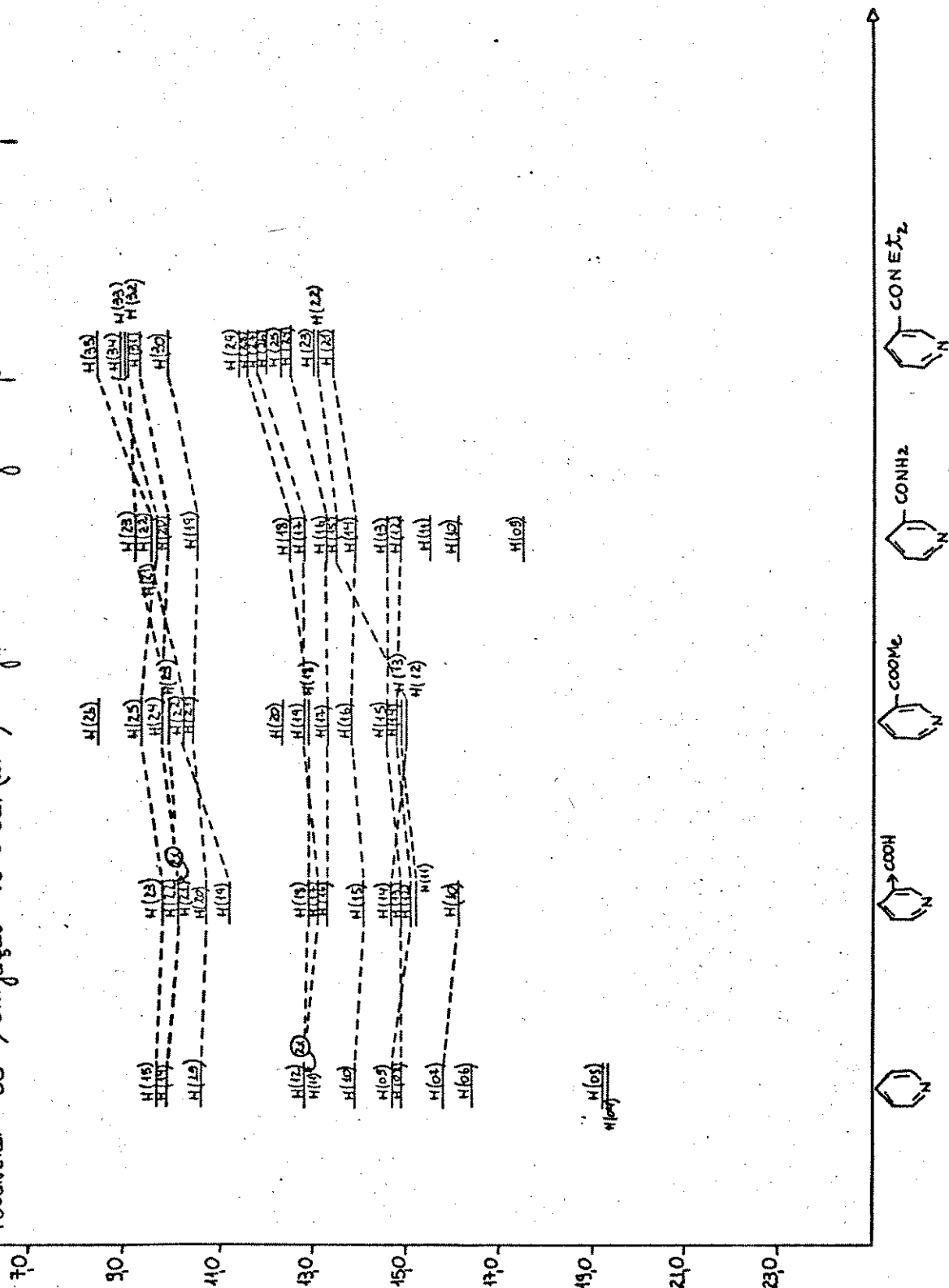


N,N dimetilformamida

Este caso é análogo ao caso anterior.

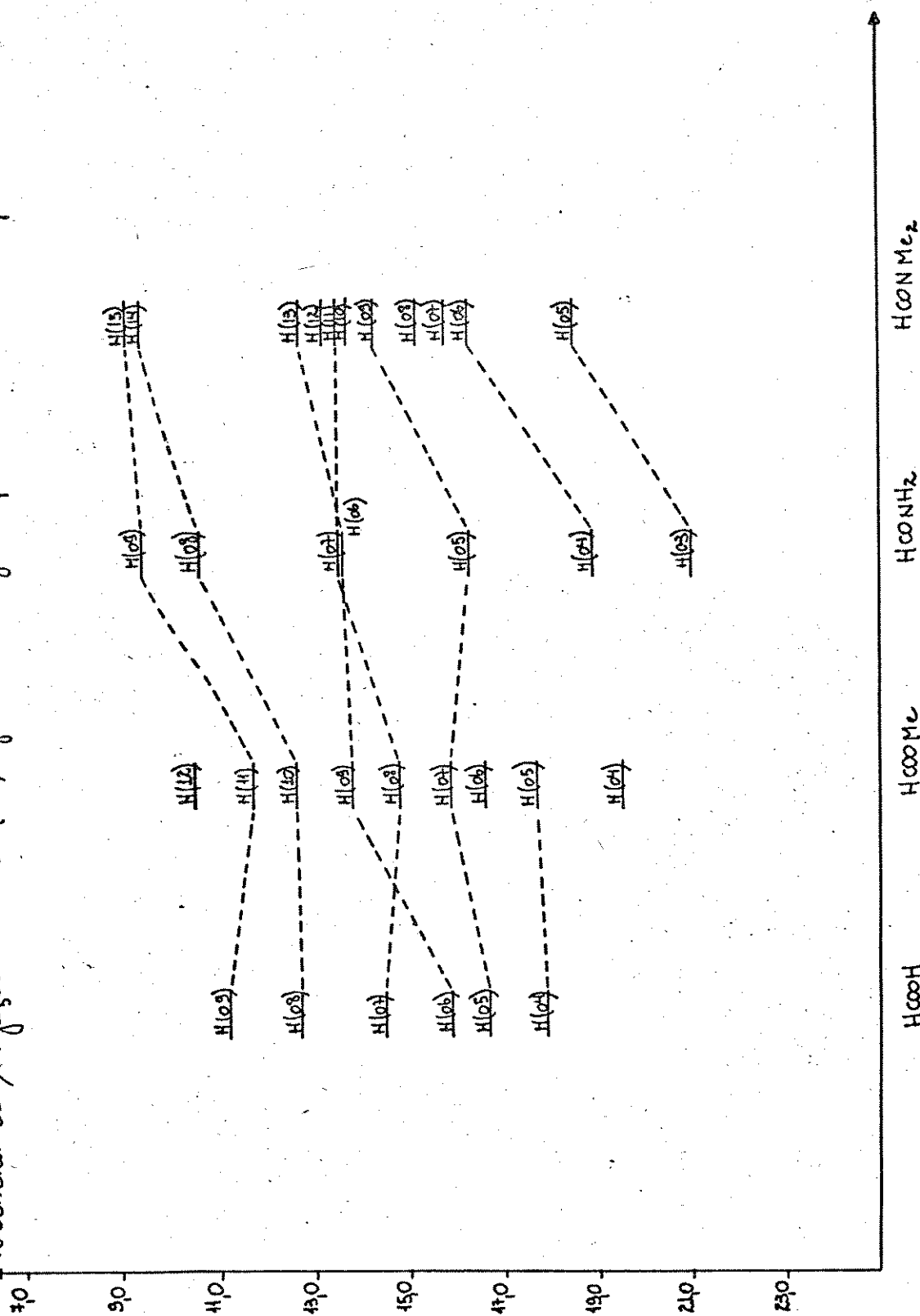
2.6 Diagramas

Δ Potencial de Ionização Vertical (e.v.) - geometria otimizada pelo AM1 Diagrama 2.b.1

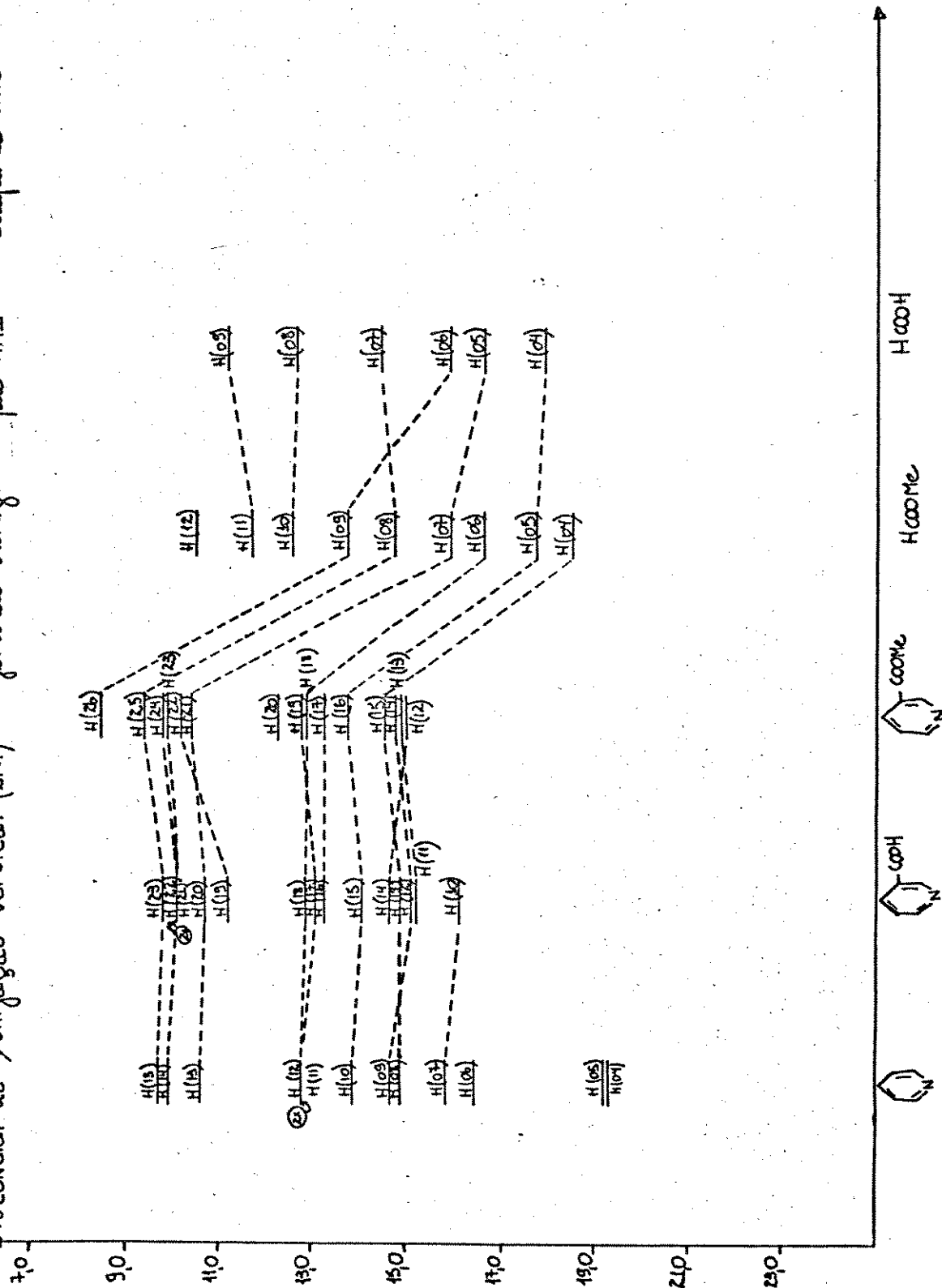


Δ Potencial de Ionização Vertical (e.V.) - gonúia otinizada pelo AMI

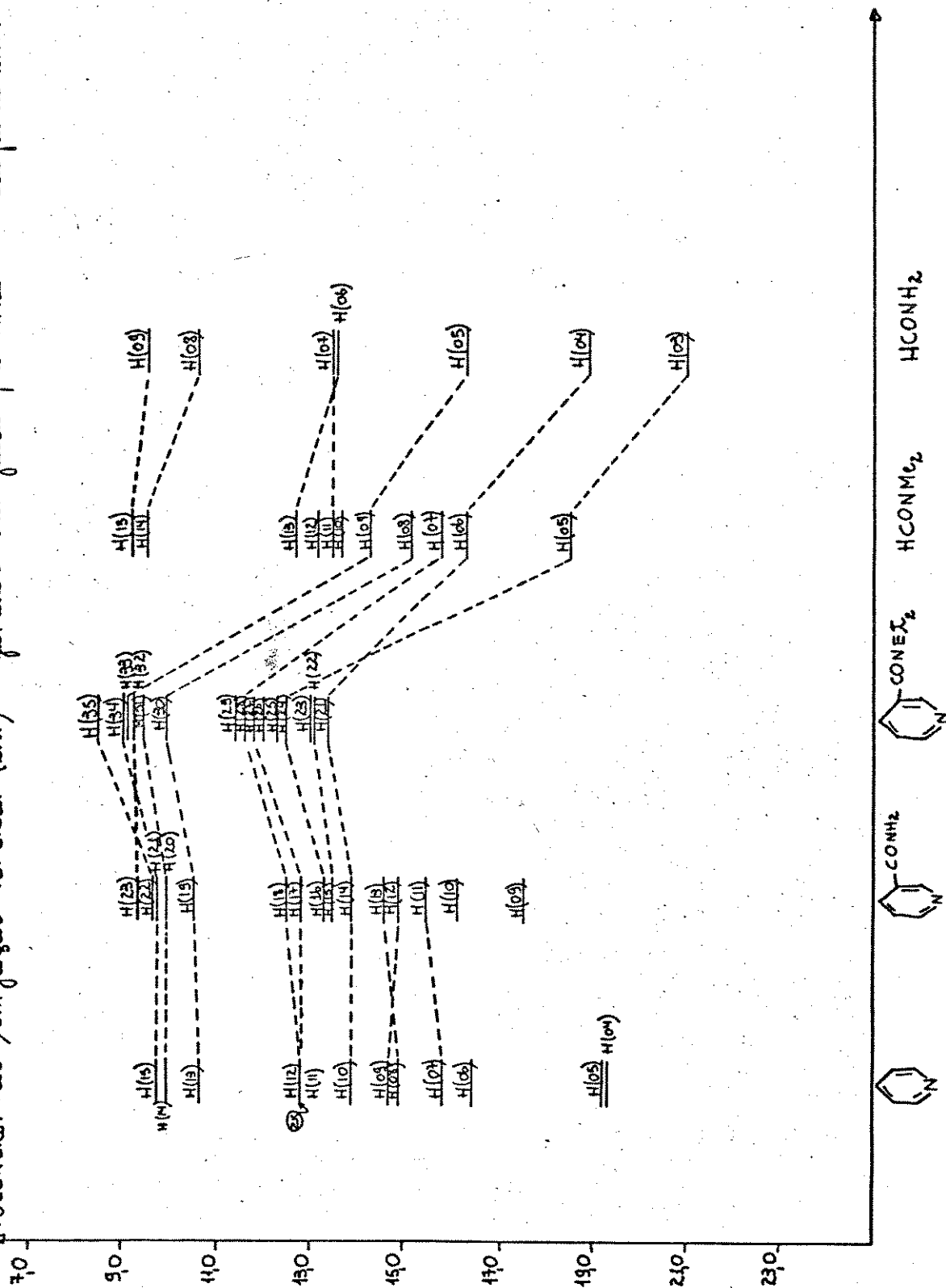
Diagrama 2.6.2



Potencial de Ionização Vertical (e.V.) - geometria otimizada pelo AM1 Diagrama 2.b.3



ΔPotencial de Ionização Vertical (e.v.) - geometria otimizada pelo AM1 Diagrama 2.6.4



2.7 Discussão

Desvios médios absolutos dos potenciais de ionização calculados pelo método HAM/3 foram dispostos na tabela abaixo:

Tabela 2.7.1 - Desvios médios absolutos dos potenciais de ionização calculados pelo método HAM/3, com geometria otimizada pelo MNDO e AM1.

Molécula	Desvio Médio Absoluto	
	HAM/3 (MNDO)	HAM/3 (AM1)
1. Ácido fórmico	0,52	0,50
2. Formamida	0,73	0,70
3. Piridina	0,33	0,34
4. Ácido nicotínico	0,43	0,41
5. Ácido nicotínico metil éster	0,61	0,59
6. Nicotinamida	0,35	0,36
7. N,N dietilnicotinamida	0,81	0,77
Média dos desvios médios absolutos	0,540	0,524

Comparando as duas colunas da tabela 2.7.1, notamos que os desvios médios absolutos dos P.I.'s, com geometria otimizada pelo MNDO e AM1, são muito próximos.

Do mesmo modo, as médias dos desvios médios absolutos também são muito próximas.

Isso nos leva a concluir que não há diferença significativa nos cálculos de P.I.'s, utilizando geometrias otimizadas por um ou outro método, para as moléculas estudadas.

Podemos afirmar também que os desvios médios absolutos, para os dois casos, são pequenos com relação aos valores experimentais, atestando a validade dos cálculos HAM/3 para potenciais de ionização.

Capítulo 3

Afinidades Eletrônicas

3.1 Introdução

Afinidades eletrônicas podem ser calculadas usando o método do O.M.-SCF-HAM/3.

Este método costuma ser um sucesso no cálculo dessa propriedade pelo fato da auto-repulsão ser completamente eliminada e a energia de correlação estar incluída nos cálculos.

As afinidades eletrônicas são calculadas usando um estado de transição.

Afinidades eletrônicas podem ser medidas, experimentalmente, através do método de transmissão [39].

A afinidade eletrônica está diretamente relacionada à formação de íons negativos. Um íon negativo é formado se um elétron extra entra em um orbital excitado, desocupado na molécula. A afinidade eletrônica representa o potencial de ionização deste elétron.

O cálculo é efetuado pela adição de $1/2 \bar{e}$ à molécula. Os autovalores para os orbitais desocupados dão diretamente o negativo das afinidades eletrônicas da molécula.

A incerteza do cálculo HAM/3 de afinidades eletrônicas é aproximadamente a mesma que para potenciais de ionização.

A seguir, estão as tabelas de afinidades eletrônicas calculadas pelo método HAM/3, com geometrias otimizadas pelos métodos MNDO e AM1:

3.2 Tabelas

Tabela 3.2.1 - Afinidades eletrônicas através do método HAM/3 com geometria otimizada pelo MNDO e AM1. Ácido Fórmico

O. M.	A.E. (MNDO)	A.E. (AM1)
14	-32,28	-33,06
13	-22,34	-21,29
12	-11,74	-11,40
11	-10,72	-10,82
10	-1,97	-1,93

Tabela 3.2.2 - Afinidades eletrônicas através do método HAM/3 com geometria otimizada pelo MNDO e AM1. Metil Formato

O. M.	A.E. (MNDO)	A.E. (AM1)
18	-30,35	-25,17
17	-22,41	-21,69
16	-22,20	-12,45
15	-10,56	-10,17
14	-8,04	-7,24
13	-1,58	-1,88

Tabela 3.2.3 - Afinidades eletrônicas através do método HAM/3 com geometria otimizada pelo MNDO e AM1. Formamida

O. M.	A.E. (MNDO)	A.E. (AM1)	A.E. exp. [40]
15	-30,67	-29,01	-
14	-24,25	-24,46	-
13	-18,25	-19,52	-
12	-13,06	-13,28	-
11	-11,34	-11,13	-
10	-1,82	-1,92	-2,0

Tabela 3.2.4 - Afinidades eletrônicas através do método HAM/3 com geometria otimizada pelo MNDO e AM1. N.N.-dimetilformamida

O. M.	A.E. (MNDO)	A.E. (AM1)
21	-22,09	-20,85
20	-19,10	-18,19
19	-13,97	-14,78
18	-11,10	-12,17
17	-10,76	-11,60
16	-1,76	-1,75

Tabela 3.2.5 - Afinidades eletrônicas através do método HAM/3 com geometria otimizada pelo MNDO e AM1. Piridina

O. M.	A.E. (MNDO)	A.E. (AM1)	A.E.* [41] (Exper.)	A.E. [42] Exper.
21	-19,59	-18,91	-20,20	
20	-16,42	-16,55	-16,86	
19	-15,15	-15,40	-15,73	
18	-4,25	-4,34	-4,39	-4,58
17	-1,02	-1,04	1,07	-1,20
16	-0,38	-0,42	-0,39	-0,62
	0,25	0,20	0,18	Desvio médio absoluto

* A.E.'s calculadas a partir de geometrias moleculares experimentais

Tabela 3.2.6 - Afinidades eletrônicas através do método HAM/3 com geometria otimizada pelo MNDO e AM1. Ácido Nicotínico

O. M.	A.E. (MNDO)	A.E. (AM1)
29	-10,59	-10,01
28	-9,20	-9,31
27	-4,13	-4,26
26	-1,65	-1,67
25	0,17	0,18
24	0,80	0,84

Tabela 3.2.7 - Afinidades eletrônicas através do método HAM/3 com geometria otimizada pelo MNDO e AM1. Ácido Nicotínico Metil Éster

O. M.	A.E. (MNDO)	A.E. (AM1)
32	-8,80	-8,62
31	-6,92	-6,26
30	-4,22	-4,38
29	-1,77	-1,81
28	0,13	0,10
27	0,70	0,72

Tabela 3.2.8 - Afinidades eletrônicas através do método HAM/3 com geometria otimizada pelo MNDO e AM1. Nicotinamida

O. M.	A.E. (MNDO)	A.E. (AM1)
29	-13,05	-13,42
28	-10,96	-11,16
27	-4,26	-4,40
26	-1,86	-1,90
25	0,06	0,03
24	0,57	0,53

Tabela 3.2.9 - Afinidades eletrônicas através do método HAM/3 com geometria otimizada pelo MNDO e AM1. N,N-diêtilnicotinamida

O. M.	A.E. (MNDO)	A.E. (AM1)
41	-8,82	-9,90
40	-8,06	-8,65
39	-3,86	-4,05
38	-1,44	-1,53
37	0,39	0,32
36	0,93	0,87

3.3 Afinidade Eletrônica Vertical

Através dos diagramas de Afinidade Eletrônica Vertical, podemos traçar a tendência relativa das afinidades eletrônicas em aumentar ou diminuir, quando variamos certos substituintes.

De acordo com o diagrama 3.3.1, podemos concluir que:

- A afinidade eletrônica dos O.M.'s correspondentes aumenta com a introdução do grupo ácido no anel piridínico.

Estamos tratando de O.M.'s desocupados e esses O.M.'s têm comportamento, em geral, diferente de O.M.'s ocupados.

Sabemos, contudo, que o grupo carboxílico é receptor de elétrons. Talvez seu efeito se estenda também aos O.M.'s desocupados, tornando-os mais a fim de elétrons.

- Ao substituírmos o grupo (-COOH) por (-COOMe), no anel piridínico, notamos que as afinidades eletrônicas dos O.M.'s correspondentes permanecem praticamente inalteradas.
- Ao substituírmos o grupo (-COOMe) por (-CONH₂), as afinidades eletrônicas dos O.M.'s correspondentes diminuem.
- Ao trocarmos o grupo (-CONH₂) por (-CONEt₂), as afinidades eletrônicas dos O.M.'s correspondentes aumentam.

Para os níveis mais baixos desocupados, as afinidades eletrônicas parecem não variar em muito, com a variação dos grupos substituintes no anel piridínico.

O efeito doador ou receptor de elétrons desses grupos parece não exercer tanta influência na afinidade eletrônica desses O.M.'s desocupados de níveis mais baixos.

Analizando o diagrama 3.3.2:

- O nível mais baixo desocupado, para a sequência molecular apresentada, praticamente não varia com a variação dos grupos substituintes.

De maneira geral, as afinidades eletrônicas dos níveis mais elevados, dos O.M.'s correspondentes, aumentam na sequência molecular apresentada.

Ora, o poder doador de elétrons dos grupos substituintes também aumenta na sequência apresentada, o que leva a reforçar a idéia de que o poder doador ou receptor de elétrons do grupo substituinte não deve interferir na afinidade eletrônica dos O.M.'s desocupados.

Observando o diagrama 3.3.3, podemos salientar que há uma certa tendência nas A.E.'s, dos O.M.'s correspondentes, em diminuir quando passamos da molécula de ácido nicotínico metil éster para a molécula de metil formato.

Observando o diagrama 3.3.4, notamos certa tendência nas A.E.'s, de O.M.'s correspondentes, em diminuir quando passamos da molécula de N,N-diethylnicotinamida para a molécula de N,N,-dimetilformamida.

3.4 Diagramas

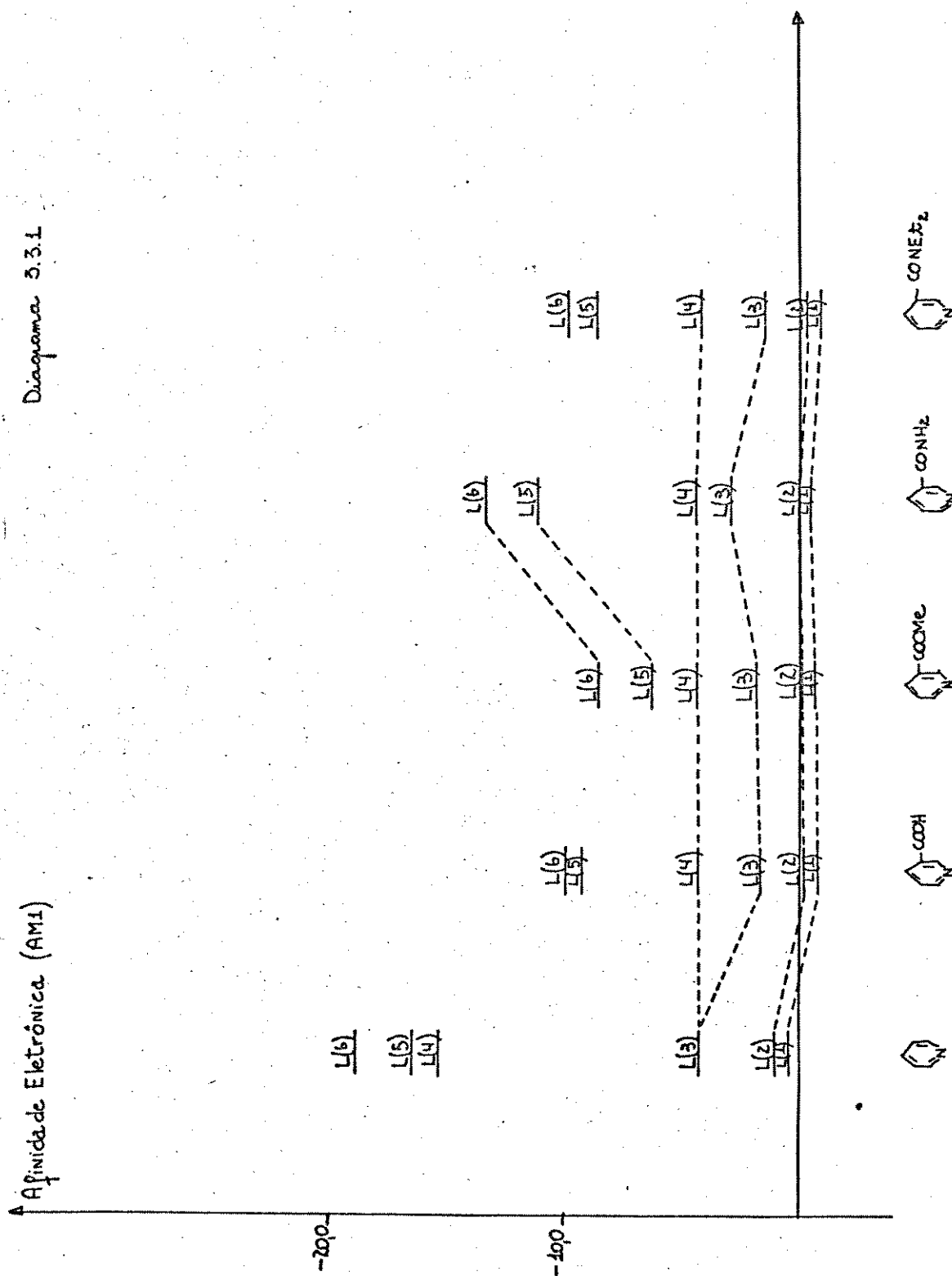
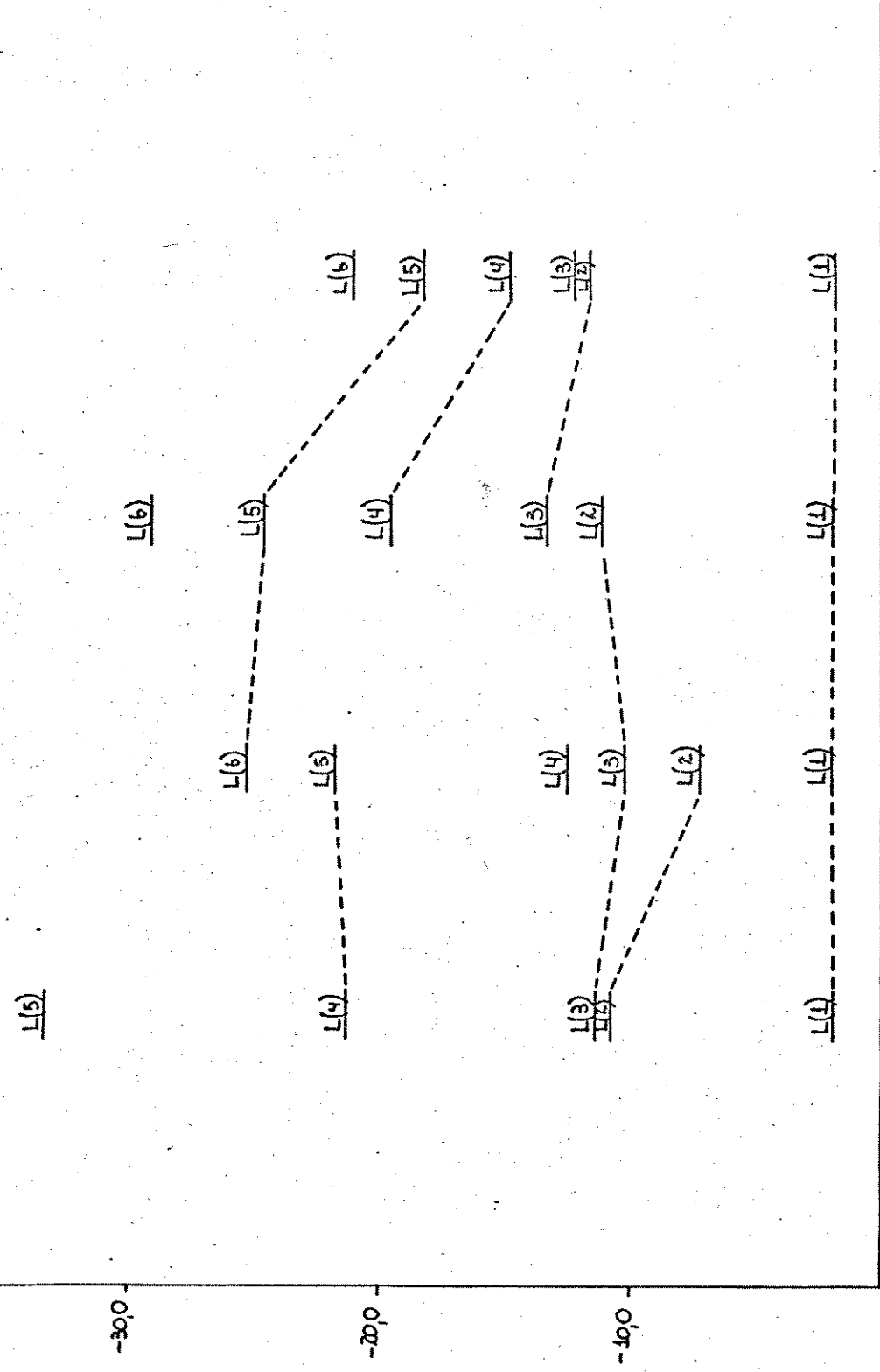


Diagrama 3.3.2

Afinidade Eletrônica (AM_E)



Δ Afinidade Eletrônica (eV)

Diagrama 3.3.3

L(5)

-300

-200

-100

L(6)

L(5)

L(4)

L(6)

L(5)

L(3)

L(4)

L(3)

L(2)

L(1)

L(2)

L(1)

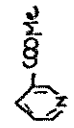
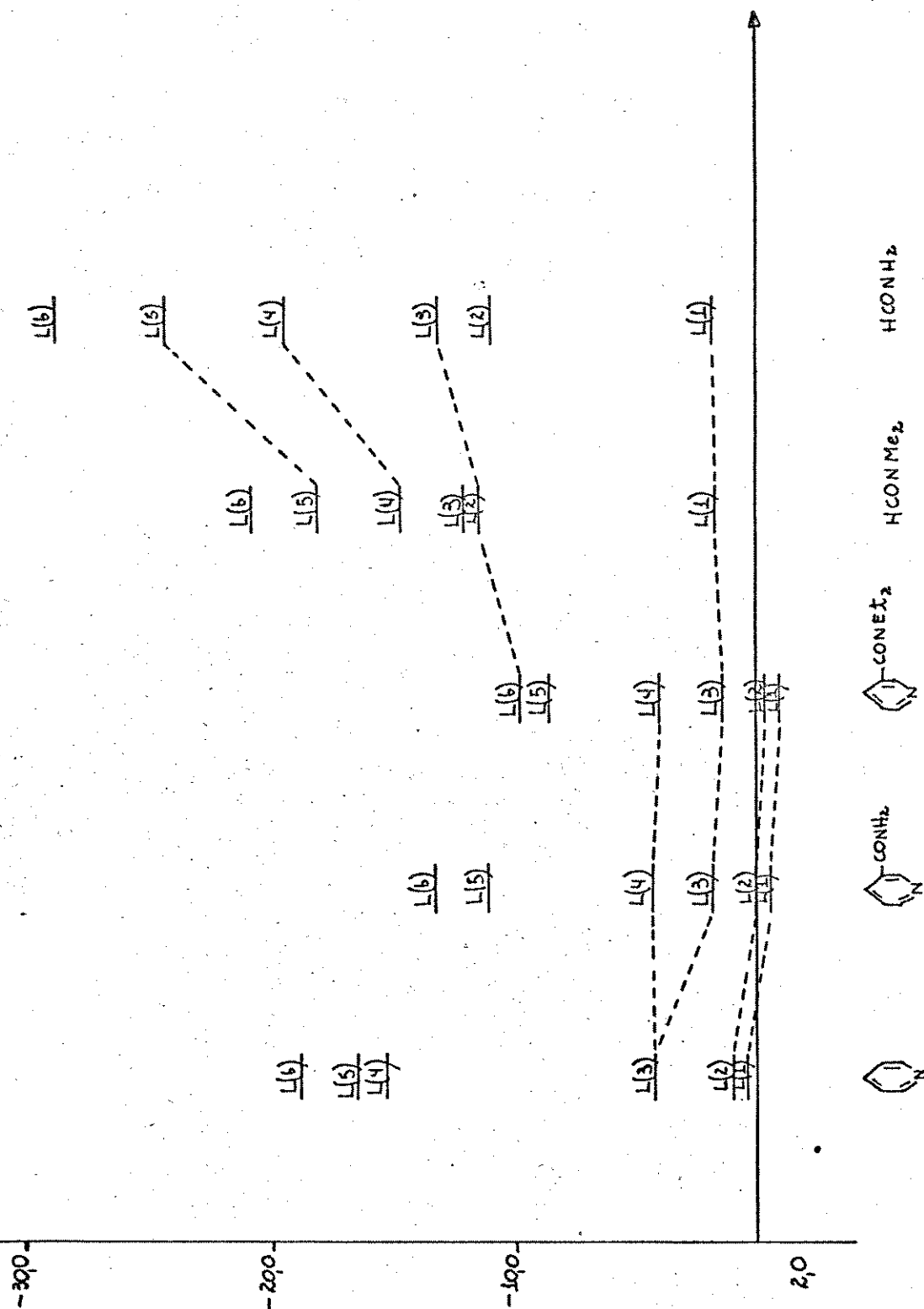


Diagrama 33.4

Δ Afinidade Eletrônica (AME)



Capítulo 4

Conclusão Geral

1. Para as moléculas estudadas, foram calculadas geometrias através dos métodos semi-empíricos MNDO e AM1, as quais foram comparadas com valores experimentais. A média dos desvios médios absolutos para comprimentos de ligação foi de 0,029 quando o método empregado foi o MNDO e 0,034 quando usado o AM1. Para ângulos de ligação a média dos desvios médios absolutos foi de 4,22 quando utilizamos o método MNDO e 3,99 quando o método AM1 foi utilizado.

Portanto, as diferenças entre estes cálculos MNDO e AM1 são bastante pequenas, proporcionando, praticamente, os mesmos resultados.

2. Calculamos os P.I.'s pelo método semi-empírico HAM/3 através de geometrias otimizadas pelo MNDO e AM1. Assim conseguimos designar todo o espectro de fotoelétrons para as moléculas que não estavam elucidadas. Isso foi possível através de comparação sistemática entre O.M.'s de uma molécula padrão já conhecida, no caso a piridina, com O.M.'s obtidos através do método HAM/3.

A média dos desvios médios absolutos para os P.I.'s, calculados pelo HAM/3, com geometrias otimizadas pelo MNDO, foi de 0,54 e, com geometrias otimizadas pelo AM1, foi de 0,52. Portanto, para as moléculas estudadas, o método pelo qual as geometrias foram otimizadas não muda, significativamente, os valores obtidos de P.I.'s.

3. Afinidades eletrônicas foram também calculadas através do método HAM/3.

Estudamos o efeito de substituintes para potenciais de ionização, assim como, para afinidades eletrônicas. Verificamos que alguns orbitais moleculares ocupados são afetados, significativamente, com os substituintes. Alguns dos potenciais de ionização das moléculas variam, sensivelmente, dependendo do caráter doador ou aceptor de elétrons dos substituintes. Por outro lado, afinidades eletrônicas das moléculas variam pouco. Não são afetadas com substituintes como nos cálculos de P.I.'s.

Apêndice

O objetivo do desenvolvimento de métodos semi-empíricos para cálculos de propriedades moleculares é suprir áreas onde não existam dados experimentais ou onde procedimentos experimentais comuns falham ou onde o tempo computacional gasto com cálculos teóricos é muito grande.

[A] O Método MNDO [5] (Modified Neglect of Diatomic Overlap)

O método MNDO é uma versão semi-empírica do método de Roothaan [6]-Hall [7] (RH) do O.M.-LACO-SCF.

Para tornar os cálculos MNDO viáveis, economicamente, tornou-se necessário simplificar o tratamento RH.

Aproximações do Método MNDO

Aproximação principal: "O método MNDO é restrito às moléculas de *camada fechada* e aos *elétrons de valência* nas mesmas. Estes elétrons são assumidos mover-se num campo de centro fixo composto de núcleo e elétrons de camada mais interna". Os O.M.'s da camada de valência (Ψ_i) são representados por combinações lineares de O.A.'s da camada de valência (ϕ_v):

$$\Psi_i = \sum_v C_{vi} \phi_v \quad (A.1)$$

Os coeficientes C_{vi} são encontrados a partir das equações de Roothaan-Hall que, na aproximação NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) [8,9], assumem a forma:

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - E_i \delta_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0 \quad (\text{A.2})$$

onde

- E_i é autovalor do O.M. Ψ_i
- $\delta_{\mu\nu}$ é o Kronecker δ
- $F_{\mu\nu}$ são os elementos da matriz Fock

A energia eletrônica (E_{el}) é dada por:

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) \quad (\text{A.3})$$

onde

- $P_{\mu\nu}$ é um elemento da matriz ordem de ligação
- $H_{\mu\nu}$ é o hamiltoniano correspondente a um elétron

Assumindo que os O.A.'s ϕ_{μ} e ϕ_{ν} são centrados no átomo A e o O.A. ϕ_{λ} e ϕ_{σ} no átomo B ($A \neq B$), podemos escrever os elementos da matriz Fock NDDO como:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\mu,B} + \sum_{\nu}^A P_{\mu\nu} [(\mu\mu, \nu\nu) - \frac{1}{2}(\mu\nu, \mu\nu)] + \sum_B \sum_{\lambda, \sigma}^B P_{\lambda\sigma} (\mu\mu, \lambda\sigma) \quad (\text{A.4})$$

$$F_{\mu\nu} = \sum_B V_{\mu\nu,B} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} [3(\mu\nu, \mu\nu) - (\mu\mu, \nu\nu)] + \sum_B \sum_{\lambda, \sigma}^B P_{\lambda, \sigma} (\mu\nu, \lambda\sigma) \quad (\text{A.5})$$

$$F_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu}^A \sum_{\sigma}^B P_{\nu\sigma} (\mu\nu, \lambda\sigma) \quad (\text{A.6})$$

onde:

- $U_{\mu\mu}$ = energias um centro—um elétron que representa a soma da energia cinética de um elétron no orbital atômico ϕ_{μ} do átomo A e sua energia potencial devido à atração pelo núcleo do átomo A
- $(\mu\mu, \nu\nu)$ = integrais de repulsão um centro—dois elétrons, isto é, integrais de Coulomb
- $(\mu\nu, \mu\nu)$ = integrais de repulsão um centro—dois elétrons, isto é, integrais de troca
- $(\mu\nu, \lambda\nu)$ = integrais de repulsão dois centros—dois elétrons
- $\beta_{\mu\nu}$ = integrais de ressonância nuclear dois centros—um elétron
- $V_{\mu\nu,B}$ = atrações dois centros—um elétron entre um elétron na distribuição Ψ_{μ}, Ψ_{ν} do átomo A e o núcleo do átomo B

A energia total da molécula (E_{tot}^{mol}) é a soma da energia eletrônica E_{el} e as repulsões

E_{AB}^{nucleo} entre os núcleos dos átomos A e B:

$$E_{tot}^{mol} = E_{el} + \sum_A \sum_{B} E_{AB}^{nucleo} \quad (\text{A.7})$$

As energias eletrônicas dos átomos são calculadas usando as mesmas aproximações e parâmetros que nos cálculos moleculares NDDO [8,9].

Nos cálculos MNDO, os vários termos da matriz Fock e as repulsões E_{AB}^{nucleo} não são calculadas analiticamente.

Eles são determinados ou de dados experimentais ou de expressões semi-empíricas que contém parâmetros numéricos que possam ser ajustados para encontrar dados experimentais. Esses parâmetros ajustáveis devem compensar a ausência de correlação eletrônica e os erros adicionais devido às simplificações do esquema NDDO.

Dewar e Thiel, autores do método MNDO, desenvolveram um modelo semi-empírico para as integrais de repulsão $(\mu\nu, \lambda\sigma)$. Suas aproximações básicas são as seguintes: as integrais de repulsão $(\mu\nu, \lambda\sigma)$ representam a energia de interação entre as distribuições de carga $e\phi_\mu\phi_\nu$ no átomo A e $e\phi_\lambda\phi_\sigma$ no átomo B, sendo e carga elementar. Classicamente, elas são iguais à soma de todas as interações entre os momentos multipolos M_{lm} das duas distribuições de carga, sendo que as letras l e m especificam a ordem e orientação dos multipolos. Baseado neste conceito clássico, as integrais de repulsão dois centros são expandidas [10,11] em termos de interações semi-empíricas multipolo—multipolo $[M_{l_1 m_1}^A, M_{l_2 m_2}^B]$:

$$(\mu\nu, \lambda\sigma) = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_m [M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B] \quad (A.8)$$

onde

$$[M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B] = \frac{e^2}{2^{l_1+l_2}} \sum_{i=1}^{2^{l_1}} \sum_{j=1}^{2^{l_2}} f_1(R_{ij}) \quad (\text{A.9})$$

Cada multipolo M_{lm} é representado por uma configuração apropriada $[M_{lm}]$ de 2^l cargas pontuais de magnitude $\frac{e}{2^l}$. A interação $[M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B]$ entre dois multipolos é então calculada pela fórmula semi-empírica acima, onde R_{ij} é a distância entre as cargas pontuais i e j nos átomos A e B.

Para a função semi-empírica $f_1(R_{ij})$ em (A.9), os autores usaram fórmulas baseadas na aproximação de Dewar-Sabelli [12]-Klopman [13] (DSK):

$$f_1(R_{ij}) = [R_{ij}^2 + (\rho_i^A + \rho_i^B)^2]^{-1/2} \quad (\text{A.10})$$

Com um conjunto de bases sp, a função faz uso de três termos adicionais ρ_l para cada elemento, os quais são característicos do monopolo, dipolo e quadrupolo ($l = 0, 1, 2$).

Os termos ρ_l são escolhidos para interações entre dois monopolos (gs), dois dipolos (hsp) e dois quadrupolos (hpp).

Na aproximação DSK, ρ_0 é igual a $\frac{e^2}{2g_{ss}}$.

Os valores para ρ_1 e ρ_2 são calculados por métodos numéricos.

As expressões semi-empíricas para as integrais de repulsão MNDO dois centros são dadas por (A.8), (A.9) e (A.10).

As funções para atrações núcleo—elétron e repulsões núcleo-núcleo são, respectivamente:

$$V_{\mu\nu,B} = -Z_B(\mu^A \nu^A, S^B S^B) \quad (\text{A.11})$$

$$E_{AB}^{\text{nucleo}} = Z_A Z_B (S^A S^A, S^B S^B) + f_3(R_{AB}) \quad (\text{A.12})$$

onde Z_A e Z_B são as cargas nucleares.

Nos cálculos MNDO, experimenta-se diferentes expressões para a função $f_3(R_{AB})$. Estas expressões, usualmente, incluem um termo exponencial da forma $\exp(-\alpha R_{AB})$, com um parâmetro ajustável α , de modo que a repulsão líquida entre átomos neutros desaparece no limite $R_{AB} \rightarrow \infty$.

As integrais de ressonância, $\beta_{\mu\lambda}$, são assumidas ser proporcionais às correspondentes integrais de recobrimento, $S_{\mu\lambda}$:

$$\beta_{\mu\lambda} = f_4(R_{\mu\lambda}) S_{\mu\lambda} \quad (\text{A.13})$$

As integrais de recobrimento ($S_{\mu\lambda}$) são determinadas analiticamente.

Para $f_3(R_{AB})$ e $f_4(R_{AB})$ usam-se parâmetros atômicos, no MNDO.

Para repulsão eletrostática líquida entre dois átomos neutros, utiliza-se a equação empírica:

$$f_3(R_{AB}) = -Z_A Z_B (S^A S^A, S^B S^B) [e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}] \quad (\text{A.14})$$

α é um parâmetro atômico ajustável.

Para as pares N-H e O-H, usa-se uma expressão ligeiramente modificada:

$$f_3(R_{XH}) = -Z_X Z_H (S^X S^X, S^H S^H) [(R_{XH}/A^0) e^{-\alpha_X R_{XH}} + e^{-\alpha_H R_{XH}}] \quad (A.15)$$

(X = N, O)

A função $f_4(R_{AB})$ na equação (A.13) foi escolhida como:

$$f_4(R_{AB}) = -(\beta_\mu^A + \beta_\lambda^B)/2 \quad (A.16)$$

onde β_μ^A é um parâmetro ajustável característico do O.A. ϕ_μ no átomo A.

Deficiências no método MNDO:

- Não reprodução de ligações com hidrogênio
- Energias que são muito positivas para muitas moléculas e muito negativas para outras contendo anéis de quatro membros
- Energias de ativação que tendem a ser muito grandes

Depois de muitos anos de esforços na tentativa de corrigir estes erros, foi criado um novo procedimento semi-empírico: Austin Model 1 (AM1).

[B] O Método AM1 [14]

Neste método, os erros encontrados no MNDO foram amplamente corrigidos.

O AM1 foi parametrizado para elementos "orgânicos" (CHON), embora nenhum problema deva aparecer estendendo-o para outros elementos.

Este método visa permitir que cálculos grandes possam ser feitos, com melhora na precisão de resultados, sem aumento no tempo computacional.

Seus resultados são comparados com aqueles obtidos através dos métodos *ab initio* que requerem muito mais tempo computacional.

Os erros apontados no MNDO são devidos à tendência à superestimar as repulsões entre átomos quando se separam da distância de Van der Waals.

No AM1, mudou-se a função de repulsão (E_{AB}) do núcleo, adicionando-se termos gaussianos.

O E_{AB}^{nucleo} é como segue:

$$E_{AB}^{nucleo} = Z_A Z_B \gamma_{SS} [1 + F(A) + F(B)] \quad (B.1)$$

onde:

$$\bullet F(A) = \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \sum_i K_{Ai} \exp[L_{Ai} (R_{AB} - M_{Ai})^2]$$

$$\bullet F(B) = \exp(-\alpha_B R_{AB}) + \sum_j K_{Bj} \exp[L_{Bj} (R_{AB} - M_{Bj})^2]$$

O simbolismo é o mesmo que no MNDO.

Os valores dos parâmetros L (os quais determinam as medidas das gaussianas) não foram críticos, apenas um valor comum foi usado para a maioria delas.

Os parâmetros M e K foram todos otimizados.

O método AM1 representa uma melhora sensível sobre o MNDO sem aumento no tempo computacional.

As principais vantagens do AM1 são a sua habilidade em reproduzir ligações de hidrogênio e a promessa de melhores estimativas de energias de ativação para reações.

[C] Cálculo dos Potenciais de Ionização pelo Método HAM/3 [15,16]

A expressão de energia E_μ (Rydberg) de um elétron μ em um átomo A, segundo Slater, é:

$$E_\mu = -\xi_\mu^2 \quad (C.1)$$

onde ξ_μ é o expoente orbital.

$$\xi_\mu = (Z_A - S_\mu)/n_\mu \quad (C.2)$$

onde

• Z_A é a carga nuclear

• S_μ é a blindagem

• n_μ é o número quântico principal

Slater afirma, porém, que a blindagem depende, sobretudo, de outros elétrons no átomo e dá valores aproximados das constantes de blindagem $\tau_{\nu\mu}$ (p.e. 0,85; 0,35; 0,30).

Essa afirmação resulta na seguinte expressão para a energia total E de um átomo:

$$E = - \sum_{\mu} (P_{\mu\mu}/n_\mu^2) [Z_A - (P_{\mu\mu} - 1)\tau_{\mu\mu} - \sum_{\nu \neq \mu} P_{\nu\nu}\tau_{\nu\mu}]^2 \quad (C.3)$$

onde $P_{\mu\mu}$ é o elemento da matriz densidade que descreve o número de elétrons no orbital μ .

Esta fórmula mais as constantes de blindagem de Slater fornece boas energias totais para átomos.

L. Åsbrink, E. Lindholm e C. Fridh esforçaram-se na tentativa de encontrar constantes de blindagem melhoradas. Os resultados não foram muito favoráveis, pois as "constantes" de blindagem deveriam ser *funções* da natureza do átomo.

Por tentativa e erro encontraram uma expressão mais apropriada, embora expressões ainda melhores possam ser encontradas, algumas vezes, se mais parâmetros forem usados:

$$r_{\nu\mu} = a_{\nu\mu} - (b_{\nu\mu} + c_{\nu\mu}Z_A)/\xi_\mu \quad (\text{C.4})$$

onde

• a , b e c são constantes e

• ξ_μ o expoente orbital do elétron blindado

A determinação destas constantes de blindagem foi feita pelo uso de energias totais de 311 espécies atômicas diferentes. Essas energias totais calculadas dos átomos concordam muito bem com os valores experimentais. Átomos leves e pesados, com pouco e muitos elétrons, foram incluídos nas 311 espécies atômicas. O erro médio é de 0,16 eV.

Essa aproximação da constante de blindagem atômica representa um progresso em relação ao modelo original de Slater [17], no qual tais constantes são números, que não representam a interdependência dos elétrons no átomo.

O sucesso dessa fórmula de energia total para átomos a fez desejável no tratamento de moléculas.

A energia total E é uma função dos elementos da matriz densidade $P_{\mu\nu}$. $P_{\mu\nu}$ é uma função de $C_{\mu i}$, de acordo com:

$$P_{\mu\nu} = \sum_i q_i C_{\mu i} C_{\nu i} \quad (\text{C.5})$$

onde q_i é a carga no orbital i .

Usando o método variacional, temos diretamente:

$$\sum_\nu (\delta E / \delta P_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0 \quad (\text{C.6})$$

O elemento da matriz Fock $F_{\mu\nu}$ é dado pela seguinte expressão:

$$F_{\mu\nu} = \frac{\delta E}{\delta P_{\mu\nu}} \quad (\text{C.7})$$

Se a carga eletrônica no orbital molecular Ψ_i é q_i e se nós removermos uma fração muito pequena de sua carga, dq_i , da molécula, obteremos o Potencial de Ionização diferencial, $\frac{\delta E}{\delta q_i}$.

$$\frac{\delta E}{\delta q_i} = \sum_{\mu\nu} \frac{\delta E}{\delta P_{\mu\nu}} \frac{\delta P_{\mu\nu}}{\delta q_i} = \sum_{\mu\nu} F_{\mu\nu} \frac{\delta P_{\mu\nu}}{\delta q_i} = \sum_{\mu\nu} F_{\mu\nu} C_{\mu i} C_{\nu i} = \epsilon_i \quad (\text{C.8})$$

onde

• ϵ_i é a energia do orbital molecular

• $P_{\mu\nu}$ está definido em (C.5)

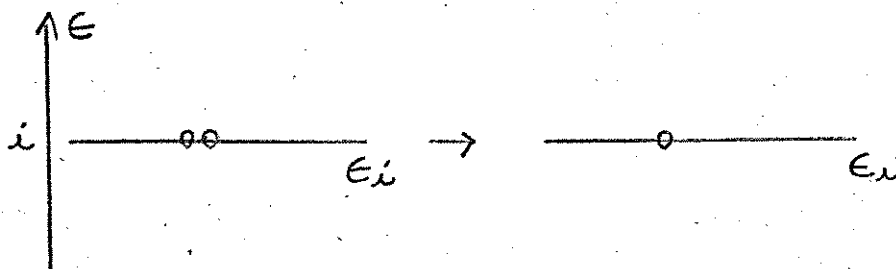
• $F_{\mu\nu}$ está definido em (C.7)

O Potencial de Ionização PI_i é, então, obtido pela integração do potencial de ionização diferencial:

$$PI_i = \int_{q_i=2}^1 \epsilon_i dq_i \approx -\epsilon_i \quad (C.9)$$

onde $q_i = \frac{3}{2}$

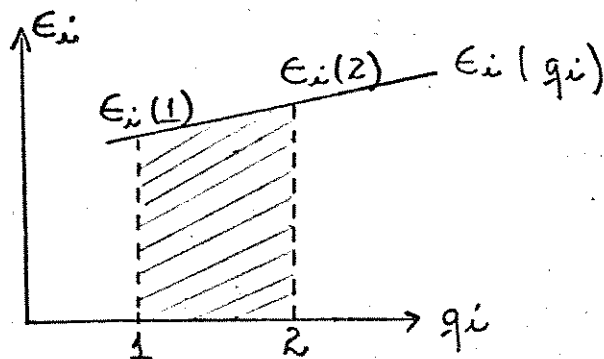
Graficamente, temos:



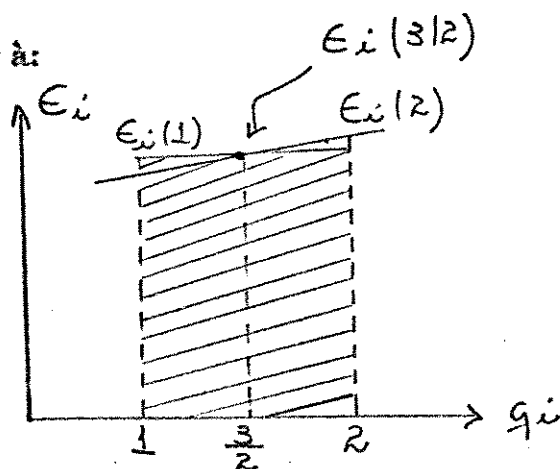
a.1) orbital molecular
não ionizado com
dois elétrons
($q_i = 2$)

a.2) orbital molecular
depois de ionizado
com um elétron
($q_i = 1$)

A integral (C.9) é dada pela área sob o gráfico:



Que é similar à:



onde

$$PI_i = \int_2^1 \epsilon_i dq_i$$

$$\cong (1 - 2) \cdot \epsilon_i\left(\frac{3}{2}\right)$$

$$= -\epsilon_i\left(\frac{3}{2}\right)$$

$$= -\epsilon_i \text{ com } q_i = \frac{3}{2}$$

A expressão obtida mostra que o Potencial de Ionização no orbital molecular i é o negativo da energia deste orbital com carga $q_i = 1,5$.

Este resultado matemático resultou no conceito de "estado de transição", primeiro introduzido por Slater.

Porém, ao invés de removermos $\frac{1}{2}$ elétron de um orbital molecular qualquer Ψ_i , é conveniente removermos a carga $-\frac{1}{2}$ uniformemente de todos os orbitais ocupados. A este procedimento damos o nome de "ionização difusa".

Isso é feito com o intuito de reduzir o número de cálculos SCF que o computador vai realizar.

No programa HAM/3, isto é realizado simplesmente pela adição da palavra-código "PES" [18].

Referências

- [1] D. Dougherty, E.S. Younathan, R. Voll, S. Adbulnur e S.P. Mc Glynn, *J. Electron Spectrosc. and Rel. Phenom.* **13**, 379 (1978).
- [2] L. Pauling, *Como Viver Mais e Melhor*, Ed. Best Seller, São Paulo, 1988, p. 372.
- [3] L. Pauling, *Como Viver Mais e Melhor*, Ed. Best Seller, São Paulo, 1988, p. 104.
- [4] C.E. Corbett, *Farmacodinâmica*, Livraia Ed. Artes Médicas, São Paulo, 1973, p. 691.
- [5] M.J.S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**:15, 4899 (1977).
- [6] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [7] G.G. Hall, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **205**, 511 (1951).
- [8] J.A. Pople, D.L. Beveridge and P.A. Dobosh, *J. Chem. Phys.* **47**, 2026 (1967).
- [9] J.A. Pople, D.P. Santry and G.A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43**, S129 (1965).
- [10] R.G. Parr, *J. Chem. Phys.* **33**, 1184 (1960).
- [11] B. Voigt, *Theor. Chim. Acta* **31**, 289 (1973).
- [12] M.J.S. Dewar and N.L. Hojvat (Sabelli), *J. Chem. Phys.* **34**, 1232 (1961); *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **264**, 431 (1961); M.J.S. Dewar and N.L. Sabelli, *J. Phys. Chem.* **66**, 2310 (1962).
- [13] G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4550 (1964).
- [14] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy and J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).
- [15] L. Åsbrink, C. Fridh and E. Lindholm, *Chem. Phys. Lett.* **52**, 63 (1977).
- [16] L. Åsbrink, C. Fridh and E. Lindholm, *Chem. Phys. Lett.* **52**, 69 (1977).
- [17] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **57**, 36 (1930).
- [18] E. Lindholm, L. Åsbrink, *Molecular Orbitals and their Energies, Studied by the Semiempirical HAM Method*, Srpinger-Verlag Berlin Heidelberg, Alemanha, 1985, p. 105.
- [19] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, 1967, p. 624.
- [20] R.F. Curl Jr., *J. Chem. Phys.* **30**, 1529 (1959).

- [21] T. Kyuha and L. Keller, *J. Mol. Struct.* 27, 225 (1975).
- [22] H. Ohtaki, S. Itoh, I. Yamaguchi, S. Ishiguro, B.M. Rodi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56(11), 3406 (1983).
- [23] L. Nygaard, B. Bak, J.R. Andersen, *J. Mol. Spectrosc.* 2, 361 (1958).
- [24] A. Kutoglu and C. Scheringer, *Acta Crystallogr., Sect C* 39, 232 (1983).
- [25] W.B. Wright, G.S.D. King, *Acta Crystallogr.* 6, 305 (1953).
- [26] W.B. Wright, G.S.D. King, *Acta Crystallogr.* 7, 283 (1954).
- [27] A. Padva, P.R. LeBreton, R.J. Dinerstein, J.N.A. Ridyard, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 60:4, 1262 (1974).
- [28] T. Koopmans, *Physica* 1, 104 (1933).
- [29] D.P. Chong, F.G. Herring and D. McWilliams, *J. Chem. Phys.* 61, 78 (1974).
- [30] L.S. Aderbaum and W. Domcke, *Advances in Chemical Physics* 36, 205 (1977).
- [31] L. Åsbrink, C. Fridh and E. Lindholm, *Chem. Phys. Lett.* 52, 72 (1977).
- [32] D.P. Chong, *J. Mol. Sci.* 2, 55 (1982).
- [33] E. Lindholm, L. Åsbrink, *Molecular Orbitals and their Energies - Studied by the Semiempirical HAM Method*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Alemanha, 1985, p. 105.
- [34] E. Lindholm, L. Åsbrink, *Molecular Orbitals and their Energies - Studied by the Semiempirical HAM Method*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Alemanha, 1985, p. 110.
- [35] W. Von Niessen, G. Bieri, L. Åsbrink, *J. Electron Spectrosc. and Rel. Phenom.* 21:2, 183 (1980).
- [36] L. Åsbrink and A. Svensson, W. Von Niessen, G. Bieri, *J. Electron Spectrosc. and Rel. Phenom.* 24:3, 304 (1981).
- [37] Y. Takahata, *An. Acad. Bras. Cienc.* 57:1, 35 (1985).
- [38] R. Gleiter, E. Heilbronner and V. Hornung, *Helv. Chim. Acta* 55:29, Fasc. 1, 256 (1972).
- [39] L. Sanche and G.J. Schulz, *Phys. Rev. A* 5, 1672 (1972).
- [40] E. Lindholm, L. Åsbrink, G. Bieri and C. Fridh, *Int. J. Quantum Chem.* 14, 737 (1978).
- [41] B. Bak, L. Hansen-Nygaard and J. Rastrup-Andersen, *J. Mol. Spectrosc.* 2, 361 (1958).
- [42] K.D. Jordan and P.D. Burrow, *Acc. Chem. Res.* 11, 341 (1978).