

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE QUÍMICA

Mariana Toretti Caldeira Cine

Ajustes teóricos da Teoria do Funcional de Densidade com aplicação em propriedades termoquímicas

> CAMPINAS 2022

MARIANA TORETTI CALDEIRA CINE

Ajustes teóricos da Teoria do Funcional de Densidade com aplicação em propriedades termoquímicas

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Rogerio Custodio

O arquivo digital corresponde a versão final da Tese defendida pela aluna Mariana Toretti Caldeira Cine e orientada pelo Prof. Dr. Rogerio Custodio

> CAMPINAS 2022

Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas Biblioteca do Instituto de Química Simone Luiz Alves - CRB 8/9094

 Cine, Mariana Toretti Caldeira, 1989-Ajustes teóricos da Teoria do Funcional de Densidade com aplicação em propriedades termoquímicas / Mariana Toretti Caldeira Cine. – Campinas, SP : [s.n.], 2022.
 Orientador: Rogerio Custodio. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
 1. Teoria do funcional de densidade. 2. Termoquímica. 3. Métodos

1. Teoría do funcional de densidade. 2. Termoquímica. 3. Métodos compostos. 4. Frequências vibracionais. I. Custodio, Rogerio, 1958-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Theoretical adjustments of the Density Functional Theory with aplication in thermochemical properties Palavras-chave em inglês: Density functional theory Thermochemistry Composite methods Vibrational frequencies Área de concentração: Físico-Química Titulação: Doutora em Ciências Banca examinadora: Rogerio Custodio [Orientador] Claudio Francisco Tormena Miguel Angel San Miguel Barrera Fabrício Ronil Sensato José Roberto dos Santos Politi Data de defesa: 12-01-2022 Programa de Pós-Graduação: Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a) - ORCID do autor: https://orcid.org/0000-0003-1362-4560

⁻ Currículo Lattes do autor: http://lattes.cnpq.br/9621304296516734

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rogerio Custodio (Orientador)

Prof. Dr. Claudio Francisco Tormena (IQ-Unicamp)

Prof. Dr. Miguel Angel San Miguel Barrera (IQ-Unicamp)

Prof. Dr. Fabrício Ronil Sensato (ICAQF-UNIFESP)

Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi (IQ-Unb)

A Ata da defesa assinada pelos membros da Comissão Organizadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pela aluna **MARIANA TORETTI CALDEIRA CINE**, aprovada pela Comissão Julgadora em 12 de janeiro de 2022.

Agradecimentos

- Gostaria de primeiramente agradecer a minha filha Alicia por me fazer ser o melhor de mim e invadir a minha vida com um amor e uma felicidade que eu nunca tinha sentido antes.
- Agradeço aos meus pais e meu irmão por todo o apoio que deram em toda a minha vida, sempre incentivando que eu estude.
- Agradeço ao meu marido Ablo por me dar todo o apoio emocional e sempre dividindo tarefas, para eu conseguir me dedicar ao meu doutorado.
- Agradeço ao meu orientador Rogério Custodio, pelo aprendizado, pela paciência e pela amizade.

Agradeço a todos os meus colegas de laboratório, Cleuton, Guilherme Chinini, Felipe, Gabriel, Pedro e Régis por toda a ajuda compartilhada e as piadas ruins.

- A todos os meus amigos que fiz ao longo da vida, mas que não irei citar nomes para não esquecer ninguém.
- A todos os funcionários e professores do IQ da UNICAMP.
- Amparo Agradeço 0 apoio financeiro da FAPESP (Fundação de à Pesquisa do Estado de São Paulo -Centro de Computação 2013/08293-7 2017/11485-Engenharia e Ciências, Bolsa Bolsa е 6).
- Agradeço ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.
- Agradeço principalmente ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida tendo o número de processo 142292/2017-6.

RESUMO

Esta tese combina a teoria do funcional de densidade com métodos compostos empregando ajustes empíricos e teóricos produzindo resultados próximos de níveis de cálculo de alto custo computacional. A aplicação dos funcionais adaptados foi avaliada para o cálculo de entalpias de formação. Especial ênfase foi dada ao ajuste de frequências vibracionais e aplicações da teoria do funcional de densidade no estudo da síntese de poliuretanos.

Uma das possibilidades foi a otimização das energias de troca-correlação para funcionais de densidade que fossem híbridos, além de fórmulas alternativas para extrapolação de funções de base, dando resultados bem próximos de 2 kcal mol⁻¹, para quase todos os funcionais testados.

Outro estudo realizado foi o ajuste das frequências harmônicas para o cálculo de entalpias de formação. Em métodos compostos, ao invés de usar cálculo de frequência anarmônica, usa-se cálculos harmônicos ajustados através de um parâmetro para simular efeitos anarmônicos. Neste trabalho foi realizado um estudo de quanto esse ajuste afeta entalpias de formação para diferentes tipos de moléculas, empregando-se análise quimiométrica.

O parâmetro de escalamento vibracional foi obtido para grupos de moléculas similares e tipo de funcional de densidade utilizado. Os resultados foram comparados com cálculos anarmônicos e indicam que usualmente o ajuste introduz correções além da anarmonicidade.

Aplicou-se esses funcionais ajustados para o cálculo de pKa. Os resultados sugerem que pouco efeito foi observado nesta propriedade em relação aos cálculos sem correções.

Um último estudo desse projeto, foi a síntese de poliuretanos. Cálculos baseados na teoria do funcional de densidade de diisocianatos com diferentes substituintes foram realizados para avaliar efeitos na estrutura e propriedades termoquímicas de tais polímeros. Estes resultados permitiram determinar quais isocianatos reagem de forma mais espontâneas com diferentes aminas, determinando a melhor combinação entre aminas e diisocianatos.

ABSTRACT

This thesis combines density functional theory with composite methods employing empirical and theoretical adjustments producing results close to high-level computational cost. The modified functionals were evaluated with respect to the calculation of enthalpies of formation. Special emphasis was given to the adjustment of vibrational frequencies and applications of density functional theory in the study of polyurethane synthesis.

One of the modifications carried out in the density functional theory was the optimization of exchange-correlation energies, in addition to alternative formulas for extrapolation of base functions, achieving results close to 2 kcal mol⁻¹, for almost all functionals tested.

Another study was the adjustment of harmonic frequencies for the calculation of enthalpies of formation. In composite methods, instead of using anharmonic frequency calculation, harmonic calculations are modified by a parameter to simulate anharmonic effects. In the present work, a study was carried out on how much this adjustment affects enthalpies of formation for different types of molecules, using chemometric analysis.

The vibrational scaling parameter was obtained for groups of similar molecules and type of density functional used. The results were compared with anharmonic calculations and indicated that the adjustment usually introduces corrections beyond the anharmonicity.

These adjusted functionals were applied for the calculation of pKa of monoprotic acids. The results suggested that little effect was observed on this property compared to uncorrected calculations.

A final study of this thesis was related to the synthesis of polyurethanes. Calculations based on the density functional theory of diisocyanates with different substituents were performed to evaluate effects on the structure and thermochemical properties of such polymers. These results allowed us to determine which isocyanates react more spontaneously with different amines, determining the best combination between amines and diisocyanates.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ciclo termodinâmico para o cálculo do pKa18
Figura 2: Ligação uretânica
Figura 3: Reações poliméricas estudadas
Figura 4: Moléculas estudadas nas reações poliméricas
Figura 5: Comportamento dos erros absolutos médios de moléculas radicalares em função do fator de escalamento para diferentes funcionais
Figura 6: Comportamento dos erros absolutos médios em função do fator de escalamento para hidretos para diferentes funcionais40
Figura 7: Comportamento dos erros absolutos médios em função do fator de escalamento para moléculas sem hidrogênio para diferentes funcionais40 Figura 8: Comportamento dos erros absolutos médios em função do fator de escalamento vibracional de hidrocarbonetos para diferentes funcionais41
Figura 9: Comportamento dos erros absolutos médios em função do fator de escalamento vibracional para hidrocarbonetos substituídos para diferentes funcionais
Figura 10: Análise de componentes principais utilizando o escalamento ideal de cada moléculas com cada funcional para o grupo dos radicais
Figura 11: Análise de componentes principais utilizando o escalamento ideal de cada moléculas com cada funcional calculado para o grupo dos hidretos45
Figura 12: Análise de componentes principais utilizando o escalamento ideal de cada moléculas com cada funcional para o grupo dos hidrocarbonetos45
Figura 13: Análise de componentes principais utilizando o escalamento ideal de cada moléculas com cada funcional calculado para hidrocarbonetos substituídos46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros originais de troca-correlação	35
Tabela 2: Parâmetros otimizados de troca-correlação e correções de funções difus (C _{n1}) e polarização (C _{n2})	a 35
Tabela 3: Erro absoluto médio (kcal mol ⁻¹) (EAM) das entalpias de formação de 248 moléculas do grupo de referência G3/05 calculados com diferentes funcionais e correções adicionais	8 36
Tabela 4: Quantidade de moléculas em uma divisão em subgrupos usando os dado de referência G3/05 ^{51,45}	os 38
Tabela 5: Parâmetros de escalamento vibracionais médios para diferentesfuncionais e grupo específico de moléculas	47
Tabela 6: Erro absoluto médio em kcal mol ⁻¹ para as 248 moléculas do grupo G3/0 calculado com diferentes funcionais	5 48
Tabela 7: Valor em porcentagem do escalamento empírico em relação ao escalamento anarmônico para diferentes grupos de moléculas e funcionais de densidade	50
Tabela 8: Resultado da diferença entre pKa experimental e o pKa calculado com modelo de solvatação SMD, com diferentes funcionais	51
Tabela 9: Diferença entre pKa experimental e calculado com diferentes funcionais incluindo uma molécula de água explícita e modelo de solvatação implícito SMD	е 52
Tabela 10: Diferença entre pKa experimental e calculado com diferentes funcionais a inclusão de duas moléculas de água explícitas e modelos de solvatação implícito SMD.	зе 53
Tabela 11: Energia de Gibbs em kcal mol ⁻¹ , T=25°C, P=1atm para a reação entre o diisocianato e duas aminas mostrado na Figura 1) 55
Tabela 12: Energia de Gibbs em kcal mol ⁻¹ , T=25°C, P=1atm para a reação entre o diisocianato e uma amina mostrado na Figura 1) 56
Tabela 13: Energia de Gibbs em kcal mol ⁻¹ , T=70°C e P=1atm para a reação entre isocianato e duas aminas mostrado na Figura 1	o 57
Tabela 14: Energia de Gibbs em kcal mol ⁻¹ , T=70°C, P=1atm e reação entre o isocianato e uma amina da Figura 1	58
Tabela 15: Energia de Gibbs em kcal mol ⁻¹ , T=110°C, P=1atm para a reação 1.a da Figura 1	а 58

Tabela 16: Energia de Gibbs em kcal mol-1, T=110°C, P=1atm para a reação 1.b e cda Figura 1
Tabela 17 : Escalamento vibracional ideal para as moléculas do grupo dos radicais, obtido de forma empírica70
Tabela 18: Escalamento vibracional ideal para as moléculas do grupo dos hidretos,obtido de forma empírica70
Tabela 19: : Escalamento vibracional ideal para as moléculas do grupo dos hidretos, obtido de forma empírica71
Tabela 20: Escalamento vibracional ideal para as moléculas do grupo doshidrocarbonetos substituídos, obtido de forma empírica.72
Tabela 21: Escalamento vibracional ideal para as moléculas do grupo doshidrocarbonetos substituídos, obtido de forma empírica.73
Tabela 22: Escalamento vibracional obtido através do cálculo anarmônico para asmoléculas do grupo dos hidrocarbonetos
Tabela 23: Escalamento vibracional obtido através do cálculo anarmônico para asmoléculas do grupo dos hidrocarbonetos substituídos.78

CAPÍTU	LO I	13
1. INT	RODUÇÃO	13
1.1.	TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE	13
1.2.	TEORIA DE THOMAS-FERMI-DIRAC	13
1.3.	TEORIA DE KOHN-SHAM	14
1.4.	FUNCIONAIS	15
1.4	.1. O Funcional LDA (Local Density Approximation)	
1.4	.2. O Funcional GGA (Generalized Gradient Approximation)	
1.4	.3. O Funcional Híbrido ou Hiper-GGA	
1.5.	MÉTODOS COMPOSTOS	
1.6.	AJUSTE VIBRACIONAL	
1.7.	РКА	
1.8.	MODELO DE SOLVATAÇÃO COM CAMPO DE REAÇÃO	
1.9.	Polímeros	20
2 0B.IF	TIVOS	22
CAPÍTU		
3. ME	TODOLOGIA	
3.1.	Função de base	23
3.2	PSEUDOPOTENCIAL	24
3.3.	Esquema de Método Composto	24
3.4.	FUNCIONAIS ESCOLHIDOS PARA MÉTODO COMPOSTO	25
3.5.	CÁLCULO DAS ENTALPIAS DE FORMAÇÃO	
3.6.	ESCALAMENTO ANARMÔNICO	28
3.7	A Energia de Gibbs	29
3.8.	РКА	
3.9.	Moléculas Utilizadas na Otimização do Método Composto	
3.10.	PCA (ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS)	
3.11.	Polímeros	
СЛДІТІІ		35
41	MÉTODO COMPOSTO COM DIFERENTES FUNCIONAIS DE DENSIDADE	
 ,		
CAPITU		38
5.1	OTIMIZAÇÃO DO FATOR DE ESCALAMENTO VIBRACIONAL	
5.2.	FATORES DE ESCALAMENTO VIBRACIONAL IDEAIS	
5.3		
5.4	ESCALAMENTO E ANARMONICIDADE	
5.5.	ESCALAMENTO VIBRACIONAL E PKA	50

SUMÁRIO

CAF	νίτυι	LO V	55
7	.1.	REAÇÕES POLIMÉRICAS	55
8.	со	NCLUSÃO	61
9.	PE	RSPECTIVAS	63
10.	F	REFERÊNCIAS	64
11.	A	ANEXOS	70
A	NEXC	D I: ESCALAMENTOS IDEAIS PARA CADA MOLÉCULA.	70
A	NEXC	DII: FATOR DE ESCALAMENTO VIBRACIONAL OBTIDO COM O CÁLCULO ANARMÔNICO	77

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

1.1. Teoria do Funcional de Densidade

A maior inovação da teoria do funcional de densidade (DFT) foi conectar a energia eletrônica com a densidade eletrônica. Desta forma, a teoria do funcional de densidade pode ser usada para cálculos de moléculas com tamanhos consideráveis em problemas diversos, tais como: processos enzimáticos¹, desenvolvimento de materiais para captura de energia solar², desenho de novas drogas medicinais³, dentre outras aplicações, algo que seria praticamente impossível caso fossem utilizados cálculos de alto nível de natureza ab initio^{4,5}.

A maior aplicabilidade dos cálculos DFT foi viabilizado pela teoria de Kohn-Sham⁶ que consiste essencialmente em descrever a densidade eletrônica por funções orbitais, de acordo como a expressão:

$$\rho = \sum |\psi(x, y, x)|^2$$
[1]

Esta hipótese permitiu escrever a expressão de energia eletrônica de uma forma sistemática e muito semelhante às equações de Hartree-Fock-Roothaan⁷.

1.2. Teoria de Thomas-Fermi-Dirac

O primeiro modelo baseado na teoria do funcional de densidade foi desenvolvido independentemente por Thomas-Fermi^{6,5}, em 1927, descrevendo a energia eletrônica pelo funcional:

$$E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho],$$
[2]

sendo $T_{TF}[\rho]$ a energia cinética, obtida a partir do modelo de um gás de elétrons uniforme, $E_{ne}[\rho]$ é a energia de atração elétrons-núcleo e $E_{ee}[\rho]$ a repulsão elétronelétron, que contém apenas a repulsão de Coulomb⁶.

Em 1930 Dirac⁴,⁵ separou a contribuição da repulsão elétron-elétron em duas componentes:

$$E_{ee}[\rho] = J[\rho] + K_D[\rho], \qquad [3]$$

Em que a repulsão elétron-elétron é descrita por um termo coulômbico, $J[\rho]$, e uma expressão de troca, $K_D[\rho]$, em função das propriedades de antissimetria eletrônica. Assim, a expressão de energia para um sistema eletrônico passa a ser escrita por^{6,5}:

$$E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + K_D[\rho].$$
[4]

Nessa teoria a correlação eletrônica é considerada como um termo implícito e não uma contribuição à parte. A teoria de Thomas-Fermi-Dirac apresenta resultados razoáveis para estudar gases uniformes e modelos metálicos, mas não consegue descrever adequadamente sistemas mais complexos, como estrutura eletrônica de moléculas.

1.3. Teoria de Kohn-Sham

A teoria de Kohn-Sham utiliza a equação de Schrödinger para elétrons submetidos a um potencial arbitrário $v_{eff}(r)$, sendo o hamiltoniano descrito por:⁸

$$\widehat{H}_{KS}\psi_i(r) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r)\right]\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r),$$
[5]

as funções orbitais $\psi_i(r)$ são os autovetores da equação de Kohn-Sham, sendo que a densidade $\rho(r)$ é calculada usando a Eq.1. O potencial $v_{eff}(r)$ será descrito por:

$$\upsilon_{eff}(r) = \upsilon_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|} dr + \upsilon_{XC}(r),$$
[6]

Em que $v_{XC}(r)$ é considerado o potencial de troca e correlação, podendo ser descrito pela seguinte derivada:

$$v_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)}.$$
[7]

Dessa forma a energia eletrônica de Kohn-Sham será representada como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int dr \, v_{ext}(r)\rho(r) + J[\rho] + E_{XC}[\rho].$$
 [8]

A energia cinética $T_s[\rho]$ também é definida em função dos orbitais de Kohn-Sham, sendo descrita como:

$$T_{s}[\rho] = \sum_{i=1}^{N} \int dr \psi_{i}^{*}(r) - \frac{1}{2} \nabla^{2} \psi_{i}(r).$$
[9]

Com a evolução da teoria do funcional de densidade pela representação de Kohn-Sham, os efeitos de correlação eletrônica foram explicitados, exigindo, por exemplo, que a energia cinética exata apresentasse um termo envolvendo as energias cinéticas dos orbitais de Kohn-Sham, $T_s[\rho]$, e um termo de interação eletrônica⁶.

A energia de troca-correlação no funcional dado pela Eq.8 são termos que

continuam a ser desenvolvidos para descrever os efeitos de troca e correlação de forma mais rigorosa e simplificada, quando comparado com os métodos de natureza *ab initio*. Algumas das formas mais amplamente conhecidas serão resumidas a seguir^{6,5}.

1.4. Funcionais

1.4.1. O Funcional LDA (Local Density Approximation)

O funcional LDA⁶ utiliza a teoria de Thomas-Fermi-Dirac, que foi desenvolvida a partir de um gás uniforme de elétrons. Assim, o efeito de troca-correlação foi incluído como mostrado na equação:

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) dr$$
[10]

A energia de troca-correlação é calculada considerando-se um elétron em relação a um gás homogêneo, e não considerando outras partículas explicitamente. Mesmo apresentando erros para o cálculo de propriedades moleculares, esse funcional ainda é bastante utilizado para descrever sistemas metálicos e apresentou resultados excepcionais recentemente para o cálculo de pKa de ácidos monopróticos⁹.

1.4.2. O Functional GGA (Generalized Gradient Approximation)

O funcional GGA foi a primeira tentativa para descrever sistemas não uniformes. Desse modo, para tentar remover a uniformidade eletrônica, foi incluída a primeira derivada da energia de troca de acordo com as seguintes equações:

$$\varepsilon_x^{B88} = \varepsilon_x^{LDA} + \Delta \varepsilon_x^{B88}$$
[11]

$$\Delta \varepsilon_x^{B88} = -\beta \rho^{1/3} \frac{x^2}{1 + 6\beta x sinh^{-1} x}$$
[12]

$$x = \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{4/3}}$$
[13]

No desenvolvimento do funcional GGA foram feitas tentativas de incluir a segunda derivada da energia de troca ou a derivada da energia de correlação eletrônica, mas em nenhuma dessas tentativas se obteve um resultado satisfatório⁶.

1.4.3. O Funcional Híbrido ou Hiper-GGA

Os funcionais híbridos GGA^{6,5} possuem essa denominação por combinar termos de energias locais e não-locais. Usualmente apresentam a inclusão da equação Hartree-Fock como o termo de energia de troca não-local. Porém, as energias de correlação local e não-local são muitas vezes desenvolvidas de forma empírica. Os funcionais híbridos GGA estão entre os mais populares na literatura, tais como o B3LYP, que combina o termo B3 de troca de Becke¹⁰ e o funcional de correlação LYP de Lee-Yang-Parr¹¹.

1.5. Métodos Compostos

Métodos compostos são métodos que combinam diferentes níveis de cálculos na tentativa de simular resultados de cálculos com um alto custo computacional, como CCSD, por exemplo. Os métodos mais populares são as teorias Gaussian-n, ou Gn (n = 1, 2, 3 e 4) desenvolvidas por Pople, Curtiss e col.¹²⁻¹³; o método CBS (Complete Basis Set) propostos por Petersson e col.^{14–16}; a teoria Weizmann (W1 a W4) desenvolvida por Martin e col.^{17–19} dentre outros.

Os métodos Gn, utilizados como base desse trabalho, são métodos que podem atingir erros absolutos médios da ordem de 1 kcal mol⁻¹ para o cálculo de propriedades termoquímicas.²⁰ Um método composto é representado pelas seguintes correções:

$$E_{comp} = E_{ref} + \Delta E_{base} + \Delta E_{correl} + \Delta E_{outros},$$
[14]

em que E_{ref} é uma energia de referência, ΔE_{base} considera as correções na função de base, ΔE_{correl} tem as correções para os efeitos de correlação eletrônica, no qual se costuma utilizar um nível de cálculo com um custo computacional maior que a energia de referência e ΔE_{outros} inclui outros tipos de correções, que varia entre os diferentes métodos compostos, podendo inserir efeitos de spin-órbita, correções térmicas e outras correções^{21,22,23}.

1.6. Ajuste Vibracional

Os cálculos de propriedades termoquímicas, como entalpia e energia de Gibbs, são também dependentes de energias vibracionais, rotacionais e translacionais. A inclusão dos efeitos vibracionais é custosa computacionalmente e são usualmente realizados empregando-se a aproximação harmônica.²⁴

O primeiro método composto da família Gaussian-n (Gn) realizado por Pople e col.¹² utilizou frequências vibracionais harmônicas para a obtenção das energias de ponto-zero, posteriormente usadas na obtenção de propriedades como energias de atomização, energias de ionização, afinidades protônicas, afinidades eletrônicas e entalpias de formação.

O método G4, que apresenta o melhor desempenho dentre os métodos compostos da família Gn, emprega um ajuste empírico de um único parâmetro de escalamento vibracional para um conjunto de moléculas baseado em uma aproximação das frequências vibracionais, calculadas harmonicamente com as respectivas frequências experimentais.²² Scott e Radom fizeram esse escalamento vibracional considerando as frequências vibracionais experimentais de 122 moléculas distintas, orgânicas e inorgânicas.²⁵

Pople e col.²⁰ e Random e col.²⁵, ambos consideram que a anarmonicidade não alteraria tanto o resultado, mesmo em moléculas distintas, podendo ser considerado um valor uniforme nesses cálculos.

Esse procedimento é bastante utilizado na literatura. Os parâmetros de escalamento vibracionais disponíveis na literatura consideram apenas o nível de cálculo utilizado e a função de base utilizada. Porém, sabendo-se que os diferentes modos vibracionais estão relacionados com diferentes vibrações moleculares, seria aceitável considerar um único fator de escalamento para moléculas tão distintas? Hase²⁶ demonstrou que os efeitos de anarmocidade são distintos dependendo do modo de vibração para a molécula de acetamida e seus análogos deuterados.

Thrular e col.²⁷ também considera fatôres de escalamento distinto nos trabalhos de estudo dos mecanismos de reação do metanol com OH, usando o argumento de que a anarmonicidade altera os resultados em moléculas pouco estáveis como intermediários de reação.

Na presente tese, se pretende analisar o efeito de um ajuste seletivo do parâmetro de escalamento no valor de propriedades termoquímicas como a entalpia de formação.

1.7. pKa

O cálculo do pKa tem grande importância em diversas áreas, como por exemplo no estudo de novas drogas para combater o câncer³ ou para a eliminação de poluentes fenólicos da natureza²⁸, dentre uma série de outros temas de impacto acadêmico e social. O cálculo de pKa está diretamente relacionado com a aplicação de propriedades termoquímicas. Portanto, um cálculo rigoroso de entalpias de formação e energias de Gibbs devem produzir diretamente um impacto na exatidão com que se determina o pKa de um ácido.

O pKa de um ácido qualquer é calculado de acordo com a expressão:

$$pK_a = \frac{\Delta G_{soln}}{RTln10}$$
[15]

Sendo ΔG_{soln} a energia livre de Gibbs de dissociação em solução, *R* a constante dos gases e *T* a temperatura. Na literatura a reação de dissociação direta de um ácido $(HA_{soln} \rightarrow H^+_{soln} + A^-_{soln})$ não é empregada por se considerar que produz erros elevados muito acima de uma unidade de pKa, sendo que os maiores erros se encontram justamente no cálculo do próton solvatado (H^+_{soln}) . Um dos procedimentos frequentemente empregados para a determinação teórica de pKas é o ciclo termodinâmico de Toth et al.²⁹, que consideraram que a reação de desprotonação de um ácido pode ser descrita por um ciclo da seguinte forma³⁰:

$$\begin{array}{ll} HA \xrightarrow{\Delta G_g^0} & A^- + & H^+ \\ \downarrow_{\Delta G(HA)_{sol}} & \downarrow_{\Delta G(A^-)_{sol}} & \downarrow_{\Delta G(H^+)_{sol}} \\ HA_{sol} \xrightarrow{\Delta G_{aq}^0} & A^-_{sol} + & H^+_{sol} \end{array}$$

Figura 1: Ciclo termodinâmico para o cálculo do pKa

Sendo *HA* e *HA*_{sol} o ácido em estado gasoso e o ácido em meio aquoso, respectivamente, A^- e A^-_{sol} o ácido desprotonado em estado gasoso e em meio aquoso, H^+ e H^+_{sol} o próton em estado gasoso e em meio aquoso. $\Delta G(HA)_{sol}$, $\Delta G(A^-)_{sol}$ e $\Delta G(H^+)_{sol}$ são as energias livres de Gibbs do ácido, o ácido desprotonado e o próton em meio aquoso. Seguindo o ciclo termodinâmico, para se calcular o ΔG^0_{aa} precisa calcular os seguintes termos mostrados abaixo:

$$\Delta G_{aq} = \Delta G_{gas} + \Delta G(H^+)_{sol} + \Delta G(A^-)_{sol} - \Delta G(HA)_{sol}$$
^[16]

Mesmo na equação acima, se encontra o cálculo do próton em solução. Na literatura procura-se resolver esse problema empregando valores experimentais. No entanto mesmo os valores experimentais para o próton podem apresentar erros significativos³¹.

O método que será aplicado no presente trabalho é a equação direta para o cálculo do pKa e não a utilização mais complicada de ciclos termodinâmicos. No cálculo direto as moléculas estão imersas em um solvente específico, permitindo escrever o ΔG_{soln} como:

$$\Delta G_{soln} = G(H^+)_{soln} + G(A^-)_{soln} - G(HA)_{soln},$$
[17]

desta forma o pKa poderá ser obtido de acordo com:

$$pK_a = \frac{G(H^+)_{solv} + G(A^-)_{solv} - G(HA)_{solv}}{RT \ln 10}.$$
 [18]

A metodologia para o cálculo do próton em solução será melhor discutida mais à frente. Deve-se chamar a atenção que as energias de Gibbs calculadas são todas em solução e não no estado gasoso e que estudo recente indicou que a TFD é um método aceitável para o cálculo do pKa⁹. Assim, pode-se questionar se o aprimoramento de funcionais permitirá um melhor desempenho no cálculo de pKas em solução. Para descrever um sistema em solução é necessário considerar modelos de solvatação, que serão discutidos resumidamente no próximo capítulo.

1.8. Modelo de Solvatação com Campo de Reação

Modelos de solvatação contínuos são frequentemente utilizados na literatura com o intuito de representar os efeitos do solvente sobre solutos. A maior deficiência desses modelos está na descrição de interações específicas do soluto com o solvente, tais como ligações de hidrogênio ou interações com solventes mais polares. Esses modelos de solvatação são representados por um meio dielétrico contínuo e o soluto é separado por uma cavidade usualmente possuindo o tamanho da molécula de soluto.

Estes modelos contínuos são considerados modelos auto consistentes porque o solvente estabelece um campo de reação com o soluto, produzindo uma contribuição eletrostática produzido pela densidade de carga polarizada que o soluto induz no solvente.³² Os modelos mais usados na literatura são conhecidos pelos acrônimos PCM³³, COSMO³⁴ e SMD³⁵. O modelo SMD, que será utilizado nesta tese, consiste na aproximação de Coulomb produzindo uma interação de dipolo induzido por unidade de carga com uma dependência de r⁴, sendo r a distância entre a carga atômica parcial de uma região do soluto com um elemento de volume do solvente contínuo.^{32, 35}

Modelos contínuos são utilizados pela redução drástica do tempo de cálculo em relação a modelos explícitos de solvatação e sua disponibilidade em pacotes computacionais de estrutura eletrônica. Porém, nota-se na literatura uma tendência de compensar a ausência de efeitos locais entre soluto e solvente incluindo-se, em certos casos, a presença de algumas moléculas explícitas de solvente junto com o soluto no campo de reação. Em determinados sistemas é possível avaliar a necessidade de inclusão de efeitos locais. Porém, é sempre interessante procurar avaliar a real necessidade da inclusão de moléculas explícitas de solvente, uma vez que elas aumentarão o tempo de CPU.

1.9. Polímeros

Os polímeros conhecidos como poliuretanos (PU) tem esse nome, porque suas cadeias são unidas por ligações uretânicas e são polímeros que tem uma grande aplicação, tanto na medicina como na engenharia, sendo extremamente versáteis.³⁶



Figura 2: Ligação uretânica

A síntese de PU lineares requer o uso de dióis e diisocianatos para a modulação de propriedades mecânicas, como elasticidade, rigidez, compressibilidade, entre outras, pela escolha estratégica de precursores.^{37,38}. No entanto, a adição de poliálcoois ou poliisocianatos inevitavelmente implica na ramificação ou reticulação de

PU. As poliuretanas em questão utilizam aminas como controladores para polimerização, essas aminas também podendo ter estruturas variadas.

Para a possível definição das melhores opções de síntese antes da sua realização, é importante saber qual diisocianato reage de forma mais efetiva com o monômero, mas também necessita ter conhecimento, para um maior controle da reação e também um melhor rendimento, qual amina terá uma reação mais espontânea com esse diisocianato.

2. OBJETIVOS

Adaptar novos funcionais combinando a teoria do funcional de densidade com métodos compostos empregando ajustes empíricos e teóricos que tenham resultados próximos de níveis de cálculo de alto custo computacional. Realizar aplicações desses funcionais adaptados no cálculo de entalpias de formação com especial ênfase no cálculo de pKas e na síntese de poliuretanos.

CAPÍTULO II

3. METODOLOGIA

3.1. Função de base

Quando as equações de Hartree-Fock-Roothaan foram desenvolvidas, uma das discussões mais importantes era qual seria o conjunto de funções a serem utilizadas na combinação linear dos orbitais. Dentre as opções de tipos de funções de base, notou-se que as funções gaussianas apresentavam uma grande vantagem³⁹:

$$\chi_n(x, y, z, \alpha) = N e^{-\alpha r^2} x^a y^b z^c,$$
[19]

sendo N o fator de normalização da função e α o parâmetro que determinará a extensão ou abertura da gaussiana. O produto de duas funções gaussianas continua sendo uma função gaussiana, o que facilita a resolução de integrais necessárias para os cálculos moleculares³⁹.

Apesar da facilidade computacional, existe ainda uma grande discussão sobre qual é o conjunto de funções gaussianas ideal para cada cálculo molecular. Os conjuntos mais utilizados na literatura são os desenvolvidos por Pople⁴⁰ e por Dunning⁴¹. As funções de base criadas por Pople, por exemplo, utilizam uma configuração bem simples. Como exemplo, em uma função de base do tipo 6-31G(d), as contrações seguem o seguinte esquema, 6 funções gaussianas descrevem a camada interna s, 3 funções gaussianas contraídas e uma descontraída descrevem a

Considerando-se ainda que essas funções foram criadas a priori para descrever átomos neutros, é necessário incluir mais funções difusas para descrever melhor compostos aniônicos. Funções difusas são funções do mesmo tipo daquelas já existentes no conjunto original, mas com expoentes menores que ampliam o domínio de alcance da valência para regiões mais afastadas do núcleo.

Por outro lado, a necessidade de deformações na estrutura eletrônica em ambiente molecular usualmente exige maior flexibilidade das funções de base, além daquelas já existentes. Assim, considera-se a adição de qualquer tipo de função com simetria diferente daquelas já existentes como funções de polarização.

3.2 Pseudopotencial

Pseudopotencial é uma função analítica que representa coletivamente os elétrons do caroço atômico reduzindo o tempo de cálculo para métodos compostos entre 5% e 70%, dependendo da molécula ⁴². Neste trabalho utilizou-se a notação CEP para indicar o uso de pseudopotencial do tipo *compac effective pseudopotential* (CEP)⁴³.

3.3. Esquema de Método Composto

O cálculo da entalpia absoluta a partir de método composto proposto neste trabalho segue as etapas descritas abaixo:

$$H_{Comp} = E_{ref} + \Delta E_{base} + \Delta E_{corr} + E_{(SO)} + E_{(ZPE)} + H_{term} + E_{HLC}$$
[20]

As componentes da energia da equação acima correspondem a:

1. E_{ref} = energia de referência em um nível pré-definido obtida na geometria de equilíbrio calculada em nível B3LYP/6-31+G(2df,p).

2. ΔE_{corr} = energia de correções nos funcionais de troca e correlação apresentados no tópico 3.5.

3.
$$\Delta E_{base} = [E(n_i) - E(n_{i-1})]C_n$$
 [21]

sendo C_n um parâmetro ajustável. A Eq.17 será utilizada para a correção de funções difusas e de polarização. Em todas as etapas utilizou-se as funções desenvolvidas por Pople⁴⁴. Na correção da função difusa e de polarização o termo $E(n_i)$ foi calculado com a função 6-31+G(2df,p). Na função difusa, o termo $E(n_{i-1})$ foi calculado com a função 6-31G(2df,p) e para a função de polarização com a função de base 6-31+G(d). Sendo:

$$\Delta E_{Difusa} = [E(6 - 31 + G(2df, p)) - E(6 - 31G(2df, p))]C_{n1}$$
[22]

$$\Delta E_{Polarização} = [E(6 - 31 + G(2df, p)) - E(6 - 31 + G(d))]C_{n2}$$
[23]

Os parâmetros C_{n1} e C_{n2} foram otimizados utilizando o cálculo da entalpia de formação para um grupo de 40 moléculas do grupo de dados experimentais de referência conhecido como G3/05^{45,46}. Posteriormente, o método ajustado será validado para um grupo de 248 moléculas, também do grupo G3/05.

- **4.** *E*_(SO) = correção de spin-órbita para átomos a partir de dados da literatura.²⁰
- **5.** $E_{(ZPE)}$ = Energia no ponto zero.
- 6. H_{term} = Correção térmica. A energia do ponto zero e outras correções vibracionais são calculadas no mesmo nível em que as geometrias de equilíbrio são obtidas, ou seja, B3LYP/6-31+G(2df,p)
- 7. A correção E_{HLC} (do inglês High Level Correction) é uma correção que dependente de n_{α} e n_{β} , que correspondem ao número de elétrons de valência com spin α e spin β , respectivamente. As expressões para esta correção são: $-An_{\beta}$ para moléculas com camadas fechadas, $-A'n_{\beta} - B(n_{\alpha} - n_{\beta})$ para moléculas com camadas abertas e $-Cn_{\beta} - D(n_{\alpha} - n_{\beta})$ para átomos. ²⁰

3.4. Funcionais Escolhidos para Método Composto

De maneira geral, o progresso no desenvolvimento de novos funcionais não solucionou o problema de confiabilidade dos cálculos de propriedades moleculares. Apesar da diversidade de funcionais, propriedades termoquímicas ou espectroscópicas são um problema em aberto. Essa necessidade elementar motivou o aperfeiçoamento de funcionais para o cálculo de propriedades específicas. Dentre as diversas alternativas, foram escolhidos funcionais híbridos-GGA para realização desse trabalho, pela existência de parâmetros de troca-correlação que podem ser reajustados para melhorar a eficiência para o cálculo de propriedades de interesse.

Em pesquisas realizadas anteriormente, conseguiu-se resultados muito satisfatórios para a entalpia de formação obtendo um erro absoluto médio menor do que 2 kcal mol⁻¹, em um novo funcional que foi denominado de B3LYP-MCM2⁴⁷. Nesse projeto exploratório com modificações dos parâmetros empregados no funcional B3LYP, verificou-se que a combinação da estratégia empregada em métodos compostos poderia ser aplicada para melhorar o desempenho do cálculo de entalpias de formação. As adaptações empregadas no funcional B3LYP consideraram não apenas modificações nos parâmetros de troca-correlação, mas também ajustes nas funções de base em um grande conjunto de compostos orgânicos e inorgânicos⁴⁷. Assim, a expressão utilizada para o ajuste do funcional B3LYP, correspondeu a mesma lógica empregada para outros funcionais híbridos: ^{6,48}

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{exact} + b\Delta E_x^B + (1-c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP},$$
 [24]

em que E_x^{LSDA} é o termo de troca local e E_c^{LSDA} a energia de correlação local. O termo ΔE_x^B corresponde ao gradiente de troca e o termo E_x^{exact} corresponde à energia de troca Hartree-Fock. Um termo que vem sendo desenvolvido é o E_c^{LYP} , que corresponde a correlação não-local.

No programa Gaussian 09⁴⁹ os funcionais híbridos são apresentados da seguinte forma:

$$E = P_2 E_X^{HF} + P_1 \left(P_4 E_X^{Slater} + P_3 \Delta E_X^{non-local} \right) + P_6 E_C^{local} + P_5 \Delta E_C^{non-local},$$
 [25]

em que E_X^{HF} a energia Hartree-Fock de troca, E_X^{Slater} a troca local, $P_3 \Delta E_X^{non-local}$ a derivada da energia de troca ou o gradiente de troca, E_C^{local} , a correlação local e $\Delta E_C^{non-local}$ a correlação não-local. O único parâmetro que não será otimizado é o P1, porque é um parâmetro que é aplicado sobre duas funções já otimizáveis.

3.5. Cálculo das Entalpias de Formação

A entalpia de formação (ΔH_f°) é uma função de estado e pode ser obtida por diferentes caminhos. O fluxograma escolhido abaixo, é bastante usado na literatura, mostrado inclusive no manual do programa Gaussian⁵⁰.



A reação $A_{n(s)}^{(298,15K)} + B_{m(g)}^{(298,15K)} \xrightarrow{\Delta H_{f}^{\circ}} A_{n}B_{m}^{(298,15K)}$ corresponde a entalpia de formação de fato. Utilizando-se a lei de Hess, isto é, a combinação de reações indiretas, pode-se chegar igualmente à entalpia de formação final, como sugerido no fluxograma acima.

As reações que foram apresentadas no fluxograma que não foram de fato calculadas, mas substituídas por valores experimentais são: $A_{n(s)}^{(298,15K)} \rightarrow A_{n(s)}^{(0K)} e$ $A_{n(s)}^{(0K)} \rightarrow nA_{(g)}^{(0K)}$.

A energia de um átomo é calculada no vácuo á 0K. Dessa forma, para se chegar na entalpia de formação, o átomo precisa estar na temperatura padrão de 298,15K e no estado físico mais estável em que se encontra nessa temperatura. A primeira etapa relativa à mudança de temperatura de 0K para 298,15 K, corresponde á reação $A_{n(s)}^{(298,15K)} \rightarrow A_{n(s)}^{(0K)}$. A segunda etapa relativa a mudança de estado físico na temperatura padrão é mostrada no fluxograma pela reação: $A_{n(s)}^{(0K)} \rightarrow nA_{n(g)}^{(0K)}$.

A etapa de cálculos quânticos está na obtenção da energia da reação: $nA_{(g)}^{(0K)} + mB_{(g)}^{(0K)} \rightarrow A_n B_m^{(0K)}$. A energia dessa reação é definida pela equação:

$$Do(M) = \sum_{\text{átomos}} x Eo(X) - Eo(M) - E_{ZPE}(M),$$
[26]

em que Eo(X) e Eo(M) são as energias internas do átomo e da molécula, respectivamente, e $E_{ZPE}(M)$ corresponde a energia do ponto zero dado pela equação abaixo:

$$E_{ZPE}(M) = \frac{1}{2}h\left(\sum_{i=1}^{3N-6} \gamma \omega_{e,i}\right),$$
[27]

em que *h* é a constante de Planck, γ é um fator de escalamento para corrigir a anarmonicidade, também conhecido como fator de escalamento vibracional, $\omega_{e,i}$ é a frequência harmônica fundamental e $\sum_{i=1}^{3N-6} \gamma \omega_{e,i}$ representa o conjunto de 3N-6 frequências vibracionais harmônicas ajustadas para moléculas não-lineares e 3N-5 para moléculas lineares, sendo *N* o número de átomos.

A energia vibracional, além das correções rotacionais e translacionais, é uma das componentes da entalpia presente na correção térmica, *H*_{term}, que se refere ao

aumento da temperatura $A_n B_{m(g)}^{(0K)} \rightarrow A_n B_{m(g)}^{(298,15K)}$, para a etapa de 0K para a temperatura padrão de 298,15K, o cálculo da correção térmica é:

$$H_{term} = E_v + E_r + E_t + K_b T,$$
 [28]

sendo, E_v a energia vibracional, E_r a energia rotacional, E_t a energia translacional e o último termo correspondem a conversão de correções da energia interna para entalpia.

A energia E_v , por sua vez, pode ser calculada da seguinte forma:

$$E_{v} = R \sum_{K} \theta_{v,k} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_{v,k}/T} - 1} \right),$$
 [29]

Em que $\theta_{v,k}$ considera diferentes modos vibracionais em diferentes temperaturas. Um modo de generalizar essa equação, considerando todos os modos vibracionais iguais, é utilizar E_{zpe} para descrever os modos de vibração⁵⁰.

$$E_{v} = R \sum_{K} \gamma E_{zpe}(K) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\gamma E_{zpe}(K)/T} - 1} \right).$$
 [30]

A Eq.24 é muito utilizada em cálculos de propriedades termoquímicas por ser obtido a partir de cálculos harmônicos. O efeito do parâmetro γ é usado para corrigir a anarmonicidade vibracional.

3.6. Escalamento anarmônico

Cálculos anarmônicos apresentam um custo computacional muito superior quando comparados com os cálculos harmônicos. Assim, foram escolhidos três funcionais para realizar esses testes: M05, B3LYP e wB97XD. Tendo o valor das energias no ponto zero para o cálculo anarmônico e o cálculo harmônico com o mesmo funcional, obteve-se a razão da energia anarmônica em relação a harmônica como:

$$Escalamento \ anarmônico \coloneqq \frac{Energia \ do \ Ponto \ Zero \ no \ cálculo \ anarmônico}{Energia \ do \ Ponto \ Zero \ no \ cálculo \ harmônico}$$
[31]

Os valores do escalamento que serão discutidos ao longo do trabalho obtidos de forma empírica consideraram a diminuição do erro absoluto médio das entalpias de formação calculadas em relação aos valores experimentais. Esse escalamento receberá o nome de escalamento empírico e o efeito de sua avaliação será feito com o seguinte cálculo:

$$V = \left[1 - \frac{Escalamento empírico}{Escalamento anarmônico}\right] x 100\%,$$
[32]

A Eq.32 será usada para comparar se os escalamentos que serão obtidos de forma empírica, estão de fato represando uma correção do escalamento vibracional. Se essa equação tiver um valor de porcentagem alto, o escalamento obtido está corrigindo outros efeitos e não só o escalamento vibracional. Com um valor de porcentagem baixo, o escalamento está representando predominantemente a correção anarmônica.

3.7 A Energia de Gibbs

A energia de Gibbs para uma reação química é calculada como mostrado pela equação:

$$\Delta_r G^0(T) = \sum_{produtos} n_p \Delta_f G^0_{produto}(T) - \sum_{reagentes} n_r \Delta_f G^0_{reagente}(T)$$
[33]

Sendo o somatório da energia de Gibbs dos produtos menos as energias de Gibbs dos reagentes multiplicados pelos respectivos coeficientes estequiométricos, em determinada temperatura em Kelvin:

$$\Delta_r G^0(T) = \sum_{produtos} (E_0 G_{corr}) - \sum_{reagentes} (E_0 G_{corr})$$
[34]

O cálculo das energias de Gibbs das reações também pode ser realizado a partir das entalpias e entropias corrigidas, de acordo com a bem conhecida equação:

$$G^{0} = H^{0} - TS^{0}$$
 [35]

Sendo que as entalpias e entropias moleculares, H^0 e S^0 , podem ser calculadas por equação equivalente à Eq.16 com as respectivas entalpias e entropias moleculares e/ou atômicas.

3.8. pKa

Um cálculo realizado para tentar validar o estudo do escalamento das frequências vibracionais é do pKa de um ácido monoprótico a partir da reação direta $(HA_{aq} \rightarrow H^{+}{}_{aq} + A^{-}{}_{aq})$ utilizando a energia de Gibbs em meio aquoso de um ácido, $G_{aq}(HA)$, e sua base conjugada, $G_{aq}(A^{-})$, da seguinte maneira:

$$\Delta G_r = G_{aq}(A^-) + G_{aq}(H^+) - G_{aq}(HA) = pK_a RT \ln 10$$
 [36]

Sendo *R* a constante dos gases ideais e *T* a temperatura. O termo mais complicado de ser obtido para o cálculo da energia de desprotonação do próton é a energia de Gibbs do próton solvatado. Uma proposta simples utilizada para se obter o valor de $G_{aq}(H^+)$ é utilizando a própria Eq.27, ou seja:

$$G_{aq}(H^+) = (pK_a(exp) \ RT \ ln10) + G_{aq}(HA) - G_{aq}(A^-)$$
[37]

Nesta equação, usando-se os valores de pK_a experimentais e calculando os valores teóricos da energia de Gibbs em solução para o ácido e a respectiva base conjugada, se obtém o valor da energia livre de Gibbs para o próton no nível de teoria utilizado para os cálculos do ácido protonado e base conjugada. Utilizando-se este procedimento para alguns ácidos, pode se obter um valor médio para a energia livre do próton solvatado, $\overline{G_{aq}}(H^+)$, e estimar o pK_a empregando-se a equação⁹:

$$pK_a = \frac{1}{RT \ln 10} \times (\overline{G_{aq}}(H^+) - G_{aq}(HA) + G_{aq}(A^-)$$
[38]

Para o cálculo do pKa, foram utilizados 22 ácidos, sendo eles: ácido acético, propanoico, butanoico, pentanoico valérico, hexanoico, cloroacético, bromoacético, tricloroacético, 2-clorobutanoico, 3-clorobutanoico, 4-clorobutanoico, 3-butenoico, 2-metilpropanoico, 2,2-dimetilpropanoico, 3-metilbutanoico, 2-metilbutanoico, 2-bitinoico, 2-cloropropanoico, 3-bromopropanoico, 3-cloropropanoico, trans-crotônico e fórmico.

Para os cálculos de pKa, foram utilizados três procedimentos. O primeiro procedimento determinou os pKas utilizando a Eq.14 e o conjunto de treinamento foi formado por 22 ácidos monopróticos empregando como solvente o modelo contínuo SMD³², recomendado pelo programa Gaussian 09. O segundo procedimento de cálculo foi igual ao primeiro, mas incluindo uma molécula de água explícita próxima ao carboxilato. O terceiro procedimento incluiu duas moléculas de água explícitas,

além do modelo contínuo SMD. As geometrias moleculares foram otimizadas para cada funcional utilizado

3.9. Moléculas Utilizadas na Otimização do Método Composto

Para realizar as otimizações referentes ao método composto com diferentes funcionais, foram escolhidas 40 moléculas de treinamento de forma aleatória, sendo elas: SiF4, PF5, Al₂Cl₂, C₆F₆, SiCl₄, AlCl₃, POCl₃, CHF₂Br, CO₂, (CH₃)₂SO₂, CH₃COCl, Si(CH₃)₄, C₈H₁₈, H₃COH, C₇H₁₆, H₂O₂, COBr₂, (CH₃)₃CSH, C₅H₁₀S, C₂H₄O, CIFO₃, C₂Cl₄, F₂, Cl₂, PH₃, N₂O₄, NO₂, CH₂=CHCl, CH₃CN, N₂O₃, ClO, C₂H₄NH, C₅H₅N, CH₃, LiNa, metilciclopropano, C₈H₈ e o radical fenila. Estas moléculas pertencem ao grupo de 248 moléculas do conjunto G3/05 ^{51,45}. Todos os cálculos e valores experimentais são definidos em estado gasoso e na nas condições padrão de temperatura e pressão.

Para determinar o erro dos cálculos, se utilizou o erro absoluto médio (EAM) que é definido pela equação:

$$EMA = \frac{\sum |Entalpia \ Calculada - Entalpia \ Experimental|}{N \acute{u}mero \ de \ moléculas}$$
[39]

3.10. PCA (Análise de Componentes Principais)

A análise de componentes principais, conhecida pelo seu acrônimo PCA, é um dos métodos mais utilizados em Quimiometria, que possibilita analisar uma grande quantidade de dados, conseguindo reduzir esses dados, elencando quais elementos tem maior importância na caracterização de um processo. É usado também para mostrar similaridade entre todos esses dados.

A PCA é uma técnica de análise multivariada que está relacionada com autovetores e autovalores, decompondo uma matriz X, com inúmeros dados, em duas submatrizes (T e P) e uma matriz de resíduos (E) ⁵²:

$$X = TP^{T} + E$$
 [40]

Na amostra original, os dados são colocados em um gráfico com n dimensões. Cada variável é considerada uma dimensão desse gráfico. Fazendo uma análise matemática, se calcula o quanto cada variável contribui para a componente principal (PC). A primeira componente principal (PC1) apresenta o maior peso entre as variáveis, que é calculada considerando o cosseno do ângulo da variável e o PC1. O PC2 é traçado de forma a ser ortogonal a PC1 e assim sucessivamente.⁵³

Dessa forma processo de avaliação de similares dos dados é realizado por combinações gráficas em apenas duas dimensões, combinando diferentes características e facilitando a análise dos dados.

3.11. Polímeros

Esse estudo foi desenvolvido juntamente com um grupo experimental coordeando pela Prof.Dr. Maria Isabel Felisberti e teve a contribuição do aluno de doutorado Lucas Polo Fonseca, sendo eles que indicaram as reações, os diisocianatos e aminas utilizadas no processo de polimerização dos poliuretanos.

O estudo realizado foi sobre a espontaneidade das reações que envolvem a síntese das poliuretanas, combinando isocianatos e aminas com diferentes ramificações, dessa forma, na Figura 1 são apresentadas as reações envolvidas nesse processo. No entanto, as únicas reações de fato estudadas, são as três reações apresentadas como processo (1).





A Figura 3 apresenta as três primeiras reações, consideradas reações 1, sendo usadas para o controle da reação polimérica, são consideradas reações de terminações do processo. Na primeira reação, a ligações ocorrem entre duas aminas ao isocianato. A segunda e a terceira reação são exatamente a mesma reação, mas ilustrando a ligação de uma amina ao diisocianato, por lugares diferentes, quando a molécula não é simétrica.

Neste trabalho essas reações tiveram maior ênfase e foram as únicas estudadas, porque o questionamento principal era sobre a espontaneidade de diferentes isocianatos com diferentes aminas, sendo mais importante entender as possíveis combinações entre essas moléculas.

As duas últimas reações são referentes a polimerização de fato, em que na primeira há apenas o monômero reagindo com o isocianato e no segundo processo, quando o isocianato teve uma amina ligada a ele. Essas últimas reações não foram estudas.

A figura abaixo mostra os isocianatos e as aminas que foram usadas nas reações acima. As opções calculadas foram consideradas por um grupo experimental com a expectativa de realização de uma parceria, em que os processos mais espontâneos seriam testados experimentalmente.



Figura 4: Moléculas estudadas nas reações poliméricas.

Para estudar a eficiência dos componentes da síntese de poliuretanas, a energia de Gibbs foi calculada utilizando quatro funcionais de densidade: B3LYP,

B3LYP-D3, B3LYP-MCM2⁴⁷ e wB97XD.

CAPÍTULO III

4.1 Método Composto com Diferentes Funcionais de Densidade

Nesta parte do trabalho foram testados os funcionais: B3LYP¹⁰, TPSSh⁵⁴, M05⁵⁵, M11⁵⁶ e wB97XD⁵⁷ aplicando-se a estratégia dos métodos compostos discutida anteriormente. Estes funcionais foram escolhidos considerando métodos mais novos, como o M11, M05 e TPSSh, funcionais mais antigos, como o B3LYP, e funcionais que apresentam correções de curto e longo alcance e correções de dispersão, como o wB97XD. A Tabela 1 apresenta os parâmetros originais utilizados pelo programa Gaussian 09⁴⁹. Alguns funcionais no programa Gaussian 09 não consideram dois valores diferentes para a energia de troca, isto é, na Eq.30 os parâmetros P₃ e P₄ tem exatamente o mesmo valor. Originalmente os funcionais híbridos apresentavam um único valor para estes parâmetros, com uma conexão adiabática entre o termo de troca local e não-local. Mesmo assim, dependendo do funcional, é possível utilizar dois parâmetros diferentes para os efeitos de troca.

Funcional	P 2	P 3	P4	P 5	P 6
B3LYP	0,2000	0,7200	0,8000	0,8100	1,0000
TPSSh	0,1000	0,9000	0,9000	1,0000	1,0000
M05	0,2800	0,7200	0,7200	1,0000	1,0000
M11	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
wB97XD	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Tabela 1: Parâmetros originais de troca-correlação.

Na Tabela 2 estão listados todos os parâmetros otimizados, não apenas os de troca-correlação, mas também a otimização dos parâmetros de correção de funções difusas e de polarização.

Tabela 2: Parâmetros otimizados de troca-correlação e correções de funções difusa

Funcional	P2	P 3	P_4	P 5	P 6	C n1	C n2
B3LYP	0,2623	0,8247	0,8032	1,5773	0,9630	0,04	-0,62
B3LYP-CEPn	0,2094	0,6686	0,8132	0,9508	0,9088	0,14	-0,54
TPSSh	0,0416	1,0539	1,0539	0,7922	0,7922	-0,02	-0,42
TPSSh-CEPn	0,0004	0,9747	0,9747	1,0043	1,0043	0,67	-0,52
M05	0,3958	0,7808	0,7146	1,1195	0,9612	-0,23	0,40
M05-disp	0,2758	0,8754	0,7374	0,9271	0,9725	0,92	-0,64
M11	1,0214	0,9921	0,9921	0,9810	0,9810	-0,01	-0,32
wB97XD	1,0395	1,0194	1,0194	0,9267	0,9267	-0,03	-0,39

(Cn1) e polarização (Cn2).

O funcional que apresentou mudanças mais drásticas foi o funcional TPSSh com pseudopotencial. Neste caso, a energia de troca não local apresenta uma contribuição extremamente reduzida para o cálculo de entalpias de formação, apresentando um parâmetro com valor de 0,0004.

Outra característica que pode ser observada na Tabela 2 é que em todos os funcionais testados, a correção da polarização apresentou um parâmetro ajustado negativo. Isto é, considerando que a correção obtida pela Eq.20, diferença de energia do cálculo polarizado menos o cálculo não polarizado, deve ter seu sinal trocado. Como esta diferença de energia é quase sempre negativa, a correção está indicando que o efeito de polarização deve aumentar a energia do sistema e não diminuir, como usualmente ocorre. Esta é uma anomalia que pode estar relacionada com a natureza da formulação dos próprios funcionais.

A correção da função de base difusa não apresenta o mesmo comportamento. Embora possa se observar que os valores dos parâmetros ajustados podem apresentar valores positivos ou negativos. Porém, a Tabela 2 indica que os valores negativos normalmente estão próximos de zero, enquanto os valores positivos apresentam contribuições mais significativas.

Com os parâmetros apresentados na Tabela 2 foram calculadas as entalpias de formação para 248 moléculas do grupo de referência G3/05. Os erros absolutos médios desses cálculos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Erro absoluto médio (kcal mol⁻¹) (EAM) das entalpias de formação de 248
Funcional	Sem	E_{Ref} +	$E_{Ref} + \Delta E_{Base} + \Delta E_{Correl}$
	Correções	$\Delta E_{base} + \Delta E_{Correl}$	$+ \Delta E_{HLC}$
B3LYP	5,89	3,50	2,39
B3LYP-CEPn	9,11	2,82	2,25
TPSSh	6,04	3,91	2,73
TPSSh-CEPn	9,99	6,38	
M05	7,06	4,16	3,26
M05-disp	7,87	5,24	
M11	4,90	4,45	2,36
wB97XD	3,97	2,88	

moléculas do grupo de referência G3/05 calculados com diferentes funcionais e correções adicionais.

O primeiro funcional submetido à combinação de método composto foi o B3LYP, apresentando um resultado aceitável, com um erro absoluto médio próximo de 2,4 kcal mol⁻¹. Nota-se que o erro absoluto médio final com todas as correções e pseudopotencial diminui em comparação com o cálculo envolvendo todos os elétrons. Usualmente a inclusão de pseudopotencial melhora o tempo de cálculo, mas aumenta ligeiramente o erro absoluto médio, já que está empregando funções de base menores e excluindo os efeitos dos elétrons internos com os de valência.

Quando os mesmos testes foram realizados com o funcional TPSSh, não se obteve os mesmos resultados que o B3LYP. O funcional TPSSh com todos os elétrons e com as correções realizadas apresenta um erro absoluto médio de 3,91 kcal mol⁻¹. Porém, quando se utiliza pseudopotencial, esse erro praticamente dobra, sendo maior que 6 kcal mol⁻¹.

De maneira geral, a Tabela 3 mostra que parte dos métodos testados apresenta erros absolutos médios próximos de 2,3 kcal mol⁻¹, com exceção do funcional M05, que apresenta o maior erro absoluto sem a inclusão de nenhuma correção e mesmo com as correções em qualquer nível.

CAPÍTULO IV

5.1 Otimização do Fator de Escalamento Vibracional

Como descrito na metodologia, foram calculados diferentes valores de escalamento vibracional para 10 funcionais diferentes, sendo eles PBE0⁵⁸, TPSSh⁵⁴, B3LYP¹⁰, B3LYP-D3⁵⁹, CAM-B3LYP⁶⁰, M05⁵⁵, M06⁶¹, M11⁵⁶, wB97X⁶² e wB97XD⁵⁷. O parâmetro de escalamento variou de 0,75 a 1,2 usando 248 moléculas para o cálculo da entalpia de formação.

Para avaliar melhor a importância do escalamento vibracional seletivamente, ou seja, dependendo do tipo de molécula, o conjunto de 248 moléculas foi dividido em 5 grupos mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Quantidade de moléculas em uma divisão em subgrupos usando os dados de referência G3/05^{51,45}.

Tipo de Moléculas	Quantidade
Sem Hidrogênio	52
Hidrocarbonetos	38
Hidrocarbonetos Substituídos	113
Hidretos Inorgânicos	15
Radicais	30

O comportamento do erro absoluto médio da entalpia de formação para cada um desses grupos em função do parâmetro de escalamento vibracional será ilustrado nas figuras a seguir.



Figura 5: Comportamento dos erros absolutos médios de moléculas radicalares em função do fator de escalamento para diferentes funcionais.

Os radicais do grupo G3/05 estudados são: CF₃, H₂COH, CH₃CH₂O, CH₃CO (2A'), O₂, SO, CH₃O, NO₂, OH, HCO, (CH₃)₃C, (CH₃)₂CH, NO, CIO, C₂H₅, CH₃S, PH₂, HS, CH₃, NH₂, SiH₃, C₂H₃, C₆H₅ (phenyl radical), BeH, NH, SiH₂ (3B), CH₂ (3B), CN, CCH e CH. Considerou-se na classe de radicais todas as espécies moleculares que possuem elétrons desemparelhados.

Nota-se na Figura 3 que todos os funcionais convergem em um escalamento maior que um. Curiosamente, alguns funcionais não possuem um mínimo na escala escolhida para o estudo, tais como TPSSh e o M05. Este comportamento sugere que o escalamento vibracional minimizando o erro das entalpias de formação está compensando erros além dos esperados efeitos de anarmonicidade vibracional.



Figura 6: Comportamento dos erros absolutos médios em função do fator de escalamento para hidretos para diferentes funcionais.

As moléculas que pertencem ao grupo dos hidretos são: HF, H₂O, H₂O₂, HCl, NH₃, H₂S, H₂, PH₃, SiH₄, Si₂H₆, H₂NNH₂, HCN, LiH, SiH₂ (singleto). Neste grupo a maioria dos funcionais também converge para um escalamento acima de um, com exceção do funcional PBE0⁵⁸, que é um funcional relativamente simples, ou seja, difere dos funcionais GGA, uma vez que não apresenta o gradiente de troca, embora seja um funcional híbrido por apresentar a energia de troca Hartree-Fock.



Figura 7: Comportamento dos erros absolutos médios em função do fator de escalamento

para moléculas sem hidrogênio para diferentes funcionais.

As moléculas que não possuem hidrogênio e não pertencem as classes anteriores são: SiF₄, PF₅, Al₂Cl₆, SF₆, AlF₃, BF₃, PF₃, BeF₂, SiCl₄, AlCl₃, POCl₃, BCl₃, SO₃, CO₂, MgCl₂, PCl₅, SO₂Cl₂, LiF, SO₂, NaF, PCl₃, AlF, NaCl, SiCl₂, ClF₃, NF₃, CO, SiO, ClF, ClFO₃, SCl₂, S₂Cl₂, F₂, Cl₂, N₂, N₂O₄, ClNO₂, F₂O, ClNO, P₄, N₂O, N₂O₃, S₂, ClCN, Na₂, O₃, P₂, LiNa, Li₂, CS, NCCN e Si₂. Ao contrário das classes, neste grupo a mudança no escalamento vibracional não altera de forma significativa o erro absoluto médio para os diferentes funcionais testados.

A possível razão é que nesse grupo existem muitas moléculas com apenas dois átomos, ou seja, com um mínimo de graus de liberdade vibracional além de moléculas com um átomo central. Outra característica importante em relação aos grupos anteriores está no fato de que o mínimo do erro absoluto médio está muito abaixo do valor de 1.0. Esta característica sugere que os efeitos de anarmonicidade devem ser significativos para moléculas deste tipo. Não se deve esquecer que estes parâmetros de escalamento vibracionais também devem estar corrigindo outras deficiências dos métodos de estrutura eletrônica aplicados no processo de otimização.





As moléculas da Figura 6 que fazem parte dos hidrocarbonetos são: C₈H₁₈, C₇H₁₆, C₆H₁₄ (methylpentane), C₅H₁₂ (neopentane), C₆H₁₄, C₅H₁₂ (n-pentane), C₄H₁₀

(isobutane), C₄H₁₀ (trans-butane), C₆H₁₂, C₃H₈ (propene), C₂H₆, C₅H₁₀ (cyclopentane), CH₄, C₄H₈ (isobutane), CH₃-CH=CH₂, C₄H₈ (cyclobutane), C₆H₅-CH₃ (toluene), C₂H₄, C₃H₆ (cyclopropane), C₅H₈ (isoprene), C₆H₆, C₆H₈ (cyclohexa-1.4-diene), C₆H₈ (cyclohexa-1.3-diene), CH₂CHCHCH₂ (butadiene), C₄H₆ (2-butyne), C₁₀H₈ (naphthalene), C₄H₆ (cyclobutene), CH₃-CH=C=CH₂, CH₃CCH, C₅H₈ (spiropentane), CH₂=C=CH₂ (allene), C₄H₆ (methylenecyclopropane), C₄H₆ (bicyclic), C₂H₂, C₃H₄, C₁₀H₈ (azulene), C₈H₈ e CH₂ (1A).

O gráfico mostra que diferente das moléculas sem hidrogênio, nos hidrocarbonetos os fatores de escalamento apresentam variações significativas para cálculo da entalpia de formação. Os erros absolutos médios de todos os funcionais convergiram para um menor valor dentro da escala analisada. Curiosamente, o funcional B3LYP foi o funcional que convergiu com o menor fator de escalamento vibracional e o funcional PBE0 com o maior fator de escalamento. Quase todos os outros funcionais apresentaram parâmetros ótimos ligeiramente acima de 1.0.



Figura 9: Comportamento dos erros absolutos médios em função do fator de escalamento vibracional para hidrocarbonetos substituídos para diferentes funcionais.

As moléculas que pertencem ao grupo de hidrocarbonetos substituídos são: C₂F₆, C₆F₆, CF₄, C₆F₅Cl, CF₃Cl, CHF₃, C₂F₄, CF₃Br, COF₂, CH₃-C=OOC=OCH₃ (anidrido acético), CF₃CN, CH₃C=OOCH(CH₃)₂ (acetato de etila), CH₂F₂, CH₃COF, CH₃COOH, CHF₂Br, CH₃COOCH₃, CH₃-CH(OCH₃)₂, HCOOH, (CH₃)₂SO₂, HCOOCH₃, $(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$, $C_4H_8O_2$ (1.4-dioxano), (CH₃)₃COH, $C_6H_4F_2$ (1.3 difluorobenzeno), $C_6H_4F_2$ (1.4-difluorobenzeno), (CH₃)₃COCH₃, $(CH_3)_2CHOH$ CH₃CH₂COCH₂CH₃, CH₃CH₂OCH₂CH₃, CH₃COCI, CH₃COCH₂CH₃ (metil etil cetona), CH₃CONH₂, CH₃CH₂OH, Si(CH₃)₄, C₅H₁₀O, Cl₂CO, CH₃COCH₃, C₂H₅OCH₃ (metil etil éter), (CH₃)₂CHCHO (isobutanol), HCOCOH, H₃COH, C₅H₈O, CH₃OCH₃, C₄H₈O (tetrahidrofurano), (CH₃)₃CCI, CH₃CHO, CH₃CH₂CH(CH₃)NO₂ (nitro-s-butano), CH₃CH₂CH₂CH₂CI, (CH₃)₂SO, C₆H₁₃Br, CH₂=CHF, OCS, CH₃CH₂CH₂CI, C₆H₄O₂, (CH₃)₃CNH₂ (t-butilamina), C₆H₅F, COBr₂, C₂H₅Cl, (CH₃)₃CSH, H₂CO, CHCl₃, CH₃CH=CHCHO, C₃H₇Br, C₆H₅OH, CCl₄, CH₂Cl₂, CH₃Cl, CH₃CH₂SSCH₂CH₃, CH₃NO₂, C₃H₆Br₂, CH₃ONO, C₅H₁₀S, C₂H₅Br, C₅H₈Br₂, C₂H₄O, CH₂CO, CH₃CH₂NH₂, C₅H₁₀NH (piperidina), C₂H₅SH (etanotiol), CBrCl₃, CH₃SCH₃, C₄H₄O, C₄H₈S, CH₃SiH₃, (CH₃)₃N, CH₃SH, CH₃NH₂, (CH₃)₂NH, C₄H₆O, C₂Cl₄, C₄H₈NH, (CH₃)₂CHCN, CH₂=CHCl, C₆H₅Cl, CH₃C=OCCH, CH₃CN, C₂H₃Br, C₂H₄S, C₅H₆S (metiltiofeno), C₄H₆S, C₆H₅NH₂, C₅H₇N, C₆H₅Br, C₄H₅N, C₄H₄S, CS₂, C₂H₄NH, C₅H₅N, CH₂CHCN, $C_4H_4N_2$ (1.4- dipiridina), $C_4H_4N_2$ (pirimidina), NCCH₂CH₂CN.

Esse grupo é o que contém maior número de moléculas e compõe a maior parte dos dados do grupo de referência G3/05. Semelhante aos hidrocarbonetos da Figura 6, pequenas alterações no parâmetro de escalamento produzem alterações significativas no erro absoluto médio. Novamente, o maior fator de escalamento ótimo foi obtido para o funcional PBE0 e o menor para o funcional B3LYP. Quase todos os outros funcionais apresentam parâmetros ótimos em torno de 1,05, indicando que a aproximação harmônica é adequada para esses funcionais.

5.2. Fatores de Escalamento Vibracional Ideais

O erro da entalpia de formação para cada molécula individualmente usualmente converge para um valor ótimo, mostrando que o escalamento vibracional obedece a uma equação de primeiro grau entre o erro absoluto médio e o parâmetro de escalamento.

A partir dessa informação, determinou-se o parâmetro de escalamento ideal para cada molécula e realizou-se uma análise de componentes principais, PCA, para verificar se há agrupamentos específicos de moléculas que possam usar um mesmo fator de escalamento vibracional para reduzir o erro das entalpias de formação em relação a dados experimentais.



Figura 10: Análise de componentes principais utilizando o escalamento ideal de cada moléculas com cada funcional para o grupo dos radicais.

A Figura 8 com uma porcentagem de confiança de 95% de utilizar duas componentes principais, mostra que para os radicais há uma separação em dois grupos de moléculas: orgânicas e inorgânicas. O grupo composto por moléculas inorgânicas apresenta um grande espalhamento não caracterizando a possibilidade de um parâmetro de escalamento adequado para estas moléculas. Por outro lado, a grande localização das moléculas orgânicas sugere que um valor ideal de escalamento pode ser utilizado para minimizar os erros das entalpias de formação em relação aos dados experimentais.



Figura 11: Análise de componentes principais utilizando o escalamento ideal de cada moléculas com cada funcional calculado para o grupo dos hidretos.

Assim como para os radicais inorgânicos, a Figura 9 indica que não há um parâmetro de escalamento ideal único para hidretos, uma vez que as moléculas estão espalhadas e sem a indicação de um comportamento sistemático.



Figura 12: Análise de componentes principais utilizando o escalamento ideal de cada moléculas com cada funcional para o grupo dos hidrocarbonetos.

A Figura 10 mostra que os hidrocarbonetos foram divididos em dois subgrupos: em vermelho as moléculas insaturadas e em azul as moléculas saturadas. Como as moléculas saturadas envolvem apenas ligações simples, esse grupo específico possui valores de escalamento coincidentes, com exceção apenas de duas moléculas, CH₂ e CH₄, que não apresentam ligações com outros átomos de carbono.

No entanto, quando há ligações insaturadas, como duplas, triplas e aromáticas, nota-se que é possível identificar um escalamento adequado que coincide para um grupo considerável de moléculas, mas não para todas, sendo este valor distinto do valor para os hidrocarbonetos saturados.



Figura 13: Análise de componentes principais utilizando o escalamento ideal de cada moléculas com cada funcional calculado para hidrocarbonetos substituídos.

O grupo dos hidrocarbonetos substituídos, mostrado na Figura 11, é o grupo com maior número de moléculas, contendo 113 moléculas, com um valor de escalamento ideal para a maior parte dessas moléculas. Aparentemente não há uma justificativa que permita explicar porque algumas moléculas não se ajustam ao fator de escalamento adequado para grande parte do grupo.

5.3 Resultado do Escalamento

Completada a avaliação estatística do escalamento ideal para cada subgrupo de moléculas, decidiu-se utilizar 4 valores diferentes de escalamento, sendo três para os hidrocarbonetos, um para os insaturados, outro para os saturados e um outro para hidrocarbonetos substituídos, estabelecidos a partir de uma média simples dos escalamentos ótimos das moléculas de cada grupo.

Este valor médio dos parâmetros considerou apenas as moléculas que no gráfico de PCA apresentaram uma relação de proximidade. No entanto, no cálculo de todas as moléculas, esse novo parâmetro médio foi utilizado em todos os cálculos pertencentes a cada grupo. Por exemplo, a molécula CH₄ demonstrou não estar relacionada ao grupo com escalamentos vibracionais ideais dos hidrocarbonetos, por isso ao determinar um parâmetro médio para o grupo, ela não foi considerada. Mas, no cálculo final da entalpia da formação utilizou-se o mesmo parâmetro para todas as moléculas saturadas inclusive o CH₄.

O último valor de escalamento vibracional foi usado para os três grupos restantes, radical, hidretos e moléculas sem hidrogênio. No caso dos hidretos, sem hidrogênio e radicais não foi possível definir um valor de escalamento. Nesses casos o valor de escalamento foi definido de duas formas diferentes.

Em um dos casos usou-se fator de escalamento igual a um ou utilizou-se o escalamento apresentado pela literatura. Esta situação será melhor discutida mais à frente.

	Escalamento	Hidrocarbonetos	Hidrocarbonetos	Hidrocarbonetos
Funcional	da literatura	saturados	Insaturados	Substituídos
PBE0	0,957 ⁶³	1,101	1,140	1,141
TPSSh	0,965 ⁶³	1,111	1,046	1,025
B3LYP	0,965 ⁶³	0,943	0,920	0,913
B3LYP-D3	0,965 ⁶³	1,068	1,026	1,071
CAM-B3LYP	0,965 ⁶³	1,065	1,005	1,054
M05	0,979 ⁶¹	1,141	1,117	1,148
M06	0,983 ⁶¹	0,993	0,963	1,048
M11	0,954 ⁶⁴	1,036	0,945	1,044
wB97X	0,957 ⁶³	1,058	0,978	1,046
wB97XD	0,957 ⁶³	1,045	0,960	1,034

Tabela 5: Parâmetros de escalamento vibracionais médios para diferentes funcionais e grupo específico de moléculas.

A validação dos parâmetros foi efetuada com o cálculo da entalpia de formação para as 248 moléculas em 4 maneiras distintas. No primeiro caso utilizou-se o escalamento vibracional indicado pela literatura. No segundo caso calculou-se a entalpia de formação sem nenhum escalamento. Na Correção 1 utilizou-se os fatores de escalamentos apresentados na Tabela 5. As moléculas que não se enquadram nesses grupos foram calculadas com parâmetros de escalamento da literatura. Na Correção 2 foram usados os mesmos parâmetros de escalamento da Correção 1, com exceção das moléculas que não pertencem a nenhum grupo da Tabela 5, que foram utilizadas com a aproximação harmônica, ou seja, parâmetro de escalamento igual a 1.

Funcional	Escalamento da literatura	Sem Escalamento	Correção 1	Correção 2
PBE0	8,47	7,13	4,70	4,66
TPSSh	6,46	5,78	5,23	5,16
B3LYP	5,45	6,23	4,98	4,95
B3LYP-D3	5,81	4,76	3,70	3,63
CAM-B3LYP	5,87	5,14	4,55	4,48
M05	7,06	6,40	4,36	4,31
M06	3,95	3,87	3,81	3,80
M11	5,54	4,82	4,30	4,22
wB97X	4,77	3,82	3,06	2,99
wB97XD	4,44	3,60	3,00	2,94

Tabela 6: Erro absoluto médio em kcal mol⁻¹ para as 248 moléculas do grupo G3/05 calculado com diferentes funcionais.

Todos os erros absolutos médios para todos os funcionais são apresentados na Tabela 6. A primeira coisa que pode ser observada é que não há grande variação dos erros absolutos médios obtidos com a Correção 1 e Correção 2, o que mostra que as moléculas que não se enquadraram em nenhum grupo não alteram muito o resultado final. Isto indica que a aproximação harmônica é suficiente para produzir erros aceitáveis para essas moléculas ou que o erro produzido por essas moléculas não é sensível ao escalamento vibracional.

A Tabela 6 também mostra que dependendo do funcional, a escolha do escalamento ótimo para um determinado grupo de moléculas altera muito o resultado. O funcional PBE0 que apresenta o pior desempenho em relação a todos os outros funcionais testados sem escalamento, com as Correções 1 e 2 apresentou uma redução de mais de 3 kcal mol⁻¹ no erro absoluto médio. Os funcionais wB97X e wB97XD apresentaram um erro absoluto médio da ordem de 3 kcal mol⁻¹ pela aplicação da Correção 1 e 2. A Tabela 6 chama ainda a atenção para o fato que alguns

funcionais apresentam erros maiores com a aplicação dos parâmetros de escalamento da literatura do que com a aproximação harmônica.

Alguns dos funcionais testados não apresentaram grande alteração no erro absoluto médio com ou sem a aplicação dos parâmetros de escalamento seletivos. É o caso do funcional M06, que sem nenhum escalamento e com as correções adequadas, teve uma diferença de apenas 0,06 e 0,07 kcal mol⁻¹ pela aplicação da Correção 1 e 2, respectivamente.

5.4 Escalamento e Anarmonicidade

Esse tópico foi analisado para responder uma pergunta que surgiu ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Considerando que o escalamento tenta incluir o efeito de anarmonicidade em cálculos harmônicos, quanto desse novo escalamento representa de fato o efeito anarmônico?

O escalamento anarmônico foi calculado, usando as energias de ponto zero, harmônica e anarmônica, apresentados na Eq. 31, sem usar nenhum tipo de cálculo empírico.

Neste trabalho quando se discutiu o escalamento empírico, citou-se duas formas diferentes de se obter esses valores, a primeira forma foi calculando um escalamento para cada molécula, usando uma equação de primeiro grau. Esses valores podem ser encontrados no anexo I e serão chamados de escalamento por molécula. A outra forma foi a mostrada na Tabela 4, que definiu um escalamento por grupo de moléculas, baseado no método PCA, sendo chamado de escalamento por grupo.

No escalamento por grupo, determinou-se 4 valores para 4 grupos distintos, sendo eles: hidrocarbonetos saturados, insaturados, substituídos e um outro escalamento para o restante das moléculas. A relação entre o escalamento empírico e escalamento anarmônico, foi calculado usando a Eq. 32.

Como as moléculas que tiveram os escalamentos alterados nesse caso foram apenas os hidrocarbonetos, na Tabela 7 só constam dois grupos, os hidrocarbonetos (que inclui os saturados e insaturados) e hidrocarbonetos substituídos.

Os valores que aparecem na Tabela 7 são a soma de todas as porcentagens

obtidas na equação acima dividido pelo número de moléculas de cada grupo, de modo que isso represente a diferença em porcentagem dos valores de um cálculo que usou apenas energia para se obter o valor do escalamento, não usando nada empírico e um cálculo empírico.

		Escalamento por	Escalamento por
Funcional	Grupo	molécula	grupo
M05	Hidrocarboneto	15,62	16,36
	Hidrocarboneto Substituído	27,29	17,74
B3LYP	Hidrocarboneto	8,34	6,14
	Hidrocarboneto Substituído	27,28	8,22
wB97XD	Hidrocarboneto	7,08	4,00
	Hidrocarboneto Substituído	13,19	5,52

Tabela 7: Valor em porcentagem do escalamento empírico em relação ao escalamento anarmônico para diferentes grupos de moléculas e funcionais de densidade.

O funcional M05 apresentou uma alta porcentagem em relação ao escalamento anarmônico, mostrando que nesse funcional a correção tentou corrigir outras deficiências dos cálculos de entalpias de formação. Por outro lado, quando se usou o escalamento ótimo para cada molécula em cálculos B3LYP, obteve-se uma diferença de mais de 27% em relação ao escalamento anarmônico nos hidrocarbonetos substituídos. Porém, esse valor cai para 8,22% com o escalamento por grupo. Nos hidrocarbonetos a correção por grupo ou por molécula teve uma diferença de apenas 2,20%, mostrando que no B3LYP o escalamento empírico e anarmônico são próximos.

O funcional wB97XD foi o funcional com o menor erro médio absoluto e a diferença do escalamento anarmônico não passa de 6%, sendo 4% para os hidrocarbonetos e 5,52% para os hidrocarbonetos substituídos.

5.5. Escalamento Vibracional e pKa

Uma aplicação importante como validação dos escalamentos vibracionais está na avaliação dos valores de pKa. Como mencionado anteriormente, cálculos de pKa dependem de uma boa representação de propriedades termodinâmicas. Valores estimados de pKa por métodos quânticos podem ser considerados razoáveis se apresentarem um erro abaixo de 1 unidade de pKa.

Como já discutido na metodologia, foi aplicado 3 tipos de solvatação, todos utilizando o modelo SMD, mas de 3 formas diferentes, sem nenhuma molécula de água, com uma ou duas moléculas de água.

. O fator de escalamento vibracional utilizado foi o dos hidrocarbonetos substituídos, apresentados na Tabela 5, por todas as moléculas se tratarem de ácidos ou ácidos desprotonados.

	Com novos escalamentos		Sem correção de escalamento			
Moléculas	PBE0	B3LYP	wB97XD	PBE0	B3LYP	wB97XD
Acético	0,272	0,345	0,017	0,262	0,351	0,017
Propanoico	0,063	1,336	1,157	0,057	1,300	1,171
Butanoico	0,189	0,318	0,088	0,189	0,318	0,089
Pentanoico(Valérico)	0,562	0,699	0,788	0,561	0,700	0,786
Etanoico	0,681	1,632	0,409	0,746	1,589	0,406
Cloroacético	1,751	4,018	1,919	1,847	1,798	2,793
Bromoacético	0,902	0,797	0,970	0,915	0,789	0,973
Tricloroacético	4,981	4,987	5,080	4,992	4,982	5,082
2-Clorobutanoico	1,031	1,246	0,961	1,027	1,247	0,960
3-Clorobutanoico	0,308	0,299	0,433	0,317	0,294	0,434
4-Clorobutanoico	0,369	0,463	0,237	0,361	0,467	0,236
3-Butenoico	0,441	0,163	0,371	0,442	0,164	0,370
2-Metilpropanoico	0,477	0,606	0,255	0,471	0,608	0,254
2.2-Dimetilpropanoico	0,254	0,504	0,184	0,269	0,496	0,189
3-Metilbutanoico	0,590	0,507	0,302	0,593	0,506	0,302
2-Metilbutanoico	0,469	0,546	0,172	0,466	0,547	0,174
2-Butinoico	1,266	0,824	2,495	1,292	0,809	2,514
2-Cloropropanoico	1,289	1,269	1,429	1,297	1,264	1,430

Tabela 8: Resultado da diferença entre pKa experimental e o pKa calculado com modelo de solvatação SMD, com diferentes funcionais.

3-Bromopropanoico	1,104	0,993	1,296	1,096	0,997	1,286
3-Cloropropanoico	1,023	0,716	1,302	1,014	0,721	1,299
trans-Crotônico	0,255	0,498	0,971	0,242	0,505	0,988
Fórmico	1,564	1,532	1,635	1,550	1,540	1,631
EAM	0,902	1,105	1,021	0,909	1,000	1,063
Desv.Padrão	1,002	1,156	1,095	1,008	0,979	1,143

A Tabela 8 com os cálculos de pKa utilizando apenas solvente implícito mostra que os erros absolutos médios para qualquer dos funcionais testado estão no limite do aceitável. Não se pode dizer que existe um funcional melhor ou pior. São todos equivalentes, com erros muito próximos e em torno de 1.0 unidade de pKa.

Tabela 9	: Diferença	entre pKa	experimenta	al e calculado	o com d	iferentes f	funcionais e
incluindo	uma moléc	ula de água	a explícita e	modelo de se	olvataçâ	ão implícit	o SMD.

	Com n	ovos esc	alamentos	Sem co	rreção de o	escalamento
Moléculas	PBE0	B3LYP	wB97XD	PBE0	B3LYP	wB97XD
Acético	0,275	0,260	0,025	0,247	0,258	0,284
Propanoico	0,808	1,472	0,430	0,773	1,440	0,358
Butanoico	1,272	0,325	0,997	1,231	0,281	0,926
Pentanoico(Valérico)	0,985	1,053	0,412	1,023	1,059	0,477
Hexanoico	0,993	0,933	0,962	0,959	0,939	0,891
Cloroacético	0,789	1,566	0,304	0,835	1,554	0,378
Bromoacético	0,652	0,816	0,394	0,663	0,826	0,459
Tricloroacético	2,477	2,441	2,355	2,544	2,412	2,447
2-Clorobutanoico	0,820	0,680	0,828	0,842	0,676	0,691
3-Clorobutanoico	0,033	0,819	0,185	0,006	0,817	0,118
4-Clorobutanoico	0,275	0,776	0,024	0,287	0,790	0,078
3-Butenoico	0,370	0,296	1,476	0,316	0,304	1,408
2-Metilpropanoico	0,046	0,063	0,160	0,064	0,066	0,094

2.2- Dimetilpropanoico	0,167	0,259	0,268	0,187	0,261	0,202
3-Metilbutanoico	1,015	0,327	1,088	0,981	0,281	1,012
2-Metilbutanoico	0,165	0,373	1,240	0,181	0,383	1,168
2-Butinoico	0,962	1,078	0,511	1,082	1,015	0,604
2-Cloropropanoico	0,349	0,954	0,063	0,295	0,946	0,010
3-Bromopropanoico	0,272	1,391	0,416	0,303	1,347	0,505
3-Cloropropanoico	0,602	0,970	0,140	0,621	0,968	0,067
trans-Crotônico	0,714	0,179	1,017	0,674	0,177	0,941
Fórmico	0,550	1,297	0,270	0,582	1,298	0,341
EAM	0,663	0,833	0,617	0,668	0,823	0,612
Desv.Padrão	0,526	0,561	0,564	0,539	0,555	0,553

A Tabela 9 mostra que a simples inclusão de uma molécula explícita de água melhora significativamente os resultados, reduzindo o erro absoluto médio para valores mais aceitáveis de pKa e próximos dos valores obtidos por outros métodos da literatura da ordem de 0,5 unidades de pKa. Novamente, os funcionais apresentam um comportamento equivalente, mas pode-se observar que os funcionais PBE0, os resultados incluindo ou não o novo parâmetro de escalamento são essencialmente os mesmos. Muito provavelmente o ajuste da energia de Gibbs do próton solvatado está compensando as correções introduzidas pelo ajuste vibracional.

Tabela 10: Diferença entre pKa experimental e calculado com diferentes funcionais e a inclusão de duas moléculas de água explícitas e modelos de solvatação implícito SMD.

	Com novos escalamento			Sem correção de escalamento		
Moléculas	PBE0	B3LYP	wB97XD	PBE0	B3LYP	wB97XD
Acético	0,078	0,026	0,669	0,083	0,022	0,041
Propanoico	0,688	0,828	1,157	0,682	0,775	1,107
Butanoico	0,113	0,237	1,237	0,112	0,230	1,186
Pentanoico(Valérico)	0,643	0,577	0,494	0,632	0,577	0,452
Hexanoico	0,301	0,766	1,179	0,249	0,353	1,216
Cloroacético	1,199	2,076	0,504	1,214	2,028	0,449
Bromoacético	0,497	0,590	0,264	0,484	0,599	0,325

Tricloroacético	2,210	2,539	2,094	2,278	2,508	2,153
2-Clorobutanoico	0,623	0,685	0,381	0,623	0,666	0,330
3-Clorobutanoico	0,398	1,180	0,048	0,398	1,188	0,002
4-Clorobutanoico	0,673	0,110	1,408	0,651	0,096	1,382
3-Butenoico	0,377	0,102	0,553	0,378	0,100	0,499
2-Metilpropanoico	0,250	0,003	0,011	0,497	0,017	0,032
2.2- Dimetilpropanoico	0.029	0.950	0.690	0.034	0.892	0.502
3-Metilbutanoico	0,087	0,038	1,216	0,091	0,596	0,049
2-Metilbutanoico	0,020	0,108	0,875	0,009	0,089	0,782
2-Butinoico	0,408	1,373	0,010	0,406	0,664	0,029
2-Cloropropanoico	0,904	0,523	0,100	0,908	0,521	0,151
3-Bromopropanoico	0,988	1,165	0,368	0,983	1,178	0,413
3-Cloropropanoico	1,036	1,293	0,711	1,051	1,308	0,754
trans-Crotônico	0,458	0,191	0,026	0,445	0,202	0,069
Fórmico	0,881	1,131	0,459	0,876	1,133	0,502
EAM	0,585	0,750	0,657	0,595	0,716	0,565
Desv.Padrão	0,490	0,664	0,530	0,498	0,632	0,539

A inclusão de duas moléculas de água melhora ainda mais os resultados atingindo uma faixa desejável de erro da ordem de 0,5 unidade de pKa. Este nível de cálculo foi obtido com o funcional PBE0. Porém, nota-se que a correção vibracional não introduz correções excepcionais em nenhuma das condições apresentadas acima.

Em resumo, pode-se obter resultados adequados para cálculos de pKa empregando a teoria do funcional de densidade com modelos de solvatação implícito SMD e duas moléculas de água explícitas. Mas, as correções vibracionais não proporcionaram melhoras significativas, sugerindo que o ajuste com a energia de Gibbs do próton solvatado compensou vários efeitos de erros dos cálculos de estrutura eletrônica.

CAPÍTULO V

7.1. Reações poliméricas

A reação de polimerização das poliuretanas foi estudada usando aminas como controladores e a reação dos diisocianatos com diferentes aminas substituídas. A fim de entender quais reagentes poderiam favorecer o maior deslocamento para a formação do produto, calculou-se a energia de Gibbs.

Como mencionado anteriormente, esta etapa do projeto se concentrou nas reações entre o diisocianato e a amina da Figura 1 para as temperaturas de 25°C, 70°C e 110°C, sendo as reações mais importantes para a análise da polimerização estudada, que vai determinar não só o produto preferencial para a reação, mas também o controlador que melhor reage para a produção dos compostos desejados.

Tabela 11: Energia de Gibbs em kcal mol⁻¹, T=25°C, P=1atm para a reação entre o diisocianato e duas aminas mostrado na Figura 1.

B3LYP	IPDI	TDI	MDIa	MDIb	PDI
DIPA	14,48	15,70	4,79	14,20	14,01
DEA	-2,74	10,19	-5,97	46,15	26,23
ITA	27,05	22,42	10,49	24,90	17,52
ETA	15,31	14,80	2,75	11,83	13,21
MTA	9,33	16,70	-2,58	10,39	9,83
B3LYP-MCM2					
DIPA	9,95	12,79	4,82	9,87	11,11
DEA	-6,06	8,57	-3,95	38,59	19,21
ITA	24,26	20,58	12,33	21,79	15,63
ΕΤΑ	10,62	12,19	3,84	9,36	10,77
MTA	6,15	12,54	-0,71	8,21	7,27
wB97XD					
DIPA	-13,73	-8,05	-18,63	-8,05	-8,91
DEA	-27,02	-15,89	-28,67	26,41	6,99
ITA	-2,14	-1,17	-12,82	1,14	-5,54
ΕΤΑ	-12,74	-7,69	-20,11	-9,07	-8,21
ΜΤΑ	-14,82	-3,40	-22,33	-9,35	-8,31
B3LYP-D3					
DIPA	-7,21	-2,25	-12,92	-2,04	-3,23
DEA	-20,64	-9,34	-22,64	31,80	12,14
ITA	3,79	3,72	-8,06	6,57	-0,98
ΕΤΑ	-6,90	-3,00	-15,51	-4,27	-3,83
ΜΤΑ	-9,15	1,01	-17,54	-4,10	-4,37

A Tabela 11 mostra que a amina DEA é a menos esfericamente impedida, reagindo de forma mais eficaz com os reagentes. Isto é consistente com o que foi observado em relação aos diisocianatos. O diisocianato que apresenta as energias de Gibbs mais negativas é o MDIa, que possui duas cadeias aromáticas, no qual a deslocalização dos elétrons facilita a entrada de uma nova molécula na cadeia.

Na literatura todas essas reações são espontâneas³⁷. Os funcionais que melhor representam esse fato, são os funcionais que possuem dispersão, o B3LYP-D3 e o wB97XD.

B3LYP	IPD		TD	MDIa	MDIb	PDI	
	Menos Subs	Mais Subs	Menos Subs	Mais Subs			
DIPA	8,43	7,20	14,74	6,54	-18,93	11,69	10,91
DEA	8,00	-0,89	2,45	2,25	-8,23	0,58	0,95
ΙΤΑ	13,32	12,49	7,18	11,80	-1,97	14,65	6,92
ETA	8,00	7,83	6,55	7,35	-4,93	6,19	6,19
ΜΤΑ	5,61	5,44	5,81	6,17	-7,46	11,22	5,21
B3LYP-MCM2	IPD		TD		MDIa	MDIb	PDI
DIPA	6,14	5,21	12,17	5,37	-2,14	10,30	9,50
DEA	6,51	-1,67	0,45	1,40	-7,34	-0,35	0,25
ITA	11,55	11,01	6,46	10,57	0,75	13,52	6,03
ETA	6,00	6,29	5,65	6,50	-2,27	4,73	5,23
MTA	4,59	4,18	3,90	4,52	-4,73	10,66	3,46
wB97XD	IPD		TD		MDIa	MDIb	PDI
DIPA	-6,00	-5,70	1,28	-5,38	-28,81	-0,54	-2,85
DEA	-6,07	-12,39	-7,48	-8,24	-18,82	-9,06	-8,99
ITA	-0,84	-0,38	-4,34	-0,18	-14,03	1,05	-4,57
ETA	-5,77	-4,49	-4,00	-4,15	-16,25	-4,21	-4,42
ΜΤΑ	-6,04	-5,60	-3,16	-3,44	-17,60	-0,10	-3,80
B3LYP-D3	IPD		TD	1	MDIa	MDIb	PDI
DIPA	-2,56	-2,46	4,13	-2,80	-12,85	2,55	0,35
DEA	-2,38	-9,25	-4,74	-5,47	-15,92	-6,18	-6,22
ITA	2,05	2,23	-2,15	2,27	-11,77	4,15	-2,40
ETA	-2,84	-2,05	-1,87	-1,86	-13,92	-1,85	-2,26
MTA	-3,29	-3,08	-1,23	-1,45	-15,15	2,80	-1,84

Tabela 12: Energia de Gibbs em kcal mol⁻¹, T=25°C, P=1atm para a reação entre o diisocianato e uma amina mostrado na Figura 1.

A Tabela 12 apresenta a energia de Gibbs para a substituição apenas de um dos lados dos isocianatos, no qual os lados foram diferenciados por menos impedido

e mais impedido. No entanto há moléculas que possuem os dois lados simétricos, não apresentando diferença entre os dois casos.

A Tabela 12 mostra que o isocianato MDIa continua sendo o processo mais espontâneo, com a energia de Gibbs mais negativa. Mas, quando se analisa espontaneidade das aminas, pode-se notar que esse resultado não é determinante, sendo que os funcionais B3LYP e wB97XD indicam que a amina DIPA é a mais espontânea e os funcionais B3LYP-MCM2 a amina DEA.

Na Tabela 13 são apresentados resultados para a polimerização na temperatura de 70°C, com o objetivo de entender o quanto a temperatura interfere na espontaneidade das reações.

Tabela 13: Energia de Gibbs em kcal mol⁻¹, T=70°C e P=1atm para a reação entre o isocianato e duas aminas mostrado na Figura 1.

B3LYP	IPDI	TDI	MDIa	MDIb	PDI
DIPA	19,40	20,07	8,72	18,87	18,39
DEA	1,78	14,26	-2,51	51,56	31,10
ITA	31,70	26,71	16,99	29,49	21,79
ETA	20,26	19,11	6,49	16,15	17,50
MTA	13,93	21,38	0,94	14,68	14,16
B3LYP-MCM2	IPDI	TDI	MDIa	MDIb	PDI
DIPA	14,59	17,28	9,47	14,39	15,59
DEA	-1,65	12,90	0,52	42,94	23,18
ITA	28,81	25,12	17,01	26,39	20,12
ETA	15,25	16,68	8,48	13,82	15,25
ΜΤΑ	10,64	16,86	3,79	12,64	11,66
wB97XD	IPDI	TDI	MDIa	MDIb	PDI
DIPA	-8,80	-3,68	-14,70	-3,38	-4,53
DEA	-22,50	-11,82	-25,21	31,82	11,86
ITA	2,51	3,12	-6,34	5,74	-1,27
ETA	-7,79	-3,38	-16,38	-4,75	-3,92
ΜΤΑ	-10,21	1,28	-18,80	-5,06	-3,99
B3LYP-D3	IPDI	TDI	MDIa	MDIb	PDI
DIPA	-2,28	2,12	-8,99	2,64	1,15
DEA	-16,12	-5,27	-19,17	37,21	17,02
ITA	8,44	8,01	-1,58	11,17	3,29
ETA	-1,95	1,32	-11,77	0,05	0,46
MTA	-4,55	5 <i>,</i> 69	-14,01	0,19	-0,05

Quando se compara as Tabelas 11 e 13, que apresentam as energias de Gibbs para a mesma reação em temperaturas diferentes, nota-se que na Tabela 13 ocorre um aumento da energia de Gibbs, indicando que o aumento da temperatura faz com que a reação seja menos espontânea. Porém, também pode-se notar que esse aumento é de 4 kcal mol⁻¹ em todas as reações sem nenhuma exceção, indicando que não há um desfavorecimento da espontaneidade com as condições de cálculo.

B3LYP	IPD		TD		MDIa	MDIb	PDI
	Menos Subs	Mais Subs	Menos Subs	Mais Subs			
DIPA	9,68	10,98	8,61	17,22	-0,36	13,93	13,09
DEA	1,28	10,35	4,25	4,68	-6,45	2,63	2,93
ITA	14,68	15,79	13,97	9,24	-0,46	16,86	9,00
ETA	10,24	10,48	9,41	8,62	-3,45	8,39	8,27
ΜΤΑ	7,48	7,85	8,39	8,09	-6,03	13,30	7,45
B3LYP-MCM2	IPC		TD		MDIa	MDIb	PDI
DIPA	7,46	8,42	7,55	14,40	0,22	12,55	11,71
DEA	0,45	8,69	3,56	2,57	-5 <i>,</i> 07	1,81	2,38
ΙΤΑ	13,29	13,83	12,83	8,65	3,09	15,78	8,22
ETA	8,55	8,27	8,72	7,86	0,08	6,96	7,44
ΜΤΑ	6,37	6,76	6,70	6,06	-2,43	12,87	5,61
wB97XD	IPC		TD		MDIa	MDIb	PDI
DIPA	-4,03	-2,64	1,22	-0,77	-12,44	1,70	-0,67
DEA	-5,29	-8,64	-6,36	-5,15	-17,04	-7,01	-7,01
ITA	1,05	2,40	-1,02	0,73	-12,53	3,27	-2,49
ETA	-3,96	-1,41	-2,01	-2,01	-14,77	-2,01	-2,34
MTA	-3,47	-3 <i>,</i> 89	-1,27	-0,84	-16,16	1,99	-1,56
B3LYP-D3	IPC		TD	1	MDIa	MDIb	PDI
DIPA	-0,58	0,59	4,07	1,81	-9,47	4,78	2,54
DEA	-1,61	-5 <i>,</i> 50	-3,61	-2,37	-14,14	-4,13	-4,25
ITA	3,94	5,01	1,16	3,18	-10,26	6,37	-0,33
ETA	-1,02	1,04	0,11	0,28	-12,44	0,35	-0,18
ΜΤΑ	-0,72	-1,36	0,67	1,16	-13,71	4,89	0,40

Tabela 14: Energia de Gibbs em kcal mol⁻¹, T=70°C, P=1atm e reação entre o isocianato e uma amina da Figura 1.

Quando se analise a Tabela 14 e a compara com a Tabela 13, a maioria das reações apresentou um aumento da energia de Gibbs de forma não sistemática como quando se comparou a Tabela 11 e 13.

Tabela 15: Energia de Gibbs em kcal mol⁻¹, T=110°C, P=1atm para a reação 1.a da

Fi	g	ur	а	1	•
	-				

B3LYP	IPDI	TDI	MDIa	MDIb	PDI
DIPA	23,62	23,95	12,18	23,01	22,27
DEA	5,63	17,86	0,53	56,41	35,46
ITA	35,67	30,51	20,67	33,55	25,58
ETA	24,50	22,93	9,77	19,97	21,30
MTA	17,87	25,56	4,04	18,48	18,00
B3LYP-MCM2	IPDI	TDI	MDIa	MDIb	PDI
DIPA	18,69	21,26	13,58	18,39	19,56
DEA	2,25	16,73	4,47	46,81	26,69
ITA	32,84	29,14	21,16	30,46	24,10
ETA	19,34	20,65	12,59	17,77	19,20
MTA	14,61	20,69	7,78	16,57	15,54
wB97XD	IPDI	TDI	MDIa	MDIb	PDI
DIPA	-4,58	0,19	-11,24	0,76	-0,65
DEA	-18,64	-8,21	-22,17	36,67	16,22
ITA	6,48	6,92	-2,66	9,79	2,52
ETA	-3,55	0,44	-13,09	-0,93	-0,12
ΜΤΑ	-6,28	5,46	-15,70	-1,26	-0,15
B3LYP-D3	IPDI	TDI	MDIa	MDIb	PDI
DIPA	1,93	6,00	-5,53	6,78	5,03
DEA	-12,26	-1,67	-16,13	42,06	21,38
ITA	12,41	11,81	2,10	15,23	7,07
FTΔ	2.20	E 1 /	<u> </u>	3 87	1 25
	2,29	5,14	-0,49	5,67	4,23

A Tabela 15 mostra que em todos os casos, sem exceção, a energia de Gibbs aumentou, indicando novamente que o aumento da temperatura diminui a espontaneidade. A energia de Gibbs aumenta de 4 kcal mol⁻¹ com o aumento da temperatura de 25°C a 70°C e 8 kcal mol⁻¹ em comparação com o aumento de 25°C e 110°C. Cálculos para a temperatura de 110°C confirmam a tendência linear de redução da espontaneidade.

Tabela 16: Energia de Gibbs em kcal mol⁻¹, T=110°C, P=1atm para a reação 1.b e c da Figura 1.

B3LYP	IPC	DI	TD	TDI			PDI
	Menos Subs	Mais Subs	Menos Subs	Mais Subs			
DIPA	13,09	11,73	19,42	10,44	1,36	15,91	15,02
DEA	12,29	3,06	6,66	6,01	-4,88	4,44	4,68
ITA	17,84	16,67	11,05	15,89	0,84	18,83	10,83
ETA	12,54	12,24	10,46	11,23	-2,13	10,33	10,11

MTA	9,70	9,35	10,12	10,37	-4,77	15,15	9,45
B3LYP-MCM2	IPD		TD		MDIa	MDIb	PDI
DIPA	10,44	9,45	16,37	9,47	2,31	14,54	13,66
DEA	10,62	2,33	4,44	5,47	-3 <i>,</i> 05	3,71	4,28
ΙΤΑ	15,85	15,31	10,59	14,83	5,17	17,78	10,16
ETA	10,28	10,54	9,81	10,69	2,16	8,93	9,39
ΜΤΑ	8,67	8,32	7,97	8,63	-0,39	14,82	7,52
wB97XD	IPD		TD		MDIa	MDIb	PDI
DIPA	-1,34	-1,16	5 <i>,</i> 96	-1,47	-10,72	3,68	1,26
DEA	-1,78	-8,44	-3,27	-4,48	-15,47	-5,20	-5,27
ΙΤΑ	3,69	3,80	-0,47	3,91	-11,23	5,23	-0,66
ETA	-1,23	-0,08	-0,09	-0,27	-13,45	-0,07	-0,50
ΜΤΑ	-1,95	-1,69	1,14	0,76	-14,91	3,84	0,44
B3LYP-D3	IPD		TD]	MDIa	MDIb	PDI
DIPA	2,10	2,07	8,81	1,10	-7,74	6,76	4,47
DEA	1,91	-5,30	-0,52	-1,71	-12,57	-2,32	-2,50
ΙΤΑ	6,57	6,41	1,72	6,36	-8,96	8,33	1,51
ETA	1,71	2,36	2,03	2,02	-11,12	2,29	1,66
MTA	0,80	0,84	3,08	2,75	-12,46	6,73	2,40

A mesma conclusão obtida anteriormente pode ser obtida da Tabela 16. Em outras palavras, o aumento da energia de Gibbs não é sistemático, mostrando que nesse caso, a temperatura não é a única variável que irá determinar se a reação será espontânea ou não.

8. CONCLUSÃO

Como discutido sobre o desenvolvimento do método composto, com a correção da troca-correlação e da função de base, usando unicamente os funcionais de densidade, verifica-se que quase todos os funcionais tiveram uma diminuição do erro absoluto médio significativa, com exceção dos funcionais desenvolvidos por Truhlar, como o M05 e M11. Nesses funcionais o erro absoluto médio não teve uma melhora tão significativa, por ser funcionais que já contém muitos parâmetros otimizados.

Em relação a utilização do pseudopotencial que foi incluído nos funcionais B3LYP e TPSSh, os resultados foram muito melhores do que o esperado para o funcional B3LYP, tendo um erro absoluto médio menor que cálculos com todos os elétrons. No entanto, para o funcional TPSSh, o erro com pseudopotenciais praticamente dobrou.

A pesquisa sobre a frequência vibracional foi mais abrangente, usando 10 funcionais de diferentes tipos (PBE0, TPSSh, B3LYP, B3LYP-D3, CAM-B3LYP, M05, M06, M11, wB97X e wB97XD), para se ter maior clareza sobre a importância desse fator em propriedades termoquímicas, como a entalpia de formação. Esse fator altera muito o resultado final dependendo do funcional. O funcional PBE0, que apresentou um erro médio absoluto significativo de 7,13 kcal mol⁻¹ no erro absoluto médio, o uso de um novo escalamento promoveu uma melhora de mais de 3 kcal mol⁻¹ de erro absoluto médio, tendo um valor final de 4,66 kcal mol⁻¹. Porém, nota-se que há funcionais que não são tão sensíveis ao ajuste vibracional como o M05 e M11.

Um outro fator importante é que o erro absoluto médio é menor quando não se usa nenhum escalamento vibracional comparado aos escalamentos usados na literatura, mostrando que os escalamentos utilizados na literatura não são efetivos.

Conseguimos ainda elucidar a dúvida se o fator de escalamento baseado no ajuste termoquímico estava de fato associado apenas a efeitos anarmônicos. Considerando os funcionais B3LYP e o wB97XD, quando se usa um mesmo parâmetro para determinados grupos, esse valor é relativamente próximo do escalamento vibracional obtido com cálculo anarmônico. No entanto, o funcional M05, já não apresentou a mesma tendência, mostrando que quando se tentou obter o escalamento vibracional para corrigir a anarmonicidade, esse parâmetro estava corrigindo outros efeitos, como função de base, correlação ou relativístico.

Em relação ao pKa, nota-se que mesmo utilizando um escalamento otimizado

para entalpia de formação, dos três funcionais avaliado, PBE0, B3LYP e wB97XD, dois tiveram uma melhora nos resultados (PBE0 e wB97XD), quando não se inclui a molécula de água. No entanto, com a inclusão de molécula de água explícita, apenas um funcional teve uma melhora no resultado (wB97XD). Certamente o ajuste empírico da energia de Gibbs do próton solvatado inclui correções além da simples energia deste cátion solvatado minimizando o efeito da correção vibracional.

Os testes realizados com funcionais de densidade para as reações de polimerização das poliuretanas com aminas substituídas apresentam resultados compatíveis com a literatura e com dados experimentais. Funcionais que incluem dispersão apresentam os melhores resultados.

9. PERSPECTIVAS

Considerando a diversidade de funcionais existentes, a continuidade da combinação da estratégia dos métodos compostos com esse nível de teoria necessita de uma ampla avaliação estatística. Na abordagem utilizada foi considerado apenas correções de primeira ordem nas energias dos métodos compostos. Há a perspectiva de considerar a inclusão de correções de ordem superior, como por exemplo a representação geral das correções por uma série de Taylor numérica.

O ajuste dos parâmetros do escalamento vibracional foi testado em um conjunto de funcionais e o resultado não é tão expressivo quanto aquele produzido por métodos compostos de natureza *ab initio*. Uma avaliação mais profunda das semelhanças e diferenças das correções proporcionadas pelas funções de base, efeitos de correlação eletrônica e outros efeitos é uma meta a ser estabelecida para o futuro.

A aplicação dos escalamentos vibracionais seletivos para outras propriedades moleculares como energia de ionização, energias de Gibbs, afinidades eletrônicas, entre outras é um objetivo que deve ser explorado futuramente.

10. REFERÊNCIAS

- Rani, N. & Mazumder, S. Enzyme-Inspired Design of Coll-Based H2 Generation Catalysts: A Toolbox with Guiding Principles Revealed by a Systematic DFT Study. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 2739–2748 (2021).
- 2. Mino, L., Spoto, G. & Ferrari, A. M. CO2 capture by TiO2 anatase surfaces: A combined DFT and FTIR study. *J. Phys. Chem. C* **118**, 25016–25026 (2014).
- Celaya, C. A., Hernández-ayala, L. F., Buendía, F., Vargas, J. A. & Reina, M. Adsorption of melphalan anticancer drug on C 24, B 12 N 12, B 12 C 6 N 6, B 6 C 12 N 12 and B 6 C 6 N 12 nanocages : A comparative DFT study. *J. Mol. Liq.* 329, 115528 (2021).
- Cohen, A. J., Mori-s, P. & Yang, W. Challenges for Density Functional Theory. 289–320 (2012).
- 5. Koch, W. & Holthausen, M. C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Neural Networks vol. 3 (2001).
- 6. Jensen, F. Introduction to Computational chemistry. (2006).
- Roothaan, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.* 23, 69–89 (1951).
- KOHN, W. . & SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. *Phys. Rev.* 140, 1133–1138 (1965).
- Felipe Ribeiro Dutra, Cleuton de Souza Silva, and R. C. On the Accuracy of the Direct Method to Calculate pKa from Electronic Structure Calculations. *J. Phys. Chem. A* **125**, 65–73 (2021).
- Becke, A. D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories.
 J. Chern. Phys. 98, 1372–1377 (1993).
- Lee, Chengteh; Yang, Weitao; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* 37, 785–789 (1988).
- 12. Pople, J. A., Head-Gordon, M., Fox, D. J., Raghavachari, K. & Curtiss, L. A. Gaussian-1 theory: A general procedure for prediction of molecular energies. *J.*

Chem. Phys. 90, 5622–5629 (1989).

- Baboul, A. G., Curtiss, L. A., Redfern, P. C. & Raghavachari, K. Gaussian-3 theory using density functional geometries and zero-point energies. *J. Chem. Phys.* **110**, 7650–7657 (1999).
- Petersson, G. A. *et al.* A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements. *J. Chem. Phys.* 89, 2193–2218 (1988).
- Petersson, G. A., Tensfeldt, T. G. & Montgomery, J. A. A complete basis set model chemistry. III. The complete basis set-quadratic configuration interaction family of methods. *J. Chem. Phys.* **94**, 6091–6101 (1991).
- Montgomery, J. A., Frisch, M. J., Ochterski, J. W. & Petersson, G. A. A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies. *J. Chem. Phys.* **110**, 2822–2827 (1999).
- Martin, J. M. L. & de Oliveira, G. Towards standard methods for benchmark quality ab initio thermochemistry—W1 and W2 theory. *J. Chem. Phys.* **111**, 1843–1856 (1999).
- Boese, A. D. *et al.* W3 theory: robust computational thermochemistry in the kJ/mol accuracy range. *J. Chem. Phys.* **120**, 4129–4141 (2004).
- Karton, A., Rabinovich, E., Martin, J. M. L. & Ruscic, B. W4 theory for computational thermochemistry: In pursuit of confident sub-kJ/mol predictions. *J. Chem. Phys.* **125**, 144108–144125 (2006).
- Curtiss, L. A., Redfern, P. C. & Raghavachari, K. Gaussian-4 theory. J. Chem. Phys. 126, 084108-084108–12 (2007).
- Curtiss, L. A., Redfern, P. C. & Raghavachari, K. Gn theory. Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 1, 810–825 (2011).
- Curtiss, L. A., Redfern, P. C. & Raghavachari, K. Gaussian-4 theory. J. Chem. Phys. 126, (2007).
- Henry, D. J., Sullivan, M. B. & Radom, L. G3-RAD and G3X-RAD: Modified Gaussian-3 (G3) and Gaussian-3X (G3X) procedures for radical thermochemistry. *J. Chem. Phys.* **118**, 4849 (2003).

- Ochterski, J. W. Thermochemistry in Gaussian. *Gaussian Inc Pittsburgh PA* 264, 1–19 (2000).
- Scott, A. P. & Radom, L. Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. *J. Phys. Chem.* **100**, 16502– 16513 (1996).
- Hase, Y. Theoretical study of the force field and vibrational assignments of acetamide and deuterated analogues. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 51, 2561–2573 (1995).
- Gao, L. G., Zheng, J., Fernández-Ramos, A., Truhlar, D. G. & Xu, X. Kinetics of the Methanol Reaction with OH at Interstellar, Atmospheric, and Combustion Temperatures. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 2906–2918 (2018).
- 28. Cao, T., Xu, T., Deng, F., Qiao, W. & Cui, C. Reactivity and mechanism between
 OH and phenolic pollutants : Efficiency and DFT calculation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **407**, 113025 (2021).
- Toth, A. M., Liptak, M. D., Phillips, D. L. & Shields, G. C. Accurate relative pKa calculations for carboxylic acids using complete basis set and Gaussian-n models combined with continuum solvation methods. *J. Chem. Phys.* **114**, 4595–4606 (2001).
- Lawler, R. *et al.* DFT-Machine Learning Approach for Accurate Prediction of pKa.
 J. Phys. Chem. A **125**, 8712–8722 (2021).
- Alongi, K. S. & Shields, G. C. Theoretical calculations of acid dissociation constants. A review article. Annual Reports in Computational Chemistry vol. 6 (Elsevier Masson SAS, 2010).
- Marenich, A. V, Cramer, C. J. & Truhlar, D. G. Universal Solvation Model Based on the Generalized Born Approximation with Asymmetric Descreening. *J. Chem. Theory Comput.* 5, 2447–2464 (2009).
- Cossi, M., Rega, N., Scalmani, G. & Barone, V. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model. *J. Comput. Chem.* 24, 669–681 (2003).
- 34. Klamt, A. & Schüürmann, G. COSMO: A new approach to dielectric screening in

solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2 799–805 (1993) doi:10.1039/P29930000799.

- Kelly, C. P., Cramer, C. J. & Truhlar, D. G. SM6 : A Density Functional Theory Continuum Solvation Model for Calculating Aqueous Solvation Free Energies of Neutrals , Ions , and Solute - Water Clusters. *J. Chem. Theory Comput.* 1, 1133– 1152 (2005).
- Gama, N. V., Ferreira, A. & Barros-Timmons, A. Polyurethane foams: Past, present, and future. *Materials (Basel)*. **11**, 1841 (2018).
- Fonseca, L. P. & Felisberti, M. I. Dynamic urea bond mediated polymerization as a synthetic route for telechelic low molar mass dispersity polyurethanes and its block copolymers. *Eur. Polym. J.* **118**, 213–221 (2019).
- Ying, H., Zhang, Y. & Cheng, J. Dynamic urea bond for the design of reversible and self-healing polymers. *Nat. Commun.* 5, 1–9 (2014).
- Morgons, N. H. & Custódio, R. Funções de Base: O Ajuste Variacional. ChemKeys 1–17 (2001).
- Ditchfield, R., Hehre, W. J. & Pople, J. A. Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.* 54, 724–728 (1971).
- Woon, D. E. & Dunning, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. V. Core-valence basis sets for boron through neon. *J. Chem. Phys.* **103**, 4572–4585 (1995).
- Pereira, D. H., Rocha, C. M. R., Morgon, N. H. & Custodio, R. G3(MP2)-CEP theory and applications for compounds containing atoms from representative first, second and third row elements of the periodic table. *J. Mol. Model.* 21, (2015).
- Rocha, C. M. R., Pereira, D. H., Morgon, N. H. & Custodio, R. Assessment of G3(MP2)//B3 theory including a pseudopotential for molecules containing first-, second-, and third-row representative elements. *J. Chem. Phys.* **139**, 184108 (2013).
- 44. Ditchfield, R. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. *J.*

Chem. Phys. 54, 724 (1971).

- Curtiss, L. A., Redfern, P. C. & Raghavachari, K. Assessment of Gaussian-3 and density-functional theories on the G3/05 test set of experimental energies. *J. Chem. Phys.* **123**, 124107–124118 (2005).
- Redfern, P. C., Zapol, P., Curtiss, L. A. & Raghavachari, K. Assessment of Gaussian-3 and Density Functional Theories for Enthalpies of Formation of C 1 -C 16 Alkanes [†]. *J. Phys. Chem. A* **104**, 5850–5854 (2000).
- 47. Caldeira, M. T. & Custodio, R. Partial combination of composite strategy and the B3LYP functional for the calculation of enthalpies of formation. (2019).
- 48. Cramer, C. J. Essentials of computational chemistry: theories and models. (2002).
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., H. B. Schlegel, H. B., Scuseria, G.E., Robb, M., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Iizmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., S. Gaussian 09. (2009).
- 50. Ochterski, J. W. *Thermochemistry in Gaussian*. (2000).
- Curtiss, L. A., Raghavachari, K., Redfern, P. C. & Pople, J. A. Assessment of Gaussian-3 and density functional theories for a larger experimental test set. *J. Chem. Phys.* **112**, 7374–7383 (2000).
- Geladi, P. L. & Linderholm, J. Principal Component Analysis (PCA) Principal Component Analysis (PCA). Elsevier (Elsevier Inc., 2009). doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.14892-9.
- 53. de Souza, André Marcelo; Poppi, R. J. EXPERIMENTO DIDÁTICO DE QUIMIOMETRIA PARA ANÁLISE EXPLORATÓRIA DE ÓLEOS VEGETAIS COMESTÍVEIS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO E ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS: UM TUTORIAL, PARTE I. Quim. Nova 35, 223–229 (2012).
- Tao, J., Perdew, J. P., Staroverov, V. N. & Scuseria, G. E. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta–generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 3–6 (2003).
- 55. Zhao, Y., Schultz, N. E. & Truhlar, D. G. Exchange-correlation functional with

broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics, and noncovalent interactions. *J. Chem. Phys.* **123**, 161103 (2005).

- 56. Peverati, R. & Truhlar, D. G. Improving the accuracy of hybrid meta-GGA density functionals by range separation. *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2810–2817 (2011).
- Chai, J. Da & Head-Gordon, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 6615–6620 (2008).
- Adamo, C. & Barone, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.* **110**, 6158–6170 (1999).
- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. & Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- Yanai, T., Tew, D. P. & Handy, N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.* 393, 51–57 (2004).
- Zhao, Y. & Truhlar, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function. *Theor. Chem. Acc.* **120**, 215– 241 (2008).
- 62. Chai, J. Da & Head-Gordon, M. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. *J. Chem. Phys.* **128**, 084106 (2008).
- 63. America, U. S. S. of C. on behalf of the U. S. of. National Institute of Standards and Technology. https://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp (2013).
- Kashinski, D. O. *et al.* Harmonic Vibrational Frequencies: Approximate Global Scaling Factors for TPSS, M06, and M11 Functional Families Using Several Common Basis Sets. *J. Phys. Chem. A* **121**, 2265–2273 (2017).

11. ANEXOS

Anexo I: Escalamentos ideais para cada molécula.

Tabela 17: Escalamento vibracional ideal para as moléculas do grupo dos radicais, obtido de forma empírica.

	F	ator	de Es	calame	nto Vibra	ciona	I Idea	l		
	PBEO	TPSSh	B3LYP	B3LYP-D3	CAM-B3LYP	M05	M06	M11	wB97X	wB97XD
CF₃	2,048	1,229	0,936	1,130	2,030	2,240	2,316	2,415	1,774	1,553
H ₂ COH	1,117	1,133	1,112	1,180	1,234	1,234	1,097	1,192	1,083	1,111
CH ₃ CH ₂ O	1,052	1,071	0,964	1,060	1,167	1,110	0,968	0,972	1,094	1,089
CH₃CO (2A')	1,226	1,095	1,067	1,173	1,180	1,279	1,102	1,066	1,105	1,101
O ₂	2,813	1,355	2,627	2,747	2,891	2,383	1,302	0,519	3,288	3,140
SO	0,692	-0,197	0,532	0,964	0,336	-0,227	0,043	0,389	0,350	1,165
CH₃O	1,212	1,307	1,234	1,302	1,312	1,387	1,235	1,141	1,167	1,181
NO ₂	2,323	1,435	2,100	2,280	1,788	2,464	1,558	1,563	1,853	1,886
ОН	0,902	0,901	1,359	1,388	1,397	1,171	1,180	1,332	1,074	1,195
НСО	1,234	0,972	1,211	1,304	1,306	1,336	1,177	1,006	1,042	1,113
(CH ₃) ₃ C	1,153	1,172	0,999	1,123	1,111	1,203	1,031	1,075	1,081	1,066
(CH ₃) ₂ CH	1,170	1,223	1,045	1,149	1,144	1,235	1,042	1,088	1,093	1,078
NO	1,108	0,041	1,699	1,828	1,700	0,274	-0,526	1,559	1,539	1,167
CIO	1,348	1,182	0,532	1,095	-0,463	-0,236	0,432	0,233	-0,149	0,964
C_2H_5	1,159	1,277	1,086	1,167	1,167	1,243	1,047	1,081	1,080	1,071
CH₃S	1,190	1,281	1,079	1,202	1,143	1,227	1,061	1,164	1,220	1,214
PH ₂	1,122	2,006	1,749	1,867	1,709	1,334	1,503	1,376	1,595	1,672
HS	0,862	1,456	1,214	1,320	1,185	1,008	0,930	1,164	1,174	1,289
CH₃	1,118	1,414	1,185	1,232	1,227	1,251	1,006	1,051	1,033	1,052
NH ₂	1,161	1,437	1,555	1,594	1,496	1,267	0,972	1,440	1,150	1,180
SiH₃	0,986	2,031	1,331	1,455	1,413	1,251	1,489	1,415	1,348	1,345
C ₂ H ₃	1,194	1,224	1,068	1,155	1,106	1,164	0,998	0,937	0,976	0,981
C ₆ H₅ fenil radical	1,371	1,013	0,863	1,076	0,981	1,066	0,984	0,837	0,976	0,962
BeH	3,176	4,712	3,809	3,943	3,809	1,062	2,947	3,094	2,730	3,170
NH	1,420	2,244	2,011	2,055	1,818	1,383	0,762	0,992	1,164	1,203
SiH ₂ , tripleto	1,335	2,554	1,413	1,551	1,473	1,285	1,458	1,540	1,346	1,416
CH ₂ , tripleto	1,372	1,825	1,217	1,266	1,260	1,309	1,204	0,792	1,040	1,109
CN	-0,563	-1,212	-0,488	-0,290	-1,591	-0,227	-1,230	-1,966	-2,006	-2,018
ССН	0,694	0,236	0,182	0,322	0,184	0,603	0,569	0,044	0,043	0,050
СН	0,795	1,711	1,402	1,468	1,196	1,294	1,001	0,760	0,842	0,839

Tabela 18: Escalamento vibracional ideal para as moléculas do grupo dos hidretos,

	Fator de Escalamento Vibracional Ideal											
	PBE	PBEO	TPSSh	B3LYP	B3LYP-D3	CAM-B3LYP	M05	M06	M11	wB97X	wB97XD	
HF	1,203	0,317	0,470	0,704	0,723	0,861	1,183	1,201	1,520	0,672	0,809	
H ₂ O	1,194	0,643	0,639	0,917	0,944	0,997	1,044	1,029	1,217	0,850	0,948	
H ₂ O ₂	1,957	0,725	0,708	0,966	1,018	1,058	0,804	0,995	1,152	0,926	1,003	
HCI	0,815	0,413	0,775	0,424	0,508	0,450	1,096	0,758	0,834	0,606	0,738	
HOCI	2,249	0,630	0,603	0,653	0,779	0,707	0,679	0,978	1,177	0,709	0,872	
NH ₃	1,273	0,920	1,066	1,184	1,219	1,194	1,102	0,928	1,320	1,013	1,042	
H₂S	0,996	0,716	1,192	0,922	1,016	0,924	0,968	0,906	1,062	0,981	1,072	
H ₂	0,503	0,410	1,706	1,312	1,327	1,149	1,192	0,880	1,204	0,747	0,905	
PH₃	0,961	0,796	1,517	1,258	1,360	1,254	1,032	1,223	1,107	1,218	1,281	
SiH ₄	0,715	0,778	1,738	1,181	1,286	1,276	1,174	1,428	1,279	1,266	1,246	
Si ₂ H ₆	0,831	0,864	1,752	1,092	1,297	1,222	1,181	1,435	1,280	1,361	1,304	
H ₂ NNH ₂	1,555	1,051	1,096	1,224	1,289	1,265	1,111	0,964	1,415	1,109	1,115	
HCN	2,193	0,647	0,421	0,817	0,910	0,759	0,600	0,408	0,754	0,527	0,474	
LiH	-1,564	-2,024	1,076	0,849	0,983	1,107	0,380	1,045	1,099	0,822	0,084	
SiH ₂ ,singleto	0,660	0,536	1,778	1,370	1,513	1,340	1,434	1,955	1,388	1,371	1,359	

obtido de forma empírica.

Tabela 19: :Escalamento vibracional ideal para as moléculas do grupo dos hidretos, obtido de forma empírica.

			Fator of	de Escala	mento Vik	oraciona	al Idea			
	PBEO	TPSSh	B3LYP	B3LYP-D3	CAM-B3LYP	M05	M06	M11	wB97X	wB97XD
SiF ₄	-3,690	-3,778	-3,462	-3,021	-1,457	-1,451	-0,953	1,747	-1,456	-2,305
PF ₅	-2,140	-2,320	-2,609	-2,114	-0,612	-1,257	-0,241	0,675	-0,772	-1,339
Al ₂ Cl ₆	-2,117	-3,322	-9,990	-4,318	-6,598	1,209	2,674	2,022	0,489	-0,959
SF ₆	-0,764	-1,074	-2,341	-1,807	-0,448	-0,649	0,132	0,654	-0,343	-0,872
AIF ₃	-3,884	-3,604	-2,967	-2,536	-0,810	0,594	-0,151	4,587	-0,109	-1,480
BF ₃	0,264	-0,676	0,002	0,187	1,167	1,259	1,858	1,555	0,578	0,362
PF ₃	-3,043	-2,753	-2,429	-1,926	-0,502	-1,898	0,150	0,809	-0,773	-1,363
BeF ₂	-0,113	-0,480	1,058	1,267	2,140	1,883	2,345	3,424	1,134	0,473
SiCl ₄	-1,159	-3,348	-8,260	-4,219	-6,103	2,275	2,787	-1,628	-0,196	-0,744
AICI ₃	-1,464	-2,608	-7,504	-4,313	-5,080	3,412	3,388	1,425	1,175	0,010
POCI ₃	-0,869	-2,680	-4,204	-1,909	-3,303	0,810	1,543	-1,725	-0,600	-0,566
BCl ₃	2,007	-0,661	-2,308	-0,747	-1,473	2,413	2,270	-1,124	0,883	0,680
SO ₃	-0,945	-2,155	-1,949	-1,541	-1,554	0,107	0,276	-1,104	-0,931	-0,661
CO ₂	1,316	-0,100	0,730	0,878	0,914	2,383	2,349	0,901	1,062	1,194
MgCl ₂	-2,123	-0,997	-8,772	-5,740	-5,861	5,198	4,632	5,494	3,068	1,715
PCI ₅	0,618	-2,055	-7,988	-1,957	-6,944	2,479	4,488	-1,800	-0,413	-0,477
SO ₂ Cl ₂	-0,636	-2,243	-3,188	-1,908	-2,842	0,384	0,472	-1,577	-1,392	-1,056
LiF	-5,320	-3,850	-1,373	-1,128	0,386	0,881	2,080	1,898	0,222	-2,212
SO ₂	-1,931	-2,944	-2,340	-1,943	-2,133	-1,130	-0,302	-1,527	-1,656	-1,141

NaF	-9,546	-4,260	-3,778	-3,168	0,451	9,395	15,659	16,271	10,129	4,068
PCI ₃	0,296	-1,789	-5,817	-1,297	-6,244	3,841	6,038	-2,375	-0,642	0,243
AIF	-5,575	-5,329	-2,266	-1,622	0,320	2,988	3,681	4,003	1,031	-1,163
NaCl	-21,369	-12,934	-24,595	-20,488	-19,751	7,086	18,885	6,227	11,135	0,992
SiCl ₂	-1,744	-3,434	-7,274	-3,161	-7,315	5,625	8,145	-3,824	-1,117	-0,649
CIF ₃	0,337	2,576	-0,016	0,590	0,092	-0,913	0,828	2,054	-0,370	-0,278
NF ₃	1,925	2,153	1,677	1,899	2,286	1,413	1,391	2,827	2,156	1,740
со	-0,445	-2,132	-0,541	-0,396	-0,118	0,340	0,576	0,237	-0,010	-0,051
SiO	-5,541	-5,673	-2,817	-2,356	-2,362	-2,291	0,280	-2,067	-2,469	-2,552
CIF	-2,090	-0,050	-2,227	-1,746	-1,807	-3,990	-0,545	1,672	-1,375	-1,035
CIFO ₃	-1,021	-2,014	-2,751	-2,289	-2,320	-0,334	-0,774	-1,624	-1,622	-1,645
SCl ₂	1,296	-0,505	-5,948	-2,347	-7,581	3,611	5,068	-0,148	-1,968	0,074
S ₂ Cl ₂	3,828	2,173	-3,603	0,891	-6,486	5,965	7,155	-0,458	-1,034	1,440
F ₂	-2,388	1,052	-0,600	-0,477	-0,493	-6,512	-2,856	-1,456	-0,780	-1,132
Cl ₂	-0,653	-1,337	-7,551	-5,193	-9,351	1,698	2,903	0,271	-4,135	-1,388
N ₂	-0,657	-1,616	0,338	0,474	0,058	-1,500	-2,326	0,610	-0,191	-0,696
N ₂ O ₄	2,107	1,335	1,740	2,042	1,410	2,475	1,908	1,551	1,540	1,590
CINO ₂	2,200	1,449	1,590	1,975	1,105	2,609	2,116	1,511	1,360	1,568
F ₂ O	0,451	2,045	1,219	1,407	1,405	-1,865	-0,260	1,113	1,230	1,027
CINO	1,217	1,123	1,264	1,710	-0,125	1,573	0,928	0,047	-0,014	0,482
P4	1,629	0,982	-4,206	0,104	-6,653	8,862	8,149	-0,701	1,602	0,223
N ₂ O	1,652	0,911	1,645	1,815	1,121	2,110	1,228	1,478	1,061	1,032
N ₂ O ₃	1,659	1,012	1,620	1,920	1,163	1,947	1,384	1,196	1,225	1,237
S ₂	4,519	3,478	0,280	2,274	-3,363	4,918	3,672	0,243	0,508	2,739
CICN	1,063	-0,314	0,031	0,446	-0,152	1,158	0,661	0,239	0,150	-0,007
Na ₂	-20,702	34,715	13,237	42,881	-3,809	148,749	69,718	-35,507	62,727	-2,863
O ₃	-0,330	-0,286	-0,098	0,081	-0,795	-0,154	-0,361	-1,195	-0,414	-0,108
P ₂	-6,117	-5,381	-2,352	-0,230	-7,309	-3,282	1,955	-9,408	-4,337	-1,741
LiNa	-18,448	2,406	-8,868	-2,350	-10,361	25,573	8,182	1,000	2,335	-15,168
Li ₂	-22,033	-8,153	-15,753	-13,221	-14,987	-5,137	-4,850	-4,849	-13,253	-22,411
CS	-1,856	-3,185	-3,014	-2,371	-4,449	-0,528	-0,911	-4,253	-2,975	-2,326
NCCN	0,838	-0,335	0,557	0,836	0,280	0,156	0,049	-0,001	-0,018	-0,132
Si ₂	3,632	3,187	-1,709	3,608	-32,483	17,964	18,810	-15,641	-23,040	-18,191

Tabela 20: Escalamento vibracional ideal para as moléculas do grupo dos hidrocarbonetos substituídos, obtido de forma empírica.

Fator de Escalamento Vibracional Ideal										
	PBEO	TPSSh	B3LYP	B3LYP-D3	CAM-B3LYP	M05	M06	M11	wB97X	wB97XD
C ₈ H ₁₈	1,103	1,090	0,928	1,070	1,060	1,126	0,987	1,027	1,063	1,051
C7H16	1,100	1,096	0,934	1,072	1,063	1,127	0,987	1,029	1,062	1,050
C ₆ H ₁₄ ,metilpentano	1,082	1,086	0,922	1,066	1,051	1,114	0,990	1,036	1,050	1,040
C₅H ₁₂ ,neopentano	1,066	1,080	0,918	1,063	1,049	1,100	0,984	1,026	1,043	1,030
C ₆ H ₁₄	1,098	1,105	0,943	1,075	1,067	1,132	0,988	1,031	1,061	1,051
C5H12,n-pentano	1,092	1,112	0,952	1,077	1,071	1,133	0,987	1,031	1,059	1,048
---	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------
C ₄ H ₁₀ ,ISO	1,077	1,115	0,955	1,077	1,070	1,129	0,987	1,038	1,051	1,042
C ₄ H ₁₀ ,trans	1,088	1,130	0,970	1,084	1,081	1,143	0,991	1,042	1,058	1,049
C6H12	1,123	1,056	0,885	1,044	1,034	1,101	0,978	1,008	1,053	1,040
C ₃ H ₈ ,propeno	1,077	1,151	0,993	1,092	1,092	1,150	0,992	1,050	1,057	1,049
C ₂ H ₆	1,058	1,188	1,031	1,106	1,110	1,163	0,994	1,070	1,048	1,045
C ₅ H ₁₀ ,ciclopentano	1,131	1,076	0,897	1,039	1,039	1,115	0,973	1,013	1,050	1,036
CH4	0,987	1,233	1,085	1,128	1,130	1,166	0,988	1,088	1,019	1,030
C ₄ H ₈ ,Isobutano	1,092	1,081	0,944	1,071	1,046	1,096	0,967	0,981	1,016	1,004
CH ₃ -CH=CH ₂	1,077	1,096	0,967	1,071	1,049	1,095	0,950	0,974	0,997	0,991
C ₄ H ₈ ,Ciclobutano	1,156	1,125	0,930	1,053	1,061	1,179	1,006	1,022	1,077	1,061
C ₆ H ₅ -CH ₃ ,Tolueno	1,228	0,988	0,849	1,047	0,976	1,031	0,953	0,879	0,977	0,966
C ₂ H ₄	1,017	1,091	0,980	1,059	1,031	1,050	0,907	0,939	0,940	0,945
C ₃ H ₆ ,ciclopropano	1,156	1,149	0,943	1,042	1,062	1,261	1,055	1,078	1,075	1,031
C₅H ₈ ,isopreno	1,102	1,026	0,901	1,054	0,995	1,040	0,939	0,908	0,964	0,957
C ₆ H ₆	1,252	0,962	0,842	1,039	0,961	1,006	0,928	0,836	0,954	0,944
C ₆ H ₈ ,1,4-ciclohexadieno	1,162	0,967	0,829	1,006	0,969	1,025	0,921	0,888	0,979	0,956
C ₆ H ₈ ,1,3-ciclohexadieno	1,167	0,978	0,837	1,017	0,971	1,030	0,927	0,891	0,979	0,962
CH2CHCHCH2, butadieno	1,098	1,030	0,920	1,052	0,988	1,027	0,911	0,867	0,930	0,929
C ₄ H ₆ ,2-butino	1,101	1,027	0,903	1,017	0,994	1,101	0,983	0,928	0,953	0,931
C ₁₀ H ₈ ,naftaleno	1,327	0,902	0,778	1,040	0,918	0,977	0,934	0,775	0,939	0,932
C ₄ H ₆ ,ciclobuteno	1,163	1,056	0,861	0,992	0,983	1,130	0,950	0,916	1,000	0,980
CH ₃ -CH=C=CH ₂	1,150	1,076	0,961	1,086	1,034	1,101	0,975	0,936	0,981	0,976
CH₃CCH	1,043	0,946	0,869	0,976	0,946	1,042	0,927	0,854	0,881	0,864
C₅H ₈ ,Spiropentano	1,245	1,136	0,905	1,042	1,054	1,322	1,098	1,086	1,111	1,051
CH ₂ =C=CH ₂ ,(aleno)	1,150	1,070	0,986	1,097	1,027	1,078	0,971	0,903	0,938	0,943
C ₄ H ₆ -metilenociclopropano	1,249	1,151	0,969	1,096	1,079	1,275	1,088	1,054	1,086	1,045
C ₄ H ₆ ,Biciclo	1,222	1,107	0,840	0,964	0,989	1,354	1,103	1,053	1,068	0,983
C ₂ H ₂	0,796	0,671	0,699	0,787	0,731	0,788	0,728	0,610	0,596	0,594
C ₃ H ₄	1,159	1,054	0,963	0,952	1,055	1,270	0,993	0,976	0,912	0,912
C ₁₀ H ₈ ,azuleno	1,325	0,921	1,039	0,878	0,933	0,992	0,697	0,879	0,896	0,896
C ₈ H ₈	1,181	0,883	1,002	0,897	0,885	0,954	0,765	0,911	0,899	0,899
CH ₂ ,singleto	0,595	1,003	1,059	0,950	1,130	1,275	0,918	0,833	0,833	0,833

Tabela 21: Escalamento vibracional ideal para as moléculas do grupo dos hidrocarbonetos substituídos, obtido de forma empírica.

Fator de Escalamento Vibracional Ideal											
		TPSS	B3LY	B3LYP-	CAM-				wB97	wB97X	
	PBE0	h	Р	D3	B3LYP	M05	M06	M11	Х	D	
						1,84	2,13				
C ₂ F ₆	1,481	0,352	0,251	0,573	1,469	4	5	1,790	1,463	1,158	
						1,45	1,80				
C ₆ F ₆	1,983	0,633	0,525	0,999	1,217	3	4	1,134	1,267	1,152	
						1,93	2,22				
CF ₄	1,388	0,354	0,283	0,493	1,521	7	7	1,892	1,449	1,182	

r										
CeE2CI	1.947	0.498	0.299	0.868	0.969	1,38 1	1,68 6	0.977	1.153	1.027
	,-	-,	-	-,	-,	2,05	2,24	- / -	,	/ -
CF ₃ Cl	1,583	0,362	0,023	0,375	1,166	1 50	1 50	1,713	1,451	1,145
CHF₃	1,139	0,889	0,757	0,872	1,313	1,50 9	1,50	1,473	1,202	1,087
						2,07	2,46			
C ₂ F ₄	2,031	0,979	0,927	1,204	1,782	1 02	2 47	1,945	1,688	1,539
CF₃Br	2,233	1,157	0,622	1,086	1,791	0	2,47 6	2,521	1,912	1,630
005	0.026	-	0.007	0.270	0.000	1,59	1,77	1 000	0.004	0 774
	0,926	0,236	0,087	0,270	0,839	8	1.20	1,009	0,864	0,774
CH ₃ -C=OOC=OCH ₃	1,184	0,908	0,919	1,083	1,124	0	8	1,093	1,119	1,098
	1 201	0 1 2 2	0 401	0 609	1 096	1,26	1,34	1 1 2 0	1 006	0.750
CH ₃ C=OOCH(CH ₃) ₂ ,Isopropilac	1,204	0,122	0,401	0,098	1,080	1,16	1,07	1,139	1,000	0,750
etato	1,111	1,014	0,918	1,068	1,088	7	6	1,060	1,082	1,065
CHaFa	1 066	1 1 2 3	0 975	1 050	1 2/15	1,33 2	1,23	1 3 7 7	1 1 2 1	1 077
	1,000	1,125	0,975	1,050	1,243	1,30	1,20	1,527	1,124	1,077
CH₃COF	1,140	0,936	0,916	1,038	1,129	4	6	1,119	1,098	1,066
CH ₂ COOH	1 100	0 876	0 935	1 053	1 1 1 2	1,23 6	1,19 1	1 1 1 2	1 095	1 093
	1,100	0,070	0,555	1,000	1,112	1,37	1,50	1,112	1,000	1,000
CHF ₂ Br	1,527	1,302	0,921	1,161	1,346	9	1	1,704	1,350	1,269
	1 115	1 013	0 955	1 083	1 1 2 5	1,21 2	1,14 5	1 1 1 5	1 097	1 085
		1,010	0,000	2,000		1,14	1,08		2,007	2,000
CH ₃ -CH(OCH ₃) ₂	1,073	1,059	0,953	1,088	1,119	7	3	1,126	1,075	1,068
нсоон	1.057	0.737	0.962	1.057	1.141	1,30 9	1,30 0	1.147	1.069	1.106
	,	,	,	,	,	0,96	0,84	,	,	,
(CH ₃) ₂ SO ₂	0,855	0,761	0,620	0,816	0,793	1 27	1 21	0,820	0,849	0,849
HCOOCH₃	1,124	1,010	1,009	1,124	1,173	3	3	1,160	1,110	1,114
(CH ₃) ₂ CHOCH(CH ₃) ₂						1,11	1,01			
	1,081	1,064	0,925	1,071	1,075	8 1 1 3	7	1,050	1,061	1,049
C ₄ H ₈ O ₂ ,(para)	1,132	1,021	0,913	1,063	1,108	3	1,00	1,087	1,079	1,067
	4 055	4 02 4	0.01.4	4.05.4	4.064	1,10	1,01	4 05 2	4 0 4 0	4 0 2 7
(CH ₃) ₃ COH	1,055	1,024	0,914	1,054	1,064	1.09	1.08	1,053	1,048	1,037
C ₆ H ₄ F ₂ ,1,3-DiFluorobenzene,	1,387	0,892	0,776	1,025	1,010	6	3	0,899	1,013	0,980
	1 204	0.001	0 775	1.025	1 000	1,09	1,08	0.000	1 0 1 0	0 077
C6H4F2, 1, 4-DIFIUOrobenzene,	1,384	0,891	0,775	1,025	1,009	1,11	1,03	0,896	1,010	0,977
(CH ₃) ₃ COCH ₃	1,068	1,067	0,922	1,072	1,074	5	6	1,074	1,064	1,054
	1 056	1 045	0.050	1 066	1 007	1,13	1,02	1 060	1 052	1 0/5
	1,050	1,045	0,950	1,000	1,087	1,15	1,04	1,009	1,052	1,045
CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₃	1,124	1,057	0,936	1,081	1,078	9	4	1,044	1,077	1,059
	1 087	1 101	0 975	1 089	1 1 1 0	1,14 9	1,03 4	1 069	1 069	1 057
	1,007	1,101	0,575	1,005	1,110	1,32	1,19	1,005	1,005	1,007
CH ₃ COCI	1,184	0,958	0,853	1,038	0,976	8	5	0,981	1,043	1,046
CH ₂ COCH ₂ CH ₂ Metiletilcetona	1,117	1.051	0.952	1.089	1.080	1,16 9	1,05	1.051	1.079	1.064
	-,/	1,001	0,002	1,000	1,000	1,20	1,10	1,001	1,073	1,004
CH ₃ CONH ₂	1,145	1,011	1,040	1,163	1,169	6	2	1,194	1,105	1,097

CH ₃ CH ₂ OH	1,038	1,057	0,985	1,075	1,106	1,14 7	1,03 8	1,097	1,048	1,048
	0.069	1 070	0.957	1.025	0.002	1,02	0,93	1 0 4 0	1 016	1 001
	0,968	1,070	0,857	1,025	0,992	1.11	1.02	1,040	1,016	1,001
C₅H ₁₀ O	1,125	1,039	0,895	1,049	1,063	3	0	1,038	1,062	1,049
0,00	1 0 2 2	0.040	-	0.450	0.000	2,50	2,30	0.550	0.010	0.070
	1,833	0,040	0,297	0,456	-0,086	1.19	1.07	0,550	0,910	0,978
CH ₃ COCH ₃	1,116	1,052	0,979	1,102	1,096	0	8	1,056	1,083	1,069
C H OCH motil stil stor	1 0 9 4	1 1 7 4	1 00 4	1 100	1 1 2 2	1,16	1,05	1 009	1.076	1 070
	1,084	1,124	1,004	1,108	1,155	1,14	1,01	1,098	1,070	1,070
(CH ₃) ₂ CHCHO, isobutanal	1,087	1,019	0,917	1,060	1,051	1	6	1,004	1,043	1,033
	1 1 1 1	0 720	0 020	1 090	1 095	1,26	1,24	0.051	1 050	1 062
	1,141	0,730	0,929	1,080	1,085	1,16	1,07	0,951	1,039	1,003
H₃COH	0,987	1,060	1,032	1,094	1,133	4	0	1,154	1,034	1,056
C H O	1 100	1 0 1 0	0.000	1 05 2	1 055	1,16	1,04 2	1 000	1 000	1 064
U5H8U	1,192	1,010	0,880	1,053	1,055	1.17	1.07	1,009	1,082	1,064
CH ₃ OCH ₃	1,058	1,140	1,033	1,120	1,151	6	3	1,126	1,068	1,071
	4 4 2 2	1.000	0.000	4.046	4 070	1,13	1,02	1 051	4 050	4 0 4 7
C ₄ H ₈ O (tetranidroiurano)	1,133	1,066	0,909	1,046	1,073	1.12	1.01	1,051	1,059	1,047
(CH ₃) ₃ CCI	1,085	1,064	0,871	1,046	1,010	3	3	1,021	1,044	1,026
	4 000	4 0 0 0	4 000			1,22	1,09	4 0 0 7	1 0 6 0	4 959
CH ₃ CHO CH ₂ CH ₂ CH(CH ₂)NO ₂ pitro-s-	1,098	1,036	1,003	1,104	1,112	2	1 04	1,037	1,060	1,059
butano	1,159	1,063	0,960	1,128	1,095	-,,	3	1,115	1,109	1,092
						1,14	0,99			
	1,100	1,087	0,898	1,046	1,024	1 07	0.95	1,019	1,050	1,037
(CH ₃) ₂ SO	0,986	0,999	0,829	0,999	0,936	1,07	1	0,969	0,963	0,972
			0.007	1 000	1 050	1,11	0,99	4.000	4 077	4 07 4
	1,142	1,119	0,927	1,089	1,059	1.16	1.06	1,068	1,077	1,074
CH ₂ =CHF	1,122	1,085	0,983	1,082	1,119	2	0	1,058	1,024	1,010
	4 676	0.000	0.000	0.000	0.054	2,52	2,41	0 5 4 5	0.040	4 4 9 9
	1,676	0,366	0,623	0,996	0,351	1.17	4	0,545	0,848	1,199
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CI	1,105	1,111	0,913	1,055	1,031	2	2	1,036	1,056	1,044
	4 976	0 740	0 704	0.000	0.004	1,01	1,01	0 700	0.000	0.040
	1,276	0,710	0,731	0,993	0,901	1 09	0.98	0,706	0,929	0,910
(CH ₃) ₃ CNH ₂ ,t-butilamina	1,074	1,064	0,955	1,099	1,083	8	0,50 7	1,091	1,059	1,049
	4 2 2 2	0.000	0.000	1 020	0.070	1,04	0,99	0.000	0.070	0.050
C ₆ H ₅ F	1,308	0,926	0,808	1,028	0,979	1 70	2 61	0,860	0,976	0,956
COBr ₂	3,491	2,074	1,303	2,336	1,251	0	1	2,538	1,833	2,045
	4 000	4 4 9 9	0.000	1.040	1 000	1,19	1,01	4 0 4 0	1 0 1 0	4 00 4
	1,090	1,130	0,920	1,048	1,022	3	0.99	1,042	1,043	1,034
(CH ₃) ₃ CSH	1,063	1,063	0,873	1,057	1,006	9	0	1,031	1,047	1,035
	0.000	0.005	1.010	4 4 4 5	4.446	1,24	1,15	1 05 4	4 000	4.045
H2CU	0,988	0,965	1,046	1,115	1,116	1.41	1.17	1,054	1,008	1,045
CHCl ₃	1,186	0,595	0,165	0,419	0,064	1	6	0,706	0,794	0,719
		4 66 5	0 05 -	4		1,15	1,04	0 05-	4 95 -	
CH3CH=CHCHO	1,163	1,021	0,956	1,100	1,062	4	8	0,957	1,031	1,027

C ₃ H ₇ Br	1,141	1,160	0,944	1,108	1,060	1,10 0	1,00 6	1,102	1,069	1,061
	1 249	0.976	0.912	1 022	0.064	1,01	0,98	0.972	0.060	0.059
	1,240	- 0,870	- 0,812	1,025	0,904	1,62	1,75	- 0,875	0,900	0,958
CCl ₄	1,426	1,539	4,042	-1,642	-3,082	4	8	0,412	-0,016	-0,421
	4 4 4 0	4 0 2 2	0.000	0.057	0 704	1,31	1,08	0.000	0.075	0.062
CH ₂ Cl ₂	1,119	1,023	0,620	0,857	0,734	1 25	4	0,980	0,975	0,962
CH₃CI	1,066	1,189	0,944	1,047	1,013	3	8	1,087	1,036	1,042
	1 097	1 09/	0 950	1 052	0.061	1,12	0,99	1 021	1 027	1 020
	1,007	1,004	0,000	1,055	0,901	1,32	1,15	1,021	1,057	1,030
CH ₃ NO ₂	1,256	1,113	1,143	1,265	1,223	4	5	1,282	1,201	1,187
C. H. Pr.	1 261	1 221	0 0 2 5	1 170	1 056	1,08	1,05	1 207	1 1 2 1	1 1 1 1
	1,201	1,221	0,923	1,170	1,050	1,23	1,09	1,207	1,121	1,114
CH ₃ ONO	1,153	1,097	1,105	1,230	1,196	7	2	1,209	1,152	1,127
	1 1 2 0	1 0 4 2	0 0 0 0	1 025	0.007	1,09	0,98	1 001	1 05 4	1 0 2 0
C5H10S	1,130	1,042	0,839	1,035	0,987	3	1 03	1,001	1,054	1,039
C₂H₅Br	1,179	1,245	1,009	1,151	1,102	9	4	1,169	1,098	1,098
						1,06	1,04			
C ₅ H ₈ Br ₂	1,277	1,118	0,836	1,112	1,012	0	2	1,140	1,106	1,096
C ₂ H ₄ O	1.154	1.134	0.962	1.051	1.095	1,32 4	1,13	1.132	1.088	1.065
	, -	, -	- /	,	,	1,40	1,31	, -	,	,
CH ₂ CO	1,266	0,935	1,020	1,141	1,089	4	0	0,996	1,024	1,055
	1 088	1 1 2 2	1 050	1 156	1 1/0	1,14 8	0,99	1 160	1 082	1 079
	1,000	1,152	1,039	1,150	1,149	1,09	0,98	1,100	1,002	1,075
cycC₅H ₁₀ NH	1,133	1,054	0,922	1,081	1,069	7	0	1,069	1,067	1,055
	1 052	1 1 2 2	0.024	1.002	1 010	1,11	0,97	1 0 4 0	1 051	1 0 4 7
	1,053	1,123	0,924	1,063	1,019	1.21	2.18	1,049	1,051	1,047
CBrCl₃	2,549	0,292	3,287	-0,491	-2,428	-, 7	5	0,759	0,575	0,211
						1,15	1,00			
CH ₃ SCH ₃	1,075	1,159	0,949	1,086	1,032	3	3	1,067	1,065	1,062
C4H4O	1,265	0,945	0,836	1,000	1,012	1,09 0	1,02	0,947	0,988	0,981
			-			1,10	0,97			
C ₄ H ₈ S	1,135	1,055	0,836	1,020	0,976	5	6	0,996	1,043	1,028
CH ₃ SiH ₃	0.910	1.350	1.002	1.129	1.115	1,08 3	1,13 0	1.125	1.117	1.093
	0,010	2,000	1,001			1,14	1,01			
(CH ₃) ₃ N	1,103	1,157	1,036	1,156	1,145	2	8	1,147	1,087	1,080
CH'CH	1 016	1 1 7 2	0 951	1 072	1 017	1,12	0,98 6	1 001	1 050	1 062
	1,010	1,172	0,934	1,072	1,017	1,13	0,98	1,091	1,050	1,002
CH ₃ NH ₂	1,043	1,141	1,105	1,175	1,169	ý 9	0	1,209	1,062	1,067
	4 004		4 965	1 1 6 0		1,14	0,99		4 070	4 07 4
(CH3)2NH	1,084	1,155	1,065	1,160	1,154	1 07	8	1,164	1,076	1,074
C ₄ H ₆ O	1,119	0,996	0,929	1,064	1,050	2	6	0,963	0,980	0,980
		-	-			1,81	1,69	0.055	0.00-	
C ₂ Cl ₄	2,060	0,157	1,566	-0,071	-1,054	3	0 99	0,250	0,665	0,406
C ₄ H ₈ NH	1,152	1,085	0,952	1,093	1,091	9	0,98 7	1,090	1,075	1,062
						1,04	0,89			
(CH ₃) ₂ CHCN	1,055	0,961	0,883	1,032	0,994	5	0	0,953	0,972	0,945

						1,26	1,09			
CH2=CHCI	1,248	1,158	0,960	1,118	1,034	6	7	1,034	1,070	1,065
						1,02	0,95			
C ₆ H₅CI	1,312	0,902	0,737	1,000	0,881	6	2	0,795	0,946	0,928
						1,01	0,96			
CH ₃ C=OCCH	1,053	0,750	0,757	0,921	0,873	5	2	0,736	0,846	0,828
						1,04	0,86			
CH ₃ CN	1,046	0,922	0,955	1,064	1,010	1	2	0,962	0,924	0,887
						1,09	1,03			
C ₂ H ₃ Br	1,302	1,255	1,019	1,194	1,080	2	2	1,137	1,077	1,082
						1,36	1,13			
C ₂ H ₄ S	1,199	1,180	0,877	1,026	0,963	8	1	1,118	1,086	1,062
						1,07	0,94			
C₅H ₆ S,metiltiofeno,	1,230	0,971	0,758	0,988	0,886	0	1	0,868	0,966	0,951
						1,07	0,96			
C ₄ H ₆ S	1,186	1,016	0,804	1,009	0,937	5	1	0,933	1,015	0,998
						1,03	0,96			
C ₆ H ₅ NH ₂	1,269	0,960	0,897	1,102	1,021	7	1	0,958	1,000	0,993
						1,09	0,97			
C₅H ₇ N	1,246	1,044	0,924	1,095	1,064	3	8	1,059	1,034	1,024
						1,01	0,99			
C ₆ H₅Br	1,408	1,017	0,832	1,108	0,970	4	2	0,914	1,018	1,007
						1,07	0,95			
C₄H₅N	1,283	1,008	0,922	1,088	1,058	9	7	1,057	1,022	1,012
						1,04	0,91			
C4H4S	1,263	0,930	0,698	0,941	0,817	4	3	0,794	0,921	0,909
			-			2,66	2,35	-		
CS ₂	1,926	0,780	0,029	0,870	-1,438	4	2	1,005	-0,425	0,447
						1,29	1,06			
C ₂ H ₄ NH	1,171	1,160	1,021	1,117	1,119	3	7	1,199	1,101	1,065
						1,03	0,95			
C₅H₅N	1,313	0,987	0,922	1,124	1,036	5	0	0,939	1,002	0,990
						0,87	0,74			
CH ₂ CHCN	1,024	0,777	0,824	0,976	0,862	6	1	0,735	0,777	0,750
						0,99	0,90			
C ₄ H ₄ N ₂ ,1,4-dipiridina	1,326	0,955	0,962	1,172	1,064	4	6	1,003	0,992	0,980
						1,10	1,00			
C ₄ H ₄ N ₂ ,pirimidina	1,419	1,042	1,049	1,258	1,159	5	6	1,099	1,097	1,079
						0,95	0,78			
NCCH ₂ CH ₂ CN	1,081	0,744	0,816	1,005	0,916	4	4	0,861	0,889	0,829

Anexo II: Fator de escalamento vibracional obtido com o cálculo anarmônico

Tabela 22: Escalamento vibracional obtido através do cálculo anarmônico para as moléculas do grupo dos hidrocarbonetos.

Escalamento anarmônico									
	B3LYP	M05	wB97XD						
C ₈ H ₁₈	0,986	1,126	1,063						
C ₇ H ₁₆	0,985	1,127	1,062						
C ₆ H ₁₄ ,metilpentano	0,986	1,114	1,050						
C ₅ H ₁₂ ,neopentano	1,000	1,100	1,043						
C ₆ H ₁₄	0,986	1,132	1,061						
C₅H ₁₂ ,n-pentano	0,986	1,133	1,059						
C ₄ H ₁₀ ,ISO	0,987	1,129	1,051						

C_4H_{10} , trans	0,987	1,143	1,058
C ₆ H ₁₂	0,987	1,101	1,053
C ₃ H ₈ , propeno	0,987	1,150	1,057
C_2H_6	1,017	1,163	1,048
C ₅ H ₁₀ ,ciclopentano	0,986	1,115	1,050
CH₄	1,000	1,166	1,019
C ₄ H ₈ ,Isobutano	0,987	1,096	1,016
CH ₃ -CH=CH ₂	0,985	1,095	0,997
C ₄ H ₈ ,Ciclobutano	0,985	1,179	1,077
C ₆ H₅-CH₃,Tolueno	1,007	1,031	0,977
C_2H_4	0,987	1,050	0,940
C ₃ H ₆ , ciclopropano	0,987	1,261	1,075
C₅H ₈ , isoprene	0,987	1,040	0,964
C_6H_6	0,988	1,006	0,954
C ₆ H ₈ ,1,4-ciclohexadiene	0,987	1,025	0,979
C ₆ H ₈ ,1,3-			
ciclohexadieno	0,987	1,030	0,979
CH ₂ CHCHCH ₂ ,butadieno	0,987	1,027	0,930
C ₄ H ₆ ,2-butino	0,982	1,101	0,953
C ₁₀ H ₈ ,naftaleno	0,873	0,977	0,939
C ₄ H ₆ ,ciclobuteno	0,986	1,130	1,000
CH_3 - $CH=C=CH_2$	0,986	1,101	0,981
CH₃CCH	0,987	1,042	0,881
C₅H ₈ ,Spiropentano	0,986	1,322	1,111
$CH_2=C=CH_2$,(alleno)	0,986	1,078	0,938
C ₄ H ₆ -			
metilenociclopropano	0,986	1,275	1,086
C ₄ H ₆ , Biciclo	0,987	1,354	1,068
C_2H_2	0,993	0,788	0,596
C_3H_4	0,986	1,270	0,912
C ₁₀ H ₈ , azuleno	0,989	0,992	0,896
C ₈ H ₈	0,988	0,954	0,899
CH ₂ , SINGLETO	0,985	1,275	0,833

Tabela 23: Escalamento vibracional obtido através do cálculo anarmônico para asmoléculas do grupo dos hidrocarbonetos substituídos.

	Escalamento anarmônico)	
	B3LYP	M05	wB97XD
C ₂ F ₆	2,841	3,178	2,206
C ₆ F ₆	0,993	0,993	0,995
CF ₄	1,000	1,000	1,000
C ₆ F ₅ Cl	0,992	0,995	0,994
CF₃Cl	0,996	0,999	0,996

CHF ₃	1,038	1,019	1,026
C ₂ F ₄	0,994	0,990	0,992
CF₃Br	0,996	0,994	0,996
COF ₂	0,995	0,998	0,994
CH ₃ -C=OOC=OCH ₃	0,982	0,969	0,977
CF₃CN	0,995	0,988	0,996
CH ₃ C=OOCH(CH ₃) ₂ , Isopropilacetato	1,007	0,998	0,983
CH ₂ F ₂	0,987	0,968	0,982
CH₃COF	0,988	1,032	1,037
CH₃COOH	0,986	1,034	0,961
CHF ₂ Br	0,989	1,001	0,990
CH ₃ COOCH ₃	0,989	0,992	0,963
CH ₃ -CH(OCH ₃) ₂	0,987	0,999	0,981
НСООН	0,986	0,965	0,983
(CH ₃) ₂ SO ₂	0,986	0,965	0,993
HCOOCH₃	0,988	0,995	0,985
(CH ₃) ₂ CHOCH(CH ₃) ₂	0,986	0,967	0,981
$C_4H_8O_2$,(para)	0,989	1,013	0,992
(CH ₃) ₃ COH	0,985	1,014	0,992
C ₆ H ₄ F ₂ ,1,3-DiFluorobenzeno,	0,989	0,957	0,977
$C_6H_4F_2$, 1, 4-DiFluorobenzeno,	0,990	0,953	0,973
(CH₃)₃COCH₃	0,987	1,017	0,972
(CH ₃) ₂ CHOH	0,985	0,980	0,990
CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₃	0,989	0,969	0,993
CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	0,986	0,953	0,981
CH₃COCI	0,988	0,960	0,975
CH ₃ COCH ₂ CH ₃ ,Metiletilcetona	0,984	1,027	0,996
CH ₃ CONH ₂	1,007	0,980	0,978
CH ₃ CH ₂ OH	0,986	0,949	0,968
Si(CH ₃) ₄	1,000	1,000	1,000
C ₅ H ₁₀ O	0,987	0,998	0,986
Cl ₂ CO	0,997	0,996	0,997
CH₃COCH₃	0,983	0,965	0,980
C₂H₅OCH₃metil-etil-eter	0,985	0,976	0,984
(CH ₃) ₂ CHCHO, isobutanal	0,986	0,979	0,977
нсосон	0,988	1,048	0,997
H₃COH	0,986	0,940	0,974
C₅H ₈ O	0,986	0,978	0,977
CH₃OCH₃	0,986	0,965	0,979
C ₄ H ₈ O (tetrahidrofurano)	0,987	0,980	0,975
(CH₃)₃CCI	0,986	0,962	0,977
CH₃CHO	0,986	0,995	0,990
$CH_3CH_2CH(CH_3)NO_2$, nitro-s-butano	0,986	1,000	0,981
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CI	0,984	0,981	0,990

(CH ₃) ₂ SO	0,985	0,987	0,989
$C_6H_{13}Br$	0,987	1,008	0,993
CH ₂ =CHF	0,987	0,977	0,988
OCS	0,996	0,996	0,992
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CI	0,989	0,989	0,988
$C_6H_4O_2$	0,991	0,972	0,987
(CH₃)₃CNH₂,t-butilamina	0,989	0,971	0,982
C ₆ H₅F	0,989	0,948	0,972
COBr ₂	0,993	1,003	0,996
C₂H₅Cl	0,986	0,995	0 <i>,</i> 988
(CH₃)₃CSH	0,986	0,933	0,970
H ₂ CO	0,986	0,997	0,989
CHCl₃	0,989	0,977	0,977
CH₃CH=CHCHO	0,987	0,973	0,983
C ₃ H ₇ Br	0,987	0,969	0,990
C ₆ H₅OH	0,988	0,943	0,976
CCl ₄	1,000	1,000	1,000
CH ₂ Cl ₂	0,988	0,967	0,992
CH₃Cl	0,986	0,988	0,983
CH ₃ CH ₂ SSCH ₂ CH ₃	0,986	0,989	0,972
CH ₃ NO ₂	0,987	0,972	0,972
C ₃ H ₆ Br ₂	0,986	0,980	0,966
CH₃ONO	0,984	1,155	1,058
C ₅ H ₁₀ S	0,989	0,987	0,985
C₂H₅Br	0,987	0,997	0,981
$C_5H_8Br_2$	0,986	0,988	0,986
C ₂ H ₄ O	0,986	0,983	0,979
CH₂CO	0,988	0,942	0,967
$CH_3CH_2NH_2$	0,985	0,966	0,980
cycC₅H ₁₀ NH	0,989	0,995	0,990
C ₂ H ₅ SH-etanotiol	0,998	1,857	0,997
CBrCl ₃	0,997	1,026	1,002
CH₃SCH₃	0,986	0,952	0,986
C ₄ H ₄ O	0,989	0,955	0,976
C₄H ₈ S	0,986	0,999	0,981
CH₃SiH₃	0,987	0,940	1,026
(CH₃)₃N	0,986	0,962	0,975
CH₃SH	0,980	0,855	0,934
CH ₃ NH ₂	0,984	0,977	0,987
(CH ₃)₂NH	0,985	0,980	0,984
C ₄ H ₆ O	0,987	0,952	0,978
C ₂ Cl ₄	0,992	0,990	0,982
C ₄ H ₈ NH	0,984	0,978	0,979
(CH ₃) ₂ CHCN	0,987	0,976	0,987

CH ₂ =CHCI	0,987	0,991	0,975
C ₆ H ₅ Cl	0,988	0,945	0,969
CH ₃ C=OCCH	0,991	0,995	0,986
CH₃CN	0,987	0,976	0,979
C ₂ H ₃ Br	0,987	0,967	0,982
C_2H_4S	0,986	0,949	0,965
C ₅ H ₆ S, metiltiofeno	0,988	0,972	0,971
C ₄ H ₆ S	0,987	1,011	0,995
$C_6H_5NH_2$	0,988	0,944	0,974
C ₅ H ₇ N	0,988	0,956	0,971
C ₆ H₅Br	0,987	0,942	0,968
C_4H_5N	0,988	0,961	0,981
C_4H_4S	0,989	1,016	1,003
CS ₂	0,996	0,981	0,988
C_2H_4NH	0,986	0,975	0,977
C₅H₅N	0,988	0,957	0,975
CH₂CHCN	0,988	0,950	0,972
$C_4H_4N_2$, 1, 4-dipiridina	0,988	0,950	0,968
$C_4H_4N_2$, pirimidina	0,988	0,975	0,979
NCCH ₂ CH ₂ CN	0,988	0,999	0,987