

Unicamp

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química - Departamento de Físico-Química

Mestrado em Química

Estudo teórico do mecanismo da reação de
redução do ácido carboxílico utilizando o
borohidreto de sódio e um eletrófilo.

José Carlos Barreto de Lima

Orientador

Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon

Campinas - Fevereiro de 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

L628e Lima, José Carlos Barreto de.
Estudo teórico do mecanismo da reação de redução do ácido carboxílico utilizando o borohidreto de sódio e um eletrófilo / José Carlos Barreto de Lima. -- Campinas, SP: [s.n], 2008.

Orientador: Nelson Henrique Morgon.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Mecanismo de reação. 2. Método CBS-QB3. 3. Redução de ácidos carboxílicos. 4. Agente redutor borohidreto de sódio. I. Morgon, Nelson Henrique. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Theoretical study of the carboxylic acid reduction reaction mechanism using sodium borohydride and one electrophile

Palavras-chaves em inglês: Reaction mechanism, CBS-QB3 method, Carboxylic acid reduction, Sodium borohydride reduction agent

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: Nelson Henrique Morgon (orientador), Rogério Custodio (IQ-UNICAMP), Aguinaldo Robinson de Souza (IQ-Unesp-Bauru)

Data de defesa: 21/02/2008

"Deus não é intelecto,
mas a causa do intelecto.
Deus não é o sopro,
mas a origem do sopro.
Deus não é a luz,
mas a causa da luz.
Ele é o espaço que se contém
a si mesmo. Incorporeal,
Incapaz de erro, Impassível,
Intangível, Imutável."

Hermes Trimegisto
séc. 3 d.c.

"Não jogue como pedradas
As pedras que colocam no seu caminho.
Mais sábio e inteligente é ir guardando
Cada uma, e com elas
Construir uma Fortaleza."

autor desconhecido

"É pela lógica que nós provamos, mas pela intuição que descobrimos."

Poincaré, J. H.
(1864-1912)

AGRADECIMENTOS

- A Deus por tudo que sou e que tenho.

- Aos meus queridos guias espirituais por todos os segundos vividos ao meu lado.

- À minha mãe Gorete, ao meu pai Mauro e à minha avó Nina pelas lições eternas.

- Aos meus irmãos e à toda a minha família pela oportunidade de crescermos e aprendermos juntos.

- À minha querida esposa Kely a quem pertence meu coração.

- Ao meu orientador por toda paciência e experiência transmitida.

- A todos os amigos de trabalho, pelos auxílios, pelo convívio, pelas risadas.

- À CNPq e à Fapesp por todo apoio financeiro e pela missão de fornecer subsídios para o desenvolvimento da ciência no Brasil.

Resumo

Estudo teórico do mecanismo da reação de redução do ácido carboxílico utilizando o borohidreto de sódio e um eletrófilo.

O principal objetivo deste trabalho foi analisar quatro mecanismos teóricos para a redução (em fase gasosa) do ácido acético a etanol. Foi empregado $NaBH_4$ na presença de um eletrófilo (H_2SO_4). Todos os cálculos foram realizados com a teoria CBS-QB3 usando o programa Gaussian 98. Foi observado que esta metodologia teve sucesso em prever afinidades por próton e por elétron em um custo computacional mais baixo. A comparação entre seis teorias (CBS-4M, CBS-QB3, G2(MP2), G3(MP2), G2 e G3) usando uma análise estatística através do valor médio, do desvio padrão e da raiz média quadrática, mostrou um desempenho melhor da teoria CBS-QB3 para obter as propriedades. Uma metodologia geral foi proposta baseada nos resultados teóricos para as propriedades estruturais (comprimento do ângulo e da ligação) e termodinâmicas (variação da energia livre e da entalpia). As estruturas obtidas para mínimo local e para estados de transição na superfície da energia livre foram analisadas, bem como a consideração de efeitos solventes com um modelo contínuo (PCM).

Abstract

Theoretical study of the reduction reaction mechanism of the carboxylic acid using sodium borohydride and an electrophile.

The main objective of this work was to analyze four theoretical mechanisms to the reduction (in gas-phase) of acetic acid to ethanol. It was employed $NaBH_4$ in presence of an electrophile (H_2SO_4). All the calculations were carried out at CBS-QB3 method using the Gaussian 98 program. It was found that this methodology succeeds in predicting proton and electron affinities at a lower computational cost. The comparison among six theories (CBS-4M, CBS-QB3, G2(MP2), G3(MP2), G2 and G3) using statistical analysis, evaluating average value, standard deviation and root-mean-square, showed a better performance of CBS-QB3 to obtain the properties. A general methodology was proposed based on the theoretical results of structural (angle and bond length) and thermodynamics (enthalpy and free energy variation) properties. Structures of minimum and transition states on the free energy surface were analyzed, and the inclusion of solvent effects with a continuum model (PCM).

Curriculum vitae

Dados Pessoais

José Carlos Barreto de Lima

Nasc.: 21/06/1979

e-mail: bibaldo79@yahoo.co.uk

Formação Acadêmica

Curso: Licenciatura Plena em Química

Instituição: Unicamp

Período: Janeiro 2005 / Dezembro 2006

Curso: Bacharelado em Química

Instituição: Unicamp

Período: Janeiro 2001 / Janeiro 2005

Produção Científica

"Desenvolvimento de conjuntos de base usando expressões polinomiais e com efeitos relativísticos empregadas no estudo de propriedades eletrônicas."

Bolsista: PIBIC - CNPq

Instituição: Unicamp

Orientador: Nelson Henrique Morgon

Período: Ago. 2003 - Jul. 2004

"Estudo teórico da reação de redução de ácidos carboxílicos utilizando o borohidreto de sódio e iodo como eletrófilo."

Bolsista: PIBIC - CNPq

Instituição: Unicamp

Orientador: Nelson Henrique Morgon

Período: Fev. 2005 - Jul. 2005

Simpósios e Congressos

"Estudo do mecanismo da reação de redução do ácido etanóico utilizando borohidreto de sódio e um eletrólito."LIMA, J. C. B.; MORGON, N. H. **XIV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA** (XIV SBQT), Poços de Caldas - MG, modo de apresentação: painel, Livro de Resumos pg. 99, 2007.

"Estudo do mecanismo da reação de redução do ácido etanóico utilizando borohidreto de sódio e um eletrólito."LIMA, J. C. B.; MORGON, N. H. **XXX REUNIÃO ANUAL SBQ** (XXX RASBQ), Águas de Lindóia - SP, modo de apresentação: painel (QT-043), Livro de Resumos pg. 154, 2007.

"Estudo teórico do mecanismo da reação de redução de ácidos carboxílicos utilizando o borohidreto de sódio e um eletrófilo."LIMA, J. C. B.; MORGON, N. H. **XIII CONGRESSO INTERNO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNICAMP**, Campinas - SP, modo de apresentação: painel, 2005.

"Desenvolvimento de conjuntos de base usando expressões polinomiais sem e com efeitos relativísticos empregadas no estudo de propriedades eletrônicas."LIMA, J. C. B.; MORGON, N. H. **XII CONGRESSO INTERNO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNICAMP**, Campinas - SP, modo de apresentação: painel, 2004.

"Análise, através da função peso, do efeito relativístico em conjuntos de funções de base."MORGON, N. H. ; LIMA, J. C. B. **XII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA** (XII SBQT), Caxambu - MG. Livro de Resumos pg. 209, 2003.

Sumário

Lista de Tabelas	XIX
Lista de Figuras	XXI
1 Introdução	1
1.1 Métodos Teóricos	7
1.2 Método Hartree-Fock-Roothaan	8
1.3 Teoria da Perturbação Møller-Plesset	9
1.4 Teoria Funcional de Densidade	10
1.5 Interação de Configuração	13
1.6 Método Coupled-Cluster	15
1.7 Propriedades Termodinâmicas	17
1.8 Afinidade por Elétron	17
1.8.1 <i>Afinidade Eletrônica Atômica</i>	17
1.8.2 <i>Afinidade Eletrônica Molecular</i>	17
1.9 Afinidade por Próton	18
1.10 Método PCM	20
1.11 Método Composto CBS-QB3	23
1.11.1 <i>Desvendando a Caixa Preta</i>	23
1.11.2 <i>Entalpia e Energia Livre CBS-QB3</i>	29
2 Metodologia Computacional	37
3 Objetivo	39
4 Resultados e Discussões	41
4.1 Validação do Método	41
4.2 Estudo do Mecanismo da Reação	49
4.2.1 <i>PRIMEIRA PROPOSTA</i>	49
4.2.2 <i>SEGUNDA PROPOSTA</i>	69
4.2.3 <i>TERCEIRA PROPOSTA</i>	75
4.2.4 <i>QUARTA PROPOSTA</i>	77
4.3 Estudo Termodinâmico	79
4.4 Estudo do Efeito do Solvente	81
5 Conclusão e Perspectivas	87
Referências Bibliográficas	89

Lista de Tabelas

1.1	Parâmetros energéticos (em hartree) obtidos em um cálculo CBS-QB3 para a molécula H_3CCOOH considerando T=298,15 K e P=1,00 atm.	29
1.2	Parâmetros (em hartree, exceto para S^{**2^a} e OII^b que são adimensionais) gerados em um cálculo <i>single-point</i> MP2 com a extrapolação da base.	30
1.3	Equações e valores de energia (em hartree) obtidos para os termos $E(MP2)$, $\Delta E(SPIN)$, $\Delta E(EMP)$, $\Delta E(CBS)$ e $\Delta E(int)$	31
1.4	Valores de energia (em hartree) obtidos dos cálculos <i>single-point</i> MP4(SDQ) (acima) e CCSD(T) (abaixo).	32
1.5	Equações e valores (em hartree) obtidos para os termos $\Delta E(MP4)$ e $\Delta E(CCSD)$	32
1.6	Valores de correção da energia do ponto zero, energia térmica e outros termos (em hartree) obtidos de um cálculo B3LYP para o ácido acético.	33
1.7	Valores da entropia total (S) e de outros termos obtidos de um cálculo B3LYP para o ácido acético.	33
1.8	Valores calculados para a energia <i>CBS-QB3 (0 K)</i> , a <i>Energia CBS-QB3</i> , a <i>Entalpia CBS-QB3</i> e a <i>Energia Livre CBS-QB3</i> do ácido acético, bem como para os termos necessários para calculá-las (em hartree).	35
4.1	Valores experimentais (\pm desvio padrão) ($EXP. \pm \delta_{N-1}$) ^a e calculados de afinidade por próton (em kJ/mol) para as 16 espécies estudadas, obtidos com os métodos CBS-4M, CBS-QB3, G2, G2MP2, G3 e G3MP2.	43
4.2	Valores experimentais (\pm desvio padrão) ($EXP. \pm \delta_{N-1}$) ^a e calculados de afinidade por elétron (em eV) para as 24 espécies estudadas, obtidos com os métodos CBS-4M, CBS-QB3, G2, G2(MP2), G3 e G3(MP2). A multiplicidade (MULT.) é indicada para cada espécie.	44

4.3	Erro absoluto (x_i), valor médio (V_m), desvio padrão (δ_{N-1}) e raiz média quadrática (RMS) para a afinidade por próton (em kJ/mol), obtidos com os métodos CBS-4M, CBS-QB3, G2, G2(MP2), G3 e G3(MP2) para 16 espécies estudadas.	45
4.4	Erro absoluto (x_i), valor médio (V_m), desvio padrão (δ_{N-1}) e raiz média quadrática (RMS) para a afinidade por elétron (em eV), obtidos com os métodos CBS-4M, CBS-QB3, G2, G2(MP2), G3 e G3(MP2) para as 24 espécies estudadas.	46
4.5	Valores do tempo de CPU médio (T_{CPU} médio em segundos) para as espécies estudadas com os métodos CBS-4M, CBS-QB3, G2, G3, G2(MP2) e G3(MP2).	47
4.6	Valores de afinidade por próton (em kJ/mol) para o ânion HSO_4^- e para os oxigênios carbonílico (O_1) e ligado ao átomo de boro (O_2) do monoaciloxiborohidreto (Fig. 4.8).	54
4.7	Valores de afinidade por próton (AP), em kJ/mol, para o ânion HSO_4^- e para os oxigênios carbonílico (O_5) e ligado ao átomo de boro (O_3) do confôrmero mais estável do monoaciloxiborohidreto (Fig. 4.13).	60
4.8	Valores da variação da energia livre (ΔG), em kJ/mol, para a reação global de cada proposta.	80
4.9	Valores da variação da energia livre (ΔG), em kJ/mol, para cada etapa da terceira proposta considerando o efeito do solvente.	82
4.10	Valores de energia de solvatação (em kJ/mol) obtidos com os cálculos B3LYP e CBS-QB3, bem como as diferenças entre essas energias.	84
4.11	Valores de energia de solvatação (em kJ/mol) obtidos para os níveis de cálculo HF, B3LYP, MP2, MP4(SDQ), CISD, CCSD e CCSD(T) utilizando o conjunto de base 6-31G.	85

Lista de Figuras

1.1	Gráfico da luz espalhada (unidade arbitrária) mostrando o efeito da forma na fotoluminescência da prata. Nanopartículas na forma de esferas, pentágonos e triângulos espalham nas regiões de comprimentos de onda do azul, verde e vermelho, respectivamente.	3
1.2	Imagem de alta definição de uma proteína esférica na presença de nanocompostos.	4
1.3	Esquema representando os produtos obtidos através das quatro propostas de mecanismo.	6
1.4	Figura representando o raio de van der Waals do soluto (H_3CCOOH) na cavidade do solvente que o envolve.	20
4.1	Primeira tentativa de estrutura inicial para BH_5 (D_{3h}).	50
4.2	Segunda tentativa de estrutura inicial para BH_5 (C_s).	50
4.3	Terceira tentativa de estrutura inicial para BH_5 (C_{4v}).	50
4.4	Geometria otimizada das segunda e terceira tentativas.	51
4.5	Estrutura do estado de transição encontrado para a primeira etapa.	51
4.6	Perfil do potencial energético para a primeira etapa.	52
4.7	Proposta para o mecanismo da primeira etapa.	52
4.8	Estrutura molecular do monoaciloxiborohidreto ($H_3CCOOBH_3^-$).	53
4.9	Estado de transição para a segunda etapa.	55
4.10	Perfil do potencial energético para a segunda etapa.	55
4.11	Valores do comprimento de ligação (em Å) das ligações C=O, C-O e O-B para o ânion monoaciloxiborohidreto (a), para a interação com o ácido sulfúrico (b), para o intermediário (c), para o produto monoaciloxiborano (e), bem como para as ligações C=O, C-O, B-O, H-O e H-H para a estrutura do estado de transição (d).	56
4.12	Proposta de mecanismo para a segunda etapa.	57

4.13	Estrutura molecular do confômero do monoaciloxiborohidreto.	58
4.14	Perfil do potencial energético para a conversão entre os dois confômeros do monoaciloxiborohidreto.	59
4.15	Densidade de carga dos hidrogênios ligados ao átomo de boro e ao átomo de carbono do confômero mais estável do monoaciloxiborohidreto.	60
4.16	Estrutura do novo intermediário.	61
4.17	Nova estrutura inicial para o monoaciloxoborano.	61
4.18	Estado de transição encontrado para o intermediário obtido do confômero mais estável.	62
4.19	Perfil do potencial energético para a obtenção dos produtos através do confômero mais estável do monoaciloxiborohidreto.	63
4.20	Proposta de mecanismo para a terceira etapa.	64
4.21	Proposta de mecanismo para a quarta etapa.	65
4.22	Resultado da tentativa de interação entre o íon etóxi e a água.	66
4.23	Perfil do potencial energético para a etapa 5-6 em relação à etapa 4-5.	67
4.24	Proposta de mecanismo para a quinta etapa.	67
4.25	Primeira proposta de mecanismo para a redução do ácido etanóico a etanol.	68
4.26	Estrutura molecular do ânion tetraaciloxiboro.	69
4.27	Etapa três da segunda proposta de mecanismo para a redução do ácido etanóico a etanol.	71
4.28	Etapa três e quatro da segunda proposta de mecanismo para a redução do ácido etanóico a etanol.	73
4.29	Etapa cinco da segunda proposta de mecanismo para a redução do ácido etanóico a etanol.	74
4.30	Terceira proposta de mecanismo para a redução do ácido etanóico a etanol.	76
4.31	Quarta proposta de mecanismo para a redução do ácido etanóico a etanol.	78
4.32	Estrutura do tetrahidrofurano (THF)	81
4.33	Perfil do potencial energético para a segunda etapa considerando o efeito do solvente.	86

Capítulo 1

Introdução

A Química é uma das ciências naturais responsável pelo estudo de compostos constituídos pelos elementos da tabela periódica. Através dela são desenvolvidos novos produtos com propriedades químicas específicas. Isto é possível investigando-se como uma reação se processa para resultar em um ou em outros produtos.

A determinação do caminho percorrido por uma reação química dos reagentes até os produtos deriva de conhecimentos relacionados às transformações moleculares geradas nas colisões entre as espécies presentes num meio reagente, devido às condições externas a que estão expostas como temperatura e pressão, além das características dos próprios compostos. Essas transformações não podem ser visualizadas de forma direta, mas sim indiretamente através de diversos resultados relacionados à propriedades físicas e químicas.

Dá-se o nome de mecanismo de reação ao conhecimento dos processos pelos quais ocorrem essas transformações, e constitui um estudo de grande importância tanto científico como comercial. Sabendo os mecanismos de transferência de elétrons ou de átomos que ocorrem em uma reação é possível pensar em rotas sintéticas mais eficientes ou mesmo em rotas que gerem novos produtos.

Um estudo importante é sobre o mecanismo de redução de compostos orgânicos. Houve um grande salto neste campo com o desenvolvimento de novos agentes de hidrogenação como do hidreto de lítio e alumínio ($LiAlH_4$) em 1947 [1], e do borohidreto de sódio ($NaBH_4^-$) em 1953 [2]. Este último agente redutor, por exemplo, permitiu gerar novas rotas de redução para funções orgânicas como aldeídos, cetonas e alcenos. Os trabalhos realizados principalmente por Brown e Schlesinger [3] geraram procedimentos para a obtenção de diboranos e de borohidreto de sódio.

A reação de redução de álcool a partir de um ácido carboxílico é um exemplo, e ela ocorre facilmente com a utilização do hidreto de lítio e alumínio, que é um agente redutor forte, mas não ocorre com a utilização do borohidreto de sódio [4–6], pois este é um agente redutor mais fraco.

Um exemplo de redução é a obtenção de álcool a partir de um ácido carboxílico. Esta reação ocorre facilmente com a utilização do hidreto de lítio e alumínio, pois este é um agente redutor forte, mas não ocorre com a utilização do borohidreto de sódio [4–6], o qual é um agente redutor mais fraco.

Entretanto, foi observado experimentalmente que o borohidreto de sódio pode reduzir o ácido carboxílico por meio da utilização de um eletrófilo [7, 8]. Este eletrófilo pode ser, por exemplo, uma molécula de iodo [9–12], ácido sulfúrico [13–15], ou mesmo outros ácidos de Lewis [16–18].

O processo de redução de ácidos carboxílicos em um laboratório de Química Orgânica encontra dificuldades na utilização do hidreto de lítio e alumínio em micro-escala, além de apresentar outras desvantagens como o alto custo, inflamabilidade e dificuldade de se isolar este reagente [7, 10]. Isto não ocorre com a utilização do borohidreto de sódio e um eletrófilo, pois este agente redutor pode ser manipulado em qualquer escala e em uma variedade maior de solventes [6].

Esta facilidade de trabalho é visível com a grande variedade de aplicações que possui o $NaBH_4^-$. Sua capacidade redutora é, por exemplo, explorada pela indústria farmacêutica para a síntese de derivados bioativos [11, 12, 19].

Ele também é muito útil enquanto agente redutor em nanotecnologia para a produção de nanocompostos de metais [20–24]. Os materiais resultantes da redução possuem ampla variedade de aplicação, como no desenvolvimento de compostos com alta capacidade de carga [25,26] usados em pilhas e baterias. Esses materiais apresentam também propriedade fotoluminescente [27,28], dependendo da forma e tamanho, o espalhamento da luz ocorre em determinado comprimento de onda (Figura 1.1) [29].

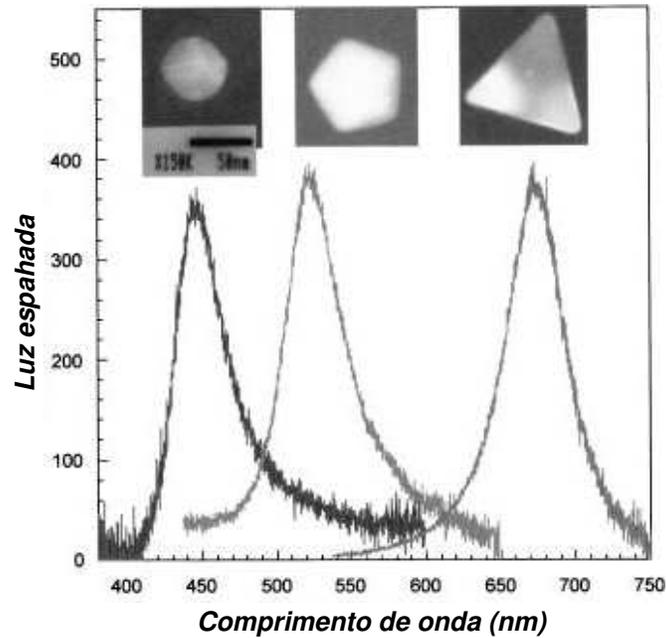


Figura 1.1: Gráfico da luz espalhada (unidade arbitrária) mostrando o efeito da forma na fotoluminescência da prata. Nanopartículas na forma de esferas, pentágonos e triângulos espalham nas regiões de comprimentos de onda do azul, verde e vermelho, respectivamente.

Dessa forma, eles têm utilidade na área médica como *agentes de contraste* na geração de imagens [30,31]. A observação pode ser feita tanto *in vitro* [32] como *in vivo*, sendo aplicados em diagnósticos de câncer ou mesmo em pesquisa médica, pois permitem a visualização de imagens com maior riqueza de detalhes [33,34] (Figura 1.2).

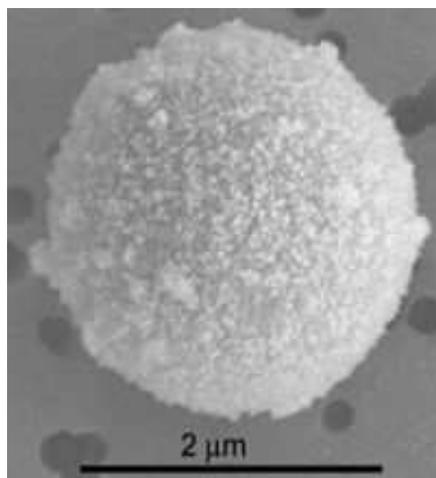


Figura 1.2: Imagem de alta definição de uma proteína esférica na presença de nanocompostos.

Outro tipo de trabalho ainda em desenvolvimento é o da produção de materiais híbridos formados por nanopartículas metálicas e moléculas biológicas, com grande interesse para áreas como eletrônica e óptica, bem como em genômica e proteômica [35–37].

O borohidreto de sódio possui outras utilidades. Em Química Analítica é utilizado na geração de hidretos voláteis acoplados à técnicas de detecção como espectroscopia atômica e de massa, para determinação e especificação das espécies dos grupos IVA, VA e VIA em níveis de partes por bilhão [38].

Outro exemplo são trabalhos na busca por fontes alternativas de energia renováveis que não afetem o meio ambiente, desenvolvidos com o objetivo de substituir combustíveis fósseis [39]. Candidatas promissoras para obter energia limpa são as células combustíveis de hidrogênio. Logo a procura por reservatórios de armazenamento de hidrogênio são promissores nesta área.

Os hidretos são bons reservatórios deste elemento, a alta reatividade com água produz grandes quantidades de H_2 , uma forma é através da reação em solução alcalina na presença de catalizador da hidrólise indicada na Eq. 1.1 [40].



O borohidreto chega a ter 13% de hidrogênio em massa e é termicamente estável, decompondo-se a $565^\circ C$ [41]. Pesquisas estão sendo realizadas para obter hidretos com uma maior eficiência no armazenamento de hidrogênio [42–44].

Observa-se por esta variedade de aplicações a importância do estudo de hidretos. Este trabalho focalizou a atenção na capacidade redutora do borohidreto de sódio, e conseqüentemente em sua utilidade para obtenção de novos derivados bioativos ou para a exploração de novas rotas sintéticas para a obtenção de álcoois a partir de ácidos carboxílicos, para isto averiguou-se teoricamente o mecanismo pelo qual ocorre a redução do ácido carboxílico ao álcool correspondente.

Uma forma de obter álcool é através da redução do ácido carboxílico e um dos caminhos é através do agente redutor borohidreto de sódio na presença de um eletrófilo com o solvente tetrahidrofurano (Eq. 1.2).



Entretanto, observa-se na literatura que o mecanismo pelo qual esta reação ocorre não é totalmente conhecido. Existem diversas propostas, porém há muita controvérsia entre elas [8]. A proposta deste trabalho é pesquisar teoricamente quatro possíveis mecanismos. De forma geral a redução para ambas ocorre em cinco etapas, para cada mecanismo observa-se diferentes produtos com excessão da 1^a e 4^a propostas. O esquema da Figura 1.3 representa os produtos obtidos para cada uma dessas propostas.

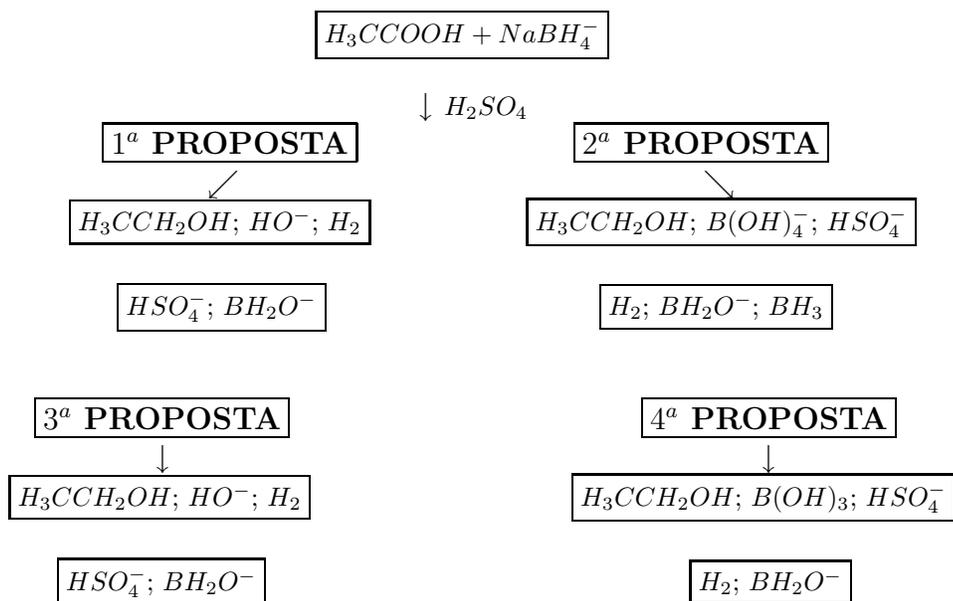


Figura 1.3: Esquema representando os produtos obtidos através das quatro propostas de mecanismo.

Uma maneira interessante de estudo de mecanismo de reações pode ser feito através de cálculos de estrutura eletrônica como, por exemplo, cálculos *ab initio* ou semi-empíricos. Existem diversos métodos computacionais que permitem o estudo teórico de espécies químicas. Dentre os mais utilizados estão os que derivaram da teoria Gaussian desenvolvidos por Pople e colaboradores [45], e da teoria do Conjunto de Base Completo desenvolvidos por Petersson e colaboradores [46]. Ambos os métodos baseiam-se na Teoria do Orbital Molecular [47] e consideram a Teoria do Campo Auto-Consistente para obter a energia molecular total na geometria de equilíbrio, a qual permite o cálculo de diversas propriedades.

O surgimento de metodologias computacionais que possibilitam realizar cálculos teóricos de propriedades químicas foi possível devido ao desenvolvimento de uma equação matemático que representa a função de onda de um sistema, a solução desta equação só pode ser realizada para sistemas químicos simples (possuindo apenas um elétron), sendo que para sistemas mais complicados deve-se aplicar teorias que aproximam a sua resolução. Uma teoria que permite a aplicação da equação da função de onda para o cálculo de estrutura eletrônica é discutida na próxima seção.

1.1 Métodos Teóricos

Métodos *ab initio*, que permitem o estudo teórico de um sistema químico, são oriundos da equação desenvolvida por Erwin Schrödinger [48] (Eq. 1.3).

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.3)$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano do sistema de N-elétrons, descritos pela função de onda eletrônica total Ψ .

A Eq. 1.3 somente tem solução conhecida para átomos hidrogenóides, ou seja, átomos que possuem apenas um elétron em sua eletrosfera. A utilização desta equação para o estudo de sistemas mais complicados é possível através do método Hartree-Fock (HF). Através desta metodologia obtém-se a função de onda aproximada para um sistema (atômico ou molecular), o que também gera uma solução aproximada da equação de Schrödinger.

1.2 Método Hartree-Fock-Roothaan

O método HF considera orbitais atômicos ϕ e moleculares ψ para a descrição eletrônica de espécies químicas. A função de onda total Ψ de um sistema de n elétrons, pode ser descrita pelo determinante de Slater (Eq. 1.4) [48].

$$\Psi \equiv (n!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \psi_{(1)}(1) & \psi_{(2)}(1) & \cdots & \psi_{(n)}(1) \\ \psi_{(1)}(2) & \psi_{(2)}(2) & \cdots & \psi_{(n)}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{(1)}(n) & \psi_{(2)}(n) & \cdots & \psi_{(n)}(n) \end{vmatrix} \quad (1.4)$$

Entretanto, as equações de HF são de difícil solução numérica quando aplicadas a sistemas com mais de dois átomos. Para resolver este problema o cientista holandês Clemens C. J. Roothaan considerou que os orbitais moleculares ψ poderiam ser obtidos através da combinação linear de orbitais atômicos ϕ . Isto possibilitou obter uma função de onda para sistemas mais complicados, permitindo calcular a energia Hartree-Fock para moléculas de camada fechada e de camada aberta.

O desenvolvimento matemático implementado por Roothaan possui vantagens na obtenção da energia HF por ser composto de equações algébricas, e não por equações diferenciais. Por permitir o uso de métodos matriciais para a solução das equações torna possível o uso de computadores para realizar os cálculos [47, 48]. Dessa forma, utiliza-se combinações lineares de N funções matemáticas para a representação de ψ (Eq. 1.5).

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (1.5)$$

sendo que o coeficiente de expansão do orbital molecular $c_{\mu i}$ representa a contribuição do μ -ésimo orbital atômico para a formação do i -ésimo orbital molecular.

Os orbitais atômicos (ϕ), por sua vez, podem ser representados por uma combinação de K funções matemáticas denominadas funções de base (χ). Essas funções são melhor descritas por funções Gaussianas (GTO) por simplificar a resolução de integrais moleculares. A representação radial indicada na Eq. (1.6) mostra que uma GTO é descrita por uma função exponencial:

$$\chi = e^{-\alpha r^2} \quad (1.6)$$

Entretanto o método Hartree-Fock-Roothaan não gera resultados bons para a energia molecular total se comparadas com os valores experimentais. Por este motivo, outras teorias foram desenvolvidas para superar esta deficiência. Dentre estas estão, a Teoria da Perturbação Møller-Plesset (MP) [49], a Teoria Funcional de Densidade (DFT) [50,51] e a Teoria Interação de Configuração (CI) [52,53]. Ambas incorporam nos cálculos a energia de correlação eletrônica (E_{corr}):

$$E_{corr} = E - E_{HF} \quad (1.7)$$

A Eq. 1.7 representa a correlação, ela é considerada como a diferença entre a energia exata não-relativística do sistema (E) e a energia do limite HF (E_{HF}) [48].

A seguir descreve-se sucintamente os métodos pós-HF que consideram a correlação para a obter a energia molecular.

1.3 Teoria da Perturbação Møller-Plesset

A primeira dessas teorias foi proposta por Møller e Plesset em 1934 [49]. O Hamiltoniano exato \hat{H} é considerado como uma soma entre um Hamiltoniano não perturbado $\hat{H}^{(0)}$ e um Hamiltoniano perturbado \hat{H}' :

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}' \quad (1.8)$$

onde, λ é um coeficiente de expansão arbitrário.

O Hamiltoniano não perturbado é considerado como sendo a soma dos operadores fock para cada elétron. A perturbação é considerada como a diferença entre a solução exata para o operador Hamiltoniano e esta soma dos operadores Fock [48]:

$$\hat{H}' = \hat{H} - H^{(0)} \quad (1.9)$$

A teoria Møller-Plesset é uma aplicação da teoria Rayleigh-Schrödinger [52, 53], onde a expressão da função de onda (Eq. 1.10) e da energia (Eq. 1.11) podem ser expandidas numa série de Taylor de ordem n acompanhada pelo coeficiente de expansão λ .

$$\Psi_\lambda = \Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^{(2)}\Psi^{(2)} + \dots + \lambda^n\Psi^{(n)} \quad (1.10)$$

$$E_\lambda = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^{(2)} E^{(2)} + \dots + \lambda^n E^{(n)} \quad (1.11)$$

Os dois primeiros termos da expansão para a função de onda ($\Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)}$) e para a energia ($E^{(0)} + \lambda E^{(1)}$) correspondem, respectivamente, à função de onda Hartree-Fock e à energia Hartree-Fock. Portanto, a correção MP é realizada a partir da expansão de segunda ordem. A expansão definirá o tipo de cálculo MP n que será realizado.

1.4 Teoria Funcional de Densidade

Outra possibilidade de considerar a energia de correlação é através da teoria funcional de densidade (DFT). Um Hamiltoniano puramente eletrônico é descrito pelos termos da energia cinética eletrônica (T), da energia potencial resultante da atração núcleo-elétron (V_{Ne}), bem como da repulsão elétron-elétron (V_{ee}).

Assim, a energia média para um estado fundamental qualquer será descrito pela Eq. 1.12 [48].

$$\bar{E} = \bar{T} + \bar{V}_{Ne} + \bar{V}_{ee} \quad (1.12)$$

Sendo:

\bar{T} é o operador da energia cinética média (Eq. 1.13):

$$\bar{T} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \quad (1.13)$$

\bar{V}_{Ne} o operador da energia média de atração eletrostática núcleo-elétron (Eq. 1.14):

$$\bar{V}_{Ne} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad (1.14)$$

onde $v(\mathbf{r}_i)$ é a energia potencial de interação entre o núcleo e o elétron i , em notação vetorial (\mathbf{r}) (Eq. 1.15).

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (1.15)$$

\bar{V}_{ee} é o operador de repulsão média eletrostática elétron-elétron (Eq. 1.16):

$$\bar{V}_{ee} = \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.16)$$

A idéia central da teoria DFT é descrever um sistema de interação entre as partículas por meio da densidade eletrônica (ρ) das mesmas e não por meio da função de onda [54]. Hohenberg e Kohn mostraram que a energia do estado fundamental pode ser representada através de um funcional da densidade de probabilidade eletrônica (simbolizada por $\bar{E}[\rho_0]$) (Eq. 1.17) [55, 56].

$$\bar{E}[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (1.17)$$

Na teoria DFT o termo \bar{V}_{Ne} é o potencial exercido por cargas externas ao sistema, em termos de notação vetorial (Eq. 1.18):

$$\bar{V}_{Ne} = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.18)$$

Incluindo o termo $F[\rho_0] \equiv \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$ que representa os funcionais não conhecidos, a Eq. 1.17 pode ser reescrita como (Eq. 1.19):

$$\bar{E}_v[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho_0] \quad (1.19)$$

A dependência da energia com o potencial externo é representada pelo subscrito v . Já o segundo termo da Eq. 1.19 é independente do potencial externo.

Posteriormente Kohn e Sham criaram um método para determinar a densidade eletrônica (ρ) reescrevendo as Eqs. de Hohenberg e Kohn. Primeiramente eles incluíram o termo $\Delta\bar{T}$ (Eq. 1.20):

$$\Delta\bar{T}[\rho_0] \equiv \bar{T}[\rho_0] - \bar{T}_s[\rho_0] \quad (1.20)$$

O termo $\Delta\bar{T}$ representa, para o estado fundamental, o efeito causado na média da energia cinética entre a densidade eletrônica da molécula e de uma densidade eletrônica de mesma intensidade de um sistema de referência de elétrons não-interagentes. Também incorporam o termo $\Delta\bar{V}_{ee}[\rho_0]$ (Eq. 1.21) para representar a energia de repulsão intereletrônica sofrida quando os elétrons da molécula estão envolvidos por uma distribuição contínua de carga de densidade ρ :

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho_0] = \bar{V}_{ee}[\rho_0] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.21)$$

Incluindo esses termos representados pelas Eqs. 1.20 e 1.21 na Eq. 1.19 obtém-se a equação para a energia molecular do modelo de Kohn e Sham (Eq. 1.22).

$$\bar{E}_v[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho_0] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1)\rho_0(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho_0] \quad (1.22)$$

Os termos do lado direito da Eq. 1.22 representam, respectivamente, o potencial externo, o funcional da energia cinética, o potencial de Coulomb e o último termo é o funcional da energia de correlação-troca (Eq. 1.23).

$$E_{xc}[\rho_0] = \Delta\bar{T}[\rho_0] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (1.23)$$

Os funcionais $\Delta\bar{T}[\rho_0]$ e $\Delta\bar{V}_{ee}[\rho_0]$ não são conhecidos, o funcional da energia de correlação-troca representa a correlação eletrônica na teoria DFT, a precisão do cálculo de propriedades moleculares dependerá da escolha de uma boa aproximação para E_{xc} .

1.5 Interação de Configuração

Na teoria Interação de Configuração (CI) [52] a energia de correlação eletrônica é obtida pela construção de uma função de onda que seja uma combinação linear de diferentes estados eletrônicos. Estas diferentes configurações decorrem da consideração de estados obtidos através de excitações eletrônicas simples, duplas ou triplas de elétrons dos orbitais ocupados para os orbitais virtuais.

O método define operadores de substituição simples (T_1) (Eq. 1.24), dupla (T_2) (Eq. 1.25), tripla (T_3) (Eq. 1.26) e assim por diante.

$$T_1 = \sum_{ia} a_i^a \hat{t}_i^a \quad (1.24)$$

$$T_2 = \frac{1}{4} \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} \hat{t}_{ij}^{ab} \quad (1.25)$$

$$T_3 = \frac{1}{36} \sum_{ijkabc} a_{ijk}^{abc} \hat{t}_{ijk}^{abc} \dots \quad (1.26)$$

Os índices i, j, k representa os orbitais ocupados e a, b, c os orbitais virtuais. Os termos \hat{t}_i^a , \hat{t}_{ij}^{ab} e \hat{t}_{ijk}^{abc} são operadores elementares de substituição e a os coeficientes a serem determinados.

Quando a função de onda é considerada para um estado com excitações simples e duplas, o método é denominado CISD. Entretanto, somente a consideração de excitações simples e duplas faz com que o método não seja consistente em tamanho. Para superar esta deficiência Pople e colaboradores desenvolveram um método denominado Interação de Configuração Quadrática (QCI) [57]. Neste método são adicionados alguns termos na função de onda CISD permitindo recuperar a consistência em tamanho.

Para a obtenção de resultados mais exatos considera-se também excitações triplas neste método, sendo assim denominado QCISD(T) [54]. A função de onda molecular total (Ψ) considerando as excitações triplas pode ser obtida da Eq. 1.27.

$$\Psi = a_0 \Psi_i^a + a_1 \Psi_{i,j}^{a,b} + a_2 \Psi_{i,j,k}^{a,b,c} \quad (1.27)$$

As funções de onda Ψ_i^a , $\Psi_{i,j}^{a,b}$ e $\Psi_{i,j,k}^{a,b,c}$ representam excitações simples, duplas e triplas de elétrons dos orbitais ocupados para os orbitais virtuais [48, 52, 53, 58] e a_0 , a_1 e a_2 são coeficientes a serem determinados.

Cada um dos termos à direita da Eq. 1.27 é obtido aplicando-se os operadores de substituição na respectiva função de onda, um exemplo é a aplicação do operador de excitação tripla na função de onda Φ (Eq. 1.28).

$$\langle \Psi_{i,j,k}^{a,b,c} | \hat{H} | (T_1 + T_2 + T_3 + \frac{T_2}{T_3}) \Psi_0 \rangle = a_{i,j,k}^{a,b,c} E_{corr} \quad (1.28)$$

O resultado da Eq. acima é o coeficiente $a_{i,j,k}^{a,b,c}$ e o autovalor E_{corr} corresponde à energia de correlação eletrônica do método QCISD(T).

1.6 Método Coupled-Cluster

O método Coupled-Cluster (CC) também obtém a energia de correlação eletrônica através de uma função de onda que representa os diferentes estados eletrônicos de um sistema [48]. De forma geral, este método considera a função de onda não-relativística exata para o estado fundamental (Ψ) como indicado na Eq. 1.29.

$$\Psi = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (1.29)$$

onde Φ_0 é a função de onda Hartree-Fock normalizada para o estado fundamental.

O método define um operador por uma série de Taylor (Eq. 1.30).

$$e^{\hat{T}} \equiv 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!} \quad (1.30)$$

Cada operador Cluster \hat{T} é dado pela Eq. 1.31:

$$\hat{T} \equiv \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_n \quad (1.31)$$

sendo n o número de elétrons na molécula.

Os operadores \hat{T}_1 e \hat{T}_2 são definidos, respectivamente, pelas Eqs. 1.32 e 1.33.

$$\hat{T}_1\Phi_0 \equiv \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^n t_i^a \Phi_i^a \quad (1.32)$$

$$\hat{T}_2\Phi_0 \equiv \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^n \sum_{i=1}^{n-1} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (1.33)$$

O método utiliza funções de bases finitas na representação dos spin-orbitais, bem como aproxima a contribuição do operador \hat{T} por \hat{T}^2 , dessa maneira utilizando o operador dado pela Eq. 1.34 é possível obter a energia considerando-se apenas as excitações pares (duplas, quádruplas, sêxtuplas, etc).

$$e^{\hat{T}_2} = 1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \dots \quad (1.34)$$

Assim, a aplicação do operador $e^{\hat{T}}$ expressa a função de onda do sistema como a combinação linear de determinantes de Slater incluindo a função de onda HF e as possíveis excitações dos elétrons dos orbitais ocupados para os orbitais virtuais, com isto o método considera a correlação eletrônica no cálculo da energia do sistema.

A utilização dessas teorias possibilita estudar o mecanismo de uma reação com maior precisão. Isto pode ser feito através do cálculo de propriedades eletrônicas (densidade de carga), estruturais (comprimentos e ângulos de ligação), bem como de propriedades termodinâmicas (variação da entalpia, da energia livre, afinidade por próton e por elétron).

Com o valor da variação da entalpia é possível saber se o processo é exotérmico ou endotérmico, bem como através da variação da energia livre de Gibbs avaliar a espontaneidade das reações. A afinidade por próton [59,60], pode ser obtida do valor da variação da entalpia. Outra propriedade importante também obtida pela variação da entalpia é a afinidade por elétron [61].

1.7 Propriedades Termodinâmicas

1.8 Afinidade por Elétron

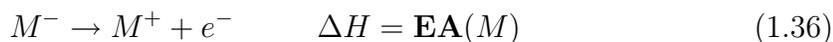
1.8.1 *Afinidade Eletrônica Atômica*

A diferença entre a energia total (E_T) do estado fundamental de um átomo A e a energia total do seu íon A^- é considerada como sendo a afinidade por elétron (**EA**) do átomo A [61]:

$$\mathbf{EA}_{(A)} = E_{T(A)} - E_{T(A^-)} \quad (1.35)$$

onde, $E_T = E_e + E_t$, ou seja, a energia total (E_T) é a soma das energias eletrônica (E_e) e translacional (E_t).

A energia de afinidade por elétron é a energia necessária para remover um elétron de um ânion (M^-), e pode ser obtida pela variação da entalpia (ΔH) e é representada pela Eq. (1.36). Ânions estáveis possuem valores positivos de afinidade por elétron [59].



1.8.2 *Afinidade Eletrônica Molecular*

A afinidade por elétron de uma molécula neutra é considerada como a energia de ligação de um elétron na molécula. Isto pode ser comparado teoricamente com a obtenção experimental de **EA** através de uma transição espectroscópica:

$$\mathbf{EA}_{(R)} = \Delta E(R \leftarrow R^-) \quad (1.37)$$

A afinidade por elétron é considerada como a energia de transição do estado fundamental do ânion para o estado fundamental da espécie neutra, ela pode ser obtida teoricamente através do cálculo da energia da espécie neutra na geometria otimizada $E_{(n)}$ e da espécie aniônica também na geometria otimizada $E_{(a)}$ [61]:

$$EA = E_{(n)} - E_{(a)} \quad (1.38)$$

A afinidade por elétron é uma importante propriedade termodinâmica e é extensamente estudada [62, 63] para diversas aplicações onde a transferência de elétron promove determinada reação ou processo químico [62, 64].

1.9 Afinidade por Próton

A afinidade por próton de uma molécula neutra é considerada como a variação da entalpia (ΔH_T) [59, 60]:



Que pode ser obtida teoricamente através da diferença entre a entalpia dos produtos (H_p) e dos reagentes (H_r):

$$\mathbf{AP} = H_p - H_r \quad (1.40)$$

onde:

$$H = E_{(e)} + H_t + H_r + H_v + \lambda \cdot ZPE + nRT \quad (1.41)$$

Na Eq. (1.41) a entalpia (H) é a soma da energia eletrônica ($E_{(e)}$) das energias translacional, rotacional e vibracional (H_t , H_r e H_v , respectivamente), ZPE é a energia no ponto zero e λ é um fator de escalonamento e nRT o trabalho resultante do movimento [65].

O conhecimento destas propriedades fornece informações importantes a respeito de como se processa um mecanismo em fase gasosa. No entanto, muitas reações são promovidas em fase condensada, ou seja, com a utilização de um solvente para gerar um ambiente líquido em que as colisões possam ocorrer com um maior grau de liberdade em relação ao estado sólido.

O solvente interfere de forma significativa aumentando ou diminuindo as colisões efetivas que permitirão formar os produtos. Portanto, um estudo importante é considerar o efeito do solvente nos cálculos de energia molecular total. Há dois caminhos para o cálculo teórico deste efeito, uma maneira é considerar o solvente de forma explícita. Isto seria possível gerando um *input* com as coordenadas do soluto rodeada por várias moléculas de solvente e realizar um cálculo de otimização, porém este caminho é muito custoso computacionalmente e difícil de ser executado.

Outra possibilidade é considerar o solvente de forma implícita, há métodos que consideram efeito do solvente como um dielétrico contínuo interagindo com o soluto, assim o efeito estará subordinado pela constante dielétrica do solvente. Um modelo muito utilizado é o **Modelo do Contínuo Polarizável** ou **PCM** (da sigla em inglês "*Polarizable Continuum Model*"). Na próxima seção encontra-se uma breve descrição deste modelo.

1.10 Método PCM

Neste modelo a estrutura molecular do solvente é ignorada e o mesmo é modelado como um contínuo dielétrico de extensão infinita, o soluto é modelado de tal forma a ser envolvido por uma cavidade gerada no contínuo dielétrico do solvente. Esta cavidade envolve o raio de van der Waals de cada átomo da molécula de soluto (Figura 1.4) [66].

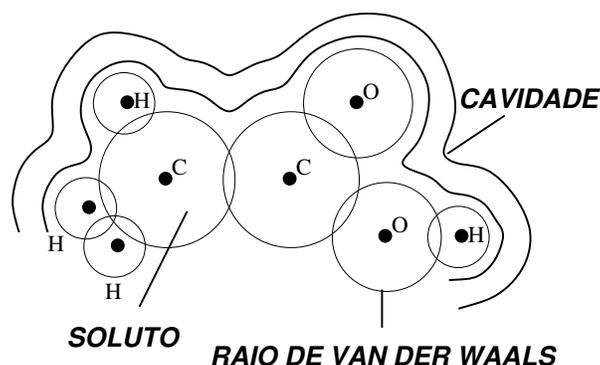


Figura 1.4: Figura representando o raio de van der Waals do soluto (H_3CCOOH) na cavidade do solvente que o envolve.

A aproximação de um solvente e de um soluto polares promove variações no momento de dipolo. O soluto induz um momento de dipolo nas moléculas de solvente gerando um momento de dipolo permanente. O solvente polarizado por sua vez produz um campo elétrico, este campo é denominado o **campo da reação** que envolve cada molécula de soluto.

O termo que representa as interações eletrostáticas entre o soluto e o solvente é a energia livre de solvatação (Eq. 1.42), ela representa a contribuição eletrostática ($\Delta G_{solv,el}^{\circ}$) e é calculada por vários componentes.

$$\Delta G_{solv,el}^{\circ} = \langle \Psi^f | \hat{H}_M^{(o)} + \frac{1}{2} \hat{V}_{int} | \Psi^f \rangle - \langle \Psi^0 | \hat{H}_M^{(o)} | \Psi^0 \rangle \quad (1.42)$$

onde o sobrescrito 0 representa a função de onda no vácuo e f a função de onda eletrônica quando a auto-consistência é alcançada.

Os autovalores dos operadores na Eq. 1.42 representam a energia eletrônica molecular com o efeito do solvente (E^f) e no vácuo (E^0), dessa forma a diferença entre as duas energias será a energia livre de solvatação (Eq. 1.43) [48].

$$\Delta G_{solv,el}^{\circ} = E^f - E^0 \quad (1.43)$$

O operador \hat{V}_{int} é o termo que descreve a energia de potencial de interação soluto-solvente (Eq. 1.44).

$$\hat{V}_{int}^0 = - \sum_i \phi_{\sigma}^{0,f}(r_i) + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \phi_{\alpha}^{0,f}(r_{\alpha}) \quad (1.44)$$

Sendo:

$$\phi_{\sigma}(r) = \sum_k \frac{Q_k}{|r - r_k|} \quad (1.45)$$

e:

$$Q_k = \left[\frac{(\epsilon r - 1)}{4\pi\epsilon_r} \right] A_k \nabla \Phi_{in}(r_k) n_k \quad (1.46)$$

onde A_k representa a área da k -ésima região, r_k é o ponto onde a carga Q_k está localizada, $\nabla \Phi_{in}(r_k)$ simboliza o gradiente do potencial elétrico dentro da cavidade, o qual é calculado no limite do ponto r_k , o último termo (n_k) é um vetor unitário perpendicular à superfície externa da cavidade.

O termo $\phi_{\sigma}(r)$ é o potencial elétrico produzido pelo dielétrico gerado da interação solvente-soluto. No modelo PCM este potencial é gerado por uma carga de superfície aparente, a qual está distribuída na superfície da cavidade. Esta superfície é dividida em pequenas regiões onde a carga aparente é colocada numa posição r .

A implementação computacional do modelo PCM é obtida por uma convergência auto-consistente deste campo de reação, é realizada a busca pela função de onda e pela densidade de probabilidade eletrônica do soluto até ser alcançado a auto-consistência entre a distribuição de carga do soluto e o campo de reação do solvente, este processo é chamado Modelo do **Campo de Reação Auto-Consistente** (da sigla em inglês **SCRF**) [48].

O cálculo computacional das propriedades acima e de outras propriedades que representem um sistema molecular em fase gasosa ou em fase condensada, utilizando as teorias da seção 1.1 à 1.6 é possível através de diversas metodologias computacionais. Essas metodologias foram criadas para permitir a utilização dos recursos computacionais existentes no estudo teórico de sistemas químicos. Dentre os mais utilizados estão os que derivaram da teoria Gaussian desenvolvidos por Pople e colaboradores [45], e da teoria do Conjunto de Base Completo desenvolvidos por Petersson e colaboradores [46]. O principal objetivo é obter a geometria de equilíbrio, a energia eletrônica total e o conjunto de frequências harmônicas para cada estrutura associada com um mínimo local na superfície de potencial ou mesmo a um máximo local, no caso da identificação de um estado de transição.

1.11 Método Composto CBS-QB3

1.11.1 *Desvendando a Caixa Preta*

A idéia principal dos métodos de conjunto de base completo (CBS) é a otimização da geometria e obtenção da energia do ponto zero (ZPE) através de cálculos HF ou B3LYP. O próximo passo é uma série de cálculos *single-point* de alto nível da energia eletrônica na geometria de equilíbrio.

Utiliza-se grandes conjuntos de base para os níveis mais simples de teoria, conjuntos de base médios para cálculos MP2, e conjuntos de base pequenos para teorias de alto nível. O nível superior de uma teoria está relacionado com a maior precisão na determinação da correlação eletrônica que é obtida através de cálculos *single-point* [67].

O método CBS-QB3 inicia-se com a otimização no nível B3LYP utilizando o conjunto de base 6-311G(2d,d,p), neste nível são calculadas também as frequências vibracionais, a energia do ponto zero (ZPE), bem como a entropia do sistema e a correção térmica. Posteriormente, realiza-se cálculos *single-point* no nível coupled-cluster com excitações simples, duplas e triplas (CCSD(T)) com o conjunto de base 6-31+G(d'), no nível Møller-Plesset de quarta ordem com excitações simples, duplas e quádruplas (MP4(SDQ)) com o conjunto de base 6-31+G((d)f,p) e por fim no nível Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) com o conjunto de base 6-311+G(2df) e caroço congelado, e realizando a extrapolação da base para que o resultado seja obtido num conjunto de base completo [68, 69].

O cálculo da energia eletrônica CBS-QB3 (CBS-QB3 (0 K)) já incluindo a energia do ponto zero escalonada ($\Delta E(ZPE)$), é obtido utilizando a equação:

$$CBS - QB3(0K) = E(MP2) + \Delta E(ZPE) + \Delta E(CBS) + \Delta E(EMP) + \Delta E(SPIN) + \Delta E(MP4) + \Delta E(CCSD) + \Delta E(Int)$$

O termo $E(MP2)$ é a energia Møller-Plesset de segunda ordem com caroço congelado, os efeitos da correlação eletrônica gerados pelas interações caroço-caroço e caroço-valência não interferem significativamente no valor da variação de energia obtida para os átomos do primeiro período, com exceção do sódio, e por isso os elétrons do caroço não são considerados [56, 68]. O termo $\Delta E(ZPE)$ corresponde à correção da energia do ponto zero e é obtido pela multiplicação da energia ZPE do cálculo B3LYP pelo fator de escalonamento 0,99, e o termo $\Delta E(CBS)$ inclui a correção da energia MP2 devido a extrapolação da base (Eq. 1.47).

$$\Delta E(CBS) = E(2) - E(CBS) \quad (1.47)$$

O parâmetro $E(2)$ corresponde à energia de correlação MP2 para um par de elétrons (Eq. 1.48) [68].

$$E(2) = \sum_{i,j}^{occ} e_{ij}^{(2)} \quad (1.48)$$

Sendo:

$$e_{ij}^{(2)} = \sum_{a,b}^{virt} = \mathbf{C}_{ij}^{ab} \mathbf{V}_{ij}^{ab} \quad (1.49)$$

$e_{ij}^{(2)}$ representa a energia de correlação e pode ser obtida pelo produto dos elementos da matrix Hamiltoniana acoplando os orbitais ocupados ψ_i e ψ_j aos orbitais virtuais ψ_a e ψ_b . \mathbf{V}_{ij}^{ab} e \mathbf{C}_{ij} são descritos pelas Eqs. 1.50 e 1.51, respectivamente.

$$\mathbf{V}_{ij}^{ab} = \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_a \psi_b \rangle \quad (1.50)$$

$$\mathbf{C}_{ij} = \frac{\mathbf{V}_{ij}^{ab}}{[e_i + e_j - e_a - e_b]} \quad (1.51)$$

O parâmetro $E(CBS)$ representa a energia de correlação MP2 para um par de elétrons obtida através do formalismo matemático que representa a extrapolação da base (Eq. 1.52).

$$E(CBS) = E2(l_{(max2)}) + [E2(l_{(max2)}) - E2(l_{(max1)})] \times \left[\frac{(l_{max2} + \frac{1}{2})^{-3}}{(l_{max1} + \frac{1}{2})^{-3} - (l_{max2} + \frac{1}{2})^{-3}} \right] \quad (1.52)$$

onde $E2(l_{(max2)})$ é a energia MP2 obtida com o conjunto de base de correlação-consistente cc-pVTZ e $E2(l_{(max1)})$ a energia MP2 obtida com o conjunto de base cc-pVDZ [67]. A extrapolação é realizada de forma a reduzir a raiz média quadrática entre o valor experimental e calculado para a entalpia de reação de 17 reações [70].

Duas correções empíricas são adicionadas no método CBS-QB3 [56, 68, 69], um parâmetro de um elétron e um de dois elétrons. O parâmetro de dois elétrons ($\Delta E(EMP)$) corrige o erro gerado pela diferença entre a energia MP2 calculada e os valores experimentais (Eq. 1.53).

$$\Delta E(EMP) = -5,79mE_h \sum_{i=1}^{n_\beta} \left[\sum_{\mu=1}^{N_{virt}+1} C_{\mu_i} \right]^2 |S|_{ii}^2 \quad (1.53)$$

Sendo:

$$|S|_{ii} = \int |\varphi_i^\alpha \varphi_i^\beta| d\tau \quad (1.54)$$

a integral de superposição absoluta entre os orbitais mais similares α e β .

$$\left[\sum_{\mu=1}^{N_{virt}+1} C_{\mu_{ii}} \right]^2 \quad (1.55)$$

o fator de interferência, que é obtido pelo quadrado do traço da função de onda MP de primeira ordem. Este fator está relacionado com a energia de correlação resultante da interação de Coulomb de pares eletrônicos [46, 71–73]. O coeficiente -5,79 (em mili-hartree - mE_h) é obtido minimizando a raiz média quadrática (RMS) para 55 energias de dissociação experimentais.

O parâmetro de um elétron ($\Delta E(SPIN)$), aplicado a sistemas de camada aberta, incorpora uma correção eletrônica para a contaminação spin gerada pelo fato da função de onda UHF de primeira ordem, utilizada para esses cálculos, não ser autofunção do operador $\langle S^2 \rangle$ [47, 53, 74], dessa forma a correção é feita pelo erro gerado em $\langle S^2 \rangle$ ($\Delta \langle S^2 \rangle$) (Eq. 1.56).

$$\Delta E(SPIN) = -9,54mE_h\Delta \langle S^2 \rangle \quad (1.56)$$

O coeficiente -9,54 (em mili-hartree - mE_h) é obtido da minimização do erro RMS para os valores experimentais de energia de dissociação, potencial de ionização e da afinidade por elétron para algumas espécies químicas.

Outra correção devido à interferência da extrapolação da base é incluída através do fator $\Delta E(Int)$ (Eq. 1.57).

$$\Delta E(int) = \Delta E^\infty - \Delta E^2 \quad (1.57)$$

Na equação anterior ΔE^2 representa a correção do conjunto de base completo (CBS) total para a energia de correlação de segunda ordem, e ΔE^∞ a correção CBS total para a correlação eletrônica *Full CI* aproximada (utilizando CCSD(T)). Um cálculo *Full CI* seria obtido utilizando um conjunto completo de determinantes de Slater gerados pela distribuição de todos os elétrons em todos os orbitais do sistema [75].

A diferença entre as correções CCSD(T) (*Full CI* aproximada) e de segunda ordem (MP2) incorpora o truncamento do conjunto de base e uma correção da interferência CBS para componentes de alto nível da correlação eletrônica no cálculo da energia [68].

O termo $\Delta E(MP4)$ (Eq. 1.58) inclui efeitos de correlação superiores à energia Møller-Plesset de segunda ordem (MP2), bem como adiciona o efeito da utilização de funções de polarização.

$$\Delta E(MP4) = E[MP4(SDQ)/6 - 31 + G(d(f), p)] - E[MP2/6 - 31 + G(d(f), p)] \quad (1.58)$$

Por último, o termo $\Delta E(CCSD)$ (Eq. 1.59) inclui efeitos de correlação superiores à energia Møller-Plesset de quarta ordem (MP4(SDQ)) corrigindo também resíduos de contaminação spin.

$$\Delta E(CCSD) = E[CCSD(T)/6 - 31 + (d')] - E[MP4(SDQ)/6 - 31 + (d')] \quad (1.59)$$

Através das Eqs. 1.47, 1.53, 1.56, 1.57, 1.58, 1.59 e dos termos $E(MP2)$, $\Delta E(ZPE)$ e energia térmica, é possível obter resultados para a entalpia e para a energia livre. Isto é feito com a energia total (E_{tot}) da molécula, obtida pela soma da energia eletrônica (E_e), da energia térmica interna (E_{term}) e da energia do ponto zero escalonada ($ZPE \cdot \lambda$) (Eq. 1.60) [65].

$$E_{tot} = E_e + E_{term} + ZPE \cdot \lambda \quad (1.60)$$

onde $E_{term} = E_{vib} + E_{rot} + E_{trans}$, sendo E_{vib} a energia vibracional, E_{rot} a energia rotacional e E_{trans} a energia translacional.

Assim, a entalpia (H) será a soma entre a energia total e a constante de Boltzman (k_b) multiplicada pela temperatura (T) em kelvin (Eq. 1.61).

$$H = E_{tot} + k_b T \quad (1.61)$$

A energia livre será obtida pela subtração entre a entalpia e a entropia (S) do sistema multiplicada pela temperatura (Eq. 1.62).

$$G = H - TS \quad (1.62)$$

Resumindo, através da otimização **B3LYP** são obtidos os termos **energia do ponto zero** (ZPE), **energia térmica interna** e **entropia**. Com o cálculo *single-point MP2* são obtidos os termos **E(MP2)**, **$\Delta E(\text{CBS})$** , **$\Delta E(\text{EMP})$** , **$\Delta E(\text{SPIN})$** e **$\Delta E(\text{Int})$** , com o cálculo *single-point MP4(SDQ)* o termo **$\Delta E(\text{MP4})$** e com o cálculo *single-point CCSD(T)* o termo **$\Delta E(\text{CCSD})$** , necessários para o cálculo da entalpia e da energia livre CBS-QB3.

1.11.2 *Entalpia e Energia Livre CBS-QB3*

Para o cálculo da energia total da molécula (E_{tot}) no método CBS-QB3 a energia eletrônica (E_e , a zero Kelvin) é obtida pela soma da energia MP2 com alguns termos (sendo E_e representada por CBS-QB3 (0k), já incluindo a energia ZPE escalonada). A energia térmica (E_{term}), a energia do ponto zero (ZPE) e a entropia (S) são obtidas da otimização B3LYP. Com esses resultados pode-se calcular a entalpia e a energia livre CBS-QB3.

Este conhecimento é importante para o estudo do perfil do potencial energético. O programa Gaussian 98 não implementa o cálculo da energia CBS-QB3 para estados de transição, portanto é necessário determinar separadamente os termos necessários para o cálculo da energia CBS-QB3 e então obter a entalpia e a energia livre do sistema. Como exemplo será apresentado o cálculo dessas propriedades termodinâmicas para o ácido acético (H_3CCOOH). Na tabela 1.1 estão os resultados que são obtidos de um cálculo CBS-QB3 para esta molécula.

Tabela 1.1: Parâmetros energéticos (em hartree) obtidos em um cálculo CBS-QB3 para a molécula H_3CCOOH considerando T=298,15 K e P=1,00 atm.

E(ZPE)	0.061085	E(Thermal)	0.065649
E(SCF)	-227.897059	DE(MP2)	-0.792248
DE(CBS)	-0.079574	DE(MP34)	-0.024485
DE(CCSO)	-0.019111	DE(Int)	0.025058
DE(Empirical)	-0.038964		
CBS-QB3 (0 K)	-228.765299	CBS-QB3 Energy	-228.760735
CBS-QB3 Enthalpy	-228.759791	CBS-QB3 Free Energy	-228.792403

Primeiramente, obtém-se os cinco termos da energia CBS-QB3 ($E(\text{MP2})$, $\Delta E(\text{CBS})$, $\Delta E(\text{EMP})$, $\Delta E(\text{SPIN})$ e $\Delta E(\text{Int})$) do cálculo no nível MP2 com a extrapolação da base (Tabela 1.2).

Tabela 1.2: Parâmetros (em hartree, exceto para S^{**2} ^a e \mathbf{OIi} ^b que são adimensionais) gerados em um cálculo *single-point* MP2 com a extrapolação da base.

S^{**2}	0.0000	\mathbf{OIi}	6.729512
E2	-0.792248	EUMP2	-228,689307
E2(CBS)	-0.871822	CBS-Int	0.025058

^a S^{**2} representa o erro $\Delta\langle S^2 \rangle$ (Eq. 1.56).

^b \mathbf{OIi} representa o produto entre o fator de interferência e o quadrado da integral de superposição absoluta (Eq. 1.53).

Assim, substituindo os resultados nas Eqs. 1.56, 1.53 e 1.47 é possível calculá-los de forma simples (Tabela 1.3).

Tabela 1.3: Equações e valores de energia (em hartree) obtidos para os termos $E(MP2)$, $\Delta E(SPIN)$, $\Delta E(EMP)$, $\Delta E(CBS)$ e $\Delta E(int)$.

$E(MP2) =$	-228,689307
$\Delta E(SPIN) =$	-9,54 mE_h S**2
$\Delta E(SPIN) =$	0,0000
$\Delta E(EMP) =$	-5,79 $10^{-3} E_h$ OIii
$\Delta E(EMP) =$	-0,038964
$\Delta E(CBS) =$	E2(CBS) - E2
$\Delta E(CBS) =$	-0,079574
$\Delta E(int) =$	CBS-Int
$\Delta E(int) =$	0.025058

Os termos para calcular $\Delta E(MP4)$ e $\Delta E(CCSD)$ obtidos nos respectivos cálculos *single-point* estão na tabela 1.4.

Tabela 1.4: Valores de energia (em hartree) obtidos dos cálculos *single-point* MP4(SDQ) (acima) e CCSD(T) (abaixo).

EUMP2	-228,485955
UMP4(SDQ)	-228,510439
CCSD(T)	-228,490697
UMP4(SDQ)	-228,471585

Com estes valores é possível obter mais dois termos da energia CBS-QB3 através das Eqs. 1.58 e 1.59 (Tabela 1.5).

Tabela 1.5: Equações e valores (em hartree) obtidos para os termos $\Delta E(MP4)$ e $\Delta E(CCSD)$.

$\Delta E(MP4) =$	$E[U\text{MP4}(SDQ)] - E[E\text{UMP2}]$
$\Delta E(MP4) =$	-0,0469134
$\Delta E(CCSD) =$	$E[CCSD(T)] - E[U\text{MP4}(SDQ)]$
$\Delta E(CCSD) =$	-0,0248455

Por último, obtém-se os termos $\Delta E(ZPE)$ (calculado pela multiplicação do fator de escalonamento pela correção da energia do ponto zero (*Zero-point correction*), a energia térmica (*Thermal correction to Energy*) e a entropia (S) do cálculo *single-point* B3LYP (Tabelas 1.6 e 1.7).

Tabela 1.6: Valores de correção da energia do ponto zero, energia térmica e outros termos (em hartree) obtidos de um cálculo B3LYP para o ácido acético.

Zero-point correction=	0.061702
Thermal correction to Energy=	0.066243
Thermal correction to Enthalpy=	0.067187
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.034614
Sum of electronic and zero-point Energies=	-229.094726
Sum of electronic and thermal Energies=	-229.090185
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-229.089240
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-229.121813

Tabela 1.7: Valores da entropia total (S) e de outros termos obtidos de um cálculo B3LYP para o ácido acético.

	E (Thermal) KCAL/MOL	CV CAL/MOL-KELVIN	S CAL/MOL-KELVIN
TOTAL	41.568	14.268	68.555
ELECTRONIC	0.000	0.000	0.000
TRANSLATIONAL	0.889	2.981	38.197
ROTATIONAL	0.889	2.981	23.846
VIBRATIONAL	39.791	8.306	6.513
VIBRATION 1	0.600	1.962	3.843
VIBRATION 2	0.785	1.421	0.883
VIBRATION 3	0.901	1.148	0.552
VIBRATION 4	0.945	1.057	0.471

Com os valores obtidos é possível então calcular a energia CBS-QB3 à zero Kelvin pela relação já exposta (seção 1.11.1):

$$\text{CBS-QB3 (0 K)} = E(\text{MP2}) + \Delta E(\text{CBS}) + \Delta E(\text{ZPE}) + \Delta E(\text{EMP}) + \Delta E(\text{SPIN}) + \Delta E(\text{MP4}) + \Delta E(\text{CCSD}) + \Delta E(\text{Int})$$

Entretanto a energia térmica (*Thermal correction to Energy*) do resultado B3LYP é composta pela energia térmica interna (E_{term}) somada com o valor de ZPE escalonado (*Zero-point correction* $\cdot \lambda$), e como o fator de escalonamento (λ) para um cálculo B3LYP (1,00) é diferente, porém aproximado do escalonamento utilizado no método CBS-QB3 (0,99), é possível obter E_{term} através da relação exposta na Eq. 1.63.

$$E_{term} = \text{Thermal correction to Energy} - \text{Zero-point correction} \quad (1.63)$$

Obtém-se então um valor de 0,004541h para a energia térmica interna. A energia ZPE escalonada por um fator de 0,99 terá o valor de 0,061085 para o ácido acético.

Agora pode-se calcular a entalpia e a entropia do sistema, primeiramente é preciso obter a energia total (E_{tot}) da molécula, que num cálculo CBS-QB3 é considerada como a *Energia CBS-QB3*. Esta é obtida pela soma da energia CBS-QB3 à zero Kelvin (CBS-QB3 (0 K)) na qual já está embutido o valor de ZPE multiplicado pelo fator de escalonamento 0,99, e da energia térmica interna (E_{term}). Tém-se então que:

$$\text{Energia CBS-QB3} = \text{CBS-QB3 (0 K)} + E_{term}$$

A entalpia pode ser então obtida pela relação:

$$\text{Entalpia CBS-QB3} = \text{CBS-QB3 (0 K)} + k_b T$$

onde, $k_b = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J/mol}$ e $T=298,15 \text{ K}$.

Por fim, a energia livre é obtida por:

$$\text{Energia Livre CBS-QB3} = \text{Entalpia CBS-QB3} - TS$$

onde a entropia S é obtida cálculo B3LYP e tem o valor de $68.555 \text{ cal/mol} \cdot K$ para o ácido acético.

A tabela 1.8 expõe os valores calculados das energias CBS-QB3, bem como dos termos necessários para obtê-las.

Tabela 1.8: Valores calculados para a energia *CBS-QB3 (0 K)*, a *Energia CBS-QB3*, a *Entalpia CBS-QB3* e a *Energia Livre CBS-QB3* do ácido acético, bem como para os termos necessários para calculá-las (em hartree).

TERMOS	
E(MP2)	-228,689307
$\Delta(EMP)$	-0,038964
$\Delta(SPIN)$	0,000000
$\Delta(CBS)$	-0,079574
$\Delta(ZPE)$	0,061085
$\Delta(MP4)$	-0,024485
$\Delta(CCSD)$	-0,019111
$\Delta(Int)$	0,025058
Energias CBS-QB3	
<i>CBS-QB3 (0 K)</i>	-228,765298
<i>Energia CBS-QB3</i>	-228,760757
<i>Entalpia CBS-QB3</i>	-228,759813
<i>Entalpia Livre CBS-QB3</i>	-228,792386

Comparando-se os valores da entalpia e da energia livre do cálculo CBS-QB3 (Tabela 1.1) com os valores calculados (Tabela 1.8) percebe-se que houve uma diferença de apenas 0,05 kJ/mol. O erro gerado deve advir das aproximações matemáticas realizadas.

Capítulo 2

Metodologia Computacional

A construção das estruturas tridimensionais de todas as espécies estudadas foram feitas na interface gráfica MOLDEN [76]. As coordenadas cartesianas obtidas foram utilizadas nos cálculos através do programa Gaussian 98 [77] (G98).

O estudo do mecanismo seguiu uma metodologia comum a todas as etapas. Primeiramente realizava-se a otimização da geometria de todas as espécies envolvidas nas propostas e também eram averiguadas possíveis interações entre as espécies tendo em vista os reagentes e os produtos esperados, ou seja, baseando-se em resultados experimentais e nas propostas de mecanismo da literatura. Este estudo foi feito por meio do cálculo de otimização de geometria onde os *inputs* eram preparados com as duas espécies presentes, sendo que as coordenadas iniciais eram selecionadas baseando-se em possíveis interações ou ataques químicos. Diversos resultados eram obtidos e uma nova análise permitia propor o mecanismo da reação. Informações adicionais eram obtidas com a obtenção de propriedades eletrônicas, estruturais e termodinâmicas.

Foi realizado a busca por estados de transição utilizando-se os *flags* QST2 ou QST3 do G98. Quando estes não identificavam um estado de transição realizava-se cálculos *single point* variando algum parâmetro estrutural, posteriormente construía-se um gráfico do perfil do potencial com as variações da energia livre relativas ao parâmetro, a existência de um máximo na curva obtida pode representar a existência do estado de transição.

A confirmação foi possível pela obtenção de um único autovalor negativo, correspondente a uma única frequência vibracional imaginária da estrutura de transição. O estudo em fase condensada foi feito utilizando-se o método contínuo PCM. Também era realizada uma análise criteriosa sobre algumas propriedades como comprimentos de ligação e densidades de carga, gerando *insights* sobre como se processa a reação e tornando possível concluir se as espécies obtidas são significativas para desvendar o mecanismo.

Capítulo 3

Objetivo

O objetivo deste trabalho foi investigar quatro propostas existentes na literatura sobre do mecanismo da redução do ácido etanóico pelo borohidreto de sódio utilizando o ácido sulfúrico como eletrófilo. Para isto realizou-se:

- * Um processo de validação de seis métodos compostos comparando-se valores calculados e experimentais para a afinidade por elétron e por próton, bem como pelo tempo de CPU gasto para a realização do cálculos;

- * A otimização de geometria pelo método validado na busca de mínimos de energia para cada espécie em fase gasosa;

- * A obtenção de propriedades eletrônicas, estruturais e termodinâmicas para as geometrias otimizadas;

- * Uma análise da variação da energia livre de Gibbs e da variação da entalpia para cada etapa da reação, bem como para a reação global;

- * A busca por possíveis estados de transição;

- * Uma análise sobre o efeito do solvente na espontaneidade da proposta que apresentar-se mais favorável termodinamicamente.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Validação do Método

Uma forma de examinar o método computacional mais adequado para representar as espécies de uma reação, a fim de estudar o mecanismo pelo qual ela se processa, é comparando os valores calculados com os valores experimentais para determinadas propriedades termodinâmicas. Uma análise estatística permite validar e avaliar o método que melhor representa os valores experimentais.

A metodologia mais adequada para o estudo da reação foi escolhida através de uma validação entre os métodos CBS-4M, CBS-QB3, G2, G2(MP2), G3 e G3(MP2) disponíveis no programa G98. Foi realizada uma análise estatística daquele que melhor representou os valores experimentais das propriedades termodinâmicas envolvidas no mecanismo, afinidades por elétron e por próton, bem como o que gerou os resultados no menor tempo de CPU.

O estudo estatístico [78] foi realizado através do cálculo:

- Do **Valor Médio** (V_m).

$$V_m = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i)}{N} \quad (4.1)$$

onde x_i é o **Erro Absoluto**.

$$x_i = x_{EXP_i} - x_{CALC_i} \quad (4.2)$$

onde x_{EXP_i} é o valor experimental e x_{CALC_i} o valor calculado.

- Do **Desvio Padrão** (δ_{N-1}).

$$\delta_{N-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - V_m)^2}{N - 1}} \quad (4.3)$$

- Da **Raíz Média Quadrática** (RMS).

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i)^2}{N}} \quad (4.4)$$

Foram escolhidos métodos compostos devido ao baixo custo computacional e à confiabilidade nos resultados. Para a afinidade por próton (AP) espera-se uma precisão de $\pm 8,4$ kJ/mol (ou ± 2 kcal/mol) e para a afinidade por elétron (AE) uma precisão de $\pm 0,1$ eV entre o valor calculado e experimental. Para a validação utilizou-se sistemas moleculares que possuíam semelhanças com os compostos da reação estudada, seja no tipo de átomo ou da função orgânica.

Desta forma, para a afinidade por próton estudou-se 16 espécies: $CH_3CH_2NH^-$, $CH_3CH_2O^-$, CH_3COO^- , CH_2CCNO^- , HSO_4^- , HOO^- , CH_2^- , BH_2^- , NH^- , NH_2^- , NO_2^- , HO^- , O_2^- , O^- , S^- e S_2^- . Para a afinidade por elétron estudou-se 24 espécies (a multiplicidade é indicada entre parênteses): C, NH, HNO, SO_2 (estados singletos); $ClCH_2COO$, CH_3CH_2NH , CH_3CH_2O , CH_3COO , CH_2COCN , C_2H , H_2S , HOO, B_2N , BH_2 , CH, CH_2 , NH_2 , OH, NO_2 , SH, PH_2 (estados dupletos); e O_2 , S_2 , PH (estados tripletos). A escolha dos estados está relacionada à multiplicidade das espécies utilizadas para a obtenção experimental da AE. Nas Tabelas 4.1 e 4.2 encontram-se os valores experimentais [79] e calculados para a afinidade por próton e por elétron, respectivamente.

Tabela 4.1: Valores experimentais (\pm desvio padrão) (EXP. $\pm \delta_{N-1}$)^a e calculados de afinidade por próton (em kJ/mol) para as 16 espécies estudadas, obtidos com os métodos CBS-4M, CBS-QB3, G2, G2MP2, G3 e G3MP2.

<i>Afinidade por Próton</i>							
ESPÉCIE	EXP. $\pm \delta_{N-1}$	CBS-4M	CBS-QB3	G2	G2(MP2)	G3	G3(MP2)
$H_3CCH_2NH^-$	1671,00 \pm 4,6	1669,45	1665,13	1666,71	1666,70	1668,98	1667,16
$H_3CCH_2O^-$	1579,00 \pm 8,8	1578,51	1578,79	1578,78	1579,97	1582,28	1583,21
H_3CCOO^-	1456,00 \pm 9,2	1446,80	1447,14	1445,99	1447,63	1449,79	1451,64
CH_2CCNO^-	1441,00 \pm 8,8	1432,14	1431,51	1434,14	1434,21	1434,25	1432,87
HSO_4^-	1295,00 \pm 11	1286,23	1289,68	1295,28	1298,02	1294,81	1297,43
HOO^-	1574,86 \pm 2,5	1570,99	1568,62	1564,57	1568,59	1569,03	1570,77
CH_2^-	1710,40 \pm 1,3	1716,44	1711,58	1710,08	1711,49	1715,12	1714,93
BH_2^-	1723,00	1732,86	1725,66	1720,30	1721,44	1721,19	1720,40
NH^-	1664,80 \pm 2,1	1676,66	1670,45	1669,69	1673,02	1674,75	1676,66
NH_2^-	1687,80 \pm 0,42	1686,39	1688,13	1683,40	1682,27	1688,56	1685,38
NO_2^-	1423,40 \pm 0,84	1414,98	1414,21	1413,86	1418,49	1416,24	1420,69
HO^-	1633,00	1629,25	1634,04	1624,66	1626,65	1631,28	1631,60
O_2^-	1477,00 \pm 2,9	1442,58	1468,75	1475,72	1482,78	1479,40	1482,78
O^-	1601,00	1599,53	1603,21	1600,43	1606,29	1611,59	1616,01
S^-	1466,10 \pm 1,3	1475,91	1458,22	1463,64	1467,32	1463,34	1467,41
S_2^-	1380,00 \pm 15,0	1392,59	1381,06	1389,02	1391,10	1385,81	1387,49

^a<http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Tabela 4.2: Valores experimentais (\pm desvio padrão) (EXP. $\pm \delta_{N-1}$)^a e calculados de afinidade por elétron (em eV) para as 24 espécies estudadas, obtidos com os métodos CBS-4M, CBS-QB3, G2, G2(MP2), G3 e G3(MP2). A multiplicidade (MULT.) é indicada para cada espécie.

<i>Afinidade por elétron</i>								
ESPÉCIE	MULT.	EXP. $\pm \delta_{N-1}$	CBS-4M	CBS-QB3	G2	G2(MP2)	G3	G3(MP2)
<i>ClCH₂COO</i>	2	3,91 \pm 0,16	4,251	3,865	4,111	4,111	4,074	4,066
<i>H₃CCH₂NH</i>	2	0,62 \pm 0,14	0,729	0,618	0,634	0,647	0,592	0,631
<i>H₃CCH₂O</i>	2	1,7120 \pm 0,0040	1,946	1,788	1,817	1,827	1,760	1,770
<i>H₃CCOO</i>	2	3,470 \pm 0,010	3,625	3,268	3,482	3,484	3,433	3,427
<i>CH₂COCN</i>	2	2,690 \pm 0,13	3,009	2,837	2,950	2,950	2,900	2,354
<i>C₂H</i>	2	2,9690 \pm 0,060	3,081	3,015	3,160	3,173	3,076	3,128
<i>HS₂</i>	2	1,907 \pm 0,023	1,853	1,957	1,914	1,909	1,936	1,961
<i>HOO</i>	2	1,0780 \pm 0,0060	1,349	1,065	1,109	1,086	1,050	1,049
<i>B₂N</i>	2	3,098 \pm 0,005	3,266	3,134	3,279	3,251	3,258	3,220
<i>BH₂</i>	2	0,3877	0,256	0,248	0,340	0,323	0,297	0,300
<i>C</i>	1	1,2380 \pm 0,0078	1,308	1,074	0,969	0,855	0,976	0,859
<i>CH</i>	2	0,210 \pm 0,015	0,026	0,083	0,223	0,179	0,205	0,182
<i>CH₂</i>	2	1,1275	1,134	0,962	0,949	0,929	0,995	1,003
<i>NH</i>	1	0,370 \pm 0,004	0,284	0,271	0,283	0,255	0,195	0,184
<i>NH₂</i>	2	0,7710 \pm 0,005	0,823	0,708	0,772	0,795	0,697	0,745
<i>O₂</i>	3	0,4480 \pm 0,0060	0,516	0,449	0,466	0,420	0,401	0,370
<i>OH</i>	2	1,8277	1,916	1,766	1,874	1,879	1,778	1,790
<i>HNO</i>	1	0,338 \pm 0,015	0,437	0,320	0,243	0,193	0,294	0,271
<i>NO₂</i>	2	2,2730 \pm 0,0050	2,261	2,274	2,344	2,310	2,280	2,277
<i>S₂</i>	3	1,670 \pm 0,015	1,559	1,691	1,654	1,640	1,670	1,681
<i>SH</i>	2	2,3170 \pm 0,0020	2,288	2,371	2,302	2,310	2,321	2,348
<i>SO₂</i>	1	1,1070 \pm 0,0080	1,418	1,157	1,152	1,058	1,180	1,142
<i>PH</i>	3	1,028 \pm 0,010	0,895	0,999	0,957	0,911	0,981	0,944
<i>PH₂</i>	2	1,271 \pm 0,010	1,167	1,265	1,246	1,225	1,270	1,270

^a<http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Utilizando os valores calculados e experimentais de afinidade por próton e por elétron (Tabelas 4.1 e 4.2 respectivamente) e através das Eqs. 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, obteve-se os valores do valor médio, do erro absoluto, do desvio padrão e da raiz média quadrática para a afinidade por próton (Tabela 4.3) e por elétron (Tabela 4.4).

Tabela 4.3: Erro absoluto (x_i), valor médio (V_m), desvio padrão (δ_{N-1}) e raiz média quadrática (RMS) para a afinidade por próton (em kJ/mol), obtidos com os métodos CBS-4M, CBS-QB3, G2, G2(MP2), G3 e G3(MP2) para 16 espécies estudadas.

<i>x_i - Afinidade por Próton</i>						
ESPÉCIE	CBS-4M	CBS-QB3	G2	G2(MP2)	G3	G3(MP2)
<i>CH₃CH₂NH⁻</i>	1,55	5,87	4,29	4,30	2,02	3,84
<i>CH₃CH₂O⁻</i>	0,49	0,21	0,22	-0,97	-3,28	-4,21
<i>CH₃COO⁻</i>	9,20	8,86	10,01	8,37	6,21	4,36
<i>CH₂CCNO⁻</i>	8,90	9,49	6,86	6,79	6,75	8,13
<i>HSO₄⁻</i>	8,77	5,32	-0,28	-3,02	0,19	-2,43
<i>HOO⁻</i>	3,87	6,24	10,29	6,27	5,83	4,09
<i>CH₂⁻</i>	-6,04	-1,18	0,32	-1,09	-4,72	-4,53
<i>BH₂⁻</i>	-9,86	-2,66	2,70	1,56	1,81	2,60
<i>NH⁻</i>	-11,86	-5,65	-4,89	-8,22	-9,95	-11,86
<i>NH₂⁻</i>	1,41	-0,33	4,40	5,53	-0,76	2,42
<i>NO₂⁻</i>	8,42	9,19	9,54	4,91	7,16	2,71
<i>HO⁻</i>	3,75	-1,04	8,34	6,35	1,72	1,40
<i>O₂⁻</i>	34,42	8,25	1,28	-5,78	-2,40	-5,78
<i>O⁻</i>	1,47	-2,21	0,57	-5,29	-10,59	-15,01
<i>S⁻</i>	-9,81	7,88	2,46	-1,22	2,76	-1,31
<i>S₂⁻</i>	-12,59	-1,06	-9,02	-11,10	-5,81	-7,49
<i>V_m</i>	2,00	2,95	2,94	0,46	-0,19	-1,44
<i>± δ_{N-1}</i>	± 11,54	± 5,12	± 5,38	± 5,96	± 5,60	± 6,36
<i>RMS</i>	11,35	5,76	5,98	5,79	5,43	5,90

Tabela 4.4: Erro absoluto (x_i), valor médio (V_m), desvio padrão (δ_{N-1}) e raiz média quadrática (RMS) para a afinidade por elétron (em eV), obtidos com os métodos CBS-4M, CBS-QB3, G2, G2(MP2), G3 e G3(MP2) para as 24 espécies estudadas.

<i>x_i - Afinidade por elétron</i>						
ESPÉCIE	CBS-4M	CBS-QB3	G2	G2(MP2)	G3	G3(MP2)
<i>ClCH₂COO</i>	-0,341	0,045	-0,201	-0,201	-0,164	-0,156
<i>CH₃CH₂NH</i>	-0,109	0,002	-0,014	-0,027	0,028	-0,011
<i>CH₃CH₂O</i>	-0,234	-0,076	-0,105	-0,115	-0,048	-0,058
<i>CH₃COO</i>	-0,155	0,202	-0,012	-0,014	0,037	0,043
<i>CH₂COCN</i>	-0,319	-0,147	-0,260	-0,260	-0,210	0,336
<i>C₂H</i>	-0,112	-0,046	-0,191	-0,204	-0,107	-0,159
<i>H₂S</i>	0,054	-0,050	-0,007	-0,002	-0,029	-0,054
HOO	-0,271	0,013	-0,031	-0,008	0,028	0,029
<i>B₂N</i>	-0,168	-0,036	-0,181	-0,153	-0,160	-0,122
<i>BH₂</i>	0,132	0,140	0,048	0,065	0,091	0,088
C	-0,070	0,164	0,269	0,383	0,262	0,379
<i>CH</i>	0,184	0,127	-0,013	0,031	0,005	0,028
<i>CH₂</i>	-0,007	0,165	0,178	0,198	0,132	0,124
NH	0,086	0,099	0,087	0,115	0,175	0,186
<i>NH₂</i>	-0,052	0,063	-0,001	-0,024	0,074	0,026
<i>O₂</i>	-0,068	-0,001	-0,018	0,028	0,047	0,078
OH	-0,088	0,062	-0,046	-0,051	0,050	0,038
HNO	-0,099	0,018	0,095	0,145	0,044	0,067
<i>NO₂</i>	0,012	-0,001	-0,071	-0,037	-0,007	-0,004
<i>S₂</i>	0,111	-0,021	0,016	0,030	0,000	-0,011
SH	0,029	-0,054	0,015	0,007	-0,004	-0,031
<i>SO₂</i>	-0,311	-0,050	-0,045	0,049	-0,073	-0,035
PH	0,133	0,029	0,071	0,117	0,047	0,084
<i>PH₂</i>	0,104	0,006	0,025	0,046	0,001	0,001
<i>V_m</i>	-0,065	0,028	-0,016	0,005	0,017	0,036
$\pm \delta_{N-1}$	$\pm 0,155$	\pm 0,085	$\pm 0,118$	$\pm 0,138$	$\pm 0,095$	$\pm 0,128$
<i>RMS</i>	0,164	0,090	0,117	0,135	0,094	0,131

A análise dos resultados para os valores estudados permitiu averiguar o método mais adequado para o estudo do mecanismo da reação. Primeiramente é importante salientar que, com exceção do método CBS-4M, em ambas as propriedades as metodologias representaram os valores dentro da precisão aceita.

Obteve-se a seguinte ordem crescente dos valores da *RMS* para a afinidade por elétron:

$$\mathbf{CBS-QB3 < G3 < G2 < G3(MP2) < G2(MP2) < CBS-4M}$$

Para a afinidade por próton obteve-se a ordem:

$$\mathbf{G3 < CBS-QB3 < G2(MP2) < G3(MP2) < G2 < CBS-4M}$$

Para a AP tem-se que o método G3 sobrestimou o valor experimental apesar de apresentar uma menor *RMS*, para a AE não observa-se diferenças significativas entre os métodos CBS-QB3 e G3 apesar do primeiro apresentar a menor *RMS*.

Entretanto, outro exame realizado foi sobre o tempo médio de CPU gasto para a realização dos cálculos (Tabela 4.5). O cálculo para determinar o tempo de CPU foi realizado para 22 espécies (C_2H_2 , CH_3COCN , CH, NH_2 , OH, HNO, PH_2 , BH_3 , CH_2 , CH_3 , NH, S_2 , SO_2 , CH_3COOH , NH_3 , O_2 , NO_2 , SH, HOOH, B_2N^- , PH e $ClCH_2COOH$), e as máquinas consistiam de um processador Intel Pentium 4, com um CLOCK de 1,60GHz e memória RAM de 1023MB.

Tabela 4.5: Valores do tempo de CPU médio (T_{CPU} médio em segundos) para as espécies estudadas com os métodos CBS-4M, CBS-QB3, G2, G3, G2(MP2) e G3(MP2).

	CBS-4M	CBS-QB3	G2	G2(MP2)	G3	G3(MP2)
T_{CPU} médio	201,59	919,77	2145,49	725,13	1507,12	465,36

Observa-se a seguinte ordem crescente para o valor do tempo de CPU médio:

$$\mathbf{CBS-4M} < \mathbf{G3(MP2)} < \mathbf{G2(MP2)} < \mathbf{CBS-QB3} < \mathbf{G3} < \mathbf{G2}$$

Dessa forma, apesar de os métodos CBS-4M, G3(MP2) e G2(MP2) terem apresentado os menores valores de tempo gasto, eles perdem em informação gerando os maiores valores de desvio padrão e *RMS* em relação às outras metodologias.

O método CBS-QB3 foi o quarto melhor método para os tempos de CPU, sendo 39% mais eficiente que o método G3 e 57% mais eficiente que o método G2. Como os mecanismos estudados possuem moléculas com até 33 átomos optou-se em utilizar a metodologia CBS-QB3 devido aos melhores resultados para o tempo de CPU gasto e por gerar bons resultados no estudo das propriedades termodinâmicas.

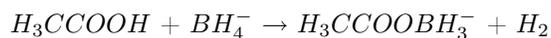
4.2 Estudo do Mecanismo da Reação

A reação em fase gasosa foi estudada utilizando-se a metodologia computacional resultante da validação (CBS-QB3). Através da revisão bibliográfica observou-se que mais de um mecanismo é sugerido para esta redução com a adição de um eletrófilo. Foram analisados quatro propostas de mecanismo. A *primeira* é baseada num trabalho experimental que apresenta um mecanismo onde reações com hidretos promovem parte da reação [7]. A *segunda* proposta surgiu da observação de um trabalho experimental que adiciona metanol em uma das etapas para consumir o excesso de BH_3 [13], uma forma de obter este último composto no mecanismo da reação é substituir os hidretos da proposta anterior pela espécie BH_4^- . A *terceira* proposta baseia-se na observação experimental em uma das etapas do intermediário $(H_3CCH_2O)_3B$ [8, 14], e a *quarta* proposta baseia-se em outro trabalho que observou experimentalmente a presença da espécie $H_3CCH_2O - B = O$ [9] em uma das etapas.

4.2.1 PRIMEIRA PROPOSTA

1^a Proposta - 1^a Etapa -

Tem-se a seguinte reação para a primeira etapa, sendo que trabalhos experimentais identificaram e caracterizaram a presença da espécie aniônica $H_3CCOOBH_3^-$ (monoaciloxiborohidreto) na redução de ácidos carboxílicos com borohidreto por técnicas como Ressonância Magnética Nuclear (^{11}B RMN), Espectroscopia de Infra Vermelho (IR) e Cromatografia gás-líquido (Glc) [80–82]:



Através da análise preliminar para as interações da primeira etapa foi proposto a possível existência da espécie BH_5 para o mecanismo desta reação, primeiramente estudou-se a geometria desta espécie através da otimização da geometria, o teste iniciou-se com três estruturas de simetria D_{3h} , C_s e C_{4v} , respectivamente (Figuras 4.1, 4.2 e 4.3).

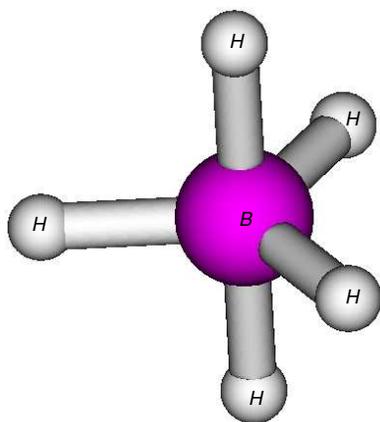


Figura 4.1: Primeira tentativa de estrutura inicial para BH_5 (D_{3h}).

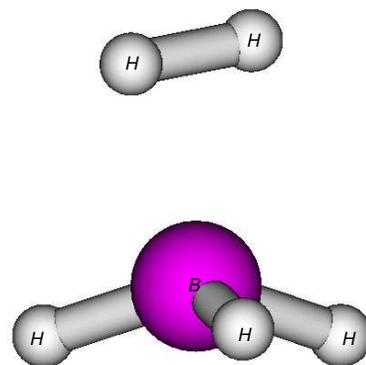


Figura 4.2: Segunda tentativa de estrutura inicial para BH_5 (C_s).

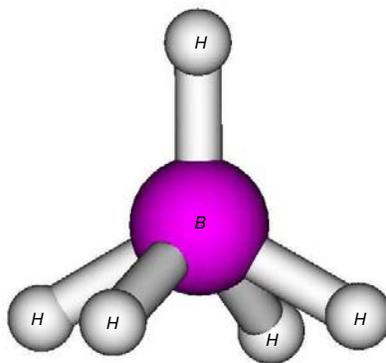


Figura 4.3: Terceira tentativa de estrutura inicial para BH_5 (C_{4v}).

A primeira tentativa manteve a simetria D_{3h} , sendo que as duas últimas convergiram para uma mesma espécie de simetria C_s . Resultados experimentais [83, 84] e teóricos [85, 86] apontam para a existência da molécula de BH_5 com simetria C_s (Figura 4.4).

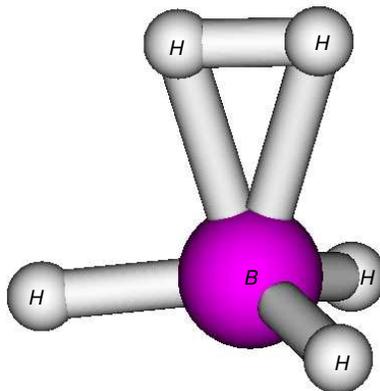


Figura 4.4: Geometria otimizada das segunda e terceira tentativas.

Após este resultado realizou-se a busca por um estado de transição utilizando como tentativa inicial uma espécie onde a molécula de BH_5 estivesse presente. Foi feito um cálculo B3LYP com o conjunto de base 6-311G(2d,d,p) utilizando o método QST3, onde é oferecido três estruturas: do reagente, do possível estado de transição e do produto. Do cálculo resultou um estado de transição para a primeira etapa, apresentando apenas uma frequência imaginária de $\nu_j = -381,02 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 4.5).

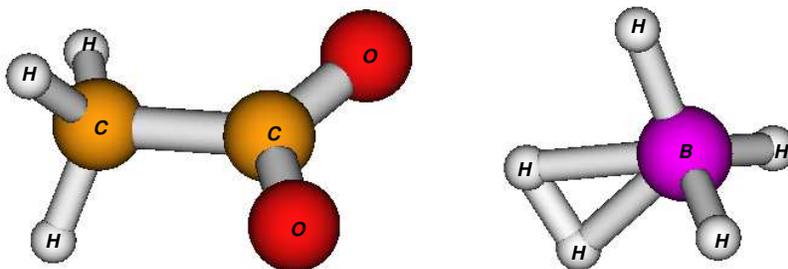


Figura 4.5: Estrutura do estado de transição encontrado para a primeira etapa.

Entretanto, como o cálculo da energia molecular para o estado de transição através do método CBS-QB3 não é implementado no programa G98, os termos para o cálculo da energia CBS-QB3 foram obtidos separadamente para então obter a energia livre CBS-QB3, assim como foi exemplificado para a molécula de ácido acético (seção 1.11.2). Com os resultados obtidos construiu-se o perfil do potencial para a primeira etapa (Figura 4.6).

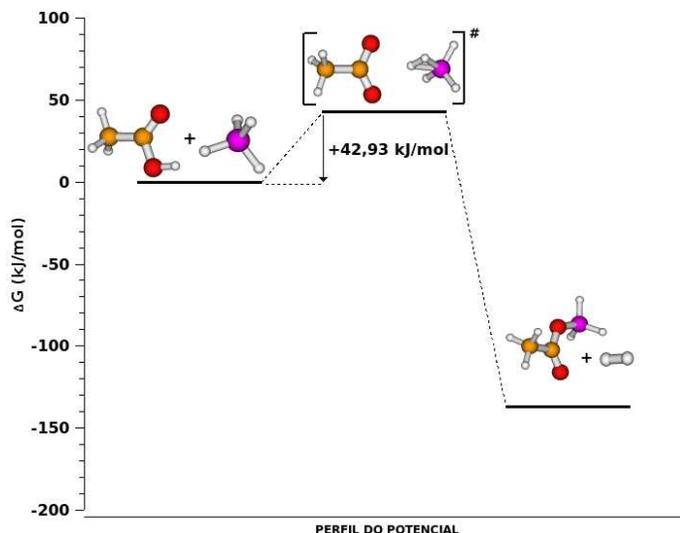


Figura 4.6: Perfil do potencial energético para a primeira etapa.

Obteve-se uma barreira de ativação de $\Delta G = +42,93$ kJ/mol, sendo que ocorre uma estabilização de $-137,14$ kJ/mol para a obtenção dos produtos. Dessa forma, observa-se que a reação é espontânea devido à uma variação total da energia livre de $-94,21$ kJ/mol. Outra análise feita é sobre o valor da variação da entalpia ($\Delta H = -110,33$ kJ/mol), que está de acordo com observações experimentais que mostram que esta etapa da reação é exotérmica [7, 13]. Com os resultados é proposto um mecanismo para a primeira etapa (Figura 4.7).

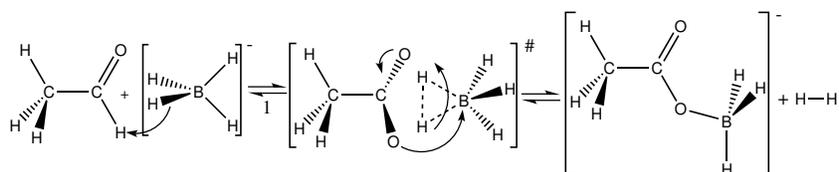
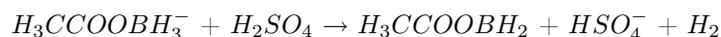


Figura 4.7: Proposta para o mecanismo da primeira etapa.

1^a Proposta
- 2^a Etapa -

Tem-se para a segunda etapa a seguinte reação:



Estudos experimentais utilizando o ácido sulfúrico como eletrófilo mostraram a formação do monoaciloxiborano ($H_3CCOOBH_2$), bem como a liberação de H_2 nesta etapa [13–15,87]. Outros trabalhos também obtiveram o mesmo resultado caracterizando o produto por ^{11}B , 1H e ^{13}C RMN, IR e Cromatografia gás-líquido de partição (Glpc) [9, 80, 88–90].

O exame das possíveis interações para esta etapa mostrou que o hidrogênio do ácido sulfúrico é atraído pelos oxigênios do monoaciloxiborohidreto, o oxigênio carbonílico (O_6) e o oxigênio ligado ao átomo de boro (O_7) (Figura 4.8).

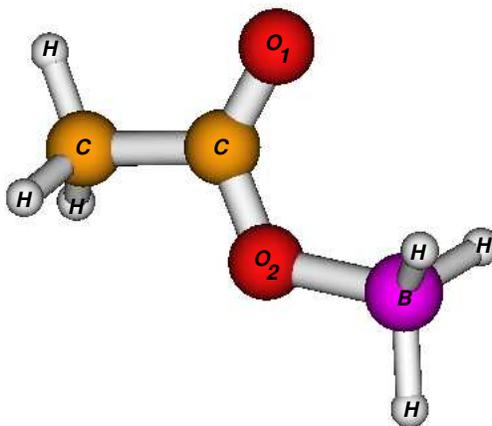


Figura 4.8: Estrutura molecular do monoaciloxiborohidreto ($H_3CCOOBH_3^-$).

Devido a esses resultados realizou-se um estudo de dois possíveis mecanismos para a segunda etapa. Numa das propostas o átomo de H do ácido é transferido para o oxigênio carbonílico, e na outra é transferido para o oxigênio ligado ao átomo de boro.

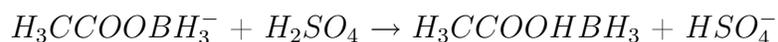
Uma forma de averiguar se o hidrogênio será preferencialmente transferido para o oxigênio carbonílico ou para o oxigênio ligado ao boro é através da comparação entre as afinidades por próton (AP) entre esses dois oxigênios e o oxigênio do HSO_4^- , aquele que apresentar a maior afinidade terá maior possibilidade de receber o hidrogênio transferido do ácido (Tabela 4.6).

Tabela 4.6: Valores de afinidade por próton (em kJ/mol) para o ânion HSO_4^- e para os oxigênios carbonílico (O_1) e ligado ao átomo de boro (O_2) do monoaciloxiborohidreto (Fig. 4.8).

	O_1	O_2	HSO_4^-
AP	1336,78	1264,05	1289,68

Os cálculos mostram que o oxigênio carbonílico (O_1) foi o que apresentou a maior afinidade por próton em relação ao oxigênio ligado ao átomo de boro e ao HSO_4^- . O resultado é coerente, já que por se tratar de um ácido forte ele estará bem dissociado e pelo fato do oxigênio da carbonila ser o grupo com maior densidade eletrônica. Este trabalho propõe então que o hidrogênio do ácido é transferido para o oxigênio carbonílico do monoaciloxiborohidreto para depois ser liberado como H_2 .

Portanto, o hidrogênio ácido é abstraído pelo oxigênio carbonílico numa primeira sub-etapa observando-se uma variação da energia livre de -51,50 kJ/mol para esta reação:



Na tentativa pela busca por um possível estado de transição através do método QST3 do G98 obteve-se uma estrutura que apresentou apenas uma frequência imaginária de $\nu_j = -643,35 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 4.9).

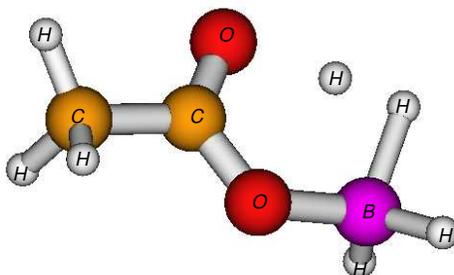


Figura 4.9: Estado de transição para a segunda etapa.

Novamente obteve-se os termos necessários para o cálculo da energia CBS-QB3 do estado de transição para a segunda etapa e posterior cálculo da energia livre (como exemplificado na seção 1.11.2). Com os valores obtidos construiu-se o perfil do potencial para a esta etapa (Figura 4.10).

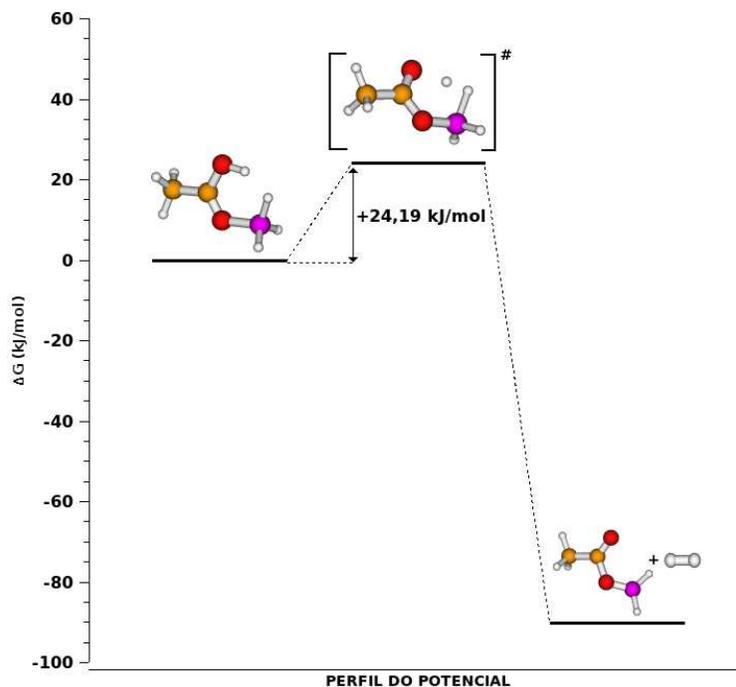


Figura 4.10: Perfil do potencial energético para a segunda etapa.

Para esta etapa obteve-se uma barreira de ativação de $\Delta G = +24,19$ kJ/mol, sendo que ocorre uma estabilização de $-90,00$ kJ/mol para a obtenção dos produtos. Considerando-se as duas sub-etapas a variação total da energia livre ($-117,31$ kJ/mol) mostra que a reação é espontânea e exotérmica ($\Delta H_{TOTAL} = -78,60$ kJ/mol).

A proposta de mecanismo para a segunda etapa foi melhor esclarecida examinando-se os comprimentos de ligação das espécies envolvidas. Para facilitar a visualização tem-se na Figura 4.11 os respectivos comprimentos de ligação C=O, C-O, B-O, H-O e H-H, obtidos teoricamente para o reagente $H_3CCOOBH_3^-$ e sua interação com o ácido sulfúrico, do intermediário produzido pela abstração do H ácido ($H_3CCOOHBH_3$), do estado de transição e do produto final ($H_3CCOOBH_2$).

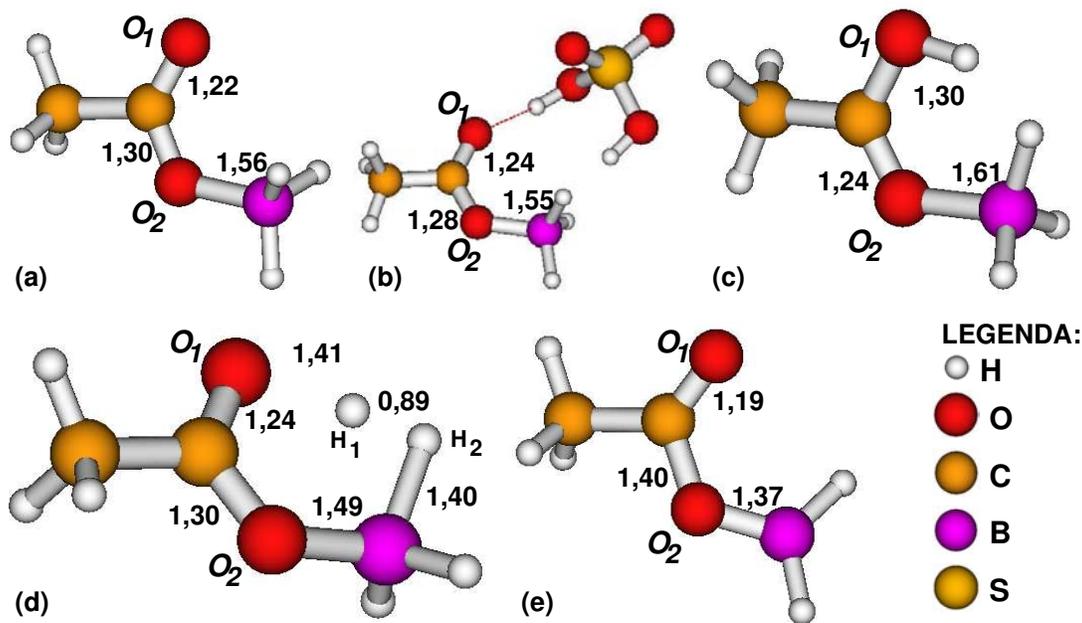


Figura 4.11: Valores do comprimento de ligação (em Å) das ligações C=O, C-O e O-B para o ânion monoaciloxiborohidreto (a), para a interação com o ácido sulfúrico (b), para o intermediário (c), para o produto monoaciloxiborano (e), bem como para as ligações C=O, C-O, B-O, H-O e H-H para a estrutura do estado de transição (d).

O monoaciloxiborohidreto (Figura 4.11a) apresenta uma carbonila ($C = O_1$) com um comprimento de ligação de $1,22$ Å e uma distância de $1,56$ Å entre o oxigênio não carbonílico (O_2) e o boro. Ligação caracterizada por um maior caráter de ligação simples.

A interação com o ácido promove uma perturbação nas ligações do reagente; após a abstração do hidrogênio pelo oxigênio carbonílico (O_1), e formação do intermediário, (Figura 4.11c) observa-se a diminuição na distância entre o átomo de carbono e oxigênio não carbonílico (O_2) caracterizando um maior caráter de ligação dupla, ocorre também uma pequeno aumento na ligação entre o átomos oxigênio (O_2) e boro.

No estado de transição (Figura 4.11d) a carbonila volta a ser formada ($C = O_1$), neste ponto ocorre o início da formação da molécula de H_2 , isto é visível pela distância de 0,89 Å entre os hidrogênios (H_1 e H_2) ligados à carbonila e ao boro, respectivamente. Nesta molécula ocorre também o aumento da distância entre o átomo de oxigênio não carbonílico (O_2) e o boro (ligação com 1,61 Å).

Por fim, o produto obtido (Figura 4.11e) possui uma carbonila com alto caráter de dupla ligação (1,19 Å) e um caráter de ligação simples entre o carbono e o oxigênio não carbonílico (O_2). Apesar da menor distância entre o O_2 e o átomo de boro (1,37 Å) em relação às ligações B-O anteriores, a densidade de carga positiva do boro (+0,13) mostra que trata-se de uma ligação de caráter simples, já que se houvesse um caráter de ligação dupla o boro deveria apresentar densidade de carga negativa. Devido aos resultados é proposto o mecanismo para a segunda etapa (Figura 4.12).

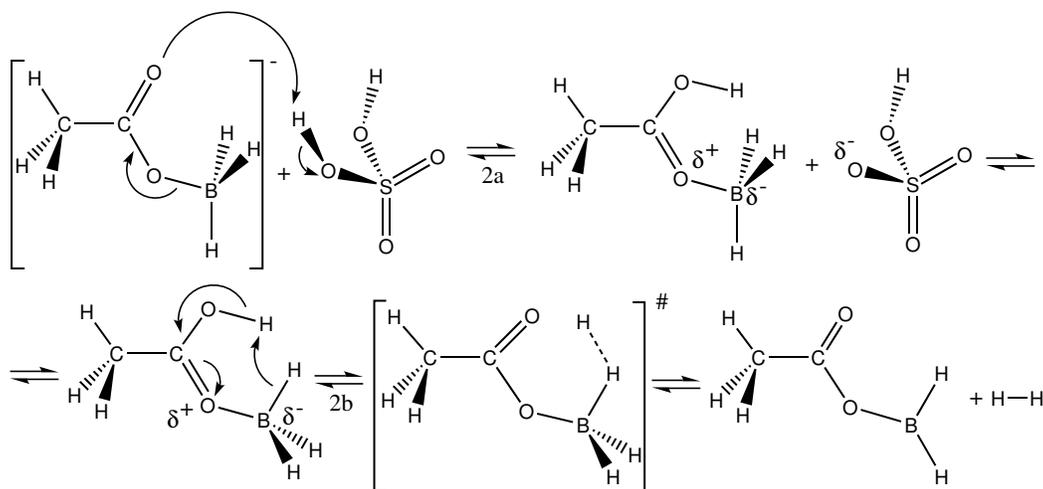


Figura 4.12: Proposta de mecanismo para a segunda etapa.

Outro resultado interessante das interações desta etapa foi um mínimo local apresentando um confômero do monoaciloxoborohidreto diferente do observado na literatura (Figura 4.13).

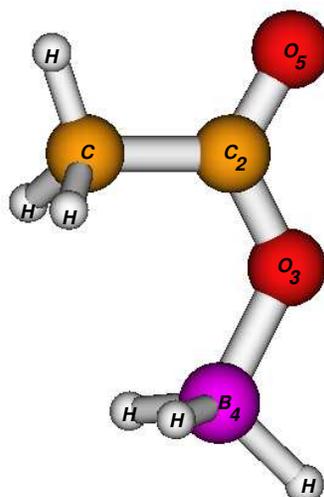


Figura 4.13: Estrutura molecular do confômero do monoaciloxiborohidreto.

O confômero foi obtido em uma das tentativas de interação, realizou-se um estudo para averiguar se a espécie da figura 4.13 promove um efeito mais importante que a estrutura do monoaciloxoborohidreto utilizada anteriormente.

Primeiramente construiu-se a curva da energia potencial para a conversão entre os dois confôrmeros (Figura 4.14). A curva foi obtida de cálculos *single point* utilizando a teoria B3LYP com a base 6-311G(2d,d,p), variando-se em 15 graus o ângulo diedro entre os átomos B_4, O_3, C_2 e O_5 da molécula representada na figura 4.13.

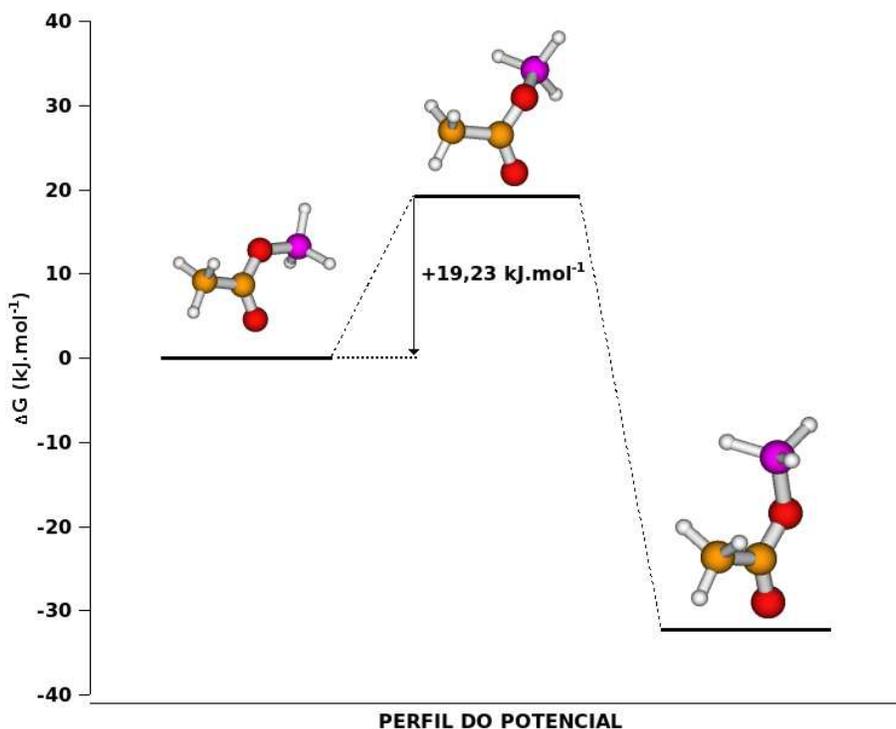


Figura 4.14: Perfil do potencial energético para a conversão entre os dois confôrmeros do monoaciloxiborohidreto.

O resultado mostrou a presença de um estado de transição, sendo confirmado pelo fato da espécie de ângulo diedro 75 graus apresentar apenas uma frequência imaginária ($\nu_j = -147,38\text{cm}^{-1}$).

A conversão entre as duas estruturas possui uma barreira de ativação de $+19,23 \text{ kJ/mol}$. Um dos confôrmeros é 13 kJ/mol mais estável, isto pode ser devido à atração da densidade de carga negativa dos hidretos (hidrogênios ligados ao átomo de boro) pelos hidrogênios com densidade de carga positiva do grupo metila (Figura 4.15).

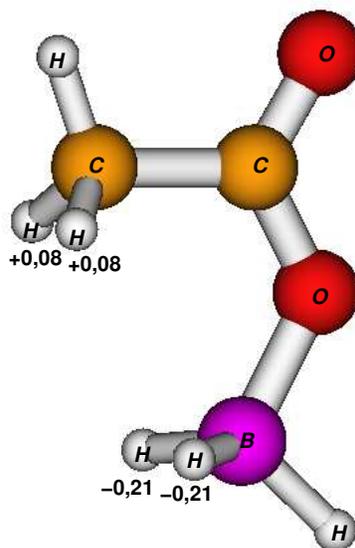


Figura 4.15: Densidade de carga dos hidrogênios ligados ao átomo de boro e ao átomo de carbono do conformero mais estável do monoaciloxiborohidreto.

Foi realizado um exame mais detalhado para avaliar se a presença do conformero mais estável do monoaciloxiborohidreto afeta o mecanismo da reação. O procedimento foi refazer as etapas realizadas no estudo deste efeito utilizando a nova estrutura.

Recalculou-se as afinidades por próton do oxigênio carbonílico e do oxigênio ligado ao átomo de boro comparando-se esses valores com a AP do oxigênio do ânion HSO_4^- (Tabela 4.7).

Tabela 4.7: Valores de afinidade por próton (AP), em kJ/mol, para o ânion HSO_4^- e para os oxigênios carbonílico (O_5) e ligado ao átomo de boro (O_3) do conformero mais estável do monoaciloxiborohidreto (Fig. 4.13).

	O_5	O_3	HSO_4^-
AP	1309,43	1284,88	1289,68

A ordem obtida anteriormente não foi alterada, o oxigênio carbonílico continuou apresentando a maior afinidade por próton em relação aos outros oxigênios. Dessa forma, otimizou-se novamente a molécula do intermediário, porém com uma estrutura semelhante ao do conformero mais estável (Figura 4.16), bem como do monoaciloxoborano considerando também a nova conformação (Figura 4.17).

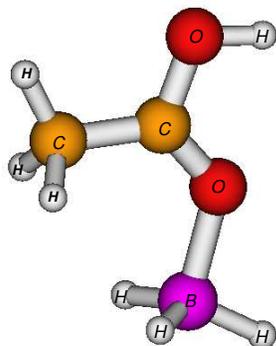


Figura 4.16: Estrutura do novo intermediário.

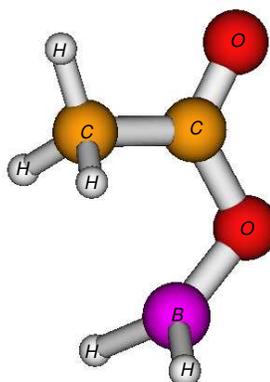
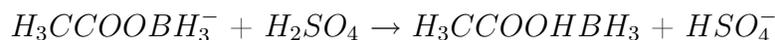


Figura 4.17: Nova estrutura inicial para o monoaciloxoborano.

O mínimo local encontrado para a nova molécula de monoaciloxiborano foi idêntica à estrutura já obtida (Figura 4.11e), entretanto para o intermediário a estrutura se manteve semelhante à estrutura inicial fornecida para a otimização. Os cálculos para a variação da energia livre foram refeitos para a primeira sub-etapa:



Obteve-se um valor de $\Delta G = -20,43$ kJ/mol, mostrando que a reação também é espontânea utilizando o conformero mais estável.

Para a segunda sub-etapa foi encontrado um estado de transição apresentando única frequência imaginária ($\nu_j = -124,12 \text{ cm}^{-1}$), porém a baixa frequência imaginária obtida deve-se à interação dos hidrogênios do grupo metila com os hidrogênios ligados ao átomo de boro, correspondendo ao modo normal de torção do grupo metil (Figura 4.18).

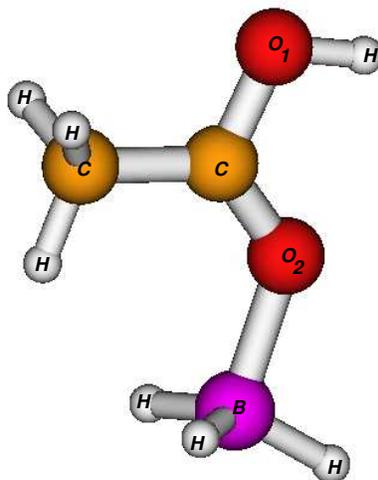


Figura 4.18: Estado de transição encontrado para o intermediário obtido do confôrmero mais estável.

Entretanto, este resultado indica que a distância entre o hidrogênio ligado ao átomo de oxigênio carbonílico (O_1) e os hidretos ligados ao átomo de boro impedirá a formação do produto esperado, não será possível a reação entre esses hidrogênios para haver a liberação de H_2 e formação do monoaciloxoborano ($H_3CCOOBH_2$).

A reação entre o eletrófilo (H_2SO_4) e o confôrmero *mais* estável do monoaciloxiborohidreto apresentou $\Delta G = -108,42$ kJ/mol enquanto a mesma reação com o confôrmero *menos* estável apresentou $\Delta G = -117,31$ kJ/mol. A comparação entre os valores mostra que o confôrmero *mais* estável torna a reação menos espontânea, mas ainda possível de ocorrer.

Com os valores da energia livre foi construída o perfil do potencial energético (Figura 4.19).

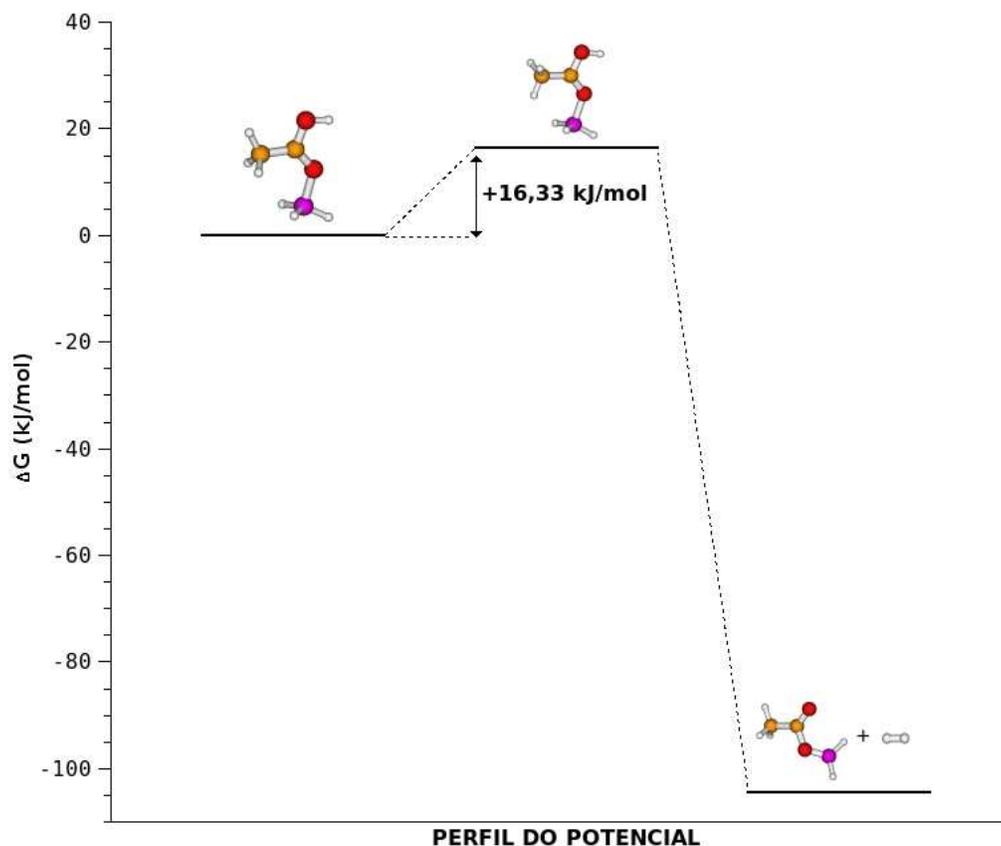
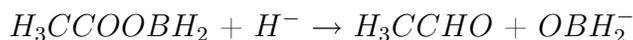


Figura 4.19: Perfil do potencial energético para a obtenção dos produtos através do conformero mais estável do monoaciloxiborohidreto.

Apesar da pequena barreira obtida deve-se observar que uma análise química mostra que a distância entre o hidrogênio ligado ao átomo de oxigênio carbonílico (O_1) e os hidretos ligados ao átomo de boro impedirá a formação do produto esperado, não será possível a reação entre esses hidrogênios para haver a liberação de H_2 e formação do monoaciloxoborano ($H_3CCOOBH_2$). Logo, conclui-se que o conformero mais estável para o monoaciloxiborohidreto não será significativo para o mecanismo da segunda etapa.

1^a Proposta
- 3^a Etapa -

Tem-se para a terceira etapa a seguinte reação:



Apesar da variação negativa da energia para a proposta acima ($\Delta G = -215,35$ kJ/mol) livre, a tentativa de interação para esta etapa entre o monoaciloxiborano ($H_3CCOOBH_2$) e o hidreto não gerou um mínimo local com as espécies esperadas. O mínimo encontrado resultou no confôrmere mais estável do ânion monoaciloxiborohidreto ($H_3CCOOBH_3^-$) analisado na etapa anterior. Trabalhos experimentais indicam a formação do aldeído, mas sem uma conclusão definitiva [7, 91]. Na proposta de mecanismo observado na literatura para esta etapa o hidreto ataca o carbono carbonílico (Figura 4.20).

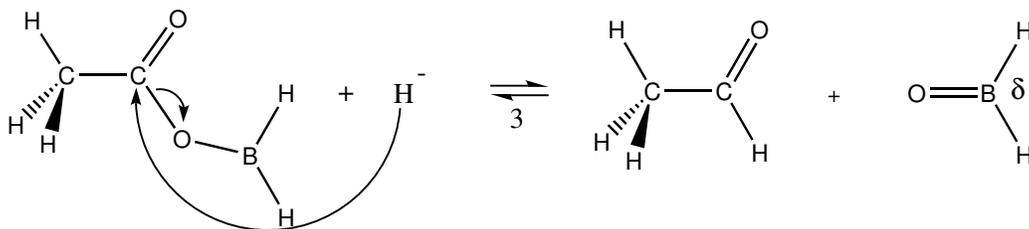


Figura 4.20: Proposta de mecanismo para a terceira etapa.

1^a Proposta
- 4^a Etapa -

Tem-se para a quarta etapa a seguinte reação: $(H_3CCH_2O)_4B^-$



A tentativa de interação gerou o produto esperado, o ânion etóxi ($H_3CCH_2O^-$). Esta reação apresentou-se espontânea pela variação negativa da energia livre ($\Delta G = -147,73$ kJ/mol). No mecanismo proposto o hidreto ataca a carbonila do aldeído (Figura 4.21).

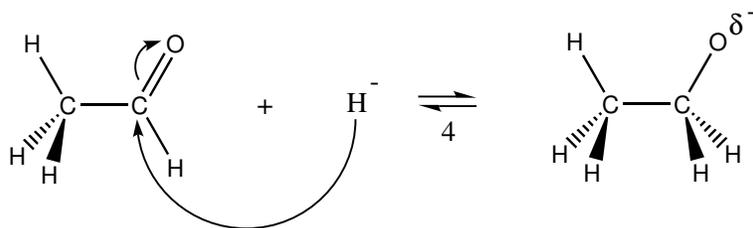
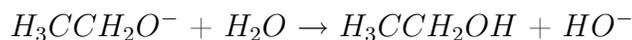


Figura 4.21: Proposta de mecanismo para a quarta etapa.

1^a Proposta
- 5^a Etapa -

Tem-se para a quinta etapa a seguinte reação:



A produção de álcool nesta última etapa foi experimentalmente obtida e caracterizada por Glpc [7, 15, 92]. As interações para esta etapa resultaram em um mínimo local com a aproximação do hidrogênio da água com o oxigênio negativo do íon etóxi, mas sem a abstração do hidrogênio (Figura 4.22).

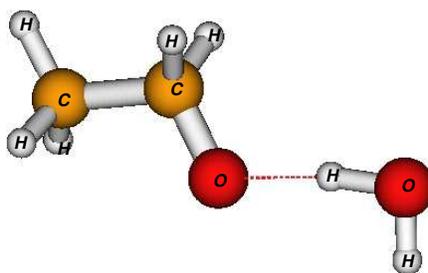


Figura 4.22: Resultado da tentativa de interação entre o íon etóxi e a água.

Esta etapa apresentou uma variação positiva de energia livre (+59,43 kJ/mol). Entretanto, esta variação positiva não supera a energia das etapas anteriores, apresentado um saldo negativo de -88,30 kJ/mol. Isto pode ser observado no perfil do potencial para a etapa 4-5 em relação à etapa 5-6 (Figura 4.23).

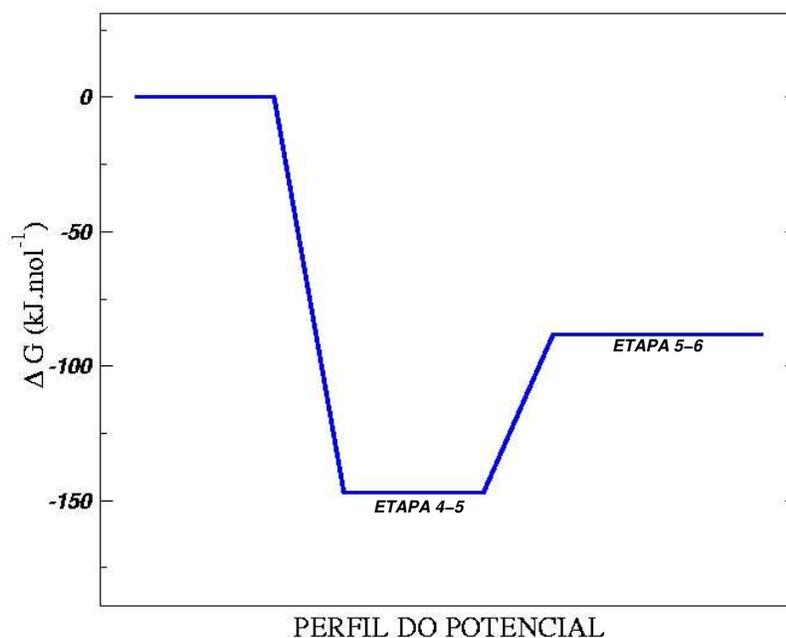


Figura 4.23: Perfil do potencial energético para a etapa 5-6 em relação à etapa 4-5.

Realizou-se também um estudo da afinidade por próton (AP) do íon hidroxila e etóxido para avaliar a capacidade do último em abstrair o hidrogênio da molécula de água. A espécie HO^- apresentou uma $AP = -1634,04$ kJ/mol, maior que o valor apresentado pela espécie $H_3CCH_2O^-$ ($AP = -1579,80$ kJ/mol), esses resultados podem explicar o valor positivo de ΔG para esta etapa, entretanto em relação à reação total esta reação é possível energeticamente, e propõem-se o mecanismo da Figura 4.24.

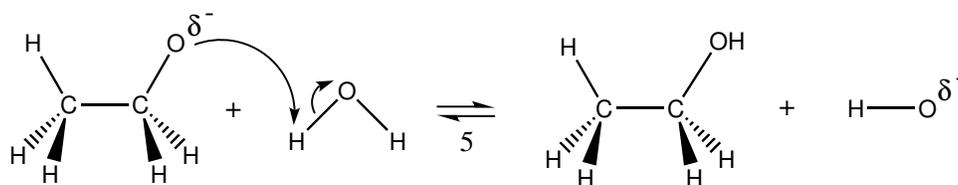


Figura 4.24: Proposta de mecanismo para a quinta etapa.

MECANISMO PARA A PRIMEIRA PROPOSTA

Devido aos resultados obtidos para cada etapa, é proposto o mecanismo abaixo (Figura 4.25).

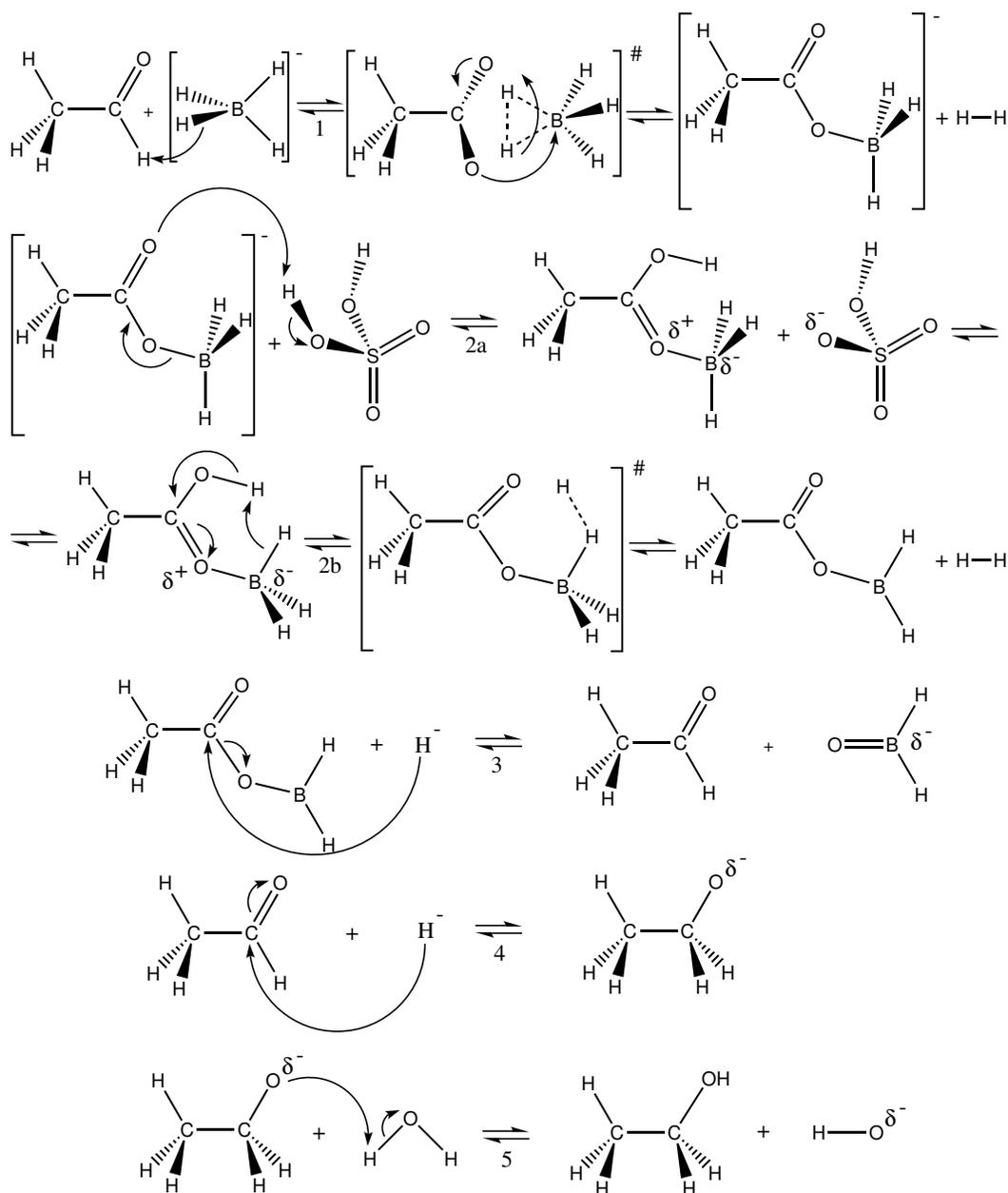


Figura 4.25: Primeira proposta de mecanismo para a redução do ácido etanóico a etanol.

As duas primeiras etapas são idênticas para todas as propostas, devido a isto serão expostas apenas as etapas que se diferem para as 2^a, 3^a e 4^a propostas.

4.2.2 SEGUNDA PROPOSTA

Houve a necessidade de limitar o espaço ativo de três espécies presentes nas etapas 4 e 5 desta proposta, para a espécie $(H_3CCH_2O)_3BH^-$ presente na sub-etapa **c** da etapa 4, para a espécie $(H_3CCH_2O)_4B^-$ presente na sub-etapa **d** da etapa 4 e na sub-etapa **e** da etapa 5 e para a espécie $(H_3CCH_2O)_3BOH^-$ presente nas sub-etapas **e** e **f** da etapa 5.

Dependendo da quantidade de átomos em uma molécula é necessário um número alto de conjuntos de base para a representação dos orbitais atômicos, e por consequência dos orbitais moleculares. Um exemplo é da molécula de tetraaciloxiboro $((H_3CCH_2O)_4B^-)$ (Figura 4.26).

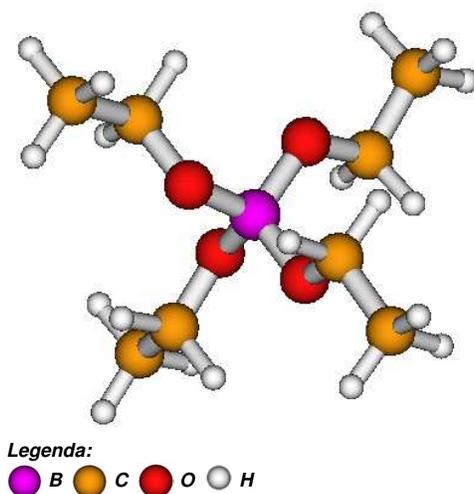


Figura 4.26: Estrutura molecular do ânion tetraaciloxiboro.

Para esta molécula de 33 átomos são necessários 287 conjuntos de base, isto gera uma dificuldade computacional na realização do cálculo CCSD(T) que necessita de muita memória do computador disponível para o cálculo das excitações eletrônicas promovidas dos orbitais ocupados para os orbitais virtuais.

Um caminho possível para obter a energia molecular destas espécies maiores é realizar cálculos com o espaço ativo limitado, porém esta limitação causa perda de informação para o valor da energia. Primeiramente, deve-se definir a camada interna da molécula, esta análise pode ser feita através de um cálculo de otimização MP2. Na análise populacional dos orbitais naturais deste cálculo são gerados os autovalores que representam os orbitais internos (autovalor = 2) ou os orbitais virtuais (autovalor < 2). Após definidos realiza-se cálculos iniciando com um número pequeno de orbitais virtuais, expandindo o número utilizado até o ponto em que não haja variação na energia obtida.

Caso isto não seja observado pode ser realizado um estudo utilizando uma determinada espécie que permita o cálculo da energia através do método CBS-QB3. Assim, pode-se comparar os valores de entalpia e de energia livre obtidos por este método e através da limitação do espaço ativo, comparando até que ponto a limitação promove a perda de precisão e confiabilidade em cálculos deste tipo.

Devido à limitações computacionais não serão expostos os valores das variações onde as espécies citadas aparecem nesta proposta. Como o mecanismo para as etapas 1 e 2 não altera, não serão reescritos na figura do mecanismo. Abaixo encontram-se as reações relativas à segunda proposta.

2^a Proposta
- 3^a Etapa -

Nesta proposta o mecanismo para as etapas 1 e 2 não se altera, a partir desta etapa substitui-se o hidreto pelo BH_4^- , tem-se a seguinte reação:



A variação da energia livre indica que a reação não é espontânea ($\Delta G = +83,18$ kJ/mol). Entretanto, não supera a variação negativa (-211,52 kJ/mol) das duas etapas anteriores. As tentativas para as interações não resultaram nos produtos esperados. Como já citado, a formação do aldeído é indicada por trabalhos experimentais, bem como a formação do BH_3 [13]. Dessa forma, é proposto o seguinte mecanismo representado na Figura 4.27.

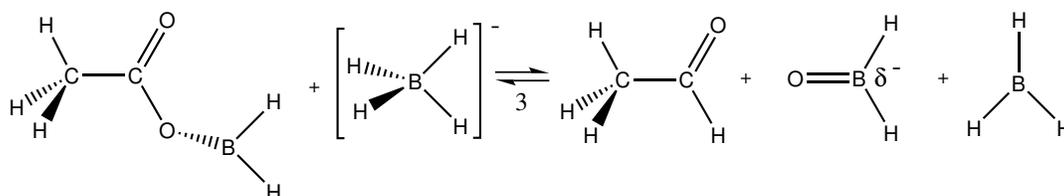
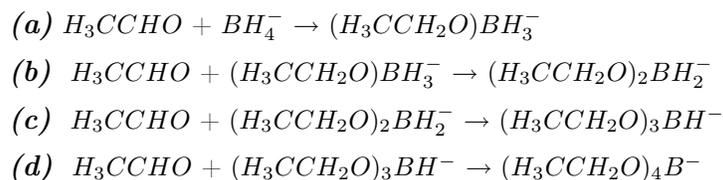


Figura 4.27: Etapa três da segunda proposta de mecanismo para a redução do ácido etanóico a etanol.

2^a Proposta
- 4^a Etapa -

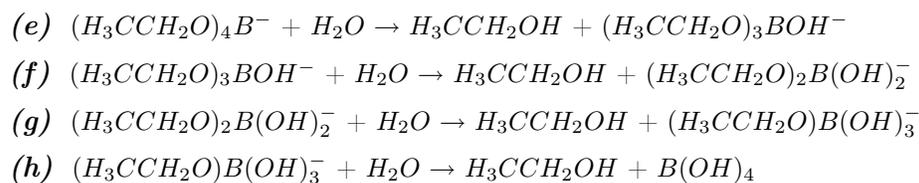
A redução do aldeído pelo borohidreto ocorre em quatro sub-etapas:



O proposta anterior é baseada no mecanismo conhecido de redução de aldeído à álcool por borohidreto de sódio [93]. Observou-se a formação do intermediário $((H_3CCH_2O)BH_3^-)$ para a primeira sub-etapa na tentativa de interação.

2^a Proposta
- 5^a Etapa -

A presença da água permite a produção do álcool etanóico, também em quatro sub-etapas:



MECANISMO PARA A SEGUNDA PROPOSTA

Devido aos resultados obtidos para cada etapa, é proposto o mecanismo abaixo para a terceira, quarta (Figura 4.28) e quinta etapas (Figura 4.29).

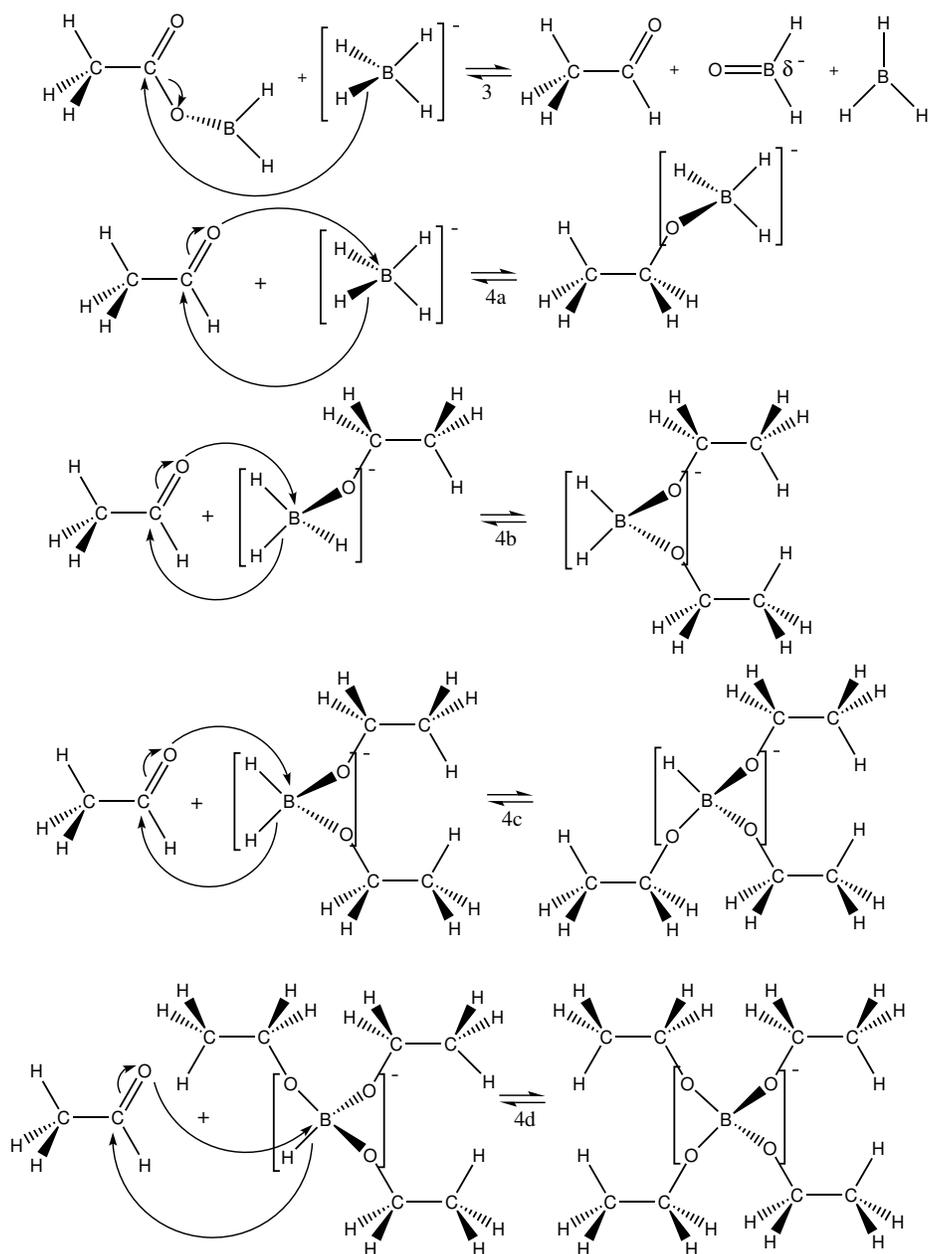


Figura 4.28: Etapa três e quatro da segunda proposta de mecanismo para a redução do ácido etanóico a etanol.

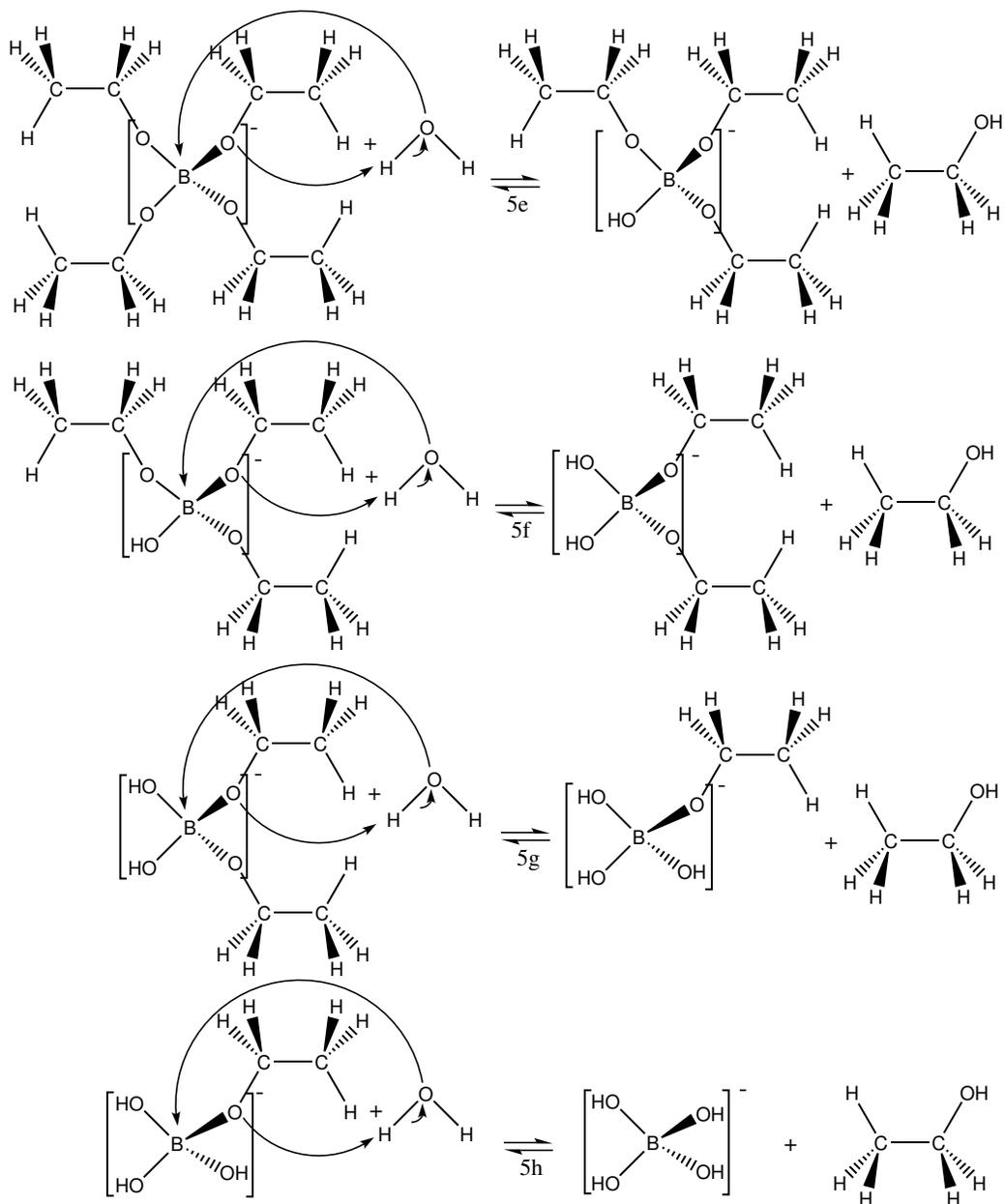
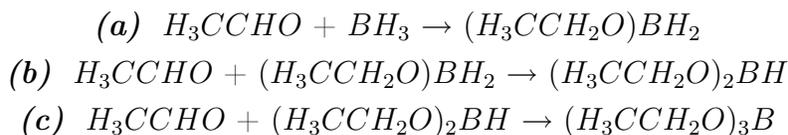


Figura 4.29: Etapa cinco da segunda proposta de mecanismo para a redução do ácido etanóico a etanol.

4.2.3 TERCEIRA PROPOSTA

3^a Proposta *- 4^a Etapa -*

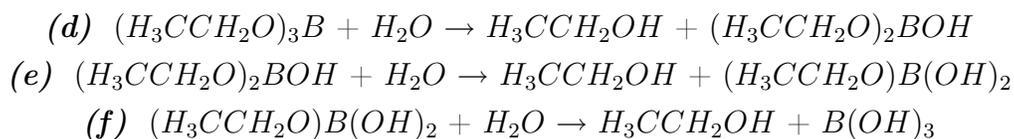
Este trabalho propõem que o aldeído reage com o BH_3 produzido na 3^a etapa, para a obtenção da espécie $(H_3CCH_2O)_3B$ observada experimentalmente [8, 14, 89, 90, 94]. Tem-se as seguintes reações para as sub-etapas **a**, **b** e **c**:



Calculou-se os valores da variação da energia livre para a sub-etapa **a** ($\Delta G = -168,05kJ/mol$), **b** ($\Delta G = -150,73kJ/mol$), e **c** ($\Delta G = -146,93kJ/mol$). Os valores indicam que as reações são espontâneas.

3^a Proposta *- 5^a Etapa -*

A presença da água permite a produção do álcool em três sub-etapas:



Obteve-se os valores para a variação da energia livre para a sub-etapa **d** ($\Delta G = +25,33kJ/mol$), **e** ($\Delta G = +8,98kJ/mol$), e **f** ($\Delta G = -6,85kJ/mol$). Apesar dos valores positivos para as sub-etapas **d** e **e**, não se supera a variação negativa das sub-etapas anteriores, a sub-etapa **f** apresentou-se espontânea.

MECANISMO PARA A TERCEIRA PROPOSTA

Devido aos resultados obtidos, é proposto o mecanismo abaixo (Figura 4.30).

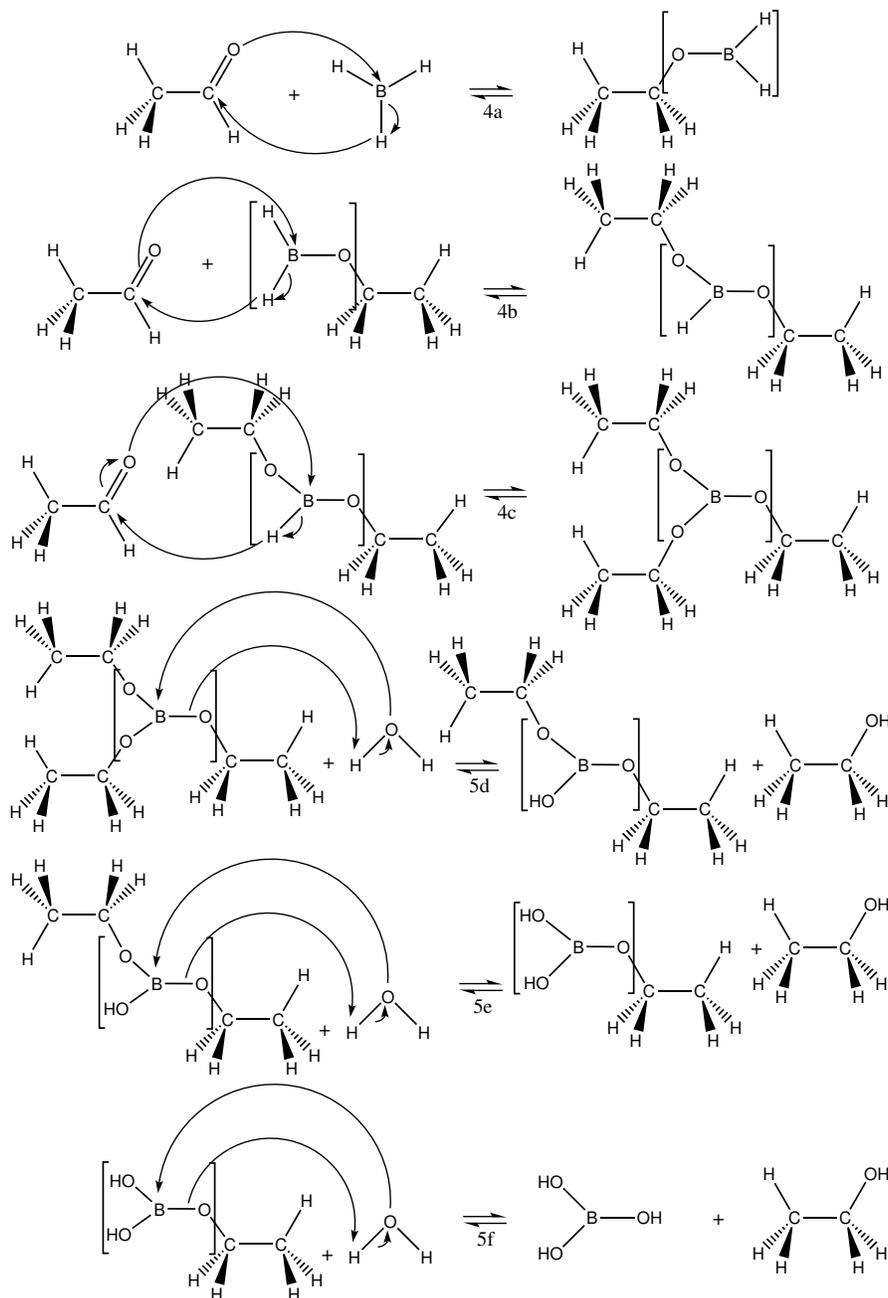
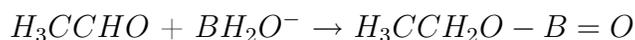


Figura 4.30: Terceira proposta de mecanismo para a redução do ácido etanóico a etanol.

4.2.4 QUARTA PROPOSTA

4^a Proposta
- 3^a Etapa -

Novamente não há alteração para o mecanismo das etapas 1, 2. Esta proposta baseia-se na observação experimental da espécie $H_3CCH_2O-B=O$ [8,9], para obtê-la primeiramente averiguou-se a possibilidade do aldeído produzido na terceira etapa da proposta anterior reagir com a espécie BH_2O^- pela seguinte reação química:



Entretanto, a variação da energia livre mostrou que a reação não é favorável devido ao alto valor para a variação da energia livre ($\Delta G = +1494,49kJ/mol$).

Uma das tentativas de interação resultou num mínimo local com a formação do aldeído e um composto de fórmula HBO , este trabalho propõem que o monoaciloxiborano irá sofrer um rearranjo estrutural. Pela proposta a terceira etapa ocorrerá pela seguinte reação:



Obeve-se uma variação negativa para a energia livre ($\Delta G = -4,97kJ/mol$) indicando que a reação é espontânea.

4^a Proposta
- 4^a Etapa -

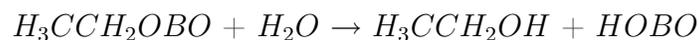
Dessa forma, para a quarta etapa propõem-se que as espécies obtidas (aldeído e HBO) reagirão para formar a espécie H_3CCH_2OBO pela reação:



O alto valor negativo para a variação da energia livre ($\Delta G = -106,39kJ/mol$) indica que a proposta é favorecida energeticamente.

4^a Proposta
- 5^a Etapa -

Por fim, a produção do álcool ocorrerá pela reação:



O valor positivo de ΔG (+12,34 kJ/mol) não supera a variação negativa das etapas anteriores indicando que a obtenção do álcool é possível pela proposta.

MECANISMO PARA A QUARTA PROPOSTA

Devido aos resultados obtidos para cada etapa, é proposto o mecanismo abaixo (Figura 4.31).

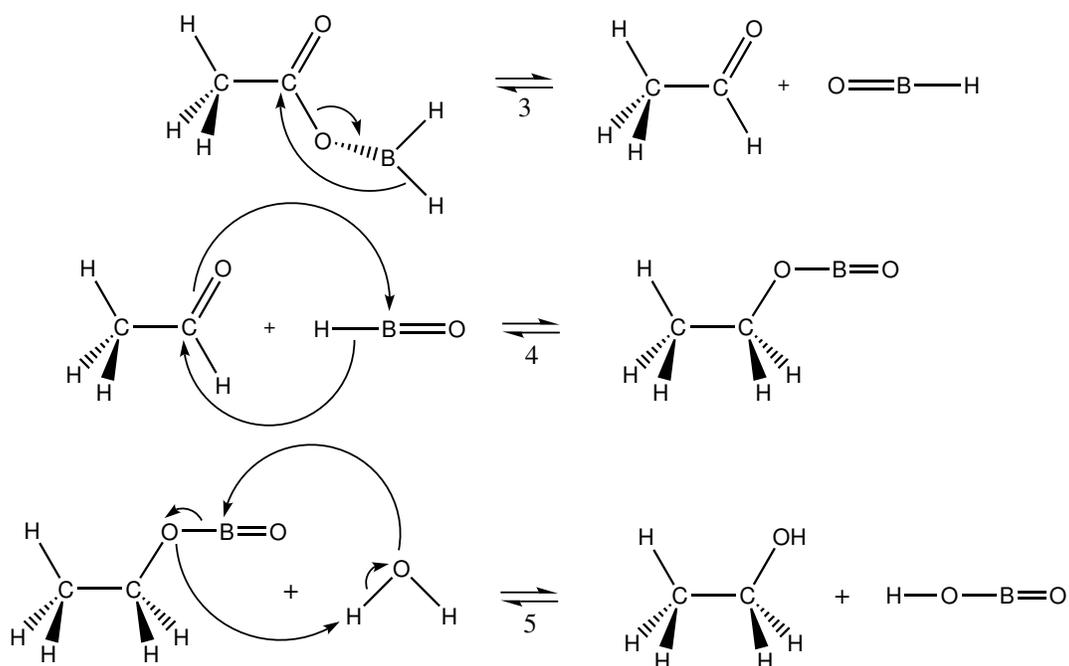


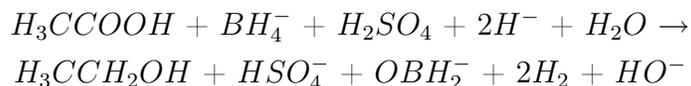
Figura 4.31: Quarta proposta de mecanismo para a redução do ácido etanóico a etanol.

4.3 Estudo Termodinâmico

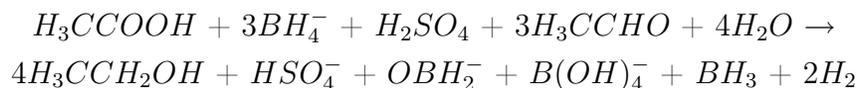
Um exame importante quando se compara mecanismos de uma reação é averiguar qual gera o produto termodinâmico e qual gera o produto cinético. O estudo do primeiro caso é possível avaliando a espontaneidade da reação, isto é, através da determinação da variação da energia livre para a reação global. O caminho que gerar a variação mais negativa poderá ser considerado termodinamicamente mais favorável em relação aos outros.

Entretanto, uma reação pode gerar os produtos termodinâmicos, mas não ocorrer num tempo viável. Um estudo cinético pela determinação da velocidade com que a reação ocorre esclarecerá qual mecanismo é cineticamente favorável. Este trabalho determinou a proposta de mecanismo que gera os produtos termodinâmicos através da determinação de ΔG para a reação global de cada proposta, as reações globais encontram-se abaixo.

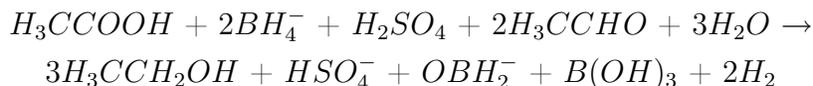
Primeira Proposta:



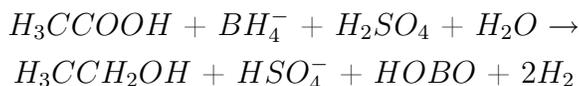
Segunda Proposta:



Terceira Proposta:



Quarta Proposta:



A Tabela 4.8 apresenta os valores da variação da energia livre para cada reação global.

Tabela 4.8: Valores da variação da energia livre (ΔG), em kJ/mol, para a reação global de cada proposta.

PROPOSTAS	ΔG
1	-515,18
2	-535,08
3	-566,59
4	-310,57

Portanto, os resultados indicam que a terceira proposta é a mais espontânea, sendo que a quarta proposta apresentou-se como o maior valor de ΔG . A reação de redução do ácido carboxílico por borohidreto é normalmente realizada em solução na presença do solvente tetrahidrofurano (H_8C_4O). Uma análise interessante é averiguar o efeito causado pelo solvente na espontaneidade da reação. Dessa forma, determinou-se os valores de ΔG , em fase condensada, para a terceira proposta.

4.4 Estudo do Efeito do Solvente

O solvente tetrahidrofurano (THF) (constante dielétrica de 7,58) trata-se de um composto polar cuja estrutura é:

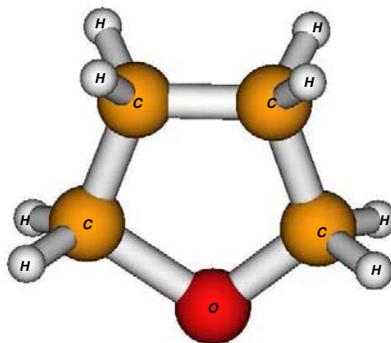


Figura 4.32: Estrutura do tetrahidrofurano (THF)

Este solvente costuma ser utilizado para as reações com o borohidreto de sódio [7, 12]. O efeito do solvente pode facilitar ou dificultar as colisões efetivas que permitem que a reação ocorra, no caso estudado o tetrahidrofurano irá solvatar as espécies polares presentes na reação, isto promove uma interferência na dinâmica da reação. Outra interferência é sobre o estado de transição, fato que pode diminuir a ou aumentar a energia de ativação ou mesmo não permitir sua formação.

Utilizou-se o método PCM para calcular a energia livre CBS-QB3 de solvatação para as espécies presentes na terceira proposta de mecanismo e avaliar o efeito do tetrahidrofurano para a reação, através destes valores foi possível calcular a variação da energia livre para cada etapa (Tabela 4.9).

Tabela 4.9: Valores da variação da energia livre (ΔG), em kJ/mol, para cada etapa da terceira proposta considerando o efeito do solvente.

ETAPAS	ΔG
1	-62,77
2	-84,98
3	+80,35
4	-453,39
5	+13,01
TOTAL	-507,78

Os resultados permitem concluir que o solvente afeta de forma significativa a energia do sistema. Houve um aumento da variação da energia livre total de -566,59 kJ/mol para -507,78 kJ/mol.

O efeito causado pelo solvente pode ser observado também na energia do estado de transição. O cálculo da energia livre para esta espécie na fase condensada seria também calculada através dos resultados gerados da otimização em B3LYP e dos cálculos *single-point* em MP2 com a extrapolação da base, MP4(SDQ) e CCSD(T), ou seja, através dos termos necessários para se obter a energia CBS-QB3.

Entretanto, observa-se que o cálculo da energia de solvatação não é implementado nos resultados para os níveis superiores de cálculo. A energia de solvatação utilizada advém do cálculo de otimização B3LYP. Isto é feito simplesmente adicionando a energia de solvatação B3LYP na *Energia Livre CBS-QB3* em fase gasosa. A energia de solvatação em B3LYP ($\Delta G_{solv,B3LYP}$) pode ser calculado pela Eq. 4.5:

$$\Delta G_{solv,B3LYP} = G_{solv,B3LYP} - G_{gas,B3LYP} \quad (4.5)$$

onde, $G_{solv,B3LYP}$ é a energia livre em fase condensada e é obtida do termo "*Sum of Electronic and Thermal Free Energy*" do cálculo B3LYP considerando o efeito do solvente, e $G_{gas,B3LYP}$ a energia livre em fase gasosa obtida da mesma forma, porém de um cálculo B3LYP não considerando este efeito.

A energia de solvatação CBS-QB3 ($\Delta G_{solv,CBS-QB3}$) é calculada pela Eq. 4.6:

$$\Delta G_{solv,CBS-QB3} = G_{solv,CBS-QB3} - G_{gas,CBS-QB3} \quad (4.6)$$

onde, $G_{solv,CBS-QB3}$ é a energia livre em fase condensada e é obtida do cálculo CBS-QB3 considerando o efeito do solvente, e $G_{gas,CBS-QB3}$ a energia livre em fase gasosa obtida da mesma forma, porém de um cálculo CBS-QB3 sem considerar este efeito.

Através das Eqs. 4.5 e 4.6 calculou-se as energias de solvatação obtidas das duas maneiras (Tabela 4.10).

Tabela 4.10: Valores de energia de solvatação (em kJ/mol) obtidos com os cálculos B3LYP e CBS-QB3, bem como as diferenças entre essas energias.

Energia de Solvatação		
	H_3CCOOH	$H_3CCOOBH_2$
$\Delta G_{solv,B3LYP}$	-3,67	-1,46
$\Delta G_{solv,CBS-QB3}$	-3,96	-1,22
$ \Delta G_{solv,B3LYP} - \Delta G_{solv,CBS-QB3} $	0,29	0,24

A pequena diferença pode ser gerada por aproximações matemáticas realizadas, bem como pelo fato do termo "*Sum of Electronic and Thermal Free Energy*" utilizar o fator de escalonamento 1,00 diferente do utilizado pelo método CBS-QB3 (0,99). Observa-se com este resultado que o cálculo da energia de solvatação não é implementado para os níveis superiores de teoria.

Para averiguar esta observação realizou-se cálculos de otimização em B3LYP e em HF, bem como cálculos *single-point* para os níveis MP2, MP4(SDQ), CISD, CCSD e CCSD(T) utilizando o conjunto de base 6-31G para duas espécies estudadas por este trabalho (H_3CCOOH e $H_3CCOOBH_2$) (Tabela 4.11).

Tabela 4.11: Valores de energia de solvatação (em kJ/mol) obtidos para os níveis de cálculo HF, B3LYP, MP2, MP4(SDQ), CISD, CCSD e CCSD(T) utilizando o conjunto de base 6-31G.

Energia de Solvatação		
MÉTODO	H_3CCOOH	$H_3CCOOBH_2$
HF	-16,0549	-2,4811
B3LYP	-12,7914	+1,4125
MP2	-16,0392	-2,4890
MP4(SDQ)	-16,0392	-2,4890
CISD	-16,0392	-2,4890
CCSD	-16,0392	-2,4890
CCSD(T)	-16,0392	-2,4890
HF-MP2	0,02	0,01

A diferença entre a energia de solvatação no nível HF e em cálculos MP2, MP4(SDQ), CISD, CCSD e CCSD(T) pode ser considerada insignificante, devendo decorrer das aproximações matemáticas realizadas. Pode-se concluir com os resultados que o cálculo da energia de solvatação não é obtida para níveis pós-HF.

Uma explicação possível pode ser o fato destes cálculos serem realizados utilizando como referência inicial a função de onda de ordem zero (Ψ^0). No método CBS-QB3, por exemplo, é utilizada a função de onda RHF para espécies de camada fechada e a função UHF para espécies de camada aberta [74]. Dessa forma, métodos pós-HF obtêm a energia de solvatação no nível de cálculo HF para depois realizar o cálculo da energia molecular no nível pós-HF correspondente.

Portanto, a energia de solvatação para o estado de transição deve ser obtida da otimização B3LYP e ser adicionada na *Energia Livre CBS-QB3* da fase gasosa. Houve muita dificuldade ao se tentar obter da estrutura de transição otimizada para a primeira etapa. Diversas tentativas foram realizadas, mas não foi encontrado uma estrutura. Este resultado pode indicar que o estado de transição identificado para a fase gasosa não exista em fase condensada devido o efeito da presença do tetrahydrofurano.

O mesmo não ocorreu com a estrutura obtida para a segunda etapa, assim o gráfico do perfil do potencial foi refeito com a energia livre de todas as espécies em fase condensada (Figura 4.33).

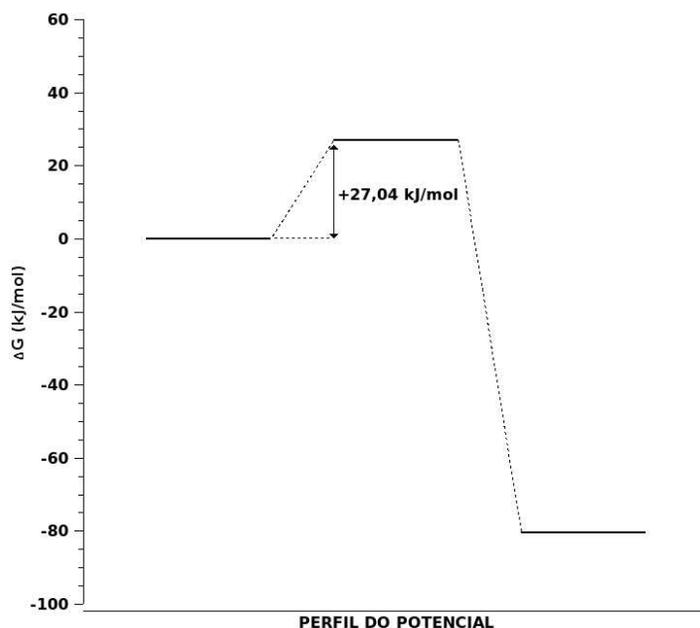


Figura 4.33: Perfil do potencial energético para a segunda etapa considerando o efeito do solvente.

Houve um aumento na energia de ativação de +24,19 kJ/mol para +27,04 kJ/mol, devido à pequena diferença o solvente não irá interferir de forma significativa nesta etapa. Pode-se concluir que o processo de solvatação gera um pequeno aumento da energia das espécies da terceira proposta, porém não inviabilizando que a mesma ocorra.

Capítulo 5

Conclusão e Perspectivas

O resultado da validação através da análise estatística do desvio absoluto médio e do desvio padrão, como também dos valores médios para o tempo de CPU gasto para realizar os cálculos, mostrou que o método CBS-QB3 foi a metodologia mais adequada dentre as testadas para este trabalho.

A análise dos resultados obtidos em fase gasosa possibilitou um maior entendimento do mecanismo da reação de redução do ácido etanóico a álcool etílico na presença de um eletrófilo. A obtenção dos mínimos locais para as interações entre as espécies, por exemplo, permitiu concluir a validade das propostas existentes na literatura, bem como propor outros caminhos.

Averiguando-se os comprimentos de ligação foi possível inferir sobre a existência de ligações com maior caráter simples ou dupla, bem como o mecanismo de rearranjo dessas ligações para que a reação ocorresse. As densidades de carga forneceram a informação a respeito da possibilidade de ataque de centros negativos sobre os centros positivos das espécies químicas. Através de métodos teóricos foi possível identificar duas espécies de transição, a caracterização destes estados pode ser complementada pela realização de cálculos IRC, bem como com a construção de superfícies de energia potencial.

O valor da variação da entalpia permitiu averiguar a exotermicidade da reação, e através da obtenção da variação da energia livre para as reações globais das propostas averiguar o mecanismo que gerou os produtos termodinamicamente mais favoráveis. O exame sobre o efeito do solvente mostrou que o tetrahidrofurano, normalmente utilizado neste tipo de reação, aumentou a energia do sistema em cerca de 58,80 kJ/mol interferindo também nas características das estruturas dos estados de transição identificados, e conseqüentemente na barreira de ativação.

O trabalho realizado ainda permite uma gama de outros estudos que podem complementar os resultados como a obtenção das constantes de velocidade para as reações com estados de transição em fase gasosa e condensada. Pode ser realizado um estudo do efeito do solvente THF, bem como para outros solventes para todas as propostas, comparando-se as variações de energia livre para as reações globais e averiguar se a ordem de espontaneidade em fase condensada se mantém.

Por fim, pode ser realizado um estudo do efeito da limitação do espaço ativo para a obtenção da energia molecular para as espécies citadas da segunda proposta, a fim de averiguar se a limitação do espaço ativo prejudica a obtenção da energia molecular ou se possibilita o cálculo desta energia com uma precisão aceitável.

Referências Bibliográficas

- [1] Finholt, A. E.; Bond, J.; Schlesinger, H. I. *J. Amer. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1199.
- [2] Schlesinger, H. I.; Brown, H. C.; Hoekstra, H. R.; Rapp, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 199.
- [3] Pelter, A.; Smith, K.; Brown, H. C. *Borane Reagents*; Academic Press: New York, 1988.
- [4] Smith, K.; Beauvais, R.; Holman, R. W. *J. Chem. Educ.* **1993**, *70*, A94.
- [5] Brown, H. C. *Hydroboration*; W. A. Benjamin, INC.: NY, 1962.
- [6] Brown, H. C. *Boranes in Organic Chemistry*; Cornell University Press: USA, 1972.
- [7] Simek, J. W.; Tuck, T.; Bush, K. C. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 107.
- [8] Periasamy, M.; Thirumalaikumar, M. *J. Organometallic Chem.* **2000**, *609*, 137.
- [9] Kanth, J. V. B.; Periasamy, M. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5964.
- [10] McKennon, M. J.; Meyers, A. I.; Drauz, K.; Schwarm, M. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3568.
- [11] Haldar, P.; Ray, J. K. *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 8229.
- [12] Haldar, P.; Guin, J.; Ray, J. K. *Tetrahedron Letters* **2005**, *46*, 1071.
- [13] Abiko, A.; Masamune, S. *Tetrahedron Lett* **1992**, *33*, 5517.
- [14] Cho, B. T.; Yoon, N. M. *Synth. Commun.* **1985**, *15*, 917.
- [15] Cho, B. T.; Yoon, N. M. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1982**, *3*, 149.
- [16] Tale, R. H.; Patil, K. M.; Dapurkar, S. E. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3427.
- [17] Cho, S. D.; Park, Y. D.; Kim, J. J.; Falck, J. R.; Yoon, Y. J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2004**, *25*, 407.
- [18] Qiu, Y. C.; Zhang, F. L.; Zhang, C. N. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7595.

- [19] Colyer, J. T.; Andersen, N. G.; Tedrow, J. S.; Soukup, T. S.; Faul, M. M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6859.
- [20] Hohnstedt, L. F.; Miniatas, B. O.; C., W. S. M. *Analytical Chemistry* **1965**, *37*, 1163.
- [21] Glavee, G. N.; Klabunde, K. J.; Sorensen, C. M.; Hadjapanayis, *Langmuir* **1992**, *8*, 771.
- [22] Glavee, G. N.; Klabunde, K. J.; Sorensen, C. M.; Hadjapanayis, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 28.
- [23] Li, G.; Luo, Y. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 360.
- [24] Glavee, G. N.; Klabunde, K. J.; Sorensen, C. M.; Hadjapanayis, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 474.
- [25] Nam, K. T.; Kim, D. W.; Yoo, P. J.; Chiang, C. Y.; Meethong, N.; Hammond, P. T.; Chiang, Y. M. Belcher, A. M. *Science* **2006**, *312*, 885.
- [26] Kim, H.; Cho, J. *Electroc. Acta* **2007**, *52*, 4197.
- [27] Ritchie, R. H. *Phys. Rev.* **1957**, *106*, 874.
- [28] Gollub, J. N.; Smith, D. R.; Vier, D. C.; Perram, T. Mock, J. J. *Phys. Rev.* **2005**, *71*, 195402.
- [29] <http://www.csulb.edu/~mbarbic/plasnano.htm>.
- [30] Huff, T. B.; Hansen, M. N.; Zhao, Y.; Cheng, J. X.; Wei, A. *Langmuir* **2007**, *23*, 1596.
- [31] Zhang, J.; Fu, Y.; Lakowics, R. *Optics Express* **2007**, *15*, 13415.
- [32] Wang, H.; Huff, T. B.; Zweifel, D. A.; He, W.; Low, P. S.; Wei, A.; Cheng, J. X. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2005**, *102*, 15752.
- [33] El-Sayed, I. H.; Huang, X.; El-Sayed, M. A. *Nano Letters* **2005**, *5*, 829.
- [34] <http://bil.nb.uiuc.edu/biophotonics/gallery/>.
- [35] Zheng, M.; Li, Z.; Huang, X. *Langmuir* **2004**, *20*, 4226.
- [36] Pavlov, V.; Xiao, Y.; Shlyahovsky, B.; Willner, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11769.
- [37] Benson, D. E. *J. Am. Chem. Soc. - Book Rev.* **2005**, *127*, 12148.
- [38] D'Ulivo, A.; Mester, Z.; Meija, J.; Sturgeon, R. E. *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 3008.
- [39] Kim, E.; Kumar, R.; Weck, P. F.; L., C. A.; Nicol, M.; Vogel, S. C.; Zhang, J.; Hartl, M.; Stowe, A. C.; Daemen, L.; Zhao, Y. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 13873.
- [40] Kantürk, A.; Pişkin, S. *Intern. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 3981.

- [41] Drozd, V.; Saxena, S.; Garimella, S. V.; Durygin, A. *Intern. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 3370.
- [42] Chater, P. A.; David, W. I. F.; Johnson, S. R.; Edwards, P. P.; A., A. P. *Chem. Comm.* **2006**, 2439.
- [43] Chater, P. A.; A., A. P.; Prendergast, J. W.; Walton, A.; Mann, V. S. J.; David, B.; David, W. I. F.; Johnson, S. R.; Edwards, P. P. *J. Alloys Comp.* **2007**, *446-447*, 350.
- [44] Ingersoll, J. C.; Mani, N.; Thenmozhiyal, J. C.; Muthaiah, A. *J. Power Sources* **2007**, *173*, 450.
- [45] Pople, A. J.; Head-Gordon, M.; Fox, D. J.; Raghavachari, K.; Curtiss, L. A. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 5622.
- [46] Nyden, M. R.; Petersson, G. A. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 1843.
- [47] Pople, J. A.; Beveridge, D. L. *Approximate Molecular Orbital Theory*; McGraw-Hill Book Company: New York, 1970.
- [48] Levine, I. N. *Quantum Chemistry*; Prentice Hall: New Jersey, 2000.
- [49] Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [50] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- [51] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- [52] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry Introduction to advanced electronic structure theory*; Dover Publications, Inc.: New York, 1996.
- [53] Pople, J. A.; Schleyer, P. V. R.; Radom, L.; Hehre, W. J. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons: USA, 1986.
- [54] Foresman, J. B.; Frisch, A. . *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*; Gaussian, Inc.: USA, 1996.
- [55] Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: New York, 1989.
- [56] Morgon, N. H.; Coutinho, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*; Editora Livraria da Física: São Paulo, 2007.
- [57] Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.

- [58] Pilar, F. L. *Elementary Quantum Chemistry*; McGraw-Hill Publishing Company: New York, 1990.
- [59] Ervin, K. M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 391.
- [60] DeFrees, D. J.; McLean, A. D. *J. Comput. Chem.* **2001**, *101*, 391.
- [61] Rienstra-Kiracofe, J. C.; Tschumper, G. S.; Schaefer, H. F.; S., N.; Ellison, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 231.
- [62] Knighton, W. B.; Grimrud, E. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2336.
- [63] Lowe, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5557.
- [64] Reimers, J. R.; Ulstrup, J.; Meyer, T. J.; Solomon, G. C. *Chem. Phys.* **2006**, *324*, 1.
- [65] Ochterski, J. W. "Thermochemistry in Gaussian", Gaussian Inc.—Pittsburgh PA, 2000.
- [66] <http://www.cup.uni-muenchen.de/oc/zipse/compchem/solv/pcm.html>.
- [67] Ciolowiski, J. *Quantum-Mechanical Prediction of Thermochemical Data*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2001.
- [68] Ochterski, J. W.; Petersson, G. A.; Montgomery Jr., J. A. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2598.
- [69] Montgomery Jr., J. A.; Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2822.
- [70] Klopper, K.; Bak, K. L.; Jørgensen, P.; Olsen, J.; Helgaker, T. *J. Phys. B* **1999**, *32*, R103.
- [71] Schwartz, C. *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 1015.
- [72] Petersson, G. A.; Nyden, M. R. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 3423.
- [73] Petersson, G. A.; Licht, S. L. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 4556.
- [74] Petersson, G. A.; A., A.-L. M. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081.
- [75] Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Olsen, J. *Molecular Electronic-Structure Theory*; John Wiley & Sons, LTD: New York, 2000.
- [76] "http://www.cmbi.kun.nl/schaft/molden/molden.html", 2003.
- [77] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; HeadGorgon, M.; Gill, P. M. W.; Wong, M. W.; Foresman, J. B.; Johnson, B. G.; Schlegel, H. B.; Robb, M. A.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Andres, J. L.; Raghavachari, K.; Binkley, J. S.; Gonzalez, C.; Marin, R. L.; Fox, D. J.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. H. P.; Pople, J. A. *Gaussian Inc.—Pittsburgh PA* **1998**, .

- [78] "<http://mathworld.wolfram.com/topics/ErrorAnalysis.html>", Weisstein, E. W. - MathWorld—A Wolfram Web Resource - Error Analysis, 2007.
- [79] "<http://webbook.nist.gov/chemistry/>", 2007.
- [80] Cole, T. E.; Bakshi, R. K.; Srebnik, M.; Singaram, B.; Brown, H. C. *Organometallics* **1986**, *5*, 2303.
- [81] Hirao, A.; Itsuno, S.; Owa, M.; Nagami, S.; Mochizuki, H.; Zoorov, H. H. A.; Niakahama, S.; Yamazaki, N. *J. Chem. Soc. Perkin I* **1981**, *1*, 900.
- [82] Reetz, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5039.
- [83] Rasul, G.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, *95*, 7257.
- [84] Rasul, G.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7859.
- [85] Rasul, G.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *95*, 9635.
- [86] Schreiner, P. R.; Schaefer III, H. F.; Schleyer, P. R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 7625.
- [87] Narayana, C.; Periasamy, M. *Tetrahedron Letters* **1985**, *26*, 1757.
- [88] Malmvik, A. C.; Obenius, U.; Henriksson, U. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 223.
- [89] Brown, C. H.; Negishi, E.; Katz, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2791.
- [90] Brown, C. H.; Negishi, E.; Katz, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5893.
- [91] Nutaitis, C. F. *J. Chem. Educ.* **1989**, *66*, 673.
- [92] Cole, T. E.; Bakshi, R. K.; Srebnik, M.; Singaram, B.; Brown, H. C. *Organometallics* **1986**, *5*, 2303.
- [93] Carey, F. A. *Organic Chemistry*; McGraw-Hill: NY, 2003.
- [94] Brown, H. C.; Subba Rao, B. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 681.