

Dissertação de Mestrado

Estudo Teórico de Equilíbrios Tautoméricos Contendo **C** e **Si** como
Átomos Centrais Averiguando-se Efeitos de Substituintes na
Afinidade por Prótons Através de Cálculos Teóricos
ab Initio e Funcional de Densidade

Ataualpa Albert Carmo Braga
atabraga@iqm.unicamp.br

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

Julho/2000

Este exemplar corresponde à redação final da dissertação
defendida por Ataualpa Albert Carmo Braga e aprovada
pelos membros da Banca Examinadora em 28 de Julho.

Agradecimentos

- Ao Nelson, por sua amizade, compreensão, e paciência; além de orientador dedicado e competente tornou-se um amigo, sempre presente quando necessário.
- Ao prof. Pires, meu sempre orientador, pelos vários bons exemplos de caráter e dedicação.
- Aos professores Rogério, Bassi, Munir, Takahata e Vazquez por tantos ensinamentos.
- Aos “irmãos” Dênis e Paulinho, e aos muitos colegas e amigos do bloco H.
- Ao amigo Klaus, por sua grande capacidade e paciência em ensinar.
- Ao Instituto de Química da Unicamp e CENAPAD/SP, por toda infraestrutura e suporte, indispensável à realização deste trabalho.
- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP – pelo apoio financeiro.

À Deus, por sempre cuidar tanto de mim.

Em Memória de minha querida tia Nina

Para

As “pequenas” de minha vida: Andreia e Laís. Nunca retribuirei tanto carinho.

Minha querida família: Seu Braga, Dona Maria, Régia e Endrizzo. Obrigado por tudo.

Resumo

Estudo teórico de equilíbrios tautoméricos contendo C e Si como átomos centrais averiguando-se efeitos de substituintes na afinidade por prótons através de cálculos teóricos

ab initio e funcional de densidade

Ataulpa Albert Carmo Braga, Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon

Palavras-Chave: *ab initio*, equilíbrio tautomérico, Método da Coordenada Geradora

Estudo teórico (*ab initio* e funcional de densidade) dos efeitos de diferentes substituintes, em equilíbrios tautoméricos: $\text{CH}_3(\text{Y}=\text{O})\text{CH}_2\text{-X} \rightleftharpoons \text{CH}_3(\text{Y-OH})=\text{CH-X}$, sendo $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}, \text{NH}_2$ ou OH e $\text{Y} = \text{C}$ ou Si . Fez-se a análise através do cálculo de propriedades eletrônicas: energia, geometria molecular e afinidade por próton. Os conjuntos de funções de base, e a correção do caráter difuso, usados na descrição dos elétrons de valência, foram obtidos pelo Método da Coordenada Geradora (MCG). Os elétrons internos foram representados pelo pseudopotencial (ECP), tornando menor o custo computacional. Empregaram-se métodos de cálculos teóricos na obtenção de energias precisas: Para o DFT usou-se o potencial B3PW91 e conjuntos de bases com a adição de funções de polarização. Para a obtenção de um cálculo *ab initio* a níveis mais altos, como QCISD(T)/(ECP/MCG+), fez-se uso de cálculos mais simples (MP2 e QCISD(T)) com conjuntos de bases sem funções extras (ECP/MCG) e MP2 com funções extras (ECP/MCG+). Os erros obtidos com cálculos *ab initio* para afinidade por próton para $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3$ e F , foram de 2, 4 e 9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente, e o valor experimental aceito de 10 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A afinidade por próton é resultado de vários fatores: eletronegatividade, efeito π doador, distribuição de carga e disposição estrutural das moléculas. Estes fatores podem proporcionar (ou não) uma estabilização adicional das estruturas presentes nos equilíbrios tautoméricos considerados. Qualquer alteração nas diferenças entre as energias das formas protonadas e desprotonadas afetam os valores da afinidade por próton. A discussão destes efeitos resulta na explicação da seqüência da afinidade protônica obtida para os equilíbrios tautoméricos. Por exemplo, para as cetonas a maior afinidade por próton foi obtida com $\text{X} = \text{H}$. Devido à incapacidade do hidrogênio em dispersar a carga negativa da forma desprotonada, conseqüência do pequeno efeito indutivo e estérico (volume). A menor afinidade por próton foi obtida quando $\text{X} = \text{Cl}$. Este átomo pertence ao segundo período. Possui um grande volume atômico e uma pequena competição entre os efeitos π doador e σ aceptor.

Abstract

Theoretical study of tautomeric equilibria with C and Si like central atoms, inquiring the substituents effects on proton affinity by theoretical calculations

***ab initio* and density functional**

Ataulpa Albert Carmo Braga, Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon

Key-words: ab initio, tautomeric equilibrium, Generator Coordinate Method

Theoretical study (*ab initio* and density functional) of the effects to different substituents, in tautomeric equilibrium: $\text{CH}_3(\text{Y}=\text{O})\text{CH}_2\text{-X} \rightleftharpoons \text{CH}_3(\text{Y-OH})=\text{CH-X}$, with $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}, \text{NH}_2$ or OH and $\text{Y} = \text{C}$ or Si . The analysis was carried out through calculation of electronic properties: energy, molecular geometry and proton affinity. The basis sets used in the description of the valence electrons, and correction of the diffuse character, were obtained with Generator Coordinate Method (GCM). The core electrons were represented by pseudopotential (ECP), resulting lower the computer processing cost. Theoretical calculation method was employed to obtain the precise energy: In DFT we used the potential B3PW91 and basis sets with the addition of polarization functions. To obtain an *ab initio* calculation at high level, like QCISD(T)/(ECP/GCM+), we use simpler calculations (MP2 and QCISD(T)) with basis set without extra functions (ECP/GCM) and MP2 with extra functions (ECP/GCM+). The resulting errors of *ab initio* calculations for the proton affinity for $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3$ and F , were 2, 4 and 9 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectively, and the experimental values accepted are 10 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The proton affinity depends on several factors: electronegativity, π donor effect, charge distribution and structural disposition of the molecules. These factors can provide (or not) an additional stabilization to the present structures in the considered tautomeric equilibria. Any alteration in the differences between the energy of the protonate and deprotonate forms can affect the values of the proton affinity. The discussion of these effects results in the explanation of the sequence obtained to proton affinity in tautomeric equilibria. For example, in ketones, the largest proton affinity was obtained with $\text{X} = \text{H}$. It is due to the inability of the hydrogen in dispersing the negative charge in the deprotonate form, because of the small inductive and steric (volume) effect. The smallest proton affinity was obtained when $\text{X} = \text{Cl}$. This atom belongs to the second period. It possesses a large atomic volume and there is no large competition between π donor and the σ acceptor (electronegativity) effect.

Súmula Curricular

1. Informações Pessoais

- Estado Civil: Casado
- Nacionalidade: Brasileira
- Idade: 25
- Local de Nascimento: Fóz do Iguaçu

2. Formação Acadêmica

- *Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP*
 - Mestrado em Química: Julho de 2000
 - Licenciado em Química: Março de 2000
 - Bacharelado em Química: Fevereiro de 1998

3. Cursos

- *Centro de Computação – UNICAMP*
 - Unix Avançado – Programação C-Shell
 - Introdução à Programação C
- *Cenapad – UNICAMP*
 - Introdução ao Data Explorer

4. Simpósios e Congressos

- X Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 1999. Caxambu, M.G – Brasil
- XXII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1999. Poços de Caldas, M.G – Brasil
- XXI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1998. Poços de Caldas, M.G – Brasil
- XX Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1997. Poços de Caldas, M.G – Brasil
- V Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, 1997. Campinas, S.P – Brasil
- IX Encontro Nacional de Química Analítica, 1997. São Carlos, S.P – Brasil
- IV Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, 1996. Campinas, S.P – Brasil

Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros iniciais e otimizados usados no desenvolvimento do conjunto de funções de base, pelo MCG com o potencial B3PW91, para o H, F e Cl. Sendo $N_{(s)}$, $N_{(p)}$ e $N_{(d)}$ respectivamente 7, 5 e 1. Exceto o H que apresenta $N_{(s)}$ igual a 5 e $N_{(p)}$ igual a 1.	20
3.2	Conjuntos de funções de bases adaptados a ECP, desenvolvidas para o Flúor.	23
4.1	Otimizações HF e MP2	27
4.2	Número total de funções de base, quantidade de funções excluídas e percentagem do número de funções de base excluídas nos cálculos QCISD(T) para moléculas no sistema ceto-enólico $CH_3C(=O)CH_2X \rightleftharpoons CH_3C(OH)=CHX$	30
4.3	Relação entre afinidade por próton de A^- (em $kJ \cdot mol^{-1}$) e o número de funções de base usadas nos cálculos QCISD(T), para moléculas pequenas.	31
4.4	Relação entre afinidade por prótons da forma desprotonada (em $kJ \cdot mol^{-1}$) e o número de funções de base usadas nos cálculos QCISD(T), para o equilíbrio acetona-enol.	31
4.5	Afinidades por prótons (em $kJ \cdot mol^{-1}$) de A^- calculadas com os potenciais B3LYP, B3PW91, e dados da literatura para alguns sistemas simples.	33
4.6	Comprimentos (em Å) e ângulos (em graus) de ligação para sistemas do equilíbrio acetona $\rightleftharpoons$ enol usando-se três metodologias diferentes.	35
4.7	Afinidades por prótons calculadas para a forma desprotonada A^- (em $kJ \cdot mol^{-1}$) usando os métodos HF e MP2 nas otimizações da geometria e com os funcionais B3LYP e B3PW91 do método DFT, para algumas moléculas simples.	35
4.8	Tempos de processamento para os cálculos de afinidade por prótons de espécies químicas, usando-se diferentes metodologias. Usou-se FreeBSD 3.3-RC como sistema operacional, sobre um Intel Pentium II, 333 MHz, 128 MB de RAM e HD IDE de 7,8 GB, fazendo-se uso do pacote Gaussian/94 para todos os cálculos.	37
4.9	Tempo de cálculos (em s) em relação ao número de primitivas envolvidas em cada etapa usada pelo método G2, em um Intel Pentium II para a obtenção da energia eletrônica e das frequências vibracionais para os sistemas CH_3F e CH_3Cl	38
4.10	Tempo de cálculo em relação ao número de primitivas envolvidas em cada passo do método $\approx QCISD(T)(ECP/MCG+)/HF(ECP/MCG)$, obtendo-se a energia final e frequências vibracionais otimizadas para CH_3F e CH_3Cl	39

4.11	Tempo de cálculo em relação ao número de primitivas envolvidas em cada passo do método B3PW91(ECP/MCG+)//B3PW91(ECP/MCG), obtendo-se a energia final e frequências vibracionais otimizadas para CH_3F e CH_3Cl	39
4.12	Tempos de CPU (em s) e desvios médios em processamento comparativos de cálculos em triplicata executados em nós com clock de 120 MHz presentes no CENAPAD, para sistemas moleculares usando diferentes metodologias empregadas no cálculo de afinidade por prótons	40
4.13	Tempo médio de processamentos (em s) para os métodos descritos neste trabalho e G2 para sistemas moleculares no cálculo de afinidade por prótons em nodes do CENAPAD com clock de 120 MHz e usando-se o programa Gaussian/98	41
4.14	Energias envolvidas no equilíbrio $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{X} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CHX}$	43
4.15	Afinidades protônicas para o equilíbrio $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{X} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CHX}$	44
4.16	Energias eletrônicas totais (em u.a.) e ZPE (em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) das outras espécies envolvidas na passagem do estado de transição seguida para a transferência de H^+ no equilíbrio $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CHOH}$	50
4.17	Energias DFT para $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{X} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}$	51
4.18	Afinidades por próton ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) a partir das formas desprotonadas, para as formas cetônicas e enólicas em cálculos <i>ab initio</i> $\approx$ QCISD(T)/(ECP/MCG+), DFT e dados experimentais para o equilíbrio $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{X} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CHX}$	51
4.19	Tabela comparativa dos resultados de cálculos MP2, com conjuntos de funções de base ECP/MCG e ECP/MCG+, para geometrias obtidas por otimizações Hartree-Fock ($\phi = 142,90$) e DFT(B3PW91) ($\phi = 162,87$).	53
4.20	Energias: $\text{CH}_3\text{Si}(=\text{O})\text{CH}_2\text{X} \rightleftharpoons \text{CH}_3=\text{Si}(\text{OH})=\text{CH}$	55
4.21	Afinidades por prótons (em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) das formas desprotonadas, na geração do par tautomérico formado pelas formas cetônicas e enólicas, comparadas a dados experimentais para o equilíbrio $\text{CH}_3\text{Si}(=\text{O})\text{CH}_2\text{X} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})=\text{CHX}$	56
4.22	PA para DFT: $\text{CH}_3\text{Si}(=\text{O})=\text{CHX} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})=\text{CHX}$	57
4.23	Afinidades por próton ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) das formas desprotonadas na produção das formas cetônicas em cálculos <i>ab initio</i> (Eq. 3.8) e DFT, sugeridos por este trabalho, para o equilíbrio $\text{XCH}_2\text{Si}(=\text{O})\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{XCH}=\text{Si}(\text{OH})\text{CH}_3$	58
A.1	Conjuntos de funções de base para o Hidrogênio.	61
A.2	Conjuntos de funções de base adaptados a ECP, desenvolvidas para o Carbono.	62
A.3	Conjuntos de funções de base adaptados a ECP para o Nitrogênio.	62
A.4	Conjuntos de funções de base adaptados a ECP para o Oxigênio.	62
A.5	Conjuntos de funções de base adaptados a ECP para o Flúor.	63
A.6	Conjuntos de funções de base adaptados a ECP para o Cloro.	63
A.7	Conjuntos de funções de base adaptados a ECP para o Silício.	63
A.8	Conjuntos de funções de bases para o Hidrogênio.	64
A.9	Conjuntos de funções de bases adaptados a ECP para o Carbono.	64
A.10	Conjuntos de funções de bases adaptados a ECP para o Nitrogênio.	65

A.11 Conjuntos de funções de bases adaptados a ECP para o Oxigênio.	65
A.12 Conjuntos de funções de bases adaptados a ECP para o Flúor.	65
A.13 Conjuntos de funções de bases adaptados a ECP para o Cloro.	66
A.14 Conjuntos de funções de bases adaptados a ECP para o Silício.	66
B.1 Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para o equilíbrio tautomérico com C como átomo central e H como substituinte	69
B.2 Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para o equilíbrio tautomérico com C como átomo central e CH ₃ como substituinte	69
B.3 Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para o equilíbrio tautomérico com C como átomo central e NH ₂ como substituinte	70
B.4 Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para o equilíbrio tautomérico com C como átomo central e F como substituinte	70
B.5 Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para o equilíbrio tautomérico com C como átomo central e OH como substituinte	71
B.6 Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para o equilíbrio tautomérico com C como átomo central e Cl como substituinte	71
B.7 Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para o equilíbrio tautomérico com Si como átomo central e H como substituinte	74
B.8 Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para o equilíbrio tautomérico com Si como átomo central e CH ₃ como substituinte	74
B.9 Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para o equilíbrio tautomérico com Si como átomo central e NH ₂ como substituinte	75
B.10 Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para o equilíbrio tautomérico com Si como átomo central e F como substituinte	75
B.11 Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para o equilíbrio tautomérico com Si como átomo central e OH como substituinte	76
B.12 Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para o equilíbrio tautomérico com Si como átomo central e Cl como substituinte	76

Lista de Figuras

1.1	Diagrama ilustrativo da teoria de Thomas–Fermi, precursora do DFT.	6
3.1	Representação dos autovalores em função de $\ln(\alpha)$ para o orbital atômico s do cloro, sem funções difusas (—) e com funções difusas (— — —).	21
3.2	Representação dos autovalores em função de $\ln(\alpha)$ para o orbital atômico p do cloro, sem funções difusas (—) e com funções difusas (— — —).	22
4.1	Estruturas otimizadas para o equilíbrio acetona $\rightleftharpoons$ enol	29
4.2	Comprimentos e ângulos de ligação para as espécies presentes no equilíbrio tautomérico acetona $\rightleftharpoons$ enol.	34
4.3	Análise populacional de Mulliken para o equilíbrio H-ceto $\rightleftharpoons$ H-enol.	45
4.4	Distribuição de carga de Mulliken (em Coulombs), para a forma desprotonada do equilíbrio $\text{CH}_3\text{-ceto} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-enol}$	46
4.5	Estruturas otimizadas para $\text{NH}_2\text{-enolato} \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{-enol}$	47
4.6	Ordens de ligação e cargas para $\text{F-ceto} \rightleftharpoons \text{F-enolato}$	47
4.7	Comprimentos de ligação (em Å) e cargas de Mulliken (em Coulombs) para o equilíbrio $\text{OH-enolato} \rightleftharpoons \text{OH-enol}$	48
4.8	Estudo da transferência de próton entre formas enolatas com a hidroxila como substituinte	49
4.9	Estruturas otimizadas para $\text{H}_3\text{SiO} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}$	54
4.10	Estruturas otimizadas para $\text{OH-silenolato} \rightleftharpoons \text{OH-silenol}$	57
B.1	Estruturas moleculares para equilíbrio tautomérico com C como átomo central e H como substituinte.	67
B.2	Estruturas moleculares para equilíbrio tautomérico com C como átomo central e Cl como substituinte.	67
B.3	Estruturas moleculares para equilíbrio tautomérico com C como átomo central e F como substituinte.	68
B.4	Estruturas moleculares para equilíbrio tautomérico com C como átomo central e NH_2 como substituinte.	68
B.5	Estruturas moleculares para equilíbrio tautomérico com C como átomo central e OH como substituinte.	68
B.6	Estruturas moleculares para equilíbrio tautomérico com C como átomo central e CH_3 como substituinte.	68

B.7	Comprimentos e ângulos de ligação para Y igual ao C e X variando entre: H, CH ₃ , NH ₂ , F, OH e Cl. O ângulo θ corresponde ao diedro O–Y–C–X.	69
B.8	Estruturas moleculares para equilíbrio tautomérico com Si como átomo central e H como substituinte.	72
B.9	Estruturas moleculares para equilíbrio tautomérico com Si como átomo central e Cl como substituinte.	72
B.10	Estruturas moleculares para equilíbrio tautomérico com Si como átomo central e F como substituinte.	72
B.11	Estruturas moleculares para equilíbrio tautomérico com Si como átomo central e NH ₂ como substituinte.	73
B.12	Estruturas moleculares para equilíbrio tautomérico com Si como átomo central e OH como substituinte.	73
B.13	Estruturas moleculares para equilíbrio tautomérico com Si como átomo central e CH ₃ como substituinte.	73
B.14	Comprimentos e ângulos de ligação para Y igual ao Si e X variando entre: H, CH ₃ , NH ₂ , F, OH e Cl. O ângulo θ corresponde ao diedro O–Si–C–X.	74

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Apresentação dos Cálculos Teóricos	1
1.1.1	Cálculos ab initio	1
1.1.2	Teoria do Funcional de Densidade	5
1.2	Propriedades Termodinâmicas	9
1.2.1	Afinidade por Próton	9
1.3	O Método da Coordenada Geradora	10
1.4	O Equilíbrio Tautomérico	13
1.4.1	Compostos contendo C como átomo central	13
1.4.2	Compostos contendo Si como átomo central	14
2	Objetivos	18
3	Metodologia Computacional	19
3.1	Construção das Bases	19
3.2	Procedimento Geral	24
4	Resultados e Discussão	27
4.1	Aplicações das bases e metodologias computacionais	27
4.2	Limitações Computacionais em Cálculos QCISD(T)	29
4.3	Cálculos DFT para Estudo de Afinidade por Próton.	32
4.3.1	A Escolha do Potencial B3PW91	32
4.4	Análise Comparativa das Metodologias Usadas quanto à Afinidade por Prótons, Geometria Otimizada e Tempo de CPU	34
4.4.1	Análise quanto aos Tempos de Processamento Computacional	36
4.5	Carbono como Átomo Central	42
4.5.1	Cálculos ab initio: Metodologia Proposta	42
4.5.2	O Equilíbrio Tautomérico	43
4.5.3	DFT em equilíbrios $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{X} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}$	50
4.6	O Si como Átomo Central	54

4.6.1	Cálculos <i>ab initio</i> : Metodologia Proposta	54
4.6.2	DFT em equilíbrios $\text{CH}_3\text{Si}(=\text{O})\text{CH}_2\text{X} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})=\text{CHX}$	56
5	Conclusão	59
	Apêndice	60
A	Conjuntos de bases usados nos cálculos	61
A.1	Bases para cálculos QCISD(T)/(ECP/MCG+)	61
A.2	Bases para os cálculos com DFT	64
B	Estruturas Otimizadas	67
B.1	Carbono como átomo central	67
B.1.1	Representações Estruturais	67
B.1.2	Parâmetros da geometria molecular para otimizações HF e B3PW91 com C como átomo central em equilíbrios tautoméricos com H, CH ₃ , NH ₂ , F, OH e Cl como substituintes . . .	69
B.2	Silício como átomo central	72
B.2.1	Representações Estruturais	72
B.2.2	Parâmetros da geometria molecular para otimizações HF e B3PW91 com Si como átomo central em equilíbrios tautoméricos com H, CH ₃ , NH ₂ , F, OH e Cl como substituintes . . .	74
	Referências	80
	Índice Remissivo	81

Capítulo 1

Introdução

1.1 Apresentação dos Cálculos Teóricos

Métodos *ab initio* em química quântica têm se tornado ferramentas importantes no estudo de estruturas eletrônicas de sistemas moleculares, principalmente quando envolve aspectos estruturais e energéticos, sendo úteis no estudo de mecanismos de reação, os quais muito têm auxiliado na análise de dados experimentais. Embora técnicas baseadas no formalismo da química quântica, como a teoria do orbital molecular, tenham origem a mais de 40 anos [1], sua aplicação quantitativa mais rotineira tornou-se possível apenas nas últimas décadas, em função do desenvolvimento computacional, aliado ao desenvolvimento de algoritmos matemáticos mais eficientes usados na implementação de metodologias teóricas. Entre os cálculos que utilizou-se destas metodologias teóricas, dois têm se destacado: os *ab initio* e os baseados na teoria do funcional de densidade. Até a década de setenta, por limitação computacional, químicos e físicos teóricos utilizavam no estudo de sistemas de tamanho médio, quase que exclusivamente cálculos moleculares semiempíricos e aproximações de Hückel em química orgânica e cálculos Wolfsberg-Helmholtz em química inorgânica. Hoje no entanto, métodos de cálculos teóricos mais rigorosos, baseados na mecânica quântica, têm se tornado bastante populares entre químicos experimentais que os utilizam rotineiramente [1,2]. Assim, à medida que cresce a disponibilidade de novas técnicas em cálculos teóricos, aumenta-se também a complexidade das propriedades e das moléculas a serem estudadas. Esta complexidade exige o estudo contínuo de metodologias com menores custos computacionais, sem, contudo, perder-se a precisão e confiabilidade necessárias à determinação e estudo destas propriedades físico-químicas de interesse.

1.1.1 Cálculos *ab initio*

Cálculos teóricos, além de fornecerem informações da estrutura eletrônica, permitem a obtenção das estruturas moleculares, estas últimas de especial interesse pois é o ponto de partida de muitos estudos de sistemas químicos, visto a importância na relação existente entre uma determinada estrutura e suas propriedades. Estes estudos utilizam-se de um conjunto de ferramentas para a construção, edição, visualização e análise de propriedades eletrônicas de sistemas moleculares complexos [3], e também são de grande utilidade no estudo de aspectos energéticos. O método *ab initio* mais simples baseia-se na aproximação Hartree-Fock, a qual é brevemente

descrita a seguir.

Aproximações envolvidas no modelo Hartree-Fock-Roothaan

O operador hamiltoniano, para obter-se a energia total de um sistema qualquer, pode ser separado em duas partes: Uma de natureza eletrônica, enquanto a segunda nuclear. Assim teremos a função de onda com uma componente radial e outra angular:

$$\Psi(r, R) = \psi(r, R)\phi(R) \quad (1.1)$$

onde r são os vetores posição dos elétrons e R os vetores posição dos núcleos pela aproximação de Born-Oppenheimer, permite a consideração dos núcleos *estáticos* em relação aos movimentos eletrônicos. A equação de Schrödinger pode então, ser reescrita em uma parte nuclear e outra eletrônica no cálculo da energia total do sistema. A princípio temos a equação original e seu operador Hamiltoniano da seguinte forma:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.2)$$

$$H_{total} = H_{elet.} + V_{NN} \quad (1.3)$$

$$H_{elet.} = T_e + V_{Ne} + H^2 \quad (1.4)$$

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (1.5)$$

$$V_{Ne} = - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{D_{iA}} \quad (1.6)$$

E também um outro termo onde há a dependência das coordenadas dos elétrons, a repulsão intereletrônica, este sim o grande entrave à resolução de forma exata da equação de Schrödinger.

$$H^2 = - \sum_{i=1}^n \sum_{j < i}^n \frac{1}{d_{ij}} \quad (1.7)$$

A condição imposta, primeiramente por Hartree, para que possamos resolver este operador H^2 , é a aproximação das partículas independentes. Ao invés de considerarmos o potencial coulômbico, existente entre os elétrons, passamos a calcular a interação média existente entre cada elétron e o potencial gerado pelos outros $n - 1$ elétrons restantes. Desta forma, as energias de cada elétron seriam dadas pela equação de Hartree-Fock. Somando-se às coordenadas cartesianas de cada elétron a coordenada de spin obtém-se:

$$F_i \phi_i(r_i) = \varepsilon_i \phi_i(r_i) \quad (1.8)$$

Sendo o operador F_i a soma para cada elétron da energia cinética, da atração dos núcleos e repulsão eletrônica efetiva, respectivamente (veja Eq. 1.9 a seguir).

$$F_i = t_i + \sum_{A=1}^N V_{Ai} + \nu_i \quad (1.9)$$

Onde $\nu_i(ee)$, de acordo com o descrito acima, é obtido por uma relação matemática, que agora considera esta repulsão eletrônica efetiva como um operador integral, da seguinte forma:

$$\nu_i = \sum_{j \neq i} \int \frac{\phi_j^* \phi_j}{r_{ij}} d\tau \quad (1.10)$$

Com a aproximação das partículas independentes pode-se considerar que, para cada elétron ao mover-se em um campo médio descrito pelos demais, pode-se atribuir sua própria função monoelétrica (1.10), os $\phi_i(r_i)$. Mas, qual a forma da função de onda total em relação aos spin-orbitais ($\phi_i(r_i)$)?

A primeira tentativa de resposta, já que as partículas são independentes, é denominada como produto de Hartree, que corresponde à produtória dos spin-orbitais:

$$\Psi_{elet.}(r_1, \dots, r_n) = \prod_{i=1}^n \phi_i(r_i) \quad (1.11)$$

Entretanto, este produto não leva em consideração a natureza anti-simétrica exigida, uma vez que os elétrons são caracterizados como férmions, e invertem de sinal quando 2 elétrons trocam de posição. Assim procede-se na procura de uma combinação linear dos produtos de Hartree de modo a garantir-se a anti-simetria exigida.

A forma mais simples encontrada foi sugerida como um determinante por Slater, levando seu nome:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{bmatrix} \phi'_1(1) & \phi'_1(2) & \cdots & \phi'_1(2n) \\ \phi'_2(1) & \phi'_2(2) & \cdots & \phi'_2(2n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi'_{2n}(1) & \phi'_{2n}(2) & \cdots & \phi'_{2n}(2n) \end{bmatrix} \quad (1.12)$$

Esta forma de representar a função de onda foi sugerida como complemento à metodologia de Hartree por Fock, objetivando-se além de assegurar a antissimetria pela qual as funções orbitais são usadas, garantir a indistinguibilidade dos elétrons, visto que, quando isto não ocorre a função de onda desaparece ao usar-se o determinante de Slater obedecendo o princípio de exclusão de Pauli. O uso do determinante de Slater surge como uma primeira correção para a consideração da correlação eletrônica, visto que esta forma de representação dos spin-orbitais leva ao surgimento das integrais de troca.

Roothaan propôs então o método de combinação linear de orbitais atômicos como alternativa à representação dos orbitais moleculares e atômicos, com os orbitais obtidos como a combinação linear de funções matemáticas, chamadas funções de base (Eq. 1.13).

$$\phi_i = \sum_{K=1}^m c_{iK} \chi_K \quad (1.13)$$

Sendo c_{iK} os coeficientes de combinação linear das m funções χ_K escolhidas. Substituindo-se a equação 1.13 na equação 1.8, e fazendo-se o devido tratamento matemático, estas equações, conjuntamente com a aplicação do

princípio variacional, leva-nos à equação secular:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (1.14)$$

Que pode ser também escrita como suas equações componentes:

$$\sum_{\nu=1}^N (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad \mu = 1, \dots, N \quad (1.15)$$

Pela Equação Secular (1.14) identificamos E como uma matriz com as energias orbitais na diagonal, o termo C a matriz dos coeficientes, F a matriz que contém os elementos do operador de Fock e S a matriz de recobrimento.

A aproximação das partículas independentes que possibilitou a consideração dos operadores como monoelétrônicos, conseqüentemente a aproximação de que a repulsão eletrônica daria-se não entre todos os elétrons, mas entre cada um e o potencial médio dos restantes e, finalmente, a consideração dos orbitais moleculares como combinação lineares de orbitais atômicos, sendo estes a combinação linear de funções de bases, leva o método Hartree-Fock-Roothaan a ser limitado na obtenção da correlação eletrônica. Esta deficiência pode ser contornada com os métodos chamados pós-Hartree-Fock, como os métodos de perturbação (Møller-Plesset, por exemplo) e de interação de configuração (CI).

Um procedimento teórico largamente empregado, que tem fornecido resultados comparáveis a valores experimentais dentro da precisão química ($\approx 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), é a técnica denominada GAUSSIAN (G1 e G2) [4] e mais recentemente G3 [5], além de outras derivações suas como: G2(MP2) [6], G2 (MP2,SVP) [7], G3(MP2) [8] e G3(MP3) [9], que permitem efetuar um cálculo preciso a partir de cálculos computacionalmente mais simples, através de algumas correções empíricas e aditivas na energia. Além dos modelos químicos descritos pelas séries gaussianas (Gn), tem-se, como procedimentos extremamente úteis numa série de estudos termoquímicos, os métodos baseados na teoria do funcional de densidade (DFT, *Density Functional Theory*) [10], principalmente os que utilizam a correção do gradiente, que possibilita correção não-local que levem em conta a variação na densidade eletrônica nos sistemas estudados ¹.

O método *ab initio* mais simples, assim como discutido, baseia-se na aproximação Hartree-Fock, e uma maneira de compensar tal aproximação é resgatar a correlação eletrônica. Os métodos de interação de configuração, com excitação simples e dupla são importantes na obtenção de bons valores de correlação eletrônica (CISD). Entretanto tais métodos não podem ser considerados como “*size consistency*”. Para que esta condição seja obedecida são adicionados termos quadráticos, dando origem aos método QCISD. As excitações triplas são importantes na obtenção de valores precisos de correlação, entretanto o método correlato QCISDT é impraticável para moléculas pouco mais complexas. A maneira mais simples e direta encontrada por Pople *et al.* [11] foi somar um ΔE_T ao método QCISD. Esta correção é resultado da perturbação da solução já obtida com as excitações duplas e triplas. Tal procedimento já havia sido aplicado anteriormente em cálculos CCSD [12]. Assim, como o procedimento é aproximado, foi denominado de QCISD(T).

¹Estes aspectos são discutidos com maiores detalhes na seção 1.1.2.

1.1.2 Teoria do Funcional de Densidade

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT), desde os trabalhos de Hohenberg e Kohn, trinta anos atrás, apresenta-se como uma alternativa para a resolução da equação de Schrödinger, sendo aplicada com bastante sucesso na obtenção de dados termoquímicos, estruturas moleculares, campos de força e frequência, determinação de RMN e espectro UV, estruturas de estados de transição, barreiras de ativação, momentos dipolares, e outras propriedades eletrônicas. Ou seja, com o DFT pode-se substituir vários métodos computacionais, até então apenas baseados em cálculos HF ou pós-HF [13, 14]. DFT apresenta-se como uma alternativa interessante. A demanda computacional é geralmente menor, com os procedimentos do funcional de densidade, do que com os cálculos tradicionais de natureza *ab initio* correlacionados. Quantitativamente as vantagens do DFT são ainda mais explícitas. Um cálculo Hartree-Fock tem seu tempo proporcionalmente estimado ao número de orbitais ocupados com o número de funções de base usadas. Chamando-se de O o número de orbitais ocupados, e de N o número de funções de base empregados pode-se prever que um cálculo HF duraria, proporcionalmente, a ON^4 , podendo, a partir da implantação de metodologias alternativas, ser otimizado até ON^2 . Para MP2 os custos computacionais são ainda maiores, em torno de ON^5 , enquanto métodos um pouco mais sofisticados podem alcançar valores ainda mais significativos, como ON^6 para MP3, e ON^7 para MP4 e QCISD(T). Entretanto cálculos DFT não passam de ON^3 , podendo chegar à ON^2 , ou mesmo ON , de acordo com a literatura [15, 16].

Segundo Tom Ziegler [14]: “A noção básica em DFT, de que a energia de determinado sistema eletrônico, possa ser expressa em função de sua densidade, é quase tão antiga quanto a própria mecânica quântica [...]”. As primeiras aplicações da densidade como meio para a obtenção da energia de sistemas com mais de um elétron resultam dos trabalhos de Thomas e Fermi [14].

A energia total de um sistema de n elétrons pode ser escrita sem aproximações como:

$$E_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i(\vec{r}_1) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \sum_A \int \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_1|} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc} \quad (1.16)$$

onde o primeiro termo na Eq. 1.16 representa a energia cinética de n elétrons não interagentes com a densidade total $\rho(\vec{r}_1) = \sum_i \phi_{i=1}^n(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1)$. O segundo termo apresenta a atração núcleo-elétron, enquanto que o terceiro termo representa a interação coulômbica clássica entre as duas distribuições de carga $\rho(\vec{r}_1)$ e $\rho(\vec{r}_2)$. O último termo vem sendo a foco de muitos estudos desde a sugestão de seu uso, é a energia de troca-correlação, E_{xc} , o único funcional desconhecido da Eq. 1.16 [14].

Os primeiros funcionais obtidos para E_{xc} não foram criados para o DFT, mas para a descrição dos efeitos de troca. Apenas por razões práticas separa-se este termo da seguinte forma:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (1.17)$$

A Eq. 1.17 deve ser tratada com cuidado. A definição da energia de correlação *ab initio* não corresponde à E_c tratada aqui, enquanto E_x , segue exatamente a definição de troca Hartree-Fock. O primeiro funcional calculado para energia de troca foi feito tendo-se em mente um gás uniforme de elétrons, com uma densidade uniforme. Bloch [13] obteve um potencial de troca, usando-se esta distribuição ideal, proporcional a $\rho^{\frac{1}{3}}$, entretanto esta determinação ficou mesmo famosa com Dirac, que incluiu este potencial no átomo de Thomas-Fermi [13].

Logo após a formulação teórica da mecânica quântica, por volta de 1920, Thomas (1926) [17] e Fermi (1928) [18] introduziram a idéia de expressar-se a energia total de um sistema, como um funcional da densidade eletrônica total deste. Devido ao tratamento dado (por exemplo não havia a consideração dos orbitais moleculares), a precisão destas primeiras tentativas permaneceram bastante longe do satisfatório. Esta é então, a primeira antecessora direta da Teoria do Funcional de Densidade [19, 20].

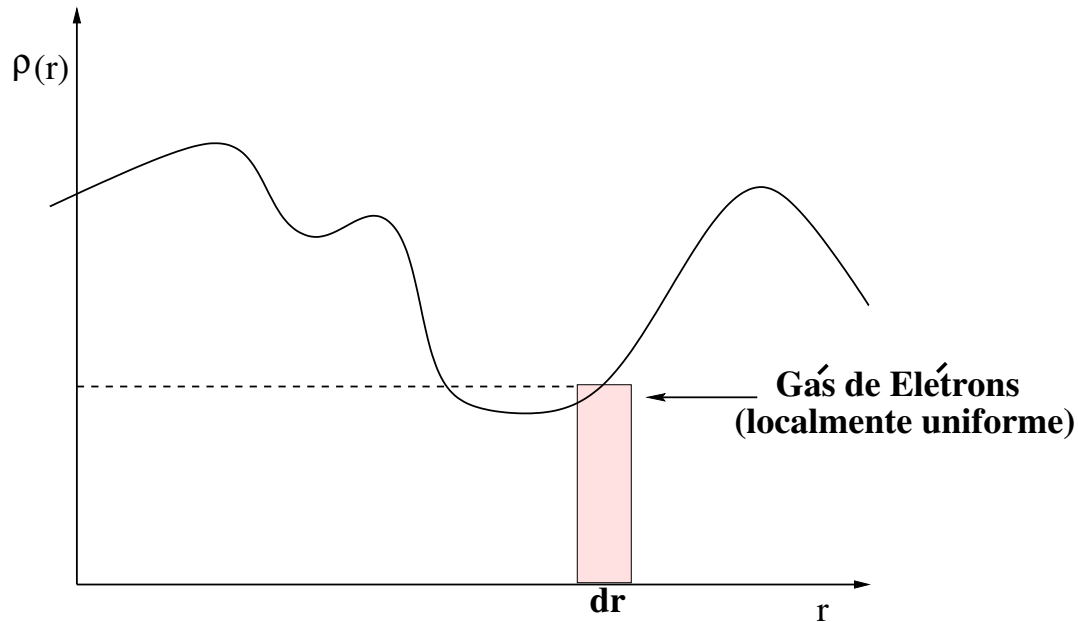


Figura 1.1: Diagrama ilustrativo da teoria de Thomas-Fermi, precursora do DFT.

O diagrama esquemático da Fig. 1.1 mostra o princípio da teoria de Thomas-Fermi. Embora a densidade refira-se a um gás de elétrons não-uniforme, o número de elétrons em um dado elemento, dr , pode ser expresso como $\frac{\rho(r)}{e}dr$, onde $\frac{\rho(r)}{e}$ representa a densidade para um gás de elétrons uniforme para cada ponto. Assim, expressa-se a energia como uma função de $\frac{\rho(r)}{e}$, Eq. 1.18.

$$E_{TF}[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r) dr + \int \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\rho^{\frac{5}{3}}(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (1.18)$$

onde, $E_{TF}[\rho(r)]$ é a energia total de Thomas-Fermi em função da distribuição espacial da densidade eletrônica numa determinada posição, com um potencial $v(r)$.

Em 1951 Slater, usou a relação $\rho^{\frac{1}{3}}$, como uma simplificação aos métodos Hartre-Fock, substituindo os potenciais de troca. Esta aproximação foi muito útil no tratamento de sólidos, proporcionando um gasto computacional compatível com o nível técnico disponível até então [13].

A decomposição presente na Eq. 1.16 é exata, entretanto a expressão para o potencial de troca-correlação de muitos corpos continua desconhecida. A aproximação empregada nos procedimentos de Thomas, Fermi e Slater, presente até hoje em vários métodos DFT é denominada como aproximação local da densidade (LDA, *local density approximation*), que surpreendeu pelos bons resultados obtidos em relação á aproximação usada.

A Fig. 1.1 apresenta-se como uma boa ilustração. No LDA cada ponto em uma molécula ou sólido possui uma densidade eletrônica bem definida, sendo a densidade sentida neste ponto, pela vizinhança, correspondente à mesma densidade sobre cada ponto do sistema (sistema homogêneo). Assim a densidade total da molécula ou sólido é a integral sobre a contribuição para cada elemento de volume do sistema considerado. Para metais, onde a densidade eletrônica é constante o LDA é exato, tornando-se menos exato à medida que as espécies variam suas densidades. A energia de troca pode então, para um gás homogêneo de elétrons, ser escrita como: [13, 14]

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} d\vec{r} \quad (1.19)$$

que corresponde ao potencial:

$$v_x^{LDA} = - \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.20)$$

Slater, no ano de 1974, aplicou a relação $\rho^{\frac{1}{3}}$ como substituição de integrais de troca HF mais complicadas, então introduziu uma constante α a ser determinada para cada caso específico, buscando reproduzir a E_x^{HF} . Este método ficou conhecido como $X\alpha$ ou HFS (Hartree-Fock-Slater) [13].

$$E_{X\alpha} = \frac{3}{4} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} dr \quad (1.21)$$

Até então o termo de troca era o mais estudado, mas este modelo de gás uniforme de elétrons introduziu-se a primeira aproximação para a E_{xc} ,

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.22)$$

onde ε_{xc}^{LDA} é a distribuição da energia de troca-correlação por unidade de volume e densidade de carga, dependendo da densidade a cada ponto a ser calculado [13].

A prova formal para o uso da energia como funcional da densidade ocorreu apenas em 1964 com os trabalhos de Hohenberg e Kohn. Um ano depois Kohn e Sham obtiveram equações de um elétron, pelas quais poderia-se determinar a densidade eletrônica exata e então a energia total. Os orbitais de um elétron da Eq. 1.16, onde $\phi_i(\vec{r}_1)$ varia i de 1 a n , são soluções para a série de equações de um elétron de Kohn-Sham,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_1|} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + V_{xc} \right] \phi_i(\vec{r}_1) = h_{KS} \phi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_1) \quad (1.23)$$

onde o potencial de troca-correlação V_{xc} é dado como a derivada funcional da E_{xc} com respeito à densidade

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}, \quad \text{na posição } \vec{r}_1 \quad (1.24)$$

O LDA não apresenta bons resultados quando não trabalha-se com grande sistemas, principalmente envolvendo metais de transição, pois afastam-se do ideal da homogeneidade da densidade eletrônica. Nestes casos observa-se, por exemplo, uma superestimação das energias de correlação em até 100%. Estudos indicam que a maior causa destes erros estaria relacionada à correlação entre elétrons de mesmo spin, os quais em sistemas finitos são muito

menores que em um gás homogêneo de elétrons, com densidade eletrônica constante [14].

A pesquisa na obtenção de potenciais de troca-correlação que aproximem os resultados finais a dados da literatura é bastante intensa. Com as deficiências do LDA a primeira atitude tomada foi a aplicação de correções não-locais sobre os sistemas, desta forma as alterações na densidade eletrônica das espécies estudadas seriam também consideradas. As primeiras correções não-locais foram baseadas em gradientes, como a aproximação generalizada por gradiente (*generalized gradient approximations*, GGA) que de maneira geral tem a seguinte forma [13]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho, |\nabla\rho|, \nabla^2\rho] d\vec{r} \quad (1.25)$$

A seguir cita-se alguns dos potenciais de troca correlação mais utilizados:

- Potencial de troca Becke-88 [21].

$$\varepsilon_x^{B88} = \varepsilon_x^{LDA}[\rho] \left[1 - \frac{\beta}{2^{\frac{1}{3}} A_x} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1}(x)} \right] \quad (1.26)$$

onde,

$$x = 2^{\frac{1}{3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{\frac{4}{3}}}, \quad A_x = \left(\frac{3}{4}\right) \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad \beta = 0,0042 \quad (1.27)$$

- Potencial de correlação de Lee, Yang e Parr [22] .

$$\varepsilon_c^{LYP} = -a \frac{1}{1 + d\rho^{-\frac{1}{3}}} \left\{ \rho + b\rho^{-\frac{2}{3}} \left[C_F \rho^{\frac{5}{3}} - 2t_w + \frac{1}{9} \left(t_w + \frac{1}{2} \nabla^2 \rho \right) \right] e^{-c\rho^{-\frac{1}{3}}} \right\} \quad (1.28)$$

onde,

$$t_w = \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla\rho|^2}{\rho} - \nabla^2 \rho \right), \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}}, \quad a = 0,04918 \quad b = 0,132 \quad c = 0,2533 \quad d = 0,349 \quad (1.29)$$

- Potencial de troca e correlação de Perdew-Wang [23].

– Potencial de Troca:

$$\varepsilon_x^{PW91} = \varepsilon_x^{LDA}(\rho) \left[\frac{1 + sa_1 \sinh^{-1}(sa_2) + (a_3 + a_4 e^{-100s^2})s^2}{1 + sa_1 \sinh^{-1}(sa_2) + a_5 s^4} \right] \quad (1.30)$$

onde $a_1 = 0,19645$, $a_2 = 7,7956$, $a_3 = 0,2743$, $a_4 = -0,1508$, $a_5 = 0,004$. Sendo s o mesmo para obtido para o método precursor deste, conhecido como PW86.

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{(24\pi^2)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{4}{3}}} \quad (1.31)$$

– Potencial de Correlação:

$$\varepsilon_c^{PW91} = \varepsilon_c^{LDA}[\rho] + \rho H[\rho, s, t] \quad (1.32)$$

onde,

$$H = \frac{\beta^2}{2\alpha} \ln \left[1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4} \right] + C_{c0} [C_c(\rho) - C_{c1}] t^2 e^{-100s^2} \quad (1.33)$$

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \left[e^{-2\alpha \varepsilon_c^{LDA} \frac{(\rho)}{(\rho\beta^2)}} - 1 \right]^{-1}, \quad t = \frac{(\frac{\pi}{3})^{\frac{1}{6}}}{4} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{\frac{1}{6}}} \quad (1.34)$$

com, $\alpha = 0,09$, $\beta = 0,0667263212$, $C_{c0} = 15,7559$, $C_{c1} = 0,0035521$, sendo $C_c(\rho)$ o mesmo obtido para o funcional de correlação PW86:

$$C_c(\rho) = C_1 + \frac{C_2 + C_3 r_s + C_4 r_s^2}{1 + C_5 r_s + C_6 r_s^2 + C_7 r_s^3} \quad (1.35)$$

com $C_1 = 0,001667$, $C_2 = 0,002568$, $C_3 = 0,023266$, $C_4 = 7,389 \times 10^{-6}$, $C_5 = 8,723$, $C_6 = 0,472$, $C_7 = 0,07389$

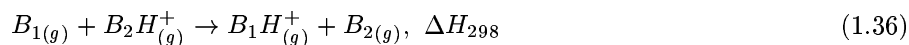
1.2 Propriedades Termodinâmicas

Uma área em que a química computacional está desempenhando um papel importante é a que trata dos estudos termodinâmicos. Refletindo este interesse, o desenvolvimento computacional permite sua aplicação em moléculas maiores e/ou onde exige-se uma precisão maior. Desta forma os cálculos teóricos vêm tornando-se mais e mais importantes ao desenvolvimento da ciência [24].

Técnicas, como cálculo *ab initio* e DFT fornecem resultados muito bons para grandezas termoquímicas. Os funcionais disponíveis hoje em dia permitem ao DFT competir com os melhores cálculos *ab initio*. A afinidade por próton (*proton affinity* PA), de um ponto de vista teórico e experimental, representa uma propriedade termodinâmica fundamental em fase gasosa, sendo uma das principais aplicações dessas metodologias computacionais [13,25]. Há ainda o interesse em determinar-se a basicidade molecular intrínseca de uma espécie, de modo a poder-se compreender como o meio pode afetar a habilidade de uma molécula em transferir ou receber um próton. Isto torna-se importante quando objetiva-se estudar sistemas complexos como a interface mineral/meio aquoso, ou líquidos orgânicos/meio aquoso, além de permitir-se inferir análises a meios catalíticos ácido/base com a presença, por exemplo, de zeólitos [26].

1.2.1 Afinidade por Próton

A determinação experimental da afinidade por próton requer valores precisos, de entalpia de formação das espécies envolvidas, os quais não são fáceis de serem obtidos. Geralmente estabelece-se como procedimento uma escala de afinidade protônica relativa, para as bases B1 e B2 provenientes da reação de transferência de prótons [26].



onde $\Delta H_{298} = -PA(B_1)$

Afinidades por prótons relativas são, experimentalmente, obtidas usando-se várias técnicas, entre elas a espectrometria de alta pressão, SIFT (*Selected Ion Flow Tube*) e a espectrometria de massas FT - ICR . Poucas técnicas experimentais permitem o estudo de afinidades por prótons absolutas, um exemplo é a espectrometria de massas por feixe fotoionizante, frente a esta dificuldade, métodos teóricos de obtenção de afinidade protônica são bastante úteis [27]. Na obtenção de afinidades por prótons absolutas os cálculos teóricos *ab initio*, e mais recentemente os de funcional de densidade, têm sido largamente empregados como ótimas alternativas [26].

Para a realização de estudos envolvendo cálculos precisos da afinidade por próton, métodos rigorosos são usualmente necessários. As dificuldades estão relacionadas ao aumento do tamanho do conjunto de base e o do caráter difuso, quando a afinidade por próton refere-se a elementos do segundo período e a ânions, respectivamente. Nestes cálculos, a escolha de bons conjuntos de funções de base é importante. Estes conjuntos devem mostrar-se flexíveis o suficiente para a boa descrição tanto das espécies iônicas como moleculares. A adaptação destes conjuntos nos diferentes ambientes é feita pela adição de funções extras, de polarização e difusas [25].

1.3 O Método da Coordenada Geradora

O desenvolvimento de conjuntos de funções de base de boa qualidade, implica em um aumento do custo computacional. O Método da Coordenada Geradora (MCG), vem sendo aplicado com sucesso na obtenção de bons conjuntos de funções de base, além de proporcionar uma maneira simples da correção das bases geradas [28, 29].

O MCG considera as funções monoelétrônicas $\psi(1)$, descrevendo um orbital molecular, como uma transformada integral,

$$\psi(1) = \int_0^\infty f(\alpha)\phi(\alpha, 1)d\alpha \quad (1.37)$$

onde $f(\alpha)$ e $\phi(\alpha, 1)$ são as funções peso e geradora (essas podendo ser GTO, STO, etc), respectivamente, integradas no espaço da coordenada geradora. A existência das funções peso (“representações gráfica” dos coeficientes da combinação linear dos orbitais atômicos) é condição fundamental para o uso do MCG. A análise do comportamento das funções peso, com contorno suave, comportamento regular e tendendo a zero nas extremidades, permite ajustar os conjuntos de base atômicas, de modo a obter uma melhor função de onda, minimizando a energia total do sistema [30].

Do ponto de vista químico, os elétrons de valência é que necessitam ser bem descritos. Assim, uma alternativa para evitar grande demanda computacional é o uso do potencial efetivo de caroço (*Effective Core Potential*, ECP) [31] na representação dos elétrons internos. A representação compacta proporcionada pelo ECP, adaptada a conjuntos de funções de base de boa qualidade, para os elétrons de valência, torna os cálculos em ambiente molecular mais exeqüíveis, dentro da disponibilidade computacional [32].

A participação do MCG, dentro da solução aproximada da equação de Schrödinger, pode ser entendido como um híbrido entre o método da coordenada geradora, com a descrição das funções de onda monoelétrica como uma transformada integral (Eq. 1.37), e o método Hartree-Fock-Roothaan (HFR), onde ψ é aproximado como uma combinação linear dos orbitais atômicos (Eq. 1.38). Esta descrição não corresponde ao que usa-se neste trabalho, pois com ECP o sistema é dividido entre o pseudopotencial, representando a parte interna, e o MCG a camada mais externa, entretanto, pode-se obter didaticamente o método variacional do MCG com o formalismo

que se segue.

Para um sistema com $2M$ orbitais moleculares pode-se dividir a função de onda ψ em duas representações, até o M -ésimo orbital pelas equações de Roothaan (Eq. 1.13) e do M -ésimo + 1 até o $2M$ -ésimo pela transformada integral da Eq. 1.37.

$$\psi_k(r) = \sum_{\nu=1}^M C_{\nu k} \phi_{\nu}(r) \quad (1.38)$$

sendo M o número de orbitais atômicos, $C_{\nu k}$ o conjunto de coeficientes de combinação linear e ϕ_{ν} os orbitais atômicos.

O método Hartree-Fock permite resolver a equação de Schrödinger de forma aproximada. Entre estas aproximações tem-se a divisão do operador Hamiltoniano pela combinação de operadores de Fock. Assim a representação dos orbitais moleculares é obtida com a solução da Eq. 1.39.

$$\hat{f}(r_1)\psi_i(r_1) = \varepsilon_i\psi_i(r_1) \quad (1.39)$$

Descrevendo-se M orbitais pela Eq. 1.38, e do M -ésimo + 1 até o último pela Eq. 1.37 tem-se a seguinte descrição híbrida das funções monoelétrônicas:

$$\psi_i(1) = \sum_{\nu=1}^M C_{\nu i} \phi_{\nu}(1) + \int_{\beta_0}^{\beta_f} \phi_i(1, \beta) f_i(\beta) d\beta \quad (1.40)$$

onde β_0 representa os orbitais atômicos a partir do M -ésimo + 1.

A substituição da Eq. 1.40 na Eq. 1.39 proporciona a Eq. 1.41

$$\hat{f}(1) \left[\sum_{\nu=1}^M C_{\nu i} \phi_{\nu}(1) + \int_{\beta_0}^{\beta_f} \phi_i(1, \beta) f_i(\beta) d\beta \right] = \varepsilon_i \left[\sum_{\nu=1}^M C_{\nu i} \phi_{\nu}(1) + \int_{\beta_0}^{\beta_f} \phi_i(1, \beta) f_i(\beta) d\beta \right] \quad (1.41)$$

A seguir é feita uma expansão do somatório para $i = 1$, multiplicando-se à esquerda pelos complexos conjugados de ϕ_{ni}^* e integrando-se. Estes passos podem ser acompanhados na referência [33]. As equações resultantes podem ser separadas e expressas da seguinte forma:

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(1) \hat{f}(1) \phi_\nu(1) dr_1 \quad (1.42)$$

$$F_{\mu\beta} = \int \int \phi_\mu^*(1) \hat{f}(1) \phi(1, \beta) d\beta dr_1 \quad (1.43)$$

$$F_{\alpha\nu} = \int \phi(1, \alpha) \hat{f}(1) \phi_\nu(1) dr_1 \quad (1.44)$$

$$F_{\alpha\beta} = \int \int \phi(1, \alpha) \hat{f}(1) \phi(1, \beta) d\beta dr_1 \quad (1.45)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) dr_1 \quad (1.46)$$

$$S_{\mu\beta} = \int \phi_\mu^*(1) \phi(1, \beta) dr_1 \quad (1.47)$$

$$S_{\alpha\nu} = \int \phi(1, \alpha) \phi_\nu(1) dr_1 \quad (1.48)$$

$$S_{\alpha\beta} = \int \phi(1, \alpha) \phi(1, \beta) dr_1 \quad (1.49)$$

As Eqs. 1.42–1.49 proporcionam uma representação matricial das expressões matemáticas resultantes da Eq. 1.41.

$$FC_1 = \varepsilon_1 SC_1 \quad (1.50)$$

A Eq. 1.50 divide-se em quatro expressões denominadas de Hartree-Fock-Roothaan (Eq. 1.51), Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock (Eq. 1.52), Hartree-Fock-Roothaan-Griffin-Hill-Wheeler (Eq. 1.53) e Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock-Roothaan (Eq. 1.54), que juntas proporcionam a matriz de Fock completa da Eq. 1.50.

$$\sum_\nu F_{\mu\nu} C_{\nu k} = \varepsilon_k \sum_\nu S_{\mu\nu} C_{\nu k} \quad (1.51)$$

$$\int [F(\alpha, \beta) - \varepsilon_j S(\alpha, \beta)] f_j(\beta) d\beta = 0, \quad \text{sendo } j > k \quad (1.52)$$

$$\sum_\nu F_{\mu\alpha} C_{\nu k} = \varepsilon_k \sum_\nu S_{\nu\alpha} C_{\nu k} \quad (1.53)$$

$$\int [F(\mu, \beta) - \varepsilon_j S(\mu, \beta)] f_j(\beta) d\beta = 0 \quad (1.54)$$

À exceção de alguns sistemas simples, a expressão da função peso é desconhecida, o que inviabiliza a solução analítica da transformada integral dada pela Eq. 1.37, bem como das equações Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock (GHW-HF), as quais definem o método variacional da coordenada geradora, Eq. 1.52 [28]. Assim, utiliza-se como recurso fazer uma discretização numérica da Eq. 1.37 [29, 34]. A solução é feita através da escolha apropriada de um conjunto discreto de pontos no espaço da coordenada geradora, representada por:

$$\alpha_{i,(k)} = \exp [\Omega_{0,(k)} + (i-1) \cdot \Delta\Omega_{(k)}], \quad i = 1, 2, 3, \dots, N_{(k)} \quad (1.55)$$

onde o conjunto de discretização é definido pelos seguintes parâmetros: um valor inicial (Ω_0), um incremento ($\Delta\Omega$) e o número de funções de base usadas (N), para um dado orbital k ($k = s, p, d, \dots$). Com a discretização das integrais envolvidas no método GHW-HF obtém-se uma representação para a matriz de Fock semelhante à usualmente aplicada no método Hartre-Fock. A busca da melhor representação é obtida utilizando-se a energia total do estado eletrônico fundamental como critério de minimização.

1.4 O Equilíbrio Tautomérico

1.4.1 Compostos contendo C como átomo central

Espécies envolvidas em um equilíbrio tautomérico são sistemas de grande importância e muito explorados, tanto teórica como experimentalmente. Nestes equilíbrios as formas ceto e enólica são facilmente interconvertidas em presença de traços de ácidos ou bases. Quando consideradas cetonas alifáticas simples em fase condensada, a forma enólica apresenta-se em pequena proporção, sendo $1,5 \cdot 10^{-7}$ a relação entre enol e acetona. Neste caso, mesmo presente em pequena proporção, a forma enólica é importante em várias reações. Este deslocamento, em favor da forma cetônica, para equilíbrios de espécies mais simples, pode ser atribuído à grande força da ligação π carbono-oxigênio se comparada à ligação π carbono-carbono ($364 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ *vs.* $251 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) [35, 36].

Estudos cinéticos e de equilíbrio da interconversão ceto-enol são bastante pesquisados pela química há muitas décadas. Enquanto a forma ceto, como discutido, apresenta-se em proporção muito superior, a forma enólica desempenha importantíssimo papel em várias reações orgânicas. Entretanto, tanto pela sua rápida interconversão para seu isômero ceto, como pela sua instabilidade em processos reativos, dados experimentais destas espécies são bastante raros, principalmente quando as estruturas tornam-se mais simples [37].

Dentre as reações que envolvem a interconversão à forma enólica, várias são tidas, cineticamente, como os passos determinantes. Assim, são estudadas alterações nas condições experimentais, que sejam favoráveis à diminuição da energia de ativação, aumentando a velocidade da reação e favorecendo a formação de mais produto. Entre as condições que podem ser alteradas tem-se o estudo do melhor substituinte a cada caso [38].

Há cerca de duas décadas Capon demonstrou a possibilidade de medir-se a vida média do enol em equilíbrio com o acetaldeído, desde então medidas experimentais puderam ser feitas diretamente, mas ainda caracterizadas por dificuldades [37]. O primeiro enol gerado termicamente em fase gasosa foi o etenol, obtido da pirólise do etileno glicol. Sua meia-vida foi determinada em quatro segundos em uma cela de microondas e cerca de trinta minutos em um frasco Pyrex [37]. Existem outros exemplos de medidas experimentais para as formas enólicas, no entanto ainda tem-se muito mais dificuldades em encontrá-las na literatura do que seu tautômero ceto. Estes obstáculos ficam evidentes neste trabalho; quando procurou-se dados experimentais para comparação com cálculos teóricos, as formas enólicas, na maioria dos casos, não mostraram-se acessíveis.

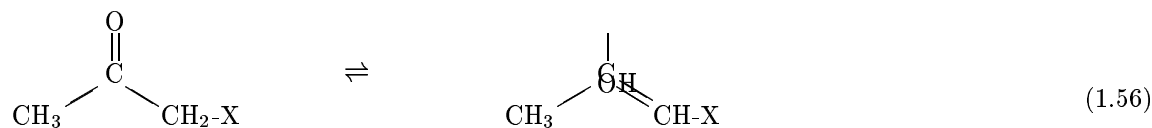
Os exemplos mais simples são as formas tautoméricas existentes em uma espécie com uma carbonila, contendo um hidrogênio α . O equilíbrio está deslocado para a cetona, sendo a forma enólica, como comentado, de difícil análise experimental. Nestes e em outros casos (o tautomerismo nitroso-oxima, por exemplo) usando-se métodos espectroscópicos, faz-se a análise de maneira indireta, onde é necessário deuteroar os carbonos α . Pesquisas sobre triazolopirimidinas, espécies envolvidas em processo químicos da indústria fotográfica, apresentam mais uma vez a presença de sistemas ceto-enólicos. Pode-se citar também o tautomerismo ceto-fenol, e compostos que possuem

dois grupos carbonílicos separados por um grupo metílico ($-CH_2-$), nestes sistemas, ao contrário dos casos anteriores, o equilíbrio é praticamente todo deslocado para o fenol e enol, respectivamente, sendo assim, possível a análise direta [39, 40].

Dentro dos equilíbrios tautoméricos possíveis, vários fatores devem ser considerados para uma análise detalhada. Entre estes, pode-se citar as constantes de equilíbrio, a presença de algum equilíbrio enol-enol intrínseco, efeito dos substituintes quanto ao tamanho e natureza, influência do meio/solvente, efeito da temperatura, presença de pontes de hidrogênio intramoleculares, etc [41].

Em função da importância do tautomerismo ceto-enólico e pelas dificuldades presentes em análises experimentais, os cálculos teóricos surgem como uma alternativa de análise. Desde os trabalhos de Noack [42] as aplicações dos cálculos *ab initio* em sistemas ceto-enólicos têm passado por um crescente interesse. O custo computacional exigido é bem considerável, visto a necessidade de cálculos precisos, principalmente nos estudos que envolvem diferenças de energia. Estes recursos muitas vezes não são disponíveis ou viáveis, dependendo dos sistemas químicos envolvidos. Assim a técnica a ser aplicada neste projeto apresenta-se como uma alternativa muito interessante, tanto pela qualidade de seus resultados como pelo menor custo computacional exigido.

A estrutura tautomérica básica, aplicada nos cálculos, pode ser representada pela Eq. 1.56:



sendo $X = \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}, \text{NH}_2$ ou OH , analisando tanto o efeito dos substituintes X , como do átomo central Y , sobre o cálculo da afinidade por próton.

1.4.2 Compostos contendo Si como átomo central

A frequência e importância dos equilíbrios tautoméricos com o carbono como átomo central é bem documentada e conhecida. Entretanto, a substituição deste átomo por silício mostra também ser interessante. O avanço das técnicas experimentais e da capacidade computacional permitem estudos mais precisos, prevendo e explicando propriedades destes sistemas.

O interesse no estudo de compostos análogos com Si é vasto. A química do silício é uma das mais dinâmicas áreas da ciência. A estrutura polimérica SiO_2 foi pela primeira vez mencionada por Mendeleev em seu livro *The Principles of Chemistry*, datado de 1868. Compostos de silício têm se tornado muito importantes na criação de novos materiais, incluindo polímeros, cerâmicas, vidros e diversos compósitos. O uso de reagentes de silício em sínteses tem também aumentado. Como reagentes são aplicados em um grande número de rotas sintéticas, como a síntese de produtos naturais, modelos para estudos biológicos, substâncias bioativas e polímeros. Moléculas contendo íons $[\text{Si}, \text{O}, \text{H}]$ podem ocupar um importante papel dentro da química interestelar. Paralelamente, tornou-se imprescindível, o conhecimento sobre mecanismos de processos sintéticos envolvendo o silício [43, 44].

Desde meados da década de oitenta, um grande número de cálculos e metodologias teóricas têm sido dedicados a determinar as características energéticas e estruturais dos compostos de silício com outros átomos, e entre tais espécies podem ser incluídos silenos ($\text{Si}=\text{C}$), disilenos ($\text{Si}=\text{Si}$), silanonas ($\text{Si}=\text{O}$), silationas ($\text{Si}=\text{S}$), silaiminas ($\text{Si}=\text{N}$) e silanóis ($\text{Si}-\text{OH}$). A partir destes cálculos, tem-se aumentado o número de derivados de silício que vêm

sendo sintetizados e caracterizados, concordando com as previsões teóricas [43].

As primeiras espécies estáveis a serem isoladas foram um disileno e um sileno, em 1981. Em 1982, os aspectos teóricos começaram a ter um enfoque mais detalhado. No período de 1984 e 1985 surgiram vários artigos de revisão, relatando as novas espécies sintetizadas e previsões teóricas [45].

A viabilidade da aplicação de cálculos teóricos, no estudo de estruturas químicas, envolvendo o Si, continua sendo testada. Nestes trabalhos demonstram-se a aplicação de métodos *ab initio* como MP4 e *coupled-cluster* e cálculos baseados no DFT, com a possibilidade, em todos os casos do uso de potenciais de caroço como o ECP [46].

O interesse deste projeto está na análise teórica de compostos de silício presentes no seguinte equilíbrio tautomérico:



sendo X = CH₃, Cl, F, NH₂ ou OH. Além da análise do efeito dos substituintes estudou-se também a influência do silício como átomo central, comparando-se com os equilíbrios da Eq. 1.56.

Silanonas

Entre os compostos com silício, do equilíbrio acima, estão presentes grupos funcionais importantes como os organosilanos. Primeiro tem-se as silanonas, compostos contendo uma dupla ligação entre silício-oxigênio. Estas espécies ainda não foram isoladas, sendo geradas como intermediárias de vida curta, normalmente durante elaborados procedimentos para preparação e decomposição de precursores adequados, envolvendo na maioria das vezes, processos de alta energia como pirólise ou fotólise. As silonas intermediárias de vida curta são detectadas em reações de fase gasosa, de ozônio com silano, ou em matriz argônica, necessitando de procedimentos elaborados para sua geração. Estas silanonas instáveis mostram uma forte tendência em ciclar, formando siloxanos cíclicos. Recentemente, tem surgido na literatura, trabalhos mostrando que complexos de metais de transição (por exemplo, Rh/Ir) são capazes de estabilizar silanonas. Tais possibilidades sobre rotas eficientes para a geração de silanonas, a temperaturas relativamente baixas e condições amenas, surgem como perspectivas interessantes para o futuro. A geração de silanonas, bem como sua incorporação por outras moléculas pode ser um artifício muito útil na química de organosilícios [47–49].

Durante muitos anos indagou-se a possível existência de silanonas em fase gasosa, tanto em estudos teóricos como experimentais, mas experimentos relativamente recentes, indicam a existência destas espécies. A silanona mais simples (H₂SiO) teve sua existência experimental comprovada em 1985 por Glinski, Gole e Dixon, por meio de quimiluminescência visível, neste mesmo ano Withnall e Andrews identificaram no espectro de infravermelho evidências que indicavam a presença da molécula de H₂SiO [44, 50, 51].

Pela alta reatividade das silanonas dados espectroscópicos são bastante escassos. Enquanto para várias espécies espectros roto-vibracionais de alta resolução são fontes para a obtenção de vários parâmetros e constantes de interação espectroscópicas, para o H₂SiO apenas poucas bandas, no espectro de baixa resolução em matrizes de argônio, têm sido recentemente observadas. Na busca destes e de outros dados os métodos teóricos vêm sendo aplicados. Previsões confiáveis de propriedades moleculares, por métodos *ab initio* requerem tanto bases extensas como a inclusão de efeitos de correlação, resultando em cálculos bastante custosos computacionalmente [52].

As baixas energias da ligação π , devido ao menor recobrimento dos orbitais p dos átomos Si e O, agem sinergicamente com a grande diferença de eletronegatividade entre o Si e O, o que provoca a polarização da ligação Si^+O^- , resultando na alta reatividade das silanonas. Ao contrário dos grupos carbonílicos, mesmo a baixas temperaturas, as silanonas tendem a se oligomerizarem. Até sua superfície de energia potencial difere significativamente dos respectivos grupos carbonílicos. Assim pela dificuldade em obtenção e estabilização deste grupo funcional, dados experimentais sobre o mecanismo das reações e principalmente características quantitativas, envolvendo $\text{Si}=\text{O}$, são escassos [53,54].

Silenos

Outro grupo funcional que está presente no equilíbrio (Eq. 1.56) anterior é o sileno ($\text{Si}=\text{C}$). O primeiro sileno estável foi sintetizado em 1981. Mesmo com o grande progresso das novas pesquisas, esta é uma área iniciando-se, com grande interesse nos últimos anos. Como exemplo do quanto é recente as pesquisas nesta direção, apenas dois métodos para as sínteses de silenos estáveis são conhecidos, e a estrutura de apenas dois silenos foram bem determinadas. Novos métodos são sugeridos, com a presença de novas estruturas, mas as técnicas passam a todo momento por reformulações, evoluindo a cada dia [55].

O estudo da dupla ligação entre silício e o carbono tem tornado-se, desde a década de oitenta, um campo de interesse tanto experimental como teórico. O efeito dos substituintes sobre as moléculas instáveis dos silenos tornou-se um dos principais fatores responsáveis pela existência de moléculas estáveis, o primeiro sileno a ser estudado com detalhes por raios-x foi o $(\text{Me}_3\text{Si})_2=\text{C}(\text{OSiMe}_3)_1$ -adamantil, atribuindo-se aos substituintes volumosos, presentes em sua estrutura, sua menor reatividade e, conseqüentemente, maiores possibilidades de estudo. Além de substituintes volumosos, a coordenação de metais de transição a silenos tem apresentado considerável interesse na química dos compostos de Si, visto que este é um meio útil para a estabilização de espécie reativas [55,56]. Silenos estão presentes como intermediários reativos de uma série de processos térmicos e fotoquímicos na química dos organossilicatos. Estes processos são altamente regioseletivos, apresentando-se como uma nova possibilidade para estudos estereosseletivos [57]. Desde a geração de silenos estáveis passou a ser possível análise sobre o comportamento destas espécies, frente a vários processos, por exemplo, reações com dienos e alcenos, grupos carbonílicos, isonitrilas, $\alpha\beta$ -aldeídos insaturados e cetonas, e $\alpha\beta$ -ésteres insaturados, bem como reações fotoquímicas. Todos estes estudos têm mostrado uma grande similaridade entre as ligações $\text{Si}=\text{C}$ com $\text{C}=\text{C}$, mas apresentando alterações em alguns casos, como rearranjos não comuns a outros grupos funcionais. Recentemente processos com a participação de reagentes de Grignard também foram estudados com bons resultados [58].

Silanóis

Finalmente, o último grupo funcional presente no equilíbrio a ser pesquisado é o definido pelos silanóis. Há um considerável interesse por esta molécula, um dos principais, é que grupos de silanóis são as espécies que estão presentes na superfície da sílica, como também de zeólitos, materiais adsorventes e em estudos biológicos, onde partículas de sílica estão presentes [59,60].

A importância do silanol em cromatografia é a fonte da maioria das referências sobre esta espécie. O conhecimento de seu comportamento como estrutura terminal da sílica é de extrema importância dentro de determinadas metodologias cromatográficas. Por exemplo, o comportamento de moléculas de água na superfície da sílica, pode

ser avaliada como função da população de grupos silanóis [61]. O silanol apresenta-se como fundamental na análise das propriedades da sílica, material largamente empregado em cromatografia. Os estudos experimentais são vastos na avaliação dos grupos silanóis, tanto que em uma revisão recente, de 1997, há o relato dos conhecimentos adquiridos sobre a superfície da sílica e, tem por título, “O grupo silanol e seu papel na cromatografia líquida” (*“The silanol group and its role in liquid chromatography”*) [62].

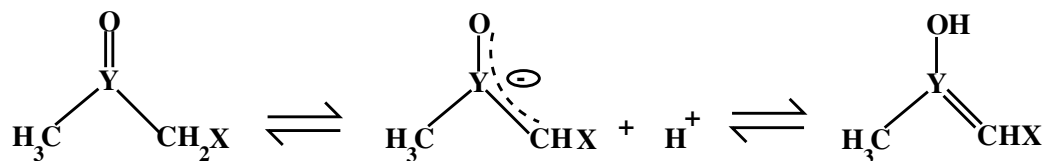
Mesmo com vários relatos sobre silenos e silanóis, grupos presentes nesta estrutura, as únicas referências encontradas, para este silenol, são estudos teóricos [45, 55, 58, 63]. É importante notar que todos os valores de energia calculados não diferem muito do isômero mais estável, a silanona correspondente.

A importância dos grupos funcionais presentes no equilíbrio vai além dos exemplos citados aqui. O objetivo do trabalho é o de apresentar uma parte da aplicação e importância destes grupos dentro das pesquisas atuais, além de mostrar como estas estão sendo desenvolvidas e o quanto é inédito o enfoque dado aos sistemas de interesse.

Capítulo 2

Objetivos

- A partir do Método da Coordenada Geradora (MCG), gerar conjuntos de funções de base, adaptados a pseudopotencial (ECP) (*Effective Core Potential*, ECP [31]), e eficazes na descrição estrutural e eletrônica das espécies envolvidas nos equilíbrios tautoméricos de interesse. As funções de base obtidas para átomos devem representar bem a distribuição eletrônica, tanto de ambiente neutro, como do aniônico. Para isto o conjunto de funções de base são corrigidos com a adição de funções difusas pela análise do comportamento dos expoentes das funções, e adição de funções extras de polarização aumentando a precisão dos valores de energia obtidos.
- Aplicação de novas técnicas que permitam a obtenção de resultados precisos, de algumas propriedades de interesse, a um custo computacional menor. Considerando o uso de cálculos *ab initio* tradicionais e também da Teoria do Funcional de Densidade.
- Aplicações das funções obtidas pelo MCG em cálculos de próton afinidade, em equilíbrios tautoméricos do tipo:



sendo $\text{X} = \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}, \text{NH}_2$ ou OH e $\text{Y} = \text{C}$ ou Si .

Avaliando-se o efeito dos substituintes, assim como o efeito dos átomos centrais (C ou Si), sobre a afinidade por próton da forma desprotonada. Usando-se, para isto, análise das estruturas otimizadas, distribuição de carga, ordem de ligação e análise de efeitos eletrônicos.

Capítulo 3

Metodologia Computacional

A metodologia que se usou neste projeto divide-se em geração de conjuntos de funções de base e aplicação destes em técnicas computacionais que proporcionem resultados precisos com diminuição de custo computacional.

3.1 Construção das Bases

A metodologia descrita a seguir, utilizando-se o MCG [28,29], possibilitou a obtenção de conjuntos de funções de base para o cálculo de energia. O procedimento consiste do uso do MCG na variação do espaço da coordenada geradora para a determinação dos conjuntos de parâmetros discretizados ótimos para átomos, representando-se os elétrons do caroço pelo pseudopotencial ECP [31]. Os parâmetros ótimos são obtidos observando-se o critério de menor energia e analisando-se as características básicas das funções peso dos orbitais atômicos, como indicado pela Eq. 1.37. Isto é feito utilizando-se o método de busca (SIMPLEX) [64] adaptados aos programas GAUSSIAN/94 [65] e GAMESS/98 [66]. Deste modo obtém-se as energias mínimas dos estados eletrônicos fundamentais dos átomos, correspondentes aos parâmetros de discretização otimizados [30]. Estes conjuntos de parâmetros permitem a construção dos conjuntos de base que foram denominados por ECP/MCG.

Empregam-se dois tipos diferentes de conjuntos de funções de base. Ambos adaptados à descrição da camada de valência e uso do pseudopotencial (ECP) na descrição dos elétrons internos. Estes conjuntos foram obtidos a partir de primitivas geradas pelo MCG, reotimizadas e contraídas. Adicionou-se funções difusas e de polarização, para então os conjuntos resultantes serem aplicados em sistemas moleculares.

Neste projeto partiu-se do conjunto 7s, 5p e 1d de primitivas para todos os átomos, exceção feita ao H (5s 1p), os quais após serem otimizados são contraídos. A contração é feita analisando-se os expoentes α otimizados, os maiores expoentes são contraídos, descrevendo-se a região interna do átomo, enquanto as camadas de valência são descritas por funções não contraídas. Após o processo de contração reotimizam-se os conjuntos.

O primeiro conjunto de base, denominado (ECP/MCG), é constituído por bases **xs**, **yp** e **1d**, apresentando correções da função peso na região da valência e com a adição de funções difusas de simetria **s** e **p**. O acréscimo das funções difusas às funções diretamente obtidas pelo MCG são necessárias, principalmente, à boa descrição de ambientes moleculares com natureza aniônica. A representação usada é:

$$(\text{ECP/MCG}) = (\text{ECP} + [41111/3111/1]);$$

O segundo conjunto de bases, denominado como (ECP/MCG+), apresenta funções de polarização, **1d** e **2f**, como característica diversa do conjunto (ECP/MCG). Este conjunto de funções de base é representado por:

$$(\text{ECP/MCG+}) = (\text{ECP} + [41111/3111/11/11]);$$

O MCG proporciona a possibilidade de correção do caráter difuso de maneira racional. Este processo pode ser feito diretamente, se considerarmos a forma pela qual o expoente α é descrito:

$$\alpha_{i,(k)} = \exp [\Omega_{0,(k)} + (i - 1) \cdot \Delta\Omega_{(k)}], \quad i = 1, 2, 3, \dots, N_{(k)} \quad (3.1)$$

A Tabela 3.1 apresenta exemplos de valores iniciais e otimizados para três átomos de períodos diferentes na tabela periódica: hidrogênio, flúor e cloro. A partir do encontro dos parâmetros Ω e $\Delta\Omega$ descreve-se o primeiro conjunto de primitivas, que em seguida será contraído e reotimizado como discutido.

Tabela 3.1: Parâmetros iniciais e otimizados usados no desenvolvimento do conjunto de funções de base, pelo MCG com o potencial B3PW91, para o H, F e Cl. Sendo $N_{(s)}$, $N_{(p)}$ e $N_{(d)}$ respectivamente 7, 5 e 1. Exceto o H que apresenta $N_{(s)}$ igual a 5 e $N_{(p)}$ igual a 1.

Parâmetros	H		F		Cl	
	Iniciais	Otimizados	Iniciais	Otimizados	Iniciais	Otimizados
$\Omega_{(s)}$	-2.23617601	-2.28517180	-1.46458364	-1.42122444	-1.82052659	-1.53719021
$\Delta\Omega_{(s)}$	1.26831949	1.32252463	0.97814286	0.95201269	1.18428718	1.12954295
$\Omega_{(p)}$	-0.78262323	-0.76768761	-1.39417028	-1.41820862	-2.20742883	-2.25852397
$\Delta\Omega_{(p)}$	0.00000000	0.00000000	1.26860321	1.24590932	1.02737313	1.04364872
$\Omega_{(d)}$	—	—	0.37342578	0.38178980	0.14612754	-0.38941604

A adição de funções extras pode ser feita reescrevendo a equação 3.1 na forma logarítmica:

$$\ln \alpha_{i,(k)} = \Omega_{0,(k)} + (i - 1) \cdot \Delta\Omega_{(k)}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N_{(k)} \quad (3.2)$$

Pela extrapolação da equação de reta, resultante da forma logarítmica, apresentada na Eq. 3.2 obtém-se o valor do α da função difusa. As Figs. 3.1 e 3.2 apresentam-se como exemplos do comportamento dos conjuntos de bases, antes e após a correção com as funções difusas, respectivamente, onde na abscissa tem-se o $\ln(\alpha)$, e na ordenada os valores dos coeficientes da combinação linear, que representam qualitativamente as funções peso discretizadas ($f(\alpha)$). Na região de valência, com pequenos valores de $\ln(\alpha)$, as deficiências da função peso são supridas pela adição de funções difusas. A análise do comportamento da representação da função peso define qual a região interna, com “ $f(\alpha)'' \approx 0$ ”, a ter os elétrons internos representados pelo pseudopotencial (ECP).

Em resumo, no processo de geração das bases, após a contração e representação dos elétrons internos pelo ECP, os parâmetros de discretização que descrevem as funções que representam os elétrons de valência (sem a adição das difusas), são reotimizados. Após adicionar-se também as funções difusas originam-se os conjuntos de base (ECP/MCG) a serem usados.

Otimizações e frequências vibracionais são obtidas com resultados satisfatórios usando conjuntos ECP/MCG, entretanto o cálculo de propriedades termodinâmicas, como a afinidade por prótons, necessita de valores precisos

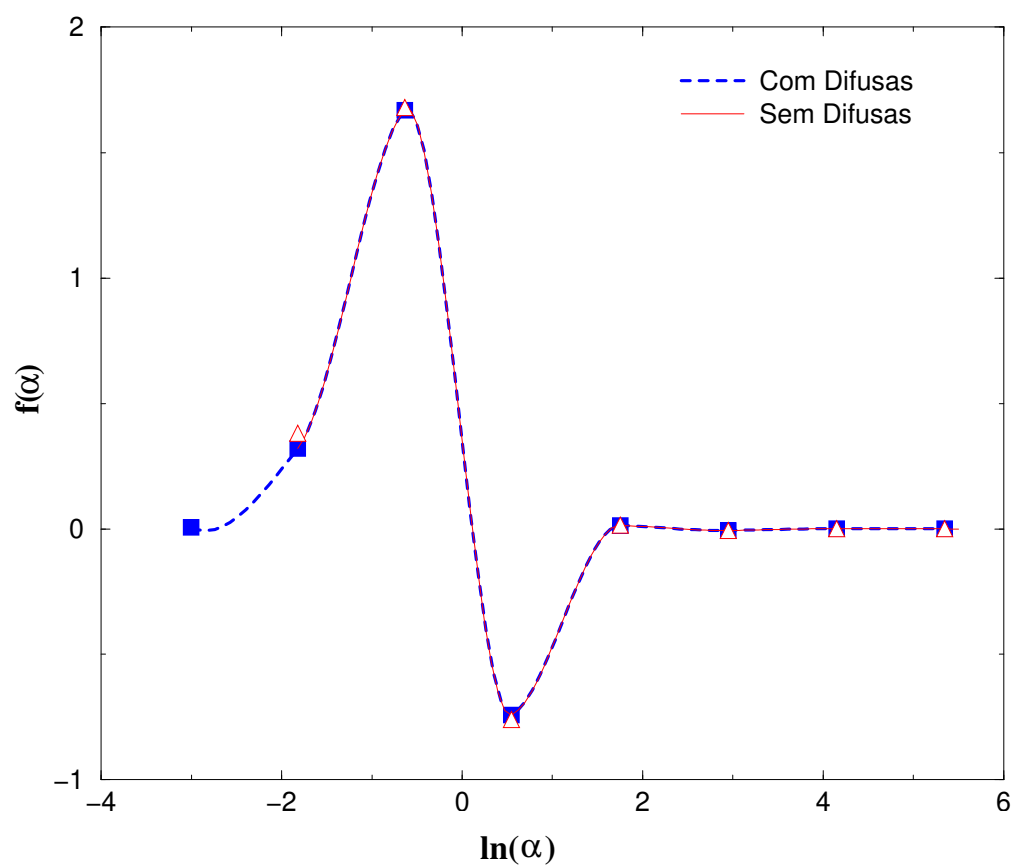


Figura 3.1: Representação dos autovalores em função de $\ln(\alpha)$ para o orbital atômico s do cloro, sem funções difusas (—) e com funções difusas (---).

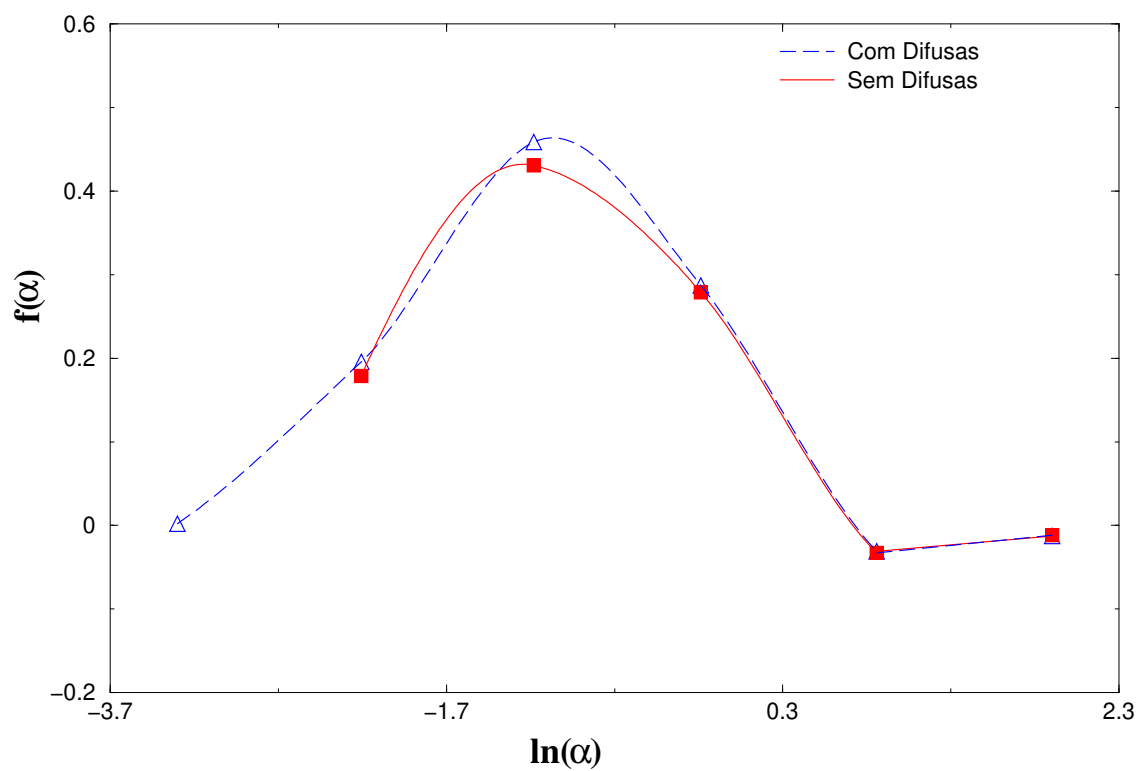


Figura 3.2: Representação dos autovalores em função de $\ln(\alpha)$ para o orbital atômico p do cloro, sem funções difusas (—) e com funções difusas (---).

de energia. Considerando-se a presença de sistemas aniônicos, a adição de funções de polarização que aumentam a flexibilidade das bases é fundamental á obtenção de bons resultados. A Tabela 3.2 apresenta os valores dos expoentes α , e dos coeficientes de mistura para os conjuntos de funções de base do flúor. Os expoentes das funções difusas s ($\alpha_s = 0.086923$) e p ($\alpha_p = 0.069754$) são obtidas pela Eq. 3.2, enquanto a função de polarização d ($\alpha_d = 0.881996$) apresenta o valor do expoente mais interno α_p não contraído. As funções de polarização f possuem os mesmos coeficientes α_d . A adição de tais funções ocorre de modo a satisfazer o teorema de Hellmann-Feynman [67–70].

Tabela 3.2: Conjuntos de funções de bases adaptados a ECP, desenvolvidas para o Flúor.

s		p		d	
α_i	C_i	α_i	C_i	α_i	C_i
72.443714	-0.00506	35.708295	0.01539	1.452703	1.00000
28.099611	0.00290	10.329749	0.07901		
10.899333	-0.12021	2.988205	0.27718		
4.227654	-0.06522	0.881996	1.00000		
1.635096	1.00000	0.248038	1.00000		
0.614810	1.00000	0.069754	1.00000		
0.231174	1.00000				
0.086923	1.00000				
<i>Funções de Base Extras d e f</i>					
$\alpha_d = 0.881996$			$\alpha_f = 0.8819966543$ e $\alpha_f = 1.452703$		

A adição de funções de simetrias diferentes sobre um conjunto de base pode ser feita baseando-se nas características das funções gaussianas e na concordância com o teorema de Hellmann-Feynman. Uma gaussiana $g(l,m,n)$ quando derivada com relação à coordenada nuclear pode ser representada por uma soma de funções gaussianas normalizadas com “números quânticos” modificados para cima ou para baixo por um inteiro e mantendo-se os mesmos expoentes da gaussiana original $g(l,m,n)$. A derivada com respeito a x é representada por [33]:

$$g'(l, m, n) = a.g(l + 1, m, n) + b.g(l - 1, m, n) \quad (3.3)$$

onde a e b são coeficientes de normalização.

Assim a soma de derivadas de *malhas* inferiores produzem simetrias de *malhas* superiores, às quais somadas ao conjunto de funções de base originais satisfazem o teorema de Hellmann-Feynman, proporcionando erros menores, aproximando-se em qualidade de um conjunto de funções completo. De forma a exemplificar-se aspectos teóricos do teorema de Hellmann-Feynman considera-se como exemplo um estado estacionário de um sistema que possui o Hamiltoniano $\hat{H}$ independente do tempo. Inerente a este Hamiltoniano, existem parâmetros (como a massa m e a constante de força k), estes parâmetros serão chamados simplesmente de λ . O estudo da influência da variação individual de cada parâmetro sobre a energia pode ser representada usando-se o teorema do valor médio (funções normalizadas) e derivando-se a equação em relação à λ [71]:

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \quad (3.5)$$

Pelo teorema generalizado de Hellmann-Feynman tem-se

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \int \psi^* \frac{\partial}{\partial \lambda} \hat{H} \psi d\tau \quad (3.6)$$

Restringindo o parâmetro λ à coordenada nuclear R_A nós obteremos a força que age sobre o núcleo A como resultado da soma das forças Coulômbicas de outro núcleo e das forças resultantes dos orbitais moleculares [72]. Assim a força de Hellmann-Feynman pode ser escrita como $\frac{\partial E}{\partial R_A} = \int \psi^* \frac{\partial}{\partial R_A} \hat{H} \psi d\tau$. A equação de força de Hellmann-Feynman também pode ser escrita da seguinte forma:

$$\vec{f}_A = -\frac{\partial E}{\partial R_A} - \sum_r \frac{\partial E}{\partial q_r} \frac{\partial q_r}{\partial R_A} \quad (3.7)$$

onde o termo $\frac{\partial E}{\partial q_r}$ representa o erro entre a determinação exata e aproximada da função de onda. A partir dos trabalhos de Nakatsuji e co-autores [69,70], começou-se a estudar como o uso de funções de base, na representação dos orbitais moleculares, pode auxiliar a diminuir o erro presente na força de Hellmann-Feynman (Eq. 3.7), contribuindo para uma representação mais precisa da função de onda de determinada espécie.

Com a adição das derivadas de todas as primitivas ao conjunto de bases melhora-se a descrição da função de onda, minimizando o fator erro. Considerando-se que funções de base posteriores podem ser obtidas como derivadas primeira, segunda, etc. de funções de base inferiores, e que em um conjunto de funções de base original, quando acrescido destas derivadas, satisfazem o teorema de Hellmann-Feynman, justifica-se o uso de mesmos expoentes das funções p (inferiores) às funções de polarização d e f (superiores). A aplicação desta metodologia na adição de funções de polarização deve ser feita com o conjunto de base já contraído, seguindo os melhores resultados de trabalhos específicos presentes na literatura [69,70]. O conjunto de funções de base, com adição de funções extras difusas e de polarização denomina-se (ECP/MCG+), e aplica-se apenas na obtenção de boas energias.

3.2 Procedimento Geral

Após a geração de conjuntos de funções de base a serem aplicados procede-se com o cálculo de moléculas simples; após obter-se confiabilidade das bases e dos métodos computacionais procede-se então com os estudos sobre processos termodinâmicos de interesse, como, por exemplo, a afinidade por prótons. De forma geral o procedimento consiste de:

1. Otimização das geometrias moleculares no nível HF/(ECP/MCG). Para verificar o efeito de correlação eletrônica nas geometrias moleculares foram feitos testes otimizando-se no nível MP2/(ECP/MCG). Análise vibracional na geometria de equilíbrio, a fim de caracterizar o estado estacionário e correção ZPE (*Zero Point Energy*). As frequências obtidos são escalonadas por 0,8929. Na geometria otimizada são feitas correções de energia, usando o método MP2 e QCISD(T).

2. A partir de aproximações aditivas de energia com a relação de níveis teóricos e bases de diferentes extensões, tem-se uma representação para a energia QCISD(T)/(ECP/MCG+) dado por:

$$E(QCISD(T)/(ECP/MCG+)) \approx E(QCISD(T)/(ECP/MCG)) + [E(MP2/(ECP/MCG+)) - E(MP2/(ECP/MCG))] \quad (3.8)$$

onde a diferença $E(MP2/(ECP/MCG+)) - E(MP2/(ECP/MCG))$ permite a obtenção do efeito de funções de polarização (d e f), que uma vez adicionada ao cálculo QCISD(T)/(ECP/MCG) resulta em um valor aproximado de energia para o cálculo mais refinado QCISD(T) com o uso do melhor conjunto de funções de base, ou seja, um QCISD(T)/(ECP/MCG+).

3. Volta-se ao item 1., porém a geração e testes das funções de base são feitas usando-se a Teoria do Funcional de Densidade e funcional de troca-correlação. Neste trabalho foram feitos testes exploratórios para dois potenciais de troca-correlação: B3LYP [73] e B3PW91 [74]. Os resultados de tais testes são apresentados e discutidos na sessão 4.1.
4. Tendo-se novas bases, geradas por DFT, procede-se como anteriormente, otimizando as geometrias das espécies químicas, fazendo-se a análise vibracional na geometria de equilíbrio, e correção ZPE, com escalonamento igual a 1,0.
5. Na geometria otimizada em 3 faz-se o cálculo de energia, com os conjuntos de funções de base acrescidos com funções de polarização *d* e *f*. Com esta energia, e as frequências e ZPE calculadas, procede-se aos cálculos de afinidade por próton.
6. As energias finais obtidas nos cálculos anteriores e as frequências vibracionais são usados no cálculo da afinidade por próton, onde, segundo as seguintes expressões, obtém-se o cálculo da afinidade por próton em função das diferenças de energia das formas neutra (H_{prod}) e desprotonada (H_{reag}).

O sistema genérico é definido com A^- como a forma desprotonada, chamada de forma enolata neste trabalho. Após a protonação, dependendo do sítio de ataque obtém-se as formas cetônicas ou enólicas, representadas de forma geral pelo HA, assim:



A afinidade por próton depende da diferença das entalpias envolvidas no equilíbrio tautomérico; desta forma, define-se PA como o negativo da entalpia de reação.

$$-PA^T = \Delta H_R^T \quad (3.10)$$

$$\Delta H_R^T = H_{prod}^T - H_{reag}^T \quad (3.11)$$

onde ΔH_R^T é a entalpia da reação, H_{prod}^T e H_{reag}^T as entalpias do produto e do reagente, respectivamente. A entalpia pode ser descrita como a soma:

$$H = E + pV = E + nRT \quad (3.12)$$

A energia final de determinado sistema depende das contribuições eletrônicas, roto-vibacionais e de translação.

$$H = E_e + E_{trans}^T + E_{rot.}^T + E_v^T + ZPE + nRT \quad (3.13)$$

sendo, E_e a energia eletrônica, H_{trans}^T , $H_{rot.}^T$ e H_v^T as entalpias translacionais, rotacionais e vibracionais, respectivamente e H_v^T a entalpia vibracional à temperatura T.

Especificamente a correção da energia entre os níveis vibracionais é corrigida com a subtração da energia do ponto zero.

$$E_v^T = E_v^T + ZPE \quad (3.14)$$

A energia vibracional é definida com base na função de partição de Boltzmann, onde avalia-se a população estatística a cada nível vibracional.

$$E_v^T = Nh \sum_{i=1}^{n^{freq.}} \frac{\nu_i}{(e^{h\nu_i/kT} - 1)} \quad (3.15)$$

Finalmente a energia do ponto zero é simplesmente a energia hipotética do menor nível vibracional, onde a espécie está a zero Kelvin,

$$ZPE = E_{vib}(0) = \frac{1}{2} \sum_i^{n^{freq.}} \nu_i \quad (3.16)$$

Onde N é o número de Avogrado, T a temperatura (em Kelvin), ν_i é a frequência do modo normal da i-ésima vibração harmônica, h a constante de Planck e k a constante de Boltzmann.

O ajuste das funções de base é obtido através de sucessivos testes para sistemas com moléculas pequenas. O fim deste processo ocorre, quando a propriedade a ser monitorada, no caso a afinidade por próton, é calculada com erros próximos aos obtidos por processos experimentais. Quando não existem dados experimentais, ou estes apresentam erros bastante elevados, recorre-se a comparações com resultados teóricos, obtidos por metodologias confiáveis, sofisticadas e disponíveis na literatura.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Aplicações das bases e metodologias computacionais

Com o objetivo de testar-se as bases geradas pelo MCG (sessão 3.1), além da avaliação da metodologia mais adequada a ser empregada neste trabalho fez-se um estudo de um conjunto de moléculas pequenas, calculando-se as afinidades por prótons a partir de geometrias otimizadas com HF e MP2, e cujos resultados são apresentados na Tabela 4.1. Observa-se por esta Tabela que os erros e desvios médios entre os valores calculados e os experimentais estão abaixo da variação experimental aceita.

Tabela 4.1: Afinidade por prótons para A^- (em $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) para moléculas simples, obtidas considerando as otimizações moleculares a níveis HF e MP2 e resultados experimentais.

<i>Sistemas (A)</i>	<i>PA_{calculada}</i>		<i>PA_{experimental}^a</i>
	<i>HF</i>	<i>MP2</i>	
<i>CH₂CH⁻</i>	1702	1703	1713 ± 3^b
<i>CH₂Cl⁻</i>	1660	1656	1657 ± 15
<i>CH₂F⁻</i>	1708	1710	1711 ± 17^c
<i>CH₂NH₂⁻</i>	1679	1681	1687 ± 5^d
<i>CH₃⁻</i>	1741	1743	1744 ± 7
<i>HCO⁻</i>	1641	1646	1646 ± 3
<i>Cl⁻</i>	1392	1397	1395 ± 1
<i>F⁻</i>	1551	1553	1554 ± 1
<i>NH₂⁻</i>	1684	1692	1689 ± 3
<i>Erro Médio</i>	<i>4,9</i>	<i>2,9</i>	
<i>Desvio Médio</i>	<i>2,1</i>	<i>2,3</i>	

^aReferência [75], exceto outras citadas.

^bReferência [76]

^cReferência [77]

^dReferência [76]

Com os testes, apresentados na Tabela 4.1, buscou-se avaliar o quanto a escolha de diferentes metodologias de otimização (HF e MP2) influenciam na qualidade dos resultados. O desenvolvimento de boas funções de base

pode proporcionar uma compensação à escolha do cálculo, evitando que seja sempre necessários o uso de métodos cada vez mais sofisticados para a obtenção de bons resultados.

As otimizações MP2 resultaram em melhores resultados, entretanto, espera-se ao final deste trabalho, a obtenção de uma metodologia que forneça resultados precisos e baratos, com menor dependência do melhor cálculo de otimização obtida. Os cálculos HF proporcionam um menor tempo computacional e bons resultados, em média $4,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ diferentes dos dados experimentais, ou $2,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ menos precisos que os cálculos MP2, mas os resultados a HF ainda estão dentro da faixa de desvio aceita, apresentando-se como alternativa válida na obtenção de bons resultados.

Não se tem a intenção de afirmar que um ou outro método é melhor. O objetivo refere-se à escolha do método mais adequado, considerando-se o custo-benefício dos resultados obtidos em função do gasto computacional requerido.

Sem dúvida que a otimização usando MP2 levaria a melhores resultados, entretanto ter-se-ia, neste caso, que se fazer a análise vibracional neste mesmo nível, garantindo a coerência dos resultados. Ao realizar-se cálculos de frequência a nível MP2 perde-se a oportunidade de obter-se uma metodologia mais barata computacionalmente.

As frequências vibracionais são obtidas, computacionalmente, principalmente por dois métodos: analítico e numérico. Quando existe a possibilidade de usar-se métodos onde as expressões são tratadas analiticamente o custo computacional é significativamente menor, o que não ocorre com o tratamento numérico, onde a necessidade de vários ciclos de cálculos pode aumentar sobremaneira o tempo de processamento necessário. Particularmente considerando-se o programa Gaussian/94 [65], com o uso do pseudopotencial na descrição dos orbitais internos, a única possibilidade para a obtenção de frequências para o método DFT é a forma numérica, um estudo mais detalhado será apresentado na seção 4.4.1. A determinação numérica dos modos normais de vibração, ocorre com o deslocamento, por três pequenos valores, de cada coordenada espacial, de cada átomo. A cada nova posição tem-se o cálculo de uma energia, as derivadas finitas, envolvendo as energias obtidas e o valor do deslocamento das coordenadas, são usadas na obtenção dos gradientes de energia em função de x , y e z , ou seja, determinam-se as derivadas primeira $\delta E/\delta X$ (onde E é a energia do sistema e X as coordenadas espaciais). Com os gradientes e os deslocamentos obtém-se a matriz Hessiana, segunda derivada de E em função das coordenadas espaciais, a partir da qual, dividida pela raiz quadrada das massas, resulta nos modos normais de vibração. Ou seja, ao optar-se pelo método HF para a otimização, conseqüentemente, faz-se uso também desta metodologia para o cálculo de frequência, o que muito contribui para a economia do custo computacional.

O equilíbrio ceto-enólico, mesmo com os substituintes, não pode ser considerado como muito complexo, mas quando considera-se a presença do Si e a possibilidade de inclusão de Ge, Sn ou Pb a opção por aproximações e métodos com menor gasto computacional fica mais clara. Assim, não restringindo a aplicabilidade da metodologia a um único trabalho, a opção pelo método mais “barato”, como o Hartre-Fock, é justificável.

Em suma, quando tem-se moléculas pequenas, como as citadas, pode-se aplicar diretamente, os métodos de perturbação na otimização de geometria e cálculos de frequência, entretanto, como os sistemas deste trabalho são mais complexos, eles exigem recursos computacionais consideráveis. Ou seja, preferiu-se usar a otimização HF, face ao menor custo computacional e à qualidade dos resultados obtidos.

Além da comparação quanto ao resultado final fez-se também a avaliação das geometrias moleculares para as diferentes otimizações em comparação a dados da literatura [39]. Uma avaliação mais detalhada não foi possível, visto a dificuldade de encontrar-se dados como referência para os outros sistemas de interesse, como por exemplo

os equilíbrios ceto-enólicos envolvendo NH_2 , Cl , F , OH e CH_3 como substituintes.

A Fig.4.1 apresenta os parâmetros geométricos obtidos com as bases geradas neste trabalho, e bases da literatura [39], usando-se cálculos HF para o equilíbrio ceto-enólico mais simples. Esta comparação apresenta os bons resultados obtidos para a geometria de equilíbrio em sistemas maiores, indicando a confiabilidade das bases geradas também para as moléculas dos equilíbrios tautoméricos de interesse.

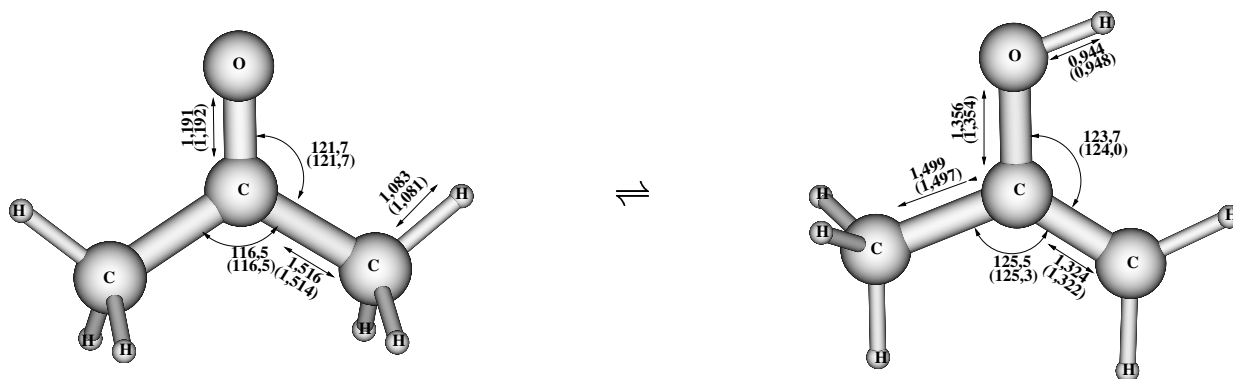


Figura 4.1: Representação de parâmetros geométricos obtidos para o equilíbrio acetona $\rightleftharpoons$ enol usando-se a metodologia deste trabalho e dados teóricos da literatura. Entre parênteses valores para otimizações com bases HF/6-31G* [39], com os comprimentos em Åe os ângulos em graus.

Após a obtenção de bons conjuntos de funções de base, com e sem funções extras de polarização, e da validação destes sobre testes em sistemas simples, passa-se aos estudos dos sistemas tautoméricos de interesse. Entretanto, baseando-se na avaliação quanto ao custo-benefício computacional, observam-se alternativas que podem ser usadas sem comprometer os resultados, mas proporcionando menores tempos de processamento.

4.2 Limitações Computacionais em Cálculos QCISD(T)

No estudo dos equilíbrios tautoméricos ceto-enólicos, as moléculas envolvidas possuem um grande número de funções de base. Assim, a necessidade de cálculos QCISD(T) exigiu medidas de ordem prática com relação ao espaço ativo a ser considerado nas excitações. Nos métodos CI, e métodos derivados, como o QCISD(T), o número de configurações necessário, dependem da quantidade de funções de base presentes. Experiências anteriores, apontavam uma limitação computacional em cerca de 130 funções de base para o espaço ativo. Entretanto, como mostra a Tabela 4.2 os maiores sistemas chegavam a 171 funções de base. Assim, o número de funções de base que deveriam ser excluídas era grande, cerca de 24% do total. A possibilidade seria de restringir arbitrariamente o espaço a um mínimo, no caso 130 funções de base, de modo a possibilitar-se condições técnicas para a execução do trabalho. Ou seja, teria-se de 3% a 24% das funções desconsideradas.

Partindo-se da idéia de que as maiores moléculas são as que apresentam o maior número de orbitais virtuais, e que à medida que alcança-se os orbitais de maior energia observa-se um decréscimo na importância destes, obter-se-ia uma compensação, visto que estas seriam as espécies mais prejudicadas nos cortes de funções.

Antes de aplicar-se as metodologias nos sistemas tautoméricos de interesse preferiu-se testar a situação limite, 24% de corte das funções de base, mas em sistemas pequenos. Os resultados são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.2: Número total de funções de base, quantidade de funções excluídas e percentagem do número de funções de base excluídas nos cálculos QCISD(T) para moléculas no sistema cetó-enólico $CH_3C(=O)CH_2X \rightleftharpoons CH_3C(OH)=CHX$.

X	<i>Total</i>	<i>Excluídas^a</i>	<i>%</i>
$H_{(cetônica)}$	134	4	3
$H_{(enólica)}$	134	4	3
$H_{(aniônica)}$	127	0	0
$Cl_{(cetônica)}$	146	16	11
$Cl_{(enólica)}$	146	16	11
$Cl_{(aniônica)}$	139	9	7
$F_{(cetônica)}$	150	20	13
$F_{(enólica)}$	150	20	13
$F_{(aniônica)}$	143	13	9
$OH_{(cetônica)}$	157	27	17
$OH_{(enólica)}$	157	27	17
$OH_{(aniônica)}$	150	20	13
$NH_{2(cetônica)}$	160	30	19
$NH_{2(enólica)}$	160	30	19
$NH_{2(aniônica)}$	153	23	15
$CH_{3(cetônica)}$	171	41	24^b
$CH_{3(enólica)}$	171	41	24
$CH_{3(aniônica)}$	164	34	21

^aAs Funções de Base são excluídas até o limite mínimo de 130 Funções.

^bMáxima percentagem de Funções de Base excluídas.

Não se esta com isto, sugerindo um novo critério para a restrição do espaço ativo, mas sim apresentando os efeitos de uma limitação computacional para sistemas pequenos. Analisando-se os efeitos de cortes excessivos em tais sistemas, pode-se sugerir a magnitude destes efeitos para sistemas grandes.

Tabela 4.3: Relação entre afinidade por próton de A^- (em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e o número de funções de base usadas nos cálculos QCISD(T), para moléculas pequenas.

<i>Sistemas (A^-)</i>	<i>PA_{calculadas}</i>		<i>PA_{experimentais}^a</i>
	<i>Sem Corte</i>	<i>Com Corte ($\approx 25\%$)</i>	
CH_2CH^-	1702	1697	1713 ± 3^b
CH_2Cl^-	1660	1651	1657 ± 15
CH_2F^-	1708	1700	1711 ± 17^c
$CH_2NH_2^-$	1679	1677	1687 ± 5^d
CH_3^-	1741	1737	1744 ± 7
HCO^-	1641	1629	1646 ± 3
Cl^-	1392	1386	1395 ± 1
F^-	1551	1560	1554 ± 1
NH_2^-	1684	1686	1689 ± 3
<i>Erro Médio</i>	<i>4,9</i>	<i>9,4</i>	
<i>Desvio Médio</i>	<i>2,1</i>	<i>3,6</i>	

^aReferência [75], exceto outras citadas.

^bReferência [76]

^cReferência [77]

^dReferência [76]

Pela Tabela 4.3 percebe-se que o aumento médio do erro, entre as pequenas moléculas estudadas, foi de $4,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este resultado indica uma variação pequena, comparada ao exagerado corte das funções de base. Em moléculas grandes tem-se um grande número de orbitais virtuais, à medida que estes localizam-se mais distantes dos orbitais ocupados, a influência da exclusão de funções torna-se, proporcionalmente, menor. Ou seja, se em sistemas pequenos a variação das afinidade por prótons fica, em média, em $4,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, quando empregar-se sistemas grandes, espera-se que os efeitos serão ainda menos pronunciados.

Seria interessante que exemplos destes efeitos, em moléculas maiores, reproduzissem fielmente os sistemas de interesse. Os dados da Tabela 4.4 referem-se a cálculos de afinidade por próton para o equilíbrio acetona-enol, com todo o espaço (134 funções de base) e com corte (exagerado) de, aproximadamente, 25% das funções.

Tabela 4.4: Relação entre afinidade por prótons da forma desprotonada (em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e o número de funções de base usadas nos cálculos QCISD(T), para o equilíbrio acetona-enol.

<i>Moléculas</i>	<i>PA_{calculadas}</i>		<i>PA_{experimental}^a</i>
	<i>Sem Corte</i>	<i>Com Corte ($\approx 25\%$)</i>	
Acetona	$1542(2)^b$	$1539(5)$	$1544 \pm 8, 8$
Enol	1491	1489	-

^aReferência [78]

^bDiferença entre o dado experimental e o calculado neste trabalho

O corte de $1/4$ das funções, para o equilíbrio tautomérico considerado, influi na qualidade dos dados, mas

considerando-se o quanto ficou menor o espaço disponível às excitações eletrônicas, os cálculos QCISD(T) não apresentam alterações na qualidade das afinidade por prótons que sejam inaceitáveis. Enquanto nas moléculas menores a variação não passava, em média, de $4,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, o equilíbrio anterior apresenta a diferença entre os erros das espécies, sem e com cortes, de $3,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Esta diminuição no erro, entre as espécies com e sem corte, para sistemas maiores, refletem o que havia sido sugerido. Juntamente com o aumento da complexidade dos sistemas, tem-se o maior número de funções de base. À medida que tem-se mais funções observa-se também o aumento do número de orbitais virtuais, diminuindo-se, com isto, a população eletrônica dos maiores orbitais durante as excitações. Desta forma os cortes afetarão cada vez menos os sistemas maiores.

4.3 Cálculos DFT para Estudo de Afinidade por Próton.

O método DFT caracteriza-se por incluir, na forma de potenciais, a correlação eletrônica em seus cálculos. Entretanto não tem-se ainda coesão no meio científico sobre qual seria o potencial de troca-correlação mais adequado à maioria dos sistemas. No presente trabalho não fez-se uma análise sistemática dos potenciais disponíveis na literatura, mas, a partir de dois dos mais famosos (B3PW91 e B3LYP), realizaram-se testes específicos com relação à obtenção da afinidade por prótons, escolhendo-se o mais adequado às espécies químicas de interesse.

4.3.1 A Escolha do Potencial B3PW91

Uma interessante perspectiva que se abre com o uso do funcional de densidade é o menor número de cálculos, como apresentado no Cap. 3.2, visto que os efeitos de correlação já apresentam-se no processo de otimização, diferentemente dos cálculos HF, os quais desprezam qualquer tipo de correlação eletrônica.

A metodologia computacional compreenderia apenas duas etapas:

1. otimização e cálculo de frequências usando as bases do tipo (ECP/MCG); e
2. cálculo de energia, usando-se o mesmo potencial aplicado anteriormente, mas com as bases (ECP/MCG+), considerando-se então as funções de polarização.

Os testes das bases geradas pelo MCG, para os cálculos DFT, serão feitas usando-se os potenciais de troca/correlação B3LYP e B3PW91.

A Tabela 4.5 apresenta as afinidades por prótons comparativas para os dois potenciais. Enquanto o erro médio para as afinidades por prótons dos cálculos com o potencial B3LYP foi de $7,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, com o uso do potencial B3PW91 este erro caiu para $5,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ainda analisando-se os dados da Tabela 4.5 percebe-se que também o desvio médio foi menor para os cálculos com B3PW91 ($2,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) em comparação ao desvio das afinidades protônicas obtidas com o potencial B3LYP ($3,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Estes resultados demonstram que o uso do potencial de troca-correlação B3PW91, avaliando-se a proximidade dos testes para moléculas pequenas com relação a resultados experimentais, apresenta-se mais adequado à aplicação nos cálculos seguintes que o potencial B3LYP.

Tabela 4.5: Afinidades por prótons (em $kJ \cdot mol^{-1}$) de A^- calculadas com os potenciais B3LYP, B3PW91, e dados da literatura para alguns sistemas simples.

<i>Sistemas (A)</i>	<i>PA_{calculadas}</i>		<i>PA_{literatura} [16, 78]</i>		<i>PA_{experimentais}^a</i>
	<i>B3PW91</i>	<i>B3LYP</i>	<i>B3PW91</i>	<i>G2</i>	
CH_2CH^-	1710	1706	1709	1709	1713 ± 3 [76]
CH_2Cl^-	1662	1650	1661	1665	1657 ± 15
CH_2F^-	1699	1704	1714	1720	1711 ± 17 [77]
CH_3^-	1747	1739	1747	1751	1744 ± 7
Cl^-	1391	1383	1386	1398	1395 ± 1
F^-	1549	1538	1543	1551	1554 ± 1
NH_2^-	1696	1687	1695	1690	1689 ± 3
SiH_3^-	1551	1556	1551	1564	1558 ± 8
<i>Erro Médio</i>	<i>5,8</i>	<i>7,2</i>	<i>5,9</i>	<i>5,1</i>	
<i>Desvio Médio</i>	<i>2,2</i>	<i>3,4</i>	<i>2,4</i>	<i>2,4</i>	

^aReferência [75], exceto outras citadas.

Além da análise dos resultados obtidos para B3LYP, optou-se pelo potencial de troca-correlação B3PW91 também em função da comparação dos resultados obtidos neste trabalho com dados disponíveis na literatura [16, 78]. A comparação da aplicação do mesmo potencial com cálculos teóricos mais sofisticados, do tipo B3PW91/6-311++G(2df,2pd)//B3PW91/6-31+G(d) [16], que apresentou um erro médio de $5,9 kJ \cdot mol^{-1}$, $0,1 kJ \cdot mol^{-1}$ acima do erro obtido neste trabalho, confirmam os bons resultados da aplicação do potencial B3PW91. A Tabela 4.5 também contém dados que comparam os resultados obtidos aqui com cálculos G2 [78]. Os resultados obtidos neste trabalho com o potencial B3-PW91 apresentam erro médio maior apenas que o erro dos resultados obtidos pelo método G2, que apresenta um nível de sofisticação mais alto. Entretanto o desvio médio dos cálculos executados com a metodologia deste trabalho ($2,2 kJ \cdot mol^{-1}$), é menor do que qualquer outra da Tabela 4.5. Assim, pelos valores de afinidade por próton, erros médios e desvios, o potencial B3PW91, dentro da metodologia sugerida neste trabalho usando-se DFT (Cap. 3.2), apresenta-se como o mais indicado a ser aplicado em sistemas mais complexos no decorrer do trabalho.

A comparação final é bastante satisfatória, visto que a metodologia usada apresenta resultados compatíveis com os obtidos na literatura. Mesmo cálculos G2 mais elaborados, onde o custo computacional é maior, os desvios obtidos não foram muito diferentes.

Ao final desta sessão, conclui-se que o potencial mais adequado a ser usado, com o conjunto de funções de base gerado pelo MCG e adaptado ao pseudopotencial, é o B3PW91, comparado com outro potencial muito usado como o B3LYP, tanto com relação aos dados experimentais no cálculo das afinidades protônicas, como também pela comparação com cálculos da literatura.

4.4 Análise Comparativa das Metodologias Usadas quanto à Afinidade por Prótons, Geometria Otimizada e Tempo de CPU

Nesta sessão serão feitas comparações das metodologias aplicadas neste trabalho. As análises terão como objetivos principais avaliar-se a qualidade, para uma série de moléculas pequenas, das afinidades protônicas obtidas, como também, apresentar o gasto computacional comparativo em relação ao método G2, muito utilizado e divulgado pela literatura [4].

Em primeiro lugar serão discutidas as estruturas de equilíbrio obtidas para os tautômeros em estudo. As geometrias otimizadas obtidas com este trabalho são apresentadas no Apêndice B. Como exemplo de comparação das estruturas calculadas com as metodologias aqui propostas e dados da literatura, escolheu-se o equilíbrio tautomérico mais simples, onde o substituinte é o hidrogênio. Este equilíbrio foi escolhido pela disponibilidade de dados na literatura para a comparação dos comprimentos e ângulos de ligação. A Figura 4.2 representa as estruturas do par tautomérico cetona-enol, com os comprimentos de ligação e ângulos apresentados pela Tabela 4.6. A comparação dos resultados constata a similaridade dos valores obtidos entre as metodologias propostas (HF/(ECP/MCG) e B3PW91/(ECP/MCG)) com dados usando-se o método HF/6-31G* obtidos pela literatura [39]. A variação para os comprimentos de ligação permaneceu da ordem de 0,001 Å, enquanto os ângulos normal e diedro são praticamente os mesmos para as três metodologias. Os maiores desvios ocorreram na comparação do comprimento R5 da forma enólica, enquanto as otimizações Hartre-Fock apresentaram uma diferença de 0,004 Å, o método DFT obteve uma variação de 0,021 Å com relação à otimização HF/(ECP/MCG) e 0,017 Å, se comparada ao método HF/6-31G*.

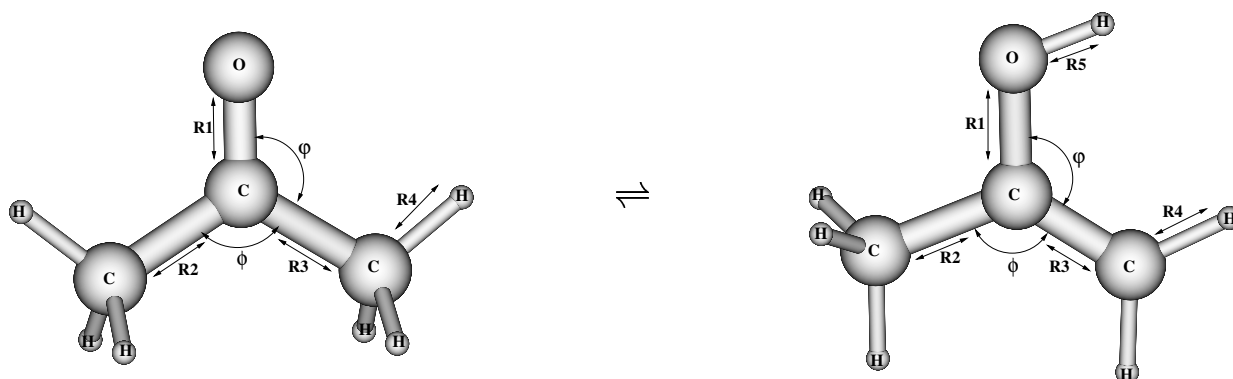


Figura 4.2: Comprimentos e ângulos de ligação para as espécies presentes no equilíbrio tautomérico acetona $\rightleftharpoons$ enol.

A Tabela 4.7 apresenta os resultados das afinidade por prótons nos sistemas tautoméricos, com otimização HF para a metodologia descrita pela Eq. 3.8 (QCISD(T)/(ECP/MCG+)) e usando-se o potencial B3PW91 no DFT, apresentando desvios da ordem de 4,6 e 4,9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente, mostrando a viabilidade e confiabilidade das técnicas empregadas com relação a dados teóricos da literatura obtidos pelo método G2 [10], onde o erro médio foi de 5,0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, como também de dados experimentais [75–77]. A comparação com relação aos desvios médios também é favorável às metodologias apresentadas neste trabalho. O erro médio usando-se o método G2 é de 2,6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, menor apenas que o erro médio envolvido no método B3LYP (3,1 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), enquanto para os métodos

Tabela 4.6: Comprimentos (em Å) e ângulos (em graus) de ligação para sistemas do equilíbrio acetona $\rightleftharpoons$ enol usando-se três metodologias diferentes, HF/(ECP/MCG) e B3PW91/(ECP/MCG) apresentadas neste trabalho e HF/6-31G* obtida na literatura [39].

	HF/(ECP/MCG)		B3PW91/(ECP/MCG)		HF/6-31G* [39]	
	ceto	enol	ceto	enol	ceto	enol
R1	1,191	1,356	1,213	1,370	1,192	1,354
R2	1,516	1,499	1,516	1,495	1,514	1,497
R3	1,516	1,324	1,516	1,338	1,514	1,322
R4	1,083	1,079	1,092	1,089	1,082	—
R5	—	0,944	—	0,965	—	0,948
ϕ	116,5	125,5	116,5	125,5	116,5	125,3
φ	121,7	123,7	121,7	123,6	121,7	124,0

QCISD(T)/(ECP/MCG+)//HF/(ECP/MCG) (Eq. 3.8) e B3PW91/(ECP/MCG+)//B3PW91/(ECP/MCG) os erros foram de $2,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $2,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 4.7: Afinidades por prótons calculadas para a forma desprotonada A^- (em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) usando os métodos HF e MP2 nas otimizações da geometria e com os funcionais B3LYP e B3PW91 do método DFT, para algumas moléculas simples.

<i>Sistemas A^-</i>	$PA_{calc.}$				$PA_{lit.}$ [10]	$PA_{exp.}^a$
	<i>Otimizações</i>		<i>Potenciais</i>		G2	
	HF	MP2	B3LYP	B3PW91		
CH_2CH^-	1702	1703	1706	1710	1709	1713 ± 3^b
CH_2Cl^-	1660	1656	1650	1662	1665	1657 ± 15
CH_2F^-	1708	1710	1704	1699	1720	1711 ± 17^c
$CH_2NH_2^-$	1679	1681	1678	1685	1688	1687 ± 5^d
CH_3^-	1741	1743	1739	1747	1751	1744 ± 7
HCO^-	1641	1646	1637	1645	1654	1646 ± 3
Cl^-	1392	1397	1383	1391	1398	1395 ± 1
F^-	1551	1553	1538	1549	1551	1554 ± 1
NH_2^-	1684	1692	1687	1696	1690	1689 ± 3
SiH_3^-	1560	1559	1556	1551	1564	1558 ± 8
<i>Erro Médio</i>	<i>4,6</i>	<i>2,6</i>	<i>7,6</i>	<i>4,9</i>	<i>5,0</i>	
<i>Desvio Médio</i>	<i>2,1</i>	<i>2,2</i>	<i>3,1</i>	<i>2,3</i>	<i>2,6</i>	

^aReferência [75], exceto outras citadas.

^bReferência [76]

^cReferência [77]

^dReferência [76]

A mesma metodologia aplicada em sistemas pequenos é estendida para espécies mais complexas, como os equilíbrios tautoméricos estudados neste trabalho. Entretanto, alguns pontos podem parecer não muito adequados a sistemas pequenos, como por exemplo:

- O pseudopotencial não auxilia no desenvolvimento de estudos sobre átomos leves; sua aplicação deve-se ao interesse desse trabalho em estudos futuros de sistemas com átomos pesados.

- Com certeza o método usando DFT se mostra muito mais útil quando aplicado a átomos pesados como Ge, Sn e Pb. Neste trabalho preocupou-se, a princípio, com o teste das funções de base e aplicação das metodologias em sistemas simples. Após isto, fez-se seu uso a sistemas maiores (equilíbrios ceto-enólico) e menos estudados (Si como átomo central) procurando estender-se o campo amostral. A aplicação da metodologia a sistemas com Ge, Sn e Pb apenas pode ser feita após testes e estudos específicos nesta direção, sendo necessário, por exemplo, uma avaliação mais precisa dos melhores potenciais de troca-correlação para estes sistemas, o melhor conjunto de funções de base, etc.

4.4.1 Análise quanto aos Tempos de Processamento Computacional

A viabilidade de qualquer metodologia não depende apenas da precisão ou exatidão dos resultados obtidos, mas também de outros fatores, como a facilidade de reprodução dos resultados e a velocidade de execução dos cálculos. Até então esteve-se preocupado em testar metodologias alternativas que obtivessem resultados comparáveis aos de técnicas mais sofisticadas. Entretanto, o objetivo não pode se restringir a aproximar-se de resultados confiáveis, vantagens devem ser oferecidas para justificar todo o trabalho.

A possibilidade de repetir-se os resultados obtidos aqui é garantida pela simplicidade da metodologia e também pelo emprego de programas bastante conhecidos (GAUSSIAN/94 [65], GAUSSIAN/98 [79] e GAMESS/98 [66]). Já a responsabilidade de menores tempos de processamento computacional é creditada à adaptação do MCG ao uso de ECP na descrição do melhor conjunto de funções de base, além de fazer-se uso de correções aditivas de energia como forma aproximada para cálculos mais sofisticados. Sendo as bases adaptadas a pseudopotencial, quanto maiores os períodos dos átomos presentes no sistema, maiores os benefícios com relação ao tempo de processamento. Os vários átomos do primeiro período são usados durante todo o trabalho principalmente pela facilidade em encontrar-se seus dados na literatura, facilitando, desta forma, a escolha de referenciais para a comparação dos dados calculados.

A Tabela 4.8 apresenta os tempos de CPU para uma série de moléculas simples, onde os cálculos foram executados em um Intel Pentium II, 333 MHz, com 128 MB de RAM e 7,8 GB de HD (IDE) e FreeBSD 3.3-RC como sistema operacional, usando-se o programa Gaussian/94 [65] para todos os cálculos.

Nestas condições de cálculos, usando-se o método G2 obtiveram-se, na maioria dos casos, tempos de CPU menores que a metodologia aplicada neste trabalho, exceto quando o número de elétrons ou de períodos aumentam. Ou seja, quando tratamos de átomos leves, do primeiro período, como H, C, N e O, o tradicional método G2 gasta menos tempo de CPU, entretanto com o aumento do número de elétrons, como para F e principalmente o Cl, os resultados se invertem. Este comportamento é devido ao melhor aproveitamento das características do ECP na descrição dos elétrons internos.

Tratando-se da metodologia DFT o que tem-se são tempos sempre bem maiores; a este comportamento atribuiu-se o cálculo de frequência que passa a ser o fator determinante do tempo para esta técnica. Buscando demonstrar melhor os efeitos do número de funções de base sobre a velocidade dos métodos e do “peso” do cálculo de frequência para o DFT contruiu-se as Tabelas 4.9, 4.10 e 4.11, analisando o tempo envolvido em cada etapa das metodologias estudadas.

O método G2 (como o G1) é caracterizado por várias etapas onde, após a otimização e cálculos de frequência, o número de funções de base e a sofisticação dos cálculos variam bastante, buscando sempre valores cada vez mais

Tabela 4.8: Tempos de processamento para os cálculos de afinidade por prótons de espécies químicas, usando-se diferentes metodologias. Usou-se FreeBSD 3.3-RC como sistema operacional, sobre um Intel Pentium II, 333 MHz, 128 MB de RAM e HD IDE de 7,8 GB, fazendo-se uso do pacote Gaussian/94 para todos os cálculos.

Sistemas	Tempos de CPU (s)		
	<i>Eq. 3.8</i> ^a	G2	DFT
CH ₂ CH ⁻	6711,3	4951,2 ^b	12455,2
CH ₂ Cl ⁻	4853,2	6585,6	8316,7
CH ₂ F ⁻	5085,4	4687,9	8878,9
CH ₂ NH ₂ ⁻	21635,5	9929,7	49637,5
CH ₃ ⁻	1019,8	642,6	4640,1
CH ₃ CH ₂ ⁻	33799,9	13616,8	56255,8
CH ₃ CH ₃	13983,8	14194,6	24443,6
CH ₃ Cl	6603,8	8415,0	15793,5
CH ₃ F	6671,2	6427,5	15052,6
CH ₃ NH ₂	24301,9	12831,4	36008,1
CH ₄	1086,2	706,4	5950,8
Cl ⁻	98,1	188,9	154,1
F ⁻	98,7	125,9	158,8
H ₂ CO	3601,9	3186,1	5648,0
HCl	156,0	339,4	430,8
HCO ⁻	2847,7	2432,9	4283,2
HF	156,3	216,4	443,4
NH ₃	861,0	627,4	3587,1

^a $\approx QCISD(T)(ECP/MCG+)$

^bEm negrito os menores tempos de CPU entre os métodos estudados.

precisos para a energia. O primeiro passo consiste da otimização de geometria por um cálculo HF, usando-se conjuntos de bases do tipo 6-31G(d), toda as frequências vibracionais também são obtidas com estas bases. Sobre a geometria obtida é feita uma nova otimização, com o mesmo conjunto 6-31G(d), mas aplicando-se o método MP2. A partir deste ponto seguem-se cálculos de energias, onde variando-se o método (QCISD(T), MP4 e MP2) e os conjuntos de funções de base (6-311G(d,p), 6-311+G(d,p), 6-311G(2df,p) e 6-311+G(3df,2p)) obtém-se valores precisos para a energia final. As etapas são descritas pela Tabela 4.9, onde percebe-se um aumento muito grande do número de primitivas no decorrer do método, o que leva os níveis mais sofisticados de cálculo (notadamente o MP4/6-311G(2df,p)) a consumirem a maior parte do tempo, tanto para o CH_3F como o CH_3Cl . Estas duas estruturas diferenciam-se também, pelo número de funções de base usadas na descrição de suas configurações eletrônicas, o que não ocorre quando adapta-se o conjunto de bases ao pseudopotencial.

Um bom exemplo das vantagens de tratar-se apenas a camada de valência é apresentado pela Tabela 4.10, onde tem-se o mesmo número de primitivas para os dois sistemas. Pelos dados observa-se que é menor o custo computacional para o cálculo de PA do CH_3Cl , ou seja, para o primeiro período não tem-se vantagem em deixar de usar o G2, entretanto quando os átomos de interesse são de números atômicos superiores as vantagens da metodologia descrita neste trabalho são maiores.

A Tabela 4.11 apresenta quanto o tempo gasto para o cálculo de frequência representa no tempo total para a obtenção da afinidade por prótons pelo método DFT, com B3PW91 como potencial de troca-correlação. Nos exemplos com CH_3F e CH_3Cl a obtenção das frequências vibracionais representam respectivamente 89,7 % e 89,4 % do tempo final. Este custo excessivo deve-se à necessidade, ao fazer-se uso do pacote Gaussian/94 [65], de cálculos numéricos na obtenção da matriz Hessiana quando o cálculo envolve o uso do pseudopotencial na descrição dos elétrons internos e DFT. Outro fator interessante dos dados da Tabela 4.11 está na comparação entre os tempos envolvidos nos cálculos de otimização, frequência, e energias totais das espécies CH_3F e CH_3Cl . Enquanto o CH_3Cl apresenta um maior custo no cálculo dos modos normais de vibração e energia, a obtenção da energia final apresenta-se maior custo quando estudamos o sistema com F. Ao final de todo o processo, o tempo gasto com a espécie com Cl é pouco maior que o gasto para a molécula análoga com F.

Tabela 4.9: Tempo de cálculos (em s) em relação ao número de primitivas envolvidas em cada etapa usada pelo método G2, em um Intel Pentium II para a obtenção da energia eletrônica e das frequências vibracionais para os sistemas CH_3F e CH_3Cl .

Cálculo	CH_3F			CH_3Cl		
	Nº Bases	Nº Prim.	T_{cpu}	Nº Bases	Nº Prim.	T_{cpu}
Opt.(HF/6-31G(d))	36	68	43,1	40	92	62,4
Freq.(HF/6-31G(d))	36	68	416,4	40	92	611,1
Opt.(MP2(FULL)/6-31G(d))	36	68	92,5	40	92	115,3
QCISD(T,E4T)/6-311G(d,p)	54	86	1366,1	62	103	1819,6
MP4/6-311+G(d,p)	62	94	911,9	70	111	1211,2
MP4/6-311G(2df,p)	78	110	2688,4	86	127	3453,3
MP2/6-311+G(3df,2p)	105	137	909,1	113	154	1142,1
Tempo Total (s)			6427,5			8415,0

Este comportamento onde, em duas moléculas análogas, diferenciadas apenas por átomos de diferentes períodos, apresentam-se próximas quanto ao tempo computacional é resultado da aplicação do pseudopotencial na

Tabela 4.10: Tempo de cálculo em relação ao número de primitivas envolvidas em cada passo do método $\approx QCISD(T)(ECP/MCG+)/HF(ECP/MCG)$, obtendo-se a energia final e frequências vibracionais otimizadas para CH_3F e CH_3Cl .

Cálculo	CH_3F			CH_3Cl		
	Nº Bases	Nº Prim.	T_{cpu}	Nº Bases	Nº Prim.	T_{cpu}
Opt.(HF// (ECP/MCG))	67	91	81,2	67	91	82,1
Freq.(ECP/MCG)	67	91	2354,9	67	91	2399,2
QCISD(T)/(ECP/MCG)	67	91	2313,5	67	91	2217,8
MP2/(ECP/MCG+)	128	152	1921,6	128	152	1904,7
Tempo Total (s)			6671,2			6603,8

Tabela 4.11: Tempo de cálculo em relação ao número de primitivas envolvidas em cada passo do método $B3PW91(ECP/MCG+)/B3PW91(ECP/MCG)$, obtendo-se a energia final e frequências vibracionais otimizadas para CH_3F e CH_3Cl .

Cálculo	CH_3F			CH_3Cl		
	Nº Bases	Nº Prim.	T_{cpu}	Nº Bases	Nº Prim.	T_{cpu}
Opt.(ECP/MCG)	67	91	567,8	67	91	541,7
Freq.(ECP/MCG)	67	91	13504,1	67	91	14120,9
Energia(ECP/MCG+)	128	152	980,7	128	152	1130,9
Tempo Total (s)			15052,6			15793,5

descrição dos elétrons do caroço das moléculas.

A disponibilidade do programa Gaussian/98 [79] permitiu que novos testes fossem executados, aprimorando-se os tempos exigidos pelos cálculos DFT, pois com Gaussian/98 tem-se a possibilidade da obtenção das frequências de vibração harmônico por meio de métodos analíticos, e não apenas de forma numérica como na versão Gaussian/94. Além disso foi avaliado o comportamento relativo dos tempos computacionais ao usar-se as versões 94 e 98 do programa Gaussian. Entretanto, antes de analisar os tempos obtidos é necessário um esclarecimento de como foram feitos os cálculos, visto que os computadores do CENAPAD/SP não permitem uso de máquinas com exclusividade para estudos envolvendo desempenho de cálculos, prejudicando assim a confiabilidade dos cálculos. Buscando minimizar as influências dos processos que possam estar sendo executados ao mesmo tempo (em paralelo) e de configurações muito diferentes das máquinas que são usadas, restringindo-se aos *nós* de configurações semelhantes todos os cálculos executados. Mesmo assim, ainda existe a possibilidade do *nó* a usado ser compartilhado com outro processo, desta forma, dependendo da complexidade deste “*job*” executado em paralelo o tempo gasto pode variar bastante.

Especificamente para os estudos necessários ao presente trabalho, considerando-se o ambiente computacional do CENAPAD/SP, restringiu-se as máquinas àquelas que possuam o Gaussian/98 e clock de 120 MHz. A escolha do Gaussian/98 deve-se a este ser capaz de calcular as frequências vibracionais de forma analítica para sistemas com pseudopotencial em cálculos DFT, ao contrário de seu antecessor, o Gaussian/94. Outro fator que deve ser considerado é a restrição dos nós usados à máquinas de mesmo clock. Como os processadores de 160 Mhz de clock são apenas 4, enquanto as máquinas de clock 120 MHz são 16, optou-se por usar estas últimas, de

modo a manter-se coerência nos cálculos, bem como ter-se à disposição um número maior de processadores, proporcionando maior rapidez na execução de todos os cálculos. Mesmo assim, como comentado, ainda não se pode garantir que o tempo gasto no cálculo não será aumentado devido à interferência de outros cálculos, assim, a forma encontrada para consolidar-se a confiança nos dados, foi de fazer-se triplicatas, em momentos diversos, de todos os cálculos. Na Tabela 4.12 apresentam-se as médias e o desvio médio entre três execuções do mesmo *input*. Além disso, fez-se também duas séries de cálculos G2, com e sem frequências calculadas numericamente. Na versão 94 do Gaussian não havia como obter-se os modos normais de vibração analiticamente para cálculos DFT com pseudopotencial. Assim, buscando coerência nas comparações, restringiu-se todos os cálculos a obterem seus modos normais de vibração numericamente, buscando um parâmetro de comparação com os cálculos anteriores fez também uma série de cálculos G2 com frequências numéricas.

Tabela 4.12: Tempos de CPU (em s) e desvios médios em processamento comparativos de cálculos em triplicata executados em nós com clock de 120 MHz presentes no CENAPAD, para sistemas moleculares usando diferentes metodologias empregadas no cálculo de afinidade por prótons

Sistemas	T_{CPU}^a							
	$ab\ initio^b$		G2		$G2_{num}^c$		DFT	
CH_2CH^-	873,8 ^d	(8,7)	907,6	(9,8)	1175,8	(4,1)	1146,7	(0,1)
CH_2CH_2	537,2	(9,5)	909,4	(0,3)	1265,2	(9,9)	704,1	(6,0)
CH_2Cl^-	614,5	(1,9)	1124,5	(0,6)	1420,1	(0,4)	953,8	(0,2)
CH_2F^-	644,7	(2,8)	745,0	(1,5)	963,7	(0,6)	1019,4	(4,1)
$CH_2NH_2^-$	1624,8	(4,9)	1323,7	(0,8)	1686,2	(9,2)	3638,9	(24,9)
CH_3^-	116,7	(1,7)	181,3	(1,0)	375,3	(2,4)	418,1	(0,1)
$CH_3CH_2^-$	2518,5	(60,3)	1663,7	(16,8)	2100,9	(0,6)	3502,4	(2,6)
CH_3CH_3	1128,6	(6,6)	1401,7	(1,6)	1664,1	(3,0)	1546,2	(7,1)
CH_3Cl	731,4	(0,8)	1150,7	(2,8)	1535,0	(1,5)	962,1	(0,9)
CH_3F	734,9	(5,0)	854,3	(0,3)	1143,5	(0,4)	1383,9	(6,2)
CH_3NH_2	1743,0	(36,2)	1492,8	(9,1)	1938,8	(1,4)	2431,9	(34,7)
Cl^-	53,6	(0,2)	118,1	(0,3)	167,7	(0,3)	53,4	(1,1)
F^-	53,3	(0,6)	86,0	(1,4)	121,1	(1,0)	52,1	(0,0)
H_2CO	517,6	(0,9)	662,1	(10,2)	829,3	(0,2)	693,6	(0,4)
H_3OSi^-	901,9	(5,4)	1184,7	(14,2)	1448,3	(0,8)	1380,4	(7,5)
H_4OSi	1099,5	(4,5)	1487,6	(0,6)	1837,1	(3,4)	2563,0	(33,8)
HCl	67,1	(0,0)	225,9	(5,8)	295,5	(0,7)	115,4	(0,2)
HCO^-	453,9	(2,9)	533,2	(0,9)	660,9	(1,1)	758,4	(17,6)
HF	66,8	(0,2)	151,5	(3,9)	208,8	(3,3)	118,1	(0,6)
NH_2^-	83,0	(0,2)	166,8	(2,3)	283,1	(0,5)	241,9	(1,5)
NH_3	108,8	(3,3)	187,3	(3,2)	383,3	(0,9)	474,1	(5,7)
Tempo médio	698,7		788,5		1023,9		1150,4	

^aEntre parênteses os desvios médios

^b $\approx QCISD(T)(ECP/MCG+)$ Eq. 3.8

^cMétodo G2 com frequências obtidas numericamente.

^dEm negrito os menores tempos de CPU entre os métodos estudados.

Pela Tabela 4.12 várias conclusões podem ser obtidas:

- enquanto na Tabela 4.8 os tempos computacionais dos cálculos *ab initio* foram menores apenas nos sistemas

onde haviam espécies com mais elétrons, como o F e principalmente com o Cl, na Tabela 4.12 quase que todos os cálculos G2 foram mais dispendiosos que os processos *ab initio*.

- Com poucas exceções, os desvios médios não ultrapassaram 10 segundos, mesmo nos cálculos mais extensos, fortalecendo a confiança nos valores obtidas para o estudo.
- Assim, como nos estudos anteriores (Tabela 4.8) os tempos gastos pelos sistemas submetidos ao método DFT são em grande parte maiores que os demais, inclusive considerando-se os cálculos G2 com frequências numéricas. Entretanto deve-se ressaltar que, usando-se o Gaussian/98, nas máquinas do CENAPAD/SP, a possibilidade de obtenção de frequências numéricas para métodos DFT com pseudopotencial, levam os tempos destes cálculos a níveis bem mais próximos dos outros métodos, o que não ocorreu nos testes da Tabela 4.8, onde até mesmo valores da ordem de 56000 segundos foram computados.
- Calculando-se as diferenças percentuais entre os métodos *ab initio* e G2 observa-se que, ao usar-se pseudopotencial e extrapolação do conjunto de bases, os sistemas que possuem átomos do segundo período apresentam uma redução relativa no tempo gasto. Usando-se como exemplo os sistemas que possuem F e Cl construiu-se a Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Tempo médio de processamentos (em s) para os métodos descritos neste trabalho e G2 para sistemas moleculares no cálculo de afinidade por prótons em nodes do CENAPAD com clock de 120 MHz e usando-se o programa Gaussian/98

Sistemas	T_{CPU}		Δ^b	$\Delta\%^c$
	<i>Este trabalho</i> ^a	G2		
CH ₂ Cl ⁻	614,5	1124,5	510,1	83,0
CH ₂ F ⁻	644,7	745,0	100,3	15,6
CH ₃ Cl	731,4	1150,8	419,4	57,3
CH ₃ F	734,9	854,3	119,3	16,2
Cl ⁻	53,6	118,1	64,5	120,2
F ⁻	53,3	86,0	32,7	61,2
HCl	67,1	225,9	158,9	236,9
HF	66,8	151,5	84,6	126,6

^a $\approx QCISD(T)(ECP/MCG+)$ Eq. 3.8

^b $\Delta = T_{G2} - T_{Este Trabalho}$

^c $\Delta\% = \frac{\Delta}{T_{Este Trabalho}} \times 100$

Analisando-se a Tabela 4.13 observa-se que a economia de tempo usando-se a metodologia sugerida por este trabalho, aumenta mais para as espécies com Cl (segundo período) que com o F (primeiro período). E quando mais aumentam-se o número de átomos e elétrons do sistemas, maior é a diferença entre as espécies, por exemplo, HCl reduz 236,9% o tempo com relação ao cálculo G2, enquanto para o HF esta redução é de 126,6%, ou seja, HCl fica, em relação ao método G2, quase 1,9 vezes mais “barato” que a molécula de HF. Ao fazer-se o mesmo raciocínio com as espécies CH₃Cl e CH₃F obtém-se o tempo gasto do sistema com Cl reduzido cerca de 3,5 vezes a mais que a espécie com F. Este comportamento sugere a aplicação desta metodologia sobre sistemas cada vez mais complexos e que possuam átomos de períodos superiores, obtendo-se bons resultados e o barateamento do tempo computacional.

- Os cálculos G2 com frequências numéricas são os únicos, entre os testes apresentados nas Tabelas 4.8 e 4.12, que podem ser comparados. Desta forma a análise das alterações no tempo gasto nestes cálculos fornecem uma estimativa de quanto a mudança da configuração computacional e adaptação do programa Gaussian a esta configuração influi na economia de tempo nos processos. Excetuando-se espécies pequenas, como Cl^- , F^- , HCl e CH_3^- que apresentaram uma redução no tempo computacional variando de cerca de 4% até 40%, os demais tiveram seus tempos reduzidos nas máquinas do CENAPAD/SP, em relação aos cálculos feitos no Pentium II, de 70% a próximos de 90%. Ou seja, a aplicação de uma versão mais recente do pacote Gaussian (versão 98), bem como na otimização desta para sistemas AIX e a qualidade das máquinas disponíveis no CENAPAD/SP, contribuem para uma evolução significativa da busca de metodologias baratas e precisas para sistemas químicos.
- Pela análise do tempo médio tem-se uma estimativa do gasto computacional para um grupo variado de moléculas simples. Percebe-se que, em média, os cálculos com a Eq. 3.8 são quase 90 segundos mais rápidos que os respectivos obtidos pelo método G2, o que corresponde a uma diminuição em cerca de 11%, que em sistemas grandes é uma diferença a ser considerada.

4.5 Carbono como Átomo Central

4.5.1 Cálculos ab initio: Metodologia Proposta

Assim como apresentada no Cap. 3.2, a economia computacional, ao final de um cálculo, pode vir não de métodos cada vez mais sofisticados sobre funções de bases extensas, mas sim da articulação de vários cálculos mais “baratos” sobre bases menores, adaptando-as a pseudopotencial. Usando-se as correções de energia dadas na Eq. 3.8 obtém-se uma aproximação das energias para um cálculo QCISD(T)/(ECP/MCG+).

Excetuando-se os cálculos MP2 para energia final, os demais cálculos são processados com o conjunto de bases do tipo (ECP/MCG). Com isto busca-se alcançar um nível elevado de precisão, sem com isto fazer uso dos melhores conjuntos de base para cálculos sofisticados.

O cálculo QCISD(T) realizado neste trabalho tem como conjunto de funções de base o tipo ECP/MCG, sem as funções de polarização extras. Com a diferença entre as energias MP2, com e sem estas funções, somadas ao cálculo QCISD(T), produz-se uma correção à energia final do efeito destas funções extras.

Tal correção é a responsável pela aproximação da energia final, usada nos cálculos de afinidade por próton, àquela obtida com métodos de maiores níveis de teoria e custo computacional, como o QCISD(T) com bases do tipo ECP/MCG+.

A Tabela 4.14 contém todas as energias necessárias aos cálculos da afinidade por prótons para cada conjunto de moléculas que formam o equilíbrio tautomérico. Importante ressaltar que as energias apresentadas aqui não podem ser consideradas como energias totais das espécies, visto que a maior contribuição energética encontra-se nas camadas eletrônicas mais internas dos átomos, as quais são representadas pelo ECP. Entretanto, o que nos interessa são as diferenças energéticas entre as espécies neutras e as respectivas formas desprotonadas.

Os substituintes usados foram: CH_3 , NH_2 , F , OH e Cl . Nas Tabelas seguintes, ao buscar-se facilidade na representação dos resultados, as estruturas envolvidas nos equilíbrios tautoméricos classificam-se pelos substituintes,

visto que as estruturas básicas são sempre as mesmas.

Tabela 4.14: Energias eletrônicas totais (em u.a.) e ZPE (em $kJ \cdot mol^{-1}$) das espécies envolvidas no equilíbrio $CH_4C(=O)CH_2X \rightleftharpoons CH_3C(OH)=CHX$.

X	ENERGIAS				
	MP2/ (ECP/MCG)	QCISD(T)/ (ECP/MCG)	MP2/ (ECP/MCG+)	$\approx$ QCISD(T)/ (ECP/MCG+) ^a	ZPE/ (ECP/MCG) ^b
$H_{(cetônica)}$	-36,384926	-36,449754	-36,493425	-36,558243	207,313852
$H_{(enólica)}$	-36,364129	-36,428424	-36,474963	-36,539258	209,593463
$H_{(aniônica)}$	-35,786574	-35,846017	-35,900090	-35,959533	172,699035
$CH_3_{(cetônica)}$	-43,040126	-43,118734	-43,337742	-43,416350	278,010105
$CH_3_{(enólica)}$	-43,018244	-43,096798	-43,318328	-43,396882	278,572979
$CH_3_{(aniônica)}$	-42,472606	-42,548199	-42,745464	-42,821057	242,127745
$NH_2_{(cetônica)}$	-46,718698	-46,795379	-46,995966	-47,072647	252,645066
$NH_2_{(enólica)}$	-46,704778	-46,780917	-46,987381	-47,063520	251,288822
$NH_2_{(aniônica)}$	-46,132104	-46,204160	-46,408545	-46,480601	217,523482
$F_{(cetônica)}$	-59,801805	-59,873782	-60,082440	-60,154417	191,801965
$F_{(enólica)}$	-59,789124	-59,861521	-60,066720	-60,139117	192,406721
$F_{(aniônica)}$	-59,253270	-59,321412	-59,494665	-59,562807	154,904985
$OH_{(cetônica)}$	-52,193163	-52,266616	-52,467422	-52,540875	222,434661
$OH_{(enólica)}$	-52,172294	-52,245583	-52,450676	-52,523965	223,351292
$OH_{(aniônica)}$	-51,637226	-51,707150	-51,883677	-51,953601	188,735679
$Cl_{(cetônica)}$	-50,578444	-50,657499	-50,803504	-50,882559	188,053938
$Cl_{(enólica)}$	-50,566356	-50,644726	-50,797047	-50,875417	189,364032
$Cl_{(aniônica)}$	-50,031675	-50,103822	-50,228382	-50,300529	154,904985

^aEquação [3.8]

^bCom escalonamento de 0,8929

Pela Tabela 4.14 tem-se uma demonstração de como o uso das funções de polarização (ECP/MCG+) melhoram o cálculo da correlação eletrônica. Os equilíbrios tautoméricos apresentados na segunda coluna, com cálculos MP2/(ECP/MCG+), têm suas energias melhoradas de 0,11 a 0,30 hartrees ao fazer-se uso das bases do tipo (ECP/MCG+). Exatamente esta variação é a responsável pela correção da correlação nos cálculos QCISD(T).

4.5.2 O Equilíbrio Tautomérico

Aplicando-se as aproximações aditivas de energia, apresentadas anteriormente, aos cálculos da afinidade por próton, usando-se a metodologia descrita no Cap. 3.2, no item 6, obteve-se os dados apresentados na Tabela 4.15.

Comparadas aos valores disponíveis, as afinidades por prótons calculadas aproximaram-se bastante dos dados experimentais, sempre dentro do erro considerado na técnica experimental usada.

A sequência decrescente das afinidades protônicas pode ser explicada com base em análises da natureza dos substituintes, avaliando-se seus efeitos σ e π . Como efeito σ aceptor entende-se a capacidade de atrair a nuvem eletrônica na direção da ligação σ , ou seja, é a capacidade eletronegativa intrínseca a cada átomo. Exemplos clássicos são os halogênios, principalmente F e Cl, e elemento do segundo período como o oxigênio e o nitrogênio. O efeito σ doador é conhecido como efeito indutivo, assim como a metila, que é fracamente indutora, aumentando a densidade de carga negativa sobre a espécie a que esteja ligada. Enquanto que o efeito π doador, de interesse

Tabela 4.15: Afinidades por prótons ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) calculadas e experimentais das formas cetônicas e enólicas, a partir da forma desprotonada, para o equilíbrio $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{X} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CHX}$.

X	$PA_{cal.}$		$PA_{exp.}^a [80]$
	Formas Cetônicas	Formas enólicas	
H	1542(51) ^b	1491	$1544 \pm 8,8$
CH ₃	1532(52)	1480	$1536 \pm 12,0$
NH ₂	1525(25)	1500	
F	1523(40)	1483	$1532 \pm 17,0$
OH	1513(45)	1468	
Cl	1501(20)	1481	

^aApenas os dados experimentais para as formas cetos são disponíveis na literatura.^bDiferença em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre as formas cetônicas e enólicas.

neste trabalho, diz respeito à capacidade de orbitais p com elétrons de doar densidade negativa à orbitais π com energia e orientação favoráveis; um exemplo da importância destas condições diz respeito à comparação dos efeitos π doador dos átomos Cl e F. Dependendo do período que pertence o átomo a que estes átomos estejam ligados tem-se efeitos diferentes. Por exemplo, o F apresenta uma doação muito mais efetiva quando ligado a átomos do primeiro período.

As variações da afinidade por próton entre os pares tautoméricos também são importantes, pois revelam como cada substituinte está atuando, e quais suas influências nos vários parâmetros característicos das espécies.

Análise populacional de Mulliken e ordem de ligação, assim como as características físico-químicas de cada grupo substituinte, são importantes para explicações qualitativas do comportamento de cada equilíbrio.

Estabilidade das Formas Cetônicas

A presença do grupo carbonílico C=O caracteriza a formação de uma cetona dentro dos equilíbrios tautoméricos estudados. Para todos os sistemas abordados neste trabalho o equilíbrio sempre esteve deslocado em favor da formação das formas cetônicas.

Os substituintes influenciam muito na proporção com que os pares tautoméricos se relacionam. Entretanto, não é suficiente para inverterem esta ordem. A causa para tal deslocamento está na comparação entre as intensidades das ligações características de cada forma. Enquanto a carbonila possui uma intensidade de ligação de $364 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a ligação C=C possui apenas $251 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ou seja, mais de $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de diferença [35, 36].

A análise de carga para equilíbrio tautomérico, com H como substituinte, descrito nas Fig. 4.3, mostra o sítio de ataque protônico sobre o oxigênio, com uma carga negativa ($\delta^-(O) = -0,6561$) mais acentuada que o sítio sobre o carbono α com $\delta^-(C) = -0,3333$, o que indica a formação da acetona em maior proporção que o enol, confirmando a tendência discutida até aqui.

O Radical Metila

A afinidade protônica, para o equilíbrio com o radical metila como substituinte, diminui em cerca de $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, tanto para a forma cetônica, como para a enólica em relação ao equilíbrio tautomérico com o hidrogênio como substituinte. Ou seja, a presença de um CH₃ como substituinte afeta da mesma forma o par tautomérico.

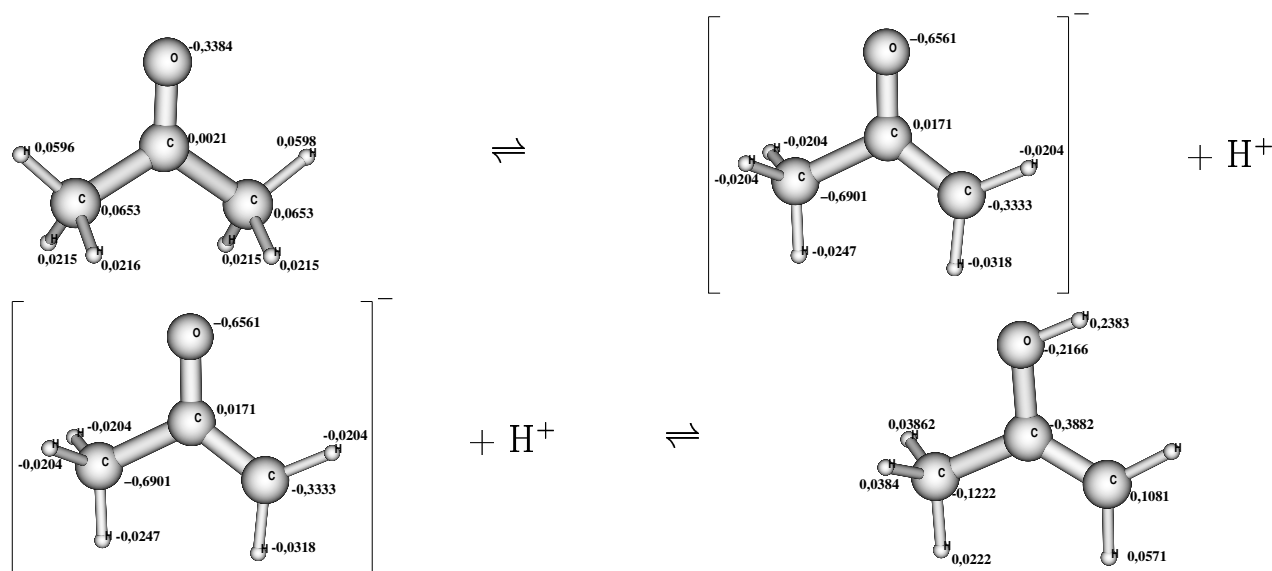


Figura 4.3: Análise populacional de Mulliken para o equilíbrio H-ceto $\rightleftharpoons$ H-enol.

O radical metila apresenta um pequeno impedimento estérico que não influencia sua afinidade por prótons. Entretanto possui um efeito indutor que contribui na dispersão da densidade negativa, diminuindo a PA. Considerando-se como referência as cargas de Mulliken do equilíbrio ceto-enólico com substituinte H (Fig. 4.3) e as cargas do equilíbrio com CH_3 como substituinte (Fig. 4.4) pode-se constatar uma maior concentração de carga negativa no carbono α , em relação à concentração no oxigênio. Isto pode ser observado em todo o equilíbrio, incluindo as formas cetônicas e enólicas, mas é especialmente importante na forma enolata, a qual por ser iônica sente em sua energia uma influência maior da distribuição de cargas. Quantitativamente, a diferença de carga sobre os oxigênios das formas desprotonadas, para os equilíbrios com e sem o CH_3 como substituinte, é de $-0,173$ C, enquanto considerando-se os carbonos α , a diferença sobe para $-0,192$ C. Ou seja, com a presença do efeito indutor do CH_3 melhora-se a distribuição de carga da forma desprotonada, conseqüentemente, aproxima esta energia às energias das espécies protonadas, baixando a afinidade por prótons tanto da forma ceto como da enólica. Outra observação a ser feita é quanto à impossibilidade de análise da PA apenas a partir dos valores das cargas sobre os sítios de ataque protônico. O carbono α , por exemplo, dificilmente apresentará carga mais negativa que o oxigênio da carbonila, entretanto, como discutido anteriormente, fatores como a intensidade das ligações $\text{O}=\text{C}$ (cetona) e $\text{C}=\text{C}$ (enol) possuem maior influência, levando a afinidade por prótons sobre o carbono α ser maior. Assim, se apenas a análise pontual das cargas bastasse, as afinidades protônicas (tanto para a forma enólica, como cetônica) do equilíbrio com CH_3 seriam sempre maiores que dos tautômeros sem substituinte algum, visto que seus valores de carga são mais negativos.

Os substituintes discutidos na seqüência têm suas influências principalmente baseadas nas interações σ e π , além de estabilização por tendências a pontes de hidrogênio.

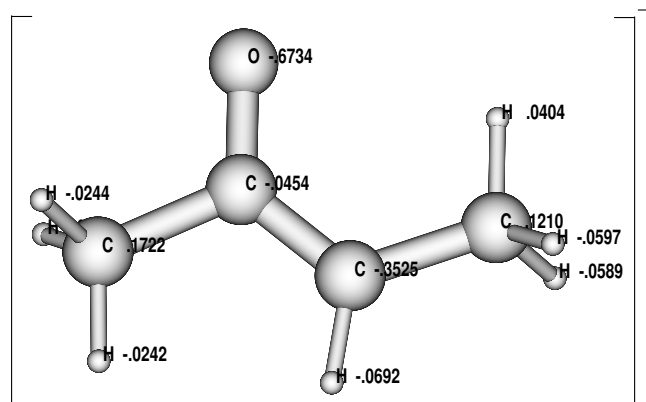


Figura 4.4: Distribuição de carga de Mulliken (em Coulombs), para a forma desprotonada do equilíbrio $\text{CH}_3\text{-ceto} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-enol}$.

NH₂ como Substituinte

No equilíbrio da sessão anterior, as duas estruturas tautoméricas apresentaram equivalência nos efeitos causados na substituição pela metila, entretanto com a presença do NH₂ o comportamento das formas cetônica e enólica são diferentes.

Seguindo a escala de afinidade por próton das formas cetônicas, tem-se a amino-cetona como a próxima espécie. Explica-se a menor PA analisando-se o efeito do substituinte sobre a forma desprotonada. O nitrogênio do grupo NH₂ é mais eletronegativo que o C α a que está ligado, contribuindo para a estabilização de eventuais densidades negativas. Sabendo-se que a afinidade por prótons, pela sua própria definição, é uma relação de energias, pode-se considerar o abaixamento da energia da forma enolata como a responsável pela menor afinidade protônica da amino-cetona, com $1525 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, enquanto as afinidades dos equilíbrios anteriores são, respectivamente, $1542 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $1532 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, para H e CH₃ como substituintes. Entretanto sua forma enólica é a que apresenta a maior afinidade por próton ($1500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), isto deve-se à estabilização adicional da forma enólica, pela interação do H da hidroxila do enol com o N do grupo substituinte NH₂ (ponte de H intramolecular). Assim como apresentada pela Fig. 4.5, a molécula desprotonada não possui orientação, dos hidrogênios do NH₂, suficientemente próxima para proporcionar uma estabilização equivalente, resultando em diferença entre as energias, proporcionalmente maior, que as variações em estruturas semelhantes dos outros equilíbrios.

Assim, tendo-se a maior variação entre as formas enólicas e enolatas dos equilíbrios considerados, ter-se-á para o amino-enol a maior afinidade protônica das estruturas consideradas.

O Efeito π doador do Flúor

A molécula com o F como substituinte é a seguinte na ordem de afinidade por próton das formas cetônicas. A alta eletronegatividade do substituinte levaria a uma forte estabilização da forma enolata, diminuindo a densidade eletrônica sobre o carbono α , ou seja, espera-se uma afinidade por próton relativamente baixa, entretanto a PA é maior, até mesmo, que a do cloro, átomo da mesma família, mas com eletronegatividade menor. Estes fatos são explicados considerando-se a presença de um efeito π doador do F, diminuindo seu comportamento σ aceptor, ou

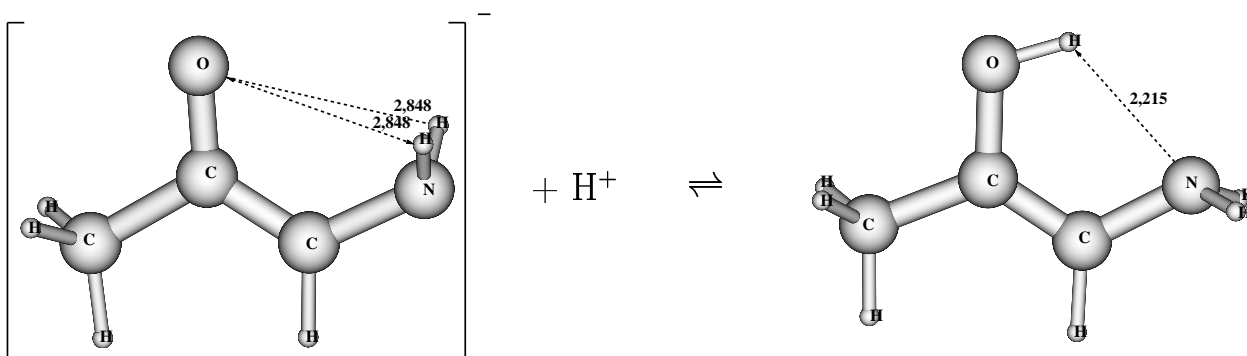


Figura 4.5: Estruturas otimizadas (comprimentos em Å) para o equilíbrio $\text{NH}_2\text{-enolato} \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{-enol}$.

seja, o efeito causado pela eletronegatividade.

Para explicar estes efeitos construiu-se a Fig 4.6, onde as cargas são colocadas entre parênteses, sobre cada átomo e as ordens de ligação ao longo das respectivas ligações. Analisando-se as cargas sobre o flúor, na forma cetona (protonada) e na estrutura desprotonada, observa-se uma pequena diferença de pouco menos de 15% da carga do F na forma enolada. Ou seja, mesmo o flúor sendo tão eletronegativo não observa-se uma estabilização considerável do carbono α na estrutura desprotonada.

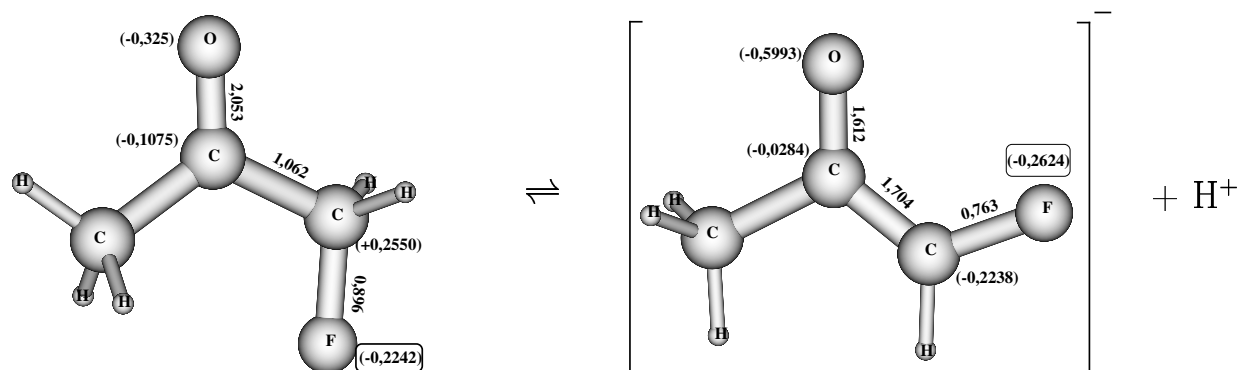


Figura 4.6: Ordens de ligação e cargas da análise populacional de Mulliken (em Coulombs) para o equilíbrio $\text{F-ceto} \rightleftharpoons \text{F-enolato}$.

Enquanto as PA's das formas cetos, dos equilíbrios com NH_2 e F, não foram muito diferentes (1523 e $1525 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente), a forma enólica ($1483 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) volta à ordem de grandeza da espécie com metila, ou seja, não há para o F uma estabilização adicional da forma enólica, como existia com o NH_2 como substituinte.

Hidroxila como Substituinte

O estudo dos efeitos do grupo OH deve ser feita baseando-se, além de sua eletronegatividade, na possibilidade de interação entre o H da hidroxila e o oxigênio da carbonila. A afinidade protônica da forma cetona, com este substituinte, é a segunda menor entre as estruturas estudadas. Esta posição resulta do efeito da eletronegatividade do oxigênio do substituinte que diminui a densidade eletrônica e consequentemente abaixa a energia da forma

desprotonada. Assim, tanto as formas cetônica quanto a enólica, têm menores afinidades protônicas. Entretanto o OH, além de sua eletronegatividade, apresenta uma estabilização adicional com relação às estruturas estudadas, sendo o único equilíbrio que apresenta a interação do H, do substituinte OH, com o O do sistema ceto-enólico (ponte de H intramolecular), na forma desprotonada. Esta estabilização da estrutura enolata tem efeito sobre o par tautomérico, entretanto o abaixamento da PA é muito mais acentuado na forma enólica. A menor afinidade por prótons da forma enólica reflete o estreitamento das energias das formas enólicas e enolatas; a Fig. 4.7 demonstra a semelhança entre as estruturas, o que acarreta a menor afinidade por próton. Pela distribuição de cargas constata-se também a grande densidade negativa sobre o oxigênio da hidroxila substituinte (-0,3198 C) em relação ao sítio de protonação sobre o carbono α (-0,2237 C), o que pode contribuir para que ocorra concorrência entre os sítios de ataque protônico. Uma maior certeza para este comportamento vem da possibilidade de estar ocorrendo uma transferência de prótons entre o hidrogênio da hidroxila substituinte para o oxigênio da carbonila, desta forma o próton iria “atacar” o oxigênio substituinte.

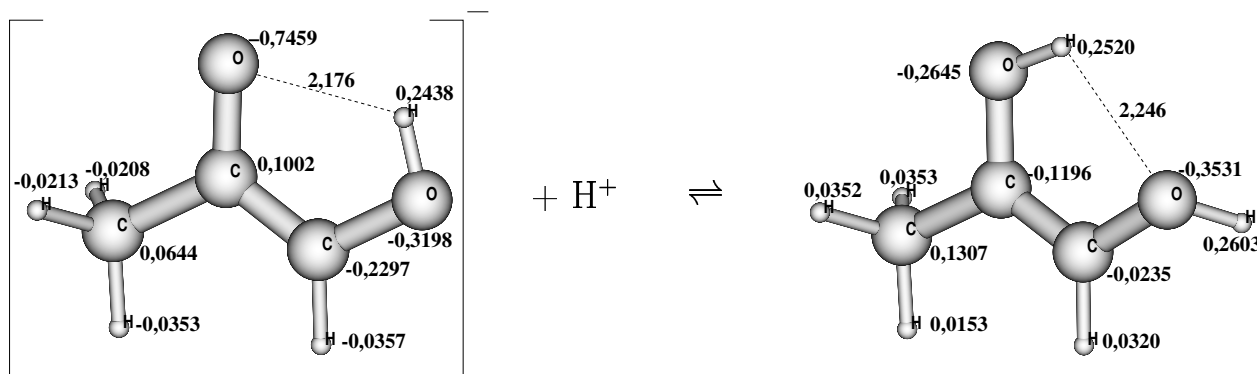


Figura 4.7: Comprimentos de ligação (em Å) e cargas de Mulliken (em Coulombs) para o equilíbrio OH-enolato $\rightleftharpoons$ OH-enol.

Na Fig. 4.8 tem-se um quadro esquemático da transferência de prótons que poderia ocorrer no equilíbrio tautomérico com a hidroxila como substituinte. Nesta figura apresentam-se duas formas enolatas (**1** e **3**), as moléculas cetônica (**4**) e enólica (**5**) e o estado de transição ($\nu = -1833, 86$) entre as espécies aniônicas (**2**). O possível processo de transferência de um próton, na forma enolata original (**1**), de uma hidroxila substituinte para o oxigênio da carbonila, passando por um estado de transição (**2**) onde o próton é compartilhado por ambos oxigênios, resulta em uma estrutura diferente das estudadas anteriormente (**3**), onde o oxigênio substituinte está com carga negativa e torna-se outro sítio possível de ataque, gerando um novo equilíbrio com as formas cetônica (**4**) e enólica (**5**) originais. A Tabela 4.16 apresenta as energias obtidas para o estado de transição e para a segunda forma enolata resultante da transferência de prótons.

A partir dos resultados obtidos calculou-se as afinidades por próton da nova forma enolata (**3**), com sítios de ataque sobre o carbono α e o oxigênio desprotonado, resultando nas formas cetônica e enólica, respectivamente. No primeiro processo, a formação da forma ceto obteve uma afinidade por prótons de $1515 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, enquanto, para o enol correspondente, tem-se $1470 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de afinidade protônica. Comparando-se com os valores apresentados na Tabela 4.15, onde as afinidades por prótons são, $1513 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $1468 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, para as formas cetônica e enólica, respectivamente, percebe-se que houve um aumento, com a nova forma enolata, de $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para

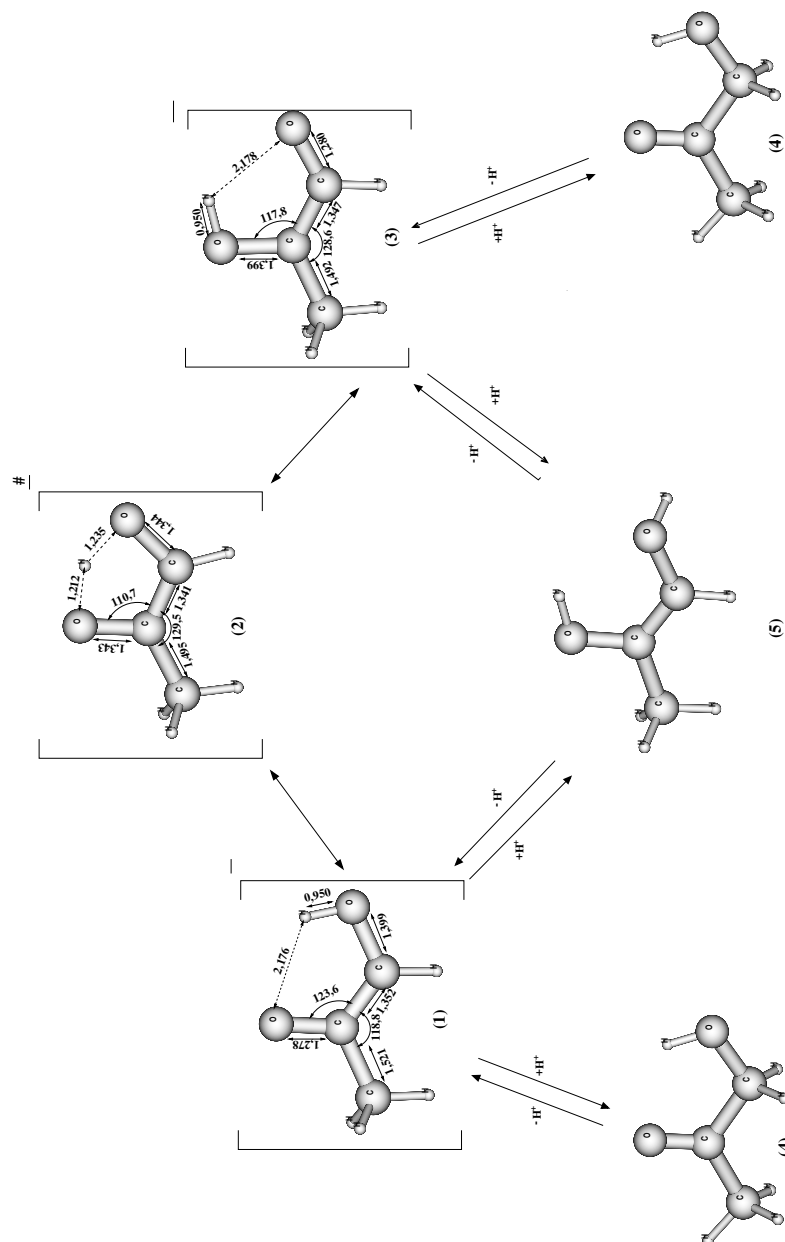


Figura 4.8: Estruturas otimizadas (comprimentos de ligação em Å e ângulos em graus) para o estudo da transferência de próton entre formas enolatas, passando pelo estado de transição, no equilíbrio $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CHOH}$.

Tabela 4.16: Energias eletrônicas totais (em u.a.) e ZPE (em $kJ \cdot mol^{-1}$) das outras espécies envolvidas na passagem do estado de transição seguinte para a transferência de H^+ no equilíbrio $CH_3C(=O)CH_2OH \rightleftharpoons CH_3C(OH)=CHOH$.

	ENERGIAS				
	$MP2/$ (ECP/MCG)	$QCISD(T)/$ (ECP/MCG)	$MP2/$ (ECP/MCG+)	$\approx QCISD(T)/$ (ECP/MCG+) ^a	ZPE/ (ECP/MCG)
Forma Enólica (3)	-51,632384	-51,702220	-51,881197	-51,951030	183,530239
Est. Transição (2)	-51,630223	-51,697629	-51,874672	-51,942080	179,895556

^aEquação [3.8]

ambas estruturas, o que na prática não significa muito. Esta maior afinidade protônica é resultado de uma elevação na energia da nova espécie desprotonada em relação à original. O fato da afinidade por prótons das formas enolatas (estruturas **1** e **3** da Figura 4.8) serem próximas não significa que ambas possam ocorrer com a mesma probabilidade. A espécie desprotonada original (**1**) apresenta-se mais estável em $6,75 kJ \cdot mol^{-1}$, o que não é uma variação significativa. Quanto à transferência de prótons, passando de uma estrutura enolata para outra, são necessários, partindo da estrutura **1** pouco mais de $30 kJ \cdot mol^{-1}$ como energia de ativação. Assim esta transferência de próton poderá ocorrer, sendo, portanto, mais um fator a ser levado em conta durante a análise da afinidade por prótons do equilíbrio tautomérico $CH_3C(=O)CH_2OH \rightleftharpoons CH_3C(OH)=CHOH$ considerado.

O Cl como substituinte

A menor PA entre as formas cetônicas estudadas ocorre com o Cl como substituinte. O Cl pertence a mesma família do F, entretanto por pertencer ao período seguinte da tabela periódica, apresenta menor competição entre os efeitos σ acceptor e π doador. Desta forma o Cl é mais eficiente na influência de sua eletronegatividade (influência do efeito σ) sobre o sistema desprotonado, além de ser mais volumoso, diminuindo a diferença de energia entre as formas ceto e enolata. Comprova-se estas hipóteses quando analisa-se a carga de Mulliken sobre o Cl, na forma cetônica (neutra) de -0,075 C, com relação à -0,1787 C na forma desprotonada, enquanto o F praticamente não varia suas cargas como pode ser observado na Fig. 4.6.

4.5.3 Aplicação da Teoria do Funcional de Densidade em equilíbrios do tipo $CH_3C(=O)CH_2X \rightleftharpoons CH_3C(OH)=CHX$

Na Tabela 4.17 são apresentadas as energias obtidas com as bases geradas com o potencial de troca-correlação B3PW91, para equilíbrios do tipo ceto-enólico, com o C como átomo central. As energias apresentadas seguem a mesma ordem dos cálculos anteriores: $E_{cetônica} < E_{enólica} < E_{enolata}$.

A Tabela 4.18 permite a comparação das afinidades por próton calculadas pelos métodos *ab initio* (Cap. 3.2) $\approx QCISD(T)/(ECP/MCG+)$ e pela Teoria do Funcional de Densidade. Avaliando-se com relação aos dados experimentais disponíveis os resultados são bons, com variações sempre dentro do erro experimental de cada sistema ($10 kJ \cdot mol^{-1}$).

As afinidades por próton calculadas com o DFT são sempre maiores que as obtidas pela metodologia *ab initio*, excetuando-se o equilíbrio com o Cl como substituinte. A este equilíbrio destinou-se grande quantidade

Tabela 4.17: Energias eletrônicas totais (em u.a.) obtidas usando B3PW91/(ECP/MCG+) e ZPE (em $kJ \cdot mol^{-1}$), das espécies envolvidas no equilíbrio $CH_3C(=O)CH_2X \rightleftharpoons CH_3C(OH)=CHX$.

X	Energias das Formas		
	Cetônica	Enólica	Enolata
$-H$	-36,711332 (216,476812) ^a	-36,693048 (219.995222)	-36,111329 (181,902914)
$-CH_3$	-43,605226 (287,972962)	-43,586957 (287,998150)	-43,006431 (254,343686)
$-NH_2$	-47,254930 (263,943665)	-47,246144 (267,023926)	-46,664132 (243,614613)
$-F$	-60,375780 (200,078336)	-60,357155 (201,631604)	-59,778679 (163,167590)
$-OH$	-52,743470 (231,948115)	-52,743470 (233,539666)	-52,153154 (196,942762)
$-Cl$	-51,062021 (200,078336)	-51,052828 (201,631604)	-50,482476 (163,167590)

^aZPE entre parênteses, sem escalonamento.Tabela 4.18: Afinidades por próton ($kJ \cdot mol^{-1}$) a partir das formas desprotonadas, para as formas cetônicas e enólicas em cálculos *ab initio* $\approx$ QCISD(T)/(ECP/MCG+), DFT e dados experimentais para o equilíbrio $CH_3C(=O)CH_2X \rightleftharpoons CH_3C(OH)=CHX$.

X	$PA_{calculadas}$				$PA_{exp.}^a$ [80]
	<i>ab initio</i> ^b		B3PW91		
<i>H</i>	1542	(1491) ^c	1544	(1495)	$1544 \pm 8, 8$
<i>CH</i> ₃	1532	(1480)	1540	(1490)	$1536 \pm 12, 0$
<i>NH</i> ₂	1525	(1500)	1538	(1511)	
<i>F</i>	1523	(1483)	1536	(1486)	$1532 \pm 17, 0$
<i>OH</i>	1513	(1468)	1522	(1477)	
<i>Cl</i>	1501	(1481)	1491	(1466)	

^aApenas os dados experimentais para as formas cetos são disponíveis.^b $\approx$ QCISD(T)/(ECP/MCG+), Eq. 3.8^cEntre parênteses afinidade por próton da forma enólica

de tempo e esforços. Além da afinidade por prótons não seguir a mesma tendências dos demais equilíbrios, uma variação grande nas estruturas otimizadas das formas cetos também mereceram atenção. Como é apresentado na Tabela B.6 (Apêndice B), há uma diferença no ângulo diedro ϕ , dependendo como o ângulo entre os átomos Cl-C-C-O das formas cetônicas, em cerca de 20 graus. Ao tentar-se avaliar melhor quais os fatores que estariam influenciando na obtenção destes resultados fez-se (e refez-se) uma série de cálculos:

- em primeiro lugar, repetiu-se todos os cálculos referentes ao equilíbrio com Cl, tanto usando-se a metodologia *ab initio* como a DFT (B3PW91), obtendo valores praticamente idênticos aos originais.
- Então, com o foco mais centrado nos valores discrepantes obtidos para as estruturas otimizadas das formas cetônicas, fez-se novas otimizações Hartree-Fock e DFT, partindo-se, para ambos, de diedros diferentes dos otimizadas (120 e 180 graus). Novamente obteve-se para ϕ valores por volta de 143 e 163 graus para as otimizações Hartree-Fock e DFT, respectivamente.
- Escolheu-se então, como geometria inicial para a otimização Hartree-Fock, a estrutura obtida pelo método DFT (com ϕ em cerca de 163 graus) e vice-versa, iniciando-se o cálculo DFT com a geometria obtida pelo Hartree-Fock (ϕ em cerca de 143 graus). Mais uma vez os resultados foram os mesmos. Tentou-se ainda repetir estes mesmos cálculos partindo dos diedros deslocados em dois graus. Também não se verificou valores diferentes dos resultados anteriores. Neste ponto pode-se imaginar que o problema seria devido á presença de correlação eletrônica no método DFT, ausente no HF, sobre um conjunto de bases flexível o suficiente (como os conjuntos deste trabalho, com funções extras de polarização) para a determinação precisa do efeito da nuvem eletrônica do Cl durante o processo de otimização.
- Assim como no item anterior fez-se novas otimizações partindo das geometrias otimizadas pelo método “contrário”, entretanto, usando-se as bases de Pople 6-31G. Os resultados agora foram diferentes, com as geometrias se aproximando. Enquanto o método Hartree-Fock resultou, novamente, em uma estrutura com diedro aproximadamente de 143 graus, o método DFT alcançou 147 graus de ϕ . Estas geometrias foram então utilizadas como estruturas de partida em novos cálculos, nos quais aplicou-se o conjunto de funções de base proposto neste trabalho; obteve-se então, mais uma vez, cerca de 143 graus de diedro para a otimização Hartree-Fock e aproximadamente 163 para o método DFT.
- Fez-se também cálculos G2, partindo de ambas estruturas previamente otimizadas. Ao final obteve-se, como no item anterior, estruturas bem próximas, com diedros em torno de 142 graus.

A partir dos resultados obtidos percebe-se que tanto o conjunto de bases usado neste projeto, como a metodologia de otimização precisam ser levadas em conta para chegar-se a qualquer conclusão. A sistemática repetição dos cálculos, variando-se as geometrias de partida, para os mesmos métodos, demonstra uma influência muito grande da metodologia aplicada (Hartree-Fock ou DFT) sobre a otimização, influência esta que não fora constatada nas otimizações anteriores dos demais sistemas. Ao alterar-se as funções de base, fazendo-se uso de bases de Pople 6-31G, obtém-se resultados estruturais bastante próximos, ou seja, ao usar-se estas bases, o método não influenciou tanto nos resultados. Mesmo quando faz-se um cálculo G2, onde em uma de suas fases tem-se uma otimização MP2/6-31G(d), os resultados são praticamente os mesmos, o que indica que, ao incluir-se correlação

eletrônica com o método MP2, as geometrias otimizadas não variam, o que não ocorre com o mesmo conjunto de bases quando usa-se o método DFT, como descrito anteriormente.

O conjunto de funções de base usados nas otimizações neste projeto, genericamente denominadas ECP/MCG¹, aparentemente provocam uma “sensibilidade” maior do sistema ao tipo de método aplicado. A constatação de que realmente a correlação eletrônica, implícita no potencial de troca-correlação B3PW91 e ausente no método Hartree-Fock, é a responsável pela diferença nos resultados finais das otimizações, depende de uma análise conformacional detalhada, além de testes com outros potenciais como o B3LYP para o método DFT. Entretanto, alguns testes já puderam ser concluídos, usando-se o método MP2 com dois conjuntos de bases diferentes; para as duas estruturas otimizadas pelos cálculos Hartree-Fock e DFT(B3PW91), os resultados são apresentados pela Tabela 4.19.

Tabela 4.19: Tabela comparativa dos resultados de cálculos MP2, com conjuntos de funções de base ECP/MCG e ECP/MCG+, para geometrias obtidas por otimizações Hartree-Fock ($\phi = 142,90$) e DFT(B3PW91) ($\phi = 162,87$).

Método	$E_{CH_3C(=O)CH_2Cl}$ (hartree)		Δ ($kJ \cdot mol^{-1}$)
	$\phi = 142,90$	$\phi = 162,87$	
MP2/(ECP/MCG)	-50,6285275	-50,6300122	3,90
MP2/(ECP/MCG+)	-50,8035040	-50,8050652	4,10

Os dados obtidos pelos cálculos MP2 (Tabela 4.19) apresentam principalmente dois fatores a serem analisados: (1) as energias para estrutura com diedro de 162,7 graus são sempre menores do que as obtidas com diedro de 142,90 graus. Comprovando-se que a otimização gerada pelo cálculo DFT, incluindo a correlação eletrônica através de seu potencial de B3PW91, produz estruturas com energias menores que as obtidas com a otimização Hartree-Fock. (2) As diferenças estão por volta de $4,0 kJ \cdot mol^{-1}$. Esta pequena variação indica que ao considerar-se a correlação eletrônica, mesmo que apenas no cálculo de energia, aproximam-se os valores para as duas geometrias, indicando que exatamente a correlação, neste caso em especial, não pode ser deixada de lado, mesmo durante a otimização da geometria.

Estes resultados e conclusões não encerram as possibilidades de estudos para a avaliação da influência da relação funções de base/métodos computacionais sobre o estudo conformacional do substituinte Cl na forma cetônica abordada. Ressalta-se também que o Cl é o único substituinte do segundo período, o que sugere trabalhos adicionais com outros átomos “grandes”, como Br e I.

Quanto à validação das metodologias aplicadas, além da comparação com os dados experimentais, pode-se considerar também as variações entre os resultados obtidos com cada método. Observando-se esta diferença obtém-se, na maioria, valores abaixo de $10 kJ \cdot mol^{-1}$, entretanto há diferenças de 11, 13 e até $15 kJ \cdot mol^{-1}$. Mesmo sendo importante a avaliação da confiabilidade dos métodos comparando-os entre si, deve-se salientar que a base para comparações deve ser, prioritariamente dados experimentais. Para as espécies com dados experimentais encontrados na literatura, ou seja, as formas cetônicas das estruturas com H, CH₃ e F como substituintes, os resultados estiveram sempre dentro do erro experimental.

Finalmente, ainda com relação aos dados da Tabela 4.18, é importante observar a permanência da mesma ordem de PA obtida na Tabela 4.15, excetuando-se, como discutido, os cálculos com Cl. As explicações quanto

¹ECP/MCG = ECP + [41111/3111/1]

ao significado químico para tal sequência é semelhante ao apresentado no item 4.5.2, e não será repetido.

4.6 O Si como Átomo Central

4.6.1 Cálculos *ab initio*: Metodologia Proposta

O estudo a ser feito nos equilíbrios tautoméricos envolve a troca do átomo central de carbono por silício. Assim, o ambiente tautomérico se altera, o átomo central de carbono, o qual participa tanto das ligações C=O (forma ceto), como da dupla C=C (forma enólica), é substituído pelo átomo de silício. Sua capacidade em formar ligações π é menor com espécies do período anterior (p.e C e O), o que confere a estas espécies uma menor estabilidade, refletindo a alta reatividade das silanonas e silenos, já comentada. Como consequência direta, as energias destes sistemas são maiores, enquanto as afinidades por prótons diminuem.

Não encontrou-se na literatura referências sobre os equilíbrios tautoméricos com o Si como átomo central. Desta forma, optou-se por apresentar o silanol (H_4SiOH)² e sua forma desprotonada (H_3SiO^-)³ como parâmetros de comparação (Figura 4.9) para geometria molecular. Para o silanol estudos da literatura [81] apresentam estudos comparativos entre os métodos HF/6-31G** e MP2/6-31G**, onde os parâmetros geométricos encontrados para MP2/6-31G** diferem em cerca de 1% dos dados experimentais, enquanto, entre as metodologias, a diferença não é mais que 2%, indicando que a inclusão de correlação eletrônica não afeta de maneira significativa a estrutura de equilíbrio do silanol. A afinidade protônica calculada para este sistema foi de $1496 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, enquanto o valor experimental [80] é: $1500 \pm 18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

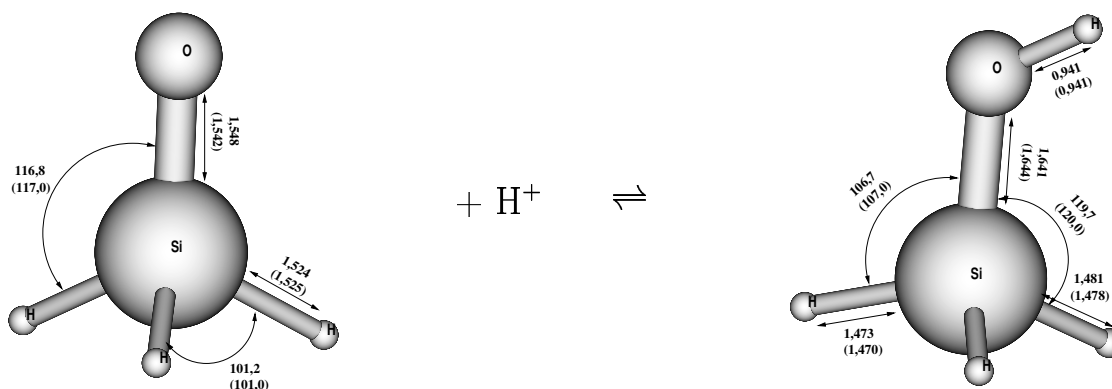


Figura 4.9: Estruturas otimizadas (comprimentos em Å e ângulos de ligação em graus) para o equilíbrio $\text{H}_3\text{SiO}^- \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}$. Entre parênteses dados da literatura [81,82].

Moléculas que contêm o silício compreendem grande foco de pesquisas. As recentes descobertas, aplicações e previsões de futuros usos, de sistemas possuindo silício em grupos funcionais dominados pelo carbono, abrem boas perspectivas. Assim como na sessão 4.5.1, a metodologia apresentada pela equação 3.8 também será aplicada nos equilíbrios com Si. A Tabela 4.20 apresenta os valores de energia obtidos para estes sistemas. A correção pela aplicação das bases do tipo (ECP/MCG+), em cálculos MP2, não superou 0,33 hartrees, assim como na

²Literatura [81], cálculo HF/6-31G**

³Literatura [82], cálculo HF/cc-vtz

Tabela 4.20: Energias eletrônicas (em u.a.) e ZPE (em $kJ \cdot mol^{-1}$) das espécies envolvidas no equilíbrio $CH_3Si(=O)CH_2X \rightleftharpoons CH_3Si(OH)=CHX$.

X	ENERGIAS				
	MP2/ (ECP/MCG)	QCISD(T)/ (ECP/MCG)	MP2/ (ECP/MCG+)	$\approx$ QCISD(T)/ (ECP/MCG+) ^a	ZPE/ (ECP/MCG) ^b
$H_{(cetônica)}$	-34,625078	-34,687293	-34,741052	-34,803267	184,482936
$H_{(enólica)}$	-34,600540	-34,664648	-34,717796	-34,781904	186,873632
$H_{(aniônica)}$	-34,042051	-34,101126	-34,163332	-34,222407	156,847951
$CH_3_{(cetônica)}$	-41,241386	-41,320230	-41,580044	-41,658888	259,400970
$CH_3_{(enólica)}$	-41,264057	-41,341225	-41,556414	-41,633582	258,764961
$CH_3_{(aniônica)}$	-40,706431	-40,782627	-41,001495	-41,077691	227,137561
$NH_2_{(cetônica)}$	-44,908139	-44,987427	-45,232239	-45,311527	235,786056
$NH_2_{(enólica)}$	-44,893682	-44,969329	-45,214389	-45,290036	233,561423
$NH_2_{(aniônica)}$	-44,376571	-44,449824	-44,657077	-44,730330	202,245313
$F_{(cetônica)}$	-58,023077	-58,094260	-58,319305	-58,390488	173,224838
$F_{(enólica)}$	-57,991186	-58,065425	-58,291187	-58,365426	170,348924
$F_{(aniônica)}$	-57,505024	-57,573489	-57,573789	-57,642254	141,211840
$OH_{(cetônica)}$	-50,404763	-50,477346	-50,701101	-50,773684	203,241272
$OH_{(enólica)}$	-50,373596	-50,448207	-50,676242	-50,750853	202,038079
$OH_{(aniônica)}$	-49,863872	-49,935434	-50,124903	-50,196465	171,802320
$Cl_{(cetônica)}$	-48,797746	-48,875255	-49,047066	-49,124575	169,678647
$Cl_{(enólica)}$	-48,769785	-48,848708	-49,026353	-49,105276	167,279625
$Cl_{(aniônica)}$	-48,253026	-48,328463	-48,483526	-48,558963	137,899410

^aEquação [3.8]^bCom escalonamento de 0,8929

sessão 4.5.1 para sistemas com C como átomo central. A partir das energias, calculou-se as afinidades protônicas aplicando-se a mesma definição da sessão 3.2. As PA são apresentadas pela Tabela 4.21. Tratando-se das

Tabela 4.21: Afinidades por prótons (em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) das formas desprotonadas, na geração do par tautomérico formado pelas formas cetônicas e enólicas, comparadas a dados experimentais para o equilíbrio $\text{CH}_3\text{Si}(=\text{O})\text{CH}_2\text{X} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})=\text{CHX}$.

X	<i>PA_{calc.}</i>	
	<i>Formas Cetônicas</i>	<i>Formas enólicas</i>
-H	1498(54) ^a	1444
-CH ₃	1494(56)	1438
-OH	1489(59)	1430
-NH ₂	1488(44)	1444
-F	1480(56)	1424
-Cl	1459(49)	1410

^aEntre parênteses as diferenças entre as formas cetônicas e enólicas.

afinidade por prótons da Tabela 4.21 observa-se que a ordem é alterada pelos valores do equilíbrio com OH como substituinte. Nos demais casos, as explicações para a sequência não são alteradas; deste modo observa-se que:

1. o equilíbrio $\text{CH}_3\text{Si}(=\text{O})\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{HCH}=\text{Si}(\text{OH})\text{CH}_3$ sofreu uma forte desestabilização pela perda das ligações C=O e C=C. Isto acontece devido ao menor recobrimento dos orbitais do Si sobre os átomos do período anterior. Desta forma as afinidade por prótons são mais baixas, refletindo uma maior instabilidade dos compostos silicados, e
2. a inversão da ordem de PA dos sistemas com OH é devida à significativa perda de estabilização da forma enolata pelas interações entre o H do substituinte OH e o O da carbonila/hidroxila; esta distância, que era de 2,176 Å aumentou para 3,058 Å, não permitindo uma interação efetiva. Desta forma a energia da forma desprotonada aumenta, aumentando as diferenças de energias e, conseqüentemente, as afinidade por prótons. Outro fator que deve ser analisado para a explicação das maiores afinidades por prótons relativas com a hidroxila como substituinte, quando altera-se o átomo central, está na distribuição de carga apresentada pela Fig. 4.10. Por exemplo, na ligação entre o oxigênio da carbonila e o silício há uma separação de cargas de aproximadamente 2,1785 C, enquanto para o equilíbrio análogo (Fig. 4.7 com o C como átomo central, observa-se uma separação de apenas 0,6457 C. Esta distribuição menos homogênea das cargas promove uma menor estabilização da forma desprotonada, aumentando, relativamente aos outros equilíbrios, a diferença para as formas protonadas (cetônica e enólica), assim originando maiores afinidades protônicas para estas espécies.

4.6.2 DFT em equilíbrios $\text{CH}_3\text{Si}(=\text{O})\text{CH}_2\text{X} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})=\text{CHX}$

Assim como para os equilíbrios da sessão 4.5.3, aplicou-se as bases, desenvolvidas pelo MCG para a teoria do funcional de densidade, nos pares tautoméricos com o Si como átomo central. As energias e afinidades protônicas obtidas são apresentadas nas Tabelas 4.23 e 4.22, respectivamente. As energias obtidas respeitam a

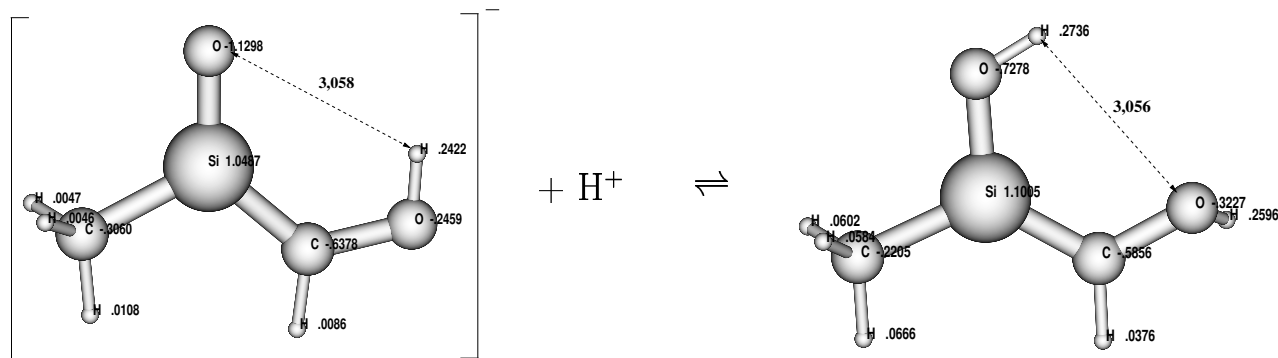


Figura 4.10: Estruturas otimizadas, (com as distâncias dadas em Å e cargas de Mulliken em Coulombs) para o equilíbrio OH-silenolato $\rightleftharpoons$ OH-silenol.

ordem termodinâmica de estabilidade, com a forma cetônica mais estável que a enólica, e a espécie desprotonada apresentando sempre a maior energia. A Tabela 4.23 apresenta as afinidades protônicas calculadas com o

Tabela 4.22: Energias eletrônicas totais (em u.a.) obtidas com B3PW91/(ECP/MCG+) e ZPE (em $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) das espécies envolvidas no equilíbrio $\text{CH}_3\text{Si}(=\text{O})=\text{CHX} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})=\text{CHX}$.

X	Energias das Formas		
	Cetônica	Enólica	Enolata
$-\text{H}$	-34,943735 (199,018068) ^a	-34,924181 (197,103177)	-34,357295 (164,881691)
$-\text{CH}_3$	-41,833951 (274,018611)	-41,703542 (270,709988)	-41,247223 (239,024263)
$-\text{OH}$	-50,964230 (213,577175)	-50,943276 (211,060750)	-50,379542 (180,070364)
$-\text{NH}_2$	-45,478404 (245,305953)	-45,463292 (244,751406)	-44,893976 (211,173383)
$-\text{F}$	-58,590078 (181,293347)	-58,573392 (179,026916)	-58,014124 (147,783105)
$-\text{Cl}$	-49,291455 (178,300574)	-49,276286 (176,329282)	-48,720661 (144,785228)

^aZPE entre parênteses, com escalonamento de 1,000

método DFT, bem como a comparação com as afinidades por prótons obtidas com cálculos aproximados a nível QCISD(T)/(ECP/MCG+).

Não foram encontrados dados teóricos ou experimentais sobre estes sistemas, assim comparar-se-á os resultados entre as metodologias aplicadas.

A ordem das afinidades protônicas para os dois métodos é a mesma, e a proximidade entre os resultados, considerando-se a faixa de erro aceitável, está dentro dos $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Observa-se que as diferenças entre as afinidades por próton são relativamente grandes e bem maiores que as dos sistemas com C como átomo central. Entretanto, apenas comparando-se com dados experimentais, pode-se afirmar se o potencial de troca-correlação aplicado é o mais adequados à sistemas mais extensos com silício como átomo central.

Tabela 4.23: Afinidades por próton ($kJ \cdot mol^{-1}$) das formas desprotonadas na produção das formas cetônicas em cálculos *ab initio* (Eq. 3.8) e DFT, sugeridos por este trabalho, para o equilíbrio $XCH_2Si(=O)CH_3 \rightleftharpoons XCH = Si(OH)CH_3$.

X	$PA_{calculadas}^a$			
	<i>ab initio</i>		DFT	
<i>H</i>	1498	(1444) ^b	1510	(1461)
<i>CH</i> ₃	1494	(1438)	1509	(1456)
<i>OH</i>	1489	(1430)	1507	(1454)
<i>NH</i> ₂	1488	(1444)	1503	(1465)
<i>F</i>	1480	(1424)	1483	(1442)
<i>Cl</i>	1459	(1410)	1471	(1432)

^aNão foram encontrados dados experimentais para estas espécies.

^bEntre parênteses afinidade por próton da forma enólica

Capítulo 5

Conclusão

Analisou-se neste trabalho metodologias alternativas, com menor custo computacional, capazes de proporcionar meios para a obtenção de bons resultados de afinidade por próton para uma série de moléculas, neutras e aniônicas, participantes de equilíbrios tautoméricos.

Os sistemas escolhidos apresentam uma estrutura padrão, semelhante à do equilíbrio acetona-enol, variando-se a natureza do átomo central, que pode ser C ou Si, e os grupos substituintes, diretamente ligados ao carbono α : H, CH₃, NH₂, F, OH e Cl. A partir da própria definição da afinidade protônica exige-se que a geometria a determinação das energias, tanto para as espécies neutras como para as desprotonadas, sejam bastante precisas. Dois fatores principais foram pesquisados no desenvolvimento de técnicas para modelagem molecular de sistemas químicos relativamente extensos como dos equilíbrios aqui citados: o desenvolvimento de funções de base e avaliação quanto ao método computacional (HF, DFT, MP2, QCISD(T)) usado.

O Método da Coordenada Geradora, ao gerar bases adaptadas ao pseudopotencial ECP, contribui para boa descrição tanto de sistemas neutros com aniônicos. Dois conjuntos foram gerados para cada átomo de interesse (H, C, O, N, F, Cl e Si) denominados ECP/MCG e ECP/MCG+. A análise do comportamento da função peso, seguida de sucessivos testes em moléculas simples, mostraram que os conjuntos gerados são confiáveis e completos o suficiente para a descrição, no nível molecular, de todos os átomos estudados.

Duas metodologias foram empregadas em todos os cálculos de afinidade por próton. A primeira, composta por processos *ab initio*, conta com a otimização de estruturas e cálculos dos modos vibracionais obtidos por Hartree-Fock, usando-se o menor conjunto de funções de base. Para os valores de energia fez-se a extrapolação do conjunto de funções de base com auxílio de cálculos MP2, dos dois conjuntos de bases, e com métodos mais sofisticados como o QCISD(T), produzindo resultados finais que substituem o uso do melhor conjunto de funções de base (ECP/MCG+), com o cálculo mais preciso (QCISD(T)), entretanto baixando-se sensivelmente o tempo computacional. Os cálculos baseados em QCISD(T) necessitam de recursos computacionais bastante altos, principalmente quando tratamos de moléculas mais complexas, onde o número de bases necessárias aumenta muito o espaço ativo. Propôs-se então o limite do espaço ativo em 130 funções de base, valor este baseado nos recursos computacionais disponíveis. A avaliação quanto ao comprometimento dos resultados, em função do número de bases excluídas, foi feita sobre moléculas simples, testando-se cortes em torno de 25% do total das bases. Mesmo com a exagerada limitação, visto a extensão dos sistemas-teste, os resultados não distanciaram-se em mais que

$4,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ dos obtidos para os sistemas sem corte. Os sistemas de interesse neste projeto são bem mais extensos, fazendo que a influência dos cortes seja ainda menor. Mesmo não desenvolvendo uma técnica formal para a limitação do espaço ativo, o conhecimento da influência dos cortes sugeridos neste trabalho é importante para futuros projetos, onde as moléculas de interesse são cada vez mais extensas e complexas. O segundo método de cálculo baseou-se na Teoria do Funcional de Densidade. Após sucessivos testes para dois potenciais B3LYP e B3PW91, optou-se pelo último, baseando-se principalmente nos erros e desvios médios obtidos nos cálculos de afinidade protônica em sistemas testes. Aplicando-se o potencial B3PW91, com o conjunto de bases ECP/MCG, fez-se todas as otimizações estruturais e cálculos de frequências harmônicas, enquanto as energias finais foram obtidas com o conjunto ECP/MCG+.

O tempo computacional foi bastante estudado neste projeto. Como parâmetro de comparação escolheu-se o método G2, visto a qualidade de seus resultados e a ampla divulgação deste no meio científico. Testes de gasto de CPU foram feitos em dois ambientes distintos, um Pentium II, com FreeBSD como sistema operacional e o pacote Gaussian/94, ou em máquinas localizadas no CENAPAD/SP, rodando AIX e já com a versão 98 do Gaussian. A própria qualidade das máquinas do CENAPAD/SP, além do pacote Gaussian ser nativo ao sistema AIX, levam os cálculos a serem mais rápidos. Entretanto deve considerar-se também os novos recursos que o Gaussian/98 introduziu, principalmente a possibilidade de aplicação de métodos analíticos (em detrimento aos numéricos) na obtenção das frequências vibracionais para cálculos DFT com pseudopotencial. De forma geral os resultados obtidos com a metodologia *ab initio*, foram mais rápidos que os mesmos usando G2, conservando boa precisão nos cálculos. Quanto ao método DFT, tem-se que reavaliar sua lentidão quanto ao uso do ECP, bem como fazer-se uma análise mais detalhada nos conjuntos de funções de base usados.

Quanto aos sistemas químicos estudados, observa-se que, independentemente dos átomos centrais (C ou Si), o deslocamento é em favor da forma cetônica, com uma diminuição acentuada na afinidade protônica quando trata-se dos sistemas com Si, devido principalmente à menor sobreposição das núvens eletrônicas entre o Si central e os átomos de carbonos α e o oxigênio (carbonila) a ele ligado. Deve-se observar que tal tendência em favor da forma cetônica, além da própria sequência das afinidades protônicas em função dos diferentes substituintes, sofrem influência de vários fatores característicos de cada grupo substituinte, como, por exemplo, a análise da competição entre o caráter π doador e σ receptor, a presença de pontes de hidrogênio intramoleculares, além da possibilidade de transferência de próton com a geração de equilíbrios concorrentes. Como resultado a todos estes parâmetros observou-se a seguinte sequência de afinidade protônica, em função dos substituintes:

$$H > CH_3 > NH_2 > F > OH > Cl \quad (5.1)$$

Finalmente, as metodologias para cálculo de afinidade por próton presentes neste trabalho (métodos *ab initio* e DFT) apresentaram resultados comparáveis a dados experimentais e teóricos da literatura. A qualidade dos conjuntos de funções de base foi de grande importância para os bons resultados obtidos, além de proporcionarem, juntamente com as metodologias propostas, um menor custo computacional. A comparação da qualidade dos resultados obtidos, frente a cálculos teóricos mais sofisticados (como o método G2) e a valores experimentais, além dos menores tempos computacionais, abrem boas perspectivas à aplicação das metodologias aqui propostas, bem como, do conjunto de funções de base desenvolvidos, no cálculo de outras propriedades de interesse químico, como calor de formação, afinidade eletrônica e potencial de ionização.

Apêndice A

Conjuntos de bases usados nos cálculos

A.1 Bases para cálculos QCISD(T)/(ECP/MCG+)

Nas tabelas seguintes apresentam-se as Expoentes para funções do tipo (ECP/MCG), usadas nos cálculos *ab initio* e as funções de polarização extras (ECP/MCG+).

Tabela A.1: Conjuntos de funções de base para o Hidrogênio.

s		p	
α_i	C_i	α_i	C_i
19.352583	0.00969	0.457205	1.00000
5.263201	0.03391		
1.431399	0.15991		
0.379896	1.00000		
0.106866	1.00000		
0.030061	1.00000		
<i>Expoente para função de Base Extra p</i>			
$\alpha_p = 0.379896$			

Tabela A.2: Conjuntos de funções de base adaptados a ECP, desenvolvidas para o Carbono.

s		p		d	
α_i	C_i	α_i	C_i	α_i	C_i
30.155526	-0.00462	14.217661	0.016950	0.573078	1.00000
11.724768	0.00480	4.261675	0.077550		
4.558706	-0.11654	1.277416	0.293540		
1.772470	-0.08166	0.390469	1.00000		
0.674635	1.00000	0.117501	1.00000		
0.256036	1.00000	0.035359	1.00000		
0.097170	1.00000				
0.036878	1.00000				
<i>Expoentes para funções de Base Extras d e f</i>					
$\alpha_d = 0.390469$			$\alpha_f = 0.390469$ e $\alpha_f = 0.573078$		

Tabela A.3: Conjuntos de funções de base adaptados a ECP para o Nitrogênio.

s		p		d	
α_i	C_i	α_i	C_i	α_i	C_i
42.518474	-0.00454	20.740912	0.01529	1.140786	1.00000
16.369931	0.00383	6.170361	0.07297		
6.302546	-0.12433	1.835664	0.27143		
2.426527	0.06657	0.557872	1.00000		
0.910183	1.00000	0.165191	1.00000		
0.340330	1.00000	0.048914	1.00000		
0.127254	1.00000				
0.047582	1.00000				
<i>Expoentes para funções de Base Extras d e f</i>					
$\alpha_d = 0.557823$			$\alpha_f = 0.557823$ e $\alpha_f = 1.140786$		

Tabela A.4: Conjuntos de funções de base adaptados a ECP para o Oxigênio.

s		p		d	
α_i	C_i	α_i	C_i	α_i	C_i
60.046660	-0.00433	27.438202	0.01831	1.160205	1.00000
23.090350	0.00450	7.995507	0.09160		
8.879166	-0.11635	2.329895	0.32762		
3.414395	-0.08001	0.693275	1.00000		
1.293032	1.00000	0.198142	1.00000		
0.481294	1.00000	0.056630	1.00000		
0.179148	1.00000				
0.066683	1.00000				
<i>Expoentes para funções de Base Extras d e f</i>					
$\alpha_d = 0.693275$			$\alpha_f = 0.693275$ e $\alpha_f = 1.160205$		

Tabela A.5: Conjuntos de funções de base adaptados a ECP para o Flúor.

s		p		d	
α_i	C_i	α_i	C_i	α_i	C_i
72.443714	-0.00506	35.708295	0.01539	1.452703	1.00000
28.099611	0.00290	10.329749	0.07901		
10.899333	-0.12021	2.988205	0.27718		
4.227654	-0.06522	0.881996	1.00000		
1.635096	1.00000	0.248038	1.00000		
0.614810	1.00000	0.069754	1.00000		
0.231174	1.00000				
0.086923	1.00000				
<i>Expoentes para funções de Base Extras d e f</i>					
$\alpha_d = 0.881996$		$\alpha_f = 0.8819966543$ e $\alpha_f = 1.452703$			

Tabela A.6: Conjuntos de funções de base adaptados a ECP para o Cloro.

s		p		d	
α_i	C_i	α_i	C_i	α_i	C_i
210.113608	0.00001	6.710711	-0.01489	0.864047	1.00000
63.337638	0.00092	2.359704	-0.04206		
19.092796	-0.00659	0.829749	0.37335		
5.755422	0.01581	0.307261	1.00000		
1.729872	1.00000	0.1099830	1.00000		
0.529279	1.00000	0.039368	1.00000		
0.161940	1.00000				
0.049548	1.00000				
<i>Expoentes para funções de Base Extras d e f</i>					
$\alpha_d = 0.307262$		$\alpha_f = 0.307262$ e $\alpha_f = 0.864047$			

Tabela A.7: Conjuntos de funções de base adaptados a ECP para o Silício.

s		p		d	
α_i	C_i	α_i	C_i	α_i	C_i
110.928479	0.000151	3.159121	-0.011709	0.416081	1.00000
32.788520	-0.000220	1.1541258	-0.032695		
9.691713	-0.001686	0.421638	0.239332		
2.864701	-0.005662	0.158871	1.00000		
0.856547	1.00000	0.058518	1.00000		
0.251001	1.00000	0.027027	1.00000		
0.073552	1.00000				
0.021867	1.00000				
<i>Expoentes para funções de Base Extras d e f</i>					
$\alpha_d = 0.158871$		$\alpha_f = 0.158871$ e $\alpha_f = 0.416081$			

A.2 Bases para os cálculos com DFT

A seguir tem-se o segundo grupo de conjuntos de funções de base, todas obtidas com a aplicação da Teoria do Funcional de Densidade nos cálculos B3PW91/(ECP/MCG+)//B3PW91(ECP/MCG).

Tabela A.8: Conjuntos de funções de bases para o Hidrogênio.

s		p	
α_i	C_i	α_i	C_i
20.184736	0.00951	0.461045	1.00000
5.378459	0.03428		
1.433153	0.16636		
0.376798	1.00000		
0.103399	1.00000		
0.027114	1.00000		
<i>Função de Base Extra p</i>			
$\alpha_p = 0.376798$			

Tabela A.9: Conjuntos de funções de bases adaptados a ECP para o Carbono.

s		p		d	
α_i	C_i	α_i	C_i	α_i	C_i
29.811713	-0.00469	14.314385	0.01427	0.594436	1.00000
11.540335	0.00494	4.250670	0.06616		
4.467349	-0.12250	1.262240	0.25700		
1.729344	-0.07371	0.383735	1.00000		
0.659203	1.00000	0.113006	1.00000		
0.250504	1.00000	0.033051	1.00000		
0.095194	1.00000				
0.038833	1.00000				
<i>Funções de Base Extras d e f</i>					
$\alpha_d = 0.383735$			$\alpha_f = 0.383735 e \alpha_f = 0.594436$		

Tabela A.10: Conjuntos de funções de bases adaptados a ECP para o Nitrogênio.

s		p		d	
α_i	C_i	α_i	C_i	α_i	C_i
55.684444	-0.00337	20.183088	0.01659	1.477901	1.00000
21.074014	0.00265	5.897957	0.08199		
7.975550	-0.11780	1.723517	0.30350		
3.018381	-0.07157	0.514717	1.00000		
1.128189	1.00000	0.148263	1.00000		
0.419670	1.00000	0.043008	1.00000		
0.156111	1.00000				
0.061919	1.00000				
<i>Funções de Base Extras d e f</i>					
$\alpha_d = 0.514717$			$\alpha_f = 0.514717 e \alpha_f = 1.477902$		

Tabela A.11: Conjuntos de funções de bases adaptados a ECP para o Oxigênio.

s		p		d	
α_i	C_i	α_i	C_i	α_i	C_i
59.63710	-0.00430	27.229882	0.01843	1.191020	1.00000
22.82504	0.00419	7.889983	0.09423		
8.735882	-0.12061	2.286159	0.33679		
3.343504	-0.07294	0.677588	1.00000		
1.262608	1.00000	0.190336	1.00000		
0.470870	1.00000	0.055615	1.00000		
0.175603	1.00000				
0.071743	1.00000				
<i>Funções de Base Extras d e f</i>					
$\alpha_d = 0.677588$			$\alpha_f = 0.677588 e \alpha_f = 1.191020$		

Tabela A.12: Conjuntos de funções de bases adaptados a ECP para o Flúor.

s		p		d	
α_i	C_i	α_i	C_i	α_i	C_i
73.028638	-0.00496	35.354604	0.01864	1.523215	1.00000
28.186382	0.00274	10.170784	0.09743		
10.878912	-0.12150	2.925923	0.34019		
4.198862	-0.06296	0.859457	1.00000		
1.612361	1.00000	0.237784	1.00000		
0.603118	1.00000	0.069661	1.00000		
0.225601	1.00000				
0.093178	1.00000				
<i>Funções de Base Extras d e f</i>					
$\alpha_d = 0.859457$			$\alpha_f = 0.859457 e \alpha_f = 1.523216$		

Tabela A.13: Conjuntos de funções de bases adaptados a ECP para o Cloro.

s		p		d	
α_i	C_i	α_i	C_i	α_i	C_i
188.682838	-0.00002	6.794210	-0.01283	0.679252	1.00000
60.978695	0.00119	2.392699	-0.04598		
19.707151	-0.00766	0.842630	0.35454		
6.368975	0.02117	0.308636	1.00000		
2.061530	1.00000	0.106487	1.00000		
0.666444	1.00000	0.036803	1.00000		
0.215445	1.00000				
0.069478	1.00000				
<i>Funções de Base Extras d e f</i>					
$\alpha_d = 0.308636$			$\alpha_f = 0.308636$ e $\alpha_f = 0.679252$		

Tabela A.14: Conjuntos de funções de bases adaptados a ECP para o Silício.

s		p		d	
α_i	C_i	α_i	C_i	α_i	C_i
112.504791	0.00001	3.28349	-0.01069	0.308503	1.00000
35.471222	0.00075	1.1689013	-0.04038		
11.183591	-0.00542	0.4161209	0.27102		
3.526033	0.01605	0.152046	1.00000		
1.116824	1.00000	0.053844	1.00000		
0.352045	1.00000	0.018773	1.00000		
0.110971	1.00000				
0.034842	1.00000				
<i>Funções de Base Extras d e f</i>					
$\alpha_d = 0.152046$			$\alpha_f = 0.152046$ e 0.308503		

Apêndice B

Estruturas Otimizadas

Nas figuras seguintes seguem as representações estruturais e tabelas comparativas das geometrias de equilíbrio usando-se bases do tipo (ECP/MCG) e cálculos HF e DFT (B3PW91). Os substituintes são indicados nos títulos das respectivas figuras e tabelas.

B.1 Carbono como átomo central

B.1.1 Representações Estruturais

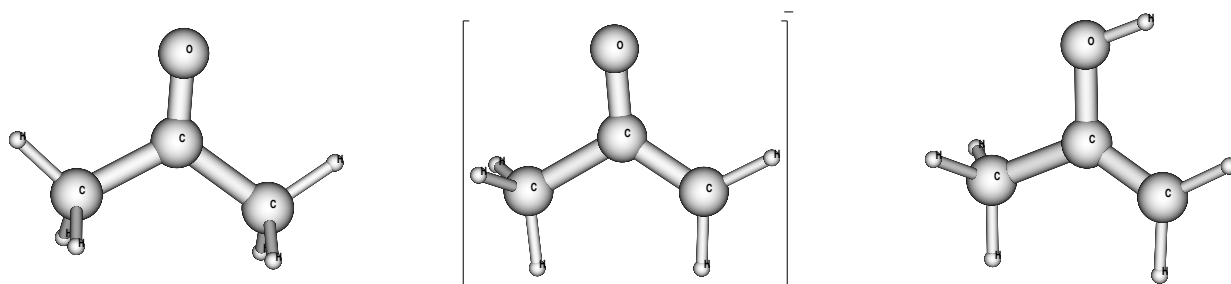


Figura B.1: Estruturas moleculares para equilíbrio tautomérico com C como átomo central e H como substituinte.

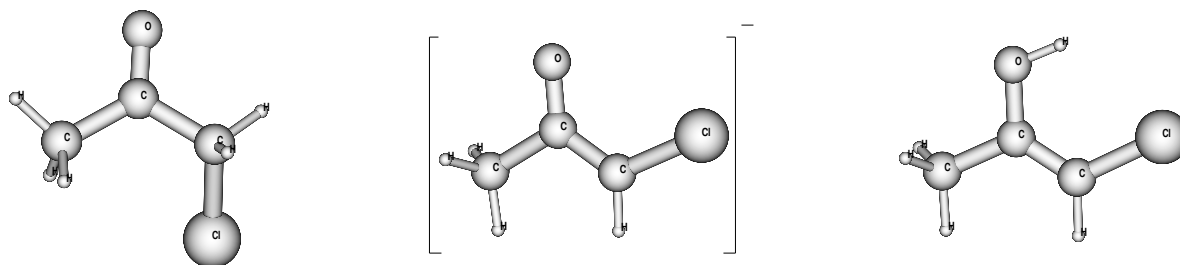


Figura B.2: Estruturas moleculares para equilíbrio tautomérico com C como átomo central e Cl como substituinte.

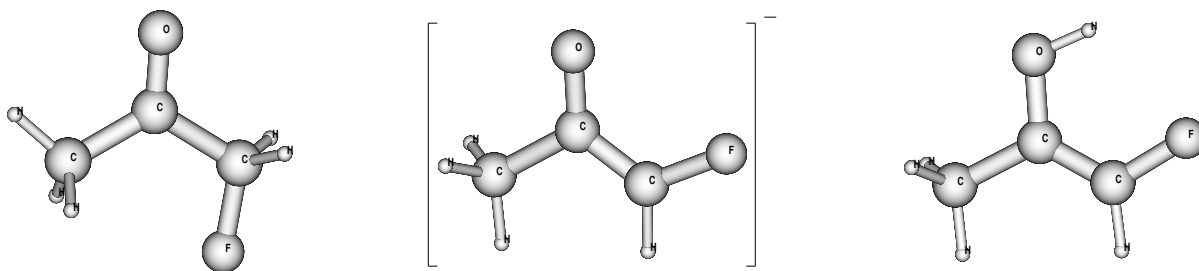


Figura B.3: Estruturas moleculares para equilíbrio tautomérico com C como átomo central e F como substituinte.

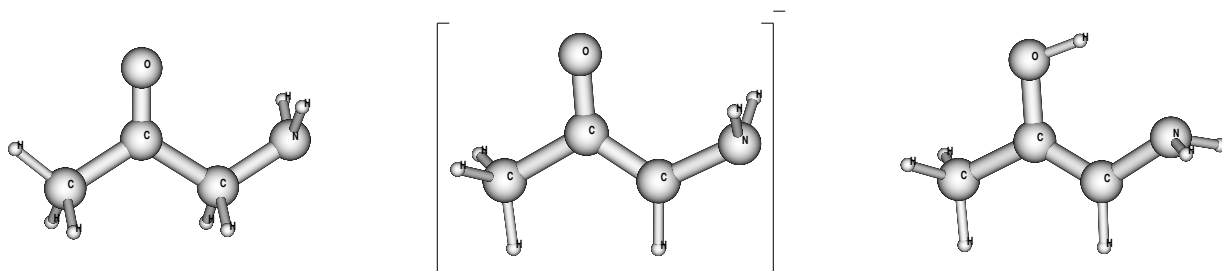
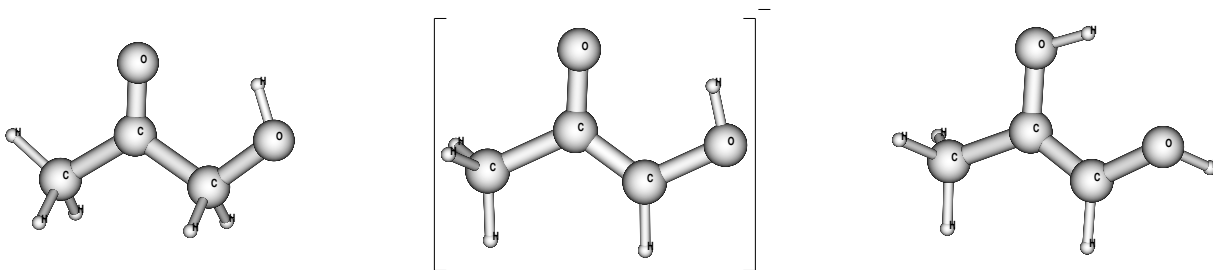
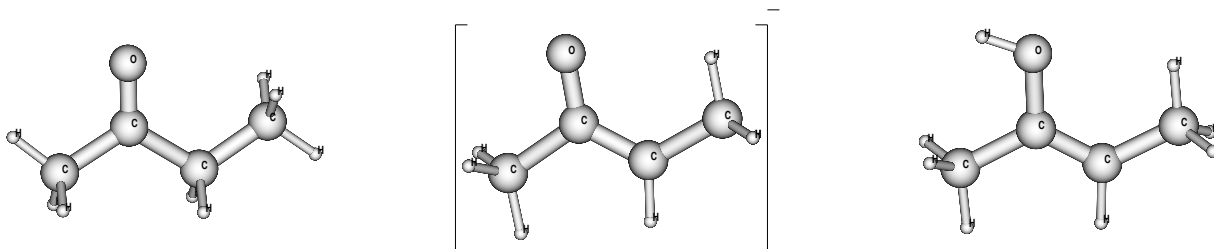
Figura B.4: Estruturas moleculares para equilíbrio tautomérico com C como átomo central e NH₂ como substituinte.

Figura B.5: Estruturas moleculares para equilíbrio tautomérico com C como átomo central e OH como substituinte.

Figura B.6: Estruturas moleculares para equilíbrio tautomérico com C como átomo central e CH₃ como substituinte.

B.1.2 Parâmetros da geometria molecular para otimizações HF e B3PW91 com C como átomo central em equilíbrios tautoméricos com H, CH₃, NH₂, F, OH e Cl como substituintes

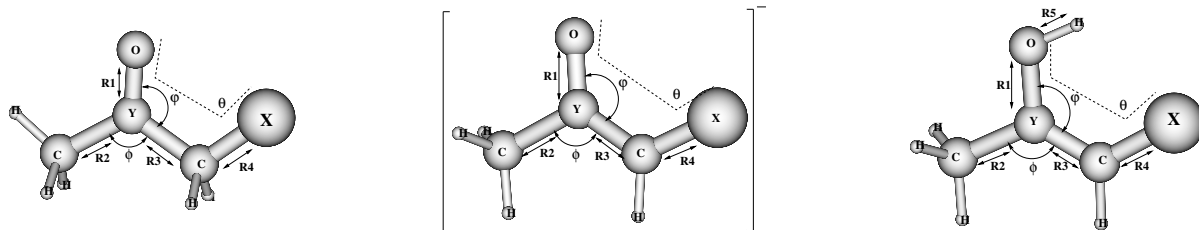


Figura B.7: Comprimentos e ângulos de ligação para Y igual ao C e X variando entre: H, CH₃, NH₂, F, OH e Cl. O ângulo θ corresponde ao diedro O–Y–C–X.

Tabela B.1: Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para o equilíbrio tautomérico com C como átomo central e H como substituinte

	HF/(ECP/MCG)			B3PW91/(ECP/MCG)		
–H	Ceto	Enolato	Enol	Ceto	Enolato	Enol
R_1	1,19079	1,25332	1,35643	1,21269	1,27146	1,37013
R_2	1,51610	1,53789	1,49899	1,51613	1,54519	1,49549
R_3	1,51610	1,37927	1,32381	1,51613	1,38828	1,33788
R_4	1,08343	1,08141	1,07985	1,09217	1,09094	1,08913
R_5	—	—	0,94403	—	—	0,96471
ϕ	116,555	117,021	125,461	116,488	116,613	125,469
φ	121,723	127,906	123,708	121,756	128,003	123,616
θ	0,103	-0,011	0,022	0,027	-0,015	0,001

Tabela B.2: Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para o equilíbrio tautomérico com C como átomo central e CH₃ como substituinte

	HF/(ECP/MCG)			B3PW91/(ECP/MCG)		
–CH ₃	Ceto	Enolato	Enol	Ceto	Enolato	Enol
R_1	1,19102	1,26057	1,36730	1,211281	1,27723	1,37976
R_2	1,51697	1,53501	1,59300	1,51673	1,53937	1,49882
R_3	1,52098	1,37359	1,32141	1,52157	1,38689	1,33789
R_4	1,52563	1,50969	1,50580	1,52327	1,50200	1,49875
R_5	—	—	0,94156	—	—	0,96183
ϕ	116,253	117,252	124,787	116,309	116,944	124,835
φ	122,245	127,710	120,372	122,097	127,421	119,933
θ	1,817	0,005	-0,272	5,654	0,000	0,010

Tabela B.3: Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para o equilíbrio tautomérico com C como átomo central e NH₂ como substituinte

-NH ₂	HF/(ECP/MCG)			B3PW91/(ECP/MCG)		
	Ceto	Enolato	Enol	Ceto	Enolato	Enol
R_1	1,19075	1,26184	1,34774	1,21234	1,27842	1,35735
R_2	1,51549	1,53123	1,49656	1,51454	1,53608	1,49094
R_3	1,52776	1,36814	1,32610	1,53262	1,38310	1,34466
R_4	1,44283	1,45081	1,43512	1,44705	1,45200	1,43768
R_5	—	—	0,94954	—	—	0,97883
ϕ	116,234	117,285	125,187	116,445	116,971	125,707
φ	121,681	126,645	122,102	121,302	126,270	120,389
θ	-0,399	-0,006	-0,056	-0,022	-0,006	-0,003

Tabela B.4: Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para o equilíbrio tautomérico com C como átomo central e F como substituinte

-F	HF/(ECP/MCG)			B3PW91/(ECP/MCG)		
	Ceto	Enolato	Enol	Ceto	Enolato	Enol
R_1	1,18891	1,25520	1,35138	1,21129	1,27166	1,36385
R_2	1,50848	1,53350	1,49581	1,50483	1,54030	1,49080
R_3	1,52393	1,35957	1,31626	1,52658	1,37476	1,33432
R_4	1,36773	1,37781	1,34674	1,38931	1,39673	1,36715
R_5	—	—	0,94575	—	—	0,96704
ϕ	118,440	114,281	123,748	117,992	113,516	123,725
φ	117,917	129,105	122,979	117,985	129,224	122,482
θ	-179,770	0,007	-0,004	-179,951	-0,001	0,000

Tabela B.5: Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para o equilíbrio tautomérico com C como átomo central e OH como substituinte

	-OH	HF/(ECP/MCG)			B3PW91/(ECP/MCG)		
		Ceto	Enolato	Enol	Ceto	Enolato	Enol
R_1		1,19164	1,27797	1,35339	1,21559	1,29911	1,36633
R_2		1,51069	1,52153	1,49589	1,50641	1,51801	1,49041
R_3		1,52072	1,35191	1,32037	1,52103	1,36828	1,33864
R_4		1,38822	1,39874	1,38053	1,39847	1,40424	1,39180
R_5		—	—	0,94655	—	—	0,96913
ϕ		117,141	118,789	124,699	118,213	120,140	124,995
φ		119,973	123,606	122,203	118,738	120,991	121,248
θ		-0,070	0,012	2,671	-0,046	-0,000	3,772

Tabela B.6: Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para o equilíbrio tautomérico com C como átomo central e Cl como substituinte

	-Cl	HF/(ECP/MCG)			B3PW91/(ECP/MCG)		
		Ceto	Enolato	Enol	Ceto	Enolato	Enol
R_1		1,18816	1,24205	1,34324	1,21090	1,26268	1,35577
R_2		1,51050	1,52734	1,49871	1,50418	1,54309	1,49359
R_3		1,52773	1,36537	1,32224	1,53134	1,38200	1,33961
R_4		1,78963	1,77546	1,74899	1,80213	1,78820	1,75559
R_5		—	—	0,94641	—	—	0,97032
ϕ		118,002	114,350	122,970	120,030	113,404	123,261
φ		119,221	129,141	124,712	116,658	129,623	123,644
θ		-142,906	-0,042	-0,003	-163,344	0,042	0,000

B.2 Silício como átomo central

B.2.1 Representações Estruturais

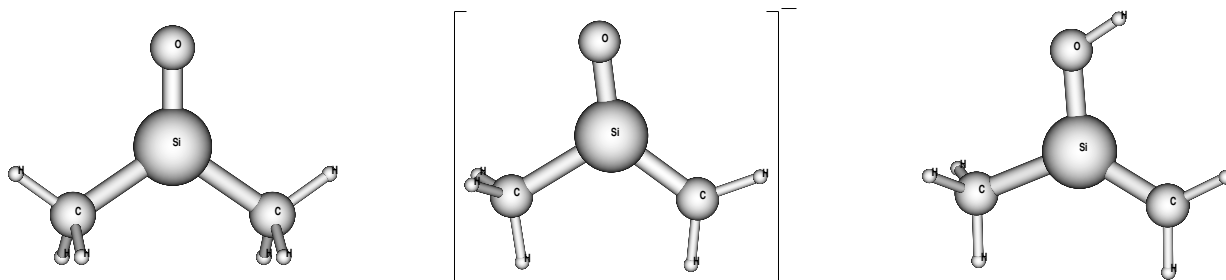


Figura B.8: Estruturas moleculares para equilíbrio tautomérico com Si como átomo central e H como substituinte.

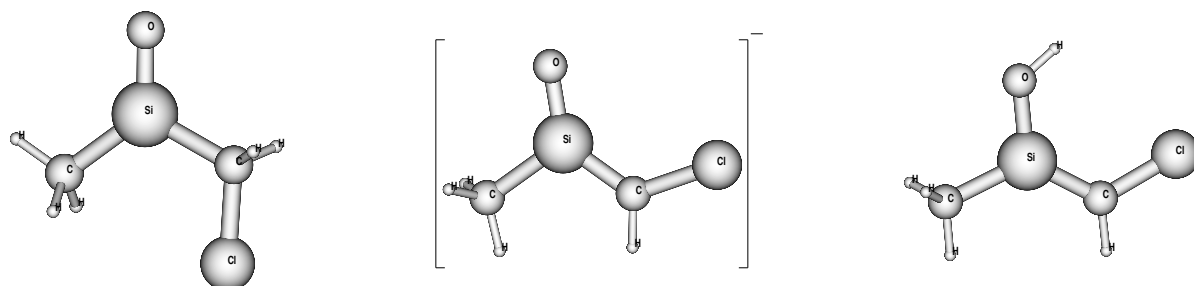


Figura B.9: Estruturas moleculares para equilíbrio tautomérico com Si como átomo central e Cl como substituinte.

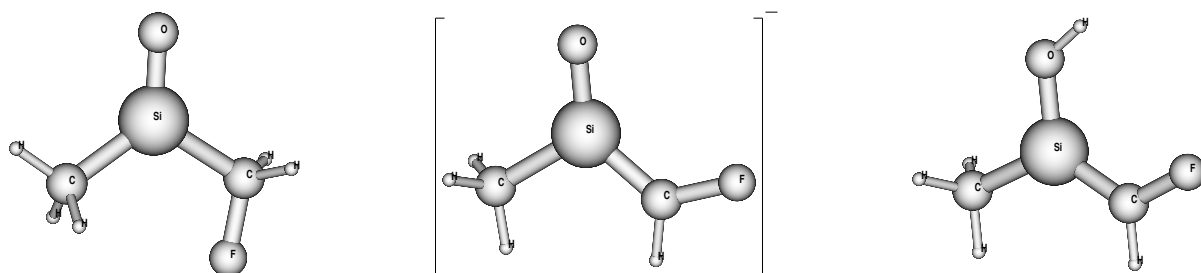


Figura B.10: Estruturas moleculares para equilíbrio tautomérico com Si como átomo central e F como substituinte.

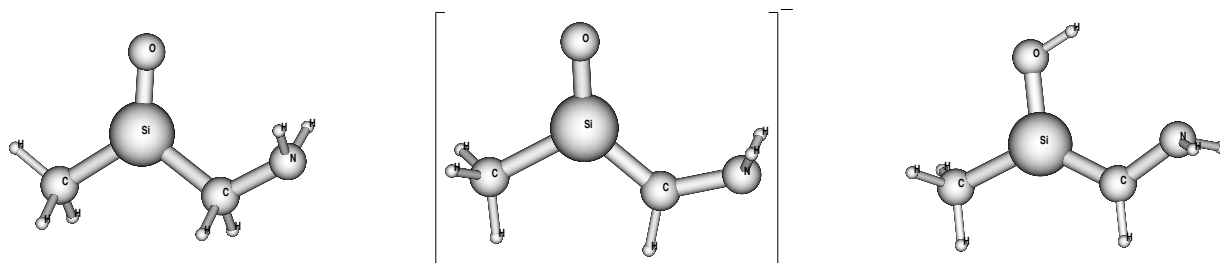


Figura B.11: Estruturas moleculares para equilíbrio tautomérico com Si como átomo central e NH_2 como substituinte.

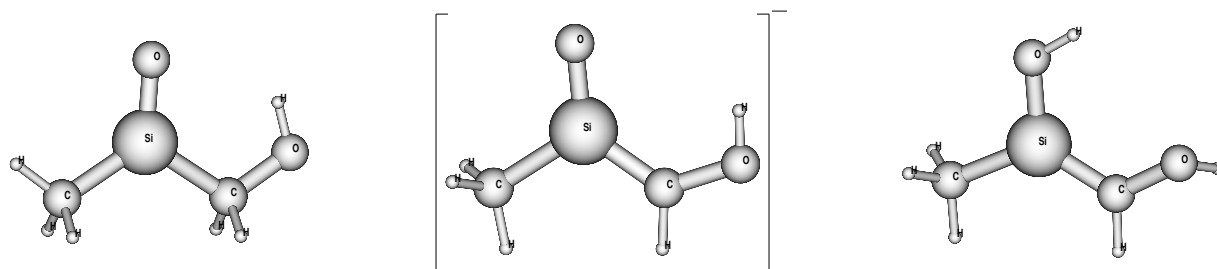


Figura B.12: Estruturas moleculares para equilíbrio tautomérico com Si como átomo central e OH como substituinte.

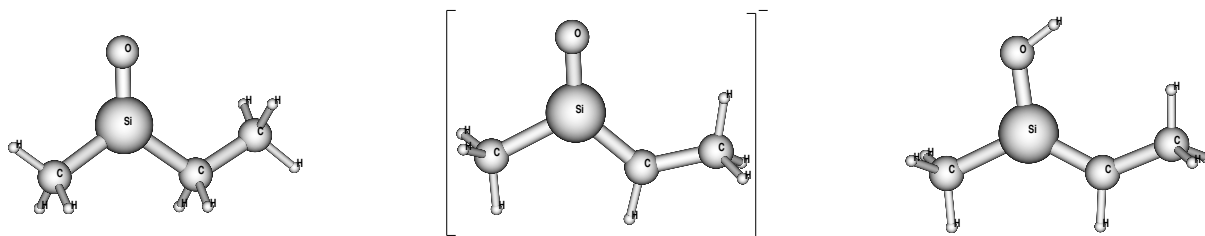


Figura B.13: Estruturas moleculares para equilíbrio tautomérico com Si como átomo central e CH_3 como substituinte.

B.2.2 Parâmetros da geometria molecular para otimizações HF e B3PW91 com Si como átomo central em equilíbrios tautoméricos com H, CH₃, NH₂, F, OH e Cl como substituintes

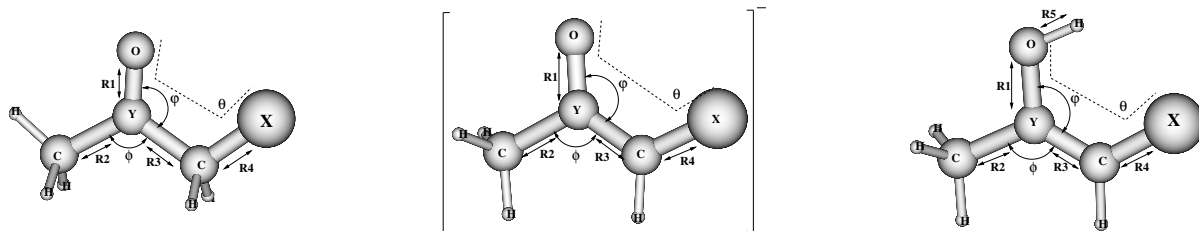


Figura B.14: Comprimentos e ângulos de ligação para Y igual ao Si e X variando entre: H, CH₃, NH₂, F, OH e Cl. O ângulo θ corresponde ao diedro O–Si–C–X.

Tabela B.7: Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para o equilíbrio tautomérico com Si como átomo central e H como substituinte

	HF/(ECP/MCG)			B3PW91/(ECP/MCG)		
	Ceto	Enolato	Enol	Ceto	Enolato	Enol
R_1	1,50872	1,54363	1,63742	1,54253	1,57666	1,66623
R_2	1,86686	1,90730	1,85929	1,87499	1,91875	1,86371
R_3	1,86694	1,73501	1,69269	1,87498	1,75146	1,71014
R_4	1,08538	1,08237	1,07919	1,09361	1,09077	1,08762
R_5	—	—	0,94311	—	—	0,96211
ϕ	111,928	112,397	127,691	112,247	112,117	127,946
φ	124,036	133,272	124,592	123,877	133,202	124,759
θ	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela B.8: Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para o equilíbrio tautomérico com Si como átomo central e CH₃ como substituinte

	HF/(ECP/MCG)			B3PW91/(ECP/MCG)		
	Ceto	Enolato	Enol	Ceto	Enolato	Enol
R_1	1,50950	1,54576	1,62922	1,54342	1,57879	1,67039
R_2	1,86801	1,90628	1,85606	1,87678	1,91734	1,87553
R_3	1,87302	1,73390	1,68970	1,88310	1,75399	1,71256
R_4	1,53668	1,51823	1,51599	1,53343	1,51020	1,50679
R_5	—	—	0,94244	—	—	0,96024
ϕ	111,924	112,353	126,748	112,319	112,011	125,957
φ	124,206	132,1765	125,290	123,993	132,479	121,289
θ	0,074	-0,014	-0,007	1,858	0,010	-0,202

Tabela B.9: Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para o equilíbrio tautomérico com Si como átomo central e NH₂ como substituinte

-NH ₂	HF/(ECP/MCG)			B3PW91/(ECP/MCG)		
	Ceto	Enolato	Enol	Ceto	Enolato	Enol
R_1	1,50960	1,54542	1,63411	1,54437	1,57876	1,66317
R_2	1,86790	1,90444	1,85991	1,87826	1,91639	1,86436
R_3	1,88929	1,73790	1,70050	1,90627	1,75999	1,72357
R_4	1,46103	1,46623	1,44946	1,46304	1,46483	1,44867
R_5	—	—	0,94589	—	—	0,96757
ϕ	112,454	111,867	128,379	113,868	111,302	130,351
φ	122,745	132,343	121,961	121,747	132,222	119,492
θ	-0,230	0,001	-,001	-0,251	0,001	-0,001

Tabela B.10: Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para o equilíbrio tautomérico com Si como átomo central e F como substituinte

-F	HF/(ECP/MCG)			B3PW91/(ECP/MCG)		
	Ceto	Enolato	Enol	Ceto	Enolato	Enol
R_1	1,49744	1,55471	1,63353	1,54066	1,57390	1,66115
R_2	1,85108	1,89822	1,85481	1,86561	1,91181	1,86041
R_3	1,89055	1,73196	1,70053	1,90863	1,75730	1,72607
R_4	1,38180	1,38821	1,35965	1,40061	1,40507	1,37424
R_5	—	—	0,94948	—	—	0,96301
ϕ	112,667	108,718	125,183	112,428	107,453	125,232
φ	119,742	134,670	124,253	119,957	134,750	123,701
θ	180,00	0,000	0,000	179,954	-0,001	0,000

Tabela B.11: Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para o equilíbrio tautomérico com Si como átomo central e OH como substituinte

	-OH	HF/(ECP/MCG)			B3PW91/(ECP/MCG)		
		Ceto	Enolato	Enol	Ceto	Enolato	Enol
R_1		1,50932	1,54758	1,63520	1,54496	1,58229	1,66636
R_2		1,86107	1,89911	1,85887	1,86860	1,90899	1,86437
R_3		1,88251	1,73330	1,70221	1,89155	1,75635	1,72916
R_4		1,40498	1,41904	1,39618	1,41702	1,42732	1,39840
R_5		—	—	0,94420	—	—	0,96342
ϕ		114,211	112,058	126,537	116,786	111,782	126,150
φ		118,603	130,107	123,266	116,042	128,792	122,757
θ		-0,019	0,002	1,904	-0,025	-0,003	-1,622

Tabela B.12: Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para o equilíbrio tautomérico com Si como átomo central e Cl como substituinte

	-Cl	HF/(ECP/MCG)			B3PW91/(ECP/MCG)		
		Ceto	Enolato	Enol	Ceto	Enolato	Enol
R_1		1,52156	1,55078	1,63005	1,54095	1,57000	1,65771
R_2		1,85439	1,89696	1,85449	1,86465	1,91120	1,86039
R_3		1,88757	1,73128	1,69607	1,89969	1,75477	1,71975
R_4		1,79557	1,79611	1,76380	1,80668	1,79639	1,76727
R_5		—	—	0,95000	—	—	0,96429
ϕ		115,420	109,445	126,560	114,830	109,735	127,155
φ		117,969	134,328	123,431	118,534	134,369	122,287
θ		179,985	-0,003	-0,000	179,981	108,398	-0,001

Referências Bibliográficas

- [1] Hehre, W. J.; Radom, L.; v. Schleyer, P.; Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; John Wiley & Sons: New York, 1986.
- [2] Richards, W. G.; Horsley, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Calculations for Chemists*; Clarence Press: New York, 1970.
- [3] Dykstra, C. E. *Ab Initio Calculation of the Structures and Properties of Molecules*; New York: New York, 1988.
- [4] Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7221.
- [5] Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Rassolov, V.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7764.
- [6] Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1293.
- [7] Smith, B. J.; Radon, L. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6468.
- [8] Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Rassolov, V.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4703.
- [9] Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K.; Pople, J. A. *Chem. Phys. Letters* **1999**, *313*, 600.
- [10] Smith, B. J.; Radon, L. *Chem. Phys. Letters* **1995**, *245*, 123.
- [11] Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
- [12] Urban, M.; Noga, J.; Cole, S. J.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 4041.
- [13] Seminario, J. M.; Politzer, P. *Modern Density Functional Theory—A Tool for Chemistry*; Elsevier: New York, 1995.
- [14] Ziegler, T. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651.
- [15] Chandra, A. K.; Goursot, A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11596.
- [16] Merrill, G. N.; Kass, S. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17465.

- [17] Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1926**, 23, 542.
- [18] Fermi, *Z. Physik* **1928**, 48, 73.
- [19] Inc., M. S. “Density Functional Theory (DFT)”, Subsidiária da Pharmacoepia, Inc., <http://www.msi.com>.
- [20] Ewels, C. Tese de Phd., <http://charles.mols.susx.ac.uk/~ewels/work/thesis/thesis/thesis.html>.
- [21] Becke, A. D. *Phys. Rev.* **1988**, A33, 3098.
- [22] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev.* **1988**, B37, 785.
- [23] Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev.* **1992**, B46, 6671.
- [24] Peterson, K. A.; Xantheas, S. S.; Dixon, D. A.; Jr., T. H. D. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 2449.
- [25] Morgon, N. H. *J. Phys. Chem.* **1998**, 102, 2050.
- [26] Lin, C. K.; Chen, S. Y.; Lien, M. H. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 1454.
- [27] Shambayati, S.; Blake, J. F.; Wierschke, S. G.; Jorgensen, W. L.; Schreiber, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 117, 697.
- [28] Mohallem, J. R.; Dreizler, R. M.; Trsic, M. *J. Quantum Chem. Symp.* **1986**, 20, 45.
- [29] Custodio, R.; Giordan, M.; Morgon, N. H.; Goddard, J. D. *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, 42, 411.
- [30] Morgon, N. H.; Argenton, A. B.; Silva, M. L. P.; Riveros, J. M. *J. Amer. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1708.
- [31] Hay, P. J.; Wadt, W. *J. Chem. Phys.* **1984**, 82, 270.
- [32] Cundari, T. R.; Stevens, W. J. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5555.
- [33] Morgon, N. H. *Estudo da Função Peso do Método da Coordenada Geradora Aplicada a Sistemas Atômicos e Moleculares*; Tese de Doutorado — Unicamp, Cap. 3: Campinas, 1994.
- [34] Custodio, R.; Goddard, J. D.; Giordan, M.; Morgon, N. H. *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 580.
- [35] Streitwieser, A.; Heathcock, C. H.; Kosower, E. M. *Introduction to Organic Chemistry*; Macmillan Publishing Company: New York, 1996.
- [36] Solomons, T. W. G. *Organic Chemistry*; John Wiley & Sons: New York, 1994.
- [37] Sung, K. *J. Mol. Struct.* **1999**, 468, 105.
- [38] Su, C.; Lin, C.; Wu, C.; Lien, M. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 3289.
- [39] Wu, C.; Lien, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 594.
- [40] Koch, A.; Thomas, S.; Kleinpeter, E. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1997**, 401, 1.

- [41] Koltsov, A. I. *J. Mol. Struct.* **1998**, *444*, 1.
- [42] Noack, W. E. *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **1979**, *53*, 101.
- [43] Chojnowski, J.; Stanczyk, W. *Advances in Organometallic Chemistry* **1990**, *30*, 243.
- [44] Bogey, M.; Delcroix, B.; Walters, A.; Guillemin, J. C. *J. Mol. Spectr.* **1996**, *175*, 421.
- [45] Raabe, G.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 419.
- [46] Boehm, R. C.; Kress, J. D.; Martin, R. L.; Hay, P. J. *J. Mol. Struct.* **1998**, *444*, 1.
- [47] Goikhman, R.; Aizenberg, M.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10894.
- [48] Uzan, O.; Martin, J. M. L. *Chem. Phys. Letters* **1998**, *290*, 535.
- [49] Voronko, M. G.; Basenko, S. *J. Organometallic Chemistry.* **1995**, *500*, 325.
- [50] Glinski, R. J.; Gole, J. L.; Dixon, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5891.
- [51] Ma, B.; III, H. F. S. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 2734.
- [52] Koput, J.; Carter, S.; Handy, N. C. *Chemical Physics Letters* **1999**, *301*, 1.
- [53] Gun'ko, V. M. *Kinetics and Catalysis* **1990**, *31*, 497.
- [54] Kudo, T.; Nagase, S. *Organometal. Chem.* **1983**, *253*, C23.
- [55] Apeloig, Y.; Bendikov, M.; Yuzefovich, M.; Nakash, M.; Bravo-Zhivotovskii, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12228.
- [56] Sakaki, S.; Ieki, M. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4218.
- [57] Leigh, W. J.; Bradaric, C. J.; Kerst, C.; Banisch, J. H. *Organometallics* **1996**, *15*, 2246.
- [58] Brook, A. G.; Chiu, P.; McClenaghnan, J.; Lough, A. J. *Organometallics* **1991**, *10*, 3292.
- [59] Sauer, J.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 2575.
- [60] Ugliengo, P.; Saunders, V.; Garrone, E. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2260.
- [61] Fóti, G.; Kováts, E. *Langmuir* **1989**, *5*, 232.
- [62] Nawrocki, J. *Chromatography A* **1997**, *779*, 29.
- [63] Gordon, M. S.; George, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 609.
- [64] Nelder, J. A.; Mead, R. *Computer J.* **1965**, *7*, 308.
- [65] Frisch, M. J. *et al. Gaussian Inc.—Pittsburgh PA* **1994**, .

- [66] Schidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1983**, *14*, 1347.
- [67] Feynman, R. P. *Phys. Rev.* **1936**, *56*, 340.
- [68] Hellmann, H. *Einführung in die Quantenchemie Deuticke*; : Leipzig, 1937.
- [69] Nakatsuji, N.; Hada, M.; Yonezawa, T. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3109.
- [70] Nakatsuji, N.; Hada, M.; Yonezawa, T. *Chem. Phys. Letters* **1983**, *95*, 573.
- [71] Levine, I. *Quantum Chemistry*; Prentice Hall: New York, 1991.
- [72] Ishida, T.; Ohno, K. *J. Mol. Struc.* **1999**, *461*, 335.
- [73] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [74] Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev.* **1992**, *B45*, 13244.
- [75] Lias, S. G.; Bartmess, J. E.; Liebman, J. F.; Holmes, J. L.; Levin, R. D.; Mallard, W. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.* **1988**, *1*, 17.
- [76] Ervin, K. M.; Gronert, S.; Barlow, S. E.; Gilles, M. K.; Harrison, A. G.; Bierbaum, V. M.; DePuy, C. H.; Lineberger, W. C.; Ellison, G. B. *J. Amer. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5750.
- [77] Graull, S. T.; Squires, R. R. *J. Amer. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2517.
- [78] Lee, D.; Kin, C. K.; Lee, B.; and B. C. Lee, I. L. *J. Computational Chem.* **1997**, *18*, 56.
- [79] Frisch, M. J. *et al. Gaussian Inc.—Pittsburgh PA* **1998**, .
- [80] Linstrom, P.; (editor), W. M. “NIST—Chemistry WebBook”, U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [81] Almeida, W. B. D.; O'Malley, P. J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 983.
- [82] Nicholas, J. B.; Feyereisen, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 8031.

Índice Remissivo

A

ab initio 1, 42, 54
 Afinidade por próton 9, 43, 50, 56, 57
 α 23
 Análise comparativa 34–42

B

Bases 19, 64
 DFT 64
 QCISD(T) 61
 Boltzmann
 Função de partição de 26

C

CENAPAD/SP 39
 Ceto-enol (ver Equilíbrio) 13
 Cromatografia 17

D

$\Delta\Omega$ 20
 DFT (ver Funcional de densidade) 5
 Discretização 12

E

ECP 10, 35, 39
 Enol 13
 Equações
 GHW-HF 12
 GHW-HFR 12
 HFR 12
 HFR-GHW 12
 Equilíbrio
 Tautomérico 13–17, 43
 acetona-enol 31, 34

Carbono 13

Silício 14, 56

Espaço ativo 29

Estruturas otimizadas 28

Derivados de Carbono 67–72

Derivados de Silício 72–76

F

FreeBSD 36

Frequências numéricas 28, 36, 39

Função

 de base 19, 29

 difusa 19

 geradora 10

 peso 10, 20

 polarização 19, 20, 24, 43

Funcional de densidade 4, 25, 50, 56

 Teoria 5–9

G

Gaussian

 G1 4, 36

 G2 4, 34, 36

 G3 4

 Programa 19

Geometrias Moleculares 28

Gradiente de energia 28

H

Hellmann-Feynman

 forças de 24

 Teorema 24

 Teorema 23

Hessiana
matriz 28
Hohenberg-Kohn 7

K

Kohn-Sham 7

L

LDA 6
deficiências do 7

M

Métodos

ab initio 1
aproximados
Hückel 1
Wolfsberg-Helmhotz 1
Funcional de densidade 1
Hartree-Fock 2–4
MCG 10–13
Metodologia Computacional 24–26

O

Ω 20

Otimizações

HF 28
MP2 28

P π

efeito doador 46
ligação 13, 16

Potenciais

Becke 8
correções não-locais 8
de troca 5, 6
de troca-correlação 7
LYP 8
PW91 8

Precisão química 4, 50, 53

Programa

Gamess 19, 36
Gaussian 19, 36
Simplex 19
Propriedades termodinâmicas 9

Q

QCISD(T) 25, 42–50
limitações computacionais 29–33
quântica
evolução 1

S σ

efeito acceptor 50
Silício 14
Silanóis 16
Silanonas 15
Silenos 16
Silício 54
Simplex 19
size consistency 4
Slater 6
 $X\alpha$ 7
Substituintes 42, 56
 CH_3 44
Cl 50
F 46
 NH_2 46
OH 47, 56

T

Tautomerismo (ver Equilíbrio) 14
Tempo computacional 36–42
Thomas-Fermi
Teoria de 5

Z

Zeólitos 9, 16
ZPE 24, 26