

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
LABORATÓRIO DE QUÍMICA QUÂNTICA COMPUTACIONAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**UM ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES
MOLECULARES E VIBRACIONAIS DE OXIRANAS
SUBSTITUÍDAS $Y-C_2H_3O$ COM $Y=H, F, H_3C$ E HO**

por

FLÁVIA DA SILVA PEREIRA

Orientadora: Profa. Dra. Regiane de Cássia M.U. de Araújo

2ª Orientadora: Profa. Dra. Elizete Ventura do Monte

3º Orientador: Prof. Dr. Antonio Bezerra

**João Pessoa –PB
Fev/2005**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
LABORATÓRIO DE QUÍMICA QUÂNTICA COMPUTACIONAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**UM ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES
MOLECULARES E VIBRACIONAIS DE OXIRANAS
SUBSTITUÍDAS $Y-C_2H_3O$ COM $Y=H,F,H_3C$ E HO**

por

FLÁVIA DA SILVA PEREIRA

*Dissertação de Mestrado Submetida ao
Programa de Pós-Graduação em Química
como parte dos Requisitos para
obtenção do Título de Mestre em Química.*

**João Pessoa –PB
Fev/2005**

"O futuro pertence àqueles que acreditam na beleza dos seus sonhos."

Eleanor Roosevelt

Agradecimentos

- A Deus, meu amigo de todas as horas;
- Aos meus pais e irmãos pelo amor, compreensão, paciência e apoio em todos os momentos de minha vida;
- À Profa. Dra. Regiane de Cássia Maritan Ugulino de Araújo, pela oportunidade, orientação e amizade;
- À Profa. Dra. Elizete Ventura do Monte, por sua dedicação ao projeto, pelas valorosas contribuições e amizade;
- Aos Profs. Drs. Antonio Bezerra, Wallace Fragoso e Claudia Braga, por estarem sempre disponíveis nas discussões deste trabalho;
- Aos meus amigos do Laboratório de Química Quântica Computacional: Francisco, Edilson, Werneck, Juracy e Gregório, pelo companheirismo;
- A Kelson, pelas dicas computacionais, pela paciência e amizade;
- Às amigas Ale, Aninha, Kakau e Wal, por todos momentos de alegria e compreensão;
- Ao meu amigo Boaz, pelas sugestões e suporte na parte inicial deste trabalho;
- Aos Profs. Caluete e João Bosco Lucena, pelo incentivo e amizade;
- Aos meus amigos: Berg, Chiquinho, Edson Filho, Elaine (LAQA), Fábria, Flávio Costa, Fátima Sanches, Iracema, Lourdes, Márcio (LAQA), Socorro (LAQA), Socorro (Campina Grande), Suzana, Tutsa, Washington e Weruska, pelo incentivo e apoio;
- À família do coração: Edivaldo, Penha, Deivid e Daiana; pela torcida e carinho;
- À querida tia Ge e Olga, por fazerem parte de minha vida;
- A Sra. Antonia e Família agradeço por tanta consideração e amizade.
- À CAPES, pela bolsa concedida.

Dedico:

Aos meus pais Carlos e Marlene, pelo exemplo de vida.

Aos meus irmãos Carlos Eduardo e Edivaldo, meus grandes amigos.

Ao meu sobrinho João Carlos, minha fonte de inspiração.

*Aos meus avós Edivaldo (in memorian), Anatália, Luiz (in memorian)
e Maria (in memorian), por seus preciosos ensinamentos.*

Sumário

Lista de Tabelas	vii
Lista de Figuras	viii
Resumo	xii
Abstract	xiii
Capítulo 1. Introdução	1
Capítulo 2. Metodologia	8
2.1. Modelos Teóricos em Química Quântica	9
2.1.2. Conjuntos de Base	14
Capítulo 3. Objetivos	19
Capítulo 4. Resultados e Discussões - Parâmetros Estruturais	21
4.1. $Y-C_2H_3O$	23
4.2. Efeito do substituinte Y nas distâncias de ligação da oxirana	55
Capítulo 5. Resultados e Discussões - Parâmetros Eletrônicos	57
5.1. Momento de Dipolo	58
5.2. Potencial Eletrostático	61
Capítulo 6. Resultados e Discussões - Parâmetros Vibracionais	67
6.1. Espectro Vibracional	68
Capítulo 7. Conclusões	74
Capítulo 8. Referências Bibliográficas	80

Lista de Tabelas

Tabela 4.1 <i>Distâncias de ligação otimizadas usando os diversos níveis de cálculo para a molécula H-C₂H₃O.</i>	24
Tabela 4.2 <i>Distâncias de ligação otimizadas usando os diversos níveis de cálculo para a molécula F-C₂H₃O.</i>	25
Tabela 4.3 <i>Distâncias de ligação otimizadas usando os diversos níveis de cálculo para a molécula H₃C-C₂H₃O.</i>	26
Tabela 4.4 <i>Distâncias de ligação otimizadas usando os diversos níveis de cálculo para a molécula HO-C₂H₃O.</i>	27
Tabela 4.5 <i>Ângulos de ligação otimizadas usando os diversos níveis de cálculo para a molécula H-C₂H₃O.</i>	40
Tabela 4.6 <i>Ângulos de ligação otimizadas usando os diversos níveis de cálculo para a molécula F-C₂H₃O.</i>	41
Tabela 4.7 <i>Ângulos de ligação otimizadas usando os diversos níveis de cálculo para a molécula H₃C-C₂H₃O.</i>	42
Tabela 4.8 <i>Ângulos de ligação otimizadas usando os diversos níveis de cálculo para a molécula HO-C₂H₃O.</i>	43
Tabela 5.1 Tabela 5.1: <i>Momento de dipolo para as moléculas H-C₂H₃O, F-C₂H₃O, H₃C-C₂H₃O e HO-C₂H₃O. Valores em Debye.</i>	59
Tabela 6.1 <i>Frequências de estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-O do anel das oxiranas obtidas nos diversos tipos de cálculos.</i>	70

Lista de Figuras

- Figura 1.1 *Reação de formação do óxido de etileno (epóxido) a partir da reação entre um alceno e um perácido.* 2
- Figura 1.2 *(R)-glicidol usado na indústria farmacêutica para a obtenção dos agentes “beta-bloqueadores”.* 3
- Figura 1.3 *Ilustração da comunicação química entre insetos dada pelos feromônios.* 4
- Figura 1.4 *Exemplo de uma resina epóxi.* 5
- Figura 1.5 *Epóxido polimerizado por um catalisador catiônico pode gerar um surfactante, espessante ou composto aglutinante.* 6
- Figura 16 *Óxido de etileno sem e com substituição de um de seus átomos de hidrogênio.* 7
- Figura 2.1 *Representação esquemática do orbital 1s para funções de base STO e GTO.* 15
- Figura 2.2 *Representação gráfica das GTO's para formar a base STO-3G.* 16
- Figura 4.1 *Esquema da estrutura das oxiranas substituídas, $Y-C_2H_3O$, com $Y=-H, -F, -H_3C$ e $-OH$, ilustrando as distâncias de ligação, $D1, D2, D3$ e $D4$ e os ângulos $A1, A2, A3, A4$ e $A5$.* 22
- Figura 4.2 *Gráfico de barras mostrando os valores otimizados para distância $D1(C-C_H)$ na molécula $H-C_2H_3O$ nos diversos tipos de cálculo. Distâncias de ligação em Å.* 28
- Figura 4.3 *Gráfico de barras mostrando os valores otimizados para as distâncias $D2=D3(C_H-O=C-O)$ para a molécula $H-C_2H_3O$ nos diversos níveis de cálculo. Distâncias de ligação em Å.* 29
- Figura 4.4 *Gráfico de barras mostrando os valores otimizados para a distância de ligação $D1(C-C_{CH_3})$ da molécula $H_3C-C_2H_3O$ nos diversos níveis de cálculo. Distâncias de ligação em Å.* 30

Figura 4.5 Gráfico de barras mostrando os valores otimizados para a distância de ligação $D2(C_{CH_3} - O)$ da molécula $H_3C-C_2H_3O$ nos diversos níveis de cálculo. Distâncias de ligação em Å. 31

Figura 4.6 Gráfico de barras mostrando os valores otimizados para a distância de ligação $D3(C - O)$ da molécula $H_3C-C_2H_3O$ nos diversos níveis de cálculo. Distâncias de ligação em Å. 32

Figura 4.7 Gráfico de barras mostrando os valores otimizados para a distância de $D4(C_{CH_3} - CH_3)$ para a molécula $H_3C-C_2H_3O$ nos diversos níveis de cálculo. Distâncias de ligação em Å. 33

Figura 4.8 Gráfico dos valores otimizados para a distância de ligação $D1(C - C_Y)$ versus os tipos de cálculos para as moléculas $Y-C_2H_3O$. Distâncias de ligação em Å. 34

Figura 4.9 Gráfico dos valores otimizados para a distância de ligação $D2(C_Y - O)$ versus os tipos de cálculos para as moléculas $Y-C_2H_3O$. Distâncias de ligação em Å. 35

Figura 4.10 Gráfico dos valores otimizados para a distância de ligação $D3(C - O)$ versus os tipos de cálculos para as moléculas $Y-C_2H_3O$. Distâncias de ligação em Å. 36

Figura 4.11 Gráfico de barras mostrando os valores otimizados para o ângulo de ligação $A1(C\hat{O}C_H)$ para a molécula $H-C_2H_3O$ nos diversos níveis de cálculo. Valores em graus. 44

Figura 4.12 Gráfico de barras mostrando os valores otimizados para o ângulo de ligação $A2=A3(O\hat{C}C_H=O\hat{C}C_H)$ para a molécula $H-C_2H_3O$ nos diversos níveis de cálculo. Valores em graus. 45

Figura 4.13 Gráfico de barras mostrando os valores otimizados para o ângulo de ligação $A1(C\hat{O}C_{CH_3})$ para a molécula $H_3C-C_2H_3O$ nos diversos níveis de cálculo. Valores em graus. 46

Figura 4.14 Gráfico de barras mostrando os valores otimizados para o ângulo de ligação $A2(O\hat{C}C_{CH_3})$ para a molécula $H_3C-C_2H_3O$ nos diversos níveis de cálculo. Valores em graus. 47

Figura 4.15 Gráfico de barras mostrando os valores otimizados para o ângulo de ligação $A3(O\hat{C}_{CH_3}C)$ para a molécula $H_3C-C_2H_3O$ nos diversos níveis de cálculo. Valores em graus. 48

Figura 4.16 Gráfico dos valores otimizados para o ângulo de ligação $A1(C\hat{O}C_Y)$ versus os tipos de cálculo para as moléculas $Y-C_2H_3O$. Ângulos em graus. 49

Figura 4.17 Gráfico dos valores otimizados para o ângulo de ligação $A2(O\hat{C}C_Y)$ versus os tipos de cálculo das moléculas $Y-C_2H_3O$. Ângulos em graus. 50

Figura 4.18 Gráfico dos valores otimizados para o ângulo de ligação $A3(O\hat{C}_{CH_3}C)$ versus os tipos de cálculo das moléculas $Y-C_2H_3O$. Ângulos em graus. 51

Figura 4.19 Parâmetros geométricos otimizados para a molécula $H-C_2H_3O$ nos diversos tipos de cálculos com a base 6-311++G**. Distâncias em Å e ângulos em graus. 53

Figura 4.20 Parâmetros geométricos otimizados para a molécula $F-C_2H_3O$ nos diversos tipos de cálculos com a base 6-311++G**. Distâncias em Å e ângulos em graus. 53

Figura 4.21 Parâmetros geométricos otimizados para a molécula $H_3C-C_2H_3O$ nos diversos tipos de cálculos com a base 6-311++G**. Distâncias em Å e ângulos em graus. 54

Figura 4.22 Parâmetros geométricos otimizados para a molécula $HO-C_2H_3O$ nos diversos tipos de cálculos com a base 6-311++G**. Distâncias em Å e ângulos em graus. 54

Figura 4.23 Distâncias de ligação $D1$, $D2$ e $D3$ para as moléculas $H-C_2H_3O$, $F-C_2H_3O$, $H_3C-C_2H_3O$ e $HO-C_2H_3O$ nos três níveis de cálculo considerando a base 6-311++G**. Distâncias em Å. 56

Figura 5.1 Gráfico de barras dos valores de momento de dipolo total para as moléculas $H-C_2H_3O$, $F-C_2H_3O$, $H_3C-C_2H_3O$ e $HO-C_2H_3O$ com os métodos HF, B3LYP e MP2 na base 6-311++G**. Momento de Dipolo em Debye. 60

- Figura 5.2 *Estrutura otimizada e superfície de potencial eletrostático MP2/6-311++G** para a molécula H-C₂H₃O.* 63
- Figura 5.3 *Estrutura otimizada e superfície de potencial eletrostático MP2/6-311++G** para a molécula F-C₂H₃O.* 64
- Figura 5.4 *Estrutura otimizada e superfície de potencial eletrostático MP2/6-311++G** para a molécula H₃C-C₂H₃O.* 65
- Figura 5.5 *Estrutura otimizada e superfície de potencial eletrostático MP2/6-311++G** para a molécula HO-C₂H₃O.* 66
- Figura 6.1 *Ilustração dos vetores referentes aos modos de estiramento simétrico a assimétrico da ligação C-O nas moléculas H-C₂H₃O, F-C₂H₃O, H₃C-C₂H₃O e HO-C₂H₃O.* 69
- Figura 6.2 *Gráfico dos valores otimizados para a frequência de estiramento C-O assimétrico no anel da oxirana versus os tipos de cálculo para as moléculas Y-C₂H₃O. Frequências em cm⁻¹.* 71
- Figura 6.3 *Gráfico dos valores otimizados para a frequência de estiramento C-O simétrico no anel da oxirana versus os tipos de cálculo para as moléculas Y-C₂H₃O. Frequências em cm⁻¹.* 72

Resumo

A vasta aplicabilidade dos epóxidos enfatizando a indústria farmacêutica, dentre outros processos industriais, é consequência da reatividade devido à tensão angular e à polaridade de seus anéis, tornando-os suscetíveis a uma grande variedade de reações frente a nucleófilos, eletrófilos, ácidos, bases, agentes redutores e oxidantes.

Contudo, diversos aspectos relacionados às propriedades moleculares dos epóxidos substituídos, $Y-C_2H_3O$, onde Y representa um grupo substituinte, ainda são desafiantes para os químicos teóricos e experimentais. Os experimentais têm seu interesse centrado em entender a alta regioespecificidade das reações envolvendo os anéis epóxidos substituídos, enquanto o desafio principal para os químicos quânticos é obter resultados provenientes de cálculos de estrutura eletrônica que sejam consistentes com os comportamentos observados experimentalmente e prever propriedades ainda não identificadas experimentalmente.

Neste contexto, a finalidade desse trabalho é realizar uma investigação sistemática do efeito do método de estrutura eletrônica e do tamanho do conjunto de base empregados nos cálculos de propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais de óxidos de etileno, $H-C_2H_3O$, com substituição de um de seus átomos de hidrogênio por grupos $-OH$, $-F$ e $-CH_3$. Os cálculos realizados empregam os métodos HF, MP2 e B3LYP com várias bases de Pople.

Com base nos resultados obtidos, os métodos correlacionados com conjuntos de base incluindo funções de polarização mostram-se essenciais na reprodutibilidade de parâmetros estruturais experimentais. Para as diferentes propriedades investigadas, as moléculas de oxirana e metil-oxirana mostram comportamentos semelhantes, enquanto as oxiranas com substituintes retiradores de elétrons, $-F$ e $-OH$, têm propriedades mais similares entre si.

Abstract

The applicability of epoxides in the pharmaceutical industry, amongst other industries processes, is consequence of the reactivity due to angular tension and to the polarity of its rings, becoming them susceptible to a great variety of reactions with nucleophiles, electrophiles, acids, bases, reducing and oxidant agents.

However, several aspects related to the molecular properties of substituted epoxides, $Y-C_2H_3O$, where Y represents the substituent, are still challenging for theoretical and experimental chemists. From a experimental point of view one of the main tasks is to understand the high regiospecificity of the reactions involving the aforementioned substituted epoxides, while the main challenge for quantum chemists is to perform electronic structure calculations with outcoming results consistent with experimental findings as well as to predict properties for molecular system that was no yet experimentally identified.

In this context, the goal of the present work is to make a systematic investigation of the effect of both the electronic structure method and the basis set used to compute the structural, electronic and vibrational properties of ethylene oxides, $H-C_2H_3O$, with substitution of one of its hydrogen atoms for groups - OH, - F and - CH_3 . The methods HF, MP2 and B3LYP have been used with several Pople basis set.

The electron-correlated methods with basis sets including polarization functions yielded a very good agreement between computed and experimental structures. The molecules of oxyran and methyl-oxyran showed similar behaviors for the different properties investigated, while the set of molecules in which oxyrans are substituted by electron-withdrawing groups, as - F and - OH, have more similar properties between itself.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Capítulo 1: Introdução

Os epóxidos, C_nH_mO , são compostos naturais ou sintéticos, que podem ser obtidos como intermediários de reações orgânicas, ou podem ser preparados, geralmente, a partir da reação entre um alceno e um perácido, conforme mostrado na Figura 1.1. Essa reação, é conhecida desde 1908, e denominada de *Reação de Prilaschajew* [1-3].

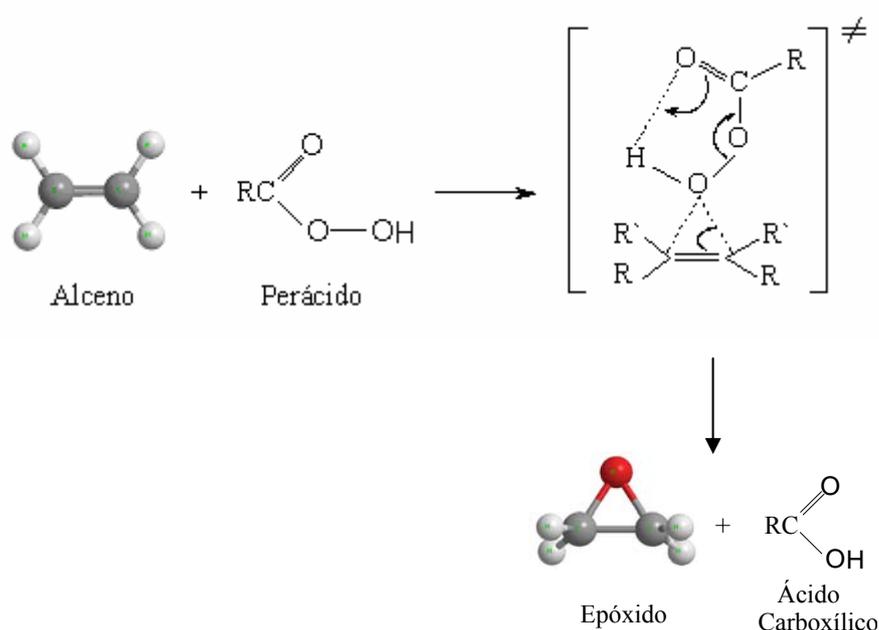


Figura 1.1: Reação de formação do óxido de etileno (epóxido) a partir da reação entre um alceno e um perácido.

É bem estabelecido que, em virtude da tensão angular e da polaridade da oxirana ou óxido de etileno, C_2H_4O , as reações que envolvem a abertura desse anel são suscetíveis a uma grande variedade de nucleófilos, eletrófilos, ácidos, bases, alguns agentes redutores e oxidantes. Frequentemente, a alta reatividade desses compostos possibilita que eles sejam empregados com a finalidade de introduzir grupos funcionais adicionais em uma determinada molécula [4].

Barry Sharpless, em 1980, obteve um método prático para a oxidação catalítica assimétrica de álcoois de alila em epóxidos quirais, usando nessas reações o metal de transição titânio (*Ti*) e ligantes quirais. Um exemplo é o (*R*)-glicidol, que pode ser visualizado na Figura 1.2, encontrando aplicação na indústria farmacêutica para a obtenção de vários agentes beta-bloqueadores, utilizados em tratamentos de cardiopatias [5]. Os agentes beta-bloqueadores auxiliam na redução do índice de mortalidade em pacientes que apresentam problemas cardíacos, através da diminuição da frequência cardíaca e da redução da força contráctil dos batimentos cardíacos, provocando a queda da pressão sangüínea e impedindo que o coração seja sobrecarregado [6-8].

Em 2001, Barry Sharpless, Ryoji Noyori e Willian S. Kowles , foram laureados com o prêmio Nobel de Química pela *Royal Swedish Academy of Sciences*, devido às suas contribuições para a síntese catalítica assimétrica que proporcionaram um grande impacto tanto na pesquisa acadêmica, como na indústria farmacêutica, pois possibilitou o desenvolvimento de fármacos e outras substâncias biologicamente ativas com pureza enantiomérica.

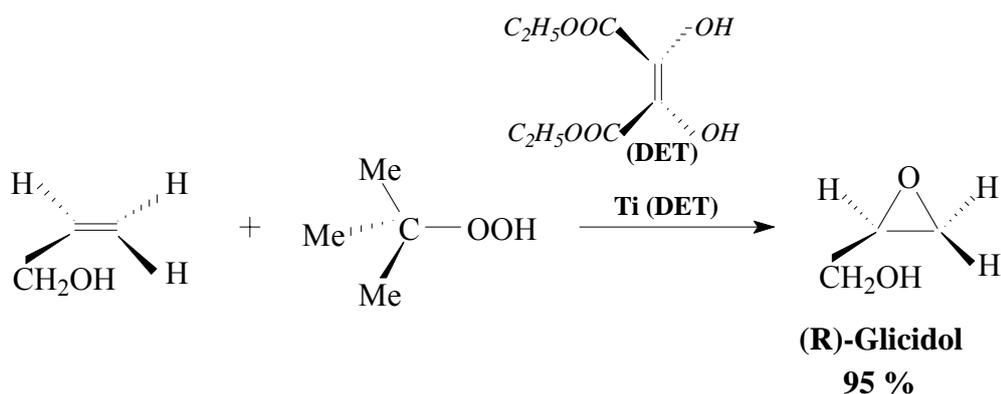


Figura 1.2: (*R*)-glicidol usado na indústria farmacêutica para a obtenção dos agentes “beta-bloqueadores”.

Assim como as cetonas, os ácidos carboxílicos e as amidas, os epóxidos também estão presentes em muitos feromônios de insetos [9]. Os feromônios, [do grego *pherein* (= transferência) + *hormon* (= excitar)], são substâncias excretadas por organismos vivos e detectadas por outros indivíduos da mesma espécie, produzindo mudanças específicas de comportamento. Estes compostos, portanto, atuam na comunicação intraespecífica (entre membros de uma mesma espécie). Como exemplos, podem ser citados os *feromônios sexuais* (provocam a atração entre macho e fêmea), os *feromônios de alarme* (produzem estado de alerta pela aproximação de algum predador natural) e os feromônios de trilha e oviposição (demarcam, respectivamente, o caminho até uma fonte de alimentos e o local onde os ovos foram depositados) [10]. Os grupos funcionais epóxidos podem ser encontrados nos feromônios sexuais do percevejo, da soja e da barata. A Figura 1.3 mostra a comunicação química entre insetos dada pelos feromônios.



Figura 1.3: *Ilustração da comunicação química entre insetos dada pelos feromônios.*

Os epóxidos também têm apresentado uma grande aplicabilidade para fins tecnológicos, devido a versatilidade da resina epóxi. Na reação como agentes de cura, a resina epóxi torna-se um polímero termo-rígido com excelente resistência mecânica, química e de isolamento elétrica. Os agentes de cura ou endurecedores são

substâncias capazes de reagir com os grupos epóxi da resina formando grandes moléculas de diferentes composições. Dependendo do tipo de agente de cura utilizado, obtêm-se diferentes propriedades do produto final, tais como, flexibilidade, resistência a ácidos orgânicos, dentre outras; com aplicação em pisos industriais, revestimentos anti-corrosivos, embalagens metálicas, compósitos em fibras de vidro e carbono, etc. Neste contexto, é interessante acrescentar que a resina epóxi foi inicialmente desenvolvida para ser utilizada em próteses odontológicas [11]. A seguir, na Figura 1.4 pode ser visto um exemplo de resina epóxi [12].

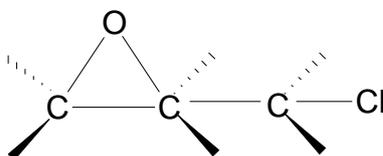


Figura 1.4: *Exemplo de uma resina epóxi.*

Conforme mencionado anteriormente, o óxido de etileno é um exemplo de monômero que pode ser polimerizado por catalisadores aniônicos ou catiônicos. Os ácidos de Lewis geralmente são usados como catalisadores catiônicos e o polímero resultante é um dos poucos solúveis em água. Esta propriedade faz com que o óxido de polietileno seja usado como surfactante (detergente), espessante ou composto aglutinante [13], conforme o esquema mostrado na Figura 1.5, a seguir:

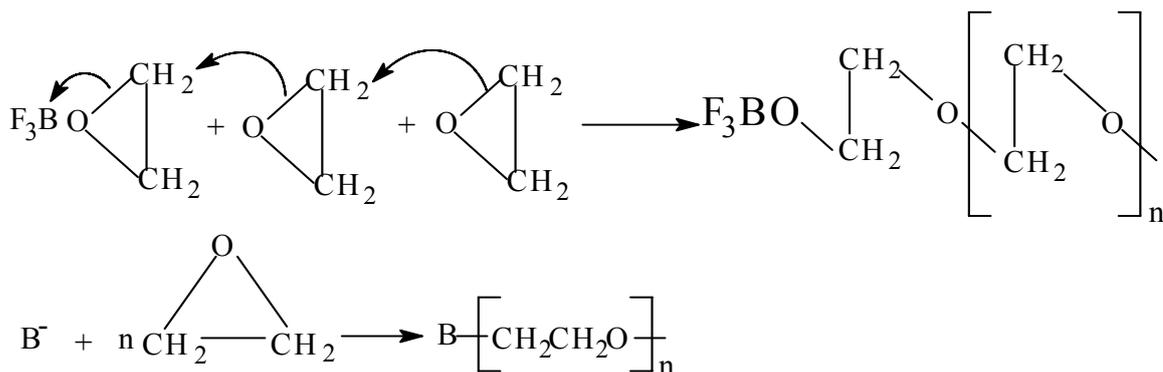


Figura 1.5: Epóxido polimerizado por um catalisador catiônico pode gerar um surfactante, espessante ou composto aglutinante.

Conforme visto até o momento, os epóxidos e seus derivados apresentam uma vasta aplicabilidade. Contudo, diversos aspectos relacionados às propriedades estruturais e eletrônicas dos epóxidos substituídos ainda são desafiantes tanto para os químicos experimentais quanto teóricos. Para os primeiros o interesse é entender a alta régioespecificidade das reações envolvendo os anéis epóxidos substituídos; enquanto um dos desafios para os químicos teóricos é obter resultados provenientes de cálculos de estrutura eletrônica que sejam consistentes com o comportamento observado experimentalmente, bem como fazer previsão das propriedades de sistemas para os quais não há resultados experimentais disponíveis.

Neste contexto, o enfoque principal deste trabalho consiste no estudo teórico das principais mudanças nas propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais do óxido de etileno com substituição de um de seus átomos de hidrogênio pelos grupos F , CH_3 e OH ($F-C_2H_3O$, $H_3C-C_2H_3O$ e $HO-C_2H_3O$), considerando o óxido de etileno não substituído, $H-C_2H_3O$, como parâmetro de referência para comparação, conforme ilustrado na Figura 1.6. A escolha desses substituintes foi baseada no grande número de reações que envolvem essas moléculas como intermediários importantes para reações de abertura do anel.

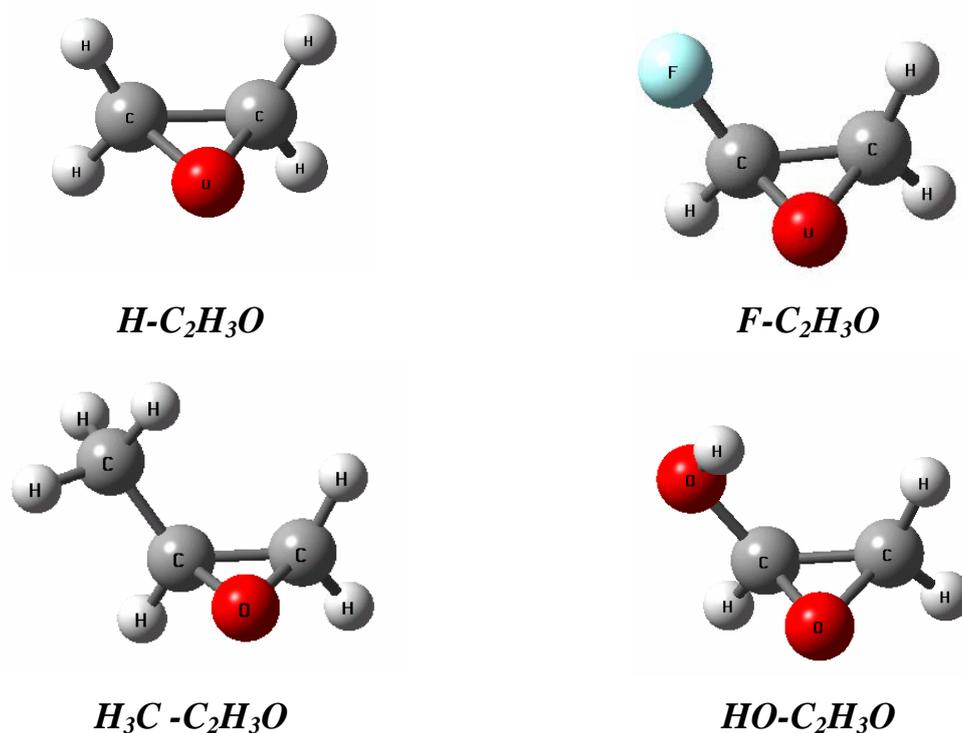


Figura 1.6: Óxido de etileno sem e com substituição de um de seus átomos de hidrogênio.

Os estudos teóricos utilizam como ferramenta os cálculos de orbitais moleculares *ab initio* em níveis RHF, MP2 e DFT, com diversas bases de Pople onde, no Capítulo 2 são descritos detalhadamente os métodos de química quântica utilizados; no Capítulo 3 são resumidos os principais objetivos e nos Capítulos 4-6 são apresentados os resultados obtidos para as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais das quatro moléculas investigadas neste trabalho. Finalmente, o Capítulo 7 trata das principais conclusões e das perspectivas de trabalhos futuros, por fim, as Referências Bibliográficas são listadas no Capítulo 8.

CAPÍTULO 2: METODOLOGIA

Capítulo 2: Metodologia

Nesta parte do trabalho são discutidos os principais aspectos com relação aos métodos de química quântica utilizados neste trabalho.

2.1. Modelos Teóricos em Química Quântica

A química visa explicar a forma como os átomos combinam-se a fim de formar as moléculas, bem como prever as reações que podem ocorrer entre átomos e moléculas, incluindo constantes de velocidades e de equilíbrio, propriedades termodinâmicas, etc. [14]. Por isso, uma ferramenta útil no estudo da química tem sido a *Modelagem Molecular*, cujo interesse vem aumentando em função do melhor desempenho apresentado pelos computadores nas últimas duas décadas.

A base da modelagem molecular é relacionar todas as propriedades moleculares importantes, tais como, estabilidade, reatividade e propriedades eletrônicas com a estrutura molecular [15]. A estrutura eletrônica, por exemplo, de um composto químico, permite determinar não apenas as suas propriedades físico-químicas, mas também sua atividade biológica [14, 16, 17]. Nos últimos 20 anos a química quântica computacional vem tendo um desenvolvimento surpreendente, devido, principalmente, ao avanço na área de *hardware* bem como *software* específicos para essa área. Por outro lado, têm-se observado que trabalhos de grande impacto em diversas áreas da química, desde novos materiais até o planejamento racional de fármacos, são resultados da colaboração entre químicos teóricos e experimentais [18].

Os métodos de química computacional podem ser divididos em duas categorias: métodos de campo de força (baseados em mecânica molecular) e

métodos quânticos (baseados na teoria dos orbitais moleculares), sendo estes últimos compreendidos pelos métodos semi-empíricos e métodos *ab initio*. Os métodos de campo de força são fundamentados na mecânica clássica onde a ligação química é representada por modelos simples do tipo massa-mola e a estrutura eletrônica é desconsiderada. Já os métodos quânticos têm por objetivo resolver a equação de Schrödinger não-relativística, independente do tempo, para um sistema multieletrônico usando diversas aproximações. A mais fundamental delas é a *Aproximação de Born-Oppenheimer* que desacopla os movimentos eletrônicos e nucleares [19]. Com isso, a função de onda total passa a ser escrita como um produto das funções de onda eletrônica e nuclear ($\Psi_{total} = \Psi_{el} \Psi_{nuclear}$), sendo Ψ_{el} obtido através da solução da parte eletrônica da equação de Schrödinger. Essas soluções podem ser parametrizadas, usando alguns resultados experimentais como calor de formação, potencial de ionização, geometria, etc, dando origem aos chamados métodos semi-empíricos [20, 21]. Por outro lado, para os métodos *ab initio* (do latim, *do começo*) apenas constantes fundamentais como, a massa e a carga do elétron, a constante de Planck, etc, são usadas para resolver a equação de Schrödinger eletrônica [22].

De um modo geral, existem dois tipos de métodos de estrutura eletrônica *ab initio*: os variacionais e os perturbativos [23, 24]. Os primeiros são baseados no princípio variacional, onde a energia é minimizada em função dos coeficientes, usando técnicas de multiplicadores indeterminados de Lagrange, sendo esta sempre maior ou igual ao resultado exato (obtido para um conjunto de base infinito) [19]. Os principais métodos de estrutura eletrônica variacional são: os métodos baseados na aproximação Hartree–Fock (RHF, ROHF e UHF), os métodos de Interação de Configuração, CI (*Configuration Interactions*) e o método CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field*). Já os métodos perturbativos são fundamentados na Teoria de Perturbação de Muitos Corpos, MBPT (*Many Body Perturbation Theory*) que consiste em particionar o operador Hamiltoniano do

sistema em duas partes: uma perturbada e outra não-perturbada obtendo assim, soluções para cada uma das partes. Os principais métodos baseados na teoria MBPT são: MP n (métodos de Moller-Plessed onde n é a ordem da perturbação) e os métodos CC (*Coupled Cluster*). Além desses, existem também os métodos da Teoria do Funcional de Densidade, DFT (*Density Function Theory*), cuja fundamentação não é baseada na função de onda e sim a existência de *funcionais* que descrevem a densidade eletrônica.

A aproximação Hartree-Fock, HF, usa o modelo da partícula independente onde o problema da repulsão intereletrônica é tratado de forma média, isto é, a função de onda descreve o comportamento de um elétron do sistema num campo médio efetivo devido ao restante dos elétrons. As equações de HF são resolvidas usando um procedimento iterativo chamado de SCF (*Self-Consistent Field*). Contudo, devido à complexidade dessas equações (conjunto de equações integro-diferenciais), estas só podem ser resolvidas apenas para sistemas muito simples como, por exemplo, os átomos.

O problema da inviabilidade das equações de HF para o caso molecular foi resolvido por Roothan [25] em 1951. A solução proposta consistia em expressar os orbitais moleculares como combinações lineares de um conjunto de funções de base de orbitais atômicos, LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). Dessa forma, as equações diferenciais de HF eram transformadas num conjunto de equações algébricas (matriciais) que são mais facilmente tratáveis.

Uma vez que na formulação dos métodos HF cada elétron se move num potencial médio formado pelos outros $n-1$ elétrons, apenas parte da energia de correlação eletrônica é considerada. A energia de correlação é definida como a diferença entre a energia exata, obtida da equação da Schrödinger eletrônica (*totalmente correlacionada* e usando um conjunto de base infinito) e a energia obtida no limite de HF (também para um conjunto de base infinito) [19]. A principal consequência dos métodos Hartree-Fock é a superestimação da repulsão

eletrônica devido à aproximação do campo médio, ocasionando erros consideráveis nos cálculos de diversas propriedades e, principalmente, incorreta descrição da superfície de energia potencial dissociativa.

Vários métodos incluem correlação eletrônica no seu formalismo, dentre os principais destacamos: MP n baseado na teoria de perturbação de muitos corpos e funcional híbrido B3LYP baseado na *teoria do funcional de densidade*, ambos usados neste trabalho.

A aproximação básica dos métodos MP n é que o valor da perturbação no Hamiltoniano é pequena, isto é, assume o pressuposto básico de que o operador de perturbação que gera a série da expansão, é suficientemente pequeno, o que nem sempre é válida, principalmente para os sistemas onde a função de referência (Hartree-Fock) não é válida. Uma das implicações direta desse problema é a não convergência da expansão para ordens elevadas [23]. Apesar disso, os resultados MP2 para geometrias, energias e frequências vibracionais são, em geral, mais precisos que os resultados Hartree-Fock.

A proposta da Teoria do Funcional de Densidade, DFT, é obter as propriedades do estado fundamental das moléculas sem a necessidade da função de onda [26]. Em 1964, Hohenberg & Kohn [27] demonstraram a importância da densidade eletrônica para esse propósito. A vantagem do uso da densidade eletrônica ao invés da função de onda se encontra na redução considerável da dimensão do problema. A função de onda para N -elétrons contém $3N$ -variáveis (três para cada elétron) mais a parte de *spin*. A densidade eletrônica é definida como o quadrado da função de onda integrada sobre $N-1$ coordenadas eletrônicas. Portanto, a densidade eletrônica depende somente de três coordenadas, independentemente do número de elétrons. Ou seja, enquanto a complexidade de uma função de onda aumenta com o número de elétrons, a densidade eletrônica tem

sempre o mesmo número de variáveis. Contudo, a existência de um *funcional** que conecte a densidade eletrônica à energia ainda não é conhecido, e o objetivo dos métodos DFT é obter de forma aproximada esse funcional [28].

Para estabelecer a dependência da densidade com a energia, dois importantes teoremas estabelecidos por Hohenberg-Kohn foram fundamentais. O primeiro estabelece que existe uma relação unívoca entre todas as energias, incluindo a energia total, e a densidade, ou seja, a energia é um *funcional* da densidade eletrônica: $E = E[\rho]$. O segundo teorema estabelece que, semelhantemente ao que acontece com a teoria dos orbitais moleculares para a função de onda, o funcional de densidade eletrônica também obedece ao princípio variacional. Ou seja, para uma densidade eletrônica aproximada (ρ') obtida pela integração sobre o número total de elétrons, $(\int \rho'(\vec{r}) d\vec{r} = N)$, a energia dada por essa densidade é sempre maior ou igual a energia obtida usando o funcional de densidade exato: $E_0[\rho'] \geq E_0[\rho]$.

A grande vantagem da metodologia do funcional de densidade sobre os métodos *ab initio* padrões (métodos baseados nas equações de Hartree-Fock-Roothaan-HFR) está no ganho em velocidade computacional e em memória. Considerando-se um sistema arbitrário qualquer modelado com n funções de base, o esforço computacional no estudo de sistemas utilizando-se DFT aumenta na ordem de n^3 , enquanto que para os métodos Hartree-Fock aumenta em n^4 ou n^5 . Assim, este método é particularmente útil no estudo de sistemas moleculares grandes, descrevendo-se de maneira mais realística sistemas orgânicos e inorgânicos, metálicos e semicondutores. Por estas e outras razões, a metodologia do funcional de densidade tem sido cada vez mais empregada em pesquisas

* Diferença entre *funcional* e *função*:

Uma função f representa a correspondência entre dois conjuntos de números ($f: R \rightarrow R'$), onde um número do conjunto R tem um ou mais correspondentes no conjunto R' . A notação usual para representar uma função é, por exemplo, $f(x) = y$. Por outro lado, um funcional F representa a correspondência entre um conjunto de funções com um número ($F: f(x) \rightarrow R$). A notação usual para representar um funcional é, por exemplo, $F[f(x)] = y$.

farmacêuticas, agroquímicas e biotecnológicas, bem como na ciência de materiais e polímeros, dentre outras áreas [26].

2.1.2. Conjuntos de Base

Uma das aproximações mais importante para cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica é o uso de funções de base para descrever os orbitais moleculares (OM's). Os OM's são expandidos num conjunto de funções conhecidas, os orbitais atômicos, chamadas de funções de base. Se a base forma um conjunto completo, a expansão é dita "exata". Contudo, para a base ser exata é necessário um número infinito de funções o que é impraticável mesmo para sistemas simples. Portanto, a escolha da função de base é imprescindível para a correta descrição da função de onda molecular. Nesta seção descreveremos algumas características importantes das funções de base.

As funções de base são baseadas em dois tipo de orbitais: orbitais de Slater (STO – *Slater Type Orbitals*) e orbitais gaussianos (GTO – *Gaussian Type Orbitals*), que são representados pelas equações abaixo:

1. Funções do tipo Slater- STO

$$X_{Z, n, l, m} (r, \theta, \varphi) = N Y_{e, m} (\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-Zr}$$

2. Funções do tipo Gaussiana-GTO

$$X_{Z, n, l, m} (r, \theta, \varphi) = N r^{(Zn - Z - 1)} e^{-Zr^2}$$

onde,

Z: Zeta → Coeficiente ajustável da exponencial;

N: Constante de normalização;

Y: Harmônicos esféricos (solução exata da equação de Schrödinger para átomos hidrogenóides).

As funções do tipo Slater, STO, diferem das funções do tipo Gaussianas, GTO, principalmente na dependência em relação à parte exponencial com respeito ao parâmetro r [29]. Essa dependência ocasiona algumas vantagens e desvantagens, por exemplo, as funções do tipo Slater têm a vantagem de possuir uma representação correta para a densidade eletrônica no núcleo (a função tem um *cúspide* para $r = 0$, conforme mostrado na Figura 2.1). Por outro lado, a principal desvantagem das funções STO é não possuir fórmulas analíticas para calcular as integrais de 3 e 4 centros. Já para as funções gaussianas, as integrais de 3 e 4 centros são calculadas mais facilmente, em contrapartida funções GTO representam incorretamente a densidade eletrônica no núcleo. Então, surge a pergunta: “Qual a função de base apropriada para descrever os orbitais moleculares?”.

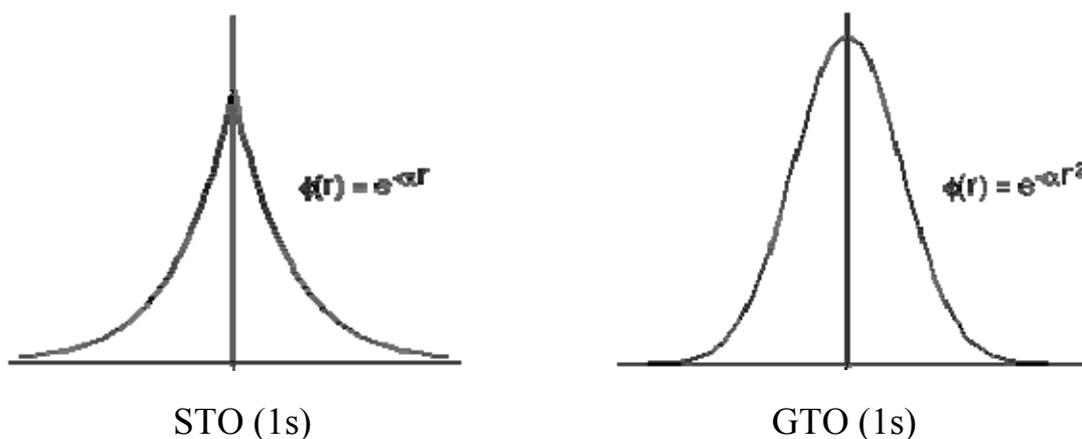


Figura 2.1: Representação esquemática do orbital 1s para funções de base STO e GTO.

A solução encontrada foi combinar a correta descrição da densidade eletrônica no núcleo, ou seja, o sentido físico das funções de base STO, com a eficiência computacional das funções de base do tipo GTO. Por exemplo, o

conjunto de base mínima STO-3G [30] é construído usando 3 funções gaussianas para reproduzir o comportamento da densidade eletrônica da STO no núcleo. A representação gráfica desta função é mostrada na Figura 2.2 abaixo. Nesta base, apenas um conjunto mínimo de orbitais é considerado, sendo para os átomos de H e He: (1s), Li → F: (1s,2s,2p), Na → Cl: (1s,2s,3s,2p,3p) e assim por diante.

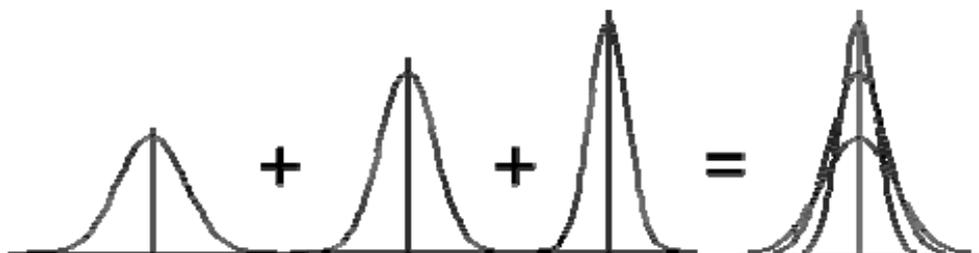


Figura 2.2: Representação gráfica das GTO's para formar a base STO-3G

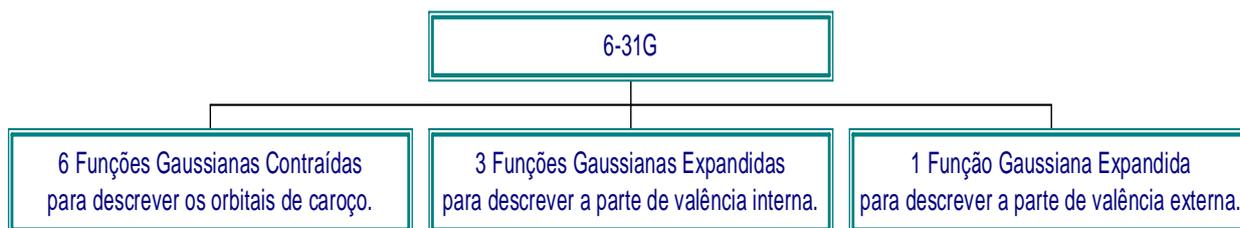
A seguir são descritas as funções de base empregadas nesse trabalho.

a) Bases de Valência Desdobrada (*Split Valence*)

As bases de valência desdobrada, também chamadas de bases de Pople [31-34], descrevem os orbitais mais internos (orbitais de caroço) usando funções contraídas, ou seja, cujos coeficientes não foram otimizados, e os orbitais de valência são desdobrados em dois conjuntos: orbitais de valência interna e externa. Por exemplo, para o átomo de carbono os orbitais são separados da seguinte forma:

C: $\underbrace{1s}_{\text{caroço}} \underbrace{\overbrace{2s}^{\text{interna}} \overbrace{2p}^{\text{externa}}}_{\text{valência}}$. Os coeficientes dos orbitais de valência são devidamente

otimizados de modo a reproduzir melhor o orbital de Slater. A seguir pode ser visto, um exemplo de uma base de valência desdobrada:



b) Funções de Polarização

Semelhantemente ao que acontece com a densidade eletrônica de um átomo sujeita a ação de um campo elétrico uniforme, a ligação química distorce a nuvem eletrônica dos átomos, tornando-a assimétrica, isto é, polarizada. Com isso, o orbital s do átomo de H, por exemplo, passa a ter contribuição do orbital p , já o orbital p do átomo de Li passa a ter contribuição dos orbitais d , e assim por diante. Portanto, a inclusão de funções de polarização é quase obrigatória para uma boa descrição dos orbitais moleculares. Para o caso de átomos pesados, as funções de polarização correspondem a adição de orbitais do tipo d (representado por um asterisco, por exemplo, 6-31G*) e para o átomo de hidrogênio correspondem a orbitais do tipo p (6-31G**). Para os sistemas polares e anéis tencionados, como os epóxidos estudados neste trabalho, o essencial é o uso de funções de polarização [35].

c) Funções de Difusas

As funções difusas são necessárias para descrever ânions, complexos fracamente ligados, estados excitados, ou seja, para todo sistema molecular onde há elétrons fracamente ligados [36-38]. A inclusão de funções difusas à base é indicada pelo símbolo '+' significando que funções difusas do tipo s e p são adicionadas aos átomos pesados, e '++' significando que funções difusas do tipo s também são adicionadas ao átomo de H.

Neste trabalho foram realizados cálculos de orbitais moleculares *ab initio* em níveis HF, MP2 e B3LYP com os conjuntos de base 6-NG, 6-N++G, 6-NG** e 6-N++G**, onde N=31 e 311, para otimização completa de geometria para as seguintes moléculas *H-C₂H₃O*, *F-C₂H₃O*, *H₃C-C₂H₃O*, *HO-C₂H₃O*. Os cálculos foram realizados utilizando dois computadores de configurações diferentes um PENTIUM IV 1,6 GHz e outro ATHLON XP 3000. O pacote computacional utilizado foi o GAUSSIAN/98W [39]. A geração e a visualização tanto das moléculas mencionadas quanto do potencial eletrostático foram feitas através do programa GAUSSVIEW 3.0[40]. Os gráficos visualizados neste trabalho foram construídos a partir dos programas STATISTICA 6.0[41] e MICROSOFT[®] EXCEL 2000 [42].

CAPÍTULO 3: OBJETIVOS

Capítulo 3: Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é realizar uma investigação sistemática do método de estrutura eletrônica e dos conjuntos de base empregados no cálculo de propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais da molécula de oxirana substituída. Os cálculos são realizados usando os métodos HF, MP2 e B3LYP para os sistemas $H-C_2H_3O$, $F-C_2H_3O$, $H_3C-C_2H_3O$, $HO-C_2H_3O$, usando várias bases de Pople.

Os objetivos específicos são:

- (i) Avaliar as principais mudanças estruturais que ocorrem no anel do epóxido, $H-C_2H_3O$, quando um de seus átomos de hidrogênio for substituído por $-F$, $-CH_3$ e $-OH$;
- (ii) Comparar os resultados obtidos para o momento de dipolo e potencial eletrostático para a série de oxiranas investigadas neste trabalho;
- (iii) Analisar os modos de estiramento $C-O$ do anel das oxiranas, uma vez que essa é a região susceptível de abertura do anel na maioria das reações envolvendo essa molécula.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

PARÂMETROS ESTRUTURAIS

Capítulo 4: Resultados e Discussões - Parâmetros Estruturais

Na Figura 4.1 estão ilustrados os parâmetros estruturais investigados neste trabalho para as oxiranas sem e com substituições, simbolizadas pela fórmula geral $Y-C_2H_3O$ onde $Y=-H$, $-F$, $-CH_3$ e $-OH$. As próximas seções mostram os valores otimizados para os parâmetros estruturais usando os métodos HF, MP2 e B3LYP com os diversos conjuntos bases empregados nos cálculos das oxiranas.

De maneira a facilitar a compreensão da estrutura da Figura 4.1, os parâmetros nomeados por D1, D2, D3 e D4 correspondem às distâncias $C-C_Y$, C_Y-O , $C-O$, C_Y-Y e os parâmetros simbolizados por A1, A2, A3, A4 e A5 equivalem aos ângulos $C\hat{O}C_Y$, $O\hat{C}C_Y$, $O\hat{C}_Y C$, $O\hat{C}_Y Y$ e $C\hat{C}_Y Y$, respectivamente.

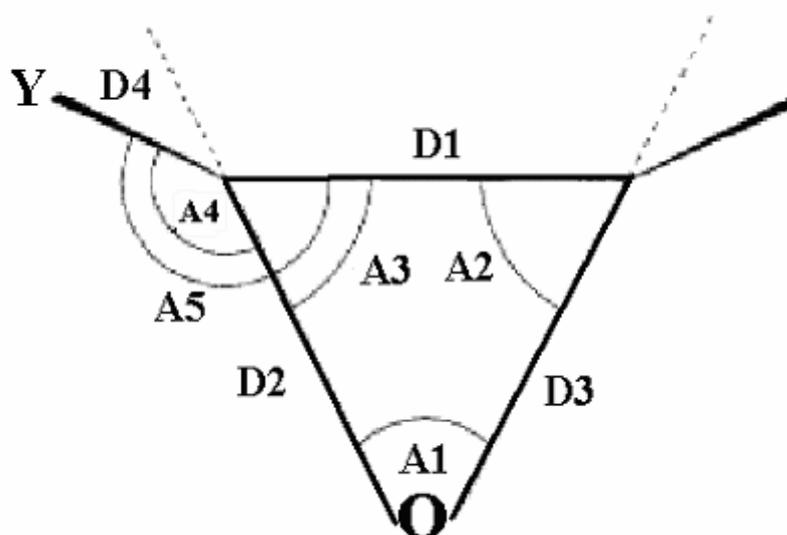


Figura 4.1: Esquema da estrutura das oxiranas substituídas, $Y-C_2H_3O$, com $Y=-H$, $-F$, $-H_3C$ e $-OH$, ilustrando as distâncias de ligação, D1, D2, D3 e D4 e os ângulos A1, A2, A3, A4 e A5.

4.1. Y-C₂H₃O

Nas Tabelas 4.1-4.4 e 4.5-4.8 são apresentados, respectivamente, os valores de distância e de ângulos de ligação, otimizados com os métodos HF, MP2 e B3LYP, para as moléculas Y-C₂H₃O, com Y=-H, -F, -H₃C e -OH. São incluídos ainda os valores experimentais disponíveis para as moléculas de oxirana e metil-oxirana. Vale salientar que, um dos objetivos dessa etapa do trabalho é, além de verificar quais os métodos e conjuntos de base que melhor reproduzem os resultados experimentais para os parâmetros geométricos da oxirana e da metil-oxirana, realizar também uma análise do efeito do substituinte, Y, para cada um dos parâmetros estruturais relevantes. Neste intuito, foram construídos gráficos de barras contendo os resultados experimentais, ilustrados nas Figuras 4.2-4.7, a fim de facilitar a visualização dos cálculos que melhor reproduzem os resultados experimentais. Foram construídos também os gráficos das Figuras 4.8-4.10 para um estudo comparativo entre os resultados obtidos para cada parâmetro nos três níveis de cálculos. É importante mencionar que a simetria encontrada para o estado fundamental da oxirana nos diversos tipos de cálculos é C_{2v} e para todas as oxiranas substituídas é C₁, semelhante às simetrias encontradas para a oxirana e metil-oxirana no trabalho de Portmann S. e colaboradores [43].

Tabela 4.1: Distâncias de ligação otimizadas usando os diversos níveis de cálculo para a molécula $H-C_2H_3O$

	$H-C_2H_3O$		
	D1	D2=D3	D4
HF/6-31G	1,463	1,459	1,071
HF/6-311G	1,463	1,452	1,069
HF/6-31++G	1,464	1,463	1,071
HF/6-311++G	1,463	1,453	1,069
HF/6-31G**	1,453	1,402	1,078
HF/6-311G**	1,454	1,399	1,077
HF/6-31++G**	1,454	1,403	1,077
HF/6-311++G**	1,454	1,400	1,077
MP2/6-31G	1,486	1,525	1,087
MP2/6-311G	1,483	1,515	1,083
MP2/6-31++G	1,487	1,537	1,087
MP2/6-311++G	1,483	1,523	1,083
MP2/6-31G**	1,464	1,437	1,083
MP2/6-311G**	1,468	1,431	1,087
MP2/6-31++G**	1,466	1,444	1,083
MP2/6-311++G**	1,468	1,434	1,086
B3LYP/6-31G	1,479	1,491	1,086
B3LYP/6-311G	1,477	1,489	1,081
B3LYP/6-31++G	1,479	1,498	1,085
B3LYP/6-311++G	1,477	1,494	1,081
B3LYP/6-31G**	1,469	1,430	1,090
B3LYP/6-311G**	1,468	1,429	1,088
B3LYP/6-31++G**	1,470	1,435	1,089
B3LYP/6-311++G**	1,468	1,431	1,087
Experimental	[1,466]^a	[1,431]^a	—

Valores de distância em Å.; ^aRef. [44]

Tabela 4.2: *Distâncias de ligação otimizadas usando os diversos níveis de cálculo para a molécula F-C₂H₃O.*

	<i>F-C₂H₃O</i>			
	D1	D2	D3	D4
HF/6-31G	1,449	1,406	1,484	1,378
HF/6-311G	1,449	1,403	1,474	1,379
HF/6-31++G	1,450	1,407	1,487	1,385
HF/6-311++G	1,449	1,402	1,475	1,380
HF/6-31G**	1,442	1,359	1,424	1,338
HF/6-311G**	1,442	1,355	1,422	1,335
HF/6-31++G**	1,443	1,359	1,426	1,342
HF/6-311++G**	1,443	1,356	1,422	1,336
MP2/6-31G	1,471	1,459	1,562	1,422
MP2/6-311G	1,466	1,450	1,551	1,426
MP2/6-31++G	1,471	1,461	1,576	1,439
MP2/6-311++G	1,466	1,453	1,557	1,433
MP2/6-31G**	1,454	1,391	1,466	1,367
MP2/6-311G**	1,457	1,382	1,460	1,358
MP2/6-31++G**	1,454	1,393	1,473	1,378
MP2/6-311++G**	1,456	1,385	1,463	1,362
B3LYP/6-31G	1,466	1,435	1,522	1,403
B3LYP/6-311G	1,463	1,432	1,52	1,413
B3LYP/6-31++G	1,466	1,434	1,531	1,422
B3LYP/6-311++G	1,462	1,432	1,523	1,420
B3LYP/6-31G**	1,460	1,386	1,457	1,362
B3LYP/6-311G**	1,457	1,381	1,457	1,366
B3LYP/6-31++G**	1,460	1,386	1,462	1,374
B3LYP/6-311++G**	1,457	1,382	1,458	1,369

Valores de distância em Å

Tabela 4.3: Distâncias de ligação otimizadas usando os diversos níveis de cálculo para a molécula H₃C-C₂H₃O.

	<i>H₃C-C₂H₃O</i>			
	D1	D2	D3	D4
HF/6-31G	1,464	1,463	1,463	1,499
HF/6-311G	1,464	1,455	1,455	1,497
HF/6-31++G	1,465	1,466	1,467	1,499
HF/6-311++G	1,464	1,457	1,457	1,497
HF/6-31G**	1,453	1,404	1,405	1,505
HF/6-311G**	1,454	1,402	1,403	1,504
HF/6-31++G**	1,455	1,405	1,407	1,504
HF/6-311++G**	1,454	1,403	1,403	1,504
MP2/6-31G	1,486	1,528	1,529	1,512
MP2/6-311G	1,482	1,520	1,519	1,506
MP2/6-31++G	1,488	1,539	1,542	1,512
MP2/6-311++G	1,482	1,526	1,526	1,506
MP2/6-31G**	1,465	1,441	1,442	1,500
MP2/6-311G**	1,468	1,434	1,436	1,503
MP2/6-31++G**	1,467	1,447	1,448	1,501
MP2/6-311++G**	1,469	1,438	1,440	1,503
B3LYP/6-31G	1,481	1,496	1,494	1,505
B3LYP/6-311G	1,478	1,496	1,492	1,502
B3LYP/6-31++G	1,481	1,504	1,501	1,505
B3LYP/6-311++G	1,478	1,500	1,496	1,502
B3LYP/6-31G**	1,470	1,435	1,434	1,507
B3LYP/6-311G**	1,468	1,434	1,433	1,506
B3LYP/6-31++G**	1,471	1,439	1,438	1,508
B3LYP/6-311++G**	1,468	1,436	1,435	1,505
Experimental	[1,451]^b	[1,416]^b	[1,436]^b	[1,518]^b

Valores de distância em Å. ^bRef. [45]

Tabela 4.4: *Distâncias de ligação otimizadas usando os diversos níveis de cálculo para a molécula HO-C₂H₃O.*

	<i>HO-C₂H₃O</i>			
	D1	D2	D3	D4
HF/6-31G	1,457	1,435	1,483	1,383
HF/6-311G	1,455	1,430	1,474	1,382
HF/6-31++G	1,458	1,437	1,487	1,385
HF/6-311++G	1,456	1,430	1,475	1,381
HF/6-31G**	1,450	1,381	1,423	1,362
HF/6-311G**	1,450	1,377	1,421	1,361
HF/6-31++G**	1,451	1,382	1,424	1,362
HF/6-311++G**	1,450	1,380	1,420	1,361
MP2/6-31G	1,481	1,498	1,555	1,418
MP2/6-311G	1,475	1,490	1,545	1,415
MP2/6-31++G	1,481	1,507	1,569	1,421
MP2/6-311++G	1,475	1,496	1,552	1,415
MP2/6-31G**	1,463	1,417	1,463	1,383
MP2/6-311G**	1,466	1,408	1,459	1,379
MP2/6-31++G**	1,463	1,423	1,470	1,386
MP2/6-311++G**	1,463	1,414	1,461	1,379
B3LYP/6-31G	1,476	1,471	1,517	1,401
B3LYP/6-311G	1,472	1,471	1,514	1,402
B3LYP/6-31++G	1,475	1,476	1,525	1,405
B3LYP/6-311++G	1,471	1,475	1,517	1,403
B3LYP/6-31G**	1,469	1,414	1,454	1,380
B3LYP/6-311G**	1,467	1,41	1,454	1,380
B3LYP/6-31++G**	1,468	1,417	1,458	1,383
B3LYP/6-311++G**	1,465	1,414	1,454	1,380

Valores de distância em Å.

De posse dos dados das Tabelas 4.1-4.4 foi possível construir os gráficos de barras, incluindo os resultados experimentais, ilustrados nas Figuras 4.2-4.7:

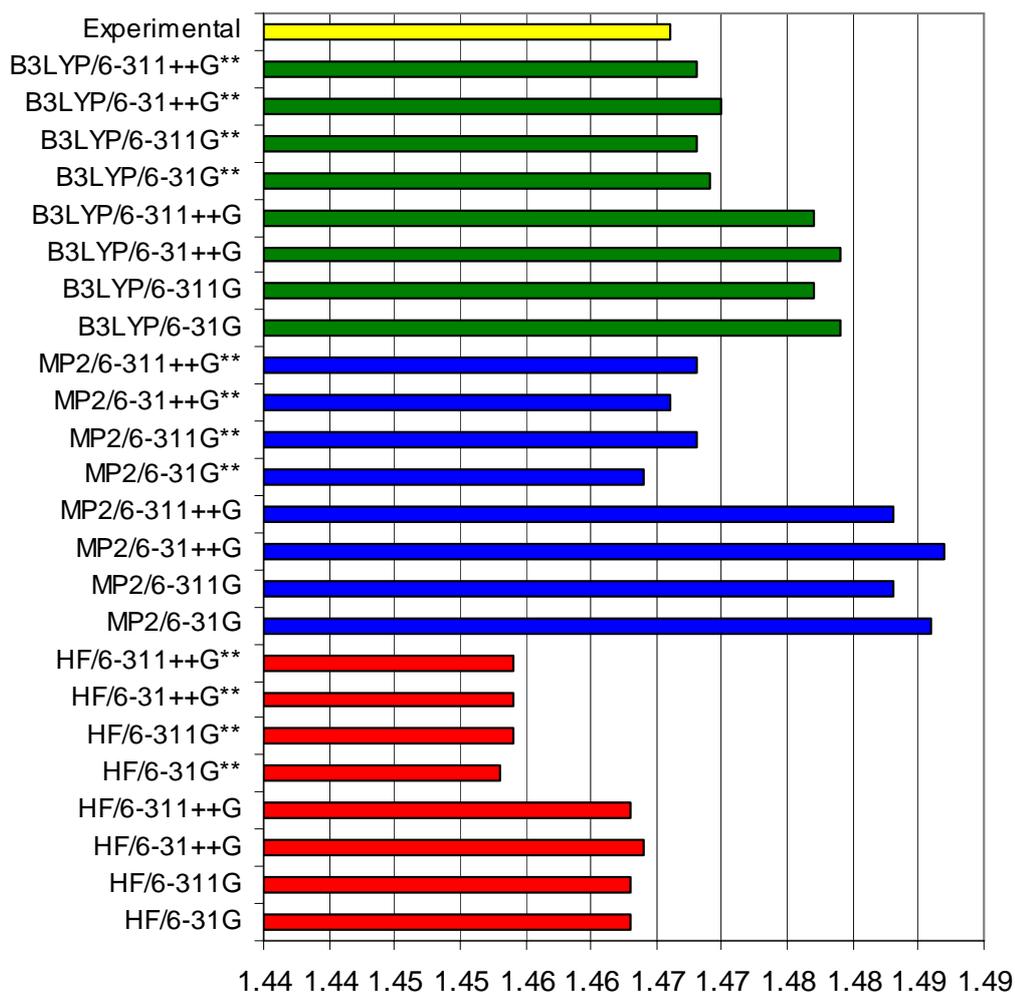


Figura 4.2: Gráfico de barras mostrando os valores otimizados para distância $DI(C-C_H)$ na molécula $H-C_2H_3O$ nos diversos tipos de cálculo. Distâncias de ligação em Å.

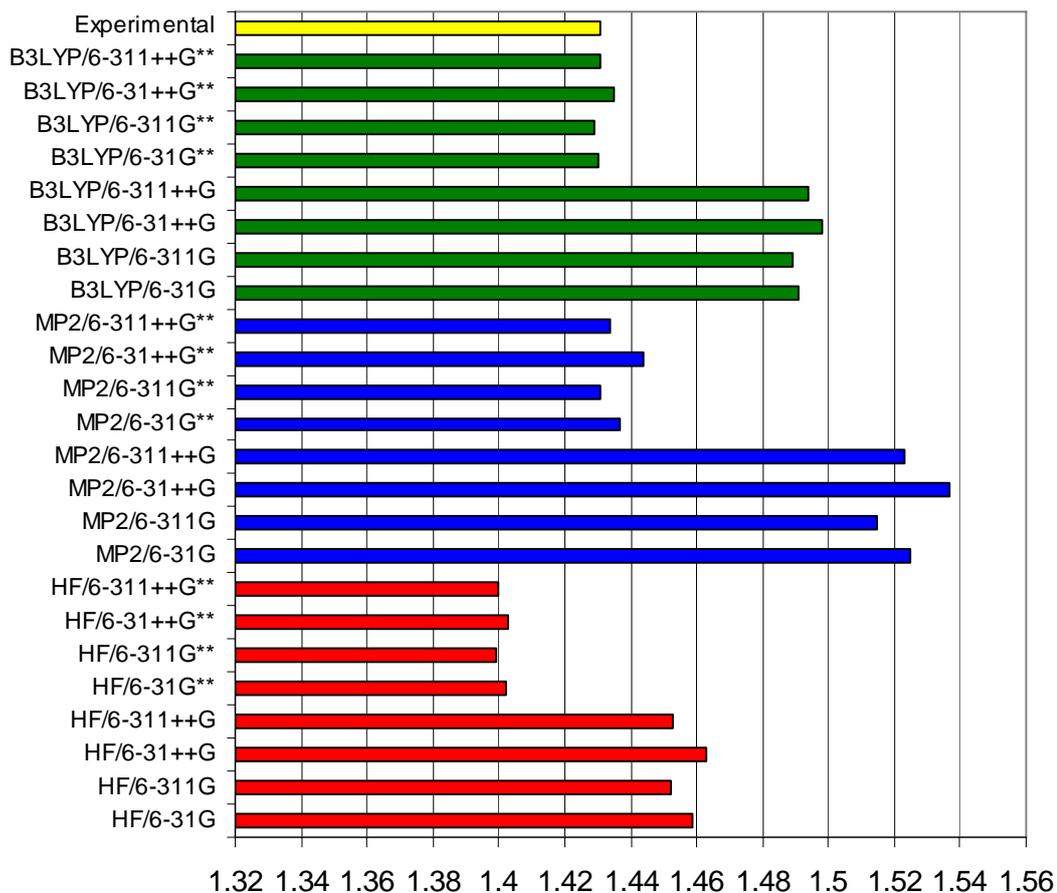


Figura 4.3: Gráfico de barras mostrando os valores otimizados para as distâncias $D_2=D_3$ ($C_H-O=C-O$) para a molécula $H-C_2H_3O$ nos diversos níveis de cálculo. Distâncias de ligação em Å.

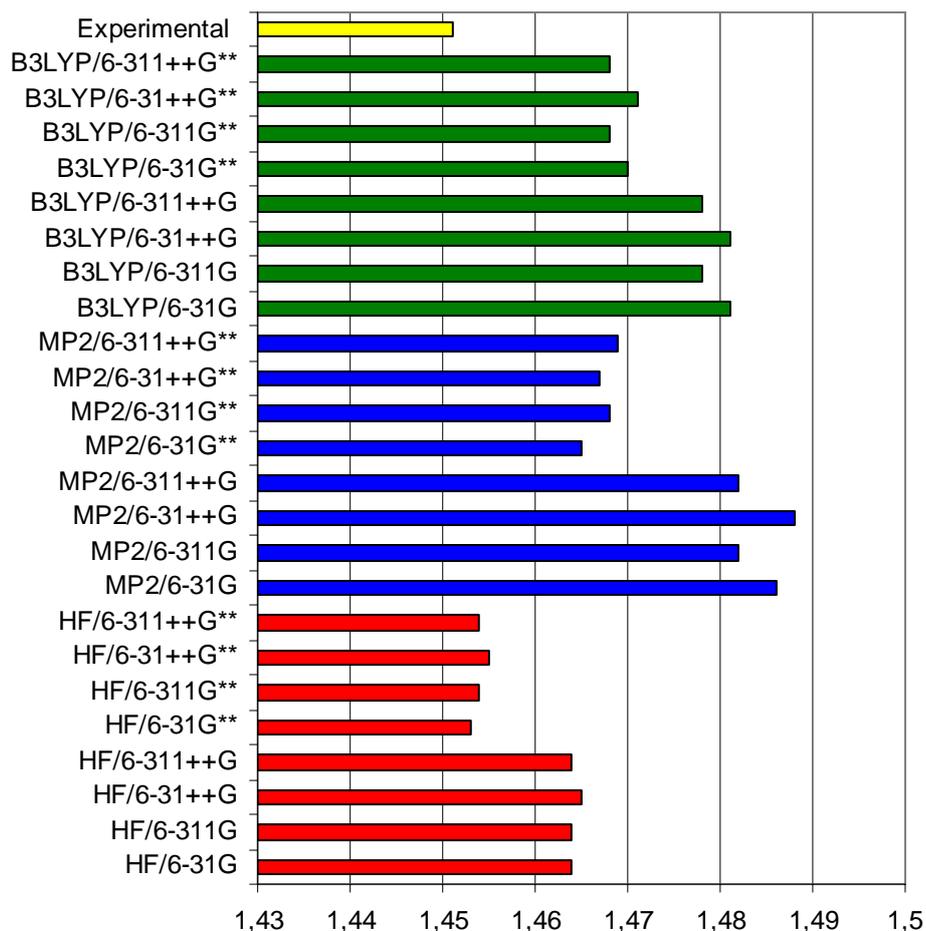


Figura 4.4: Gráfico de barras mostrando os valores otimizados para a distância de ligação $D1(C-C_{CH_3})$ da molécula $H_3C-C_2H_3O$ nos diversos níveis de cálculo. Distâncias de ligação em Å.

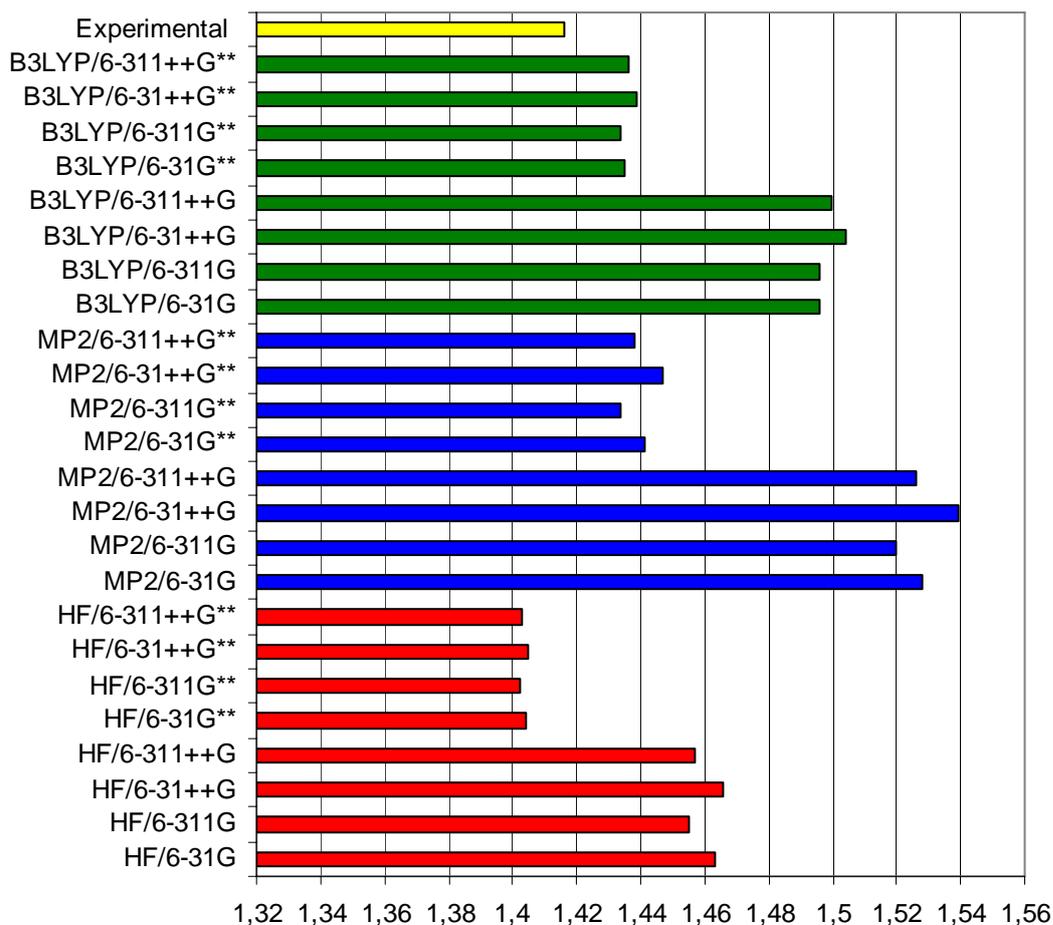


Figura 4.5: Gráfico de barras mostrando os valores otimizados para a distância de ligação $D_2(C_{CH_3}-O)$ da molécula $H_3C-C_2H_3O$ nos diversos níveis de cálculo. Distâncias de ligação em Å.

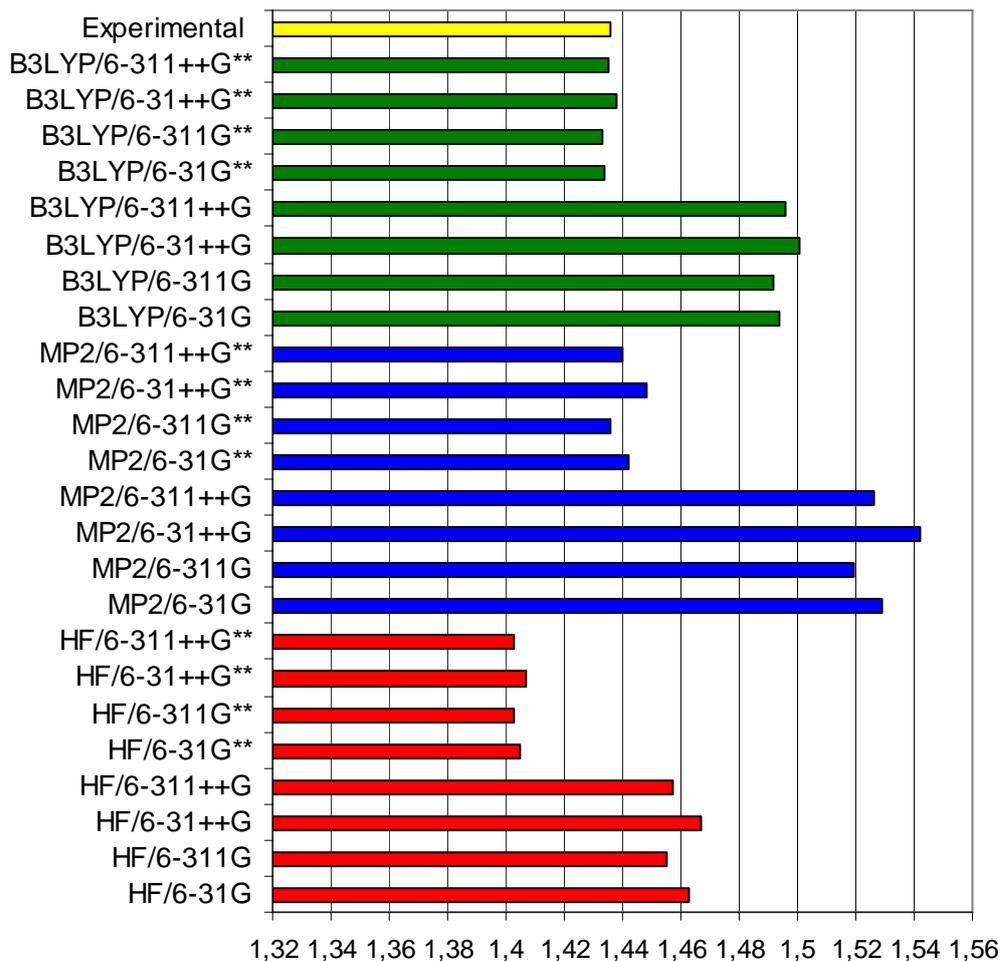


Figura 4.6: Gráfico de barras mostrando os valores otimizados para a distância de ligação D3(C-O) da molécula H₃C-C₂H₃O nos diversos níveis de cálculo. Distâncias de ligação em Å.

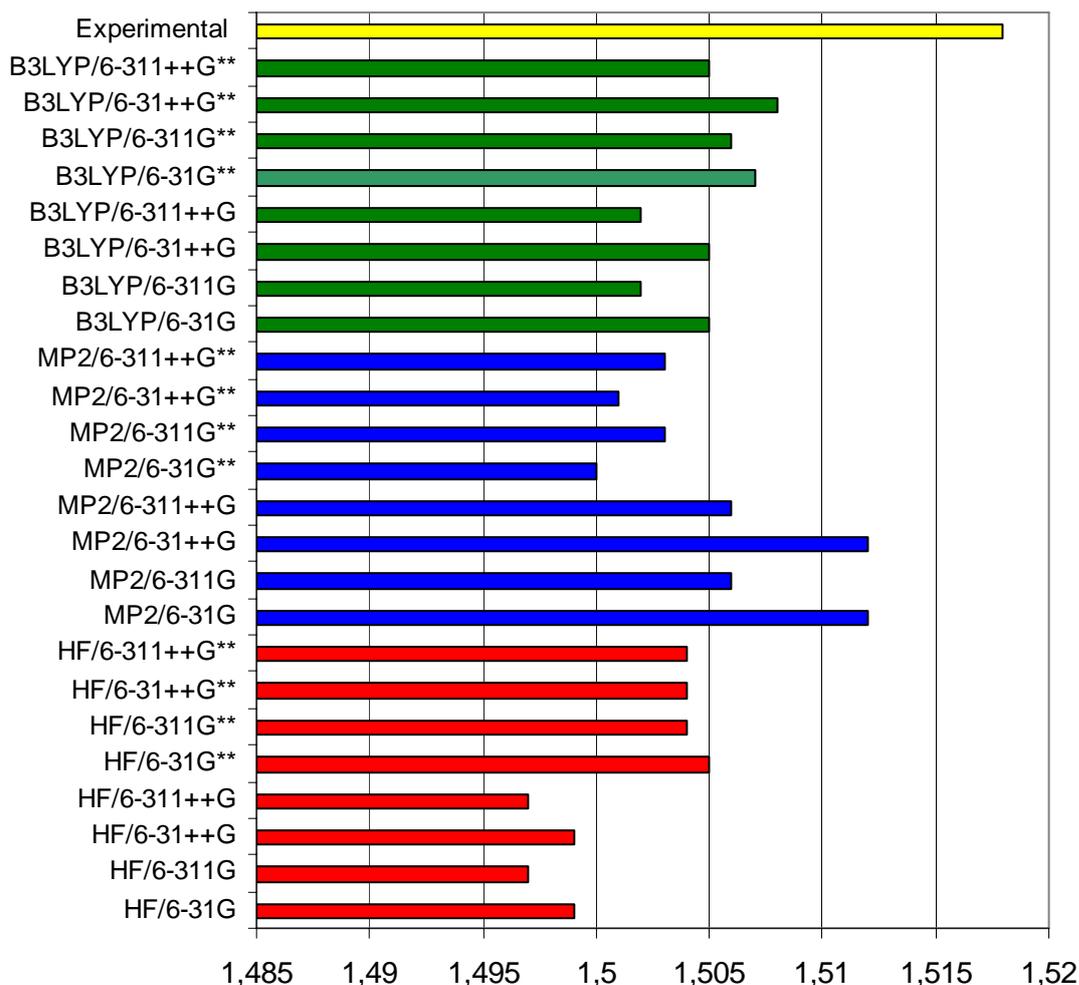


Figura 4.7: Gráfico de barras mostrando os valores otimizados para a distância de $D_4(C_{CH_3} - CH_3)$ para a molécula $H_3C-C_2H_3O$ nos diversos níveis de cálculo. Distâncias de ligação em Å.

Os gráficos das Figuras 4.8-4.10, têm por finalidade facilitar o estudo do comportamento de cada uma das distâncias de ligação do anel, D1, D2, D3 e D4, em função do tipo de cálculo, para as quatro moléculas estudadas. Estes gráficos, juntamente com os gráficos de barras das Figuras 4.2-4.7, auxiliam a efetuar uma comparação entre os resultados obtidos nos três níveis de cálculo com os diversos conjuntos de base.

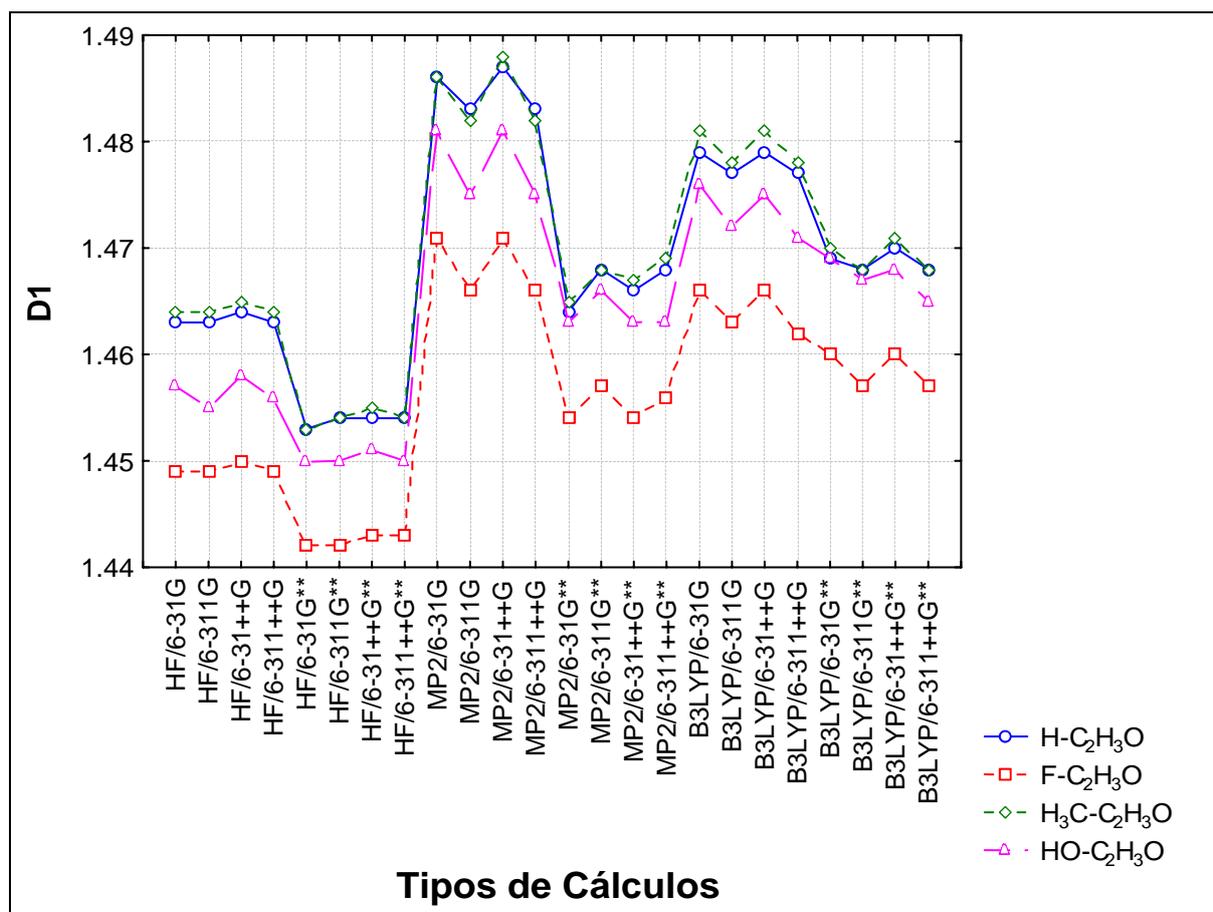


Figura 4.8: Gráfico dos valores otimizados para a distância de ligação $D1(C-C_Y)$ versus os tipos de cálculos para as moléculas $Y-C_2H_3O$. Distâncias de ligação em Å.

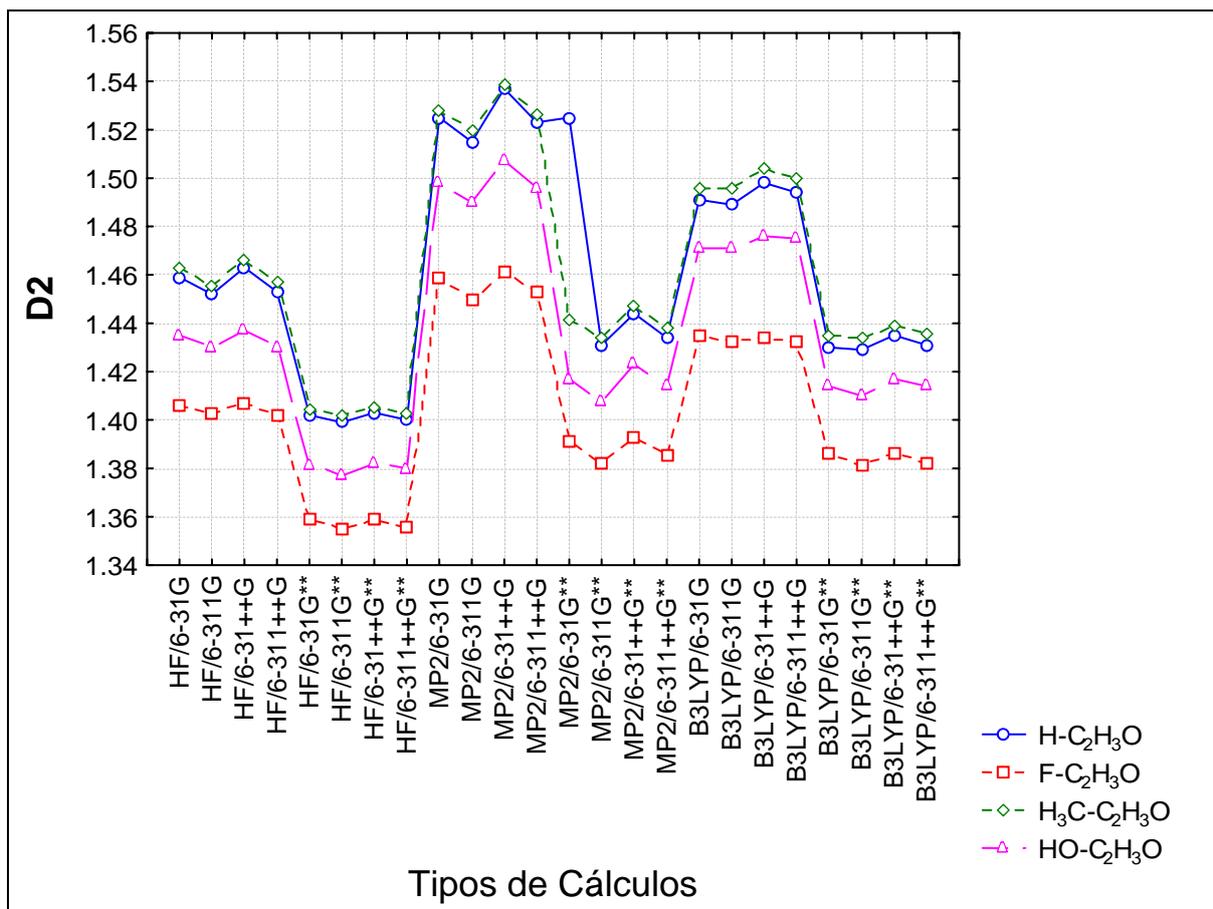


Figura 4.9: Gráfico dos valores otimizados para a distância de ligação $D_2(C_Y - O)$ versus os tipos de cálculos para as moléculas $Y-C_2H_3O$. Distâncias de ligação em Å.

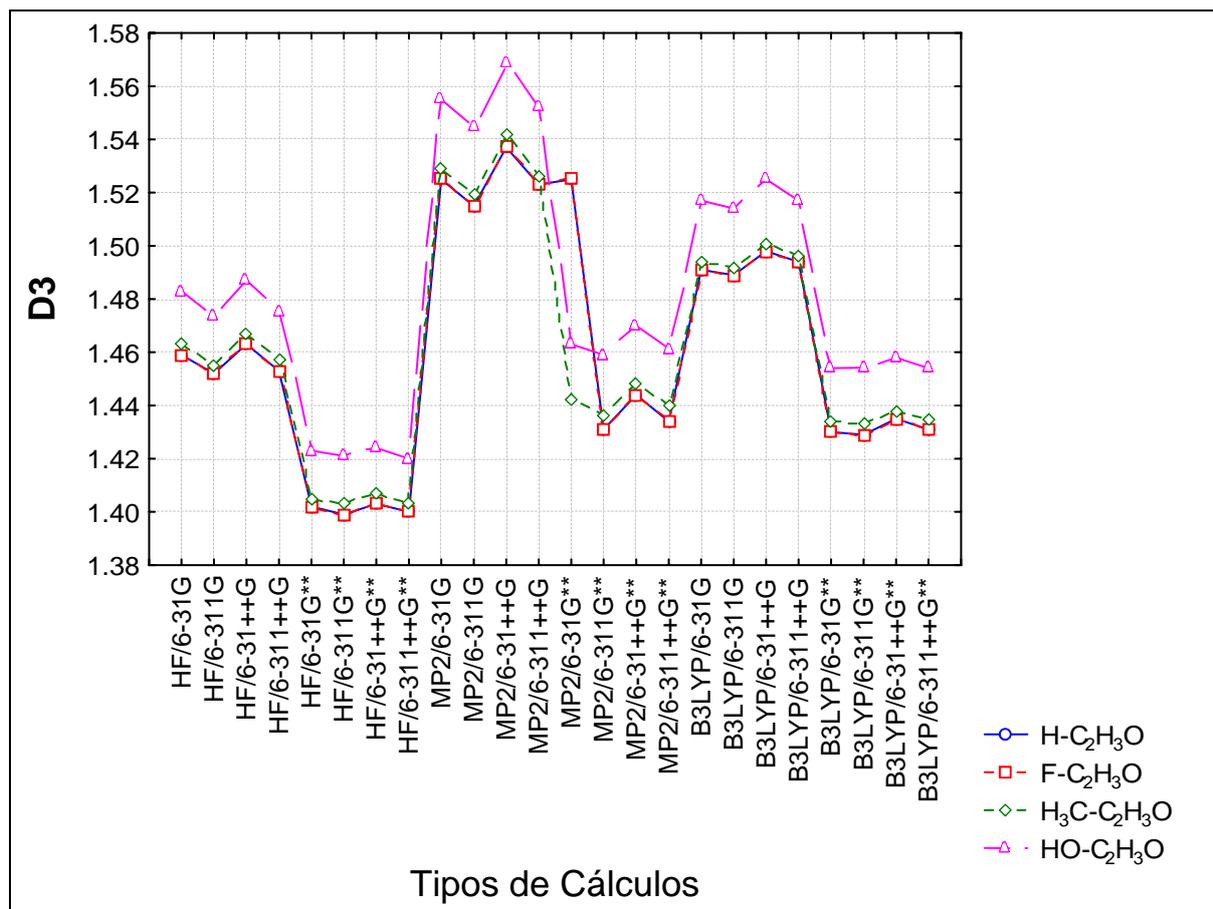


Figura 4.10: Gráfico dos valores otimizados para a distância de ligação $D3(C-O)$ versus os tipos de cálculos para as moléculas $Y-C_2H_3O$. Distâncias de ligação em Å.

Com relação aos gráficos de barras das Figuras 4.2-4.6, os valores obtidos com os métodos MP2 e B3LYP nas bases 6-31G, 6-311G, 6-31++G e 6-311++G fornecem os piores resultados para as distâncias de ligação D1, D2 e D3 com respeito a reprodutibilidade dos resultados experimentais. É importante fazer um parêntese para enfatizar que nesse caso os resultados MP2 são ainda mais críticos do que os B3LYP. Entretanto, através do gráfico de barras da Figura 4.7 pode ser observado que os cálculos MP2/6-31G e MP2/6-31++G fornecem os valores mais próximos da distância de ligação D4 experimental, contrariamente aos resultados obtidos para as demais distâncias de ligação.

Levando em consideração a distância de ligação D1 experimental, o cálculo MP2/6-31++G** reproduz exatamente esse parâmetro na oxirana, com valores idênticos e iguais a 1,466 Å. Para a metil-oxirana, o resultado experimental de D1 é melhor reproduzido pelos cálculos HF com conjuntos de base contendo funções de polarização, por exemplo, os valores experimental e HF/6-31G** equivalem a 1,451 Å e 1,453 Å.

Na oxirana, as distâncias de ligação D2 e D3 são iguais e seus valores experimentais de 1,431 Å são precisamente reproduzidos pelos cálculos B3LYP/6-311++G** e MP2/6-311G**. Na metil-oxirana as distâncias D2 e D3 são diferentes entre si, com valores experimentais correspondentes a 1,416 Å e 1,436 Å. Nesse caso, os cálculos HF com conjuntos de base contendo funções de polarização fornecem as melhores distâncias D2, por exemplo, o cálculo HF/6-31++G** fornece uma distância de 1,405 Å; entretanto, para a distância D3 da metil-oxirana os melhores cálculos correspondem aos B3LYP com conjuntos de base contendo funções de polarização, onde o cálculo B3LYP/6-311++G** dá um valor igual a 1,435 Å. Tendo em vista o fato dos cálculos incluindo correlação eletrônica serem os mais adequados para a descrição de parâmetros moleculares [23], cabe aqui um questionamento a respeito dos resultados experimentais obtidos para a metil-oxirana, devido a diferença significativa encontrada para as correspondentes distâncias entre a oxirana [44] e a metil-oxirana [45], fato que, por si só, suscita uma melhor análise por parte dos experimentais. Por exemplo, a distância D2 na oxirana é 1,431 Å e na metil-oxirana é 1,416, equivalendo a uma diferença bastante significativa de 0,015 Å, devido a substituição do H pelo grupo -CH₃. Outro exemplo diz respeito a distância D1 para a oxirana que é de 1,466 e na metil-oxirana é 1,451, resultando também numa diferença de 0,015 Å, conforme o exemplo anterior. Tendo em vista a boa concordância obtida entre os resultados teóricos para os métodos que incluem correlação eletrônica e funções de

polarização e os resultados experimentais para a oxirana, pode ser sugerido que os resultados experimentais para a metil-oxirana sejam reavaliados.

Para a distância de ligação D4, que corresponde à ligação do anel com o substituinte $-CH_3$, o resultado experimental equivale a 1,518 Å, o qual é melhor reproduzido pelos cálculos MP2/6-31G e MP2/6-31++G, cujo resultado é 1,512 Å.

Um efeito interessante que pode ser destacado é a inclusão de funções de polarização ao conjunto de base que reduz significativamente os valores para as distâncias de ligação, D1, D2 e D3, melhorando bastante a reprodutibilidade dos resultados experimentais obtidos com os métodos correlacionados MP2 e B3LYP, para o caso da oxirana.

A partir dos gráficos das Figuras 4.8-4.10, pode ser mostrado que os três parâmetros estruturais, D1, D2 e D3, das diferentes moléculas de oxirana, têm comportamentos característicos com a mudança do tipo de cálculo.

Para a distância de ligação D1, os menores valores foram obtidos para as moléculas $F-C_2H_3O$ e $HO-C_2H_3O$, e os maiores resultados para a oxirana e metil-oxirana, $H-C_2H_3O$ e $H_3C-C_2H_3O$, cujos valores são bastante semelhantes. Uma mesma tendência de D1 foi verificada para D2, entretanto, o parâmetro D3, que corresponde a ligação $C-O$ situada do lado oposto ao carbono que contém a substituição, sofre uma inversão na ordem de seus valores quando comparado a D1 e D2, com os maiores valores para a molécula $HO-C_2H_3O$ e valores menores e semelhantes entre si para as oxiranas restantes.

Com respeito ao comportamento dos diferentes tipos de cálculos é interessante destacar para as distâncias D1, D2 e D3, que a inclusão de funções de polarização ao conjunto de base, nos três níveis de cálculos são sistematicamente menores do que aqueles sem a inclusão dessas funções. Considerando os mesmos conjuntos de base e incluindo correlação eletrônica aos cálculos, pode-se constatar que as distâncias MP2 são, em geral, maiores do que as B3LYP. Deve-se ainda

comentar que os cálculos HF nos mesmos conjuntos de base utilizado fornecem as menores distâncias D1, D2 e D3.

Para realizar a análise dos ângulos de ligação de maneira semelhante a discutida anteriormente para as distâncias, os valores dos ângulos de ligação A1, A2 e A3 otimizados nos diversos tipos de cálculos são fornecidos nas Tabelas 4.5-4.7. Novamente, os gráficos de barras são utilizados para incluir os dados experimentais sendo mostrados nas Figuras 4.11-4.15 e os gráficos das Figuras 4.16-4.18, têm por finalidade facilitar o estudo do comportamento de cada um dos ângulos de ligação do anel, A1, A2 e A3, em função do tipo de cálculo, para as quatro moléculas estudadas.

Tabela 4.5: Ângulos de ligação otimizados usando os diversos níveis de cálculo para a molécula $H-C_2H_3O$.

	$H-C_2H_3O$			
	A1	A2=A3	A4	A5
HF/6-31G	62,42	59,91	114,51	119,82
HF/6-311G	62,52	59,73	114,61	119,71
HF/6-31++G	60,07	59,95	114,21	119,78
HF/6-311++G	60,47	59,76	114,47	119,72
HF/6-31G**	62,42	58,78	115,31	119,82
HF/6-311G**	62,59	58,70	115,29	119,75
HF/6-31++G**	62,42	58,79	115,10	119,80
HF/6-311++G**	62,56	58,71	115,20	119,77
MP2/6-31G	58,31	60,84	114,31	119,69
MP2/6-311G	58,59	60,70	114,27	119,40
MP2/6-31++G	57,86	61,06	113,62	119,58
MP2/6-311++G	58,28	60,85	113,88	119,42
MP2/6-31G**	61,24	59,38	115,23	119,51
MP2/6-311G**	61,74	59,12	115,15	119,27
MP2/6-31++G**	61,01	59,49	114,72	119,46
MP2/6-311++G**	61,58	59,20	114,86	119,29
B3LYP/6-31G	59,48	60,25	114,78	119,74
B3LYP/6-311G	59,46	60,26	114,62	119,62
B3LYP/6-31++G	59,17	60,41	114,16	119,70
B3LYP/6-311++G	59,24	60,38	114,19	119,65
B3LYP/6-31G**	61,81	59,09	115,51	119,63
B3LYP/6-311G**	61,78	59,10	115,40	119,56
B3LYP/6-31++G**	61,65	59,17	115,04	119,63
B3LYP/6-311++G**	61,68	59,15	115,13	119,56
Experimental	[61,64]^a	[59,18]^a	—	—

Valores dos ângulos em graus. ^aRef. [44].

Tabela 4.6: Ângulos de ligação otimizados usando os diversos níveis de cálculo para a molécula $F-C_2H_3O$.

	$F-C_2H_3O$				
	A1	A2	A3	A4	A5
HF/6-31G	60,11	57,27	62,62	115,23	117,76
HF/6-311G	60,41	57,34	62,24	115,00	117,80
HF/6-31++G	60,08	57,20	62,71	114,83	117,41
HF/6-311++G	60,42	57,29	62,28	114,85	117,56
HF/6-31G**	62,34	56,59	61,05	115,51	118,83
HF/6-311G**	62,51	56,46	61,02	115,26	118,80
HF/6-31++G**	62,35	56,56	61,13	115,22	118,68
HF/6-311++G**	62,51	56,52	60,97	115,17	118,86
MP2/6-31G	58,18	57,40	64,41	115,82	117,49
MP2/6-311G	58,38	57,38	64,23	115,40	117,28
MP2/6-31++G	57,78	57,19	65,03	115,28	116,86
MP2/6-311++G	58,17	57,34	64,48	115,20	116,81
MP2/6-31G**	61,13	56,91	61,96	115,84	118,58
MP2/6-311G**	61,58	56,56	61,84	115,57	118,52
MP2/6-31++G**	60,90	56,82	62,27	115,31	118,16
MP2/6-311++G**	61,44	56,66	61,89	115,40	118,48
B3LYP/6-31G	59,36	57,36	63,26	115,85	118,03
B3LYP/6-311G	59,31	57,36	63,33	115,34	117,59
B3LYP/6-31++G	59,14	57,14	63,70	115,14	117,28
B3LYP/6-311++G	59,20	57,30	63,49	115,11	117,24
B3LYP/6-31G**	61,73	56,75	61,51	115,88	118,89
B3LYP/6-311G**	61,73	56,55	61,71	115,52	118,60
B3LYP/6-31++G**	61,60	56,65	61,74	115,42	118,50
B3LYP/6-311++G**	61,65	56,61	61,73	115,36	118,62

Valores dos ângulos em graus

Tabela 4.7: Ângulos de ligação otimizados usando diversos níveis de cálculo para a molécula H₃C-C₂H₃O.

	H₃C-C₂H₃O				
	A1	A2	A3	A4	A5
HF/6-31G	60,06	59,95	59,97	115,93	122,20
HF/6-311G	60,39	59,80	59,80	116,05	122,28
HF/6-31++G	59,94	59,98	60,07	115,91	122,22
HF/6-311++G	60,32	59,83	59,84	116,12	122,33
HF/6-31G**	62,32	58,80	58,87	116,48	122,50
HF/6-311G**	62,46	58,72	58,80	116,52	122,55
HF/6-31++G**	62,31	58,88	58,80	116,54	122,60
HF/6-311++G**	62,44	58,75	58,80	116,69	122,67
MP2/6-31G	58,19	60,86	60,94	115,62	121,79
MP2/6-311G	58,38	60,80	60,81	115,52	121,65
MP2/6-31++G	57,74	61,03	61,22	115,54	121,74
MP2/6-311++G	58,10	60,95	60,94	115,52	121,62
MP2/6-31G**	61,10	59,42	59,47	115,99	121,82
MP2/6-311G**	61,53	59,30	59,16	116,04	121,66
MP2/6-31++G**	60,88	59,51	59,60	116,00	121,92
MP2/6-311++G**	61,38	59,28	59,34	116,19	121,77
B3LYP/6-31G	59,35	60,26	60,38	116,04	122,02
B3LYP/6-311G	59,26	60,49	60,23	115,87	122,10
B3LYP/6-31++G	59,05	60,55	60,39	116,04	122,13
B3LYP/6-311++G	59,10	60,59	60,31	116,06	122,24
B3LYP/6-31G**	61,66	59,22	59,12	116,56	122,31
B3LYP/6-311G**	61,62	59,22	59,15	116,51	122,35
B3LYP/6-31++G**	61,51	59,20	59,28	116,67	122,52
B3LYP/6-311++G**	61,53	59,30	59,17	116,78	122,51
Experimental	[61,18]^b	[58,73]^b	[60,09]^b	[116,17]^b	[121,61]^b

Valores dos ângulos em graus. ^bRef.[45]

Tabela 4.8: Ângulos de ligação otimizados usando diversos níveis de cálculo para a molécula HO-C₂H₃O.

	HO-C ₂ H ₃ O				
	A1	A2	A3	A4	A5
HF/6-31G	59,88	58,42	61,69	116,88	122,21
HF/6-311G	60,15	58,42	61,43	116,88	122,37
HF/6-31++G	59,79	58,40	61,80	116,72	122,16
HF/6-311++G	60,14	58,41	61,44	116,87	122,39
HF/6-31G**	62,24	57,45	60,30	117,43	123,26
HF/6-311G**	62,40	57,32	60,27	117,41	123,37
HF/6-31++G**	62,25	57,43	60,30	117,39	123,35
HF/6-311++G**	62,35	57,43	60,20	117,44	123,44
MP2/6-31G	57,99	59,09	62,90	117,65	122,74
MP2/6-311G	58,13	59,06	62,80	117,38	122,52
MP2/6-31++G	57,51	59,15	63,33	117,31	122,62
MP2/6-311++G	57,84	59,19	62,96	117,24	122,47
MP2/6-31G**	61,05	57,92	61,02	117,76	123,41
MP2/6-311G**	61,48	57,56	60,96	117,64	123,29
MP2/6-31++G**	60,72	58,06	61,21	117,53	123,35
MP2/6-311++G**	61,24	57,79	60,96	117,67	123,38
B3LYP/6-31G	59,17	58,83	61,99	117,80	123,31
B3LYP/6-311G	59,06	59,02	61,91	117,50	123,13
B3LYP/6-31++G	58,84	58,91	62,23	117,38	123,09
B3LYP/6-311++G	58,90	59,11	61,98	117,41	123,10
B3LYP/6-31G**	61,60	57,83	60,56	117,90	123,80
B3LYP/6-311G**	61,59	57,72	60,67	117,77	123,74
B3LYP/6-31++G**	61,39	57,92	60,68	117,74	123,76
B3LYP/6-311++G**	61,43	57,93	60,63	117,86	123,87

Valores dos ângulos em graus

A partir dos dados das Tabelas 4.5-4.8 foi possível construir os gráficos de barras, incluindo os resultados experimentais, ilustrados nas Figuras 4.11-4.15:

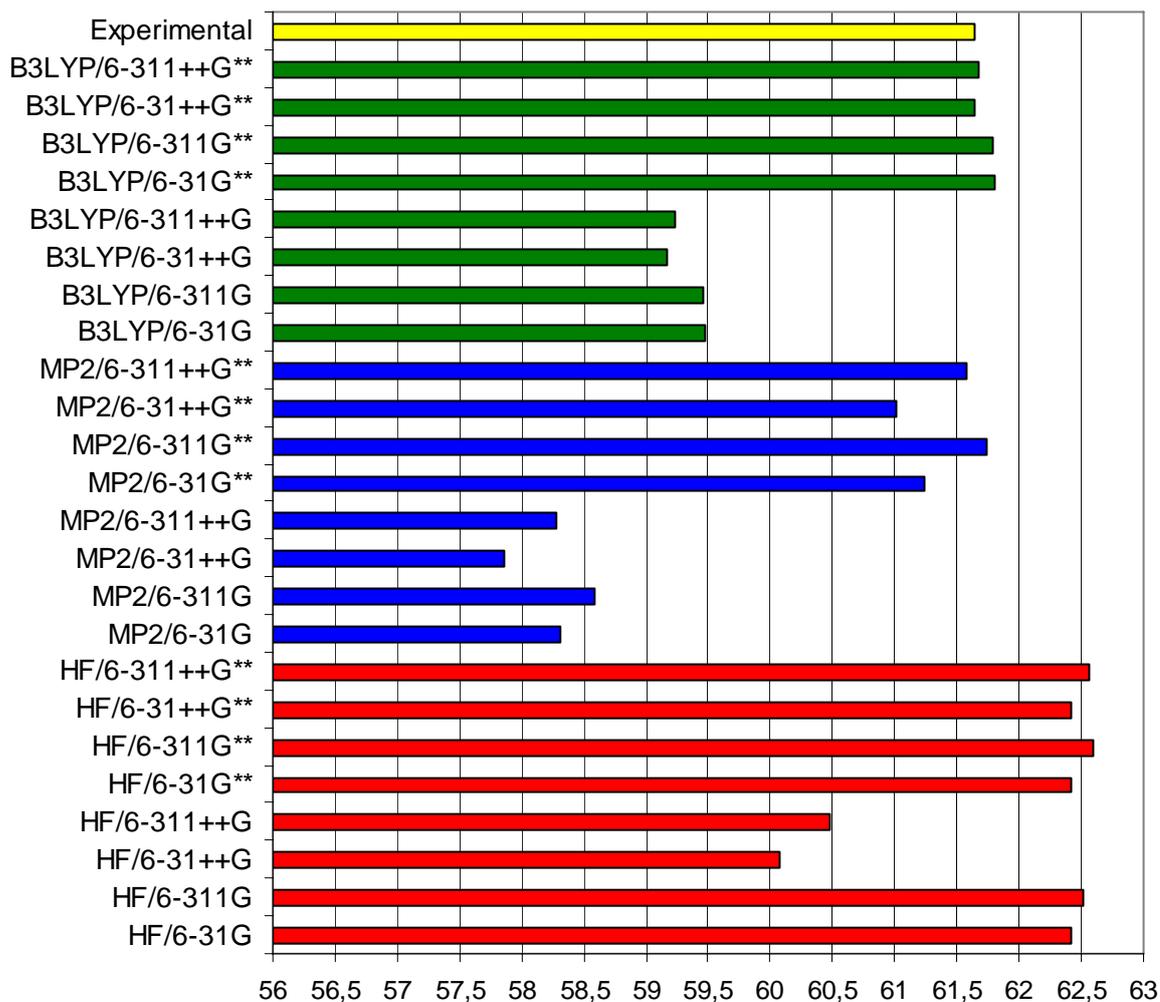


Figura 4.11: Gráfico de barras mostrando os valores otimizados para o ângulo de ligação $Al(C\hat{O}C_H)$ para a molécula $H-C_2H_3O$ nos diversos níveis de cálculo. Valores em graus.

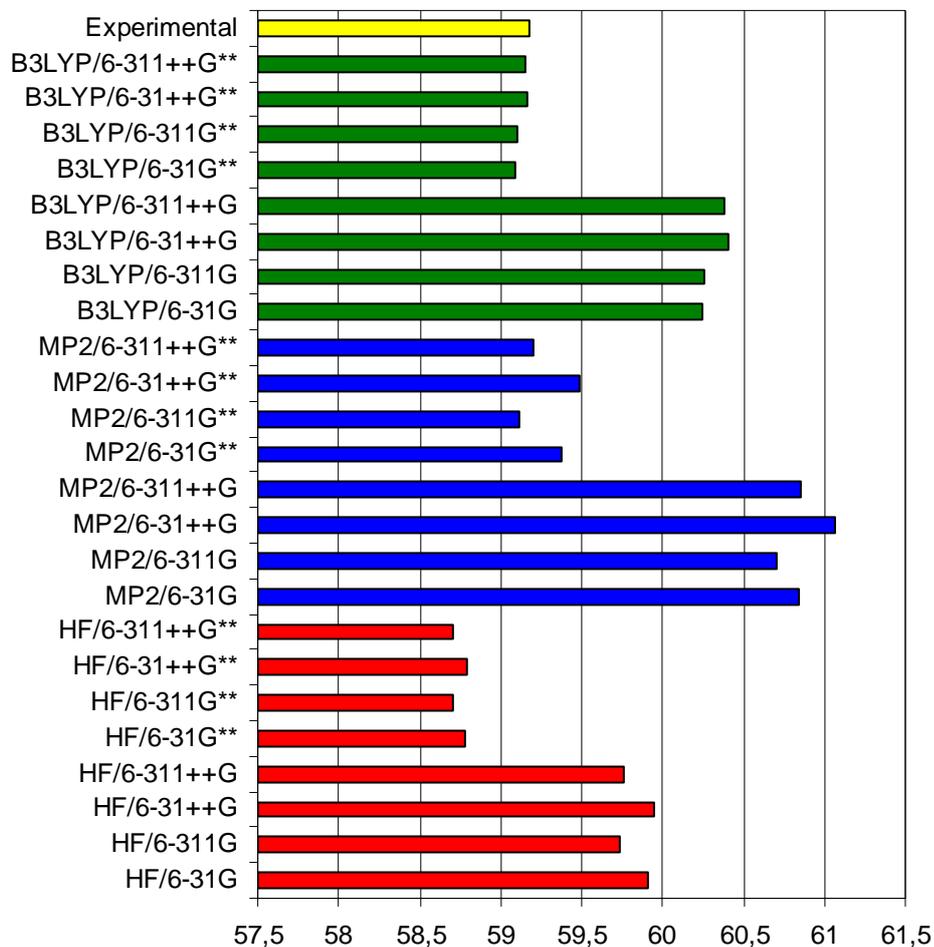


Figura 4.12: Gráfico de barras mostrando os valores otimizados para o ângulo de ligação $A_2=A_3(O\hat{C}_H=O\hat{C}_H C)$ para a molécula $H-C_2H_3O$ nos diversos níveis de cálculo. Valores em graus.

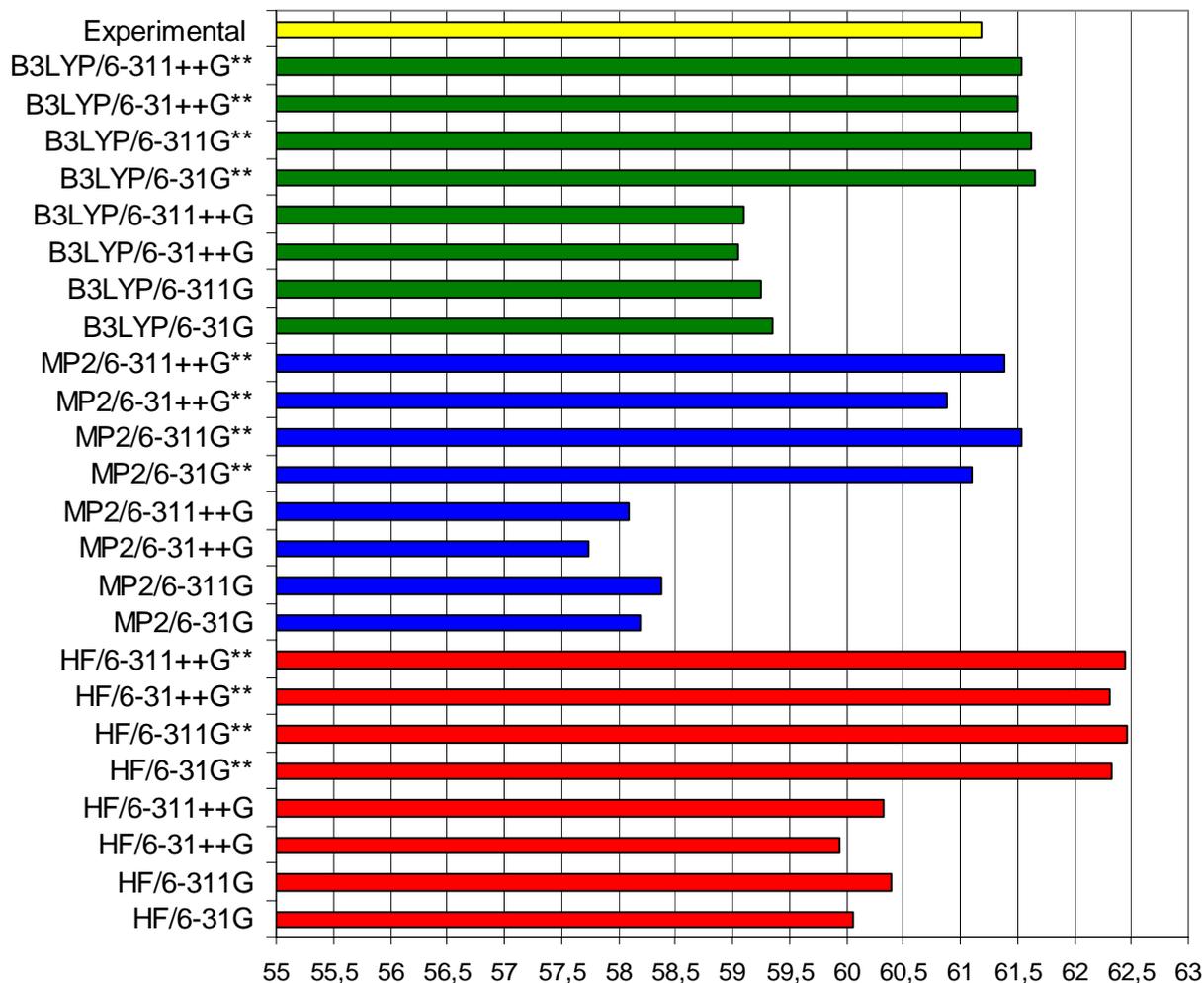


Figura 4.13: Gráfico de barras mostrando os valores otimizados para o ângulo de ligação $Al(C\hat{O}C_{CH_3})$ para a molécula $H_3C-C_2H_3O$ nos diversos níveis de cálculo. Valores em graus.

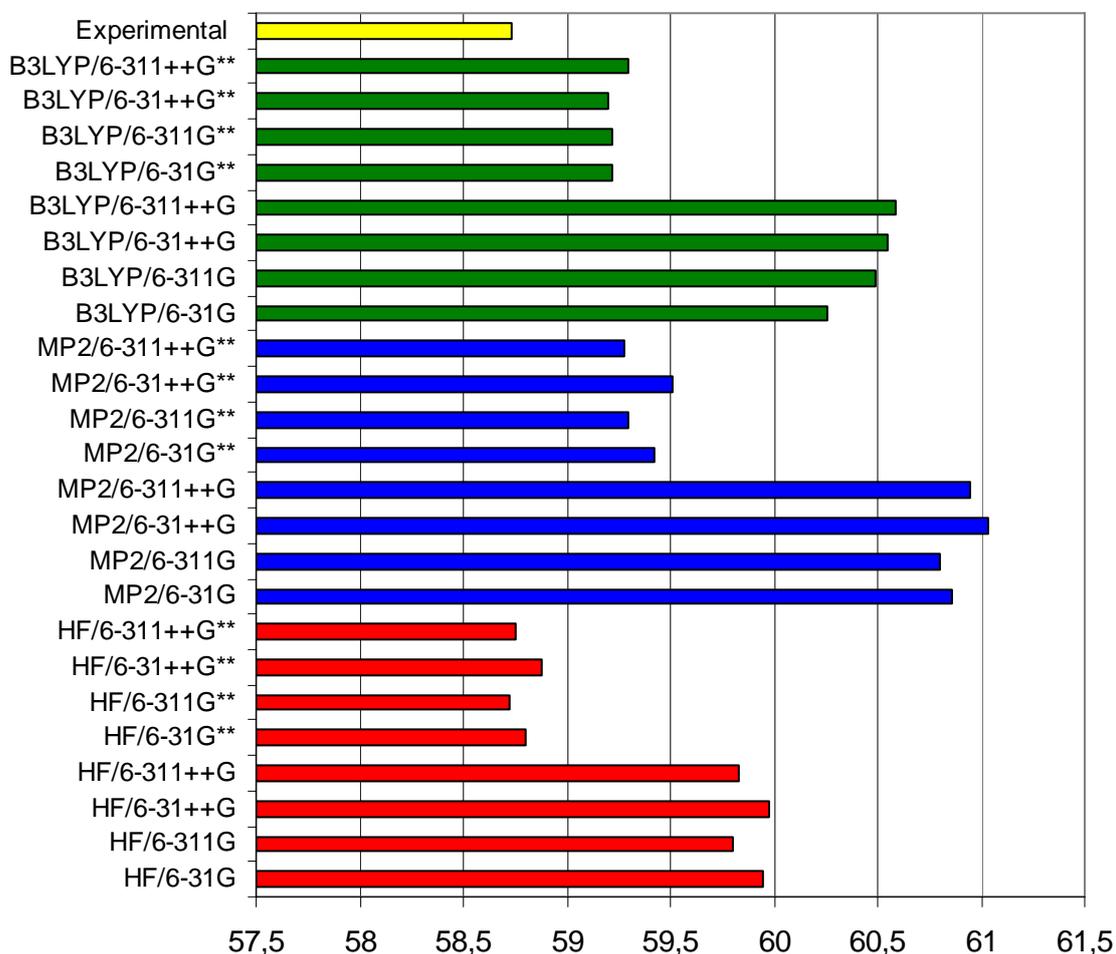


Figura 4.14: Gráfico de barras mostrando os valores otimizados para o ângulo de ligação $A_2(OCC_{CH_3})$ para a molécula $H_3C-C_2H_3O$ nos diversos níveis de cálculo. Valores em graus.

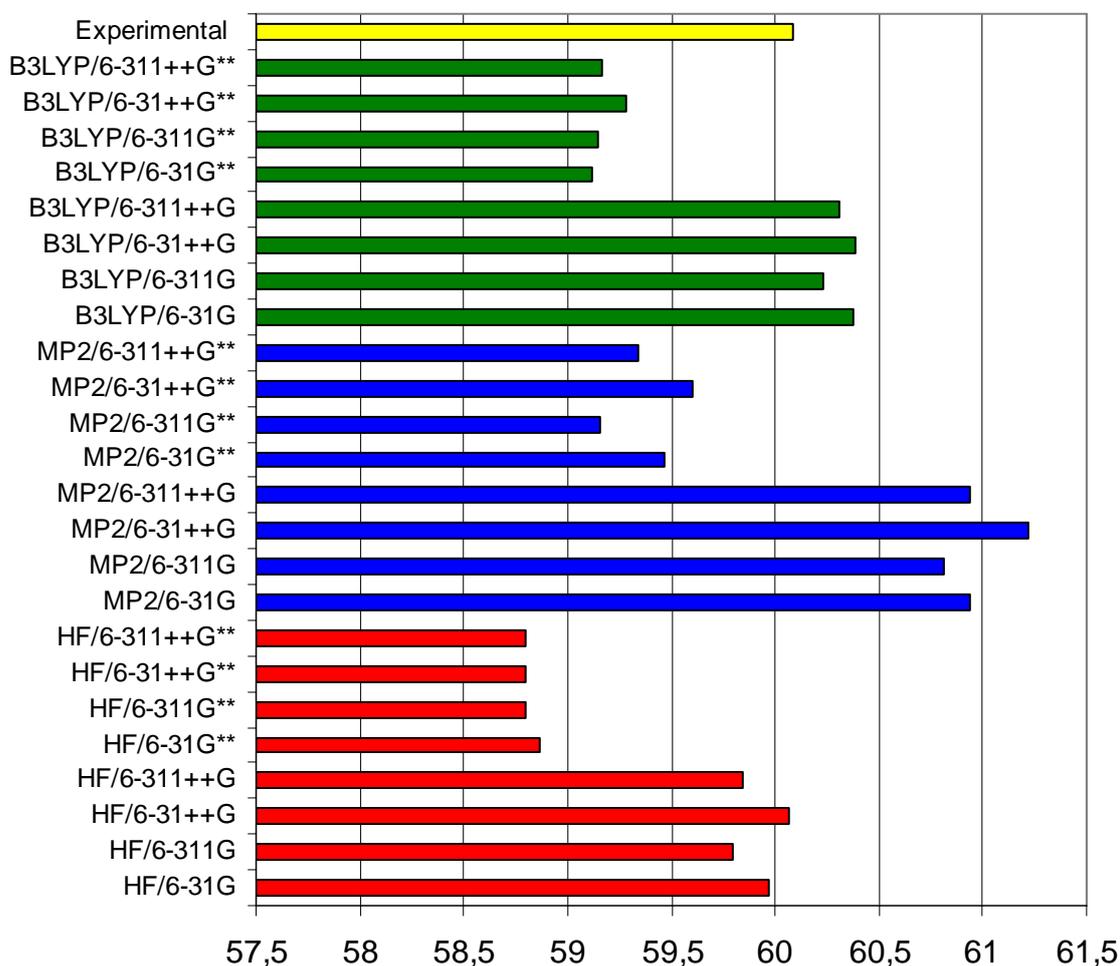


Figura 4.15: Gráfico de barras mostrando os valores otimizados para o ângulo de ligação $A3(O\hat{C}CH_3C)$ para a molécula $H_3C-C_2H_3O$ nos diversos níveis de cálculo. Valores em graus.

Os gráficos das Figuras 4.16-4.18, que têm por finalidade facilitar o estudo do comportamento de cada uma dos ângulos de ligação do anel, A1, A2 e A3, em função do tipo de cálculo, para as quatro moléculas estudadas, são apresentados a seguir:

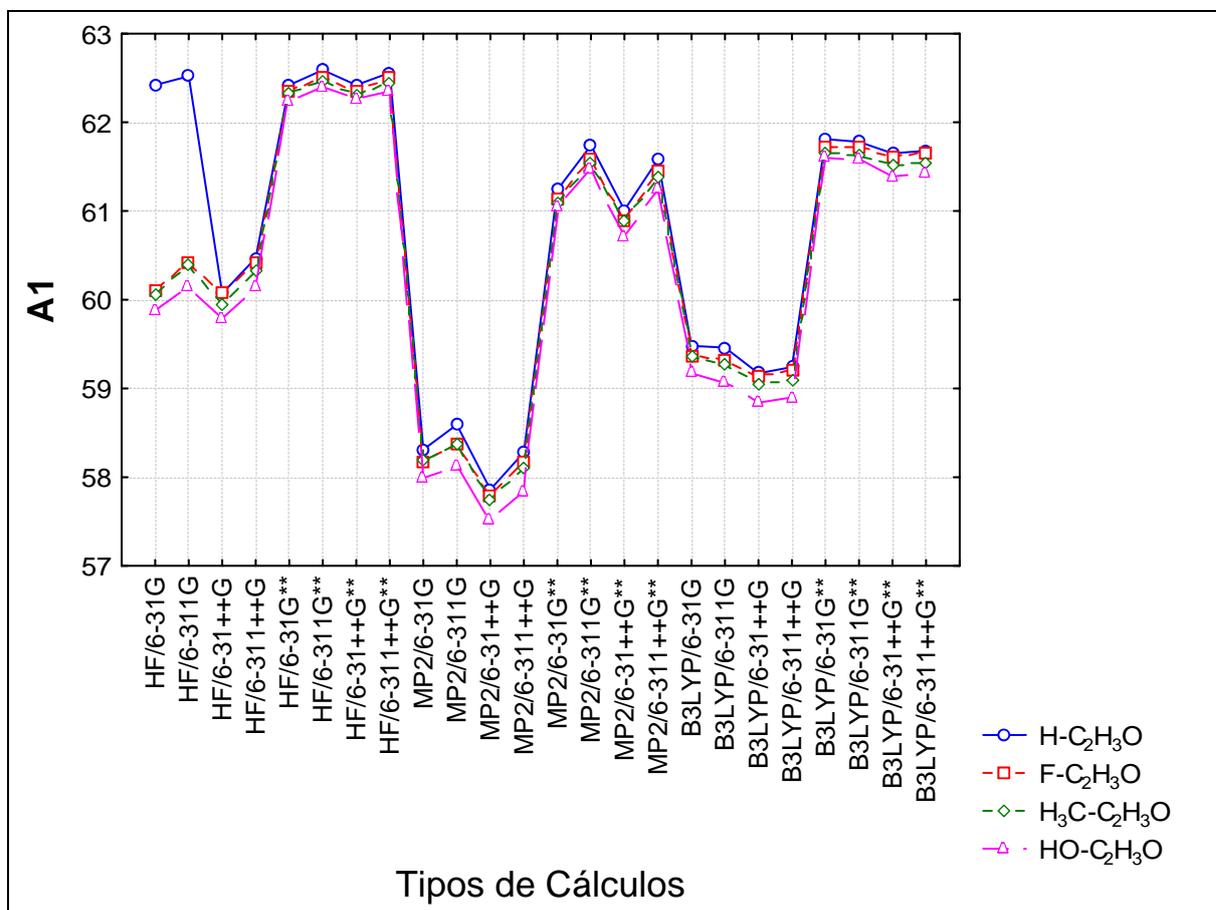


Figura 4.16: Gráfico dos valores otimizados para o ângulo de ligação $A1(C\hat{O}C_Y)$ versus os tipos de cálculo para as moléculas $Y-C_2H_3O$. Ângulos em graus.

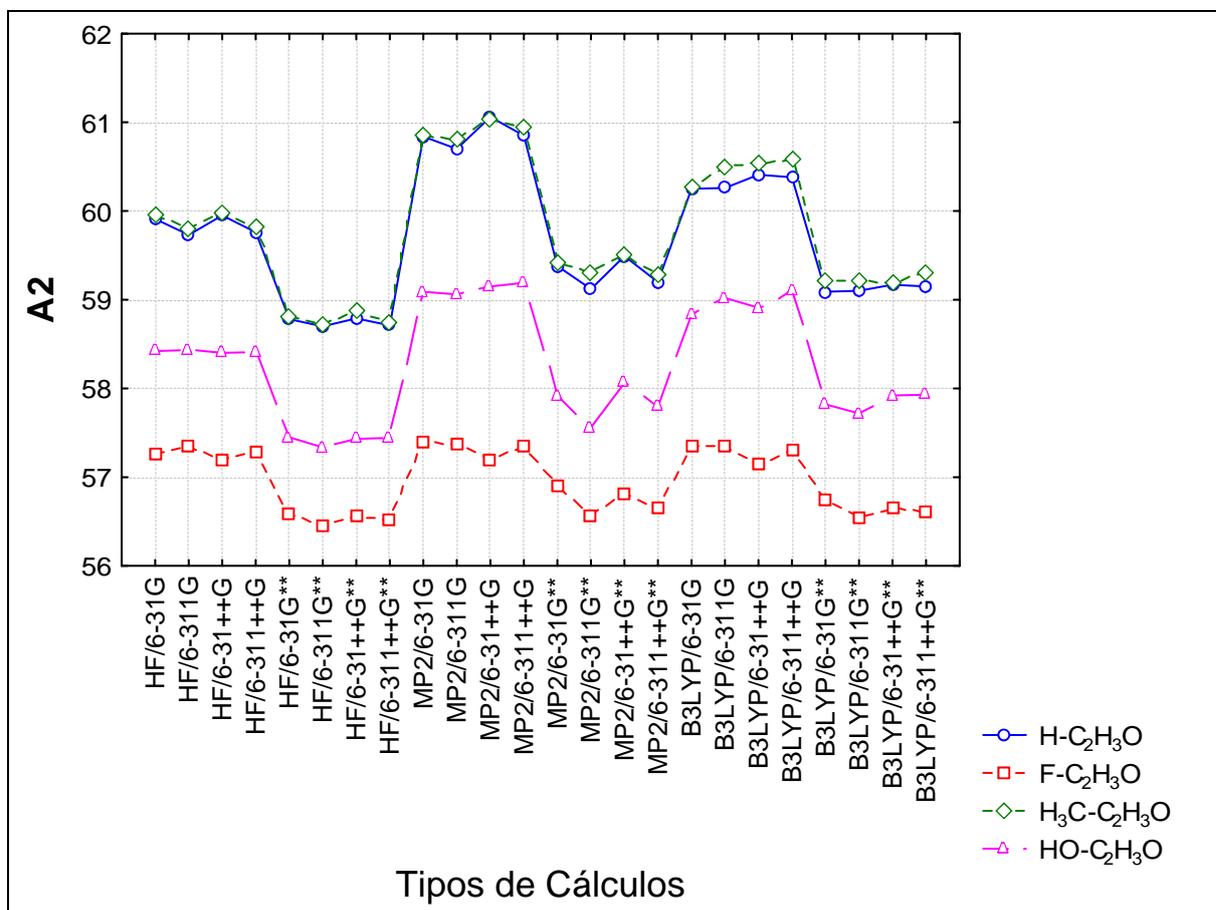


Figura 4.17: Gráfico dos valores otimizados para o ângulo de ligação $A_2(O\hat{C}C_Y)$ versus os tipos de cálculo das moléculas $Y-C_2H_3O$. Ângulos em graus.

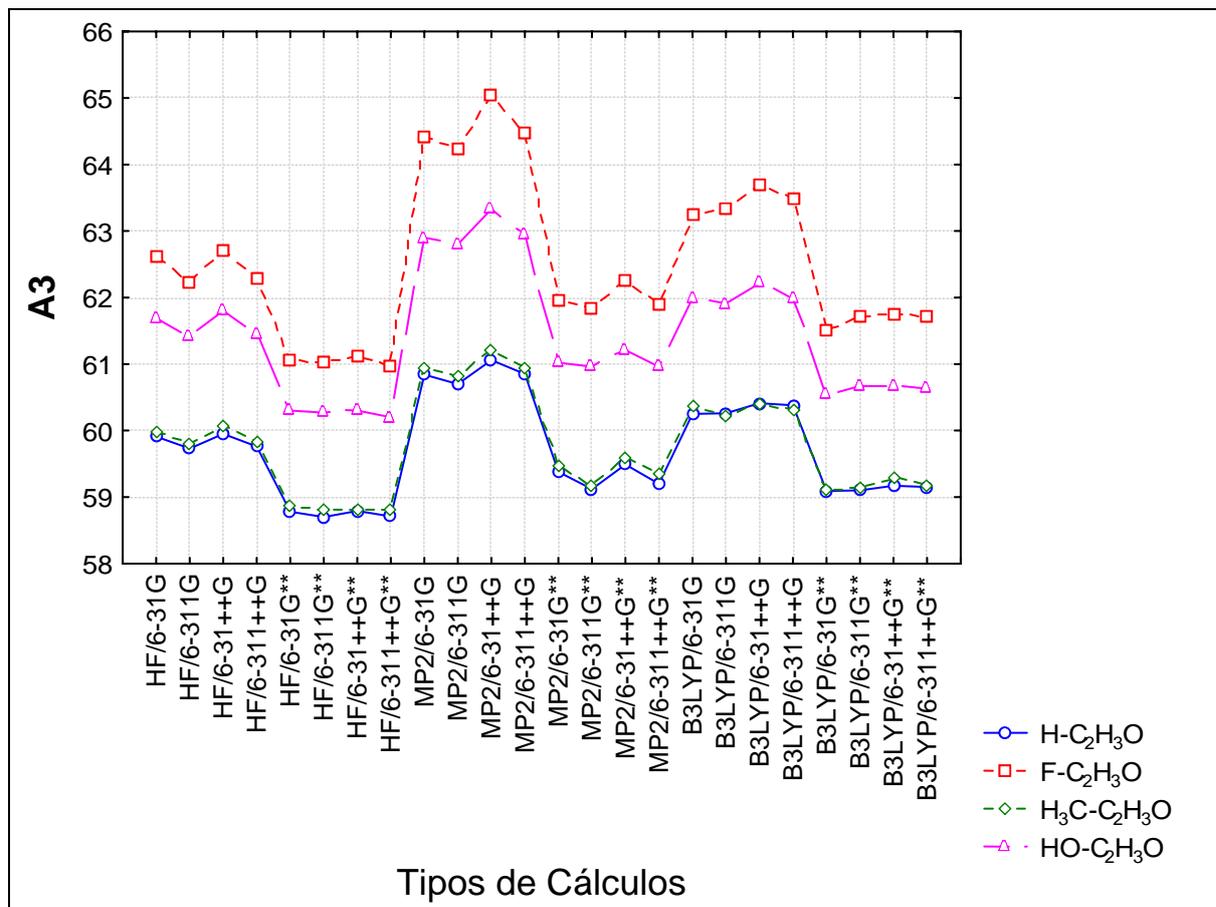


Figura 4.18: Gráfico dos valores otimizados para o ângulo de ligação $A_3(O\hat{C}_Y C)$ versus os tipos de cálculo das moléculas $Y-C_2H_3O$. Ângulos em graus.

Da mesma forma que foi observado para as distâncias, os ângulos de ligação A_1 , A_2 e A_3 , otimizados a nível MP2 com as bases 6-31G, 6-311G, 6-31++G e 6-311++G representam os valores que se distanciam mais dos dados experimentais da oxirana e metil-oxirana. Também é importante ressaltar que em todos os métodos considerados, a inclusão de funções de polarização melhora significativamente a reprodutibilidade desses parâmetros geométricos

De uma maneira geral, os resultados HF incluindo funções de polarização são antagônicos quando se trata da reprodutibilidade dos valores experimentais dos ângulos A1 e A2 da oxirana e metil-oxirana, ou seja, enquanto para A1 os valores calculados são maiores do que o experimental, para A2 esses resultados são menores. Para a oxirana, o método B3LYP/6-31++G** é o que melhor reproduz os ângulos de ligação A1 e A2, entretanto, para a metil-oxirana os ângulos A1, A2 e A3 são descritos mais adequadamente pelos cálculos HF, analogamente aos resultados observados para as distâncias.

No gráfico da Figura 4.16 pode ser mostrado que os valores do ângulo A1, independente do grupo substituinte, Y, mostra o mesmo comportamento e apresenta valores numéricos bastante semelhantes, nos diversos tipos de cálculos. Outro aspecto interessante desse gráfico diz respeito aos cálculos com funções de polarização, os quais fornecem os maiores ângulos A1, inversamente aos resultados obtidos para as distâncias.

Os gráficos das Figuras 4.17 e 4.18 elucidam um comportamento inverso para os ângulos A2 e A3, onde pode ser mostrado que a presença dos substituintes *-F* e *-OH* causam uma redução dos valores de A2 e um aumento de A3, quando comparados com os resultados encontrados para a oxirana e a metil-oxirana, os quais praticamente mantêm-se inalterados

Nas Figuras 4.19-4.22 são ilustrados os resultados para os parâmetros otimizados mais relevantes com os métodos HF, B3LYP e MP2 com a base 6-311++G**. Os resultados para os métodos correlacionados B3LYP e MP2 estão em boa concordância, enquanto o método HF apresenta resultados bem menores para as distâncias de ligação quando comparados com os resultados B3LYP e MP2. Conforme mencionado anteriormente, com relação aos dados experimentais os métodos de correlação eletrônica são mais eficientes para o cálculo da oxirana, enquanto o método HF mostrou-se, em geral, mais eficiente quando o conjunto de base empregado contém funções de polarização.

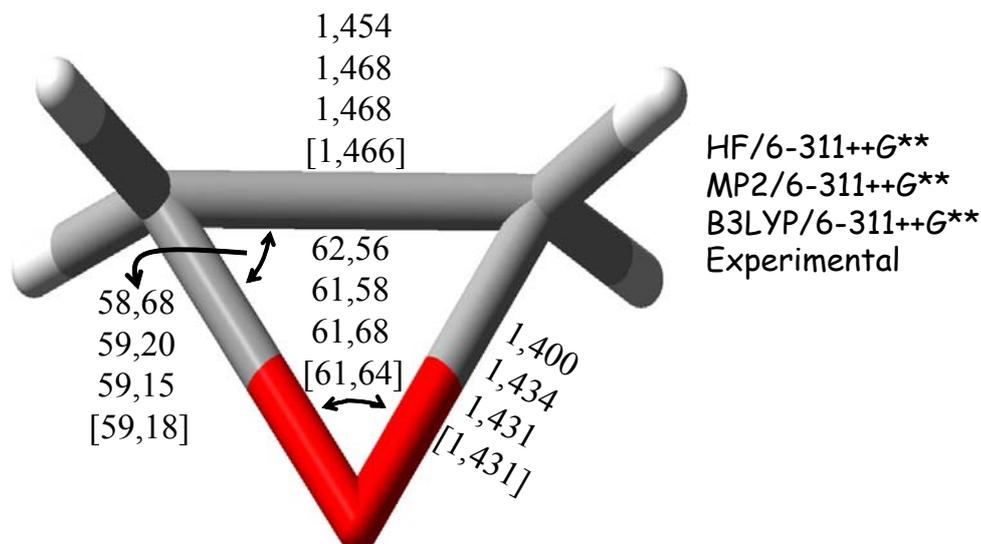


Figura 4.19: Parâmetros geométricos otimizados para a molécula $H-C_2H_3O$ nos diversos tipos de cálculos com a base 6-311++G**. Distâncias em Å e ângulos em graus.

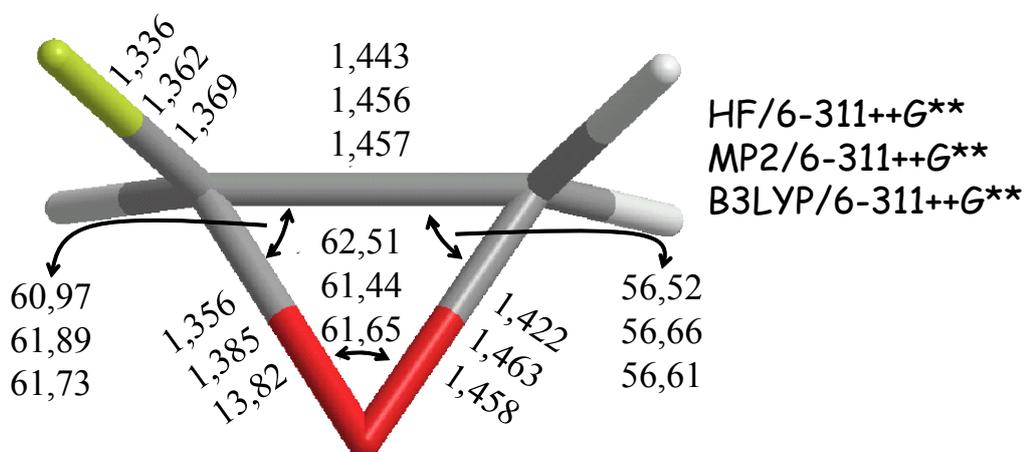


Figura 4.20: Parâmetros geométricos otimizados para a molécula $F-C_2H_3O$ nos diversos tipos de cálculos com a base 6-311++G**. Distâncias em Å e ângulos em graus.

4.2. Efeito do substituinte Y nas distâncias de ligação da oxirana

A Figura 4.23 sintetiza os resultados para as distâncias de ligação D1, D2 e D3 otimizadas a nível HF, MP2 e B3LYP usando a base 6-311++G** considerando as quatro moléculas de oxirana investigadas neste trabalho. Analisando a Figura 4.23, podem ser destacados os seguintes aspectos:

1. Com relação aos métodos de estrutura eletrônica utilizados neste trabalho os resultados, MP2 e B3LYP, estes mostraram-se bastante satisfatórios para o cálculo das distâncias de ligação da série das oxiranas estudada. O método Hartree-Fock sistematicamente fornece resultados menores para as distâncias de ligação em relação aos métodos correlacionados;
2. Com relação a D1, observa-se que a molécula *F-C₂H₃O* apresenta o menor valor para essa distância, seguido da molécula *HO-C₂H₃O*, enquanto que essa distância é semelhante nas moléculas *H-C₂H₃O* e *H₃C-C₂H₃O*;
3. À distância D2 apresenta o mesmo comportamento observado para D1;
4. Diferentemente dos resultados obtidos para D1 e D2, as moléculas *F-C₂H₃O* e *HO-C₂H₃O* apresentam os maiores valores para a distância D3 e os resultados para *H-C₂H₃O* e *H₃C-C₂H₃O* são bem parecidos;
5. Previsão de parâmetros geométricos para as moléculas *F-C₂H₃O* e *HO-C₂H₃O* para as quais não há dados experimentais disponíveis.

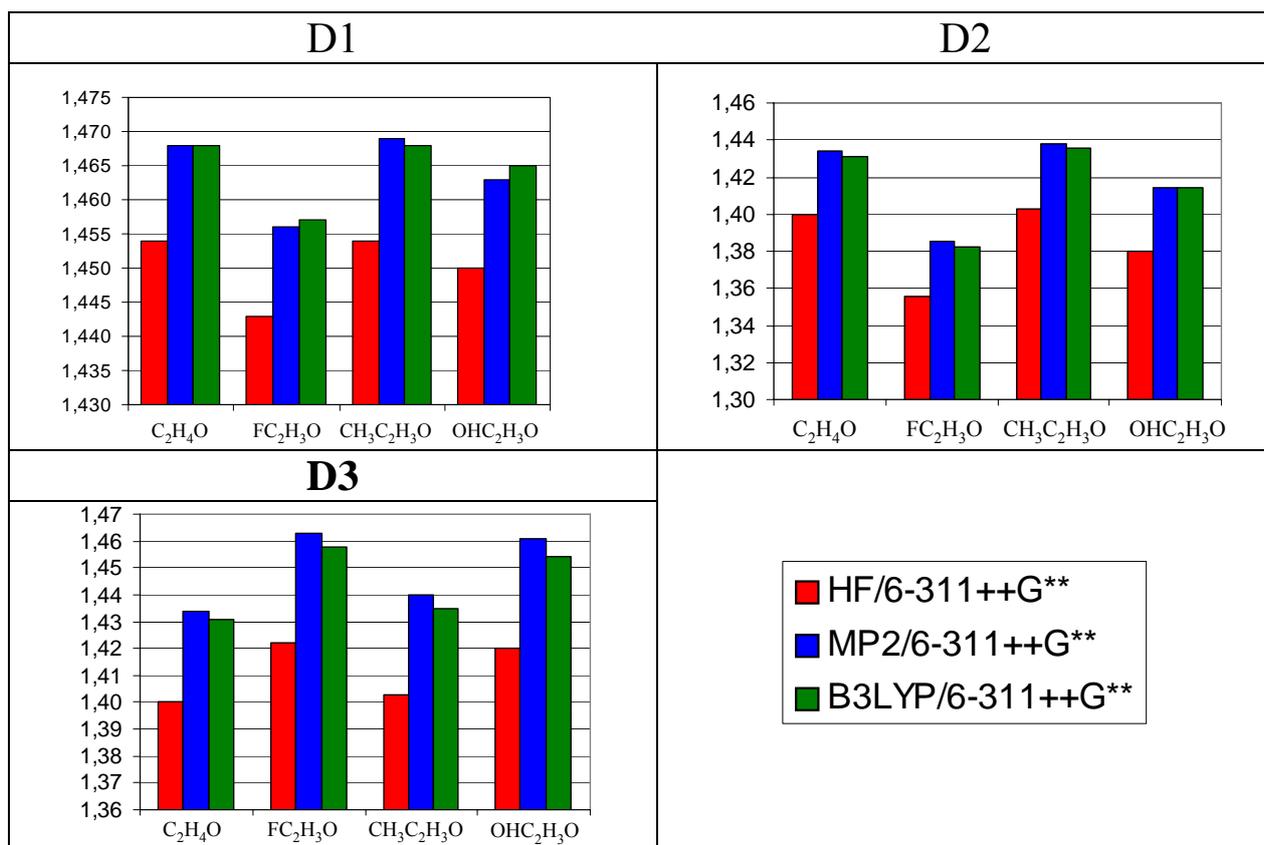


Figura 4.23: Distâncias de ligação D1, D2 e D3 para as moléculas $H-C_2H_3O$, $F-C_2H_3O$, $H_3C-C_2H_3O$ e $HO-C_2H_3O$ nos três níveis de cálculo considerando a base 6-311++G**.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES PARÂMETROS ELETRÔNICOS

Capítulo 5: Resultados e Discussões - Parâmetros Eletrônicos

5.1. Momento de Dipolo

O momento de dipolo total de uma molécula está intimamente relacionado com as propriedades físico-químicas, tais como ponto de fusão, ponto de ebulição e solubilidade. Na Tabela 5.1 são listados os valores do momento de dipolo total das moléculas *H-C₂H₃O*, *F-C₂H₃O*, *H₃C-C₂H₃O* e *HO-C₂H₃O* obtidos através dos métodos HF, B3LYP e MP2 com as diversas bases já apresentadas.

Tabela 5.1: Momento de dipolo para as moléculas $H-C_2H_3O$, $F-C_2H_3O$, $H_3C-C_2H_3O$ e $HO-C_2H_3O$. Valores em Debye.

	$H-C_2H_3O$	$F-C_2H_3O$	$H_3C-C_2H_3O$	$HO-C_2H_3O$
HF/6-31G	3,00	3,39	3,00	2,24
HF/6-311G	2,84	3,30	2,86	2,24
HF/6-31++G	3,03	3,51	3,04	2,32
HF/6-311++G	2,90	3,37	2,93	2,33
HF/6-31G**	2,27	2,53	2,26	1,85
HF/6-311G**	2,18	2,54	2,26	1,87
HF/6-31++G**	2,33	2,71	2,18	2,03
HF/6-311++G**	2,25	2,66	2,28	2,03
MP2/6-31G	3,26	3,65	3,27	2,78
MP2/6-311G	3,13	3,59	3,16	2,70
MP2/6-31++G	3,34	3,83	3,37	2,93
MP2/6-311++G	3,22	3,69	3,26	2,84
MP2/6-31G**	2,46	2,72	2,46	2,12
MP2/6-311G**	2,34	2,70	2,35	2,05
MP2/6-31++G**	2,56	2,95	2,57	2,33
MP2/6-311++G**	2,44	2,84	2,48	2,27
B3LYP/6-31G	2,51	2,61	2,54	2,18
B3LYP/6-311G	2,52	2,90	2,56	2,22
B3LYP/6-31++G	2,68	3,13	2,73	2,39
B3LYP/6-311++G	2,65	2,83	2,70	2,38
B3LYP/6-31G**	1,95	2,14	1,97	1,68
B3LYP/6-311G**	1,97	2,27	1,99	1,73
B3LYP/6-31++G**	2,13	2,50	2,18	1,97
B3LYP/6-311++G**	2,11	2,50	2,16	2,00

A Figura 5.1 mostra um gráfico de barras a fim de facilitar a avaliação do comportamento do momento de dipolo molecular nas quatro moléculas de oxirana, considerando todos os métodos na base 6-311++G**.

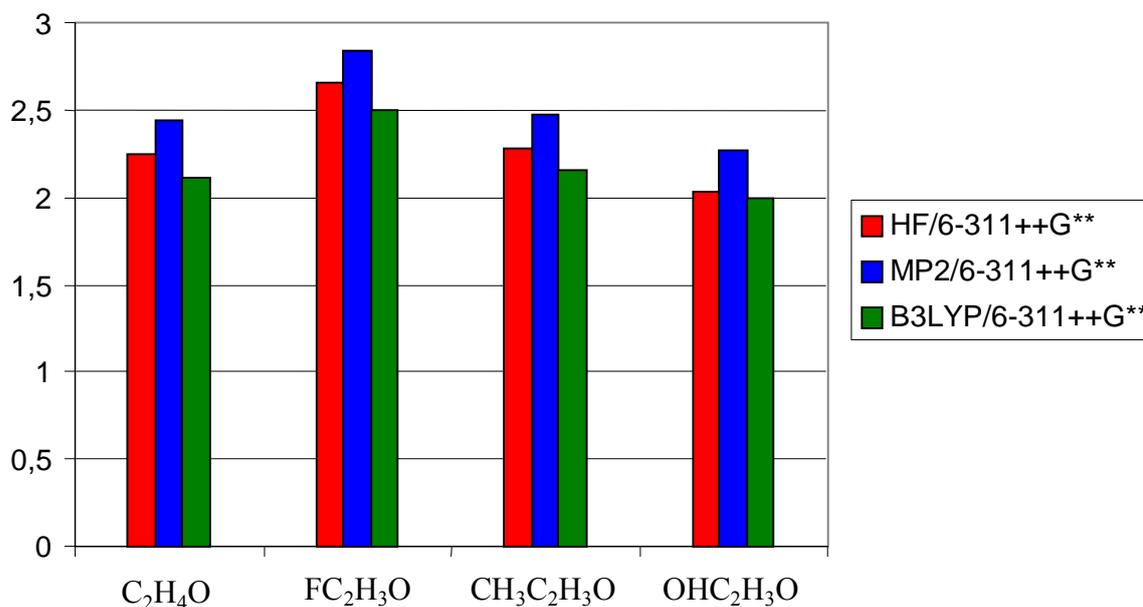


Figura 5.1: Gráfico de barras dos valores de momento de dipolo total para as moléculas $H-C_2H_3O$, $F-C_2H_3O$, $H_3C-C_2H_3O$ e $HO-C_2H_3O$ com os métodos HF, B3LYP e MP2 na base 6-311++G**.

De acordo com o gráfico da Figura 5.1, podem ser destacados alguns comentários com respeito a esses resultados:

1. O momento de dipolo da molécula $F-C_2H_3O$ é maior do que o das demais moléculas investigadas. Uma explicação para esse resultado baseia-se na alta eletronegatividade do átomo de flúor o qual deve, por esse motivo, atrair mais fortemente os elétrons do carbono do anel, quando comparado com as demais espécies substituintes. Como consequência, a polaridade da ligação $F-C$ no anel deve ser responsável por um momento de dipolo molecular maior em $F-C_2H_3O$ do que nas demais moléculas da série estudada, $Y-C_2H_3O$;
2. A substituição do hidrogênio por um grupo de efeito indutivo positivo, como é o caso do grupo $-CH_3$, ocasiona um efeito aditivo ao momento de dipolo da molécula $H_3C-C_2H_3O$ em relação a oxirana não substituída, $H-C_2H_3O$,

conforme observado pelo pequeno aumento no momento de dipolo da molécula substituída;

3. A espécie *HO-C₂H₃O* apresenta os menores valores de momento de dipolo quando comparada com as demais moléculas estudadas, para os três níveis de cálculo. Pode ser sugerida a formação de uma ligação de hidrogênio intramolecular, devido a presença simultânea de pares de elétrons não compartilhados no átomo de oxigênio do anel e um átomo de hidrogênio deficiente de elétrons do grupo hidroxila, *-OH*, ocasionando uma diminuição do momento de dipolo molecular de *HO-C₂H₃O*;
4. Em relação ao nível de cálculo notamos que o método MP2 fornece os maiores valores de momento de dipolo.

5.2. Potencial Eletrostático

As Figuras 5.2–5.4 ilustram as superfícies do potencial eletrostático MP2/6-311++G** das moléculas *H-C₂H₃O*, *F-C₂H₃O*, *H₃C-C₂H₃O* e *HO-C₂H₃O*. As escalas numéricas nas figuras representam as regiões de densidade de carga onde pode ser visualizado que as regiões menos negativas das moléculas correspondem à cor azul, enquanto as regiões mais negativas correspondem à cor vermelha.

De acordo com essas figuras, a região mais negativa concentra-se no oxigênio dos epóxidos e nos grupos substituintes *-F* e *-OH*. É interessante apontar na Figura 5.3 as regiões de mais alta densidade eletrônica na molécula de *F-C₂H₃O*, regiões essas concentradas nos átomos de oxigênio e flúor, sugerindo uma justificativa para o momento de dipolo mais pronunciado nessa molécula em relação às demais oxiranas.

As Figuras 5.2 e 5.4 sugerem que não há diferenças significativas nas regiões de densidade eletrônica da metil-oxirana, *H₃C-C₂H₃O*, em relação a oxirana não

substituída, $H-C_2H_3O$, fato que pode explicar os resultados semelhantes obtidos para o momento de dipolo dessas duas moléculas.

Finalmente, na Figura 5.5 podem ser visualizadas as regiões de mais alta densidade eletrônica centradas nos átomos de oxigênio do anel e do substituinte. Essa figura ainda auxilia na visualização da formação da ligação de hidrogênio entre o par de elétrons não compartilhado no oxigênio do anel e o hidrogênio do substituinte $-OH$.

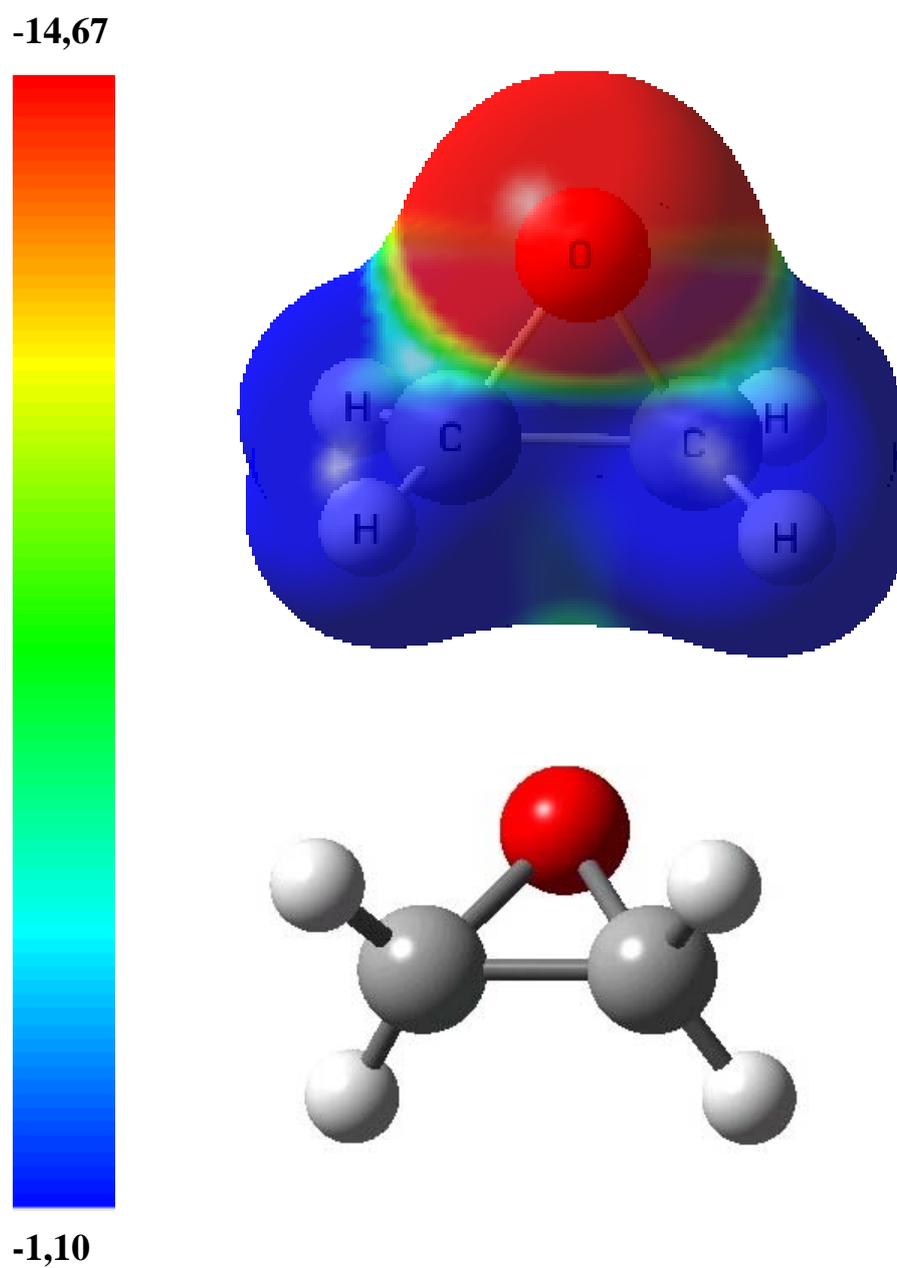


Figura 5.2: *Estrutura otimizada e superfície de potencial eletrostático MP2/6-311++G** para a molécula H-C₂H₃O.*

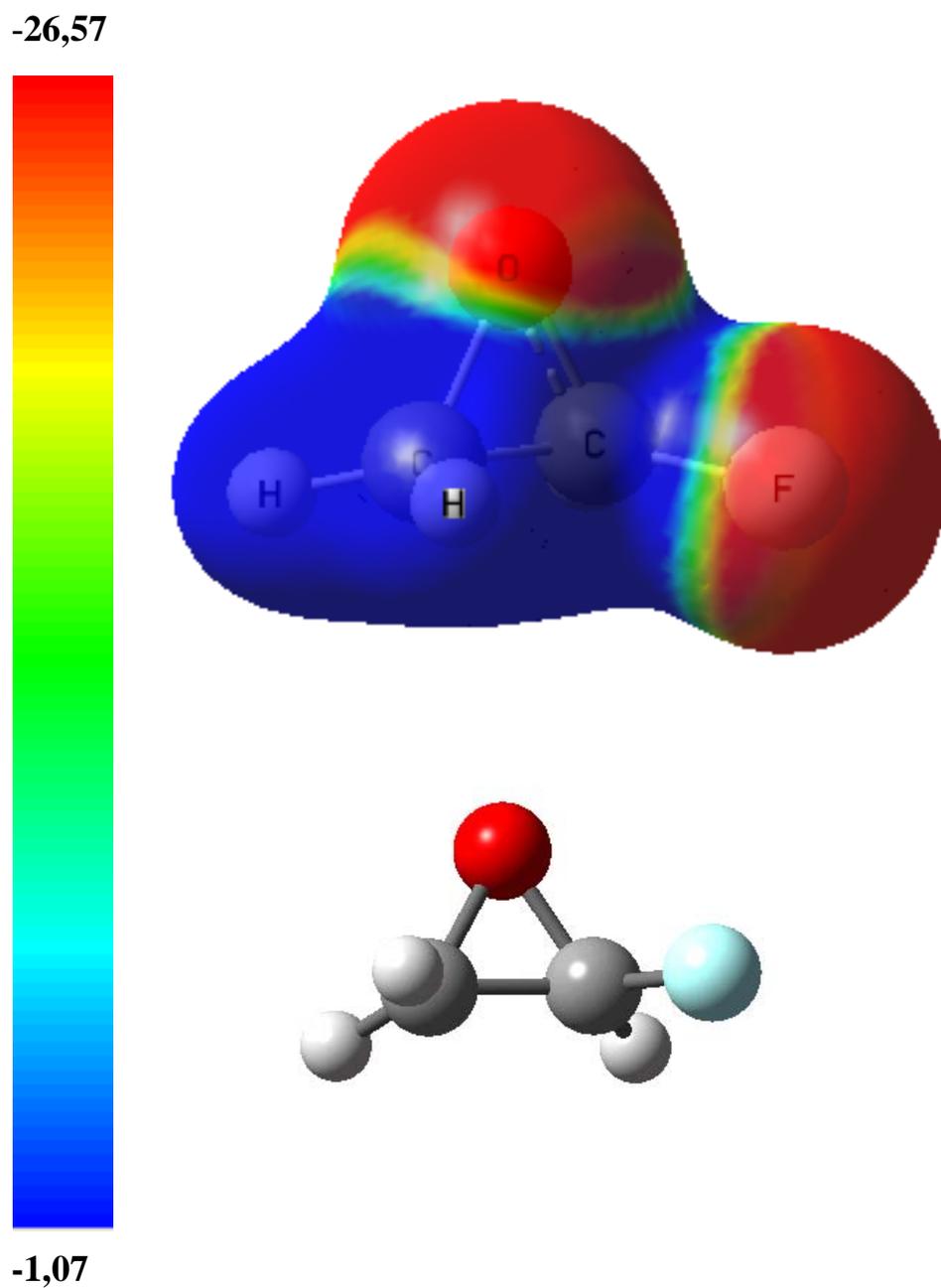


Figura 5.3: *Estrutura otimizada e superfície de potencial eletrostático MP2/6-311++G** para a molécula F-C₂H₃O.*

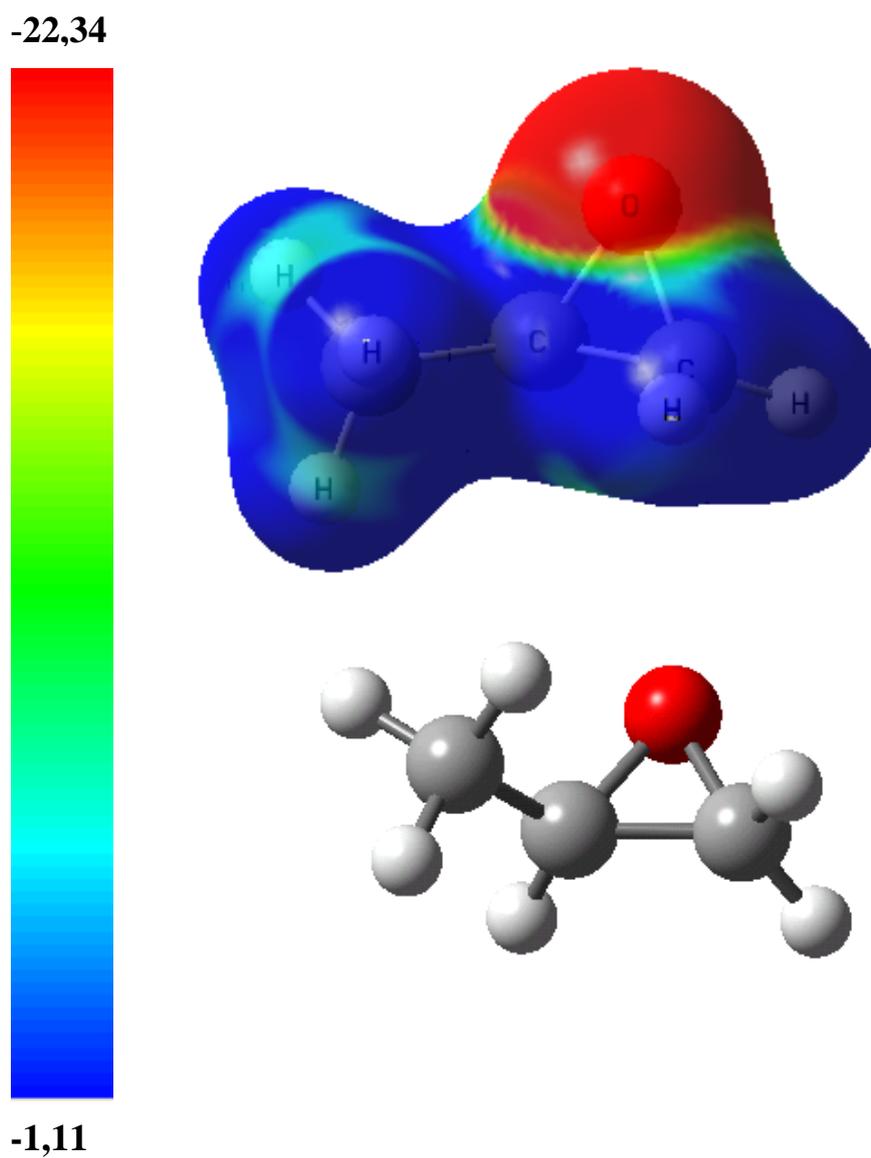


Figura 5.4: *Estrutura otimizada e superfície de potencial eletrostático MP2/6-311++G** para a molécula $H_3C-C_2H_3O$.*

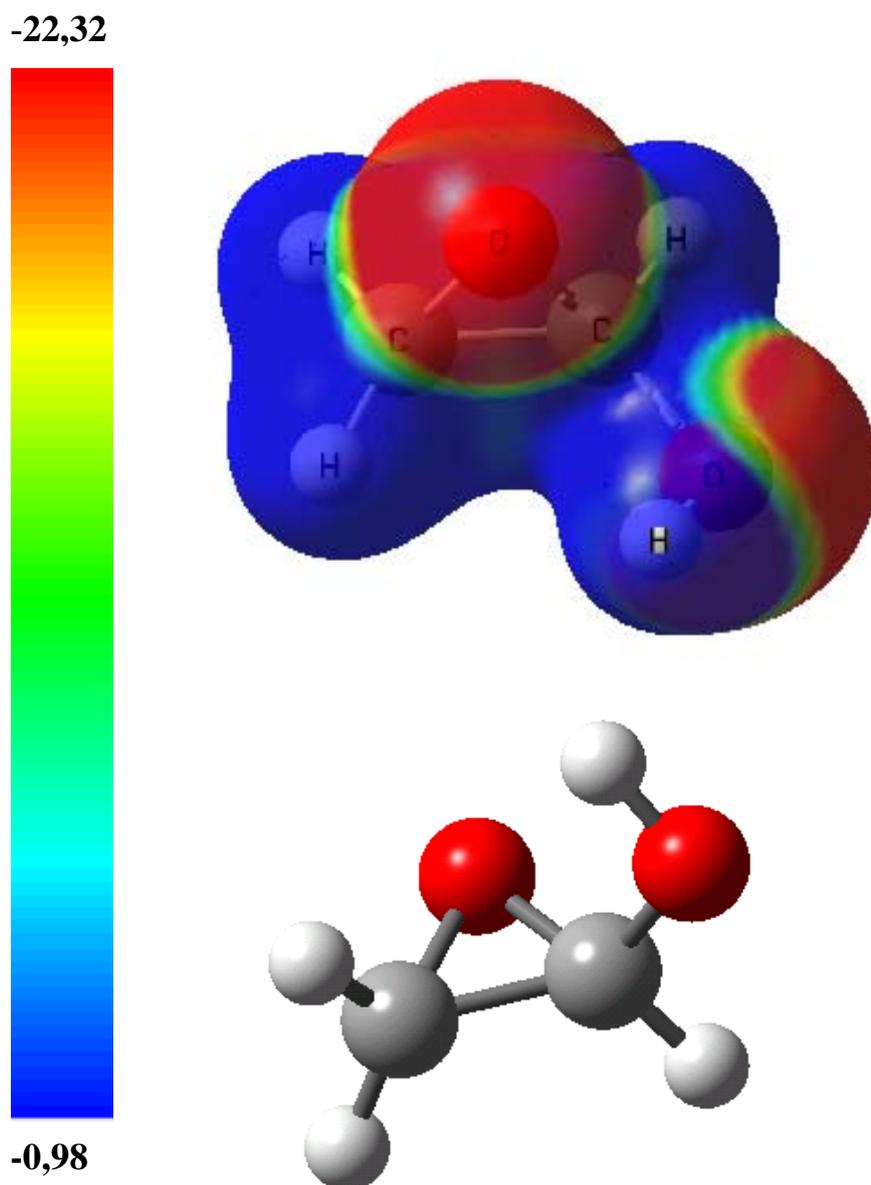


Figura 5.5: *Estrutura otimizada e superfície de potencial eletrostático MP2/6-311++G** para a molécula HO-C₂H₃O.*

CAPÍTULO 6: RESULTADOS E DISCUSSÕES

PARÂMETROS VIBRACIONAIS

Capítulo 6: Resultados e Discussões - Parâmetros Vibracionais

6.1. Espectro Vibracional

É bem conhecido que compostos contendo um anel oxirana são caracterizados por uma banda de absorção em aproximadamente 1.250 cm^{-1} [46, 47]. Nessa região observa-se a deformação axial simétrica ou frequência de pulsação do anel epóxido, em que todas as ligações do anel se expandem e se contraem em fase. Uma outra banda surge na região entre 950 cm^{-1} e 810 cm^{-1} , denominada de deformação axial assimétrica do anel, em que a ligação C-C aumenta e a ligação e a ligação C-O se contrai. As vibrações de deformação axial de C-H em anéis epóxidos ocorrem entre 3.050 e 2.990 cm^{-1} [48].

Dentre os modos de vibração apresentados para as moléculas de oxirana, um é particularmente importante para as reações de abertura desses anéis. Trata-se do modo vibracional relacionado ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-O. Na Figura 6.1 são mostrados os vetores relativos aos modos normais de estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-O nas moléculas *H-C₂H₃O*, *F-C₂H₃O*, *H₃C-C₂H₃O* e *HO-C₂H₃O*. Os valores obtidos para esses modos normais usando os métodos HF, MP2 e B3LYP são mostrados na Tabela 6.1. De modo a facilitar as interpretações, os dados da Tabela 6.1 são apresentados na forma de gráficos podendo ser visualizados nas Figuras 6.2 e 6.3.

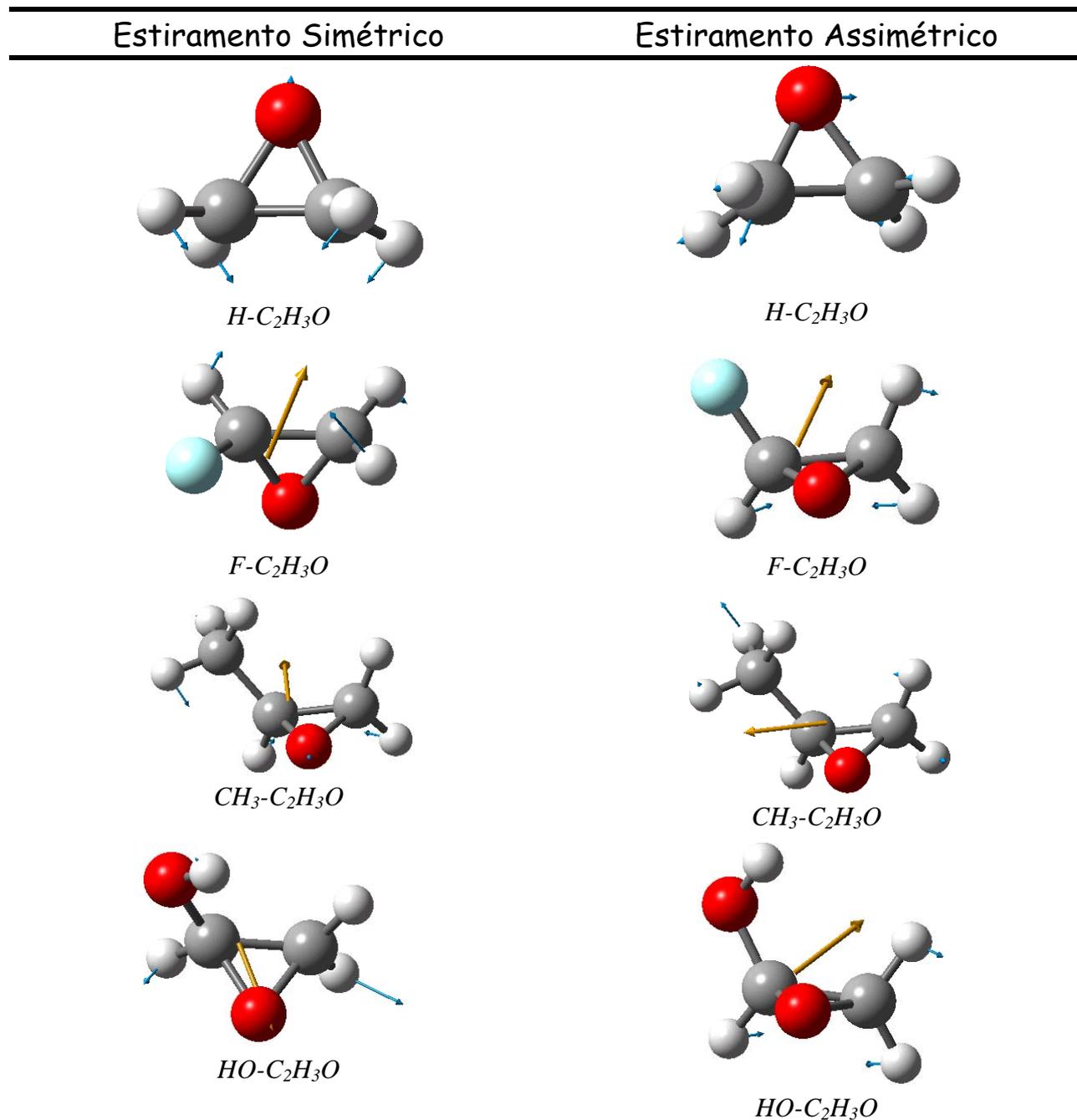


Figura 6.1: Ilustração dos vetores referentes aos modos de estiramento simétrico a assimétrico da ligação C-O nas moléculas *H-C₂H₃O*, *F-C₂H₃O*, *H₃C-C₂H₃O* e *HO-C₂H₃O*.

Tabela 6.1: Frequências de estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-O do anel das oxiranas obtidas nos diversos tipos de cálculos.

	H-C ₂ H ₃ O		F-C ₂ H ₃ O		H ₃ C-C ₂ H ₃ O		HO-C ₂ H ₃ O	
	C-O _{assimétrica}	C-O _{simétrica}	C-O _{assimétrica}	C-O _{simétrica}	C-O _{assimétrica}	C-O _{simétrica}	C-O _{assimétrica}	C-O _{simétrica}
HF/6-31G	866,3	898,8	818,7	1033,1	806,9	872,6	821,9	899,2
HF/6-311G	893,2	906,8	836,4	1033,5	823,4	880,0	842,8	907,3
HF/6-31++G	853,3	882,3	807,8	1014,6	798,4	860,0	811,0	886,5
HF/6-311++G	885,0	889,8	829,9	1024,5	816,4	874,3	836,0	902,2
HF/6-31G**	974,8	989,9	888,6	1091,8	858,4	951,0	891,5	967,5
HF/6-311G**	967,6	978,2	1005,0	1085,9	852,4	941,8	884,2	960,5
HF/6-31++G**	966,0	980,3	1013,2	1091,8	853,9	942,8	885,2	961,9
HF/6-311++G**	965,0	974,2	1003,4	1085,6	850,6	938,0	882,5	957,7
MP2/6-31G	708,0	801,7	682,5	912,3	677,4	789,5	681,7	794,1
MP2/6-311G	727,7	806,3	697,2	831,9	691,4	791,9	698,3	795,3
MP2/6-31++G	708,0	801,7	651,4	810,6	648,6	767,9	649,7	773,0
MP2/6-311++G	702,9	786,9	677,6	891,5	670,6	777,3	674,8	781,2
MP2/6-31G**	871,7	921,6	812,2	1003,2	796,9	880,6	812,5	872,5
MP2/6-311G**	863,8	912,6	805,4	998,3	784,4	872,1	804,5	866,7
MP2/6-31++G**	848,8	904,0	792,5	994,7	781,6	867,0	794,5	859,1
MP2/6-311++G**	852,3	904,0	797,3	996,2	779,0	863,7	796,3	858,7
B3LYP/6-31G	757,4	830,9	725,0	932,2	757,4	830,9	781,9	799,3
B3LYP/6-311G	761,5	825,9	727,3	924,2	761,5	825,9	722,3	791,1
B3LYP/6-31++G	738,5	811,2	705,8	911,1	738,5	811,2	701,0	783,8
B3LYP/6-311++G	747,4	813,9	829,9	1024,2	747,4	813,3	711,5	783,2
B3LYP/6-31G**	859,5	900,6	798,8	982,2	859,5	900,6	800,2	841,4
B3LYP/6-311G**	844,2	890,1	788,1	975,2	844,2	890,1	790,4	830,8
B3LYP/6-31++G**	843,8	888,7	785,9	977,0	771,1	844,3	789,7	833,2
B3LYP/6-311++G**	838,5	884,4	878,0	1085,6	768,0	839,7	787,4	827,4

Valores de frequência em cm⁻¹

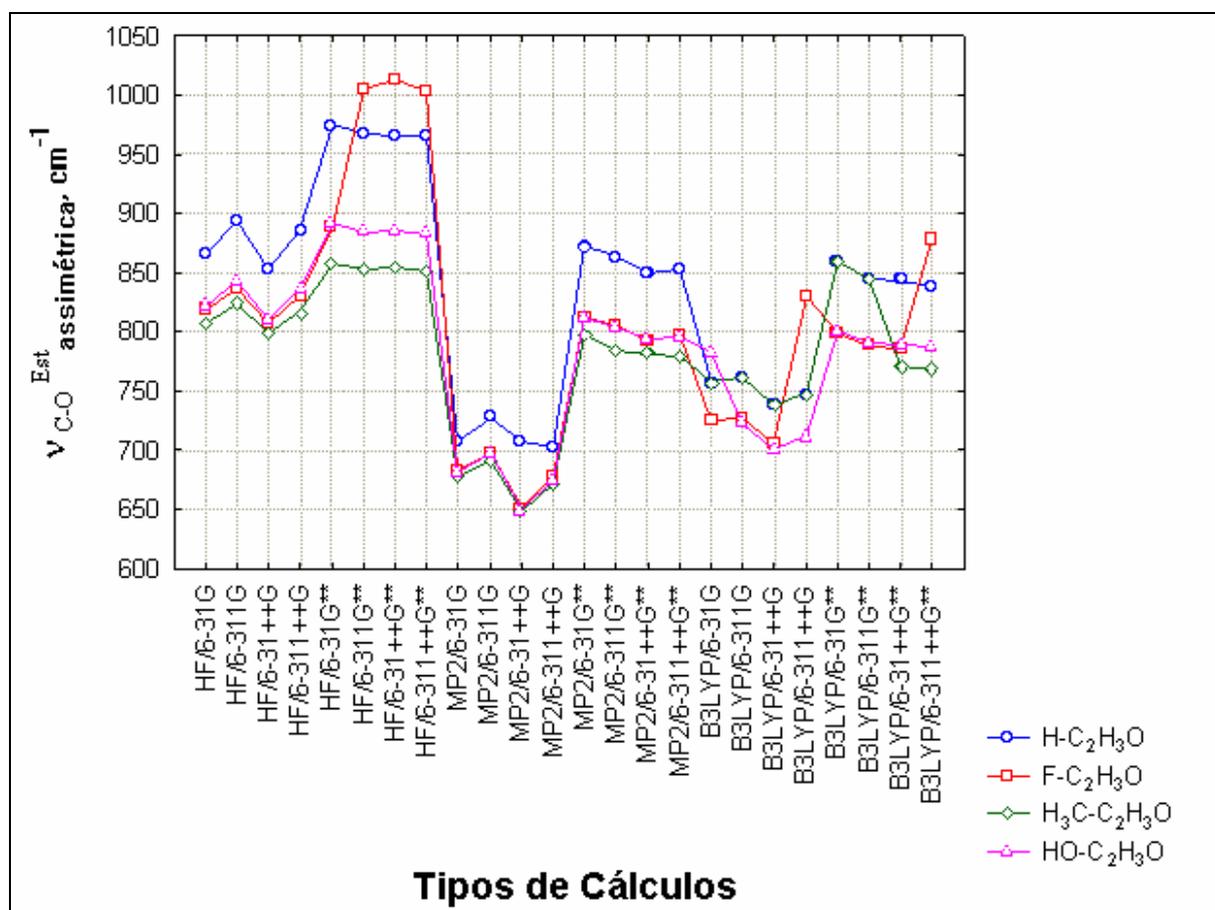


Figura 6.2: Gráfico dos valores otimizados para a frequência de estiramento C-O assimétrica no anel da oxirana versus os tipos de cálculo para as moléculas $Y-C_2H_3O$. Frequências em cm^{-1} .

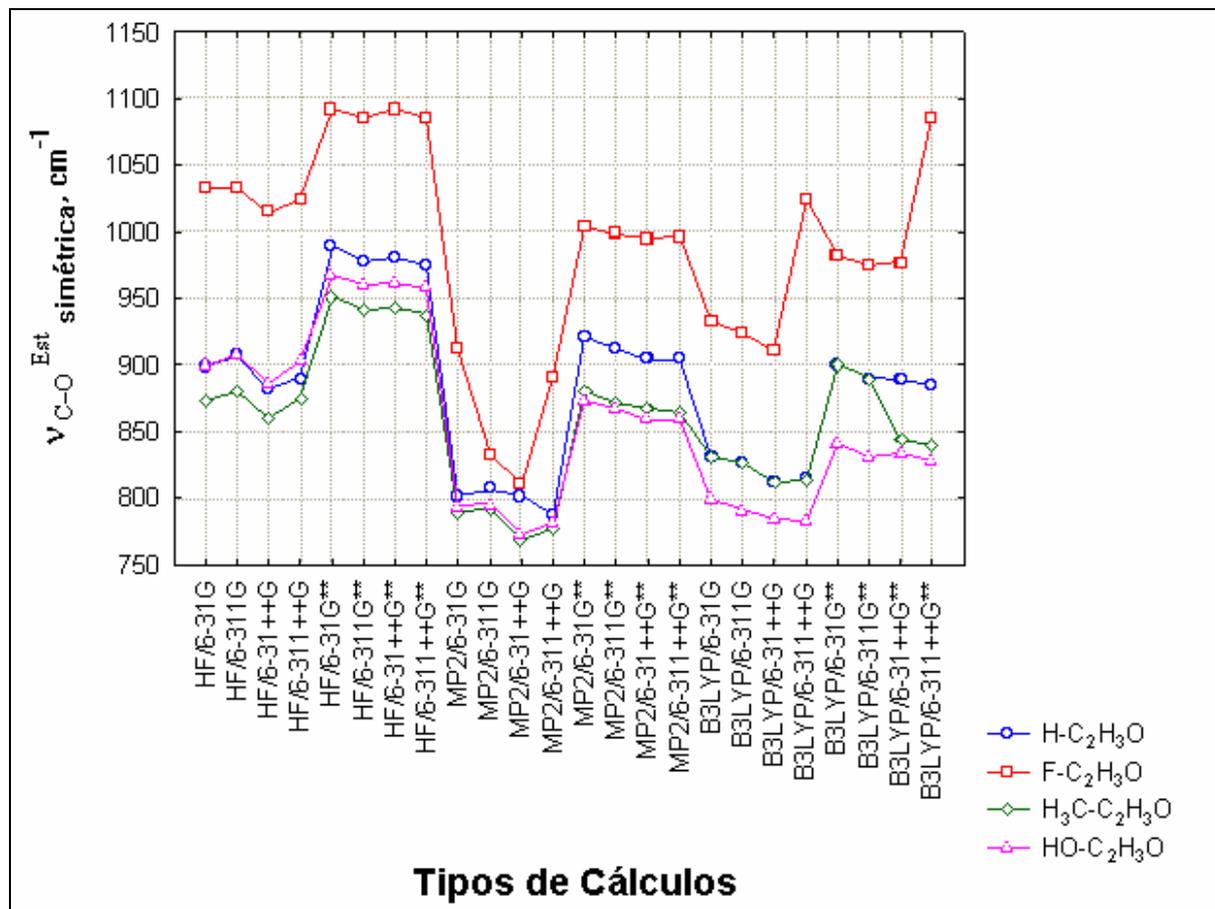


Figura 6.3: Gráfico dos valores otimizados para a frequência de estiramento C-O simétrica no anel da oxirana versus os tipos de cálculo para as moléculas $Y-C_2H_3O$. Frequências em cm^{-1} .

Conforme pode ser visualizado com o auxílio dos gráficos das Figuras 6.2 e 6.3, os modos de estiramento simétrico C-O apresentam frequências vibracionais maiores do que os modos C-O assimétricos, independente do tipo de cálculo, sendo os valores HF mais pronunciados para todos os casos. Os métodos correlacionados, por sua vez, apresentam valores bastante próximos, considerando os mesmos conjuntos de base.

A molécula *F-C₂H₃O* apresenta valores para frequência de estiramento simétrico *C-O* acentuadamente maiores do que as demais oxiranas dessa série. Com relação ao estiramento assimétrico *C-O*, a molécula *H-C₂H₃O* possui, em geral, os maiores valores.

Os cálculos nos três níveis com conjuntos de base envolvendo funções de polarização fornecem os valores mais pronunciados de frequência *C-O* simétrica e assimétrica.

Por exemplo, nas reações de adição nucleofílica envolvendo oxiranas, em meio ácido, por exemplo, *HCl* ou *HCN*, ocorre, numa das etapas intermediárias, a formação de um complexo de hidrogênio entre a oxirana e o ácido, com posterior rompimento de uma ligação *C-O* seguida do ataque nucleofílico. Neste caso, o espectro vibracional das oxiranas sofre mudanças, podendo ser destacados os modos de estiramento *C-O* simétrico e assimétrico.

CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES

Capítulo 7: Conclusões

Alguns aspectos importantes podem ser destacados a partir dos resultados obtidos para os parâmetros estruturais, eletrônicos e vibracionais das moléculas *H-C₂H₃O*, *F-C₂H₃O*, *H₃C-C₂H₃O*, *HO-C₂H₃O*:

- (i) A simetria do estado fundamental das oxiranas nos diversos tipos de cálculos é C_{2v} para *H-C₂H₃O* e C_1 para as demais moléculas, *F-C₂H₃O*, *H₃C-C₂H₃O*, *HO-C₂H₃O*.
- (ii) Os valores obtidos com os métodos MP2 e B3LYP nas bases 6-31G, 6-311G, 6-31++G e 6-311++G fornecem os piores resultados para as distâncias de ligação D1, D2 e D3 da oxirana e metil-oxirana, com respeito a reprodutibilidade dos resultados experimentais.
- (iii) O cálculo MP2/6-31++G** reproduz exatamente a distância D1 experimental na oxirana, com valores idênticos e iguais a 1,466 Å.
- (iv) Para a metil-oxirana, o resultado experimental para a distância D1 é melhor reproduzido pelos cálculos HF com conjuntos de base contendo funções de polarização, por exemplo, os valores experimental e HF/6-31G** equivalem a 1,451 Å e 1,453 Å.
- (v) Na oxirana, as distâncias de ligação D2 e D3 são iguais e seus valores experimentais de 1,431 Å são precisamente reproduzidos pelos cálculos B3LYP/6-311++G** e MP2/6-311G**.
- (vi) Na metil-oxirana as distâncias D2 e D3 são diferentes entre si, com valores experimentais correspondentes a 1,416 Å e 1,436 Å. Nesse caso, os cálculos HF com conjuntos de base contendo funções de polarização fornecem as melhores distâncias D2.

- (vii) Entretanto, para a distância D3 da metil-oxirana os melhores cálculos correspondem aos B3LYP com conjuntos de base contendo funções de polarização, onde o cálculo B3LYP/6-311++G** dá um valor igual a 1,435 Å.
- (viii) Um efeito interessante que pode ser destacado é a inclusão de funções de polarização ao conjunto de base que melhora significativamente os valores para as distâncias de ligação, D1, D2 e D3.
- (ix) Os três parâmetros estruturais, D1, D2 e D3, da série Y-C₂H₃O têm comportamentos característicos com a mudança do tipo de cálculo.
- (x) Para a distância de ligação D1, os menores valores foram obtidos para as moléculas F-C₂H₃O e HO-C₂H₃O, e os maiores resultados para a oxirana e metil-oxirana, H-C₂H₃O e H₃C-C₂H₃O, cujos valores são bastante semelhantes.
- (xi) Enquanto uma mesma tendência de D1 foi verificada para D2, para o parâmetro D3, que corresponde a ligação C-O situada do lado oposto ao carbono que contém a substituição, sofre uma inversão na ordem de seus valores quando comparado a D1 e D2, com os maiores valores para a molécula HO-C₂H₃O e valores menores e semelhantes entre si para as oxiranas restantes.
- (xii) Da mesma forma que foi observado para as distâncias, os ângulos de ligação A1, A2 e A3, otimizados a nível MP2 com as bases 6-31G, 6-311G, 6-31++G e 6-311++G.
- (xiii) Também é importante ressaltar que em todos os métodos considerados, a inclusão de funções de polarização melhora significativamente a reprodutibilidade desses parâmetros geométricos.

- (xiv) De uma maneira geral, os resultados HF incluindo funções de polarização são antagônicos quando se trata da reprodutibilidade dos valores experimentais dos ângulos A1 e A2 da oxirana e metil-oxirana.
- (xv) Os valores do ângulo A1, independente do grupo substituinte, Y , mostram o mesmo comportamento e apresentam valores numéricos bastante semelhantes, nos diversos tipos de cálculos.
- (xvi) Os gráficos das Figuras 4.17 e 4.18 elucidam um comportamento inverso para os ângulos A2 e A3, onde pode ser mostrado que a presença dos substituintes $-F$ e $-OH$ causam uma redução dos valores de A2 e um aumento de A3, quando comparados com os resultados encontrados para a oxirana e a metil-oxirana, os quais praticamente mantêm-se inalterados.
- (xvii) Como uma conclusão geral para descrever as propriedades estruturais de oxiranas, pode ser destacado o uso de métodos de correlação eletrônica com conjuntos de base envolvendo funções de polarização. Tendo em vista a boa concordância obtida entre os resultados teóricos para os métodos que incluem correlação eletrônica e funções de polarização e os resultados experimentais para a oxirana, pode ser sugerido que os resultados experimentais para a metil-oxirana sejam reavaliados.
- (xviii) O momento de dipolo da molécula $F-C_2H_3O$ é maior do que o das demais moléculas investigadas, onde a polaridade da ligação $F-C$ no anel deve ser responsável por um momento de dipolo molecular maior em $F-C_2H_3O$ do que nas demais moléculas da série estudada, $Y-C_2H_3O$.
- (xix) A substituição do hidrogênio por um grupo de efeito indutivo positivo, como é o caso do grupo $-CH_3$, ocasiona um efeito aditivo ao momento de dipolo da molécula $H_3C-C_2H_3O$ em relação a oxirana não substituída, $H-C_2H_3O$, conforme observado pelo pequeno aumento no momento de dipolo da molécula substituída.

- (xx) A espécie *HO-C₂H₃O* apresenta os menores valores de momento de dipolo quando comparada com as demais moléculas estudadas, para os três níveis de cálculo, devido a ligação de hidrogênio intramolecular, ocasionando uma diminuição do momento de dipolo molecular de *HO-C₂H₃O*.
- (xxi) Em relação ao nível de cálculo notamos que o método MP2 fornece os maiores valores de momento de dipolo.
- (xxii) Com respeito ao potencial eletrostático, a região mais negativa concentra-se no oxigênio dos epóxidos e nos grupos substituintes *-F* e *-OH*.
- (xxiii) As regiões de mais alta densidade eletrônica na molécula de *F-C₂H₃O*, concentram-se nos átomos de oxigênio e flúor, sugerindo uma justificativa para o momento de dipolo mais pronunciado nessa molécula em relação às demais oxiranas.
- (xxiv) Não há diferenças significativas nas regiões de densidade eletrônica da metil-oxirana, *H₃C-C₂H₃O*, em relação a oxirana não substituída, *H-C₂H₃O*, fato que pode explicar os resultados semelhantes obtidos para o momento de dipolo dessas duas moléculas.
- (xxv) As regiões de mais alta densidade eletrônica da molécula *HO-C₂H₃O* estão centradas nos átomos de oxigênio do anel e do substituinte.
- (xxvi) Os modos de estiramento simétrico *C-O* apresentam frequências vibracionais maiores do que os modos *C-O* assimétricos, independente do tipo de cálculo, sendo os valores HF mais pronunciados para todos os casos. Os métodos correlacionados, por sua vez, apresentam valores bastante próximos, considerando os mesmos conjuntos de base.
- (xxvii) A molécula *F-C₂H₃O* apresenta valores para frequência de estiramento simétrico *C-O* acentuadamente maiores do que as demais oxiranas dessa série.

- (xxviii) Com relação ao estiramento assimétrico *C-O*, a molécula *H-C₂H₃O* possui, em geral, os maiores valores.
- (xxix) Os cálculos nos três níveis com conjuntos de base envolvendo funções de polarização fornecem os valores mais pronunciados de frequência *C-O* simétrica e assimétrica.
- (xxx) Uma vez que a maioria das reações de abertura do anel das oxiranas ocorre o rompimento de uma ligação *C-O*, é de se esperar mudanças no espectro vibracional, em especial na região onde ocorrem os modos de estiramento *C-O* simétrico e assimétrico.

Como principal perspectiva de continuidade deste trabalho podemos destacar o estudo de complexos de hidrogênio com as espécies doadoras de prótons HF, HCl e HCN e a oxirana livre e substituída. O objetivo será investigar o efeito do substituinte nas propriedades eletrônicas, estruturais e vibracionais dos complexos de hidrogênio.

CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Swern D.; *Chem. Rev.* **1** (1949) 45.
- ² Swern D., *J. Am. Chem. Soc.*, **69** (1974) 1692.
- ³ von Holleben M. L. A. e Schuch C. M., *Química Nova*, **20(1)** (1997) 58
- ⁴ Smith J.G., *Synthesis*, (1984) 629.
- ⁵ http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/extra_nobel2001.html, Acessado em 23/11/04.
- ⁶ http://www.inpi.gov.br/noticias/Panorama/setembro2001/mat_7.htm; Acessado 23/11/04.
- ⁷ <http://www.analiselaboratorios.com.br/bind/artigos/cardiaca.htm>, Acessado 11/01/2005.
- ⁸ Liebowitz, M.R.; Gorman, J.M.; Fyer, A.J.; Klein, D.F. – Social phobia: a review of a neglected anxiety disorder – *Arch Gen Psychiatry* **42** (1985) 729.
- ⁹ <http://sbqensino.foco.fae.ufmg.br/uploads/516/quimsoc.pdf>; Acessado 23/11/2004.
- ¹⁰ http://www.achetudoeregiao.com.br/ANIMAIS/insetos_falam.htm, Acessado 23/11/2004.
- ¹¹ <http://www.pisosindustriais.com.br/materias/noticia.asp?ID=39> , Acessado 23/11/2004.
- ¹² <http://geocities.yahoo.com.br/tintasevernizes/epoxi.htm> Acessado em 12/05/2005.
- ¹³ ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; JONGH, D.G.; LEBEL, N.A.; STEVENS, “*Química Orgânica*”, 2 ed., Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1978.
- ¹⁴ Annik Vivier Bunge. “*Introdução à Química Quântica*” – Editora Edgard Blucher LTDA (1977).
- ¹⁵ Coelho, L.W; Junqueira, G.M.A.; Herrera, J.O.M.; Machado, S.P.; Machado, B.C.; *Aplicação de Mecânica Molecular em Química Inorgânica*. *Química Nova* **22(3)** (1999) 296.

- ¹⁶ L. B. Kier, *Molecular Orbital Theory in Drug Research* (Academic Press, New York,1971).
- ¹⁷ F.Peradejordi, “*Em Aspects de la Chimie Quantique Conteporaine*”, ed.R.Daudel e A.Pullmann (Editions du CNRS, Paris,1971).
- ¹⁸ Santos, P.S.;Souza, G.G.B.; *Química Nova* **25** ,(2002) 31-33.
- ¹⁹ A. Szabo e N. S. Ostlund, “*Modern Quantum Chemistry*”, Ed. Dover, 1996.
- ²⁰ J. Sadley, “*Semi-empirical Methods of Quantum Chemistry*”, J. Wiley, New York, 1985.
- ²¹ M. C. Zerner, *Rev. Comput. Chem.* **2** (1991) 313.
- ²² J. C. Slater, “*Quantum Theory of Atomic Structure*”, McGraw-Hill Book Company, Vol. 2, 1960.
- ²³ F. Jensen, “*Introduction to Computacional Chemistry*”, Wiley, New York, 1999.
- ²⁴ C. J. Cramer, “*Essentials of Computacional Chemistry: Theory and Models*”, Wiley, New York, 2002.
- ²⁵ C. C. J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.* **23** (1951), 69.
- ²⁶ N. H. Morgon, R. Custodio, *Química Nova*, **18(1)** (1995) 44.
- ²⁷ P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136** (1964) 864.
- ²⁸ R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory*, Oxford University Press, 1989.
- ²⁹ S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **200** (1950) 542.
- ³⁰ W. J. Hehre, R. E. Steward e J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 2657.
- ³¹ W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 2257.
- ³² J. D. Dill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **62** (1975) 2921.
- ³³ M. M. Francl, W. J. Petro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFrees, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **77** (1982) 3654.
- ³⁴ V. Rassolov, J. A. Pople, M. Ratner, T. L. Windus, *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 1223.

- ³⁵ N. R. Carlsen, *Chem. Phys. Lett.* **51** (1977) 192.
- ³⁶ L. Random in *Modern Theoretical Chemistry*, H. F. Schaefer III, ed., Plenum Press, New York, **4** (1997) 333.
- ³⁷ A. C. Hopkenson in *Progress in Theoretical Organic Chemistry*, I. G. Csizmada, ed., Elsevier, New York, **2** (1997) 194.
- ³⁸ J. Simons, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **28** (1997) 15.
- ³⁹ **GAUSSIAN 98W**, Revision E.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Repogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzales, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart and J. A. Pople, **GAUSSIAN, INC.**, Pittsburgh PA, 1996.
- ⁴⁰ **GAUSSVIEW**, Gaussian, Inc. Carnegie Office Park, Building 6, Pittsburgh, PA 15106, USA.
- ⁴¹ **STATISTICA 6.0**. Statsoft, Inc., 2300 East 14th Street, Tulsa, OK 74104, USA, <http://statsoft.com>, 2001.
- ⁴² **MICROSOFT® EXCEL 2000**. Copyright© 1985-1999 Microsoft Corporation.
- ⁴³ S. Portmann, Inauen A., H. P. Luthi e S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.*, **113** (21) (2000) 9577.
- ⁴⁴ C. Hirose, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47** (1974) 1311.
- ⁴⁵ M. Imachi e R.L. Kuczkowski, *J. Mol. Struct.*, **96** (1982) 55.
- ⁴⁶ J. Bonstein, *Anal. Chem.* **30** (1958) 544.
- ⁴⁷ W. A. Patterson, *Anal. Chem.* **26** (1954) 823.
- ⁴⁸ *Silvertein, R. M.; Webster, F. X.*; “Identificação Espectrométrica de compostos Orgânicos”, Editora LTC, 2000.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)