

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM QUÍMICA**

GILBERTO ANDERS FERREIRA

**MOLÉCULAS COMPONENTES DE MATERIAIS
ENERGÉTICOS: ANÁLISE DE MULTIPOLOS
DISTRIBUÍDOS DA DENSIDADE ELETRÔNICA E
SENSIBILIDADE AO IMPACTO**

Rio de Janeiro

2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

GILBERTO ANDERS FERREIRA

**MOLÉCULAS COMPONENTES DE MATERIAIS ENERGÉTICOS:
ANÁLISE DE MULTIPOLOS DISTRIBUÍDOS DA DENSIDADE
ELETRÔNICA E SENSIBILIDADE AO IMPACTO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-graduação em Química do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Química.

Orientador: Prof. Itamar Borges Jr. – D.Sc.

Rio de Janeiro

2010

c2010

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro - RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmar ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do autor e do orientador.

F383i	Ferreira, Gilberto Anders Investigação teórica da relação entre a sensibilidade ao impacto de explosivos contendo grupos nitro e sua distribuição eletrônica / Gilberto Anders Ferreira. - Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2010. 123 p.: il., graf., tab. Dissertação (mestrado) - Instituto Militar de Engenharia, 2010. 1. Físico-Química. 2. Modelagem Molecular. 3. Materiais Energéticos. 4. Sensibilidade ao Impacto. 5. Análise de Multipolos Distribuídos. CDD 541.3
-------	--

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

GILBERTO ANDERS FERREIRA

**MOLÉCULAS COMPONENTES DE MATERIAIS ENERGÉTICOS:
ANÁLISE DE MULTIPOLOS DISTRIBUÍDOS DA DENSIDADE
ELETRÔNICA E SENSIBILIDADE AO IMPACTO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-graduação em Química do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Química.

Orientador: Prof. Itamar Borges Jr. – D.Sc.

Aprovada em 04 de Fevereiro de 2010 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Itamar Borges Jr. – D.Sc. do IME – Presidente

Prof. Alexandre Braga Rocha – D.Sc. da UFRJ

Prof. Reinaldo Teixeira **Delfino** – Maj QEM, D.Sc. do IME

Prof. **Tanos** Celmar Costa França – Cap QEM, D.Sc. do IME

Rio de Janeiro

2010

Dedico este trabalho à minha querida esposa Fernanda,
companheira em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, pois sem Sua iluminação eu não teria capacidade de escrever este trabalho.

A minha querida esposa Fernanda, pois, mesmo na distância, me incentivava em prosseguir com a realização do sonho que ora se faz presente.

Aos meus pais, Maria da Penha e Giuberto, e aos meus sogros, Neuza e Jailson, por terem me dado tudo, através do pouco que tinham.

Aos meus tios Alberto, Antônio e Lourdes, que sempre me apoiaram.

Aos meus amigos, em especial Marcelo (um amigo mais chegado que irmão), Marcelle, Gabriela e Sandro, que, ao longo desses dois anos, estiveram comigo, tanto nos momentos alegres quanto nos difíceis, Tiago Gianerini e Tiago Guerra, que me ajudaram com o aprendizado das disciplinas e com o suporte técnico-computacional.

Aos professores Figueroa, Alcino e Maj Cano (pós-graduação em Química), Marcelo Prado e Leila (pós-graduação em Ciência dos Materiais), pois sempre tinham um conhecimento a transmitir, mesmo fora da sala de aula.

Aos professores Alexandre Rocha, Maj Delfino e Cap Tanos, pela disponibilidade em compor a banca avaliadora dessa dissertação.

Ao meu orientador, prof. Itamar, pela grande disposição em transmitir seus conhecimentos, experiências, enfim, por me inserir no meio científico.

A CAPES, CNPq, FAPERJ e ao Plano Básico de Ciência e Tecnologia do Exército Brasileiro (PBCT) pelo apoio financeiro para execução deste projeto, em especial a primeira agência, pela concessão da bolsa de mestrado.

Agradeço a todos que contribuíram para, não só, a conclusão deste trabalho, mas também para meu crescimento científico.

כֹּל הַהֲתַחֲלוֹת קָשׁוֹת

“Todos os começos são difíceis”

Ditado hebraico – Autor desconhecido

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	9
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE SÍMBOLOS	14
LISTA DE SIGLAS	16
1 INTRODUÇÃO.....	19
1.1 Definição de Materiais Energéticos	20
1.2 Breve Histórico do Desenvolvimento de Materiais Energéticos	20
1.3 Classificação de Materiais Energéticos	21
1.4 Teste de Sensibilidade ao Impacto: Teste do Carneiro de Choque.....	23
1.5 Pesquisas Relacionadas ao Tema Proposto.....	24
2 METODOLOGIA.....	29
2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	31
2.2 O Método Hartree-Fock.....	32
2.3 Funções de Base.....	34
2.4 Teoria do Funcional de Densidade	35
2.5 Otimização de Geometria	39
2.6 Cálculos de Frequência.....	41
2.7 Análise de Multipolos Distribuídos	41
3 MÉTODOS COMPUTACIONAIS	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44

4.1	Moléculas Estudadas.....	44
4.2	Efeitos Provocados Pelos Grupos Substituintes no Anel Aromático	46
4.3	Efeitos dos Conjuntos de Bases nos Valores dos Multipolos	47
4.4	Estrutura Eletrônica das Moléculas Estudadas	51
4.4.1	Moléculas Nitroaromáticas	51
4.4.2	Moléculas Nitroaromáticas Contendo Grupos Amina.....	56
4.4.3	TNAP e PA	62
4.4.4	MTNB e DMTNB.....	65
4.4.5	TBN, TNT, CIMTNB e TNBO.....	69
4.5	Modelos de Correlação Entre Sensibilidade e Momentos de Multipolo da Densidade Eletrônica	75
4.5.1	Modelo 1: Cargas e Massas Molares dos Grupos Nitro	75
4.5.2	Modelo 2: Cargas e Massas Molares dos Grupos Nitro e Quadrupolos dos Átomos de Carbonos do Anel.....	78
4.5.3	Modelo 3: Modelo Global.....	82
5	CONCLUSÃO	86
6	REFERÊNCIAS	88
7	APÊNDICE	93
7.1	Apêndice 1: Efeitos dos Conjuntos de Base na Magnitude dos Valores de Multipolos das Moléculas do Conjunto de Correlação.....	94

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 1.1. Estruturas químicas de explosivos primários. a) azida de chumbo; b) azida de prata.....	22
FIG. 1.2. Estruturas químicas de explosivos secundários. a) ácido pícrico; b) RDX; c) HMX; d) TATB.....	23
FIG. 2.1. Ilustração de uma superfície de energia potencial multidimensional	39
FIG. 4.1. Estruturas otimizadas do conjunto de correlação com o nível de cálculo B3LYP/6-311++G(2d,p).....	45
FIG. 4.2. Estruturas otimizadas do conjunto de teste com o nível de cálculo B3LYP/6-311++G(2d,p).....	45
FIG. 4.3. Efeitos dos conjuntos de base nos valores das cargas do TATB.....	48
FIG. 4.4. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de dipolos do TATB	49
FIG. 4.5. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de quadrupolos do TATB.....	50
FIG. 4.6. Compostos aromáticos contendo somente grupos nitro: a) TNB; b) TETNB; c) PNB; (d) HNB.....	51
FIG. 4.7. (a) Cargas dos carbonos localizados no sítio 2 de cada nitroaromático; (b) magnitude total dos valores dos quadrupolos dos carbonos do anel dos nitroaromáticos	52
FIG. 4.8. Módulo das cargas dos grupos nitro localizados no sítio 2 de cada nitroaromático.....	53
FIG. 4.9. Multipolos do TETNB: (a) Magnitude dos Dipolos; (b) Magnitude dos Quadrupolos.....	54
FIG. 4.10. Compostos aromáticos contendo grupos nitro e amina. a) TATB; b) DATB; c) TNA; d) TETNA; e) PNA.....	57
FIG. 4.11. (a) Cargas dos carbonos localizados no sítio 2 de cada nitroaromático contendo grupos amina; (b) magnitude total dos quadrupolos dos carbonos do anel dos nitroaromáticos contendo grupos amina.....	59
FIG. 4.12. Multipolos do PNA: (a) Cargas; (b) Magnitude dos Dipolos.....	61
FIG. 4.13. Geometrias convergidas do: a) TNAP e; b) PA.....	63
FIG. 4.14. Geometrias convergidas do: a) MTNB e; b) DMTNB	66

FIG. 4.15. Magnitude dos dipolos do MTNB	68
FIG. 4.16. Geometrias Convergadas do: a) TBN; b) TNT; c) CIMTNB e; d) TNBO.....	69
FIG. 4.17. Comparação da magnitude total dos momentos de quadrupolos dos carbonos do anel do TNB, TNBO e TBN.....	72
FIG. 4.18. Comparação da magnitude total dos momentos de quadrupolos dos carbonos do anel do TNB, TNT e CIMTNB.	74
FIG. 4.19. Resultados de $h_{50\%}$ experimental versus propriedade expressa na EQ. 4.1 para o conjunto de correlação	77
FIG. 4.20. Comparação os resultados de $h_{50\%}$ entre os valores teórico e experimental referente ao Modelo 1 para o conjunto de correlação e conjunto de teste.	77
FIG. 4.21. Resultados de $h_{50\%}$ experimental versus propriedade expressa na EQ. 4.3 para o conjunto de correlação	80
FIG. 4.22. Comparação os resultados de $h_{50\%}$ entre os valores teórico e experimental referente ao Modelo 2 para o conjunto de correlação e conjunto de teste	81
FIG. 4.23. Resultados de $h_{50\%}$ experimental versus propriedade expressa na EQ. 4.5 para o conjunto de correlação	84
FIG. 4.24. Comparação os resultados de $h_{50\%}$ entre os valores teórico e experimental referente ao Modelo 3 para o conjunto de correlação e conjunto de teste.	84
FIG. 7.1. Efeitos dos conjuntos de base nos valores das cargas do TATB	94
FIG. 7.2. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de dipolos do TATB	95
FIG. 7.3. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de quadrupolos do TATB.....	96
FIG. 7.4. Efeitos dos conjuntos de base nos valores das cargas do DATB.....	97
FIG. 7.5. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de dipolos do DATB.....	98
FIG. 7.6. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de quadrupolos do DATB.....	99
FIG. 7.7. Efeitos dos conjuntos de base nos valores das cargas do TNA.	100
FIG. 7.8. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de dipolos do TNA.....	101
FIG. 7.9. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de quadrupolos do TNA.....	102
FIG. 7.10. Efeitos dos conjuntos de base nos valores das cargas do TNT.....	103

FIG. 7.11. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de dipolos do TNT.....	104
FIG. 7.12. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de quadrupolos do TNT.....	105
FIG. 7.13. Efeitos dos conjuntos de base nos valores das cargas do TBN	106
FIG. 7.14. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de dipolos do TBN.....	107
FIG. 7.15. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de quadrupolos do TBN.....	108
FIG. 7.16. Efeitos dos conjuntos de base nos valores das cargas do TNB	109
FIG. 7.17. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de dipolos do TNB.....	110
FIG. 7.18. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de quadrupolos do TNB.....	111
FIG. 7.19. Efeitos dos conjuntos de base nos valores das cargas do TETNA	112
FIG. 7.20. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de dipolos do TETNA.....	113
FIG. 7.21. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de quadrupolos do TETNA.....	114
FIG. 7.22. Efeitos dos conjuntos de base nos valores das cargas do TETNB.....	115
FIG. 7.23. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de dipolos do TETNB.	116
FIG. 7.24. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de quadrupolos do TETNB.....	117
FIG. 7.25. Efeitos dos conjuntos de base nos valores das cargas do PNA.	118
FIG. 7.26. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de dipolos do PNA.....	119
FIG. 7.27. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de quadrupolos do PNA.....	120
FIG. 7.28. Efeitos dos conjuntos de base nos valores das cargas do HNB	121
FIG. 7.29. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de dipolos do HNB	122
FIG. 7.30. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de quadrupolos do HNB.....	123

LISTA DE TABELAS

TAB. 4.1. Compostos Explosivos Estudados.....	44
TAB. 4.2. Cargas calculadas (Q_0) dos nitroaromáticos.....	52
TAB. 4.3. Magnitude dos momentos de dipolo calculados (Q_1) dos nitroaromáticos.....	54
TAB. 4.4. Magnitude dos momentos de quadrupolo calculados (Q_2) dos nitroaromáticos....	55
TAB. 4.5. Cargas calculadas (Q_0) dos nitroaromáticos contendo grupos amina	58
TAB. 4.6. Magnitude dos momentos de quadrupolo calculados (Q_2) dos nitroaromáticos contendo grupos nitro.....	60
TAB. 4.7. Magnitude dos momentos de dipolo calculados (Q_1) dos nitroaromáticos contendo grupos nitro	62
TAB. 4.8. Cargas calculadas (Q_0) do TNAP e PA.....	63
TAB. 4.9. Magnitude dos momentos de dipolo calculados (Q_1) do TNAP e PA.....	64
TAB. 4.10. Magnitude dos momentos de quadrupolo calculados (Q_2) do TNAP e PA	64
TAB. 4.11. Cargas calculadas (Q_0) do MTNB e DMTNB.	66
TAB. 4.12. Magnitude dos momentos de dipolos calculados (Q^a) do MTNB e DMTNB	67
TAB. 4.13. Magnitude dos momentos de quadrupolo calculados (Q_2) do MTNB e DMTNB.....	67
TAB. 4.14. Cargas calculadas (Q_0) do TBN	70
TAB. 4.15. Magnitude dos momentos de dipolo calculados (Q_1) do TBN.....	70
TAB. 4.16. Magnitude dos momentos de dipolo calculados (Q_2) do TBN.....	70
TAB. 4.17. Cargas calculadas (Q_0) do TNBO	71
TAB. 4.18. Magnitude dos momentos de dipolo calculados (Q_1) do TNBO.....	71
TAB. 4.19. Magnitude dos momentos de dipolo calculados (Q_2) do TNBO.....	71
TAB. 4.20. Cargas calculadas (Q_0) do TNT	72
TAB. 4.21. Magnitude dos momentos de dipolo calculados (Q_1) do TNT.....	73
TAB. 4.22. Magnitude dos momentos de quadrupolo calculados (Q_2) do TNT.....	73
TAB. 4.23. Cargas calculadas (Q_0) do CIMTNB.....	73

TAB. 4.24. Magnitude dos momentos de dipolo calculados (Q_1) do CIMTNB	74
TAB. 4.25. Magnitude dos momentos de quadrupolo calculados (Q_2) do CIMTNB	74
TAB. 4.26. Resultados provenientes dos cálculos da EQ. 4.1	76
TAB. 4.27. Valores $h_{50\%}$ experimental e teórico (em cm), estes obtidos a partir do Modelo 1 proposto, para as moléculas estudadas	78
TAB. 4.28. Resultados provenientes dos cálculos da EQ. 4.3	79
TAB. 4.29. Valores $h_{50\%}$ experimental e teórico (em cm), estes obtidos a partir do Modelo 2 proposto, para as moléculas estudadas	81
TAB. 4.30. Resultados provenientes dos cálculos da EQ. 4.5	83
TAB. 4.31. Valores $h_{50\%}$ experimental e teórico (em cm), estes obtidos a partir do Modelo 3 proposto, para as moléculas estudadas	85

LISTA DE SÍMBOLOS

KNO_3	–	nitrato de potássio
PbN_6	–	azida de chumbo
AgN_3	–	azida de prata
$\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$	–	2,4,6-trinitrofenol (ácido pícrico – PA)
$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$	–	ciclo-1,3,5-trimetileno-2,4,6-trinitramina (RDX)
$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$	–	ciclo-1,3,5,7-tetrametileno-2,4,6,8-tetranitramina (HMX)
$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$	–	1,3,5-triamina-2,4,6-trinitrobenzeno (TATB)
$h_{50\%}$	–	sensibilidade ao impacto
Ψ	–	função de onda
ψ_{elctr}	–	função de onda nuclear
φ_M	–	função de onda eletrônica
$ \Psi ^2$	–	complexo conjugado da função de onda (densidade de probabilidade)
H	–	hamiltoniano
H_M	–	hamiltoniano nuclear
H_{elctr}	–	hamiltoniano eletrônico
T	–	energia cinética
T_M	–	energia cinética nuclear
T_{elctr}	–	energia cinética eletrônica
V	–	energia potencial
B3LYP	–	funcional híbrido (Hartree-Fock/DFT)
HF	–	ácido fluorídrico
CH_4	–	metano
NH_3	–	amônia
H_2O	–	água
CN	–	grupo ciano ou nitrila
COOH	–	grupo carboxila
NH_2	–	grupo amina
CH_3	–	grupo metila
OCH_3	–	grupo metoxi

OH	–	grupo hidroxila
ClCH ₂	–	grupo clorometil
NO ₂	–	grupo nitro
Q_0	–	monopolos (cargas)
Q_1	–	magnitude dos momentos de dipolo
Q_2	–	magnitude dos momentos de quadrupolo
e	–	carga eletrônica fundamental ($1,6 \times 10^{-19}$ C)
ea_0	–	produto entre carga eletrônica fundamental e o raio de Bohr ($8,478 \times 10^{-30}$ C m)
ea_0^2	–	produto entre a carga eletrônica fundamental e o quadrado do raio de Bohr ($4,486 \times 10^{-40}$ C m ²)
$\Gamma_{(q,M)}$	–	primeiro modelo de correlação entre a sensibilidade o impacto e propriedades derivadas do DMA.
$\Gamma_{(q,\theta,M)}$	–	segundo modelo de correlação entre a sensibilidade o impacto e propriedades derivadas do DMA.
$\Gamma_{(q,\mu,\theta,M,R)}$	–	terceiro modelo de correlação entre a sensibilidade o impacto e propriedades derivadas do DMA.
$\sum Q_0(NO_2) $	–	soma dos módulos das cargas dos grupos nitro.
$\sum M(NO_2)$	–	soma das massas molares dos grupos nitro.
$Q_2(C_{anel})$	–	soma da magnitude dos momentos de quadrupolo dos carbonos do anel aromático.
$Q_1(NO_2)$	–	soma da magnitude dos momentos de dipolo dos grupos nitro.
$R(C - NO_2)_{med}$	–	comprimento médio das ligações entre os carbonos do anel aromático e os grupos nitro.

LISTA DE SIGLAS

CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CIMTNB	2-(clorometil)-1,3,5-trinitrobenzeno
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DATB	1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzeno
DFPC	Diretoria de Fiscalização de Produtos Controlados
DFT	Density Funcional Theory (Teoria do Funcional de Densidade)
DMA	Distributed Multipoles Analysis (Análise de Multipolos Distribuídos)
DMTNB	2,4-dimetoxi-1,3,5-trinitrobenzeno
DNT	2,4-dinitrotolueno
HF	Hartree-Fock
HMX	ciclo-1,3,5,7-tetrametileno-2,4,6,8-tetranitramina
HNB	Hexanitrobenzeno
HNS	Hexanitrostilbeno
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IME	Instituto Militar de Engenharia
MTNB	2-metoxi-1,3,5-trinitrobenzeno
PA	2,4,6-trinitrofenol (Ácido Pícrico)
PNA	Pentanitroanilina
PNB	Pentanitrobenzeno
RDX	ciclo-1,3,5-trimetileno-2,4,6-trinitramina
TATB	1,3,5-triamina-2,4,6-trinitrobenzeno
TBN	2,4,6-trinitrobenzônitrila
TETNA	2,3,4,6-tetranitroanilina
TETNB	1,2,3,5-tetranitrobenzeno
TNA	2,4,6-trinitroanilina
TNAP	4-amino-2,3,5-trinitrofenol
TNB	1,3,5-trinitrobenzeno
TNBO	ácido 2,4,6-trinitrobenzóico
TNT	2,4,6-trinitrotolueno

RESUMO

Foi calculada a densidade eletrônica de 17 seguintes moléculas polinitroaromáticas, componentes de compostos explosivos: 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzeno, 1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzeno, 2,4,6-trinitroanilina, 2,4,6-trinitrotolueno, 2,4,6-trinitrobenzonitrila, 1,3,5-trinitrobenzeno, 2,3,4,6-tetranitroanilina, 1,2,3,5-tetranitrobenzeno, 2,4-dimetoxi-1,3,5-trinitrobenzeno, 2-metoxi-1,3,5-trinitrobenzeno, 4-amino-2,3,5-trinitrofenol, ácido 2,4,6-trinitrobenzóico, 2,4,6-trinitrofenol, 2-(clorometil)-1,3,5-trinitrobenzeno e pentanitrobenzeno. As densidades calculadas foram decompostas em multipolos elétricos localizados nos sítios atômicos das moléculas usando a Análise de Multipolos Distribuídos (DMA – “Distributed Multipole Analysis”) de Stone, e foram usadas para: (a) analisar as densidades eletrônicas moleculares e; (b) buscar correlacionar suas propriedades com a sensibilidade ao impacto dos correspondentes materiais. As geometrias foram otimizadas com a Teoria do Funcional de Densidade (DFT – “Density Functional Theory”) juntamente com o funcional B3LYP e os conjuntos de funções de base Gaussianas 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os resultados mostram que os compostos explosivos serão menos sensíveis se suas densidades de elétrons deslocalizados (representadas pelos valores das magnitudes totais dos momentos de quadrupolo dos carbonos do anel) possuírem grandes magnitudes. Explosivos contendo grupos nitro (sacadores de elétrons) também serão menos sensíveis se possuírem grupos injetores de elétrons. Os compostos nitroaromáticos se tornam mais insensíveis quando o número de grupos injetores de elétrons aumenta e o número de grupos nitro (ou outro grupo sacador de elétrons) diminui. Através dos resultados obtidos, mostramos que o método DMA pode ser aplicado aos compostos explosivos polinitroaromáticos para discutir a sensibilidade ao impacto de materiais energéticos a partir da investigação das propriedades da densidade eletrônica, representada pelos multipólos.

ABSTRACT

We calculated the electronic density of the following 17 polinitroaromatic molecules, component of explosives compounds: 1,3,5-triamine-2,4,6-trinitrobenzene, 1,3-diamine-2,4,6-trinitrobenzene, 2,4,6-trinitroaniline, 2,4,6-trinitrotoluene, 2,4,6-trinitrobenzotrile, 1,3,5-trinitrobenzene, 2,3,4,6-tetranitroaniline, 1,2,3,5-tetranitrobenzene, 2,4-dimethoxy-1,3,5-trinitrobenzene, 2-methoxy-1,3,5-trinitrobenzene, 4-amine-2,3,5-trinitrophenol, 2,4,6-trinitrobenzoic acid, 2,4,6-trinitrophenol, 2-(chloromethyl)-1,3,5-trinitrobenzene and pentanitrobenzene. The computed densities were decomposed into electric multipoles located at the atomic sites of the molecules using the Distributed Multipole Analysis (DMA) of Stone and were used to: (a) analyze the molecular electronic densities and; (b) seek to correlate their properties with the sensitivity of the corresponding material. The geometries were optimized with the Density Functional Theory method (DFT) along with the B3LYP functional and the 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p) Gaussian basis functions. The results show that explosive compounds will be less sensitive if their delocalized electron densities (represented by the total magnitude values of the carbon ring quadrupole moments) have greater magnitudes. Explosives containing electron-withdrawing nitro groups will also be less sensitive if they have electron-donor groups. Nitroaromatics compounds become more insensitive when the number of electron-donor groups increases and the number of nitro groups or another electron-withdrawing group decreases. The results obtained showed that the DMA method can be applied to polinitroaromatics explosive compounds to discuss the impact sensitivity of energetic materials from the research of the electronic density properties, represented by multipoles.

1 INTRODUÇÃO

Embora tenham contribuído grandemente para a destruição de patrimônios e a morte de milhões de pessoas, os materiais energéticos também auxiliaram na execução de fabulosas obras de engenharia, como a estátua do Cristo Redentor, localizada no Rio de Janeiro, Brasil, que, sem a utilização desses agentes explosivos, levaria centenas de anos para ser construída se contasse apenas com a força braçal dos operários.

Existe uma variedade de aplicações para os materiais energéticos, dentre as quais podemos citar: aplicações à engenharia, como no exemplo citado acima, e à indústria de mineração; aplicações industriais, tais como no uso de rebites explosivos para a construção de aeronaves, em propulsores de foguetes, típica aplicação dual, ou seja, civil e militar, e em aplicações para fins estritamente militares.

Desenvolvimentos recentes de materiais energéticos têm se voltado para redução da sensibilidade desses materiais, a fim de se evitar explosões acidentais por choque, impacto ou efeitos térmicos, durante o transporte ou armazenamento (KUBOTA, 2001; Military Explosives, 1984). Há também grandes preocupações com graves problemas ambientais causados por indústrias bélicas devido à presença de explosivos, os quais são estocados, manufaturados ou usados indevidamente no meio ambiente (DARRACH et al, 1998; JEKINS et al, 2002).

Nos Estados Unidos e na Alemanha existe um grande número de locais bastante contaminados por explosivos e munições em geral (DARRACH et al, 1998). No Brasil, civis podem produzir ou importar esses materiais de alta energia somente com autorização do Ministério da Defesa, através do DFPC – Diretoria de Fiscalização de Produtos Controlados e de suas representações espalhadas pelo Brasil, locais onde trabalham vários engenheiros químicos egressos do IME. Apesar do controle do Exército, ainda há risco de contaminação.

No caso de superfícies aquáticas, a principal fonte de contaminação por materiais energéticos está relacionada, em especial, aos processos industriais de produção de explosivos e munições (RODGERS et al, 2001).

No Brasil, pesquisas teóricas acerca de propriedades de materiais energéticos, em particular de estados excitados moleculares e sua correlação com a sensibilidade ao impacto, é praticamente inexistente. Uma consulta do Diretório de Grupos de Pesquisa do CNPq revela que exceções seriam os trabalhos oriundos do nosso grupo de pesquisa do IME, com estudos

recentes em estados excitados de moléculas componentes de materiais energéticos (BORGES Jr., 2008; BORGES Jr., 2008; BORGES Jr. et al, 2009) e de correlação estrutura-propriedade (BORGES Jr., 2008).

Do exposto, fica evidente a necessidade de estudar os mais diversos aspectos relacionados aos materiais energéticos. Esta dissertação, em particular, usou os métodos da Química Teórica e Computacional, em especial um método para a análise da densidade eletrônica que não havia sido usado previamente para estudar a densidade eletrônica de materiais energéticos e sua correlação com a sensibilidade ao impacto. Buscamos neste trabalho dois grandes objetivos: (i) estudar detalhadamente a densidade eletrônica de moléculas, derivadas de trinitrobenzeno, componentes de materiais energéticos e; (ii) relacionar a sensibilidade ao impacto destas moléculas explosivas com densidades eletrônicas moleculares.

Neste capítulo apresentaremos definições e conceitos gerais acerca dos materiais energéticos, com destaque para as questões associadas à sensibilidade destes materiais, foco desta dissertação.

1.1 DEFINIÇÃO DE MATERIAIS ENERGÉTICOS

Materiais energéticos, usados tanto em aplicações civis como militares, são compostos químicos ou misturas de compostos dotados de conteúdo energético que, quando submetidos a estímulos mecânicos, térmicos ou elétricos, podem produzir reações exotérmicas violentas. Estas reações resultam em produção de calor, expansão de gases, ondas de choque e fragmentação (KUBOTA, 2001; Military Explosives, 1984).

Os materiais energéticos podem deflagrar ou detonar (KUBOTA, 2001). A diferença entre deflagração e detonação está na velocidade de queima destes materiais. Deflagração é o processo no qual a energia liberada se propaga em velocidades de queima subsônicas e não produz ondas de choque. A detonação, por outro lado, é quando o processo de queima alcança velocidades supersônicas, gerando de ondas de choque com velocidades que variam entre 2.000 a 9.000 metros por segundo (Military Explosives, 1984, p. 3-1).

1.2 BREVE HISTÓRICO DO DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS ENERGÉTICOS

A pólvora negra é comumente considerada a primeira composição explosiva. Em 220 a.C. na China foi relatado um acidente envolvendo pólvora negra. Nesta ocorrência alguns

alquimistas chineses acidentalmente produziram pólvora negra, enquanto separavam ouro de prata, durante uma reação a baixa temperatura. Eles adicionaram nitrato de potássio (KNO_3) e enxofre ao minério de ouro na caldeira alquimista, mas esqueceram de adicionar carvão vegetal na primeira etapa da reação. Ao tentar corrigir o erro, os chineses adicionaram o carvão vegetal na última etapa. Isso resultou em uma enorme explosão (AKHAVAN, 2004, p. 1).

Os ingredientes da pólvora negra são o salitre (sal de nitrato de potássio), enxofre e carbono, este último oriundo do carvão vegetal e responsável pela sua cor negra. Em 1249 Roger Bacon, monge inglês, produziu pólvora negra com nitrato de potássio. Em 1320 o monge alemão Berthold Schwartz, estudando os trabalhos de Bacon, produziu pólvora negra e estudou suas propriedades. Os resultados das pesquisas de Schwartz provavelmente aceleraram a adoção da pólvora negra na Europa central. Ao final do Século XIII muitos países usaram pólvora negra como armamento militar para destruir castelos e cidades. Entre 1400 e 1800 o desenvolvimento de materiais explosivos ficou restrito, principalmente, a melhorias na fabricação da pólvora negra e suas aplicações (Military Explosives, 1984).

Os séculos XIX e XX foram marcados pelos grandes avanços no desenvolvimento dos materiais energéticos e tecnologias relacionadas, das quais citaremos as mais relevantes: No século XIX foram desenvolvidos o fulminato de mercúrio (1800); a tetranitroanilina (1826); o perclorato de amônio (1832); o ácido pícrico (1843); a nitroglicerina (1846); o aparelho de teste para medir a pressão do explosivo em canhões (1850); o trinitrotolueno – TNT (1863); a nitrocelulose (1864); a dinamite (1867); a nitroguanidina (1875); a pólvora sem fumaça (1884) e o ciclo-1,3,5-trimetileno-2,4,6-trinitramina – RDX (1899), (Military Explosives, 1984), este último usado extensivamente nos dias de hoje, inclusive pelo Exército Brasileiro que o produz. No século XX merecem destaque o desenvolvimento do cordel detonante (1902); da azida de chumbo (1906); do hexanitrozobenzeno (1906); da 2,3,4,6-tetranitroanilina (1910); do 2,4-dinitrotolueno – 2,4-DNT (1931); do hexanitrostilbeno – HNS (1966); e do 1,3,5-triamina-2,4,6-trinitrobenzeno – TATB (1978). (AKHAVAN, 2004).

1.3 CLASSIFICAÇÃO DE MATERIAIS ENERGÉTICOS

Ao longo do século XX foram estabelecidos alguns tipos de classificações dos explosivos. Em particular, os materiais explosivos podem ser classificados de acordo com sua natureza química ou pela combinação de seu desempenho e aplicações (AKHAVAN, 2004).

Segundo a natureza química os compostos explosivos podem ser classificados em:

- Compostos nitro;
- Ésteres nítricos;
- Nitraminas;
- Derivados dos ácidos clórico e perclórico;
- Azidas;
- Outros compostos capazes de produzir uma explosão, tais como os fulminatos e as acetilidas; compostos enriquecidos de nitrogênio, como por exemplo, o tetrazeno, os peróxidos e as ozonidas, dentre outros.

Os grupos moleculares que possuem propriedades explosivas são chamados de explosóforos (GÓMEZ, 1963).

De acordo com a combinação do desempenho e forma de utilização, os explosivos podem ser classificados em (AKHAVAN, 2004, p. 21):

- Baixo explosivos ou propelentes;
- Explosivos primários ou iniciadores e;
- Explosivos secundários.

Os baixo explosivos ou propelentes são materiais combustíveis, contendo em si mesmo todo o oxigênio necessário para sua combustão. (DAVIS, 1943) Estes materiais queimam, mas não explodem a não ser quando confinados. Como exemplos de propelentes existem: a pólvora negra e a pólvora sem fumaça.

Os explosivos primários ou iniciadores são materiais energéticos altamente sensíveis, facilmente detonados por calor, faísca, impacto ou fricção. Devido a sua alta sensibilidade, esses materiais são extremamente perigosos. (Military Explosives, 1984) Exemplos de explosivos iniciadores são: azida de chumbo (PbN_6) e azida de prata (AgN_3). Suas estruturas químicas estão representadas na FIG. 1.1.

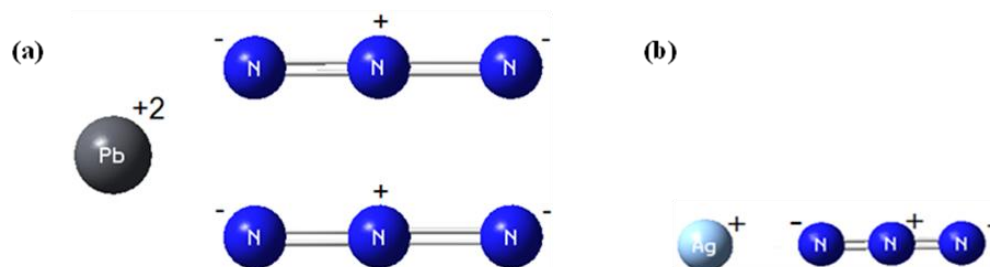


FIG. 1.1: Estruturas químicas de explosivos primários. a) azida de chumbo; b) azida de prata.

Os explosivos secundários possuem um grande poder destruidor e detonam mediante um choque produzido pela explosão de um adequado explosivo primário (DAVIS, 1943). Estes materiais não detonam facilmente quando são aquecidos, submetidos a impactos (AKHAVAN, 2004) e faíscas elétricas (Military Explosives, 1984). Podem ser citados como exemplos de explosivos secundários o 2,4,6-trinitrofenol (ácido pícrico – PA: $C_6H_3N_3O_7$), o ciclo-1,3,5-trimetileno-2,4,6-trinitramina (RDX: $C_3H_6N_6O_6$), ciclo-1,3,5,7-tetrametileno-2,4,6,8-tetranitramina (HMX: $C_4H_8N_8O_8$) e o 1,3,5-triamina-2,4,6-trinitrobenzeno (TATB: $C_6H_6N_6O_6$). Suas estruturas químicas estão representadas na FIG. 1.2.

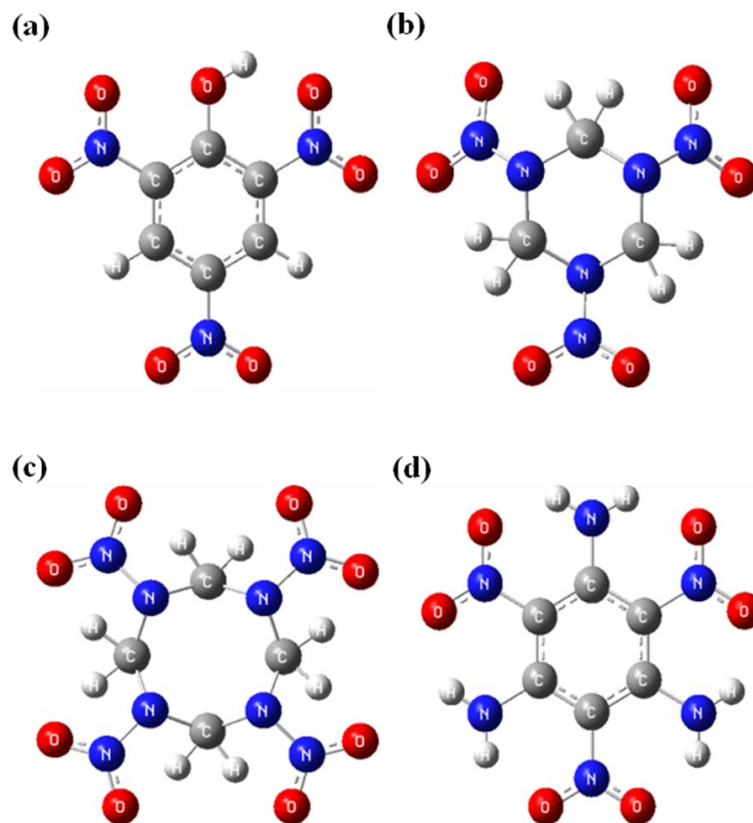


FIG. 1.2: Estruturas químicas de explosivos secundários. a) ácido pícrico; b) RDX; c) HMX; d) TATB.

1.4 TESTE DE SENSIBILIDADE AO IMPACTO: TESTE DO CARNEIRO DE CHOQUE

Variados estímulos externos podem levar a liberação de energia contida em materiais energéticos. Conhecer a resposta de um material energético específico a estímulos externos é de grande importância em termos de segurança e adequabilidade desse material para uma dada aplicação (Military Explosives, 1984). Por conseguinte, para empregar os materiais energéticos de forma segura e adequada são realizados testes padronizados que visam determinar, entre outras propriedades, a sensibilidade ao impacto.

A sensibilidade ao impacto ($h_{50\%}$) é um parâmetro experimental determinado a partir da altura (h) de onde um dado peso cai sobre uma pequena quantidade de material explosivo; o seu valor corresponde à altura de soltura do peso com a probabilidade de 50% de iniciar uma explosão. Quanto menor a altura da queda, maior será a sensibilidade ao impacto (DAVIS, 1943). Em outras palavras, materiais insensíveis têm grandes valores de $h_{50\%}$. Os resultados provenientes desse teste devem ser avaliados com cautela e considerados mais qualitativos e indicadores de tendências do que quantitativos, pois tal teste é realizado em laboratórios e em equipamentos diferentes, e os resultados podem depender até do operador do equipamento (DAVIS, 1943; Military Explosives, 1984).

1.5 PESQUISAS RELACIONADAS AO TEMA PROPOSTO

A correlação entre a sensibilidade ao impacto e propriedades moleculares de materiais energéticos tem sido estudada especialmente nos últimos trinta e cinco anos. Embora essa abordagem esteja sujeita a críticas (DLOTT, 2003) e, como Brill e James mostram (BRILL e JAMES, 1993), esses tipos de correlações mascaram os mecanismos químicos dominantes do início das reações, como acentuado por Rice e Hare, não deve ser usado para suas interpretações, mas “o bastante para identificar propriedades moleculares que indicam a sensibilidade ao impacto” (RICE e HARE, 2002).

Inspirados em trabalhos anteriores, seguiremos nesta dissertação essa proposta de relacionar propriedades moleculares ao comportamento macroscópico do cristal, e verificar como tais propriedades podem esclarecer as origens desses comportamentos.

Adolph e seus colaboradores (ADOLPH et al, 1981) relacionam a sensibilidade ao impacto com o balanço de oxigênio, que é a proporção de oxigênio contida no material explosivo necessária para sua oxidação completa (Military Explosives, 1984). O balanço de oxigênio pode ser considerado como um parâmetro molecular qualitativamente relacionado ao desempenho do explosivo (ADOLPH et al, 1981).

Politzer et al (1991) relacionam a sensibilidade ao impacto de 7 explosivos nitraminas e 5 explosivos nitroalifáticos com a massa molar total e o inverso dos comprimentos das ligações N–NO₂ e C–NO₂. De acordo com esses pesquisadores, o inverso dos comprimentos das ligações representa a força das ligações e as massas molares são indicações do tamanho molecular. As distâncias das ligações N–NO₂ foram obtidas pela análise cristalográfica e as distâncias das ligações C–NO₂ foram calculadas com o nível HF/3-21G.

Em outro estudo, o grupo de Politzer sugeriu que a sensibilidade ao impacto de nitroaromáticos e nitroeterocíclicos, estabilizada pela deslocalização eletrônica, poderia estar relacionada quantitativamente aos graus de separação de carga interna e a presença de potenciais eletrostáticos bastante positivos em suas superfícies moleculares (MURRAY et al, 1995). Esses autores calcularam o potencial eletrostático da superfície molecular e seus desvios médios de 14 nitroaromáticos com o nível HF/STO-5G*. Para as 6 moléculas nitroeterocíclicas as geometrias foram calculadas com o nível HF/3-21G* e os potenciais eletrostáticos com os níveis HF/STO/5G* e HF/6-31G*. Através de seus resultados, sugeriram que um fator chave na determinação da sensibilidade ao impacto de um composto poderia estar no grau com que o efeito de estabilização da deslocalização de carga é equilibrado com respeito ao efeito sacador de elétrons característico dos grupos nitro (MURRAY et al, 1995). Eles também sugeriram que a sensibilidade ao impacto aumenta com a diminuição da força da ligação C-NO₂, e esta tende a tornar-se mais fraca à medida que o valor máximo do potencial eletrostático dessa ligação torna-se mais positivo. Para os nitroaromáticos obteve-se coeficiente de correlação igual a 0,989 e o desvio padrão foi de 13,9 cm. Enquanto para os nitroeterocíclicos o coeficiente de correlação foi de 0,963 e o desvio padrão de 31,3 cm.

Em outra investigação (MURRAY et al, 1998) o grupo de Politzer relaciona a sensibilidade ao impacto de explosivos nitroaromáticos, nitraminas e nitroheterocíclicos não somente com o potencial eletrostático na superfície molecular, mas também com seus valores médios positivos e negativos, e com uma propriedade que mede a tendência de moléculas a realizar interações não covalentes. O coeficiente de correlação para os nitroaromáticos foi de 0,990 e o desvio médio foi de 14 cm. Para as nitraminas, o coeficiente de correlação foi de 0,998 e o desvio médio foi de 8 cm.

Ao analisar o potencial eletrostático na superfície molecular de 34 polinitroaromáticos e benzofuroxanos, calculado com o nível B3LYP/6-31G* em suas geometrias otimizadas, Rice e Hare sugeriram que a sensibilidade ao impacto poderia estar relacionada ao grau de deficiência eletrônica nas ligações covalentes (RICE e HARE, 2002). Para nitroaromáticos e benzofuroxanos a sensibilidade aparentemente estaria relacionada ao grau de distribuição do potencial positivo localizado no anel aromático ou na ligação C-NO₂. Eles constataram que o acúmulo de cargas positivas localizadas sobre as regiões de ligação covalente dos compostos contendo grupos nitro são características de explosivos altamente sensíveis. Em explosivos insensíveis este comportamento não é aparente. Rice e seus colaboradores desenvolveram

cinco modelos para correlacionar a sensibilidade ao impacto com parâmetros conectados ao potencial eletrostático. Os modelos desenvolvidos foram aplicados a um conjunto de teste de 15 explosivos de uma variedade de famílias químicas para testar a capacidade preditiva desses modelos. O primeiro modelo relaciona $h_{50\%}$ com o potencial eletrostático médio no centro da ligação X–H (X = O, C ou N) nos sistemas nitroaromáticos. O coeficiente de correlação foi de 0,96 e o desvio padrão foi de 26,1 cm. O segundo modelo relaciona $h_{50\%}$ com os valores médios positivos e negativos do potencial eletrostático na superfície molecular. O coeficiente de correlação foi de 0,94 e o desvio padrão foi de 31,2 cm. O terceiro modelo relaciona $h_{50\%}$ com um parâmetro que mede o grau de equilíbrio entre os potenciais positivos e negativos na isosuperfície. O coeficiente de correlação foi de 0,80 e o desvio padrão foi de 54,9 cm. O quarto modelo relaciona a sensibilidade ao impacto com o calor de detonação das moléculas estudadas. O coeficiente de correlação foi de 0,97 e o desvio padrão foi de 24,1 cm. O quinto e último modelo de correlação combina as propriedades aplicadas nos modelos 3 e 4, e obteve coeficiente de correlação de 0,95 e desvio padrão de 28,1 cm.

Recentemente, Yau e seus colaboradores (YAU et al, 2009) buscaram determinar a origem de inconsistências na descrição de Átomos em Moléculas (AIM - Atoms-in-Molecules) da densidade eletrônica de moléculas isoladas de materiais energéticos e avaliar a viabilidade do método AIM para modelar a sensibilidade ao impacto de materiais energéticos. Eles calcularam as funções de onda de Kohn-Sham, com o método DFT, 9 moléculas de várias famílias químicas, usando os funcionais PW91, B3LYP, PBE e os conjuntos de funções de base Gaussianas 6-31G*, 6-311++G(2d,2p) e 6-311++G(3df,3pd). De acordo com seus resultados, o método DFT deve levar a variações significativas na topologia da densidade eletrônica para moléculas que formam cristais de materiais energéticos, analisado na estrutura AIM, e eles enfatizaram que esses cálculos, até o momento, não podem ser usados para estabelecer correlações entre os resultados AIM e a sensibilidade ao impacto de materiais energéticos.

Zhang et al (2005) seguiram um novo caminho para avaliar a sensibilidade de compostos explosivos por meio do método BLYP/DNP usado para otimizar as geometrias e calcular as cargas de Mulliken (ZHANG et al, 2005). Eles estabeleceram uma correlação entre a sensibilidade e as estruturas eletrônicas de 38 nitroaromáticos através das cargas de Mulliken dos grupos nitro. De acordo com esses pesquisadores, quanto maiores forem as cargas negativas de Mulliken do grupo nitro, menor a habilidade desse grupo em atrair

elétrons, mais estável é o composto contendo grupos nitro e, portanto, a sensibilidade ao impacto do material seria mais baixa.

De acordo com Su-Hong e colaboradores, a sensibilidade ao impacto de explosivos contendo grupos nitro e amina pode ser relacionada aos modos normais de vibração de fônons da rede cristalina (SU-HONG et al, 2007). De acordo com suas investigações, as taxas de transferência de energia dadas pelo choque são diretamente proporcionais ao número de estados vibracionais em regiões chamadas *doorway*, correspondendo a modos vibracionais de baixa frequência. As taxas de transferência de energia foram linearmente correlacionadas as sensibilidades ao impacto de explosivos com estruturas e massas molares similares. Os cálculos foram realizados com o nível B3P86/6-31G(d,p).

Song et al (2008) buscaram uma correlação entre $h_{50\%}$ e a razão (BDE/E), onde esta última propriedade representa a razão entre a energia de dissociação das ligações C–NO₂ e N–NO₂ (BDE – Bond Dissociation Energy) e a energia molecular (E) de moléculas nitraminas e polinitro benzoatos. Todos os cálculos de geometria e energia foram realizados através dos métodos B3LYP/6-31G* e UB3LYP/6-31G* para as moléculas e seus fragmentos, respectivamente. De acordo com seus resultados, existe uma pequena relação entre BDE e a sensibilidade do explosivo, mas há uma clara correlação entre $h_{50\%}$ e a razão BDE/E. Seu primeiro modelo correlaciona $h_{50\%}$ e (BDE/E) de explosivos nitraminas. O segundo modelo relaciona $h_{50\%}$ e (BDE/E) de explosivos de polinitro benzoatos. Ambos os modelos obtiveram coeficiente de correlação igual a 0,99. Esses pesquisadores concluíram que (BDE/E) deve ser um indicador prático razoável de sensibilidade ao impacto.

Recentemente, Borges Jr. (2008) propôs um estudo da sensibilidade de materiais energéticos através da decomposição da densidade eletrônica em multipolos elétricos localizados nos sítios atômicos. Decompôs a densidade eletrônica de diazociclopropanos, potenciais candidatos a materiais energéticos, em monopolos, dipolos e quadrupolos usando a Análise de Multipolos Distribuídos (DMA – Distributed Multipoles Analysis), técnica desenvolvida por Stone (STONE, 1981; STONE, 2005) e PRICE (1983). As geometrias moleculares dos diazociclopropanos foram otimizadas e suas densidades eletrônicas calculadas com o método B3LYP/6-31G(d,p). Foi verificado que o número de elétrons removidos dos átomos de carbono do anel e o acúmulo de cargas nos átomos de nitrogênio ligados diretamente aos carbonos do anel aumentam com o aumento do número de grupos diazo. Essas propriedades foram relacionadas à sensibilidade ao impacto e à facilidade da quebra das ligações C–N em um processo de decomposição. Neste trabalho, seguiremos a

mesma abordagem para moléculas explosivas de nitroaromáticos a qual usamos a densidade eletrônica, decomposta de acordo com o método DMA, para estudar três possíveis modelos de sensibilidade, diretamente inspirado em propostas anteriores, mas focando em uma análise acurada da densidade eletrônica molecular.

No Capítulo 2 faremos uma breve abordagem teórica sobre a metodologia envolvida para realização dos cálculos. No Capítulo 3 mostraremos os métodos computacionais utilizados para a otimização da geometria, o cálculo de frequência e decomposição da densidade eletrônica. O Capítulo 4 será dedicado a discussão dos resultados obtidos neste trabalho. Apresentaremos os conjuntos de moléculas estudadas e seus dados de sensibilidade ao impacto experimental, discutiremos a densidade eletrônica dessas moléculas e os modelos desenvolvidos para previsão da sensibilidade ao impacto. Finalmente, as conclusões são apresentadas no Capítulo 5.

2 METODOLOGIA

Os métodos teóricos e computacionais para a obtenção de várias propriedades de moléculas componentes de materiais energéticos, por meio de cálculos baseados em aproximações da Mecânica Quântica, podem ser de extrema importância por diversas razões (RICE e BYRD, 2006), das quais podem ser citadas as seguintes:

- Otimização dos custos com equipamentos e reagentes.
- Diminuição do tempo de síntese dos compostos.
- Possibilidade de eliminar um indesejado candidato a material energético antes da etapa de síntese em laboratório.
- Diminuição dos riscos de acidentes.

Neste capítulo faremos uma breve apresentação dos métodos usados nesta dissertação.

Todos os químicos usam modelos. Estudantes de química, por exemplo, que estão iniciando seus estudos nesta área usam modelos plásticos para lhes ajudar a entender e visualizar as estruturas das moléculas. É importante salientar que os modelos não são a perfeita representação da realidade, mas uma forma aproximada de representá-la.

Simulações computacionais de Química Quântica de estruturas e reações químicas baseiam-se em um conjunto de regras pré-definidas, apoiadas nas leis físicas fundamentais. Estas simulações permitem que os pesquisadores estudem fenômenos químicos através de cálculos em computadores, permitindo assim obter informações sobre moléculas e reações que de outra forma seriam impossíveis ou improváveis de serem observadas experimentalmente com todos os detalhes fornecidos pelos cálculos.

Este trabalho utilizou modelos baseados na Química Quântica, que utiliza a Mecânica Quântica e aproximações para descrever as moléculas em termos de suas interações núcleo-núcleo, núcleo-elétron e elétron-elétron, e a geometria molecular, em termos dos arranjos de energia mínima dos núcleos.

O objetivo principal da Química Quântica é a obtenção de soluções da equação de Schrödinger para a determinação exata das propriedades de sistemas atômicos e moleculares. Visto que a solução exata da equação de Schrödinger não é possível (com exceção do átomo de hidrogênio e de alguns outros sistemas simples), é necessária a aplicação de métodos aproximados (ROGERS, 2003; CASTRO e CANUTO, 2007). A equação de Schrödinger (2.1) descreve a função de onda de uma partícula (FORESMAN, et, al., 1996):

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \Psi(r, t) = E\Psi(r, t) \quad (2.1)$$

Nesta equação, Ψ é a autofunção, m é a massa da partícula, \hbar é a constante de Planck e V é o campo potencial no qual a partícula está se movendo. O produto de Ψ com o seu complexo conjugado $\Psi^*\Psi$, escrito como $|\Psi|^2$ é interpretado como a densidade de probabilidade de encontrar dada partícula em certa região do espaço.

A equação de Schrödinger, para uma coleção de partículas, como uma molécula, é muito similar. Neste caso, Ψ passa a ser uma função das coordenadas de todas as partículas no sistema, assim como t .

A equação de Schrödinger independente do tempo segue abaixo (FORESMAN, et, al., 1996):

$$H\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (2.2)$$

onde E é a energia da partícula, e H é o *operador hamiltoniano*, que é composto pelas energias cinética, T , e potencial, V , (FORESMAN, et, al., 1996; CRAMER, 2004)

$$H = T + V \quad (2.3)$$

A energia cinética, T , que é um somatório sobre todas as partículas na molécula (FORESMAN, et, al., 1996, p. 255; CRAMER, 2004), pode ser separado nas contribuições dos núcleos e dos elétrons, conforme a equação abaixo:

$$T = T_M + T_{elctr} \quad (2.4)$$

onde T_M representa a energia cinética dos núcleos e T_{elctr} representa a energia cinética dos elétrons.

A energia potencial representa a interação coulombiana entre cada par de entidades carregadas (FORESMAN, et, al., 1996) e também pode ser separada nas contribuições da energia potencial núcle-núcleo, núcleo-elétron e elétron-elétron.

Desta forma, o operador hamiltoniano pode ser escrito da seguinte forma:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_I^M \nabla_I^2 - \sum_i^N \sum_I^M \left(\frac{Z_I}{|R_I - r_i|} \right) + \sum_i^N \sum_{j < i}^N \left(\frac{1}{|r_i - r_j|} \right) + \sum_I^M \sum_{J < I}^M \left(\frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \right) \quad (2.5)$$

onde o dois primeiros termos da equação acima correspondem as energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, e os três termos restantes correspondem às energias potenciais elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente. i representa os elétrons, I é o centro atômico, N é o número de elétrons, M é o número de núcleos, Z

representa o número atômico, $|R_I - r_i|$ a distância entre o núcleo I e o elétron i , $|r_i - r_j|$ a distância entre os elétrons e $|R_I - R_J|$ a distância entre os núcleos.

Infelizmente, a equação de Schrödinger não pode ser resolvida com exatidão mesmo para sistemas multieletrônicos simples. Vejamos a seguir as aproximações que devem ser feitas para se resolver a equação de Schrödinger de forma aproximada.

2.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

A primeira das diversas aproximações usadas para aproximar a solução da equação de Schrödinger é chamada de aproximação de Born-Oppenheimer. Ela simplifica o problema molecular geral através da separação dos movimentos nucleares e eletrônicos (FORESMAN, et, al., 1996; ROGERS, 2003).

Assim, a forma da função Ψ pode ser escrita como um produto de duas funções:

$$\Psi(r, R) = \psi(r, R)\varphi(R) \quad (2.6)$$

onde $\psi(r, R)$ depende das coordenadas dos elétrons e é parametrizada em relação às coordenadas dos núcleos, e $\varphi(R)$ depende somente das coordenadas nucleares.

Realizando a separação da parte eletrônica e nuclear, temos as seguintes equações:

$$H_{eletr} \psi_{eletr}(r, R) = E_{eletr}(r, R)\psi_{eletr}(r, R) \quad (2.7)$$

$$H_M \varphi_M(R) = E_M(R)\varphi_M(R) \quad (2.8)$$

onde H_{eletr} e H_M são, respectivamente, os operadores hamiltonianos eletrônico e nuclear, que podem ser escritos da seguinte forma:

$$H_{eletr} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_I^M \left(\frac{Z_I}{|R_I - r_i|} \right) + \sum_i^N \sum_{j<i}^N \left(\frac{1}{|r_i - r_j|} \right) \quad (2.9)$$

$$H_M = \frac{1}{2} \sum_I^M \nabla_I^2 + \sum_I^M \sum_{J<I}^M \left(\frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \right) \quad (2.10)$$

2.2 O MÉTODO HARTREE-FOCK

Uma solução exata para a equação de Schrödinger, mesmo após a separação de Born-Oppenheimer, não é possível, para a quase totalidade dos sistemas moleculares. A exceção é o íon molecular H_2^+ , resolvido analiticamente em coordenadas elípticas com a aproximação de Born-Oppenheimer nos anos cinquenta. Contudo, um número de suposições simplificadas e procedimentos sistemáticos permitem obter uma possível solução aproximada para uma vasta gama de moléculas.

Uma das aproximações a serem consideradas veio da interpretação de $|\psi|^2$ como uma densidade de probabilidade de localização dos elétrons no sistema. A teoria dos orbitais moleculares permite decompor ψ em uma combinação de funções de um elétron, os orbitais moleculares: $\varphi_1, \varphi_2, \dots$. Para satisfazer algumas das condições em ψ , nós selecionaremos conjuntos de orbitais moleculares ortonormalizados (FORESMAN, et. al., 1996):

$$\iiint \varphi_i^* \varphi_i dx dy dz = 1 \quad (2.11)$$

$$\iiint \varphi_i^* \varphi_j dx dy dz = 0; \quad i \neq j$$

O caminho simples possível de fazer com que ψ seja uma combinação destes orbitais moleculares é pela formação de seu *produto de Hartree*:

$$\psi(r) = \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \dots \varphi_n(r_n) \quad (2.12)$$

Contudo, tal função não é antissimétrica, visto que o intercâmbio de dois r_i 's (equivalente a trocar os orbitais de dois elétrons) não resulta em uma mudança de sinal, requisito indispensável para uma função de onda para descrever um sistema de férmions. Portanto, este produto de Hartree é uma função de onda inadequada ao não obedecer o princípio da indistinguibilidade.

Pelo princípio da indistinguibilidade de sistemas fermiônicos (como os elétrons), a antissimetria da função de onda que descreve um sistema de muitos elétrons é fundamental perante uma troca de orbitais de pares de elétrons neste sistema.

A função de onda eletrônica (que é uma combinação de orbitais moleculares) pode ser expandida em um conjunto completo de funções determinantis, os chamados *determinantes de Slater*, visto que a antissimetria é uma propriedade dos determinantes (CASTRO e CANUTO, 2007; LEWARS, 2004). Porém, este problema pode oferecer grandes

complicações, e uma adequada aproximação inicial consiste na utilização de um único determinante, otimizado convenientemente. Este é o cerne do *Método Hartree-Fock (HF)*.

Antes de discutirmos sobre o determinante de Slater, temos que incluir um fator que até agora não havia sido mencionado: o *spin do elétron*. A Equação 2.12 considera cada orbital molecular ocupado somente por um elétron. Porém, muitos cálculos são do tipo *camada fechada*, onde os orbitais são ocupados por dois elétrons de spins opostos, spin “para cima” ou “para baixo”, que representaremos por α e β , respectivamente. Usaremos a notação $\alpha(i)$ e $\beta(i)$ para designar os valores de α e β para o elétron i ; assim, $\alpha(1)$, por exemplo, é o valor de α para o elétron 1. (CASTRO e CANUTO, 2007; FORESMAN, et, al., 1996)

Multiplicar um orbital molecular por α ou β representa incluir o spin eletrônico como parte da autofunção eletrônica total ψ . O produto do orbital molecular é uma função spin, que representa uma função da localização de onda do elétron e seu spin (coordenadas espaciais e spin), é definido como um *spin-orbital molecular*, para o qual utilizaremos a notação $\chi(x_i)$:

$$\chi(x_i) = \varphi_i(r_i)\alpha(i) \quad \text{ou} \quad \chi'(x_i) = \varphi_i(r_i)\beta(i) \quad (2.13)$$

Segundo o *Método Hartree-Fock (HF)*, a função de onda para muitos elétrons pode ser descrita como

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

Assumindo que os χ' s são ortonormais, o fator $1/\sqrt{N!}$ é uma constante de normalização de $\psi(r)$. O fato de se introduzir uma simplificação através da aproximação por um único determinante faz com que o problema de se obter uma função de onda dependente de N elétrons seja substituído pelo problema de se encontrar N funções de onda de um elétron somente, ou seja, os spin-orbitais moleculares (FORESMAN, et, al., 1996).

Ao trocar duas linhas do determinante de posição estamos fazendo nada mais do que trocar as coordenadas de dois elétrons, o que, de acordo com uma propriedade dos determinantes, implica em inverter seu sinal. Ou seja, a função de onda HF, definida segundo um único determinante de Slater, é antissimétrica perante um intercâmbio das coordenadas de dois elétrons. Se dois spin-orbitais moleculares, em um determinante, possuírem colunas

idênticas, ele será automaticamente anulado. Esta propriedade está em plena concordância com o *Princípio da Exclusão de Pauli*, o qual afirma que é impossível dois elétrons ocuparem o mesmo estado quântico, isto é, o mesmo spin-orbital molecular (LEWARS, 2004).

2.3 FUNÇÕES DE BASE

A aproximação seguinte envolve expressar os orbitais moleculares como combinações lineares de um conjunto pré-definido de funções de um elétron, conhecidas como funções de base (LEWARS, 2004). Estas funções de base são normalmente centradas nos núcleos, assim como os orbitais atômicos.

Um orbital molecular individual é definido como:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} g_{\mu} \quad (2.15)$$

onde N é o número de funções do conjunto e os $c_{\mu i}$'s são conhecidos como *coeficientes de expansão do orbital molecular*. As funções de base $g_1 \dots g_N$ também são escolhidas normalizadas (FORESMAN, et, al., 1996; ROGERS, 2003).

O software *Gaussian* (FRISCH et al, 2004) e outros programas de estrutura eletrônica *ab initio* usam funções atômicas tipo gaussianas como funções de base. As funções gaussianas têm a seguinte forma geral:

$$g(\alpha, r) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (2.16)$$

onde $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$; n , m e l são números inteiros; α é uma constante que determina o tamanho da função (extensão radial); c é uma constante de normalização.

As funções tipo gaussianas cartesianas, em função de sua simetria, podem ser classificadas como:

$$\begin{array}{ll} n + m + l = 0 & \rightarrow \text{função tipo } s \\ n + m + l = 1 & \rightarrow \text{função tipo } p \\ n + m + l = 2 & \rightarrow \text{função tipo } d \\ n + m + l = 3 & \rightarrow \text{função tipo } f \end{array}$$

Existem três tipos de funções gaussianas representativas daquelas mais utilizadas em cálculos de química quântica, que podemos ilustrar pelas simetrias s , p_y e d_{xy} :

$$\begin{aligned} g_x(\alpha, r) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \\ g_y(\alpha, r) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} ye^{-\alpha r^2} \\ g_{xy}(\alpha, r) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} xye^{-\alpha r^2} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Combinações lineares de *gaussianas primitivas* como estas são usadas para formar as funções de base propriamente ditas. Estas funções são chamadas de *gaussianas contraídas* e possuem a seguinte forma:

$$\chi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (2.18)$$

onde os $d_{\mu p}$'s são constantes fixadas em um determinado conjunto de base. Note que funções contraídas são também normalizadas (FORESMAN, et, al., 1996; JENSEN, 2007).

2.4 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

A DFT – Density Functional Theory (Teoria do Funcional de Densidade) é um método para inclusão da correlação eletrônica que, nas últimas décadas, tornou-se uma importante abordagem para o estudo de estrutura eletrônica de sólidos e moléculas. A DFT obtém a energia eletrônica através da densidade eletrônica. A DFT possibilita o estudo de sistemas relativamente grandes ($N_{\text{átomos}} \geq 20$) com acurácia química aceitável, dependendo custo computacional, por vezes, menor, em comparação com métodos similares e tradicionais (DUARTE e ROCHA, 2007).

Os métodos baseados na Teoria do Funcional de Densidade, fundamentalmente derivam de pesquisas da Mecânica Quântica desde 1920, especialmente do modelo de Thomas-Fermi-Dirac, e do trabalho fundamental de Slater em Química Quântica, por volta de 1950. O método de aproximação DFT é baseado em uma estratégia para descrever a correlação eletrônica por meio de funcionais (funções da densidade eletrônica, que por sua vez, também é uma função) gerais da densidade eletrônica (FORESMAN, et, al., 1996).

Tais métodos devem suas modernas origens ao teorema de Hohenberg-Kohn, publicado em 1964, que demonstra a existência de um único funcional que determina exatamente a energia do estado fundamental e a densidade eletrônica. Contudo, o teorema não prevê a forma deste funcional (DUARTE e ROCHA, 2007).

De acordo com o trabalho de Kohn e Sham, os funcionais aproximados empregados pelos atuais métodos DFT dividem a energia eletrônica em vários termos (DUARTE e ROCHA, 2007; FORESMAN, et, al., 1996):

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.19)$$

onde E^T é a energia cinética, originária do movimento dos elétrons; E^V inclui termos descrevendo a energia potencial da atração núcleo-elétron e da repulsão entre pares de núcleos. E^J é o termo de repulsão elétron-elétron e E^{XC} é o termo de correlação-troca.

Todos os termos, exceto a repulsão núcleo-núcleo, são funcionais da densidade eletrônica ρ . E^J é determinada pela seguinte expressão:

$$E^J = \frac{1}{2} \int \int \rho(r_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.20)$$

Observe que $E^T + E^V + E^J$ é análoga a energia clássica da distribuição de carga ρ . O termo E^{XC} , na EQ. 2.19, descreve os termos remanescentes da energia, a saber:

- A energia de troca proveniente da antissimetria da função de onda da mecânica quântica.
- A correlação dinâmica nos movimentos dos elétrons individuais.

O termo E^{XC} é completamente determinado pela densidade eletrônica, ou seja, é um funcional dela, de acordo com demonstrações feitas por Hohenberg e Kohn. Na prática, E^{XC} é normalmente aproximado como uma integral que envolve somente as densidades de spin e seus gradientes:

$$E^{XC}(\rho) = \int f[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla\rho_\alpha(r), \nabla\rho_\beta(r)] dr^3 \quad (2.21)$$

Usamos ρ_α para representar a densidade de spin α , ρ_β para a densidade de spin β , e ρ para a densidade eletrônica total ($\rho_\alpha + \rho_\beta$).

E^{XC} é normalmente dividido em dois termos distintos, que são referidos como termos de *troca* e *correlação*. Matematicamente,

$$E^{XC} = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (2.22)$$

Estes dois termos são também funcionais da densidade eletrônica, e os funcionais definindo os dois componentes no lado direito da EQ. 2.22 são considerados *funcionais de troca* e *funcionais de correlação*, respectivamente. Ambos funcionais podem ser de dois diferentes tipos: funcionais *locais*, dependendo somente da densidade eletrônica ρ , e funcionais com *correções de gradiente*, dependendo tanto de ρ , quanto de seu gradiente $\nabla\rho$.

O funcional de troca local em geral é definido como segue:

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} dr^3 \quad (2.23)$$

onde ρ é uma função do vetor r . Esta forma foi desenvolvida para reproduzir a energia de troca de um gás de elétron uniforme. Por si mesma, contudo, ela não é adequada para descrever sistemas moleculares.

Becke formulou, em 1988, o seguinte funcional de troca de correto gradiente baseado no funcional de troca LDA, largamente usado nos trabalhos de química quântica:

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} dr^3 \quad (2.24)$$

onde $x = \rho^{4/3} |\nabla\rho|$. O parâmetro γ é escolhido para descrever as energias de troca conhecidas dos átomos de gás inerte, e Becke o obteve como 0,0042 hartree. Como a EQ. 2.24 deixa claro, o funcional de Becke é definido como uma correção de gradiente para o funcional de troca LDA local, e este funcional teve êxito em suprir as deficiências do funcional LDA.

Em uma via análoga, para o funcional de troca que acabamos de examinar, um funcional de correlação deve também ser melhorado através da adição de uma correção de gradiente.

Métodos de DFT puros são definidos pelo pareamento de um funcional de troca com um funcional de correlação. Por exemplo, o bem conhecido funcional BLYP pareia o funcional de troca de correto gradiente com o funcional com correção de gradiente de Lee, Yang e Parr (Lee et al, 1988).

Na prática, cálculos DFT de Kohn-Sham auto-consistentes são realizados de uma maneira iterativa, análoga ao cálculo de SCF.

A teoria de Hartree-Fock também inclui um termo de troca como parte de sua formulação. Recentemente, Becke formulou funcionais que incluem uma mistura dos termos de troca Hartree-Fock e DFT com o termo de correlação DFT (BECKE, 1993).

$$E_{\text{híbrido}}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.25)$$

onde os c 's são constantes. Por exemplo, um funcional de três parâmetros estilo Becke deve ser definido através da expressão seguinte:

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_X \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_C(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.26)$$

Na equação acima o parâmetro c_0 permite que algumas misturas de troca Hartree-Fock e LDA local sejam usadas. Além disso, a correção de gradiente de Becke para troca LDA é também incluída, alcançada pelo parâmetro c_X . Semelhantemente, o funcional de correlação local VWN3 é usado, e ele deve ser opcionalmente corrigido pela correção de correlação LYP através do parâmetro c_C . No funcional B3LYP, os valores dos parâmetros são aqueles especificados por Becke, determinados pelas energias de atomização, potenciais de ionização, afinidades de próton e energias atômicas da primeira fileira no conjunto de moléculas G1: $c_0 = 0,20$, $c_X = 0,72$ e $c_C = 0,81$. Note que Becke usa o funcional de correlação de 1991 Perdew-Wang em seu trabalho original em vez de VWN3 e LYP.

Diferentes funcionais podem ser construídos na mesma via, pela variação dos funcionais componentes (por exemplo, pela substituição do funcional de correlação de correto gradiente de 1991 de Perdew-Wang por LYP) e pelo ajuste dos valores dos três parâmetros.

Em geral, cálculos DFT prosseguem no mesmo caminho como cálculos Hartree-Fock, com a adição da avaliação do termo extra, E^X . Este termo não pode ser avaliado analiticamente por métodos DFT, assim ele é calculado via integração numérica.

Embora os métodos DFT possuam inúmeras vantagens, das quais duas foram descritas no início da seção, eles possuem um problema; consideram a auto-interação eletrônica. A interação de um elétron com ele mesmo não é nula, como ocorre no método HF.

O método híbrido Hartree-Fock/DFT, proposto por Becke, tem como objetivo incluir na DFT a parte do termo de troca exato do método HF que considera a correção da auto-interação eletrônica (DUARTE e ROCHA, 2007).

A DFT está em crescente desenvolvimento e constitui um método amplamente utilizado por vários pesquisadores no estudo das propriedades eletrônicas de sistemas químicos relacionadas às Químicas Orgânica, Inorgânica, de Superfícies, à Bioquímica, às Ciências dos Materiais e ao Meio Ambiente (DUARTE e ROCHA, 2007).

2.5 OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA

Pequenas mudanças na estrutura molecular normalmente produzem variações na energia e em outras propriedades de uma molécula. Tais variações são especificadas pela superfície de energia potencial, que é uma relação matemática entre a estrutura molecular e uma energia correspondente. Essa relação matemática pode ser representada por um gráfico bidimensional, para moléculas diatômicas, onde o eixo x representa a separação internuclear e o eixo y representa a energia potencial. A relação entre essas duas propriedades produz uma curva. Para sistemas maiores a superfície possui muitas dimensões, conforme representação na FIG. 2.1.

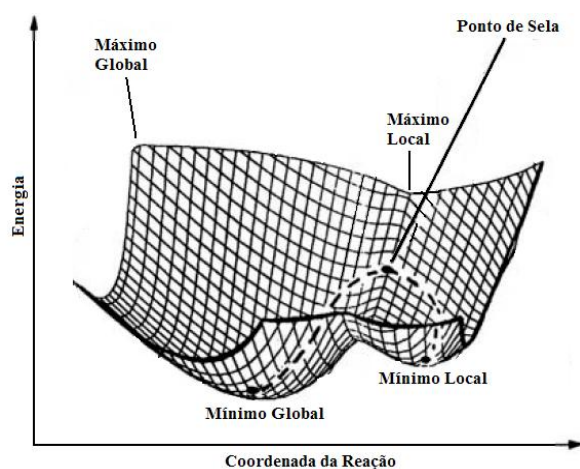


FIG. 2.1. Ilustração de uma superfície de energia potencial multidimensional. (LEWARS, 2004)

Cada ponto da superfície corresponde a valores específicos da energia da estrutura. Na figura estão representados cinco pontos representativos de interesse químico, a saber: máximo global, máximo local, mínimo global, mínimo local e ponto de sela (FORESMAN, 1996; JENSEN, 2007).

O máximo global é o ponto mais alto da superfície de energia potencial em todas as direções, portanto possui a energia mais elevada. O máximo local é o ponto de maior energia em uma região limitada da superfície. Tanto o mínimo global quanto o mínimo local correspondem a um vale na superfície de energia potencial, onde o movimento em qualquer direção leva ao aumento da energia. O mínimo global é o ponto de mais baixa energia na superfície. O mínimo local é mínimo da energia em uma região localizada na superfície de potencial. Estruturas localizadas em mínimos correspondem a estruturas de equilíbrio, nas quais diferentes mínimos representam diferentes conformações ou isômeros estruturais (no

caso de moléculas simples), ou reagentes e produtos para reações químicas. O ponto de sela corresponde a uma região em que há mínimos em todas as direções na superfície potencial, exceto em uma, que corresponde a um máximo (ponto de sela de primeira ordem) ou em mais direções (ponto de sela de n -ésima ordem). Uma estrutura localizada em um ponto de sela de primeira ordem corresponde a uma estrutura de transição entre duas estruturas de equilíbrio (FORESMAN, 1996).

Normalmente, o objetivo das otimizações de geometria é tentar localizar o mínimo da superfície de energia potencial. Esses tipos de otimizações são chamados de minimizações e, prevêm estruturas moleculares de equilíbrio. As otimizações também podem ser usadas para localizar estruturas de transição, correspondentes a pontos de sela.

A primeira derivada da energia, chamada de gradiente, é igual a zero em pontos mínimos, máximos e de sela (FORESMAN, 1996; JENSEN, 2007). As forças, por corresponderem ao negativo do gradiente de energia, são também zero nesses pontos. Chamamos de pontos estacionários os pontos onde as forças são nulas (FORESMAN, 1996; JENSEN, 2007; LEWARS, 2004), e tais pontos são localizados quando as otimizações são bem sucedidas. As forças indicam a direção ao longo da qual a energia diminui rapidamente e a magnitude de sua inclinação ao longo da superfície.

Além do gradiente, que é a primeira derivada da energia, muitos algoritmos também calculam a segunda derivada dessa energia em função das coordenadas moleculares, obtendo a matriz de constantes de força (isto é, das segundas derivadas da energia), conhecida como matriz Hessiana (FORESMAN, 1996; CRAMER, 2004; ROGERS, 2003; LEWARS, 2004). Tais constantes de forças especificam a curvatura da superfície no ponto calculado.

A otimização é finalizada quando ocorre a convergência. Basicamente, a otimização da geometria é convergida quando algumas condições pré-estabelecidas são satisfeitas (como, por exemplo, a variação de energia entre duas iterações sucessivas é menor que um dado valor). Os critérios de convergência usados no programa Gaussian 03 são os seguintes:

- As forças devem ser basicamente iguais a zero. Seus valores devem estar abaixo do valor pré-definido igual a 0,000450 hartree/bohr.
- O RMS das forças deve estar abaixo de 0,000300 hartree/bohr.
- O deslocamento calculado para o próximo passo da otimização deve ser menor que o valor limite de 0,001800 Angstrom.
- O RMS do deslocamento deve ser menor que 0,001200 Angstrom.

Para auxiliar a otimização de moléculas grandes existe uma exceção em relação aos critérios mostrados acima: quando as forças forem iguais a 1 centésimo do valor limite a geometria é considerada convergida, mesmo se o deslocamento seja maior que o valor pré-definido.

2.6 CÁLCULOS DE FREQUÊNCIA

Cálculos de frequência são realizados para diferentes objetivos, a saber: prever as frequências e intensidades dos espectros de infravermelho e Raman de moléculas; calcular constantes de forças para uma otimização de geometria e; identificar a natureza de pontos estacionários na superfície de energia potencial (FORESMAN, 1996). Esse último objetivo é mais detalhado abaixo.

Como descrito na subseção anterior, a geometria de uma determinada estrutura na superfície de energia potencial é convergida quando as forças no sistema são basicamente zero. A estrutura resultante, para ter relevância química, deve corresponder a um mínimo na superfície ou a um ponto de sela.

A identificação de mínimos ou pontos de sela pode ser feita observando a existência, ou não, de frequências imaginárias no arquivo de saída (output) do programa o qual foi utilizado para realizar o cálculo de otimização e de frequências. As frequências imaginárias são impressas no output como números negativos. O número de frequências imaginárias corresponde a n -ésima ordem do ponto de sela. Visto que pontos de sela de primeira ordem correspondem a estruturas de estado de transição, tais estruturas são caracterizadas por somente uma frequência imaginária.

Neste trabalho otimizamos as geometrias das moléculas estudadas para obtermos um mínimo. Em seguida, cálculos de frequência foram realizados para constatar que não houve frequências imaginárias.

2.7 ANÁLISE DE MULTIPOLOS DISTRIBUÍDOS

A Análise de Multipolos Distribuídos (DMA – Distributed Multipoles Analysis) (PRICE e STONE, 1983) é uma das inúmeras possibilidades para decompor a densidade eletrônica (RICO et al, 1999). Em especial, o método DMA decompõe a densidade eletrônica em multipolos elétricos localizados nos sítios atômicos de uma molécula. Os multipolos são divididos em monopolos, dipolos, quadrupolos, octopolos, etc. Nas moléculas estudadas neste

trabalho a expansão da densidade eletrônica em multipolos foi truncada no termo de quadrupolo. Os termos de multipolo elétrico localizados nos sítios atômicos têm uma interpretação física simples: os monopolos (Q_0) representam as cargas atômicas; os dipolos (Q_1) medem o grau de separação de cargas positivas e negativas, ou seja, o grau de polarização dos átomos nas moléculas; e os quadrupolos (Q_2) representam a deslocalização de cargas fora do plano (principalmente), com estes últimos normalmente relacionados a elétrons π . Os valores dos momentos de dipolos e quadrupolos correspondem aos valores de suas magnitudes (PRICE e STONE, 1983). Q_0 é dado em múltiplos da carga eletrônica fundamental e ($1,6 \times 10^{-19}$ C), Q_1 em múltiplos de ea_0 ($8,478 \times 10^{-30}$ C m) e Q_2 em múltiplos de ea_0^2 ($4,486 \times 10^{-40}$ C m²).

Das aplicações dessa técnica de decomposição da densidade eletrônica, podemos citar as seguintes: estudo da densidade eletrônica de moléculas de azobenzenos e hidrocarbonetos aromáticos (PRICE e STONE, 1983; PRICE, 1985); estudo de interações eletrostáticas de peptídeos e amidas (FAERMAN e PRICE, 1990); estudo de interações eletrostáticas entre bases de ácidos nucleicos normais e alquilados (PRICE et al, 1993); modelagem da superfície de energia potencial de vários complexos de Van der Waals (WALES et al, 1995; WALES et al, 1995); estudo da dependência conformacional da energia de interação eletrostática intermolecular da *N*-metilacetamida, etanol e *N,N*-dimetilacetamida com moléculas de água (KOCH et al, 1995); investigação da interação de microondas com tiofeno adsorvido em sulfetos de molibdênio (BORGES Jr. et al, 2007); e estudo da conformação e distribuições de cargas de diazociclopropanos (BORGES Jr., 2008).

3 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

A geometria das 17 moléculas estudadas nesta dissertação foi otimizada com o método DFT (HOHENBERG e KOHN, 1964; KHON e SHAN, 1965; PARR e YANG, 1989; SALAHUB e ZERNER, 1989) e o funcional B3LYP (BECKE, 1993; LEE et al, 1988; VOSKO et al, 1980; STEPHENS et al, 1994) combinado com o conjunto de funções de base gaussianas 6-311++G(2d,p) (MCLEAN e CHANDLER, 1980; RAGHAVACHARI et al, 1980; BLAUDEAU et al, 1997; WACHTERS, 1970; HAY, 1977; RAGHAVACHARI e TRUCKS, 1989; BINNING e CURTISS, 1990; MCGRATH e RADOM, 1991; CURTISS et al, 1995). Todos os cálculos de otimização foram realizados com o software Gaussian 03 (FRISCH et al, 2004). A análise dos modos normais de vibração de cada estrutura não apresentou qualquer frequência imaginária para os $3N - 6$ graus de liberdade vibracionais referentes às coordenadas internas, onde N é o número de átomos no sistema. Isso indica que a estrutura de cada molécula corresponde a um mínimo local na superfície de energia potencial.

Decompomos a densidade eletrônica em monopolos, dipolos e quadrupolos através do programa GDMA2 (STONE, 2005). Com o objetivo de avaliar os efeitos das funções de base nos valores dos multipolos, também otimizamos as geometrias e decompomos a densidade eletrônica em multipolos de 10 das 17 moléculas estudadas, com os conjuntos de base 6-31G(d) e 6-31+G(d,p) (DITCHFIELD et al, 1971; HARIHARAN e POPLE, 1973; HARIHARAN e POPLE, 1974; GORDON, 1980; FRANCK et al, 1982; BINNING Jr e CURTISS, 1990; BLAUDEAU et al, 1997; RASSOLOV et al, 1998; RASSOLOV et al, 2001; HEHRE et al, 1972), mas com o mesmo funcional (B3LYP).

As estruturas das moléculas foram desenhadas com o programa GaussView 4.1.2 (Gaussian, Inc, 2008) e Gabedit 2.2.8 (ALLOUCHE, 2002). Os vetores de dipolo foram desenhados através da substituição das componentes dos vetores das frequências vibracionais nos arquivos de saída do Gaussian pelas componentes dos vetores de dipolo obtidas do programa GDMA2.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MOLÉCULAS ESTUDADAS

Otimizamos as geometrias moleculares de 17 polinitroaromáticos, dos quais 10 foram usados para elaborar modelos de correlação entre a sensibilidade ao impacto e seus multipolos. Chamamos este conjunto de “conjunto de correlação”. As outras 7 moléculas foram aplicadas no teste desses modelos de correlação. Chamamos este último conjunto de “conjunto de teste”. Os nomes das moléculas dos dois conjuntos, assim como seus respectivos valores de sensibilidade ao impacto, estão apresentados na TAB. 4.1. As correspondentes estruturas otimizadas do conjunto de correlação estão ilustradas na FIG. 4.1 e do conjunto de teste na FIG. 4.2.

TAB. 4.1: Compostos Explosivos Estudados^a

Conjunto de Correlação			
n.º	Composto nome químico	sigla	$h_{50\%}$ (cm) ^a
1	1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzeno	TATB	490
2	1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzeno	DATB	320
3	2,4,6-trinitroanilina	TNA	177
4	2,4,6-trinitrotolueno	TNT	160
5	2,4,6-trinitrobenzotrila	TBN	140
6	1,3,5-trinitrobenzeno	TNB	100
7	2,3,4,6-tetranitroanilina	TETNA	41
8	1,2,3,5-tetranitrobenzeno	TETNB	27
9	Pentanitroanilina	PNA	15
10	Hexanitrobenzeno	HNB	11 ^b
Conjunto de Teste			
1	2,4-dimetoxi-1,3,5-trinitrobenzeno	DMTNB	251 ^c
2	2-metoxi-1,3,5-trinitrobenzeno	MTNB	192 ^c
3	4-amino-2,3,5-trinitrofenol	TNAP	138
4	ácido 2,4,6-trinitrobenzóico	TNBO	109 ^c
5	2,4,6-trinitrofenol (Ácido Pícrico)	PA	87
6	2-(clorometil)-1,3,5-trinitrobenzeno	CIMTNB	44 ^c
7	Pentanitrobenzeno	PNB	11 ^b

^a Todos os valores de $h_{50\%}$ são provenientes de ZHANG et al (2005), exceto quando indicado. ^b(RICE e HARE, 2002). ^c (MURRAY et al, 1995).

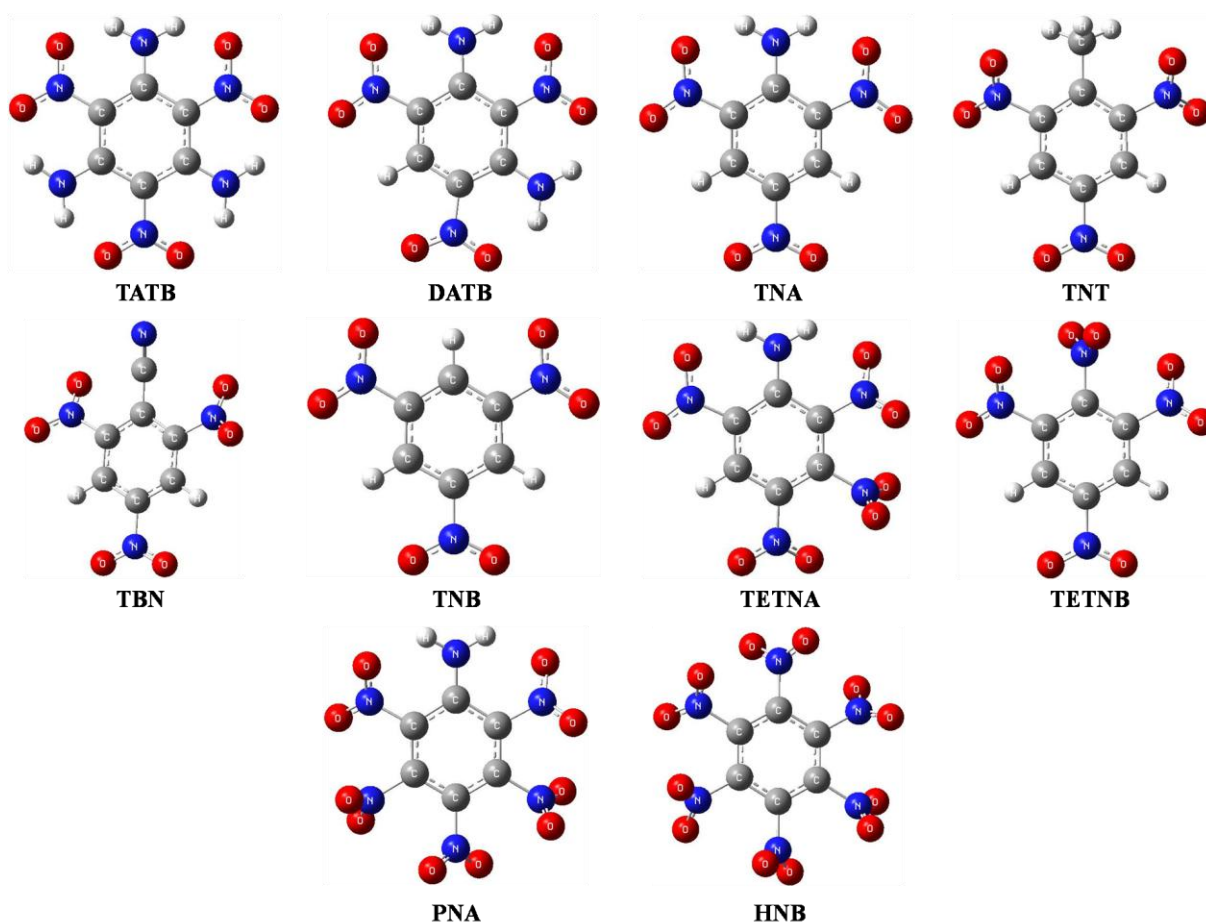


FIG. 4.1. Estruturas otimizadas do conjunto de correlação com o nível de cálculo B3LYP/6-311++G(2d,p). Os carbonos estão representados pela cor cinza, os hidrogênios pela cor branca, os nitrogênios pela cor azul e os oxigênios pela cor vermelha.

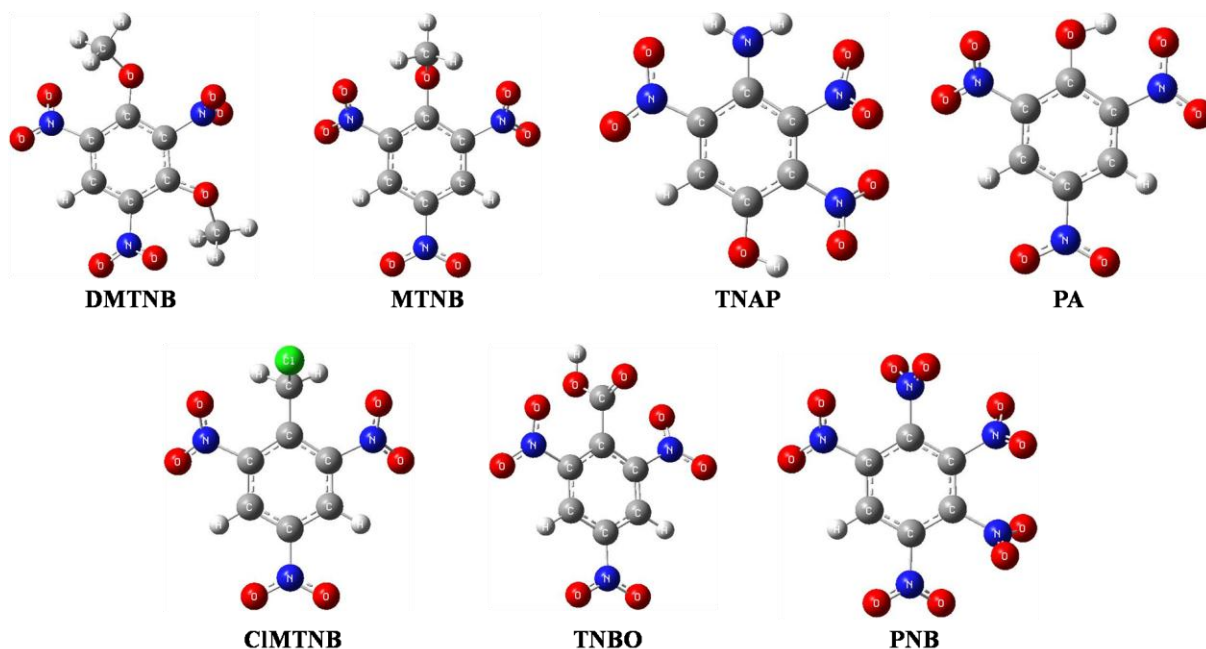


FIG. 4.2. Estruturas otimizadas do conjunto de teste com o nível de cálculo B3LYP/6-311++G(2d,p). Os carbonos estão representados pela cor cinza, os hidrogênios pela cor branca, os nitrogênios pela cor azul, os oxigênios pela cor vermelha, e o cloro pela cor verde.

4.2 EFEITOS PROVOCADOS PELOS GRUPOS SUBSTITUINTES NO ANEL AROMÁTICO

Compostos covalentes, em geral, contêm átomos ou grupos que possuem habilidades de doar ou atrair elétrons. Zhang et al (2005) usou os compostos contendo hidrogênio HF, CH₄, NH₃ e H₂O para investigar a habilidade do hidrogênio em doar elétrons. Seu objetivo era estabelecer uma comparação com os compostos explosivos contendo grupos nitro que possuem a habilidade de atrair elétrons. De acordo com seus resultados, a energia de dissociação de ligação, a eletronegatividade de Pauling dos átomos pesados (F, O, N e C) e as cargas atômicas de Mulliken do átomo de hidrogênio apresentam ordem decrescente com o aumento de átomos de hidrogênio (HF > H₂O > NH₃ > CH₄), enquanto seus comprimentos de ligação possuem ordens inversas (HF < H₂O < NH₃ < CH₄), ou seja, o comprimento das ligações H–X aumenta à medida que o número de átomos de hidrogênios aumenta, onde X representa os elementos F, O, N e C.

Grupos nitro possuem a habilidade de atrair elétrons para si e, por esta razão, são chamados de grupos aceptores ou sacadores de elétrons. Essa habilidade em atrair elétrons (de acordo com ZHANG et al, 2005) pode ser representada por um conjunto de cargas de Mulliken do grupo nitro. Conseqüentemente, a partir de sua proposta, pode ser concluído que quanto mais cargas negativas um grupo nitro possuir, menor será a habilidade em atrair elétrons adicionais e, portanto, mais estável será o composto explosivo contendo esse grupo (ou seja, menor será sua sensibilidade ao impacto).

Como veremos nas próximas subseções, a sensibilidade ao impacto dos compostos explosivos aromáticos é influenciada não só pelo efeito sacador de elétrons do grupo nitro (presente em todas as moléculas estudadas - FIGs. 4.1 e 4.2), mas também por outros grupos ligados ao anel aromático, que podem também ser sacadores de elétrons (grupo CN: TBN da FIG. 4.1. Grupo COOH: TNBO da FIG. 4.2) ou injetores de elétrons (grupo NH₂: TATB, DATB, TNA, TETNA e PNA da FIG. 4.1 e; TNAP da FIG. 4.2. Grupo CH₃: TNT da FIG. 4.1. Grupo OCH₃: MTNB e DMTNB da FIG. 4.2. Grupo OH: TNAP e PA da FIG. 4.2. Grupo ClCH₂: CIMTNB da FIG. 4.2).

Para encontrar uma correlação entre a densidade eletrônica molecular e a sensibilidade ao impacto de compostos contendo grupos nitro, analisamos em nosso trabalho a densidade eletrônica decomposta em multipolos distribuídos, ao invés das cargas de Mulliken. Nossa proposta é mais avançada que a de Zhang e colaboradores, pois a metodologia de multipolos distribuídos não apresenta as deficiências do método das cargas de Mulliken, a saber:

populações dos orbitais podem ter valores menores que zero (sem sentido físico), ou maiores que dois (violando o Princípio da Exclusão de Pauli); elétrons compartilhados em uma ligação são igualmente distribuídos entre os átomos, assim ignorando a diferença de eletronegatividade; e as cargas parciais de Mulliken são muito sensíveis ao conjunto de base, uma característica que dificulta a comparação entre diferentes níveis de cálculo (CRAMER, 2004). Além disso, quando se considera a densidade eletrônica ao invés dos orbitais moleculares, nós estamos trabalhando com um observável físico (CRAMER, 2004), embora seja necessário ter em mente o fato de que exista uma infinidade de formas de decompor a densidade eletrônica e o método de escolha deve ser determinado por sua utilidade (RICO et al, 1999).

4.3 EFEITOS DOS CONJUNTOS DE BASES NOS VALORES DOS MULTIPOLOS

Como descrito no capítulo anterior, otimizamos as geometrias das moléculas estudadas e decompos suas densidades eletrônicas em multipolos elétricos. Das 17 moléculas estudadas, 10 (conjunto de correlação) foram calculadas com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p), e as outras 7 (conjunto de teste) com o conjunto de base 6-311++G(2d,p). A proposta nesta subseção é avaliar os efeitos dos conjuntos de base nos valores dos multipolos das moléculas do conjunto de correlação. Em todos os resultados e discussões tratados nas próximas subseções usamos os valores dos multipolos obtidos do nível B3LYP/6-311++G(2d,p).

Para ilustrar o comportamento de todas as moléculas, a FIG. 4.3 compara o comportamento das cargas, a FIG. 4.4 da magnitude dos momentos de dipolo e a FIG. 4.5 da magnitude dos momentos de quadrupolo, calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p) da molécula de TATB. Os momentos de multipolos das outras moléculas seguem tendências similares com a mudança de conjunto de base, conforme mostradas no (APÊNDICE 1).

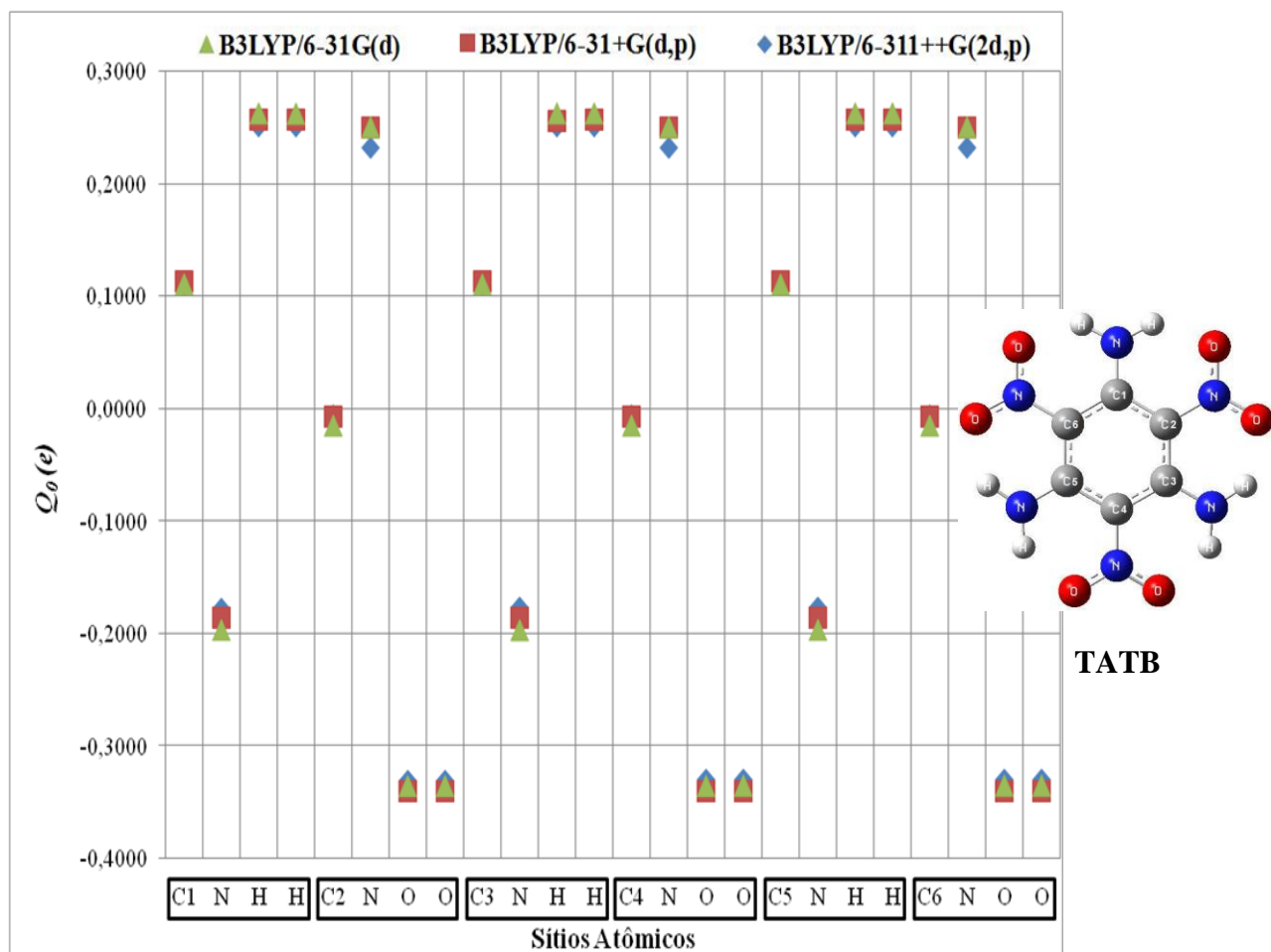


FIG. 4.3. Efeitos dos conjuntos de base nos valores das cargas do TATB. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, as cargas calculadas com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

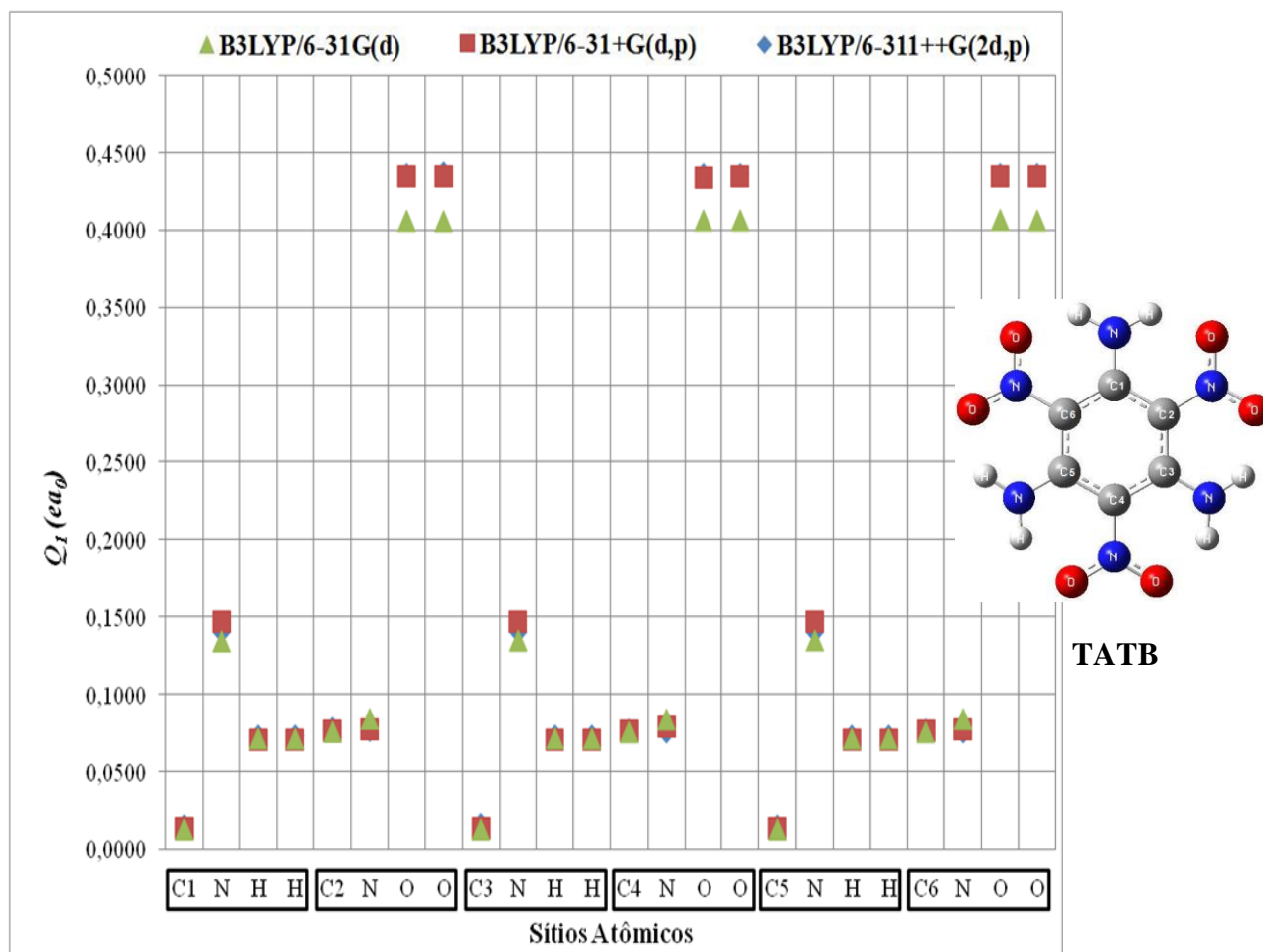


FIG. 4.4. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de dipolo do TATB. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os dipolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

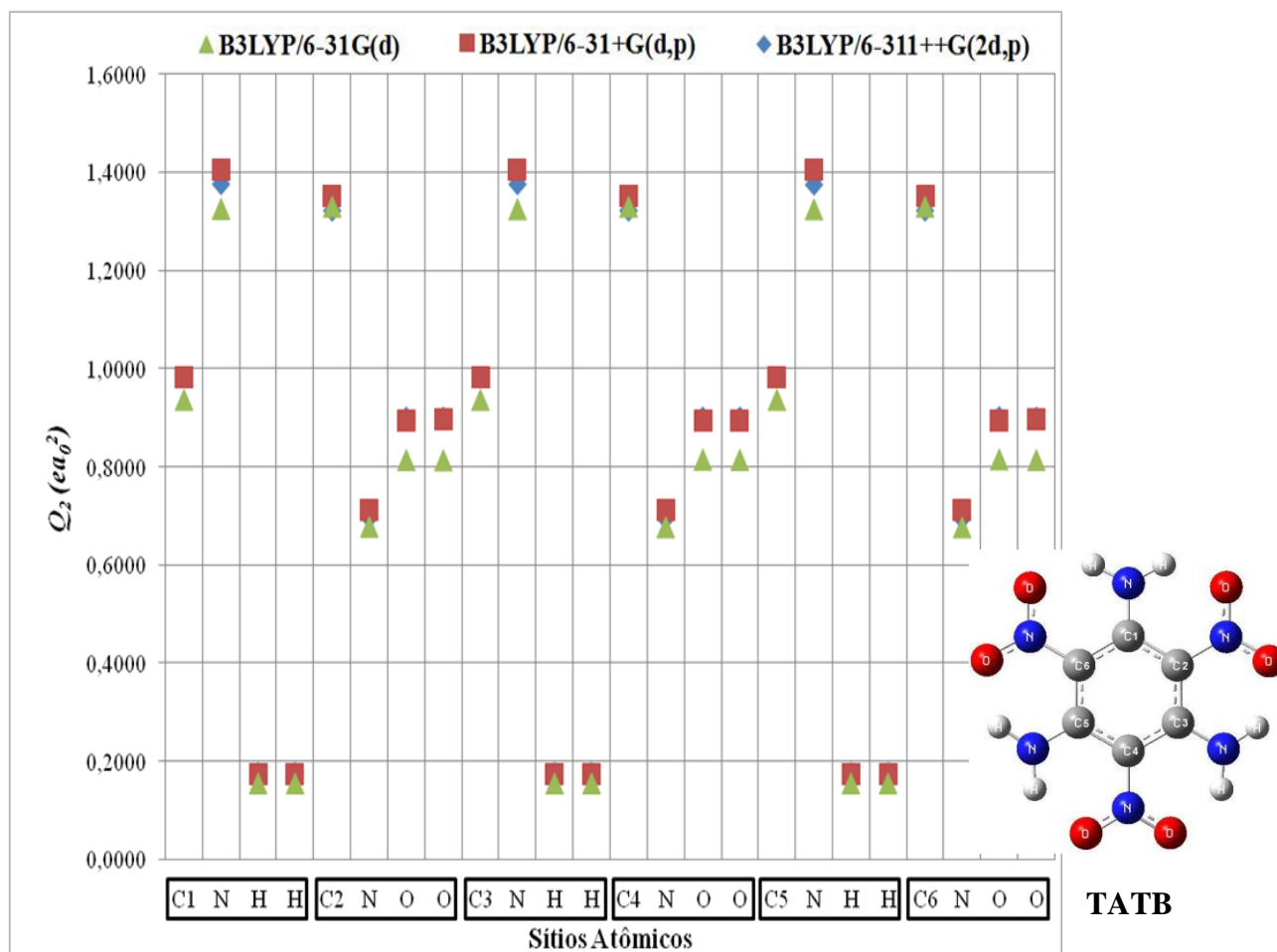


FIG. 4.5. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de quadrupolo do TATB. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

Os resultados do TATB (FIGs. 4.3, 4.4 e 4.5) e das outras moléculas (apresentadas no APÊNDICE 1) indicam que o aumento do conjunto de base, pela adição de funções difusas e de polarização, em geral não muda a magnitude dos momentos de multipolos. A adição de funções difusas em átomos pesados, isto é, a mudança do conjunto de base 6-31G(d) para 6-31+G(d,p), alterou significativamente, em comparação aos outros átomos, os momentos de multipolos dos átomos de nitrogênio do grupo nitro – Fig. 4.3, e dos átomos de oxigênio dos grupos nitro e nitrogênio dos grupos amina – FIGs. 4.4 e 4.5. Esta variação era esperada, pois funções difusas são importantes para descrever átomos contendo pares de elétrons isolados, presentes nos oxigênios do grupo nitro e no nitrogênio do grupo amina. A variação dos valores de carga do nitrogênio nos grupos nitro pode ser devida ao efeito de ressonância. Portanto, pelo menos para os polinitroaromáticos aqui estudados, a decomposição da densidade eletrônica pelo método DMA é bastante estável com mudança de base de funções

gaussianas, um resultado que pode ser importante no estudo de sistemas de maiores dimensões.

4.4 ESTRUTURA ELETRÔNICA DAS MOLÉCULAS ESTUDADAS

As 17 moléculas estudadas foram agrupadas em subfamílias, com suas densidades eletrônicas decompostas pela técnica DMA, analisadas a seguir.

4.4.1 MOLÉCULAS NITROAROMÁTICAS

As quatro moléculas de nitroarômicos, TNB, TETNB, PNB e HNB, são moléculas aromáticas contendo apenas grupos NO_2 (sem contar os hidrogênios). Suas estruturas convergidas, juntamente com os vetores de dipolo dos carbonos do anel, são mostradas na FIG. 4.6.

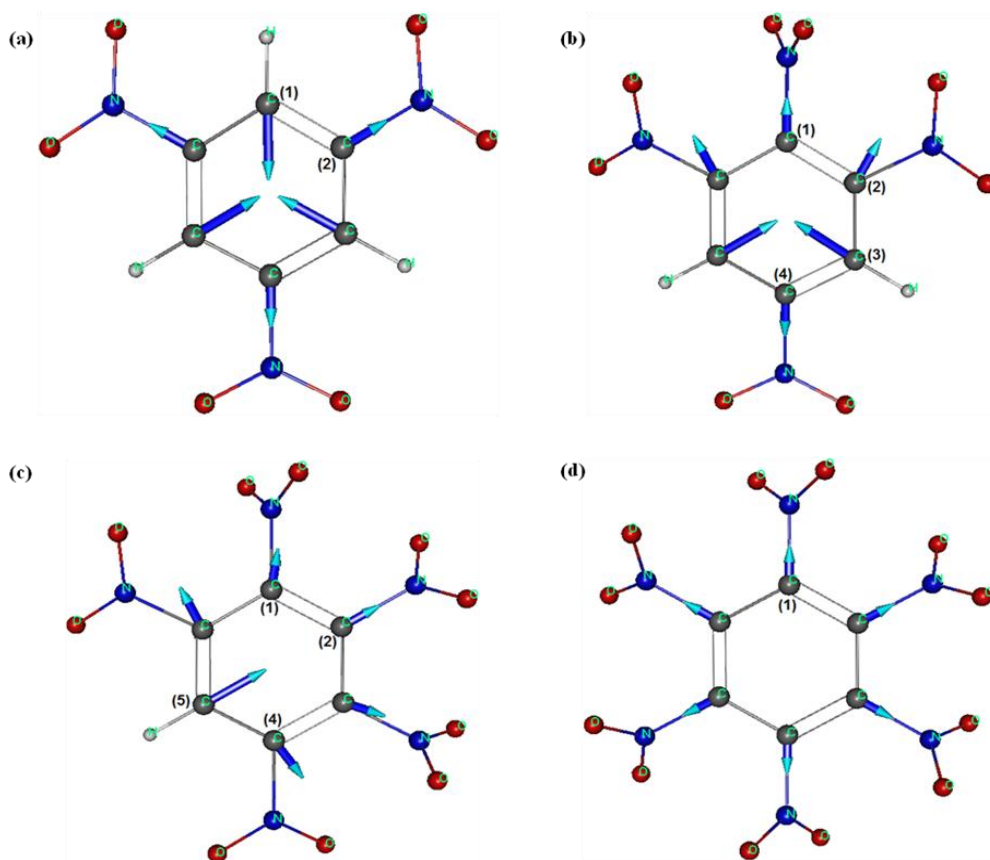


FIG. 4.6. Compostos aromáticos contendo somente grupos nitro: a) TNB; b) TETNB; c) PNB; (d) HNB. Os vetores correspondem aos dipolos dos carbonos do anel. Os valores entre parêntesis representam os sítios analisados. Os grupos nitro possuem a forma $\text{O}^- - \text{N}^+ = \text{O}$, que não foi representada nas estruturas acima por limitações do programa de desenho das mesmas.

A Tabela 4.2 mostra os valores das cargas dos nitroaromáticos e a FIG. 4.5 mostra suas tendências localizadas no sítio 2 (FIG. 4.4) de cada nitroaromático.

TAB. 4.2: Cargas calculadas (Q_0^a) dos nitroaromáticos.

Composto	Sítio ^b	Q_0		Q_0 dos Átomos dos Grupos ^c					
TNB	1(3,5)	C(H)	0,019	H	0,195	—	—	—	—
	2(4,6)	C	0,048	N	0,248	O	-0,255	O	-0,255
TETNB	1	C	0,114	N	0,242	O	-0,191	O	-0,191
	2(6)	C	0,076	N	0,254	O	-0,209	O	-0,236
	3(5)	C(H)	0,023	H	0,197	—	—	—	—
PNB	4	C	0,056	N	0,250	O	-0,248	O	-0,248
	1(3)	C	0,116	N	0,245	O	-0,187	O	-0,184
	2	C	0,103	N	0,251	O	-0,188	O	-0,188
HNB	4(6)	C	0,085	N	0,256	O	-0,228	O	-0,204
	5	C(H)	0,025	H	0,198	—	—	—	—
	1-6	C	0,114	N	0,250	O	-0,182	O	-0,182

^a Q_0 é dado em múltiplos da carga eletrônica fundamental e ($1,6 \times 10^{-19}$ C). ^bSobre os valores entre parêntesis: a primeira coluna representa os sítios equivalentes e, portanto, não foram incluídos na tabela e; na segunda coluna, o átomo de hidrogênio entre parêntesis, próximo ao átomo de carbono, indica que ele está ligado a este último.

Quando não há indicação entre parêntesis, devemos entender que um grupo nitro está ligado ao átomo de carbono. ^cSobre as colunas contendo valores de Q_0 dos oxigênios dos grupos nitro: a coluna da esquerda corresponde aos oxigênios acima ou à esquerda nas estruturas da FIG. 4.6 e; a coluna da direita corresponde aos oxigênios abaixo ou à direita nas estruturas da FIG. 4.6.

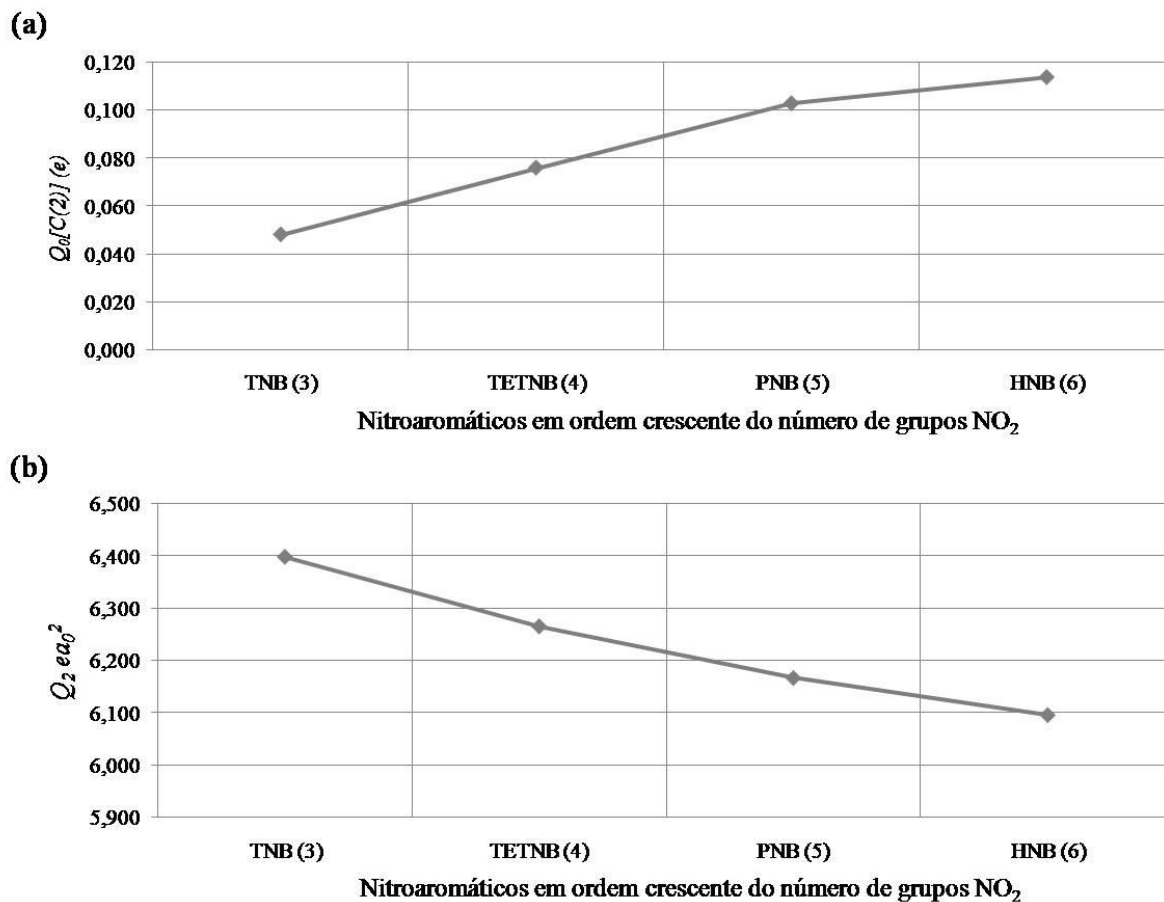


FIG. 4.7. (a) Cargas dos carbonos localizados no sítio 2 de cada nitroaromático; (b) magnitude total dos valores dos quadrupolos dos carbonos do anel dos nitroaromáticos. Os valores entre parêntesis, ao lado do sigla de cada composto, representa a quantidade de grupos nitro da molécula.

Analisando as cargas dos átomos de carbono do anel aromático de cada molécula (Q_0) observamos que elas se tornam mais positivas com o aumento do número de grupos nitro. Esse comportamento indica que os elétrons dos carbonos estão sendo transferidos para os grupos nitro, um comportamento esperado, pois esse grupo é sacador de elétrons (CAREY, 2000; SMITH e MARCH, 2007).

As cargas negativas dos oxigênios nos grupos nitro diminuem com a adição de outros grupos nitro (FIG. 4.8).

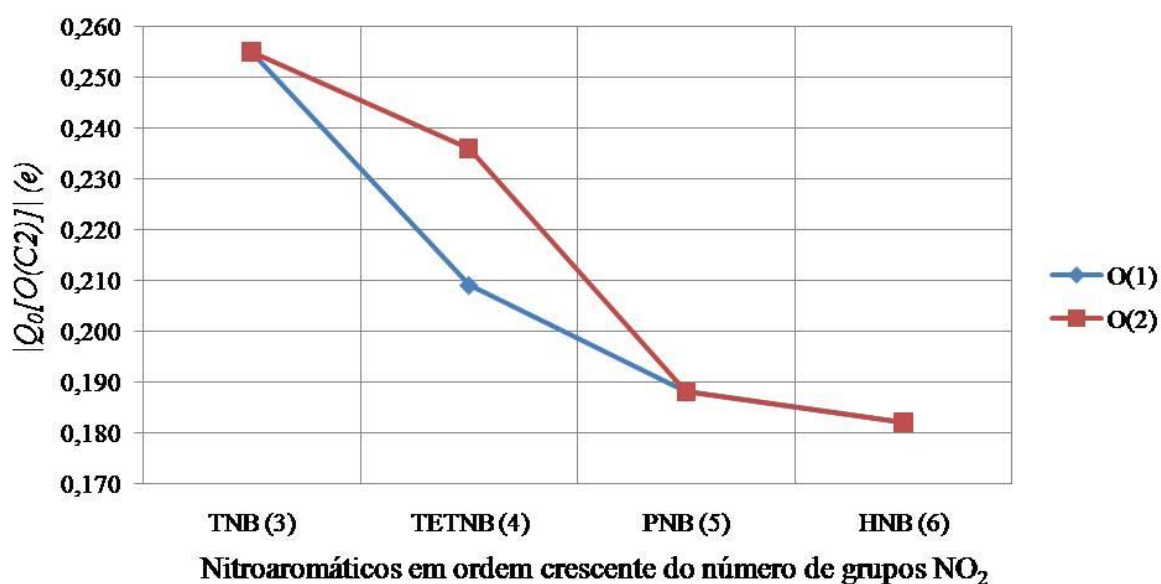


FIG. 4.8. Módulo das cargas dos grupos nitro localizados no sítio 2 de cada nitroaromático. Os valores entre parêntesis, próximos a sigla de cada composto, representam a quantidade de grupos nitro presente na molécula.

Essa diminuição acontece porque quando o número de grupos nitro aumenta, a aceitação de densidade eletrônica pelo grupo nitro torna-se mais difícil, pois existem menos átomos de hidrogênio disponíveis para doar seus elétrons e há também uma competição entre os grupos nitro pelos elétrons dos átomos de carbono do anel. Conseqüentemente, como mais grupos nitro estão “competindo” pelas cargas eletrônicas disponíveis, cada grupo nitro recebe menos cargas negativas. O resultado desta situação é que a carga no anel diminui, e o composto formado por essa molécula, torna-se, portanto, mais instável, isto é, mais sensível ao impacto.

A magnitude do vetor momento de dipolo, Q_I , como mencionado na subseção 2.7, representa o grau de separação de cargas positivas e negativas, ou a polarização dos átomos nas moléculas. Os valores de Q_I das moléculas deste conjunto estão apresentados na TAB. 4.3.

TAB. 4.3: Magnitude dos momentos de dipolo calculados (Q_I^a) dos nitroaromáticos.

Composto	Sítio ^b	Q_I		Q_I dos Átomos dos Grupos ^c					
TNB	1(3,5)	C(H)	0,124	H	0,073	—	—	—	—
	2(4,6)	C	0,072	N	0,074	O	0,433	O	0,433
TETNB	1	C	0,066	N	0,056	O	0,415	O	0,415
	2(6)	C	0,080	N	0,066	O	0,391	O	0,427
	3(5)	C(H)	0,126	H	0,073	—	—	—	—
PNB	4	C	0,067	N	0,072	O	0,430	O	0,430
	1(3)	C	0,062	N	0,054	O	0,408	O	0,409
	2	C	0,063	N	0,053	O	0,400	O	0,400
	4(6)	C	0,076	N	0,064	O	0,424	O	0,389
HNB	5	C(H)	0,128	H	0,074	—	—	—	—
	1-6	C	0,057	N	0,053	O	0,400	O	0,401

^a Q_I é dado em múltiplos de ea_0 ($8,478 \times 10^{-30}$ C m). ^bSobre valores entre parêntesis: a primeira coluna representa os sítios equivalentes e, portanto, não foram incluídos na tabela e; na segunda coluna, o átomo de hidrogênio entre parêntesis, próximo ao átomo de carbono, indica que ele está ligado a este último. Quando não há indicação entre parêntesis, devemos entender que um grupo nitro está ligado ao átomo de carbono. ^cSobre as colunas contendo valores de Q_I dos oxigênios dos grupos nitro: a coluna da esquerda corresponde aos oxigênios acima ou à esquerda nas estruturas da FIG. 4.6 e; a coluna da direita corresponde aos oxigênios abaixo ou à direita nas estruturas da FIG. 4.6.

Ao analisar esses quatro nitroaromáticos, observamos que os valores de Q_I dos átomos de carbono do anel ligados aos hidrogênios são maiores que os valores de Q_I dos carbonos ligados aos grupos nitro. Este comportamento é ilustrado na FIG. 4.9(a) para o TETNB.

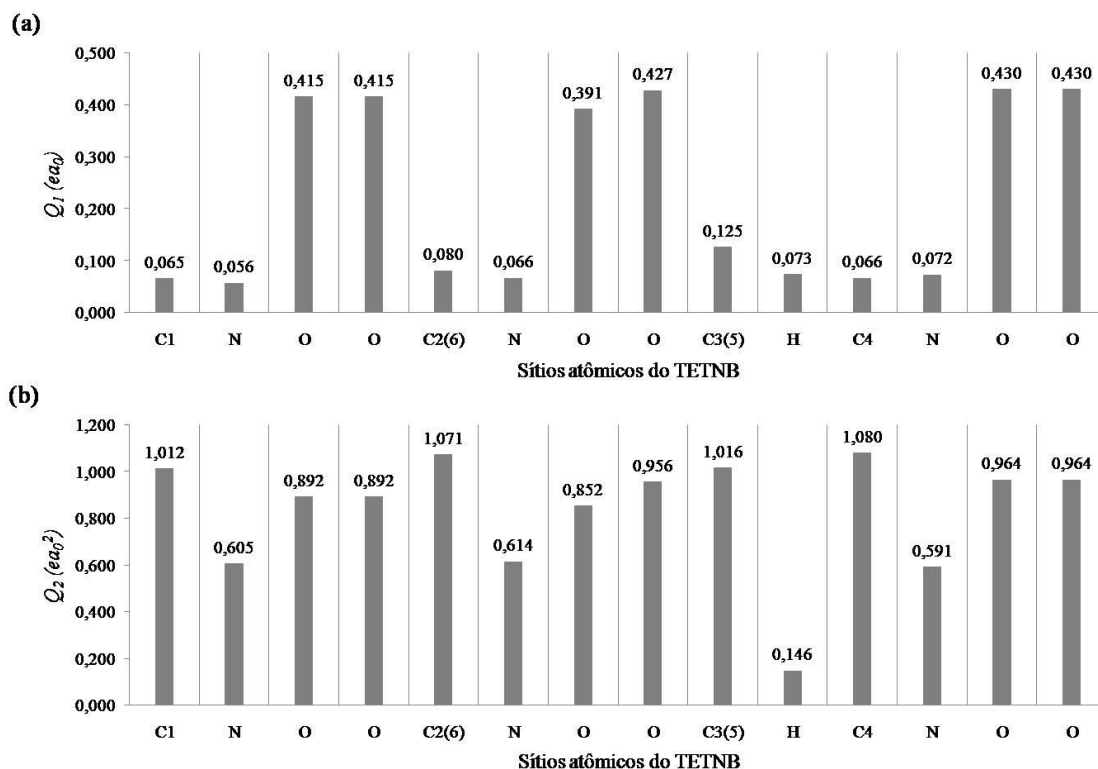


FIG. 4.9. Multipolos do TETNB: (a) Magnitude dos Dipolos; (b) Magnitude dos Quadrupolos. Veja a FIG. 4.6 para a observar os sítios atômicos do TETNB. Os valores entre parêntesis no eixo horizontal representam os sítios equivalentes e, por essa razão, não foram incluídos nos gráficos.

A Figura 4.7(a) apresenta os valores da magnitude dos dipolos (os valores entre parêntesis no eixo horizontal representam os sítios equivalentes e, por esta razão, não foram incluídos no gráfico). Para esta molécula, os carbonos 3 e 5 (ligados a um átomo de hidrogênio) possuem valor de Q_1 igual a $0,125ea_0$, enquanto os outros carbonos ligados aos grupos nitro possuem valores menores: $0,065ea_0$ (C1), $0,080ea_0$ (C2 e C6) e $0,066ea_0$ (C4). Essa diferença entre os valores de dipolo dos carbonos que possuem grupos nitro ligados a eles ocorre porque esses carbonos não possuem os mesmos grupos adjacentes ligados a eles, com o maior valor de dipolo associado a presença de um hidrogênio vizinho (veja FIG. 4.6). O carbono 1 possui dois grupos NO_2 adjacentes, os carbonos 2 e 6 possuem um grupo NO_2 e um átomo de H, enquanto o carbono 4 possui dois átomos de hidrogênio adjacentes. Isso indica que, como esperado, os grupos adjacentes também influenciam os dipolos de um dado átomo, não só em seus valores, mas também no comportamento dos vetores de dipolo (como pode ser observado na FIG. 4.6). Essa influência também pode ser vista observando as magnitudes dos dipolos dos oxigênios dos grupos nitro, FIG. 4.9(a). Por exemplo, os valores de Q_1 dos oxigênios no grupo nitro ligado ao carbono 2 são, respectivamente, $0,391ea_0$ e $0,427ea_0$. Este último oxigênio está mais próximo do hidrogênio ligado ao carbono 3 que o outro oxigênio, o que favorece a polarização do carbono 2. A direção da polarização dos átomos de carbono do anel para as quatro moléculas pode ser vista na FIG. 4.6, que apresenta os vetores de dipolo calculados (Q_1).

Os valores de quadrupolo (Q_2) dos nitroaromáticos são apresentados na TAB. 4.4.

TAB. 4.4: Magnitude dos momentos de quadrupolo calculados (Q_2^a) dos nitroaromáticos.

Composto	Sítio ^b	Q_2		Q_2 dos Átomos dos Grupos ^c					
TNB	1(3,5)	C(H)	1,029	H	0,149	—	—	—	—
	2(4,6)	C	1,104	N	0,596	O	0,970	O	0,970
TETNB	1	C	1,013	N	0,605	O	0,892	O	0,892
	2(6)	C	1,072	N	0,614	O	0,852	O	0,956
	3(5)	C(H)	1,017	H	0,146	—	—	—	—
	4	C	1,080	N	0,591	O	0,964	O	0,964
PNB	1(3)	C	1,008	N	0,608	O	0,879	O	0,882
	2	C	1,042	N	0,621	O	0,866	O	0,866
	4(6)	C	1,048	N	0,610	O	0,950	O	0,850
	5	C(H)	1,014	H	0,143	—	—	—	—
HNB	1-6	C	1,016	N	0,618	O	0,866	O	0,866

^a Q_2 é dado em múltiplos de ea_0^2 ($4,486 \times 10^{-40} \text{ C m}^2$). ^bSobre os valores entre parêntesis: a primeira coluna representa os sítios equivalentes e, portanto, não foram incluídos na tabela e; na segunda coluna, o átomo de hidrogênio entre parêntesis, próximo ao átomo de carbono, indica que ele está ligado a este último. Quando não há indicação entre parêntesis, devemos entender que um grupo nitro está ligado ao átomo de carbono. ^cSobre as colunas contendo valores de Q_2 dos oxigênios dos grupos nitro: a coluna da esquerda corresponde aos oxigênios acima ou à esquerda nas estruturas da FIG. 4.6 e; a coluna da direita corresponde aos oxigênios abaixo ou à direita nas estruturas da FIG. 4.6.

De acordo com a TAB. 4.4 e a FIG. 4.7(b), observamos que a magnitude total da soma dos momentos quadrupolo dos carbonos do anel aromático, correspondente à soma dos valores de cada carbono, diminui com o aumento do número de grupos nitro. Isso indica uma diminuição da densidade de elétrons π do anel, devido ao efeito sacador de elétrons, característico dos grupos nitro. No entanto, esta diminuição é mais influenciada pelos grupos vizinhos do que pelo grupo diretamente ligado a um dado carbono do anel. A FIG. 4.9(b) ilustra essa tendência para a molécula TETNB, que é semelhante aos outros três nitroaromáticos desta subfamília. No TETNB, o carbono 1 ($Q_2 = 1,012ea_0^2$) possui dois grupos NO_2 adjacentes, os carbonos 2 e 6 ($Q_2 = 1,071ea_0^2$) possuem um grupo NO_2 e um átomo de H, os carbonos 3 e 5 ($Q_2 = 1,016ea_0^2$) possuem dois grupos NO_2 e o carbono 4 ($Q_2 = 1,080ea_0^2$) possuem dois átomos de H adjacentes. Observe que tanto o carbono 1 (com um grupo nitro ligado a ele) e os carbonos 3 e 5 (com um hidrogênio ligado a cada um deles) possuem grupos nitro vizinhos, mas os carbonos 3 e 5 possuem os valores de Q_2 $0,004ea_0^2$ maiores que o carbono 1. Esta diferença é muito pequena e indica que os grupos ligados a esses três átomos de carbono tem pouca influência sobre a deslocalização de carga nos átomos do anel, em comparação com os grupos vizinhos. A influência dos grupos vizinhos também pode ser vista observando os valores do quadrupolo dos oxigênios dos grupos nitro. Por exemplo, os valores de Q_2 dos oxigênios do grupo nitro ligado ao carbono 2 são, respectivamente, $0,852ea_0^2$ e $0,956ea_0^2$. O último oxigênio está mais próximo do hidrogênio ligado ao carbono 3 que o outro átomo de oxigênio. Portanto seus elétrons estão mais deslocalizados.

4.4.2 MOLÉCULAS NITROAROMÁTICAS CONTENDO GRUPOS AMINA

Nesta subfamília as cinco moléculas aromáticas contêm grupos nitro e também grupos amina (NH_2), sem contar os hidrogênios. Suas estruturas convergidas, juntamente com os vetores de dipolo dos carbonos do anel calculados são mostradas na FIG. 4.10 e suas cargas são dadas na TAB. 4.5.

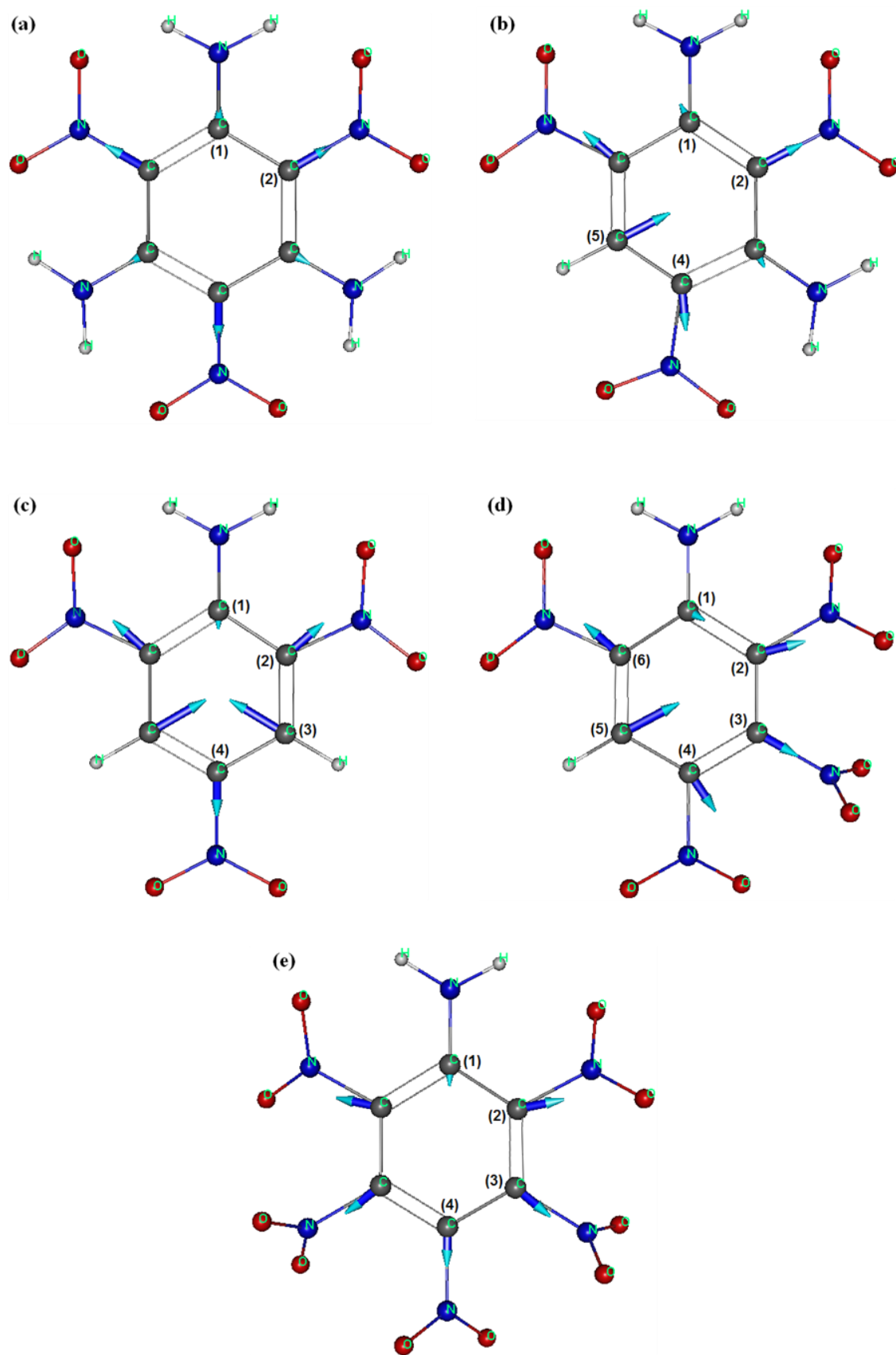


FIG. 4.10. Compostos aromáticos contendo grupos nitro e amina. a) TATB; b) DATB; c) TNA; d) TETNA; e) PNA. Os vetores correspondem aos dipolos dos carbonos do anel. Os valores entre parêntesis representam os sítios analisados. Os grupos nitro possuem a forma $O^- - N^+ = O$, que não foi representada nas estruturas acima por limitações do programa de desenho das mesmas.

TAB. 4.5: Cargas calculadas (Q_0^a) dos nitroaromáticos contendo grupos amina.

Composto	Sítio ^b	Q_0	Q_0 dos Átomos dos Grupos ^c						
TATB	1(3,5)	C(NH ₂)	0,110	N	-0,178	H	0,251	H	0,251
	2(4,6)	C	-0,006	N	0,232	O	-0,331	O	-0,331
DATB	1(3)	C(NH ₂)	0,111	N	-0,173	H	0,249	H	0,250
	2	C	0,004	N	0,239	O	-0,323	O	-0,323
	4(6)	C	0,005	N	0,241	O	-0,273	O	-0,323
	5	C(H)	0,025	H	0,204	—	—	—	—
TNA	1	C(NH ₂)	0,107	N	-0,175	H	0,247	H	0,247
	2(6)	C	0,024	N	0,245	O	-0,311	O	-0,260
	3(5)	C(H)	0,024	H	0,198	—	—	—	—
	4	C	0,023	N	0,244	O	-0,270	O	-0,270
TETNA	1	C(NH ₂)	0,112	N	-0,176	H	0,249	H	0,247
	2	C	0,051	N	0,251	O	-0,287	O	-0,201
	3	C	0,120	N	0,241	O	-0,197	O	-0,190
	4	C	0,049	N	0,254	O	-0,255	O	-0,223
	5	C(H)	0,026	H	0,203	—	—	—	—
	6	C	0,031	N	0,248	O	-0,304	O	-0,252
PNA	1	C(NH ₂)	0,113	N	-0,180	H	0,248	H	0,248
	2(6)	C	0,059	N	0,253	O	-0,280	O	-0,198
	3(5)	C	0,120	N	0,243	O	-0,188	O	-0,187
	4	C	0,076	N	0,253	O	-0,201	O	-0,201

^a Q_0 é dado em múltiplos da carga eletrônica fundamental e ($1,6 \times 10^{-19}$ C). ^bSobre valores entre parêntesis: a primeira coluna representa os sítios equivalentes e, portanto, não foram incluídos na tabela e; na segunda coluna, o átomo de hidrogênio e o grupo NH₂ entre parêntesis, próximo ao átomo de carbono, indicam que eles estão ligados a este último. Quando não há indicação entre parêntesis, devemos entender que um grupo nitro está ligado ao átomo de carbono. ^cSobre as colunas contendo valores de Q_0 dos oxigênios dos grupos nitro: a coluna da esquerda corresponde aos oxigênios acima ou à esquerda nas estruturas da FIG. 4.10 e; a coluna da direita corresponde aos oxigênios abaixo ou à direita nas estruturas da FIG. 4.10.

Na FIG. 4.11(a) observamos que as cargas dos átomos de carbono do anel aromático contendo grupos NO₂ ligados a eles (veja o sítio 2 na FIG. 4.10) aumentam – isto é, ficam mais positivas – com o aumento do número de grupos nitro e com a diminuição do número de grupos amina.

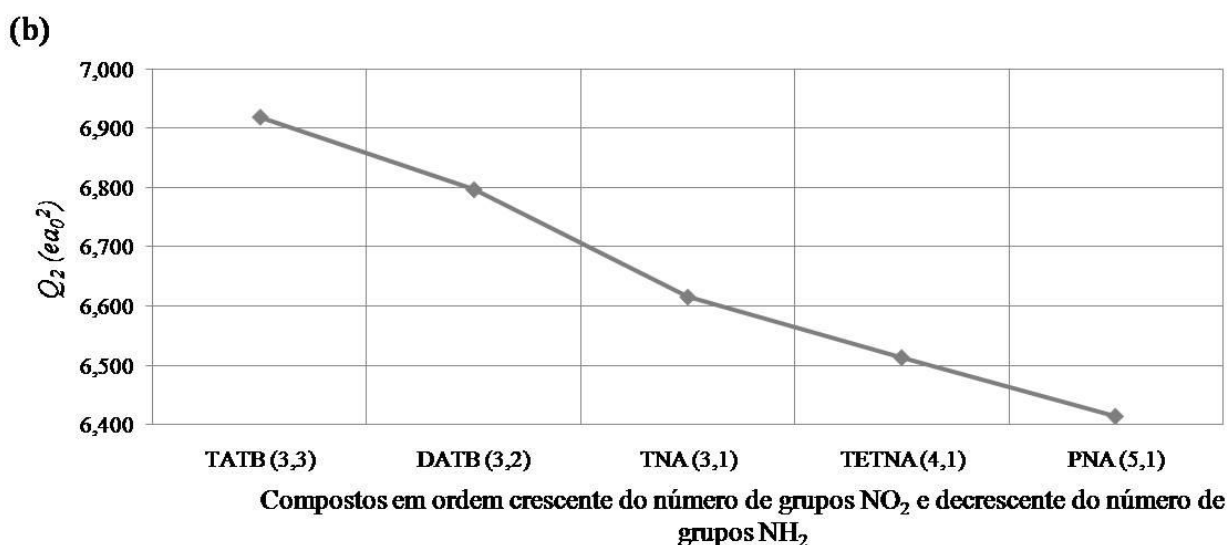
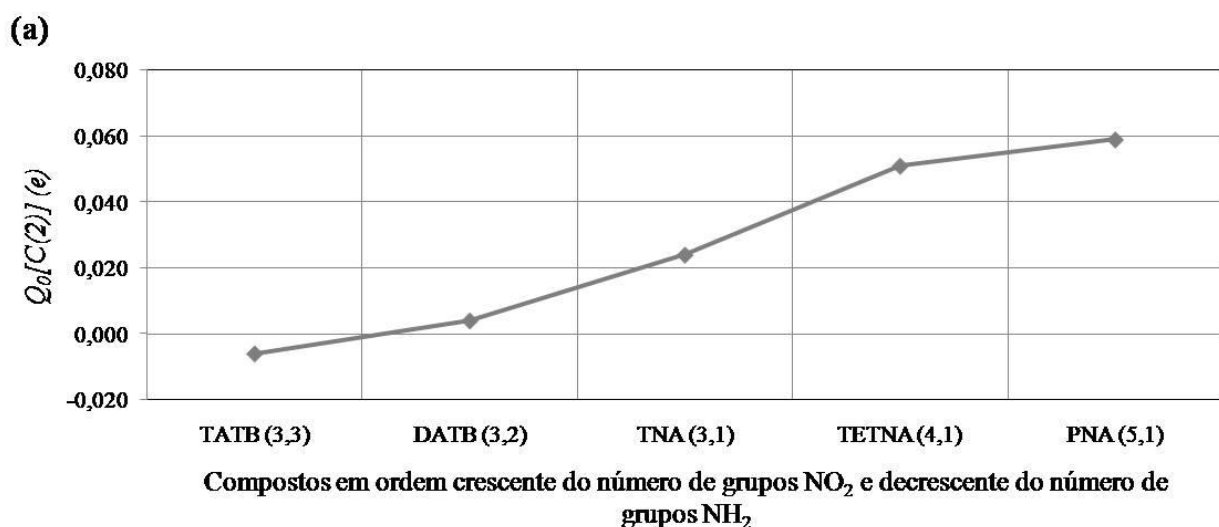


FIG. 4.11. (a) Cargas dos carbonos localizados no sítio 2 de cada nitroaromático contendo grupos amina; (b) magnitude total dos quadrupolos dos carbonos do anel dos nitroaromáticos contendo grupos amina. O primeiro valor entre parêntesis de cada composto representa o número de grupos nitro e o segundo o número de grupos amina.

A magnitude total dos momentos de quadrupolo dos carbonos do anel dessas moléculas (TAB. 4.6) tem um comportamento oposto ao das cargas, descrito anteriormente – FIG. 4.11(b), o que significa que mesmo com o aumento do número de grupos NO₂ e, assim, dos efeitos sacadores de elétrons, a presença de grupos NH₂ reporia os elétrons do anel deslocalizados.

TAB. 4.6: Magnitude dos momentos de quadrupolo calculados (Q_2^a) dos nitroaromáticos contendo grupos amina.

Composto	Sítio ^b	Q_2		Q_2 dos Átomos dos Grupos ^c					
TATB	1(3,5)	C(NH ₂)	0,984	N	1,376	H	0,177	H	0,177
	2(4,6)	C	1,323	N	0,697	O	0,901	O	0,901
DATB	1(3)	C(NH ₂)	0,977	N	1,386	H	0,178	H	0,177
	2	C	1,303	N	0,678	O	0,903	O	0,903
	4(6)	C	1,252	N	0,648	O	0,964	O	0,908
	5	C(H)	1,039	H	0,148	—	—	—	—
TNA	1	C(NH ₂)	0,976	N	1,405	H	0,179	H	0,179
	2(6)	C	1,207	N	0,629	O	0,907	O	0,964
	3(5)	C(H)	1,029	H	0,149	—	—	—	—
	4	C	1,169	N	0,616	O	0,976	O	0,976
TETNA	1	C(NH ₂)	0,967	N	1,405	H	0,178	H	0,177
	2	C	1,175	N	0,639	O	0,919	O	0,849
	3	C	1,013	N	0,594	O	0,894	O	0,892
	4	C	1,149	N	0,627	O	0,964	O	0,852
	5	C(H)	1,024	H	0,147	—	—	—	—
	6	C	1,186	N	0,622	O	0,904	O	0,956
PNA	1	C(NH ₂)	0,967	N	1,421	H	0,176	H	0,176
	2(6)	C	1,155	N	0,635	O	0,916	O	0,845
	3(5)	C	1,012	N	0,598	O	0,884	O	0,880
	4	C	1,115	N	0,634	O	0,868	O	0,868

^a Q_2 é dado em múltiplos de ea_0^2 ($4,486 \times 10^{-40} \text{ C m}^2$). ^bSobre os valores entre parêntesis: a primeira coluna representa os sítios equivalentes e, portanto, não foram incluídos na tabela e; na segunda coluna, o átomo de hidrogênio e o grupo NH₂ entre parêntesis, próximo ao átomo de carbono, indicam que eles estão ligados a este último. Quando não há indicação entre parêntesis, devemos entender que um grupo nitro está ligado ao átomo de carbono. ^cSobre as colunas contendo valores de Q_2 dos oxigênios dos grupos nitro: a coluna da esquerda corresponde aos oxigênios acima ou à esquerda nas estruturas da FIG. 4.10 e; a coluna da direita corresponde aos oxigênios abaixo ou à direita nas estruturas da FIG. 4.10.

Outro efeito presente nas moléculas desse grupo é a interação intramolecular entre os grupos nitro e grupos amina, através da ligação de hidrogênio. A Figura 4.10(a) mostra a tendência descrita acima para o PNA, que também ocorre em outras três moléculas desta subfamília (com exceção do TATB onde, por haver sítios equivalentes, não é possível observar diferença entre os multipolos dos oxigênios dos grupos nitro). Isto pode ser comprovado da seguinte forma. Por exemplo, na molécula de PNA, os valores das cargas (Q_0) dos átomos de oxigênio do grupo nitro ligado ao carbono 2 (veja FIG 4.8) são diferentes. O átomo de oxigênio mais próximo de um dos hidrogênios do grupo amina tem uma carga igual a $-0,280e$, enquanto o outro oxigênio tem carga igual a $-0,198e$. Esses valores indicam que está havendo uma interação entre um dos oxigênios do grupo nitro (o que possui maior valor de carga negativa) e um dos hidrogênios do grupo amina.

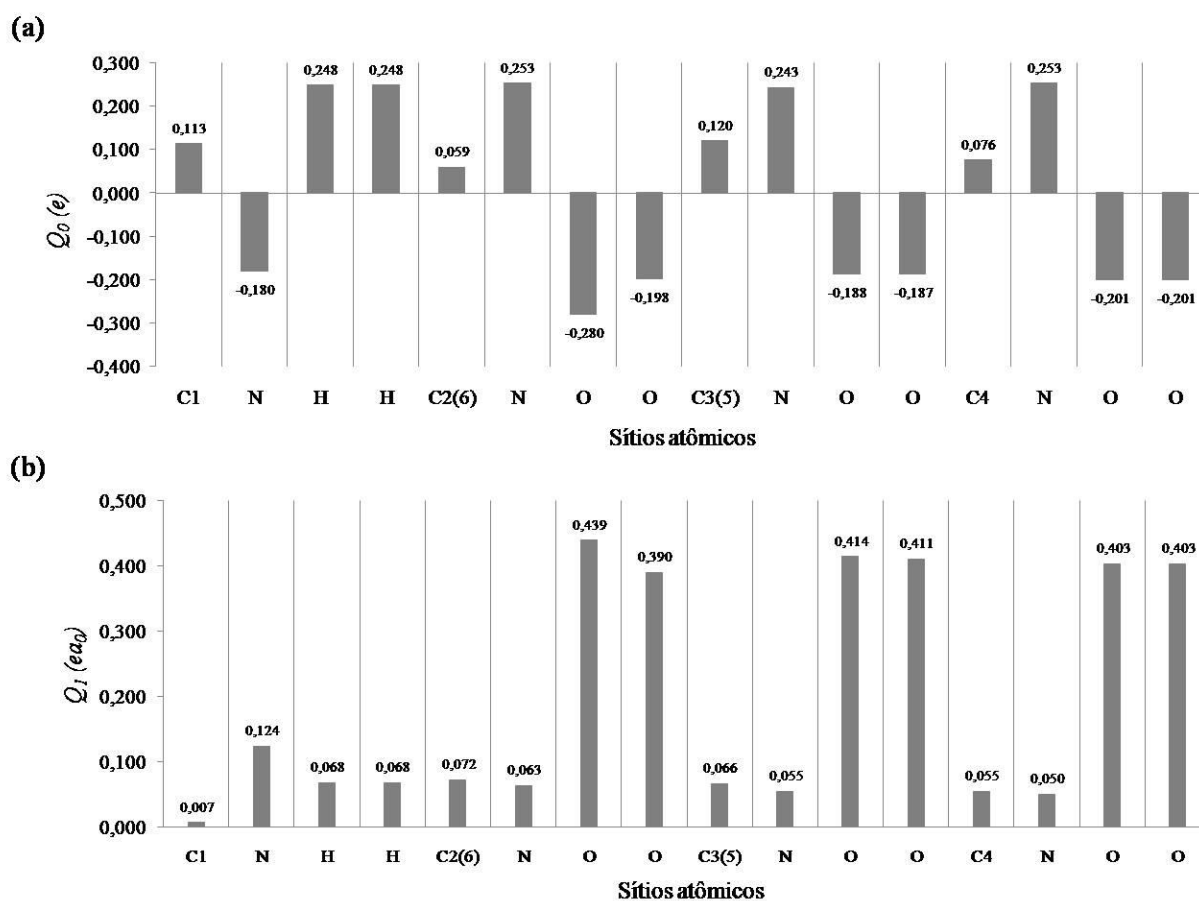


FIG. 4.12. Multipolos do PNA: (a) Cargas; (b) Magnitude dos dipolos. Os valores entre parêntesis no eixo horizontal representam os sítios equivalentes e, por essa razão, não foram incluídos nos gráficos.

Os valores dos dipolos dos carbonos do anel das moléculas deste grupo, conforme esperado, também são influenciados pelos seus grupos adjacentes. A Tabela 4.7 também indica que há uma ligação de hidrogênio entre os grupos nitro e amina – FIG. 4.12 (b).

TAB. 4.7: Magnitude dos momentos de dipolo calculados (Q_I^a) dos nitroaromáticos contendo grupos amina.

Composto	Sítio ^b	Q_I		Q_I dos Átomos dos Grupos ^c					
TATB	1(3,5)	C(NH ₂)	0,016	N	0,140	H	0,073	H	0,073
	2(4,6)	C	0,078	N	0,076	O	0,436	O	0,437
DATB	1(3)	C(NH ₂)	0,007	N	0,134	H	0,070	H	0,072
	2	C	0,081	N	0,074	O	0,441	O	0,441
	4(6)	C	0,070	N	0,072	O	0,439	O	0,441
	5	C(H)	0,100	H	0,068	—	—	—	—
TNA	1	C(NH ₂)	0,003	N	0,129	H	0,070	H	0,070
	2(6)	C	0,051	N	0,075	O	0,443	O	0,434
	3(5)	C(H)	0,113	H	0,072	—	—	—	—
	4	C	0,066	N	0,068	O	0,439	O	0,439
TETNA	1	C(NH ₂)	0,013	N	0,136	H	0,068	H	0,068
	2	C	0,078	N	0,066	O	0,442	O	0,392
	3	C	0,070	N	0,057	O	0,420	O	0,417
	4	C	0,072	N	0,062	O	0,435	O	0,394
	5	C(H)	0,113	H	0,070	—	—	—	—
PNA	6	C	0,072	N	0,073	O	0,440	O	0,430
	1	C(NH ₂)	0,008	N	0,124	H	0,068	H	0,068
	2(6)	C	0,073	N	0,063	O	0,439	O	0,390
	3(5)	C	0,066	N	0,055	O	0,414	O	0,411
	4	C	0,056	N	0,050	O	0,403	O	0,403

^a Q_I é dado em múltiplos de ea_0 ($8,478 \times 10^{-30}$ C m). ^bSobre os valores entre parêntesis: a primeira coluna representa os sítios equivalentes e, portanto, não foram incluídos na tabela e; na segunda coluna, o átomo de hidrogênio e o grupo NH₂ entre parêntesis, próximo ao átomo de carbono, indicam que eles estão ligados a este último. Quando não há indicação entre parêntesis, devemos entender que um grupo nitro está ligado ao átomo de carbono. ^cSobre as colunas contendo valores de Q_I dos oxigênios dos grupos nitro: a coluna da esquerda corresponde aos oxigênios acima ou à esquerda nas estruturas da FIG. 4.10 e; a coluna da direita corresponde aos oxigênios abaixo ou à direita nas estruturas da FIG. 4.10.

Na molécula de PNA, os valores de dipolo dos átomos de oxigênio do grupo nitro ligado ao carbono 2 são também diferentes, da mesma forma que as cargas correspondentes. Seus valores de Q_I são, respectivamente, iguais a $0,439ea_0$ e $0,390ea_0$. Em particular, o átomo de oxigênio com o maior valor de dipolo ($0,439ea_0$) está mais próximo do hidrogênio do grupo amina ligado ao carbono 1, outra indicação da formação de ligação intramolecular de hidrogênio.

4.4.3 TNAP e PA

Essas moléculas contêm um grupo hidroxila (OH), além de átomos de hidrogênio e dos grupos nitro; O TNAP também contém um grupo amina. Suas geometrias convergidas são apresentadas na FIG. 4.13 e as cargas correspondentes, dipolos e quadrupolos, respectivamente, são apresentados nas TABs. 4.8, 4.9 e 4.10.

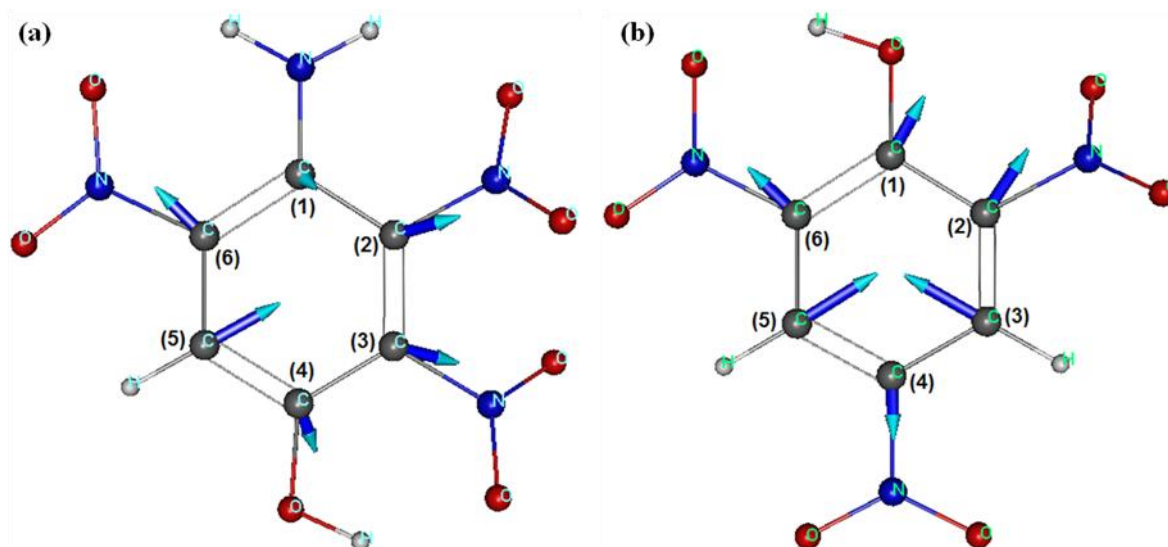


FIG. 4.13. Geometrias convergidas do: a) TNAP e; b) PA. Os vetores correspondem aos dipolos dos carbonos do anel. Os valores entre parêntesis representam os sítios analisados. Os grupos nitro possuem a forma $O^- - N^+ = O$, que não foi representada nas estruturas acima por limitações do programa de desenho das mesmas.

TAB. 4.8: Cargas calculadas (Q_0^a) do TNAP e do PA.

Composto	Sítio ^b	Q_0		Q_0 dos Átomos dos Grupos ^c					
		Átomo	Valor	N	O	H	O	H	O
TNAP	1	C(NH ₂)	0,092	N	-0,200	H	0,239	H	0,241
	2	C	0,044	N	0,246	O	-0,303	O	-0,264
	3	C	0,063	N	0,251	O	-0,199	O	-0,290
	4	C(OH)	0,113	O	-0,284	H	0,298	—	—
	5	C(H)	-0,001	H	0,181	—	—	—	—
	6	C	0,044	N	0,243	O	-0,292	O	-0,223
PA	1	C(OH)	0,170	O	-0,243	H	0,310	—	—
	2	C	0,045	N	0,248	O	-0,214	O	-0,252
	3	C(H)	0,025	H	0,191	—	—	—	—
	4	C	0,033	N	0,246	O	-0,262	O	-0,263
	5	C(H)	0,020	H	0,196	—	—	—	—
	6	C	0,025	N	0,251	O	-0,296	O	-0,232

^a Q_0 é dado em múltiplos da carga eletrônica fundamental e ($1,6 \times 10^{-19}$ C). ^bSobre os valores entre parêntesis: a primeira coluna representa os sítios equivalentes e, portanto, não foram incluídos na tabela e; na segunda coluna, o átomo de hidrogênio, o grupo NH₂ e o grupo OH entre parêntesis, próximo ao átomo de carbono, indicam que eles estão ligados a este último. Quando não há indicação entre parêntesis, devemos entender que um grupo nitro está ligado ao átomo de carbono. ^cSobre as colunas contendo valores de Q_0 dos oxigênios dos grupos nitro: a coluna da esquerda corresponde aos oxigênios acima ou à esquerda nas estruturas da FIG. 4.13 e; a coluna da direita corresponde aos oxigênios abaixo ou à direita nas estruturas da FIG. 4.13.

TAB. 4.9: Magnitude dos momentos de dipolo calculados (Q_1^a) do TNAP e PA.

Composto	Sítio ^b	Q_1		Q_1 dos Átomos dos Grupos ^c					
TNAP	1	C(NH ₂)	0,020	N	0,149	H	0,072	H	0,071
	2	C	0,077	N	0,074	O	0,439	O	0,443
	3	C	0,081	N	0,064	O	0,405	O	0,431
	4	C(OH)	0,058	O	0,430	H	0,052	—	—
	5	C(H)	0,105	H	0,089	—	—	—	—
	6	C	0,086	N	0,061	O	0,450	O	0,414
PA	1	C(OH)	0,075	O	0,388	H	0,048	—	—
	2	C	0,090	N	0,063	O	0,411	O	0,431
	3	C(H)	0,119	H	0,078	—	—	—	—
	4	C	0,067	N	0,070	O	0,437	O	0,437
	5	C(H)	0,122	H	0,073	—	—	—	—
	6	C	0,076	N	0,073	O	0,407	O	0,427

^a Q_1 é dado em múltiplos de ea_0 ($8,478 \times 10^{-30}$ C m). ^bSobre os valores entre parêntesis: a primeira coluna representa os sítios equivalentes e, portanto, não foram incluídos na tabela e; na segunda coluna, o átomo de hidrogênio, o grupo NH₂ e o grupo OH entre parêntesis, próximo ao átomo de carbono, indicam que eles estão ligados a este último. Quando não há indicação entre parêntesis, devemos entender que um grupo nitro está ligado ao átomo de carbono. ^cSobre as colunas contendo valores de Q_1 dos oxigênios dos grupos nitro: a coluna da esquerda corresponde aos oxigênios acima ou à esquerda nas estruturas da FIG. 4.13 e; a coluna da direita corresponde aos oxigênios abaixo ou à direita nas estruturas da FIG. 4.13.

TAB. 4.10: Magnitude dos momentos de quadrupolo calculados (Q_2^a) do TNAP e do PA.

Composto	Sítio ^b	Q_2		Q_2 dos Átomos dos Grupos ^c					
TNAP	1	C(NH ₂)	1,023	N	1,483	H	0,183	H	0,186
	2	C	1,167	N	0,621	O	0,974	O	0,908
	3	C	1,147	N	0,641	O	0,858	O	0,908
	4	C(OH)	0,971	O	1,009	H	0,145	—	—
	5	C(H)	1,107	H	0,154	—	—	—	—
	6	C	1,191	N	0,656	O	0,939	O	0,874
PA	1	C(OH)	0,902	O	0,977	H	0,141	—	—
	2	C	1,139	N	0,607	O	0,889	O	0,965
	3	C(H)	1,022	H	0,145	—	—	—	—
	4	C	1,145	N	0,607	O	0,974	O	0,974
	5	C(H)	1,038	H	0,149	—	—	—	—
	6	C	1,189	N	0,617	O	0,864	O	0,959

^a Q_2 é dado em múltiplos de ea_0^2 ($4,486 \times 10^{-40}$ C m²). ^bSobre os valores entre parêntesis: a primeira coluna representa os sítios equivalentes e, portanto, não foram incluídos na tabela e; na segunda coluna, o átomo de hidrogênio, o grupo NH₂ e o grupo OH entre parêntesis, próximo ao átomo de carbono, indicam que eles estão ligados a este último. Quando não há indicação entre parêntesis, devemos entender que um grupo nitro está ligado ao átomo de carbono. ^cSobre as colunas contendo valores de Q_2 dos oxigênios dos grupos nitro: a coluna da esquerda corresponde aos oxigênios acima ou à esquerda nas estruturas da FIG. 4.13 e; a coluna da direita corresponde aos oxigênios abaixo ou à direita nas estruturas da FIG. 4.13.

Devido à presença de um grupo hidroxila (um grupo injetor de elétrons) ligado ao anel aromático contendo grupos nitro, o TNAP e o PA podem formar tautômeros de ácido nitrônico instáveis ou interações intramoleculares (CAREY, 2000; SMITH e MARCH, 2007).

Na molécula do TNAP, o átomo de hidrogênio do grupo hidroxila (sítio 4) tem uma carga de $0,298e$, cerca de 20% maior que as cargas dos hidrogênios do grupo amina no sítio 1 ($0,241e$ e $0,239e$) e 36% maior que a carga do hidrogênio do sítio 5 ($0,181e$). Os dois átomos

de oxigênio dos grupos nitro (sítios 2 e 6), mais próximo dos átomos de hidrogênio do grupo amina (sítio 1), têm cargas iguais a $-0,303e$ e $-0,292e$, respectivamente. Esses valores são aproximadamente 10% maiores que de um dos átomos de oxigênio com o valor mais próximo de carga, o outro átomo de oxigênio do grupo nitro do sítio 2 (carga igual a $-0,264e$).

Esses resultados revelam grandes efeitos de transferência de carga devido aos átomos de oxigênio nas proximidades: do átomo de hidrogênio para o oxigênio, ambos do grupo hidroxila (sítio 4) e do mesmo hidrogênio (sítio 4) para o oxigênio do grupo nitro (sítio 3), mais próximo daquele hidrogênio; dos átomos de hidrogênio do grupo amina (sítio 1) para os átomos de oxigênio dos grupos nitro (sítios 2 e 6), constatação reforçada pela magnitude dos momentos dipolos e seus sentidos. A magnitude do dipolo do átomo de hidrogênio da hidroxila (igual a $0,052ea_0$, sítio 4) é aproximadamente 38% menor que o dipolo dos átomos de hidrogênio do grupo amina do sítio 1 ($0,071ea_0$) e 71% menor que o hidrogênio do sítio 5.

Sobre a molécula de PA, verificamos que o valor da carga do átomo de hidrogênio da hidroxila ($0,310e$, sítio 1) é consideravelmente maior que os valores dos átomos isolados de H nos sítios 3 e 5, respectivamente, $0,191e$ e $0,196e$. Portanto, o átomo de hidrogênio da hidroxila transfere cerca de 37% mais carga que os outros átomos de H. Por outro lado, a magnitude do dipolo do hidrogênio da hidroxila (igual a $0,048ea_0$, sítio 1) é menor do que os valores dos outros átomos H ($0,078ea_0$, sítio 3, e $0,073ea_0$, sítio 5). Portanto, a polarização do hidrogênio da hidroxila é cerca de 57% menor do que a dos hidrogênios dos sítios 3 e 4, um fato que pode ser entendido considerando a grande transferência de cargas recém-discutida e a interação entre os dois átomos de oxigênio nas proximidades.

4.4.4 MTNB e DMTNB

Essas moléculas, além de grupos nitro, também têm o grupo metoxi (OCH_3), ligado ao anel aromático. As geometrias convergidas são dadas na FIG. 4.14 e os valores dos multipolos são apresentados nas TABs. 4.11, 4.12 e 4.13).

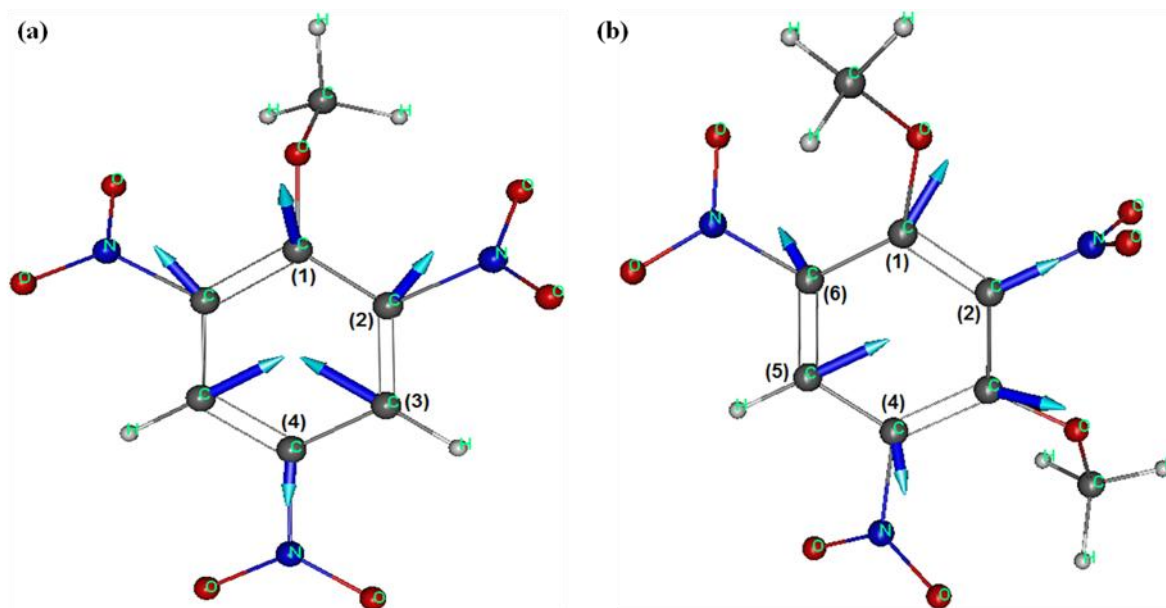


FIG. 4.14. Geometrias convergidas do: a) MTNB e; b) DMTNB. Os vetores correspondem aos dipolos dos carbonos do anel e apontam para a região de maior densidade eletrônica. Os valores entre parêntesis representam os sítios analisados. Os grupos nitro possuem a forma $O^- - N^+ = O$, que não foi representada nas estruturas acima por limitações do programa de desenho das mesmas.

TAB. 4.11: Cargas calculadas (Q_0^a) do MTNB e DMTNB.

Composto	Sítio ^b	Q_0	Q_0 dos Átomos dos Grupos ^c						
MTNB	1	C(OCH ₃) 0,164	O -0,349	C 0,062	H 0,127	H 0,107	H 0,127		
	2(6)	C 0,053	N 0,251	O -0,269	O -0,243	—	—	—	—
	3	C(H) 0,015	H 0,189	—	—	—	—	—	—
	4	C 0,043	N 0,248	O -0,261	O -0,261	—	—	—	—
	5	C(H) 0,015	H 0,189	—	—	—	—	—	—
DMTNB	1(3)	C(OCH ₃) 0,165	O -0,324	C 0,058	H 0,138	H 0,105	H 0,113		
	2	C 0,046	N 0,252	O -0,215	O -0,215	—	—	—	—
	4(6)	C 0,027	N 0,231	O -0,262	O -0,285	—	—	—	—
	5	C(H) 0,009	H 0,189	—	—	—	—	—	—

^a Q_0 é dado em múltiplos da carga eletrônica fundamental e ($1,6 \times 10^{-19}$ C). ^bSobre os valores entre parêntesis: a primeira coluna representa os sítios equivalentes e, portanto, não foram incluídos na tabela e; na segunda coluna, o átomo de hidrogênio e o grupo OCH₃ entre parêntesis, próximo ao átomo de carbono, indicam que eles estão ligados a este último. Quando não há indicação entre parêntesis, devemos entender que um grupo nitro está ligado ao átomo de carbono. ^cSobre as colunas contendo valores de Q_0 dos oxigênios dos grupos nitro: a coluna da esquerda corresponde aos oxigênios acima ou à esquerda nas estruturas da FIG. 4.14 e; a coluna da direita corresponde aos oxigênios abaixo ou à direita nas estruturas da FIG. 4.14.

TAB. 4.12: Magnitude dos momentos de dipolos calculados (Q_1^a) do MTNB e DMTNB.

Composto	Sítio ^b	Q_1		Q_1 dos Átomos dos Grupos ^c									
MTNB	1	C(OCH ₃)	0,121	O	0,351	C	0,223	H	0,118	H	0,127	H	0,118
	2(6)	C	0,093	N	0,066	O	0,476	O	0,429	—	—	—	—
	3	C(H)	0,128	H	0,081	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	C	0,065	N	0,071	O	0,437	O	0,437	—	—	—	—
	5	C(H)	0,128	H	0,081	—	—	—	—	—	—	—	—
DMTNB	1(3)	C(OCH ₃)	0,112	O	0,346	C	0,220	H	0,118	H	0,125	H	0,129
	2	C	0,098	N	0,043	O	0,434	O	0,434	—	—	—	—
	4(6)	C	0,077	N	0,078	O	0,434	O	0,457	—	—	—	—
	5	C(H)	0,123	H	0,080	—	—	—	—	—	—	—	—

^a Q_1 é dado em múltiplos de ea_0 ($8,478 \times 10^{-30}$ C m). ^bSobre os valores entre parêntesis: a primeira coluna representa os sítios equivalentes e, portanto, não foram incluídos na tabela e; na segunda coluna, o átomo de hidrogênio e o grupo OCH₃ entre parêntesis, próximo ao átomo de carbono, indicam que eles estão ligados a este último. Quando não há indicação entre parêntesis, devemos entender que um grupo nitro está ligado ao átomo de carbono. ^cSobre as colunas contendo valores de Q_1 dos oxigênios dos grupos nitro: a coluna da esquerda corresponde aos oxigênios acima ou à esquerda nas estruturas da FIG. 4.14 e; a coluna da direita corresponde aos oxigênios abaixo ou à direita nas estruturas da FIG. 4.14.

TAB. 4.13: Magnitude dos momentos de quadrupolo calculados (Q_2^a) do MTNB e DMTNB.

Composto	Sítio ^b	Q_2		Q_2 dos Átomos dos Grupos ^c									
MTNB	1	C(OCH ₃)	0,988	O	0,942	C	0,233	H	0,183	H	0,134	H	0,183
	2(6)	C	1,129	N	0,611	O	0,914	O	0,956	—	—	—	—
	3	C(H)	1,051	H	0,146	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	C	1,123	N	0,602	O	0,974	O	0,974	—	—	—	—
	5	C(H)	1,051	H	0,146	—	—	—	—	—	—	—	—
DMTNB	1(3)	C(OCH ₃)	1,031	O	1,017	C	0,201	H	0,164	H	0,151	H	0,120
	2	C	1,191	N	0,553	O	0,910	O	0,910	—	—	—	—
	4(6)	C	1,237	N	0,743	O	0,982	O	0,930	—	—	—	—
	5	C(H)	1,086	H	0,148	—	—	—	—	—	—	—	—

^a Q_2 é dado em múltiplos de ea_0^2 ($4,486 \times 10^{-40}$ C m²). ^bSobre os valores entre parêntesis: a primeira coluna representa os sítios equivalentes e, portanto, não foram incluídos na tabela e; na segunda coluna, o átomo de hidrogênio e o grupo OCH₃ entre parêntesis, próximo ao átomo de carbono, indicam que eles estão ligados a este último. Quando não há indicação entre parêntesis, devemos entender que um grupo nitro está ligado ao átomo de carbono. ^cSobre as colunas contendo valores de Q_2 dos oxigênios dos grupos nitro: a coluna da esquerda corresponde aos oxigênios acima ou à esquerda nas estruturas da FIG. 4.14 e; a coluna da direita corresponde aos oxigênios abaixo ou à direita nas estruturas da FIG. 4.14.

O MTNB e o DMTNB possuem o grupo metoxi (OCH₃), injetor de elétrons, que leva a um aumento da densidade de eletrônica do anel (CAREY, 2000; SMITH e MARCH, 2007). Essas moléculas possuem comportamentos similares aos compostos previamente analisados, conforme descrito abaixo:

Os dipolos (Q_I) dos carbonos do anel que possuem hidrogênios ligados a eles também são maiores que o Q_I dos carbonos do anel com grupos nitro. A Figura 4.13 mostra esse comportamento para MTNB, que também se aplica ao DMTNB.

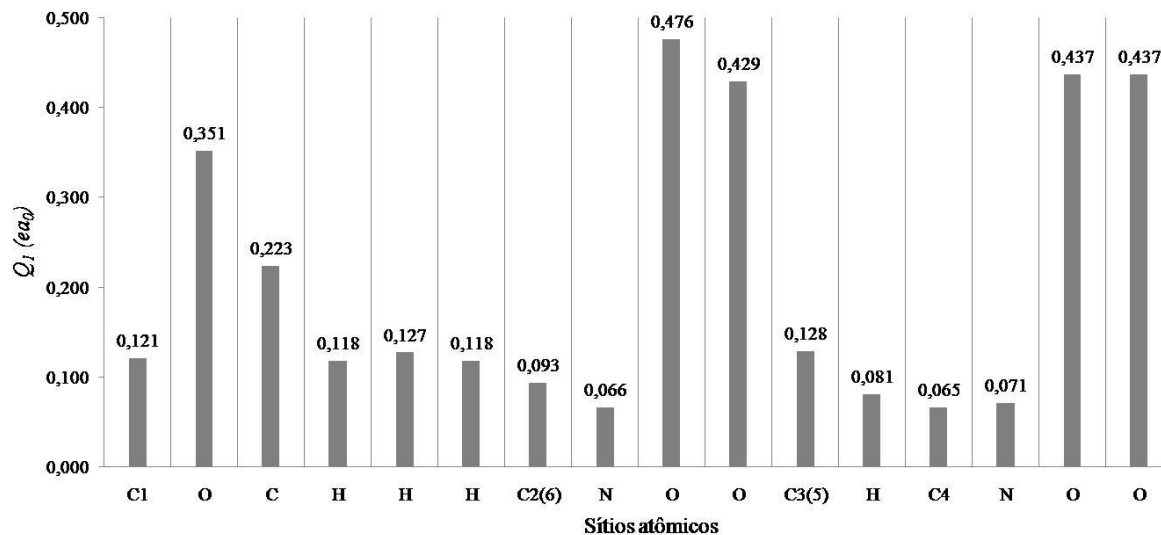


FIG. 4.15. Magnitude dos dipolos do MTNB. Os valores entre parêntesis no eixo horizontal representam os sítios equivalentes e, por essa razão, não foram incluídos no gráfico.

Na molécula de MTNB, os carbonos 3 e 5 (ambos com um átomo de hidrogênio) têm valores de Q_I iguais à $0,128e a_0$, enquanto os outros carbonos com grupos nitro têm valores de Q_I diferentes, mas inferiores aos dos carbonos 3 e 5. Essa diferença entre os valores de Q_I dos carbonos com grupos nitro ocorre porque estes carbonos não possuem os mesmos grupos adjacentes a eles. O carbono 1 possui dois grupos NO_2 adjacentes, os carbonos 2 e 6 têm um grupo OCH_3 e um átomo de H adjacente, enquanto o carbono 4 possui dois átomos H adjacentes. Isso indica que, conforme esperado, os grupos adjacentes de um determinado átomo também influenciam os valores de Q_I .

As cargas negativas totais dos grupos nitro, correspondentes à soma dos valores das cargas de todos os grupos nitro de cada uma dessas moléculas, aumentam do MTNB para o DMTNB com a adição de um grupo metóxi. A magnitude dos momentos de quadrupolo dos carbonos do anel aromático, correspondente à soma dos valores de Q_2 (momentos do quadrupolo) dos carbonos de cada uma destas duas moléculas, também aumenta com a adição de um grupo metoxi. Os grupos nitro exibem um aumento da suas cargas negativas. Por outro lado, os valores de Q_2 dos carbonos do anel mostram um aumento da densidade eletrônica do anel devido ao efeito injetor de elétrons, característico dos grupos metoxi.

4.4.5 TBN, TNT, CIMTNB e TNBO

Essas moléculas contêm, respectivamente, um grupo nitrila (CN), um grupo metila (CH₃), um grupo clorometil (ClCH₂) e um grupo carboxila (COOH) – cada uma dessas moléculas contêm três grupos nitro. As estruturas convergidas são dadas na FIG. 4.16.

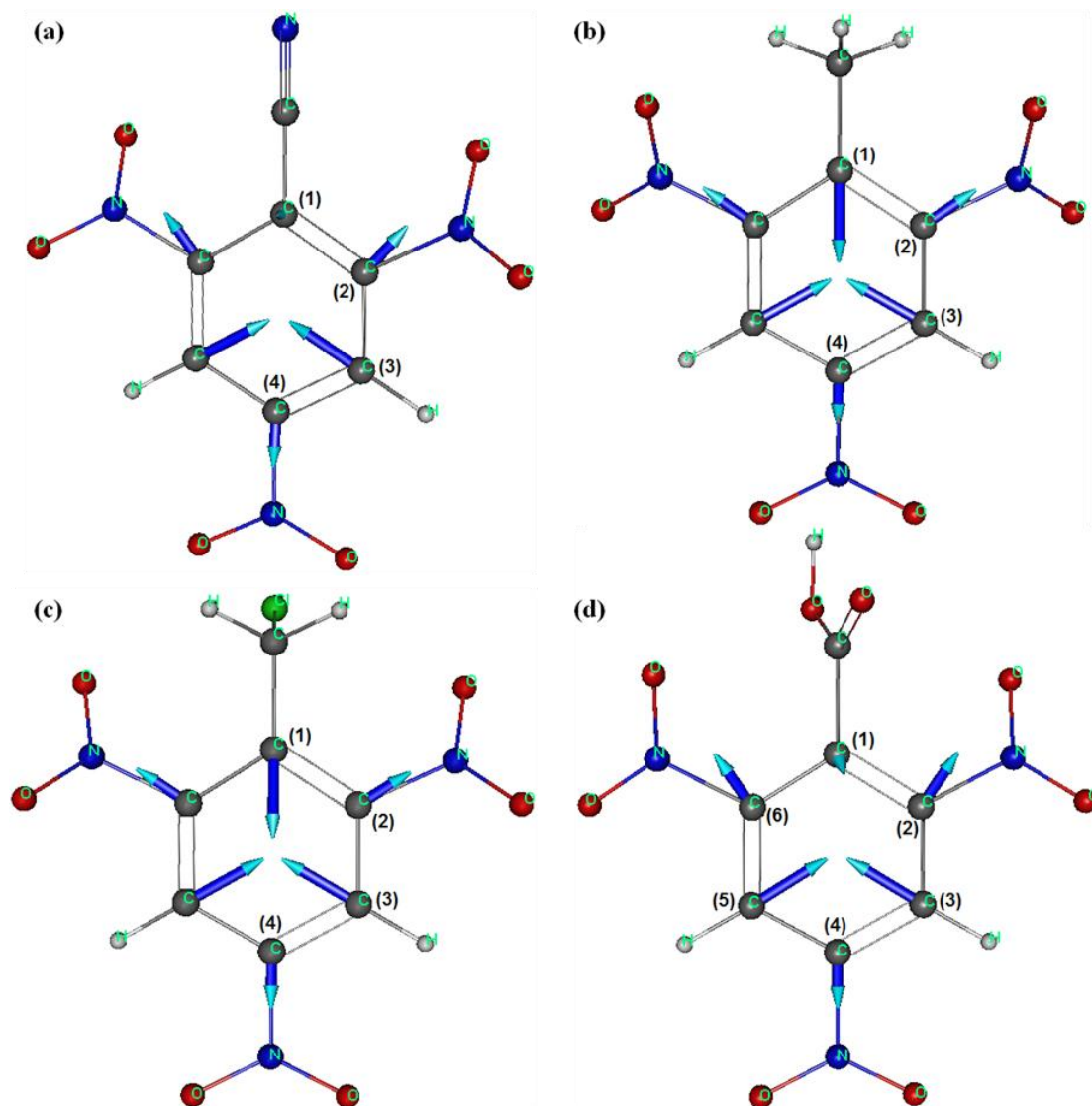


FIG. 4.16. Geometrias Convergidas do: a) TBN; b) TNT; c) CIMTNB e; d) TNBO. Os vetores correspondem aos dipolos dos carbonos do anel. Os valores entre parêntesis representam os sítios analisados. Os grupos nitro possuem a forma $O^- - N^+ = O$, que não foi representada nas estruturas acima por limitações do programa de desenho das mesmas.

O TBN e TNBO também mostram tendências similares aos compostos nitroaromáticos (subseção 4.4.1), ou seja, o fato dos grupos sacadores de elétrons levarem a diminuição da densidade eletrônica do anel (CAREY, 2000; SMITH e MARCH, 2007), aqui identificada pela diminuição da magnitude dos seus momentos de quadrupolo (conforme TABs. 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18, e 4.19).

TAB. 4.14: Cargas calculadas (Q_0^a) do TBN.

Composto	Sítio ^b	Q_0		Q_0 dos Átomos dos Grupos ^c					
TBN	1	C(CN)	0,061	C	0,091	N	-0,129	—	—
	2(6)	C	0,075	N	0,248	O	-0,214	O	-0,242
	3(5)	C(H)	0,019	H	0,196	—	—	—	—
	4	C	0,060	N	0,250	O	-0,248	O	-0,248

^a Q_0 é dado em múltiplos da carga eletrônica fundamental e ($1,6 \times 10^{-19}$ C). ^bSobre os valores entre parêntesis: a primeira coluna representa os sítios equivalentes e, portanto, não foram incluídos na tabela e; na segunda coluna, o átomo de hidrogênio e o grupo CN entre parêntesis, próximo ao átomo de carbono, indicam que eles estão ligados a este último. Quando não há indicação entre parêntesis, devemos entender que um grupo nitro está ligado ao átomo de carbono. ^cSobre as colunas contendo valores de Q_0 dos oxigênios dos grupos nitro: a coluna da esquerda corresponde aos oxigênios acima ou à esquerda nas estruturas da FIG. 4.16 e; a coluna da direita corresponde aos oxigênios abaixo ou à direita nas estruturas da FIG. 4.16.

TAB. 4.15: Magnitude dos momentos de dipolo calculados (Q_1^a) do TBN.

Composto	Sítio ^b	Q_1		Q_1 dos Átomos dos Grupos ^c					
TBN	1	C(CN)	0,010	C	0,108	N	0,551	—	—
	2(6)	C	0,076	N	0,068	O	0,405	O	0,426
	3(5)	C(H)	0,125	H	0,074	—	—	—	—
	4	C	0,068	N	0,072	O	0,430	O	0,430

^a Q_1 é dado em múltiplos de ea_0 ($8,478 \times 10^{-30}$ C m). ^bSobre os valores entre parêntesis: a primeira coluna representa os sítios equivalentes e, portanto, não foram incluídos na tabela e; na segunda coluna, o átomo de hidrogênio e o grupo CN entre parêntesis, próximo ao átomo de carbono, indicam que eles estão ligados a este último. Quando não há indicação entre parêntesis, devemos entender que um grupo nitro está ligado ao átomo de carbono. ^cSobre as colunas contendo valores de Q_1 dos oxigênios dos grupos nitro: a coluna da esquerda corresponde aos oxigênios acima ou à esquerda nas estruturas da FIG. 4.16 e; a coluna da direita corresponde aos oxigênios abaixo ou à direita nas estruturas da FIG. 4.16.

TAB. 4.16: Magnitude dos momentos de dipolo calculados (Q_2^a) do TBN.

Composto	Sítio ^b	Q_2		Q_2 dos Átomos dos Grupos ^c					
TBN	1	C(CN)	1,034	C	1,104	N	0,532	—	—
	2(6)	C	1,064	N	0,610	O	0,874	O	0,957
	3(5)	C(H)	1,027	H	0,146	—	—	—	—
	4	C	1,071	N	0,591	O	0,965	O	0,965

^a Q_2 é dado em múltiplos de ea_0^2 ($4,486 \times 10^{-40}$ C m²). ^bSobre os valores entre parêntesis: a primeira coluna representa os sítios equivalentes e, portanto, não foram incluídos na tabela e; na segunda coluna, o átomo de hidrogênio e o grupo CN entre parêntesis, próximo ao átomo de carbono, indicam que eles estão ligados a este último. Quando não há indicação entre parêntesis, devemos entender que um grupo nitro está ligado ao átomo de carbono. ^cSobre as colunas contendo valores de Q_2 dos oxigênios dos grupos nitro: a coluna da esquerda corresponde aos oxigênios acima ou à esquerda nas estruturas da FIG. 4.16 e; a coluna da direita corresponde aos oxigênios abaixo ou à direita nas estruturas da FIG. 4.16.

TAB. 4.17: Cargas calculadas (Q_0^a) do TNBO.

Composto	Sítio ^b	Q_0		Q_0 dos Átomos dos Grupos ^c							
TNBO	1	C(COOH)	0,054	C	0,285	O	-0,248	O	-0,315	H	0,290
	2	C	0,071	N	0,254	O	-0,227	O	-0,245	—	—
	3	C(H)	0,022	H	0,196	—	—	—	—	—	—
	4	C	0,054	N	0,249	O	-0,253	O	-0,253	—	—
	5	C(H)	0,02	H	0,20	—	—	—	—	—	—
	6	C	0,070	N	0,256	O	-0,227	O	-0,250	—	—

^a Q_0 é dado em múltiplos da carga eletrônica fundamental e ($1,6 \times 10^{-19}$ C). ^bSobre os valores entre parêntesis: a primeira coluna representa os sítios equivalentes e, portanto, não foram incluídos na tabela e; na segunda coluna, o átomo de hidrogênio e o grupo COOH entre parêntesis, próximo ao átomo de carbono, indicam que eles estão ligados a este último. Quando não há indicação entre parêntesis, devemos entender que um grupo nitro está ligado ao átomo de carbono. ^cSobre as colunas contendo valores de Q_0 dos oxigênios dos grupos nitro: a coluna da esquerda corresponde aos oxigênios acima ou à esquerda nas estruturas da FIG. 4.16 e; a coluna da direita corresponde aos oxigênios abaixo ou à direita nas estruturas da FIG. 4.16.

TAB. 4.18: Magnitude dos momentos de dipolo calculados (Q_1^a) do TNBO.

Composto	Sítio ^b	Q_1		Q_1 dos Átomos dos Grupos ^c							
TNBO	1	C(COOH)	0,025	C	0,027	O	0,418	O	0,456	H	0,049
	2	C	0,083	N	0,070	O	0,404	O	0,432	—	—
	3	C(H)	0,127	H	0,075	—	—	—	—	—	—
	4	C	0,065	N	0,072	O	0,433	O	0,433	—	—
	5	C(H)	0,13	H	0,07	—	—	—	—	—	—
	6	C	0,082	N	0,071	O	0,400	O	0,433	—	—

^a Q_1 é dado em múltiplos de ea_0 ($8,478 \times 10^{-30}$ C m). ^bSobre os valores entre parêntesis: a primeira coluna representa os sítios equivalentes e, portanto, não foram incluídos na tabela e; na segunda coluna, o átomo de hidrogênio e o grupo COOH entre parêntesis, próximo ao átomo de carbono, indicam que eles estão ligados a este último. Quando não há indicação entre parêntesis, devemos entender que um grupo nitro está ligado ao átomo de carbono. ^cSobre as colunas contendo valores de Q_1 dos oxigênios dos grupos nitro: a coluna da esquerda corresponde aos oxigênios acima ou à esquerda nas estruturas da FIG. 4.16 e; a coluna da direita corresponde aos oxigênios abaixo ou à direita nas estruturas da FIG. 4.16.

TAB. 4.19: Magnitude dos momentos de dipolo calculados (Q_2^a) do TNBO.

Composto	Sítio ^b	Q_2		Q_2 dos Átomos dos Grupos ^c							
TNBO	1	C(COOH)	0,963	C	0,483	O	0,968	O	0,919	H	0,114
	2	C	1,088	N	0,616	O	0,849	O	0,962	—	—
	3	C(H)	1,023	H	0,148	—	—	—	—	—	—
	4	C	1,093	N	0,595	O	0,968	O	0,968	—	—
	5	C(H)	1,03	H	0,15	—	—	—	—	—	—
	6	C	1,094	N	0,613	O	0,845	O	0,964	—	—

^a Q_2 é dado em múltiplos de ea_0^2 ($4,486 \times 10^{-40}$ C m²). ^bSobre os valores entre parêntesis: a primeira coluna representa os sítios equivalentes e, portanto, não foram incluídos na tabela e; na segunda coluna, o átomo de hidrogênio e o grupo COOH entre parêntesis, próximo ao átomo de carbono, indicam que eles estão ligados a este último. Quando não há indicação entre parêntesis, devemos entender que um grupo nitro está ligado ao átomo de carbono. ^cSobre as colunas contendo valores de Q_2 dos oxigênios dos grupos nitro: a coluna da esquerda corresponde aos oxigênios acima ou à esquerda nas estruturas da FIG. 4.16 e; a coluna da direita corresponde aos oxigênios abaixo ou à direita nas estruturas da FIG. 4.16.

A Figura 4.15 mostra uma comparação da soma das magnitudes dos momentos de quadrupolo dos carbonos do anel do TNB, TBN e TNBO.

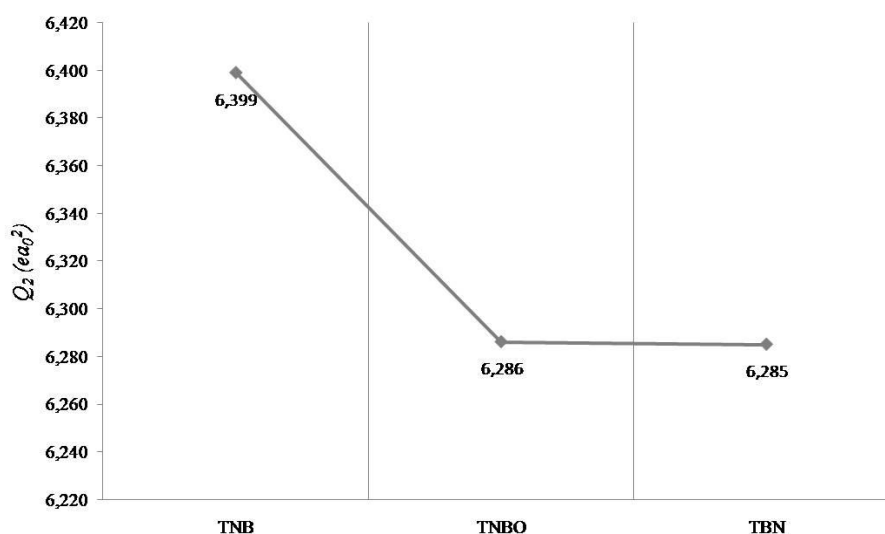


FIG. 4.17: Comparação da magnitude total dos momentos de quadrupolos dos carbonos do anel do TNB, TNBO e TBN.

A partir do gráfico, observamos que adicionando um grupo COOH (TNBO) ou CN (TBN) à molécula de trinitrobenzeno (TNB) a magnitude total dos momentos quadrupolo dos carbonos do anel diminui.

As moléculas de TNT e CIMTNB, da mesma forma que os compostos nitroaromáticos contendo grupos amina (seção 4.4.2), também têm grupos injetores de elétrons, que provocam um aumento da densidade eletrônica do anel (CAREY, 2000; SMITH e MARCH, 2007), especialmente de elétrons deslocalizados (conforme TABs. 4.20, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24 e 4.25).

TAB. 4.20: Cargas calculadas (Q_0^a) do TNT.

Composto	Sítio ^b	Q_0		Q_0 dos Átomos dos Grupos ^c							
		Átomo	Valor	Átomo	Valor	Átomo	Valor	Átomo	Valor		
TNT	1	C(CH ₃)	0,013	C	-0,092	H	0,123	H	0,136	H	0,123
	2(6)	C	0,048	N	0,230	O	-0,271	O	-0,249	—	—
	3(5)	C(H)	0,012	H	0,189	—	—	—	—	—	—
	4	C	0,045	N	0,248	O	-0,259	O	-0,259	—	—

^a Q_0 é dado em múltiplos da carga eletrônica fundamental e ($1,6 \times 10^{-19}$ C). ^bSobre os valores entre parêntesis: a primeira coluna representa os sítios equivalentes e, portanto, não foram incluídos na tabela e; na segunda coluna, o átomo de hidrogênio e o grupo CH₃ entre parêntesis, próximo ao átomo de carbono, indicam que eles estão ligados a este último. Quando não há indicação entre parêntesis, devemos entender que um grupo nitro está ligado ao átomo de carbono. ^cSobre as colunas contendo valores de Q_0 dos oxigênios dos grupos nitro: a coluna da esquerda corresponde aos oxigênios acima ou à esquerda nas estruturas da FIG. 4.16 e; a coluna da direita corresponde aos oxigênios abaixo ou à direita nas estruturas da FIG. 4.16.

TAB. 4.21: Magnitude dos momentos de dipolo calculados (Q_I^a) do TNT.

Composto	Sítio ^b	Q_I		Q_I dos Átomos dos Grupos ^c							
TNT	1	C(CH ₃)	0,131	C	0,120	H	0,124	H	0,119	H	0,124
	2(6)	C	0,079	N	0,077	O	0,451	O	0,428	—	—
	3(5)	C(H)	0,128	H	0,079	—	—	—	—	—	—
	4	C	0,065	N	0,071	O	0,436	O	0,436	—	—

^a Q_I é dado em múltiplos de ea_0 ($8,478 \times 10^{-30}$ C m). ^bSobre os valores entre parêntesis: a primeira coluna representa os sítios equivalentes e, portanto, não foram incluídos na tabela e; na segunda coluna, o átomo de hidrogênio e o grupo CH₃ entre parêntesis, próximo ao átomo de carbono, indicam que eles estão ligados a este último. Quando não há indicação entre parêntesis, devemos entender que um grupo nitro está ligado ao átomo de carbono. ^cSobre as colunas contendo valores de Q_I dos oxigênios dos grupos nitro: a coluna da esquerda corresponde aos oxigênios acima ou à esquerda nas estruturas da FIG. 4.14 e; a coluna da direita corresponde aos oxigênios abaixo ou à direita nas estruturas da FIG. 4.16.

TAB. 4.22: Magnitude dos momentos de quadrupolo calculados (Q_2^a) do TNT.

Composto	Sítio ^b	Q_2		Q_2 dos Átomos dos Grupos ^c							
TNT	1	C(CH ₃)	1,008	C	0,236	H	0,161	H	0,110	H	0,161
	2(6)	C	1,114	N	0,690	O	0,975	O	0,965	—	—
	3(5)	C(H)	1,053	H	0,147	—	—	—	—	—	—
	4	C	1,116	N	0,599	O	0,973	O	0,973	—	—

^a Q_2 é dado em múltiplos de ea_0^2 ($4,486 \times 10^{-40}$ C m²). ^bSobre os valores entre parêntesis: a primeira coluna representa os sítios equivalentes e, portanto, não foram incluídos na tabela e; na segunda coluna, o átomo de hidrogênio e o grupo CH₃ entre parêntesis, próximo ao átomo de carbono, indicam que eles estão ligados a este último. Quando não há indicação entre parêntesis, devemos entender que um grupo nitro está ligado ao átomo de carbono. ^cSobre as colunas contendo valores de Q_2 dos oxigênios dos grupos nitro: a coluna da esquerda corresponde aos oxigênios acima ou à esquerda nas estruturas da FIG. 4.16 e; a coluna da direita corresponde aos oxigênios abaixo ou à direita nas estruturas da FIG. 4.16.

TAB. 4.23: Cargas calculadas (Q_o^a) do CIMTNB.

Composto	Sítio ^b	Q_o		Q_o dos Átomos dos Grupos ^c							
CIMTNB	1	C(ClCH ₂)	-0,005	Cl	-0,261	C	0,146	H	0,146	H	0,250
	2(6)	C	0,057	N	0,238	O	-0,287	O	-0,253	—	—
	3(5)	C(H)	0,016	H	0,194	—	—	—	—	—	—
	4	C	0,052	N	0,249	O	-0,254	O	-0,254	—	—

^a Q_o é dado em múltiplos da carga eletrônica fundamental e ($1,6 \times 10^{-19}$ C). ^bSobre os valores entre parêntesis: a primeira coluna representa os sítios equivalentes e, portanto, não foram incluídos na tabela e; na segunda coluna, o átomo de hidrogênio e o grupo ClCH₂ entre parêntesis, próximo ao átomo de carbono, indicam que eles estão ligados a este último. Quando não há indicação entre parêntesis, devemos entender que um grupo nitro está ligado ao átomo de carbono. ^cSobre as colunas contendo valores de Q_o dos oxigênios dos grupos nitro: a coluna da esquerda corresponde aos oxigênios acima ou à esquerda nas estruturas da FIG. 4.16 e; a coluna da direita corresponde aos oxigênios abaixo ou à direita nas estruturas da FIG. 4.16.

TAB. 4.24: Magnitude dos momentos de dipolo calculados (Q_1^a) do CIMTNB.

Composto	Sítio ^b	Q_1		Q_1 dos Átomos dos Grupos ^c							
CIMTNB	1	C(CICH ₂)	0,135	Cl	0,506	C	0,113	H	0,113	H	0,725
	2(6)	C	0,074	N	0,077	O	0,497	O	0,429	—	—
	3(5)	C(H)	0,125	H	0,076	—	—	—	—	—	—
	4	C	0,065	N	0,071	O	0,433	O	0,433	—	—

^a Q_1 é dado em múltiplos de ea_0 ($8,478 \times 10^{-30}$ C m). ^bSobre os valores entre parêntesis: a primeira coluna representa os sítios equivalentes e, portanto, não foram incluídos na tabela e; na segunda coluna, o átomo de hidrogênio e o grupo CICH₂ entre parêntesis, próximo ao átomo de carbono, indicam que eles estão ligados a este último. Quando não há indicação entre parêntesis, devemos entender que um grupo nitro está ligado ao átomo de carbono. ^cSobre as colunas contendo valores de Q_1 dos oxigênios dos grupos nitro: a coluna da esquerda corresponde aos oxigênios acima ou à esquerda nas estruturas da FIG. 4.16 e; a coluna da direita corresponde aos oxigênios abaixo ou à direita nas estruturas da FIG. 4.16.

TAB. 4.25: Magnitude dos momentos de quadrupolo calculados (Q_2^a) do CIMTNB.

Composto	Sítio ^b	Q_2		Q_2 dos Átomos dos Grupos ^c							
CIMTNB	1	C(CICH ₂)	1,167	Cl	0,859	C	0,155	H	0,155	H	1,863
	2(6)	C	1,115	N	0,657	O	0,973	O	0,958	—	—
	3(5)	C(H)	1,038	H	0,147	—	—	—	—	—	—
	4	C	1,095	N	0,596	O	0,969	O	0,969	—	—

^a Q_2 é dado em múltiplos de ea_0^2 ($4,486 \times 10^{-40}$ C m²). ^bSobre os valores entre parêntesis: a primeira coluna representa os sítios equivalentes e, portanto, não foram incluídos na tabela e; na segunda coluna, o átomo de hidrogênio e o grupo CICH₂ entre parêntesis, próximo ao átomo de carbono, indicam que eles estão ligados a este último. Quando não há indicação entre parêntesis, devemos entender que um grupo nitro está ligado ao átomo de carbono. ^cSobre as colunas contendo valores de Q_2 dos oxigênios dos grupos nitro: a coluna da esquerda corresponde aos oxigênios acima ou à esquerda nas estruturas da FIG. 4.16 e; a coluna da direita corresponde aos oxigênios abaixo ou à direita nas estruturas da FIG. 4.16.

A Figura 4.18 mostra uma comparação da soma da magnitude dos momentos de quadrupolo dos carbonos do anel do TNB, TNT e CIMTNB.

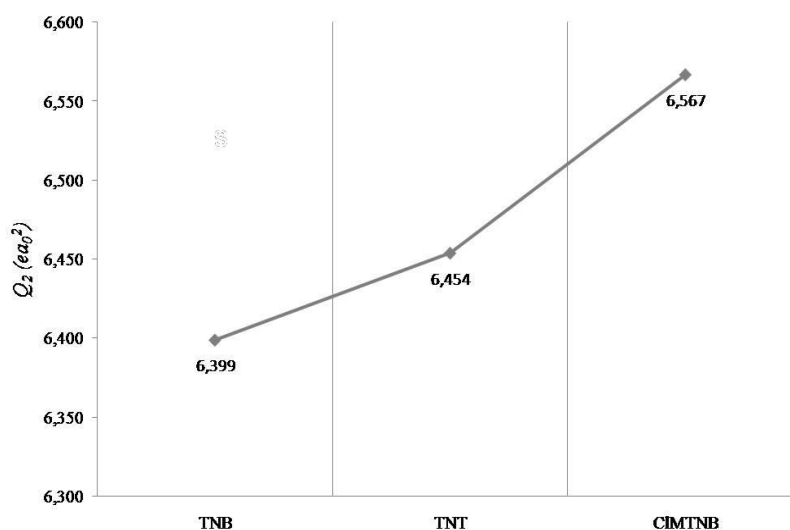


Figura 4.18: Comparação da magnitude total dos momentos de quadrupolo dos carbonos do anel do TNB, TNT e CIMTNB.

Pela figura, vemos que, com a adição de um grupo CH_3 (TNT) ou ClCH_2 (CIMTNB) ao trinitrobenzeno (TNB), a magnitude total dos momentos de quadrupolo dos carbonos do anel aumentou ligeiramente.

4.5 MODELOS DE CORRELAÇÃO ENTRE SENSIBILIDADE E MOMENTOS DE MULTIPOLO DA DENSIDADE ELETRÔNICA

Nesta subseção, levando em consideração as limitações discutidas na introdução desta dissertação, propomos e discutimos três modelos para correlacionar a sensibilidade ao impacto e as propriedades da densidade eletrônica das moléculas estudadas, decompostas de acordo com o método de multipolos distribuídos. A construção dos modelos se inspirou especialmente nos trabalhos pioneiros do grupo de Politzer (1991), e também naqueles dos grupos de Rice (2002) e de Zhang (2005). Devido o fato de o Teste do Carneiro de Choque se qualitativo, pelos motivos mencionados na seção 1.4, consideramos uma margem de erro de 60 cm para mais ou para menos, entre os valores de $h_{50\%}$ experimentais e teóricos provenientes dos modelos discutidos à seguir (conforme realizado por RICE e HARE, 2002).

4.5.1 MODELO 1: CARGAS E MASSAS MOLARES DOS GRUPOS NITRO

Este primeiro modelo relaciona $h_{50\%}$ com a soma dos módulos das cargas obtidas pelo método de Stone e com os valores das massas molares de todos os grupos nitro de cada molécula do conjunto de correlação, e foi diretamente baseado nas propostas de Politzer (1991) e Zhang (2005). A combinação das duas últimas propriedades foi usada na forma da EQ. 4.1 a seguir.

$$\Gamma_{(q,M)} = \frac{\sum |Q_0(\text{NO}_2)|}{[\sum M(\text{NO}_2)]^2} \cdot 10^6 \quad (4.1)$$

onde $\sum |Q_0(\text{NO}_2)|$ e $\sum M(\text{NO}_2)$ são, respectivamente, a soma do módulo das cargas e dos valores da massa molar de todos os grupos nitro de cada molécula. Nós denotamos esta expressão por $\Gamma_{(q,M)}$, onde q representa as cargas derivadas do DMA (em e) e M a massa molar (em $g.mol^{-1}$). O fator de 10^6 foi incluído na expressão simplesmente para não obtermos valores muito pequenos nos resultados que são apresentados na TAB. 4.26.

TAB. 4.26: Resultados provenientes dos cálculos da EQ. 4.1.

Conjunto de Correlação		
composto	$h_{50\%}^a$	$\Gamma_{(q,M)} (e \cdot g^{-2} \cdot mol^2)$
TATB	490	67,528
DATB	320	58,654
TNA	177	49,779
TNT	160	44,633
TBN	140	34,762
TNB	100	41,273
TETNA	41	27,026
TETNB	27	22,684
PNA	15	13,837
HNB	11 ^b	8,979
Conjunto de Teste		
DMTNB	251 ^c	42,525
MTNB	192 ^c	41,734
TNAP	138	43,636
TNBO	109 ^c	36,574
PA	87	40,643
CIMTNB	44 ^c	31,740
PNB	11 ^b	13,781

^aTodos os valores de $h_{50\%}$ são provenientes da referência (ZHANG et al, 2005), exceto quando indicada outra referência. ^b(RICE e HARE, 2002). ^c (MURRAY et al, 1995).

Os valores de $\Gamma_{(q,M)}$, para as moléculas dos conjuntos de correlação e teste constam na TAB. 4.26. Ajustamos a dependência da sensibilidade $h_{50\%}$ do Modelo 1 através da função

$$h_{50\%} = \alpha \left(\Gamma_{(q,M)} \right)^2 - \beta \left(\Gamma_{(q,M)} \right) + \gamma \quad (4.2)$$

pelo método de quadrados mínimos, onde os valores obtidos das constantes α , β e γ são, respectivamente, 0,1659 ($g^4 mol^4 e^{-1} cm$), 5,0483 ($g^2 mol^2 e^{-1} cm$) e 54,158. O coeficiente de correlação foi de 0,9694 e o desvio padrão foi igual a 12,2 cm. A comparação gráfica entre os valores de $h_{50\%}$ experimentais e os valores de $\Gamma_{(q,M)}$ calculados está ilustrada na FIG. 4.19.

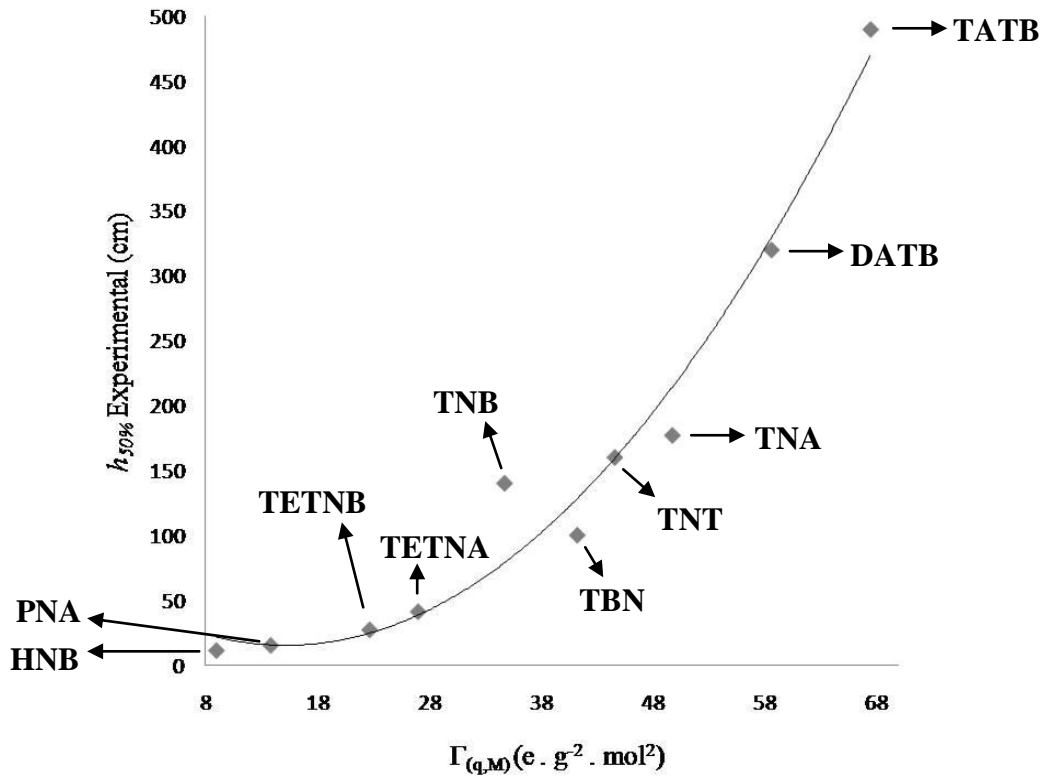


FIG. 4.19. Resultados de $h_{50\%}$ experimental versus propriedade expressa na EQ. 4.1 para o conjunto de correlação (plotados pelos pontos azuis).

A comparação entre os valores de $h_{50\%}$ experimentais e os previstos pelo Modelo 1, para os conjuntos de correlação e teste, são apresentados na FIG. 4.20 e uma comparação numérica é dada na TAB. 4.27.

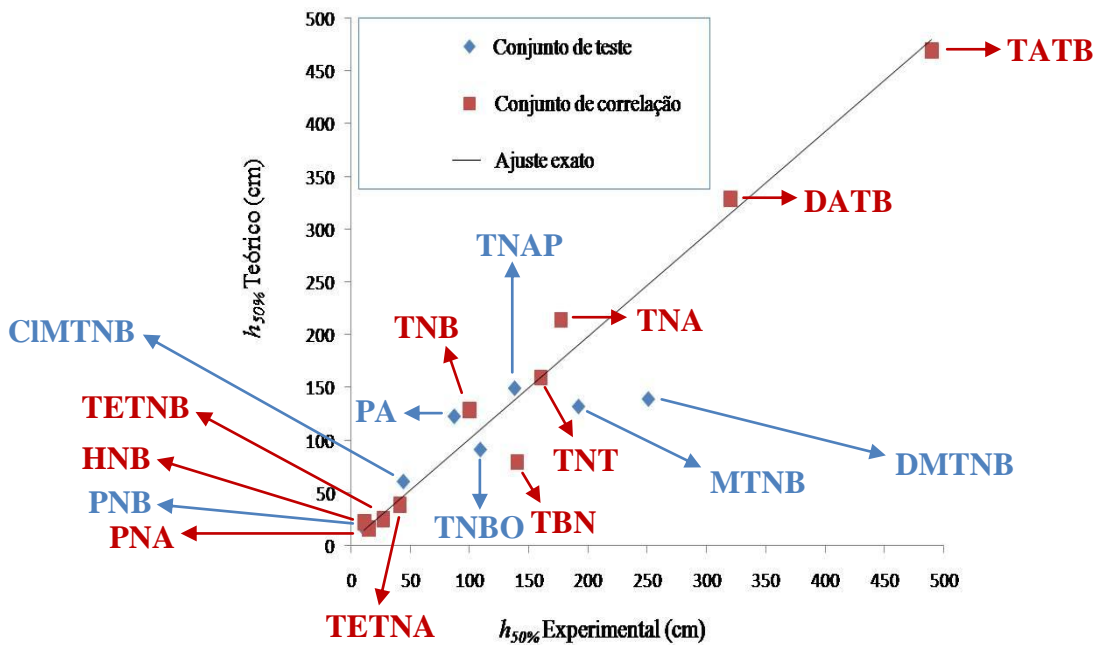


FIG. 4.20. Comparação dos resultados de $h_{50\%}$ entre os valores teórico e experimental referente ao Modelo 1 para o conjunto de correlação (pontos vermelhos) e conjunto de teste (pontos azuis). A linha sólida representa o ajuste exato da comparação entre os valores de $h_{50\%}$ teóricos e experimentais.

TAB. 4.27: Valores $h_{50\%}$ experimental e teórico (em cm), estes obtidos a partir do Modelo 1 proposto, para as moléculas estudadas.

Conjunto de Correlação		
composto	experimental ^a	Modelo 1 ^d
TATB	490	470(20)
DATB	320	329(-9)
TNA	177	214(-37)
TNT	160	159(1)
TBN	140	79(61)
TNB	100	128(28)
TETNA	41	39(2)
TETNB	27	25(2)
PNA	15	16(-1)
HNB	11 ^b	22(-11)
desvio padrão (cm)		12,2
Conjunto de Teste		
DMTNB	251 ^c	139(112)
MTNB	192 ^c	132(60)
TNAP	138	150(-12)
TNBO	109 ^c	91(18)
PA	87	123(-36)
CIMTNB	44 ^c	61(-17)
PNB	11 ^b	16(-5)

^aTodos os valores de $h_{50\%}$ são provenientes da referência (ZHANG et al, 2005), exceto quando indicada outra referência. ^b(RICE e HARE, 2002). ^c (MURRAY et al, 1995). ^d Os valores entre parêntesis correspondem as diferenças (em cm) entre os valores de $h_{50\%}$ experimental e teórico.

Considerando o conjunto de teste no Modelo 1, a única molécula com um grande desvio, em comparação com o valor experimental, foi o TBN. Os valores de $h_{50\%}$ experimentais e teóricos do TBN são, respectivamente, 140 cm e 79 cm, com uma diferença de 61 cm. Quando o Modelo 1 foi aplicado ao conjunto de teste, os valores de $h_{50\%}$ de várias moléculas foi previsto relativamente bem, com exceção das moléculas DMTNB e MTNB. Os valores experimental e teórico do DMTNB são, respectivamente, 251 cm e 139 cm, com uma diferença de 112 cm. Os valores experimental e teórico do MTNB são, respectivamente, 192 cm e 132 cm, com uma diferença de 60 cm.

4.5.2 MODELO 2: CARGAS E MASSAS MOLARES DOS GRUPOS NITRO E QUADRUPOLOS DOS ÁTOMOS DE CARBONOS DO ANEL

De forma similar ao Modelo 1, também utilizamos neste modelo a soma dos módulos das cargas e as massas molares dos grupos de nitro, mas incluímos a magnitude dos momentos de quadrupolo de átomos de carbono do anel, de acordo com a seguinte expressão:

$$\Gamma_{(q,\Theta,M)} = \frac{\sum |Q_0(NO_2)| \cdot \sum [Q_2(C_{anel})]}{[\sum M(NO_2)]^2} \cdot 10^5 \quad (4.3)$$

onde $\sum |Q_0(NO_2)|$ e $\sum M(NO_2)$ são, respectivamente, a soma dos módulos das cargas e das massas molares, ambos dos grupos nitro e $\sum [Q_2(C_{anel})]$ é a soma da magnitude dos momentos de quadrupolo dos carbonos do anel de cada molécula. Este último termo, originário da decomposição da densidade eletrônica segundo o método DMA de Stone, dá uma medida da deslocalização dos elétrons do anel (elétrons π), dependendo da presença de grupos sacadores ou injetores de elétrons ligados aos carbonos do anel. O fator numérico 10^5 foi incluído na expressão apenas para não se obter valores muito pequenos nos resultados apresentados na TAB. 4.28. Nós denotamos esta expressão por $\Gamma_{(q,\Theta,M)}$, onde q representa as cargas derivadas do método DMA (em e), Θ representa a magnitude de momentos de quadrupolo (em ea_0^2) e M representa a massa molar (em $g \cdot mol^{-1}$).

TAB. 4.28: Resultados provenientes dos cálculos da EQ. 4.3.

Conjunto de Correlação		
composto	$h_{50\%}^a$	$\Gamma_{(q,\Theta,M)} (e^2 \cdot a_0^2 \cdot g^{-2} \cdot mol)$
TATB	490	46,70
DATB	320	39,86
TNA	177	32,93
TNT	160	28,81
TBN	140	21,85
TNB	100	26,41
TETNA	41	17,60
TETNB	27	14,21
PNA	15	8,88
HNB	11 ^b	5,47
Conjunto de Teste		
DMTNB	251 ^c	15,58
MTNB	192 ^c	14,11
TNAP	138	28,82
TNBO	109 ^c	22,99
PA	87	26,15
CIMTNB	44 ^c	10,55
PNB	11 ^b	8,50

^aTodos os valores de $h_{50\%}$ são provenientes da referência (ZHANG et al, 2005), exceto quando indicada outra referência. ^b(RICE e HARE, 2002). ^c (MURRAY et al, 1995).

Os valores de $\Gamma_{(q,\Theta,M)}$, para as moléculas dos conjuntos de correlação e teste são mostrados na TAB. 4.28. A dependência da sensibilidade $h_{50\%}$ do Modelo 2 é descrita através da função

$$h_{50\%} = \alpha \left(\Gamma_{(q,\Theta,M)} \right)^2 - \beta \left(\Gamma_{(q,\Theta,M)} \right) + \gamma \quad (4.4)$$

pelo métodos dos quadrados mínimos, onde os valores das constantes α , β e γ , obtidos do ajuste são, respectivamente, $0,2965 \text{ (g}^4 \text{ mol}^{-4} \text{ e}^{-4} \text{ a}_0^{-4} \text{ cm)}$, $4,39055 \text{ (g}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ e}^{-2} \text{ a}_0^{-2} \text{ cm)}$ e $32,935$. O coeficiente de correlação foi $0,9722$ e o desvio padrão foi $12,0 \text{ cm}$. A comparação gráfica entre os valores de $h_{50\%}$ experimentais e os valores de $\Gamma_{(q,M)}$ calculados está ilustrada na FIG. 4.21.

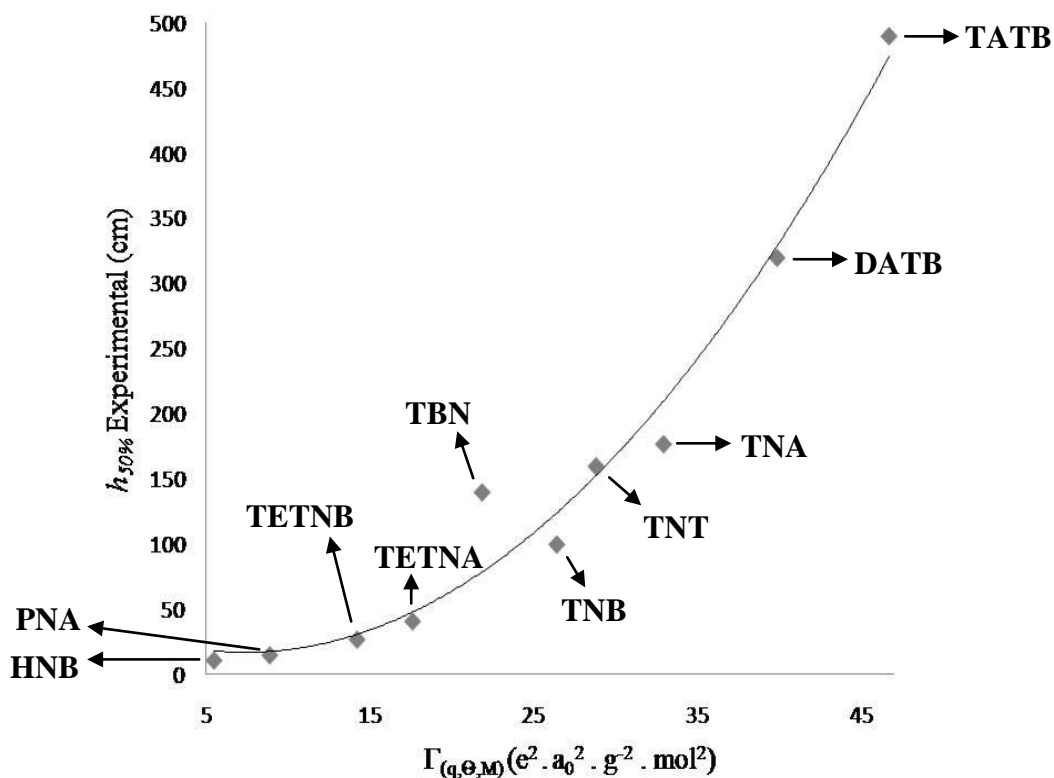


FIG. 4.21. Resultados de $h_{50\%}$ experimental versus propriedade expressa na EQ. 4.3 para o conjunto de correlação (plotados pelos pontos azuis).

A comparação entre os valores de $h_{50\%}$ experimentais e previstos pelo Modelo 2, para os conjuntos de correlação e teste, são apresentados na FIG. 4.22 e uma comparação numérica é dada na TAB. 4.29.

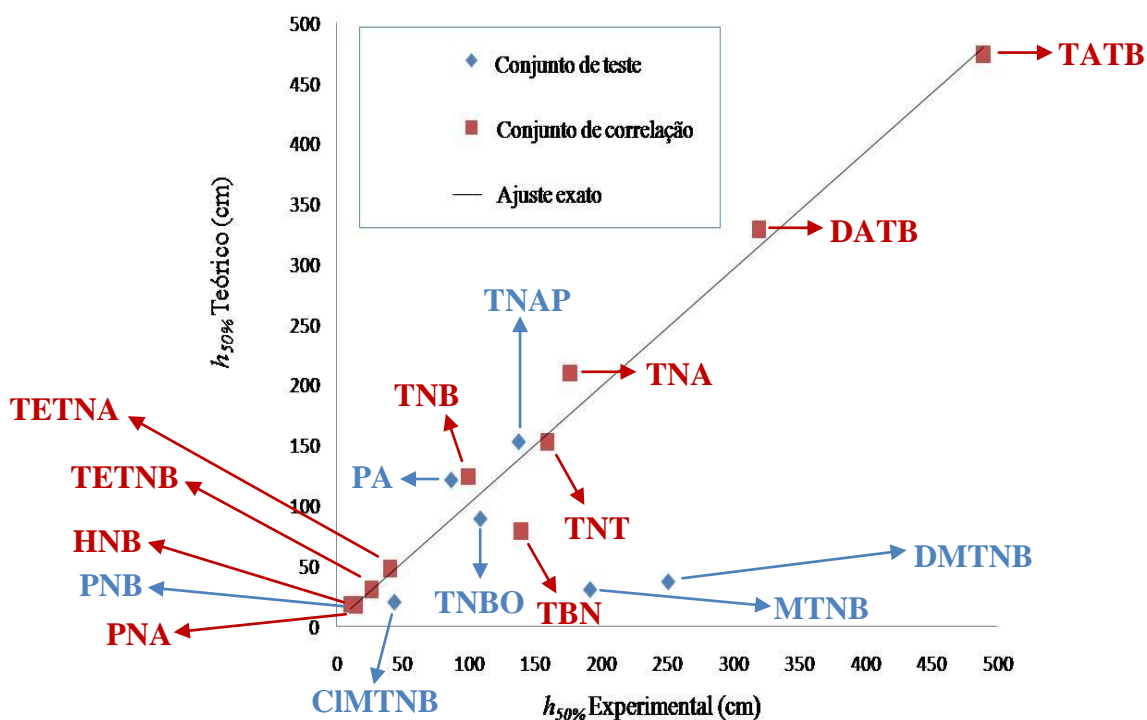


FIG. 4.22. Comparação dos resultados de $h_{50\%}$ entre os valores teórico e experimental referente ao Modelo 2 para o conjunto de correlação (pontos vermelhos) e conjunto de teste (pontos azuis). A linha sólida representa o ajuste exato da comparação entre os valores de $h_{50\%}$ teóricos e experimentais.

TAB. 4.29: Valores $h_{50\%}$ experimental e teórico (em cm), estes obtidos a partir do Modelo 2 proposto, para as moléculas estudadas.

Conjunto de Correlação		
composto	experimental ^a	Modelo 2 ^d
TATB	490	475(15)
DATB	320	329(-9)
TNA	177	210(-33)
TNT	160	152(8)
TBN	140	79(61)
TNB	100	124(-24)
TETNA	41	48(-7)
TETNB	27	30(-3)
PNA	15	17(-2)
HNB	11 ^b	18(-7)
desvio padrão (cm)		12,0
Conjunto de Teste		
DMTNB	251 ^c	37(214)
MTNB	192 ^c	30(162)
TNAP	138	153(-15)
TNBO	109 ^c	89(20)
PA	87	121(-34)
CIMTNB	44 ^c	20(24)
PNB	11 ^b	17(-6)

^aTodos os valores de $h_{50\%}$ são provenientes da referência (ZHANG et al, 2005), exceto quando indicada outra referência. ^b(RICE e HARE, 2002). ^c (MURRAY et al, 1995). ^d Os valores entre parêntesis correspondem as diferenças (em cm) entre os valores de $h_{50\%}$ experimental e teórico.

Neste modelo, a molécula de TBN presente no conjunto de correlação também mostrou grande desvio quando comparada com o valor experimental. Os valores de $h_{50\%}$ experimentais e teóricos do TBN são, respectivamente, 140 cm e 79 cm, com uma diferença de 61 cm entre eles. Quando esse modelo foi aplicado ao conjunto de teste, os valores $h_{50\%}$ de várias moléculas foi previsto relativamente bem, com exceção das moléculas de DMTNB e MTNB. Os valores experimental e teórico do DMTNB são, respectivamente, 251 cm e 37 cm, com uma diferença de 214 cm. Os valores experimental e teórico do MTNB são, respectivamente, 192 cm e 30 cm, com uma diferença de 162 cm.

4.5.3 MODELO 3: MODELO GLOBAL

Este último modelo combina os valores das cargas, dos dipolos e das massas molares, ambos dos grupos nitro, os quadrupolos dos carbonos do anel aromático e o comprimento das ligações C–NO₂. Seguindo Rice (2002), chamamos a um modelo deste tipo de Modelo Global. Suas propriedades são combinadas de acordo com a EQ. 4.5.

$$\Gamma_{(q,\mu,\Theta,M,R)} = \frac{\sum |Q_0(NO_2)| \cdot \sum [Q_2(C_{anel})]}{\sum [Q_1(NO_2)] \cdot [\sum M(NO_2)]^2 \cdot [R(C-NO_2)_{med}]^3} \cdot (10^{20})^{-1} \quad (4.5)$$

onde $\sum |Q_0(NO_2)|$, $\sum |Q_1(NO_2)|$ e $\sum M(NO_2)$ representam, respectivamente, a soma dos módulos das cargas, dipolos e massa molar, dos grupos nitro, $\sum Q_2(C_{anel})$ representa a soma dos quadrupolos dos carbonos do anel aromático e $R(C-NO_2)_{med}$ representa o comprimento médio de todas as ligações C–NO₂ em cada molécula – este último termo foi inspirado na proposta de Politzer (1991), e é uma medida da força da ligação (i.e., ligações mais fortes têm comprimentos menores e vice-versa). O fator $(10^{20})^{-1}$ foi incluído na expressão simplesmente para não obtermos valores muito grandes nos resultados que são mostrados na TAB. 4.30. Nós denotamos esta expressão por $\Gamma_{(q,\mu,\Theta,M,R)}$, onde q representa as cargas derivadas do DMA (em e), μ representa a magnitude dos momentos de dipolo (em ea_0), Θ representa a magnitude de momentos de quadrupolo (em ea_0^2), M representa a massa molar (em $g.mol^{-1}$) e R representa os comprimentos médios das ligações C–NO₂ em cada molécula (em cm).

TAB. 4.30: Resultados provenientes dos cálculos da EQ. 4.5.

Conjunto de Correlação		
composto	$h_{50\%}^a$	$\Gamma_{(q,\mu,\Theta,M,R)} (e \cdot a_0 \cdot g^2 \cdot mol^2 \cdot cm^3)$
TATB	490	0,4447
DATB	320	0,3359
TNA	177	0,2455
TNT	160	0,1953
TBN	140	0,1397
TNB	100	0,1743
TETNA	41	0,0711
TETNB	27	0,0521
PNA	15	0,0205
HNB	11 ^b	0,0082
Conjunto de Teste		
DMTNB	251 ^c	0,0850
MTNB	192 ^c	0,0715
TNAP	138	0,2106
TNBO	109 ^c	0,1488
PA	87	0,1848
CIMTNB	44 ^c	0,0451
PNB	11 ^b	0,0193

^aTodos os valores de $h_{50\%}$ são provenientes da referência (ZHANG et al, 2005), exceto quando indicada outra referência. ^b(RICE e HARE, 2002). ^c (MURRAY et al, 1995).

Os valores de $\Gamma_{(q,\mu,\Theta,M,R)}$ para as moléculas dos conjuntos de correlação e teste são mostrados na TAB. 4.30. A dependência da sensibilidade $h_{50\%}$ do Modelo 3 é descrita através da função

$$h_{50\%} = \alpha \left[\left(\Gamma_{(q,\mu,\Theta,M,R)} \right)^\delta \right]^2 + \beta \left(\Gamma_{(q,\mu,\Theta,M,R)} \right)^\delta + \gamma \quad (4.6)$$

pelo método dos quadrados mínimos, onde os valores de α , β , γ e δ ajustados são, respectivamente, 1.500 ($g^4 \cdot mol^4 \cdot e^{-2} \cdot a_0^{-2} \cdot cm^7$), 422,82 ($g^2 \cdot mol^2 \cdot ea_0 \cdot cm^4$), 7,8401 e 1,4. O coeficiente de correlação foi de 0,9836 e o desvio padrão de 8,9 cm. A comparação gráfica entre os valores de $h_{50\%}$ experimentais e os valores de $\Gamma_{(q,\mu,\Theta,M,R)}$ calculados está ilustrada na FIG. 4.23.

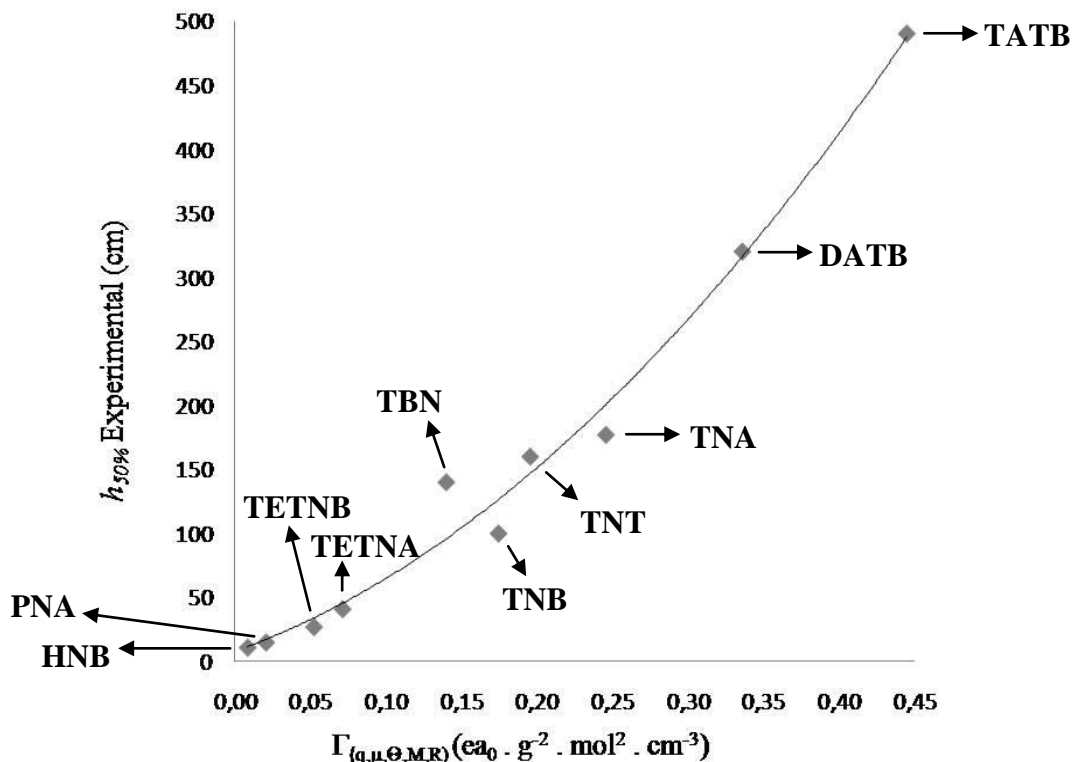


Figura 4.23. Resultados de $h_{50\%}$ experimental versus propriedade expressa na EQ. 4.5 para o conjunto de correlação (plotados pelos pontos azuis).

A comparação entre os valores de $h_{50\%}$ experimentais e previstos pelo Modelo 3, para os conjuntos de correlação e teste, são apresentados na FIG. 4.24 e uma comparação numérica é dada na TAB. 4.31.

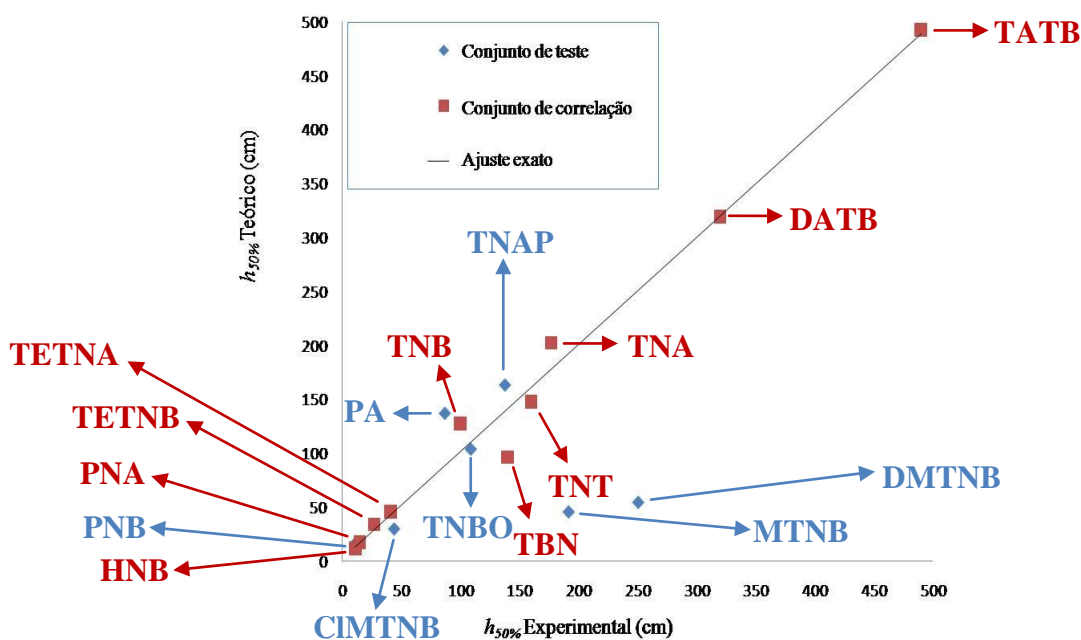


Figura 4.24. Comparação dos resultados de $h_{50\%}$ entre os valores teórico e experimental referente ao Modelo 3 para o conjunto de correlação (pontos vermelhos) e conjunto de teste (pontos azuis). A linha sólida representa o ajuste exato da comparação entre os valores de $h_{50\%}$ teóricos e experimentais.

TAB. 4.31: Valores $h_{50\%}$ experimental e teórico (em cm), estes obtidos a partir do Modelo 3 proposto, para as moléculas estudadas.

Conjunto de Correlação		
composto	experimental ^a	Modelo 3 ^d
TATB	490	493(-3)
DATB	320	319(1)
TNA	177	202(-25)
TNT	160	148(12)
TBN	140	96(44)
TNB	100	127(-27)
TETNA	41	45(-4)
TETNB	27	34(-7)
PNA	15	17(-2)
HNB	11 ^b	11(0)
	desvio padrão (cm)	8,9
Conjunto de Teste		
DMTNB	251 ^c	55(196)
MTNB	192 ^c	46(146)
TNAP	138	163(-25)
TNBO	109 ^c	104(5)
PA	87	137(-50)
CIMTNB	44 ^c	30(14)
PNB	11 ^b	17(-6)

^aTodos os valores de $h_{50\%}$ são provenientes da referência (ZHANG et al, 2005), exceto quando indicada outra referência. ^b(RICE e HARE, 2002). ^c (MURRAY et al, 1995). ^d Os valores entre parêntesis correspondem as diferenças (em cm) entre os valores de $h_{50\%}$ experimental e teórico.

A aplicação deste modelo às moléculas do conjunto de teste também não previu bem apenas os valores de $h_{50\%}$ do DMTNB e do MTNB. Os valores experimental e teórico do DMTNB são, respectivamente, 251 cm e 55 cm, com uma diferença entre eles de 196 cm. Os valores experimental e teórico do MTNB são, respectivamente, 192 cm e 46 cm, com uma diferença de 146 cm.

Através das FIGs. 4.18, 4.20 e 4.22, observamos uma forte correlação entre a sensibilidade ao impacto e a densidade eletrônica decomposta em multipolos distribuídos das moléculas do conjunto de correlação. Os valores das propriedades obtidos a partir de EQs. 4.1, 4.3 e 4.5 (que podem ser vistos nas TABs. 4.26, 4.28 e 4.30, respectivamente) aumentam, em geral, com aumento do $h_{50\%}$, ou seja, com diminuição da sensibilidade ao impacto. Os modelos de correlação previram bem as moléculas componentes do conjunto de teste, com exceção do MTNB e do DMTNB. Mesmo tendo sido falhos em prever a sensibilidade ao impacto do MTNB e do DMTNB, esses modelos conseguiram estabelecer uma clara correlação entre o $h_{50\%}$ e as propriedades provenientes da Análise dos Multipolos Distribuídos não só de moléculas sensíveis (como em RICE e HARE, 2002), mas também de moléculas insensíveis.

5 CONCLUSÃO

A densidade eletrônica molecular, decomposta em multipolos elétricos distribuídos, foi usada para analisar a estrutura eletrônica de 17 moléculas componentes de materiais energéticos. Os termos de multipolos derivados desta decomposição foram considerados como um possível parâmetro estrutural para avaliar a sensibilidade ao impacto ($h_{50\%}$). No que concerne à densidade eletrônica, observamos que as cargas dos átomos de carbono do anel aromático de cada molécula tornam-se mais positivas com o aumento do número de grupos nitro. Isto indica que os elétrons dos carbonos estão sendo transferidos para grupos nitro, porque esses grupos são sacadores de elétrons. Há uma patente diferença entre os valores da magnitude dos dipolos dos carbonos que possuem grupos nitro ligados a eles. Essa diferença ocorre porque esses carbonos não têm os mesmos grupos adjacentes, com o maior valor de dipolo associado à presença de um átomo de hidrogênio adjacente, o que leva à maior polarização dos oxigênios dos grupos nitro. A magnitude total dos momentos quadrupolo dos carbonos do anel aromático, correspondentes à soma dos valores de cada carbono, diminui com o aumento do número de grupos nitro. Isso indica uma diminuição da densidade de elétrons π do anel devido ao efeito sacador de elétrons característicos dos grupos nitro.

No que tange à sensibilidade, verificou-se que um composto explosivo terá um grande valor de $h_{50\%}$, assim será menos sensível, caso suas densidades de elétrons deslocalizados no anel aromático (representadas pelos valores das magnitudes totais dos momentos de quadrupolo dos átomos de carbono do anel) possuam grandes magnitudes. De acordo com o nosso trabalho, explosivos contendo grupos nitro, grupos sacadores de elétrons, também serão menos sensíveis se eles tiverem grupos injetores de elétrons, pois os últimos contribuem com o aumento da densidade de elétrons deslocalizados do anel. Portanto, um composto explosivo torna-se mais insensível quando o número de grupos injetores de elétrons aumenta e o número de grupos nitro (ou outro grupo sacador de elétrons) diminui.

Propusemos três modelos, inspirados em trabalhos anteriores, mas empregando a técnica de decomposição DMA de Stone de forma inédita, para correlacionar propriedades da densidade eletrônica molecular, aqui decomposta em multipolos distribuídos, com a grandeza experimental $h_{50\%}$. Nossos modelos para correlacionar $h_{50\%}$ com propriedades dos multipolos previram relativamente bem a sensibilidade ao impacto dos explosivos do conjunto de teste formado por 7 moléculas. O Modelo 2, que combina os módulos das cargas dos grupos nitro e a magnitude dos quadrupolos dos carbonos do anel, e o Modelo 3, que combina os módulos

das cargas e a magnitude dos momentos de dipolo, ambos dos grupos nitro, e a magnitude dos quadrupolos dos carbonos do anel, obtiveram coeficientes de correlação iguais a 0,9722 e 0,9836, respectivamente. Com o Modelo 1, mais simples, embora envolvendo apenas as cargas DMA dos grupos nitro e obtendo coeficiente de correlação igual a 0,9694, previmos com maior acerto os valores de $h_{50\%}$ das moléculas do conjunto de teste aqui utilizado. Por exemplo, as diferenças entre os valores de $h_{50\%}$ teórico e experimental do Modelo 2 para as moléculas de MTNB e DMTNB foram, respectivamente, 162 cm e 214 cm. No Modelo 3 as diferenças foram 146 cm (MTNB) e 196 cm (DMTNB). Já no modelo 1 as diferenças entre as sensibilidades ao impacto experimental e teórico do MTNB e do DMTNB foram 60 cm e 112 cm, respectivamente. Isso indica que a carga dos grupos nitro, no caso de análises de sensibilidade baseadas em propriedades eletrônicas moleculares e para os tipos de moléculas aqui estudadas, é a principal propriedade relacionada à sensibilidade ao impacto, o que está de acordo com a proposta de Zhang et al (2005) baseada em cargas de Mulliken. As outras propriedades utilizadas, a partir da decomposição em multipolos aqui estudada, no caso, a magnitude de momentos de dipolo dos grupos nitro e a magnitude dos momentos de quadrupolo dos carbonos do anel, permitiram também entender efeitos de polarização dos grupos e o papel da deslocalização dos elétrons do anel na maior ou menor sensibilidade dos materiais energéticos formados destas moléculas.

Em resumo, mostramos nesta dissertação que o método da decomposição de densidade eletrônica pode ser aplicado aos compostos de explosivos polinitroaromáticos para discutir a sensibilidade de materiais energéticos a partir da investigação das propriedades da densidade eletrônica, representada por multipolos, ligação C-NO₂ e do anel aromático. O mesmo método permitiu estudar a densidade eletrônica das moléculas investigadas. A metodologia empregada é suficientemente geral para ter aplicações em outras classes de materiais ou em outros problemas que visem relacionar propriedades moleculares com propriedades de compostos análogos a estas moléculas.

6 REFERÊNCIAS

- ADOLPH, H. G; HOLDEN, J. R.; CICHRA, D. A. Technical Report. NSWC TR 80-495; **Naval Surface Weapons Center**: Dahlgren, VA, 1981.
- ALLOUCHE, A.R. Gabedit a free Graphical User Interface for computational chemistry packages. Disponível em <http://gabedit.souceforge.net>
- AKHAVAN, J. **The chemistry of explosives**. 2 ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2004. 1,16,23 pp. ISBN 978-1-84755-202-0.
- BECKE, A. D. **J. Chem. Phys.**, v. 98, p. 1372, 1993.
- BINNING Jr., R. C.; CURTISS, L. A. **J. Comp. Chem.**, v. 11, p. 1206, 1990.
- BLAUDEAU, J.-P.; MCGRATH, M. P.; CURTISS, L. A. RADOM, L. **J. Chem. Phys.**, v. 107, p. 5016, 1997.
- BORGES JR., I.; SILVA, A. M.; DE AGUIAR, A. P.; BORGES, L. E. P.; DOS SANTOS, J. C. A.; DIAS, M. H. C. **Journal of Molecular Structure. THEOCHEM**, v. 822, p. 80-88, 2007.
- BORGES Jr, I. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 121, p. 239-246, 2008.
- BORGES Jr., I. **Chemical Physics**, v. 349, p. 256, 2008.
- BORGES Jr., I. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 108, p. 2615, 2008.
- BORGES Jr., I.; AQUINO, A. J. A.; BARBATTI, M.; LISCHKA, H. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. NA, p. NA-NA, 2009.
- BRILL, T. B.; JAMES, K. J. **J. Phys. Chem.**, v. 97, p. 8752, 1993.
- CAREY, F. A. **Organic Chemistry**, 4 ed., McGraw-Hill Companies, Inc.: Boston, 2000. 463 p. ISBN 0-07-290501-8.
- CASTRO, M. A.; CANUTO, S. O método de Hartree-Fock. In: MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. 1. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007. 1,2 pp. ISBN 978-85-88325-87-6.
- COOMBES, D. S.; PRICE, S. L.; WILLOCK, D. J.; LESLIE, M. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 7352, 1996.
- CRAMER, C. J. **Essentials of computational chemistry: theories and models**. 2 ed. England: John Wiley & Sons Ltd, 2004. 44,106,107 pp. ISBN 0-470-09181-9.
- CURTISS, L. A.; MCGRATH, M. P.; BLAUDEAU, J.-P.; DAVIS, N. E.; BINNING Jr., R. C.; RADOM, L. **J. Chem. Phys.**, v. 103, p. 6104, 1995.

- DARRACH, M. R.; CHUTJIAN, A.; PLETT, G. A. Trace Explosives Signatures From World War II Unexplored Undersea Ordnance. **Environmental Science & Technology**, v. 32, p. 1354, 1998.
- DAVIS, T. L. **The Chemistry of Powder and Explosives**, v. 2. New York: John Wiley, 1943, 2,3,21 pp. ISBN 978-0913022009.
- DFPC – Diretoria de Fiscalização de Produtos Controlados. Disponível em: <http://www.dfpc.eb.mil.br>. Acessado em 20/11/2009.
- DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPLE, J. A. **J. Chem. Phys.**, v. 54, p. 724, 1971.
- DLOTT, D. D. in **Theoretical and Computational Chemistry, Energetic Materials**, Part 2. Detonation, Combustion, v. 13, p.125, 2003.
- DUARTE, H. A.; ROCHA, W. R. Teoria do Funcional da Densidade. In: MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. 1. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007. 73,95,110 pp. ISBN 978-85-88325-87-6.
- FAERMAN, C. H.; PRICE, S. L. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, p. 4915, 1990.
- FAN, J.; GU, Z.; XIAO, H.; DONG, H. **J. Phys. Org. Chem.**, v. 11, p. 177, 1998.
- FAN, J.; XIAO, H. **J. Mol. Struct. (THEOCHEM)**, v. 365, p. 225, 1996.
- FORESMAN, J. B.; FRISCH, Æ. **Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods**. 2. ed. Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc, 1996. 39-41 pp. ISBN 0963676938.
- FRANCK, M. M.; PIETRO, W. J.; HEHRE, W. J.; BINKLEY, J. S.; DEFREES, D. J.; POPLE, J. A.; GORDON, M. S. **J. Chem. Phys.**, v. 77, p. 3654, 1982.
- FRISCH, M. et al.; **Gaussian, Inc.**, Wallingford CT, 2004.
- FUKUYAMA, I.; OGAWA, T.; MIYAKE, A. **Propellants, Explos., Pyrotech.**, v. 11, p. 140, 1986.
- GaussView. **Gaussian, Inc.**, Wallingford, CT, 2008. Disponível em <http://www.gaussian.com>
- GÓMEZ, E. L. **Estudio de los Explosivos Industriales**. Madrid: Interciencia. 1963. x p. ISBN .
- GORDON, M. S. **Chem. Phys. Lett.**, v. 76, p. 163, 1980.
- HARIHARAN, P. C.; POPLE, J. A. **Mol. Phys.**, v. 27, p. 209, 1974.
- HARIHARAN, P. C.; POPLE, J. A. **Theor. Chem. Acc.**, v. 28, p. 213, 1973.
- HAY, P. J. **J. Chem. Phys.**, v. 66, p. 4377, 1977.
- HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; POPLE, J. A. **J. Chem. Phys.**, 1972, 56, 2257.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review B**, v. 136, p. B864, 1964.

JAIN, S. R. **Propellants, Explos., Pyrotechn.**, v. 12, p. 188, 1987.

JEKINS, T. et. al. Use of Snow-Covered Ranges to Estimate Explosives Residues From High-Order Detonations of Army Munitions. **Thermochemica Acta**, v. 384, p. 173, 2002.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 2 ed. England: John Wiley & Sons Ltd, 2007. 200,380 pp. ISBN 978-0-470-01186-7.

KOCH, U.; POPELIER, P. L. A.; STONE A. **J. Chem. Phys. Lett.**, v. 238, p. 253, 1995.

KOCH, U.; STONE, A. J. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v. 92, p. 1701, 1996.

KOHN, W; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, p. A1133, 1965.

KUBOTA, N. **Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion**, 2. ed., Weinheim: Wiley-VCH, 2001. 86,263 pp. ISBN 978-3-527-31424-9.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R.G. *Phys. Rev. B*, v. 37, p. 785, 1988.

LEWARS, E. **Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004. 15,16,20,28,164,166,178 pp. ISBN 0-306-48391-2.

MCGRATH, M. P. RADOM, L. **J. Chem. Phys.**, v. 94, p. 511, 1991.

MCLEAN, A. D.; CHANDLER, G. S. **J. Chem. Phys.**, v. 72, p. 5639, 1980.

MILITARY EXPLOSIVES. Headquarters Department of the Army, 1984. 2.2, 2.4, 3.1-3, 5.1. pp. TM 9-1300-214.

MURRAY, J. S.; LANE, P.; POLITZER, P. **Molecular Physics**, v. 85, p. 1, 1995.

MURRAY, J. S.; LANE, P.; POLITZER, P. **Mol. Phys.**, v. 93, p. 187, 1998.

PARR, R. G.; YANG, W. (Oxford Univ. Press, Oxford, 1989).

PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy. **Physical Review B**, v. 45, p. 13244, 1992.

POLITZER, P.; MURRAY, J.S.; LANE, P.; SJOBERG, P; ADOLPH, H.G. **Chem. Phys. Lett.**, v. 181, p. 78, 1991.

PRICE, S. L. **Chem. Phys. Lett.**, v. 115, p. 4, 1985.

PRICE, S. L.; FAERMAN, C. H.; MURRAY, C. W. **Journal of Computational Chemistry**, v. 12, p. 1187, 1991.

PRICE, S. L.; HARRISON, R. J.; GUEST, M. F. **Journal of Computational Chemistry**, v. 10, p. 552, 1989.

PRICE, S. L.; LO CELSO, F.; TREICHEL, J. A.; GOODFELLOW, J. M.; UMRANIA, Y.
Journal of the Chemical Society Faraday Transactions, v. 89, p. 3407, 1993.

PRICE, S. L.; STONE, A. J. **Chemical Physics Letters**, v. 98, p. 5, 1983.

RAGHAVACHARI, K.; BINKLEY, J. S.; SEEGER, R.; POPLE, J. A. **J. Chem. Phys.**, v. 72,
p. 650, 1980.

RAGHAVACHARI, K.; TRUCKS, G. W. **J. Chem. Phys.**, v. 91, p. 1062, 1989.

RASSOLOV, V. A.; POPLE, J. A.; RATNER, M. A.; WINDUS, T. L. **J. Chem. Phys.**, v.
109, p. 1223, 1998.

RASSOLOV, V. A.; RATNER, M. A.; POPLE, J. A.; REDFERN, P. C.; CURTISS, L. A. **J.**
Comp. Chem., v. 22, p. 976, 2001.

RICE, B. M.; BYRD E. F. C. Theoretical Chemical Characterization of Energetic Materials.
Journal of Materials Research, v. 21, n. 10, p. 2444, 2006.

RICE, B. M.; HARE, J. J. **J. Phys. Chem. A**, v. 106, p. 1770, 2002.

RICO, J. F.; LÓPEZ. R.; RAMÍREZ, G. **J. Chem. Phys.**, v. 110, p. 4213, 1999.

RODGERS, J. D.; BUNCE, N. J. Treatment Methods For the Remediation of Nitroaromatic
Explosives. **Water Research.**, v. 35. n. 9. p. 2101, 2001.

ROGERS, D. W. **Computational Chemistry Using the PC**. 3. ed. New Jersey: John Wiley
& Sons, Inc, 2003. 140,172,175 p. ISBN 0-471-42800-0.

SALAHUB, D. R.; ZERNER, M. C. ACS: Washington, D.C., 1989.

SMITH, B. M.; March, J. **March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms
and Structure**, 6 ed., John Wiley & Sons, Inc: New Jersey, 2007, 104 p. ISBN 978-0-
471-72091-1.

SONG, X.; CHENG. X.; YANG, X.; LI, D; LINGHU, R. **Journal of Hazardous Materials**,
v. 150, p. 317, 2008.

STEPHENS, P.J.; DEVLIN, F.J.; CHABALOWSKI, C.F.; FRISCH, M.J. **J. Phys. Chem.**, v.
98, p. 11623, 1994.

STONE A. J. **Chem Phys. Lett.**, v. 83, p. 233, 1981.

STONE, A. J. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 1, p. 1128, 2005.

STONE, A. J.; ALDERTON, M. **Molec. Phys.**, v. 56, p. 1047, 1985.

SU-HONG, G.; XIN-LU, C.; LI-SHA, W.; XIANG-DONG, Y. **J. Mol. Struct.**
(THEOCHEM), v. 809, p. 55, 2007.

VAN DER WENDEN, E. M.; PRICE, S. L.; APAYA, R. P.; IJZERMAN, A. P.; SOUDIJN,
W. **Journal of Computer Aided Molecular Design**, v. 9, p. 44, 1995.

- VAULLERIN, M.; ESPAGNACQ, A.; MORIN-ALLORY, L. **Propellants, Explos., Pyrotech.**, v. 23, p. 237, 1998.
- VOSKO, S.H.; WILK, L.; NUSAIR, M. **Can. J. Phys.**, v. 58, p. 1200, 1980.
- WACHTERS, A. J. H. **J. Chem. Phys.**, v. 52, p. 1033, 1970.
- WALES, D. J.; POPELIER, P. L. A.; STONE A. J. **J. Chem. Phys.**, v. 102, p. 5551, 1995.
- WALES, D. J.; STONE, A. J.; POPELIER, P. L. A. **Chem. Phys. Lett.**, v. 240, p. 89, 1995.
- WILLOCK, D. J.; PRICE, S. L.; LESLIE, M.; CATLOW, C. R. A. **Journal of Computational Chemistry**, v. 16, p. 628, 1995.
- WU, C. J.; FRIED, L. E. **Proc. Symp. Detonation**, 6th, p. 490, 2000.
- XIAO, H.-M.; FAN, J.-F.; GU, Z.-M.; DONG, H.-S. **Chem. Phys.**, v. 226, p. 15, 1998.
- YAU, A. D.; BYRD, E. F. C; RICE, B. M. **J. Phys. Chem. A**, v. 113, p. 6166, 2009.
- ZHANG, C; SHU, Y; HUANG, Y; ZHAO, X e DONG, H. **Journal of Physics Chemistry B**, v. 109, p. 8978, 2005.
- ZHAO-XU, C.; HEMING, X. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 79, p. 350, 2000.

7 APÉNDICE

7.1 APÊNDICE 1: EFEITOS DOS CONJUNTOS DE BASE NA MAGNITUDE DOS VALORES DE MULTIPOLOS DAS MOLÉCULAS DO CONJUNTO DE CORRELAÇÃO

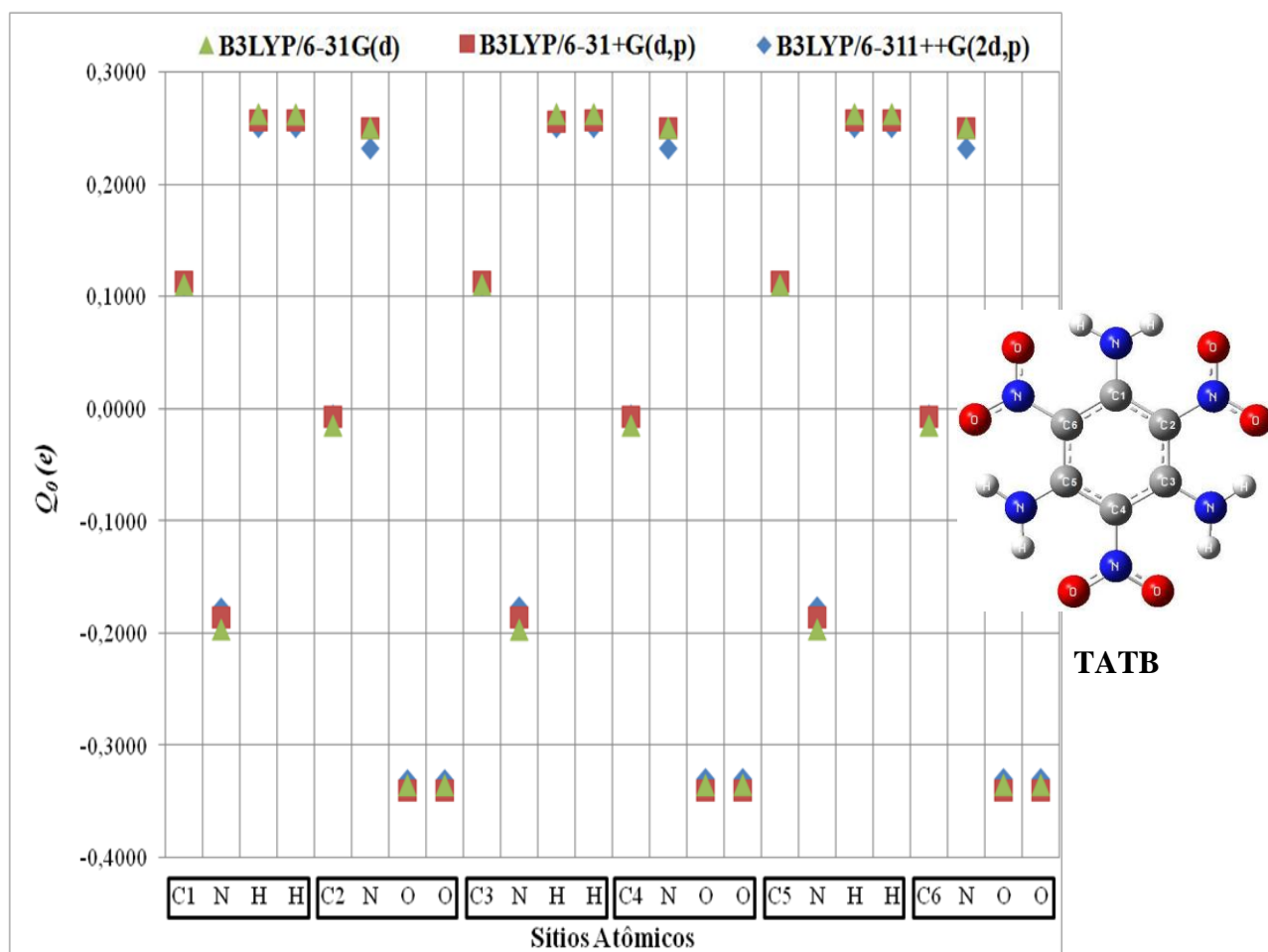


FIG. 7.1. Efeitos dos conjuntos de base nos valores das cargas do TATB. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, as cargas calculadas com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

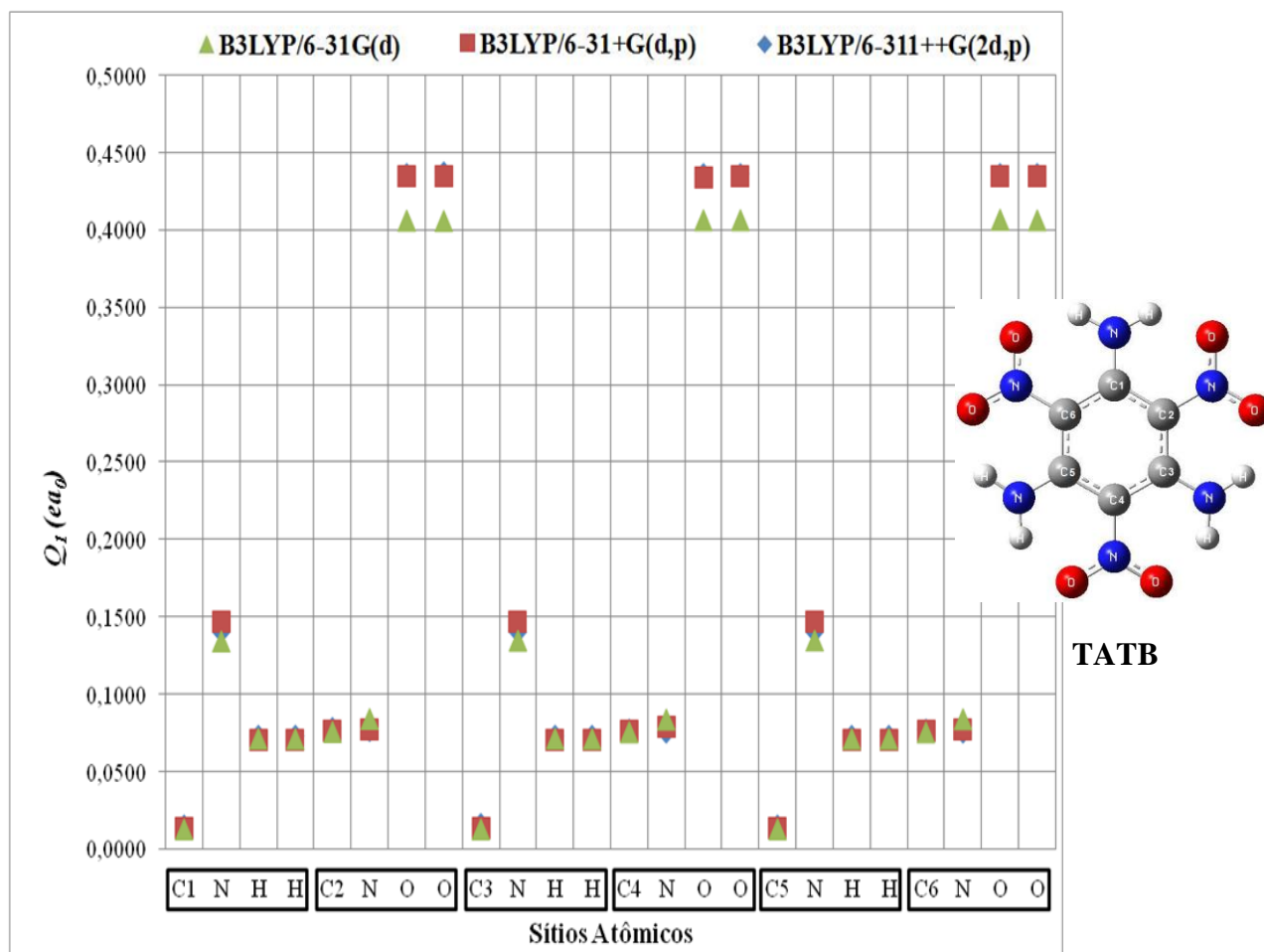


FIG. 7.2. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de dipolo do TATB. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os dipolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

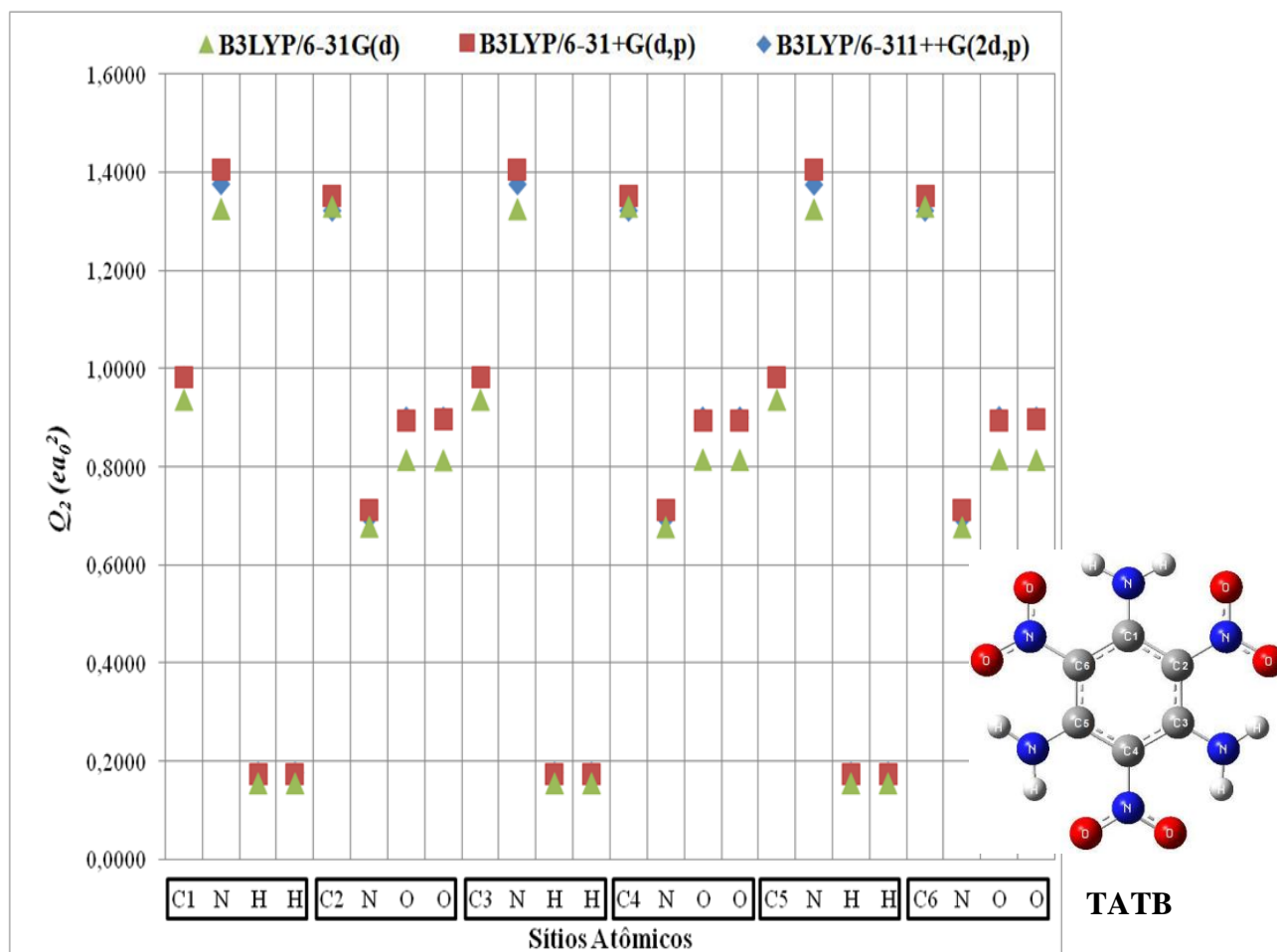


FIG. 7.3. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de quadrupolo do TATB. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

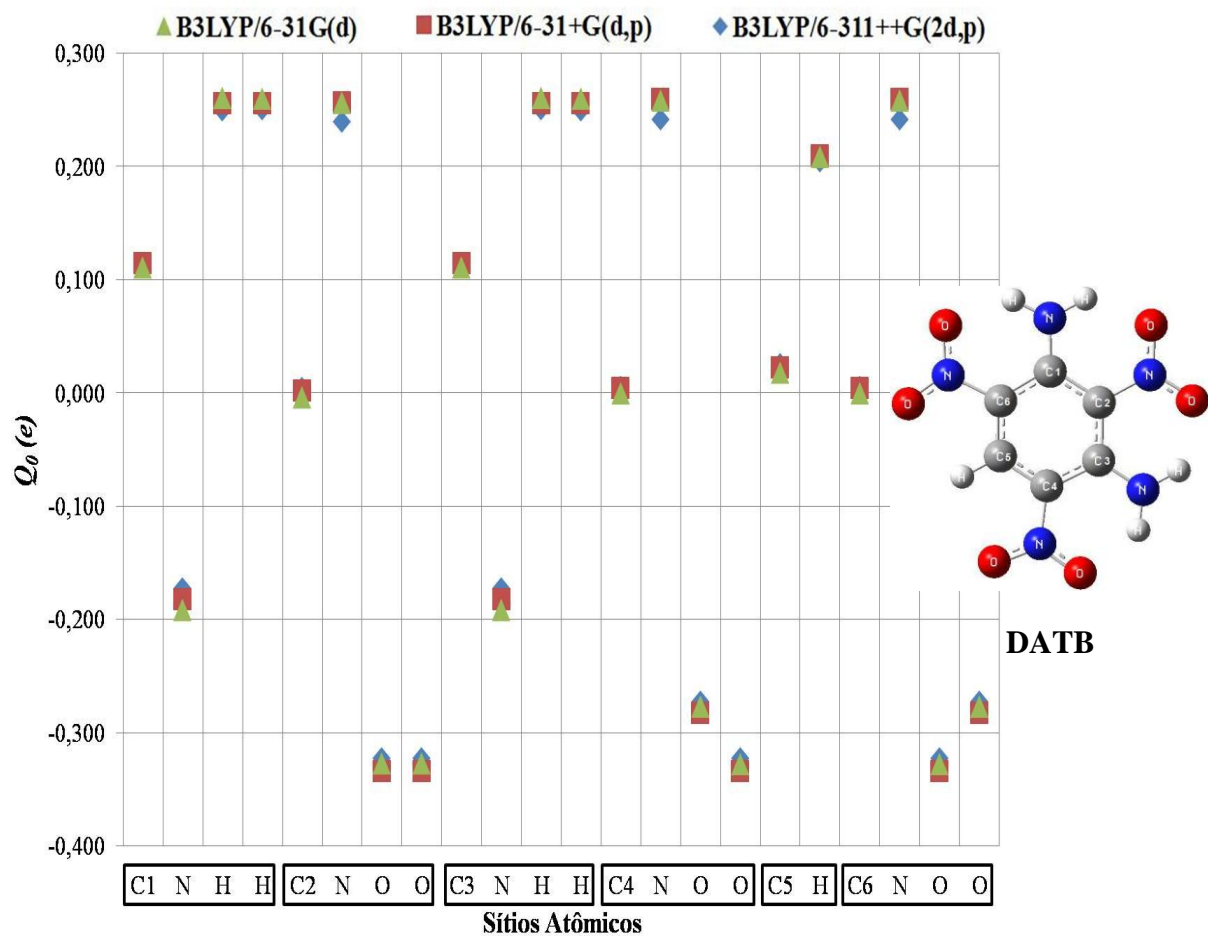


FIG. 7.4. Efeitos dos conjuntos de base nos valores das cargas do DATB. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

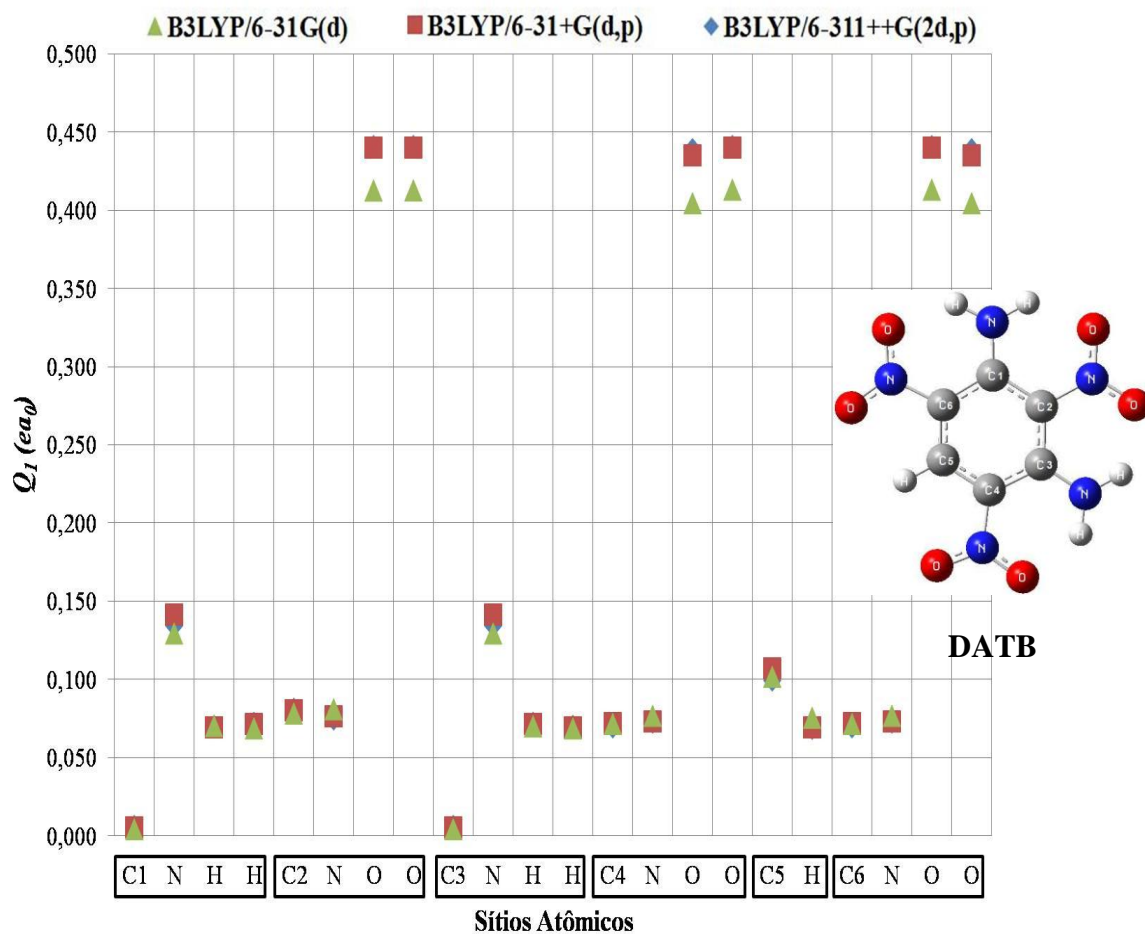


FIG. 7.5. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de dipolo do DATB. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

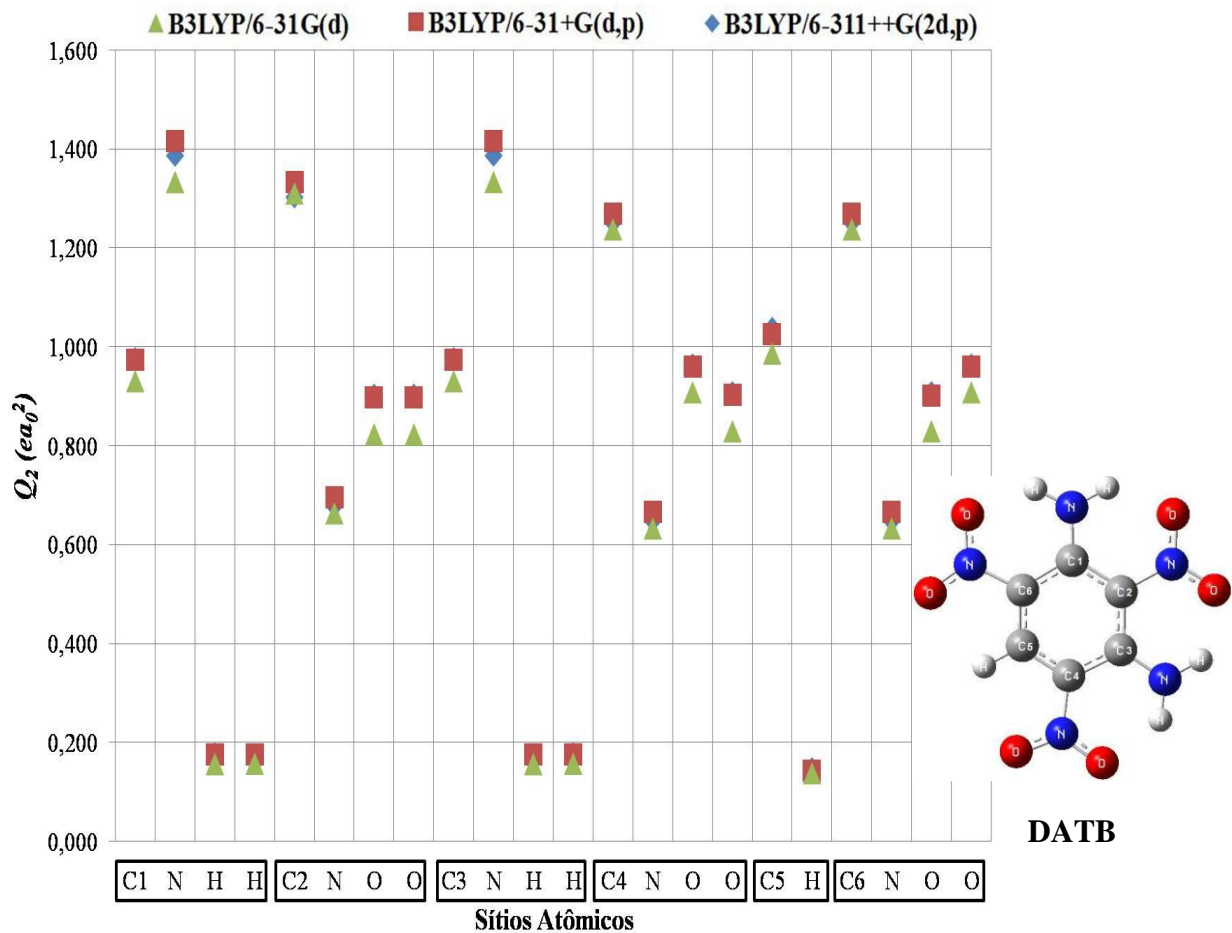


FIG. 7.6. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de quadrupolo do DATB. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

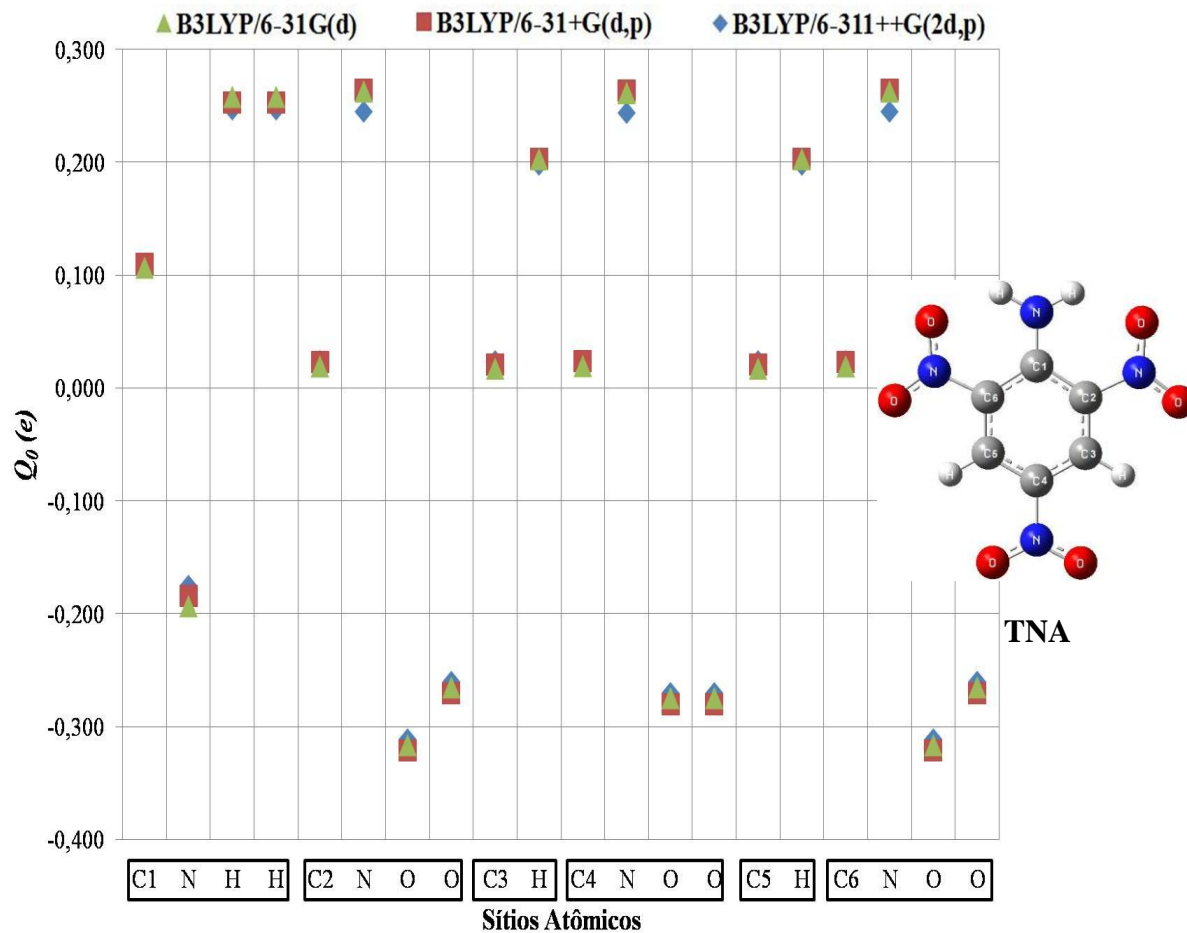


FIG. 7.7. Efeitos dos conjuntos de base nos valores das cargas do TNA. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

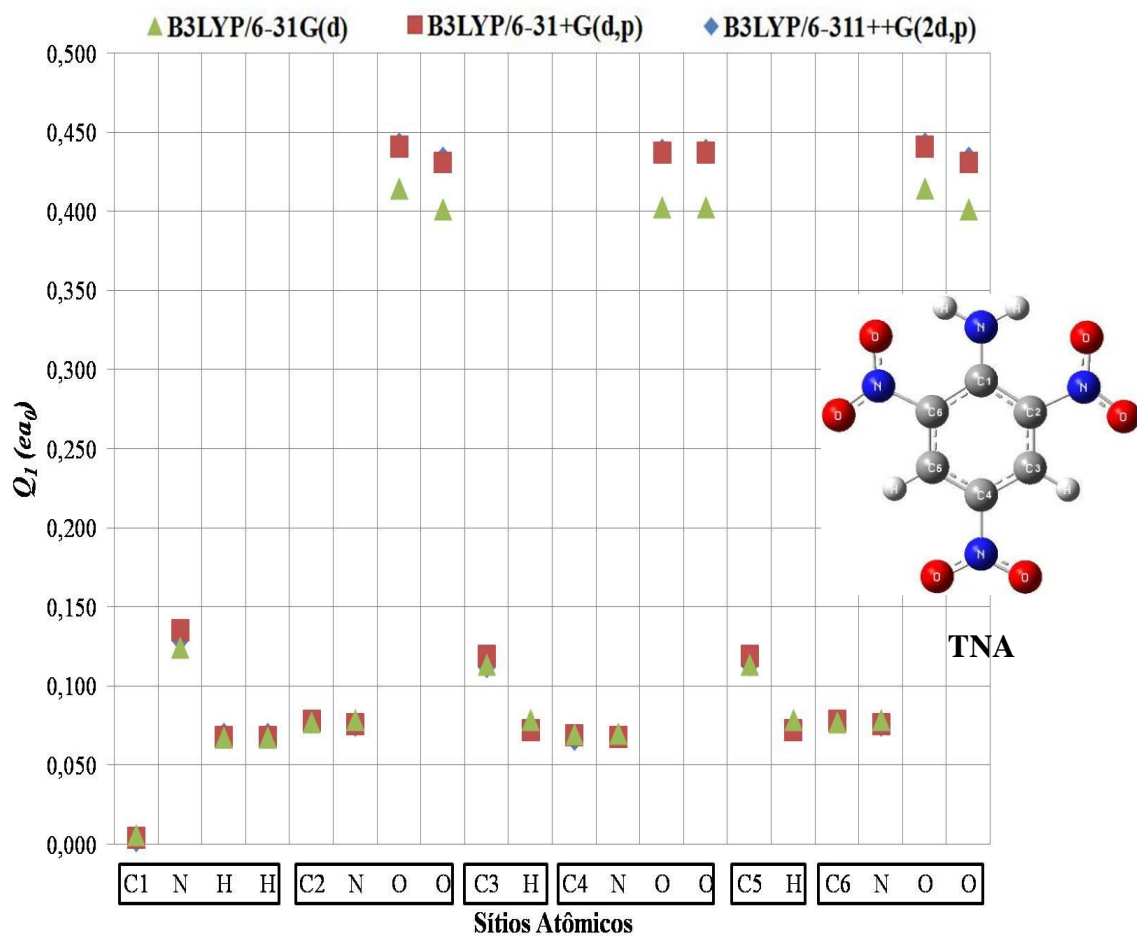


FIG. 7.8. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de dipolo do TNA. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

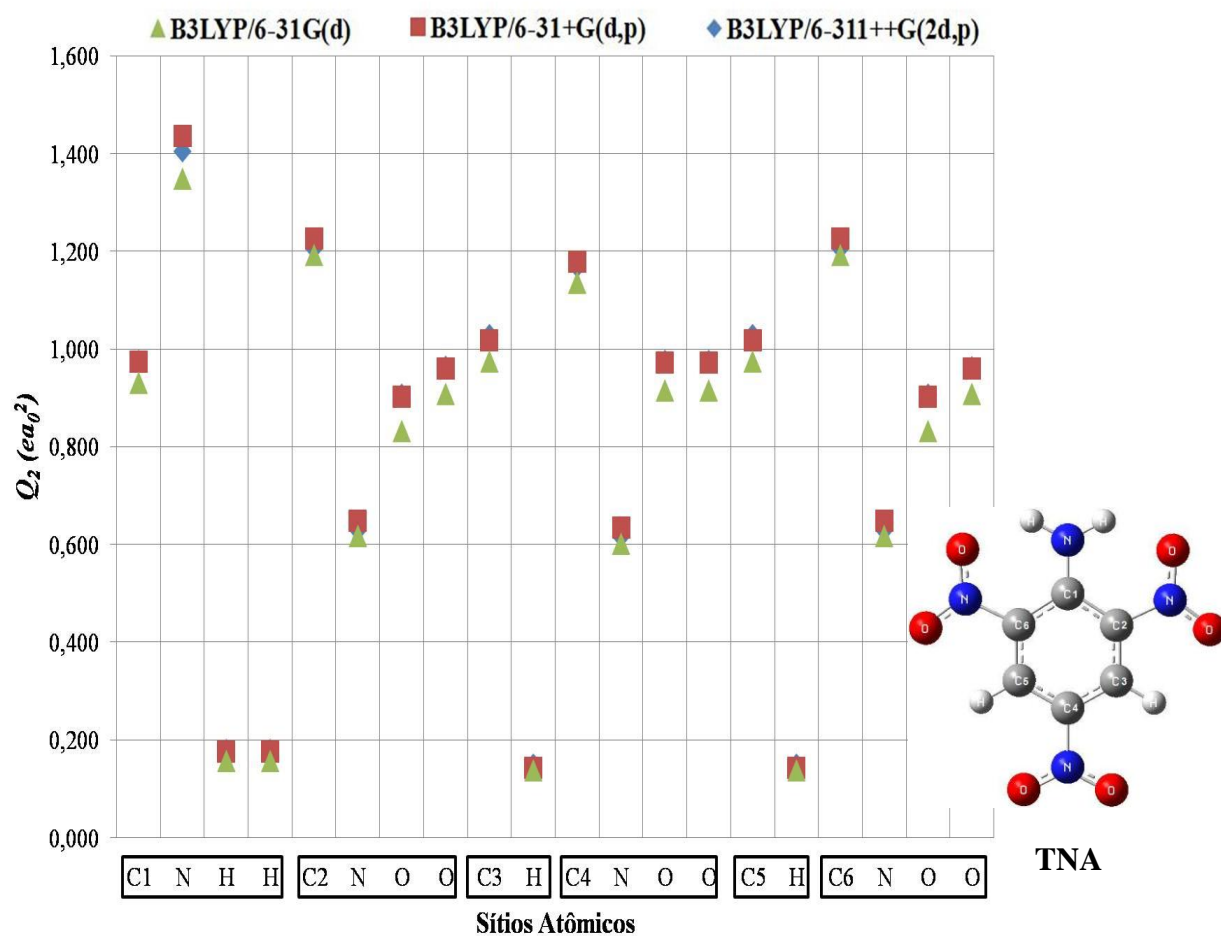


FIG. 7.9. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de quadrupolo do TNA. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

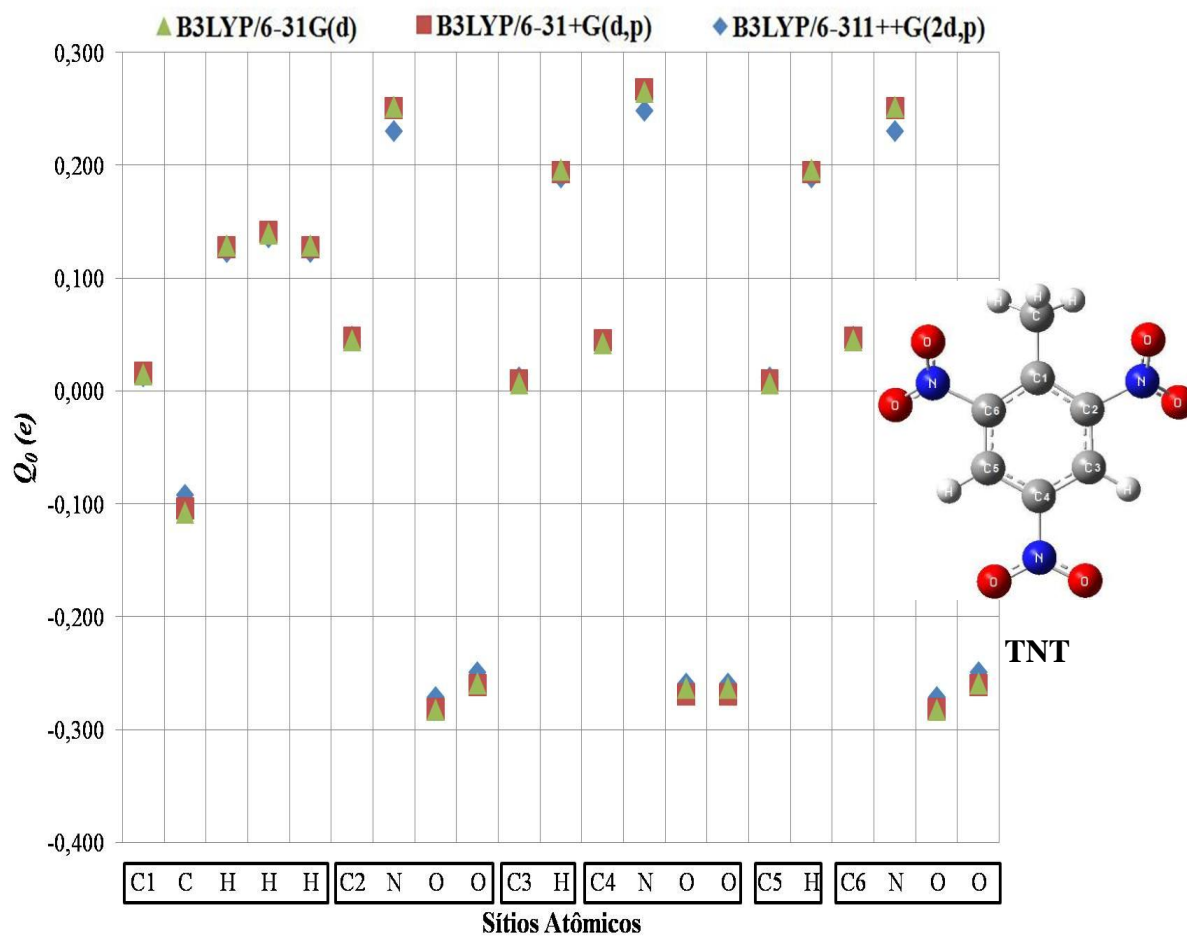


FIG. 7.10. Efeitos dos conjuntos de base nos valores das cargas do TNT. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

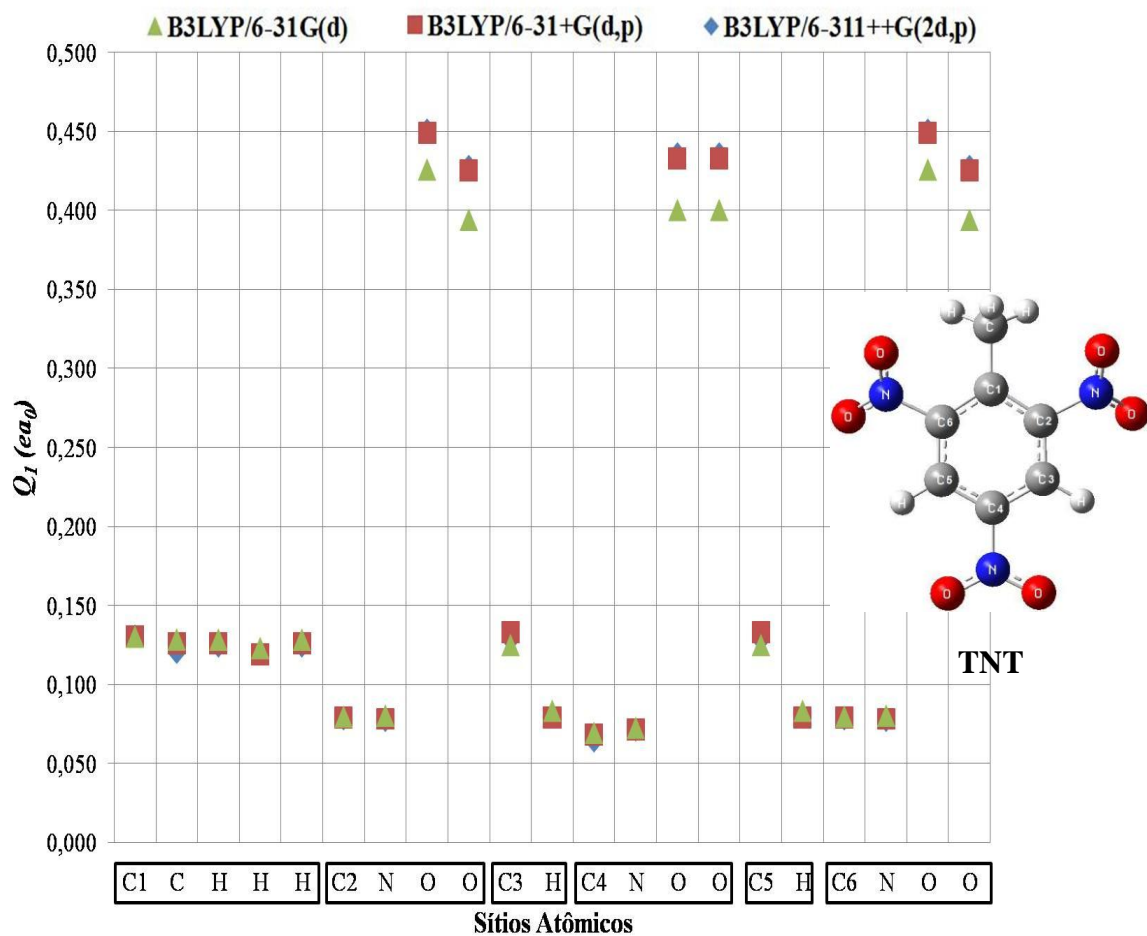


FIG. 7.11. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de dipolo do TNT. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TNT é apresentada ao lado direito.

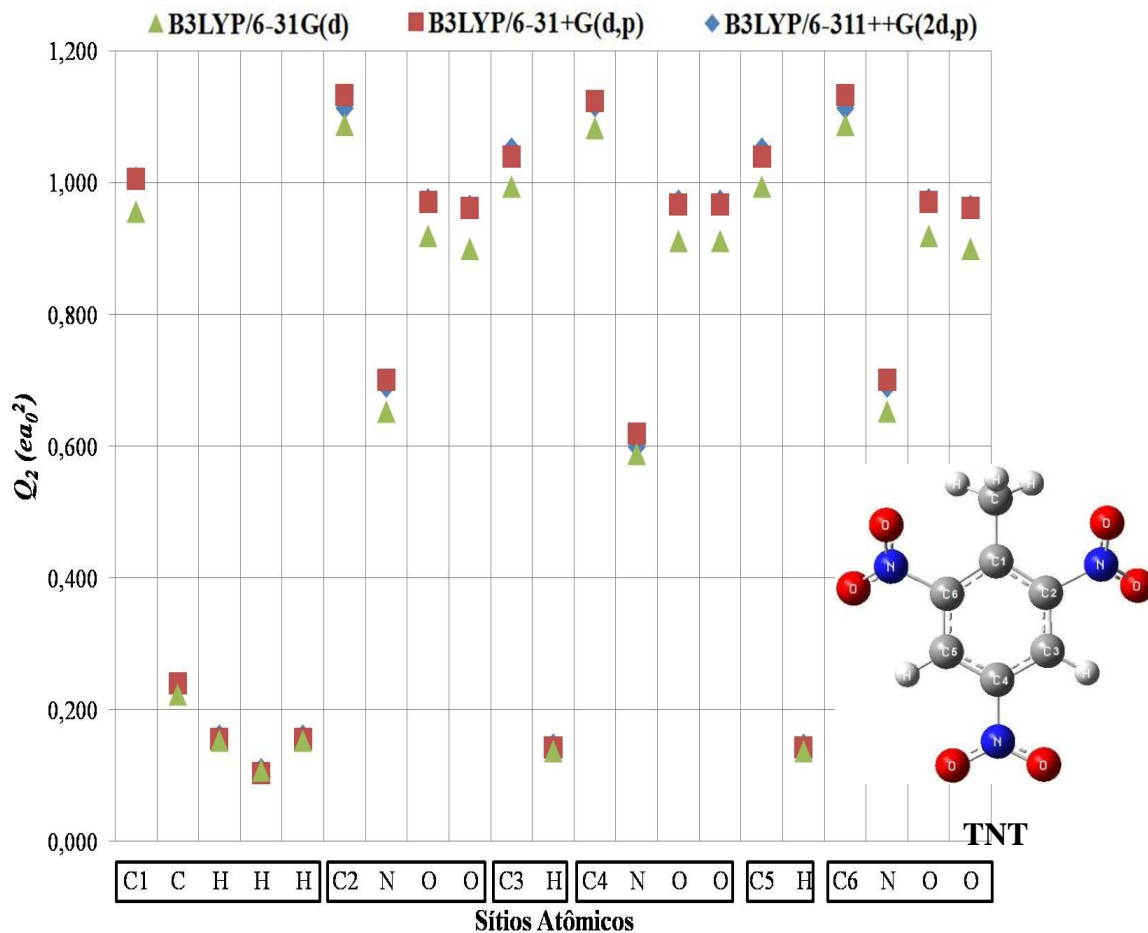


FIG. 7.12. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de quadrupolo do TNT. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TNT é apresentada ao lado direito.

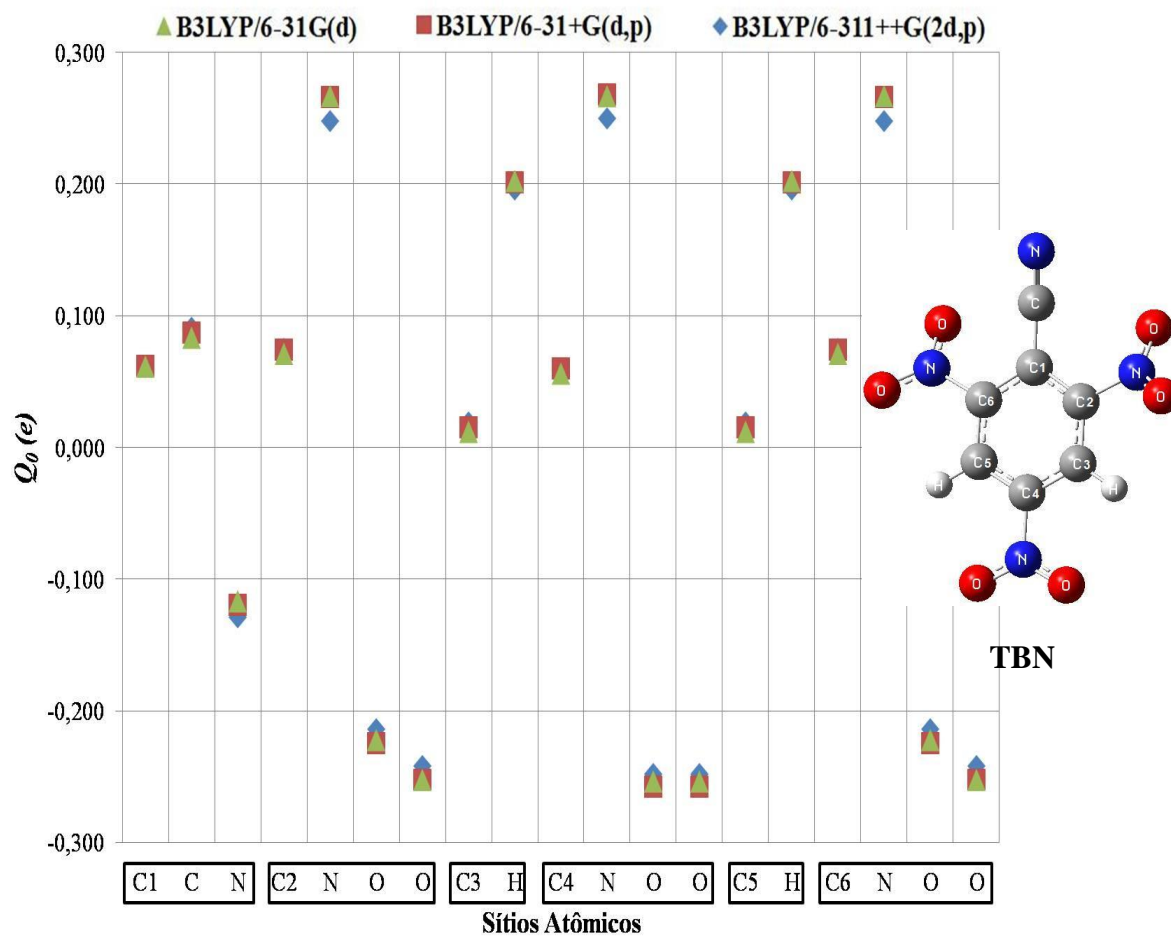


FIG. 7.13. Efeitos dos conjuntos de base nos valores das cargas do TBN. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

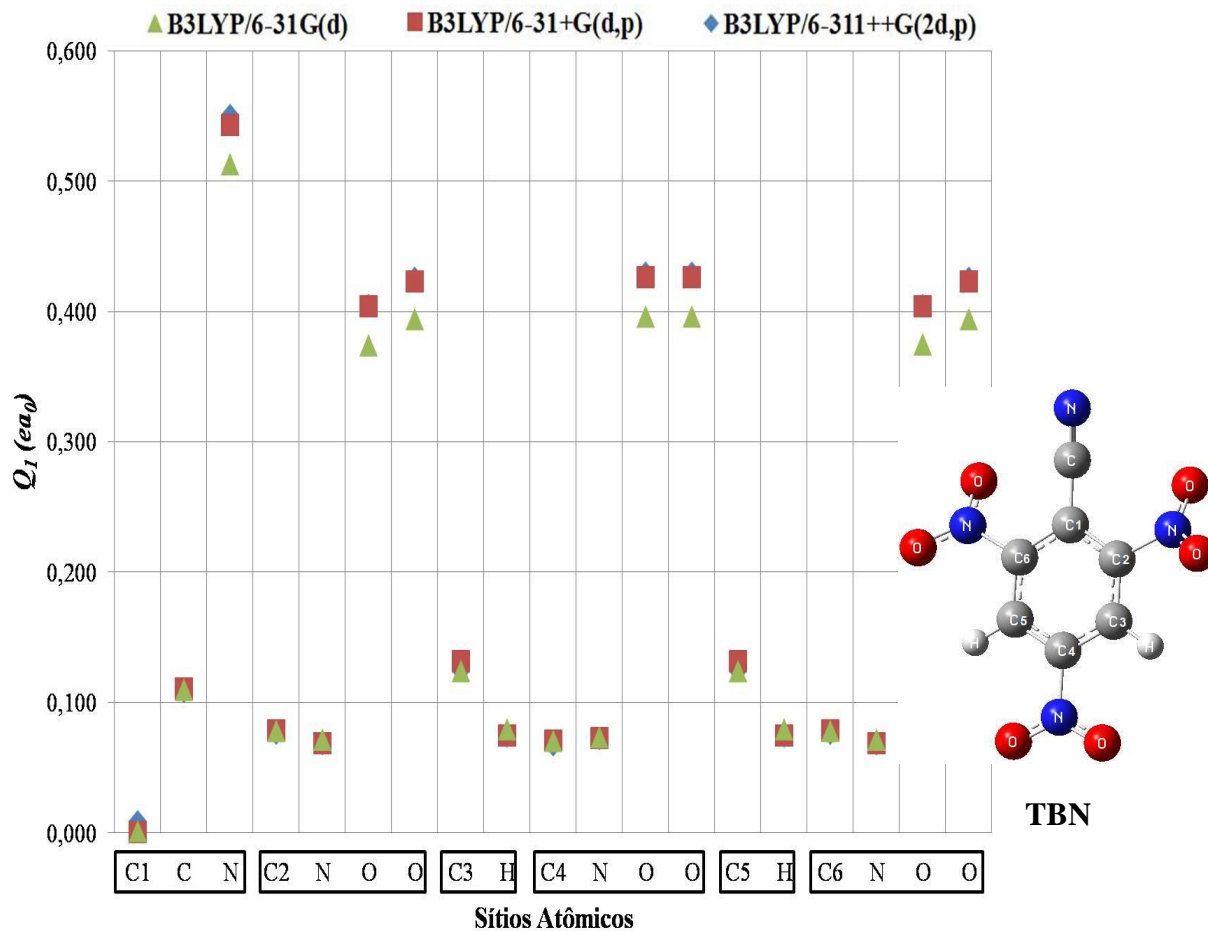


FIG. 7.14. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de dipolo do TBN. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

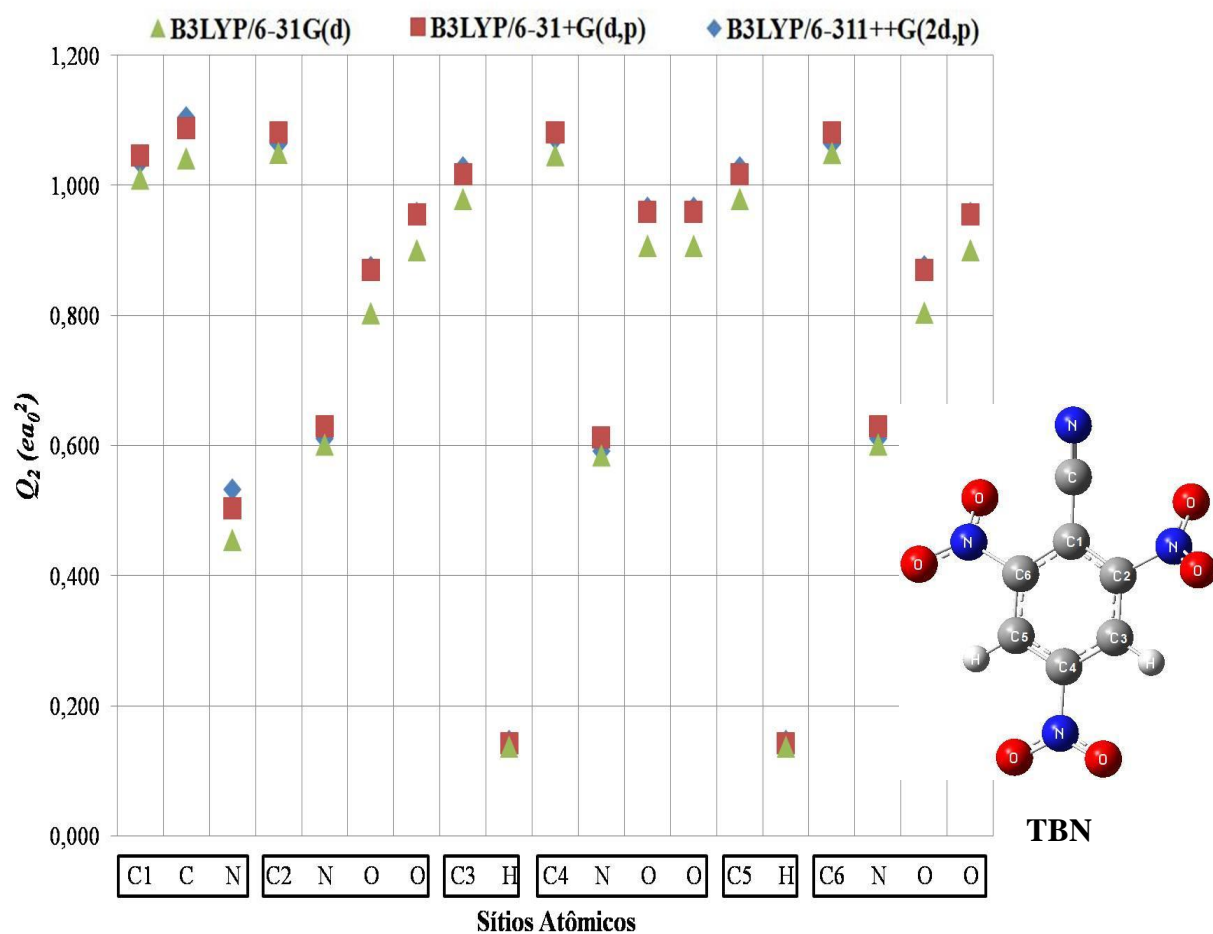


FIG. 7.15. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de quadrupolo do TBN. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

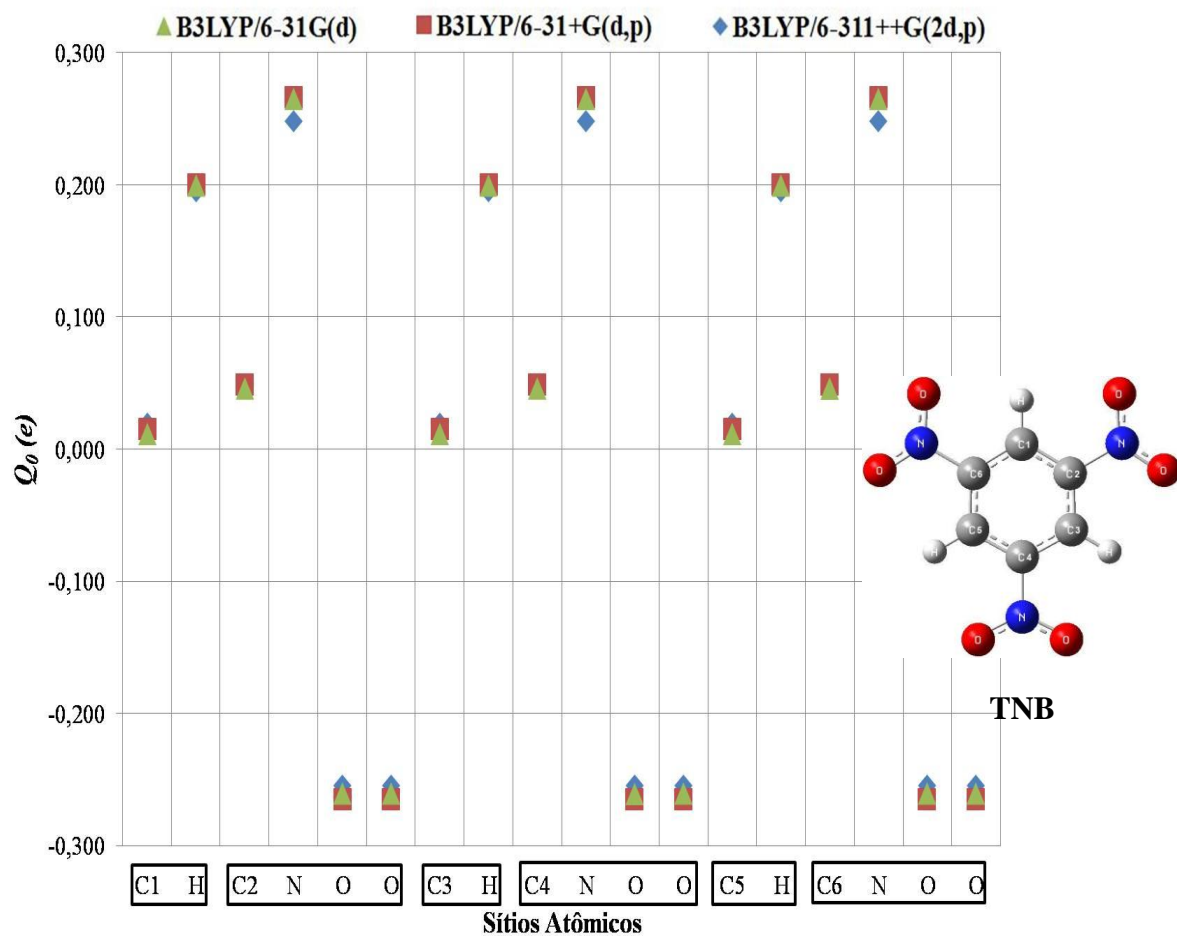


FIG. 7.16. Efeitos dos conjuntos de base nos valores das cargas do TNB. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

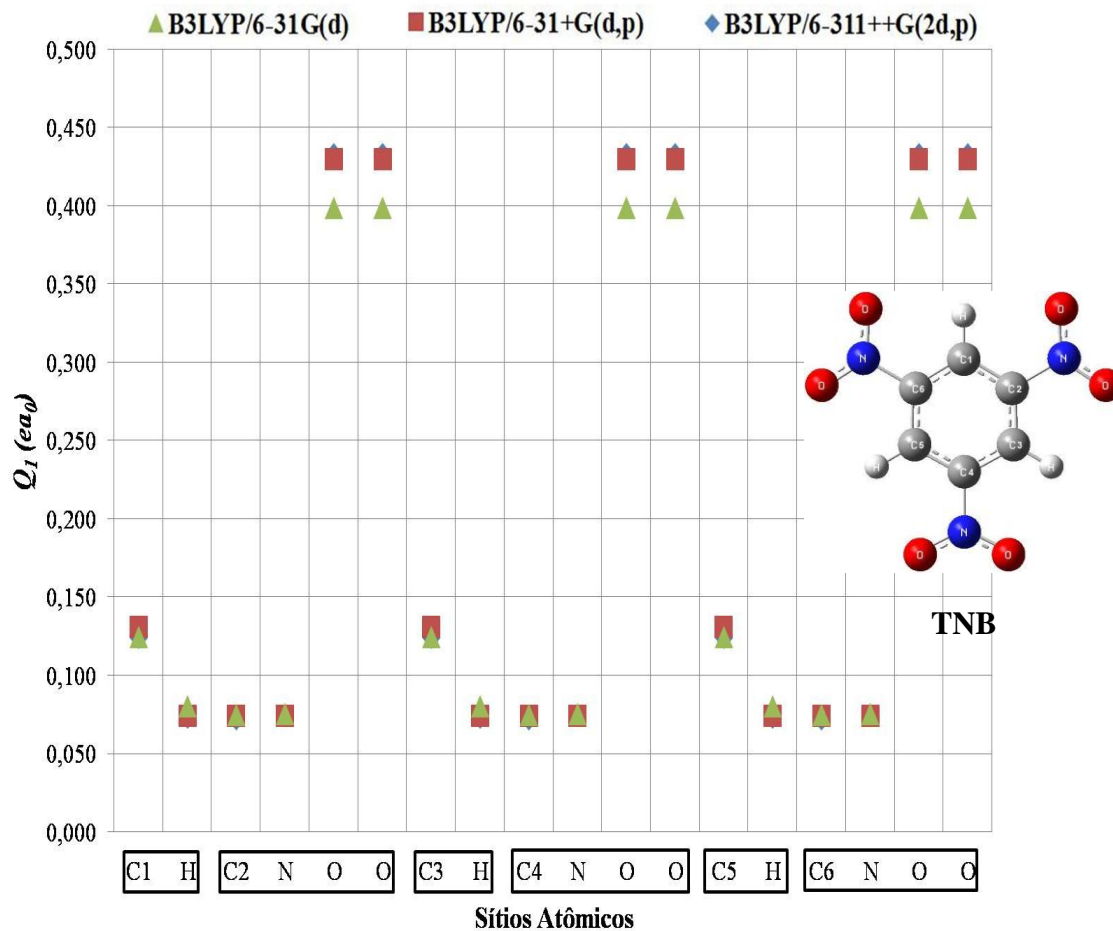


FIG. 7.17. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de dipolo do TNB. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

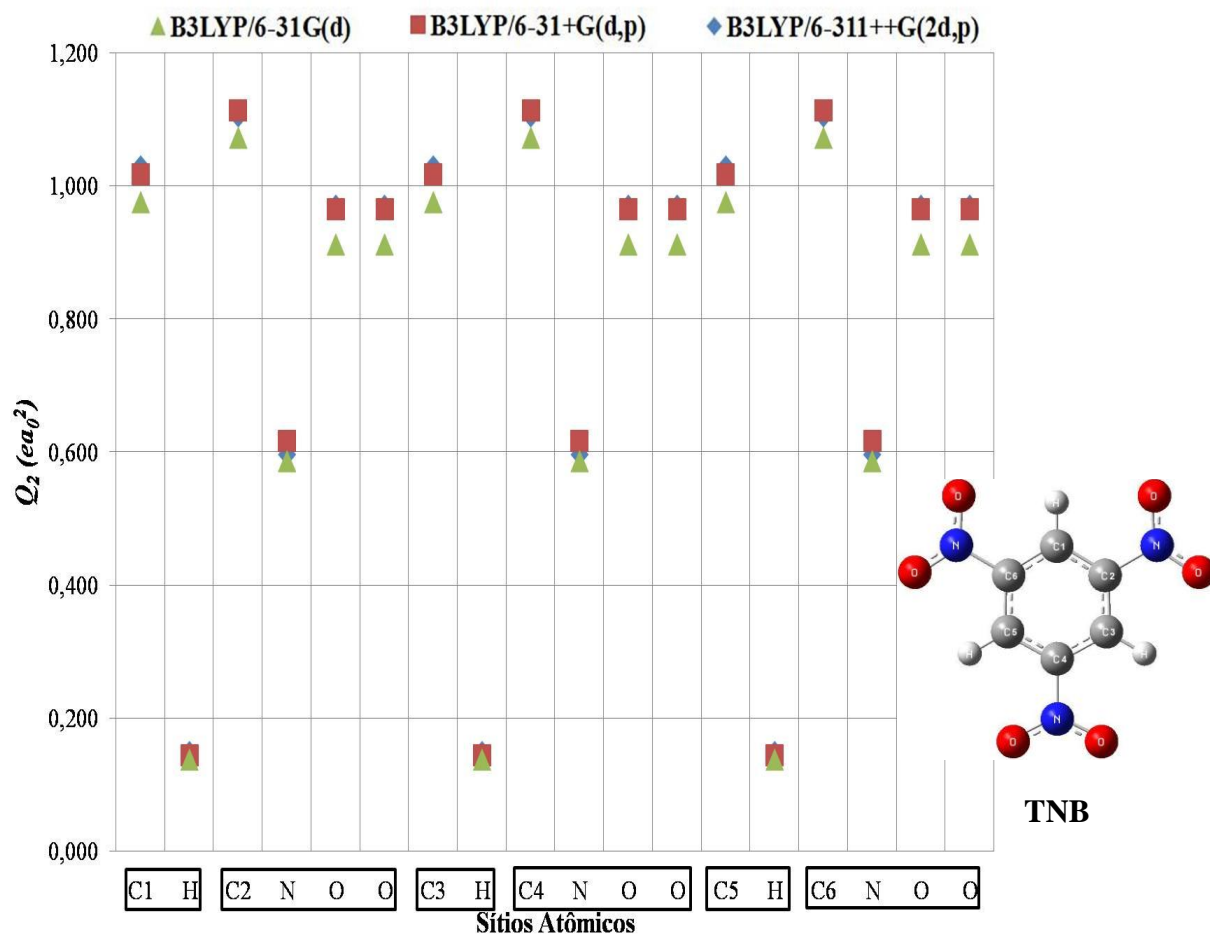


FIG. 7.18. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de quadrupolo do TNB. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TNB é apresentada ao lado direito.

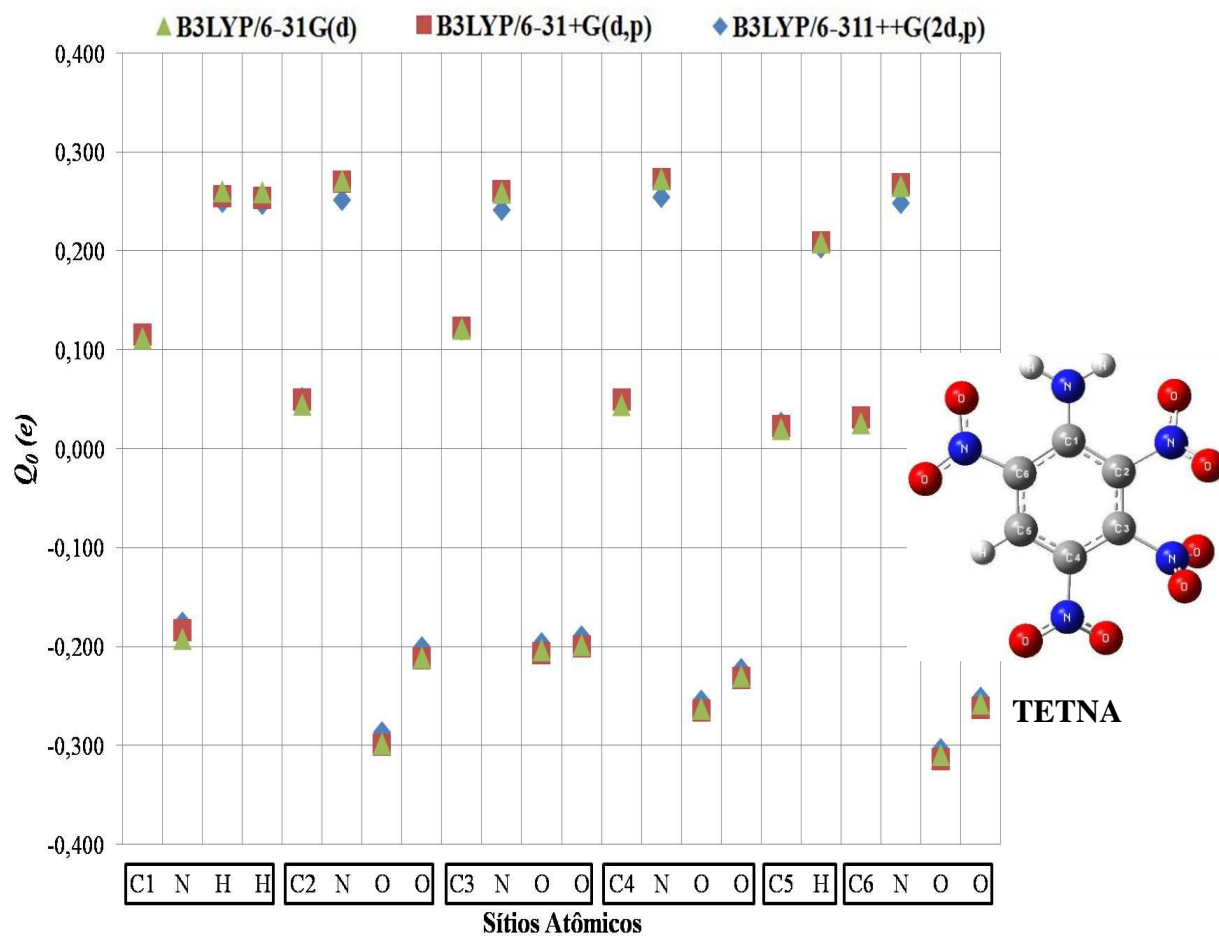


FIG. 7.19. Efeitos dos conjuntos de base nos valores das cargas do TETNA. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

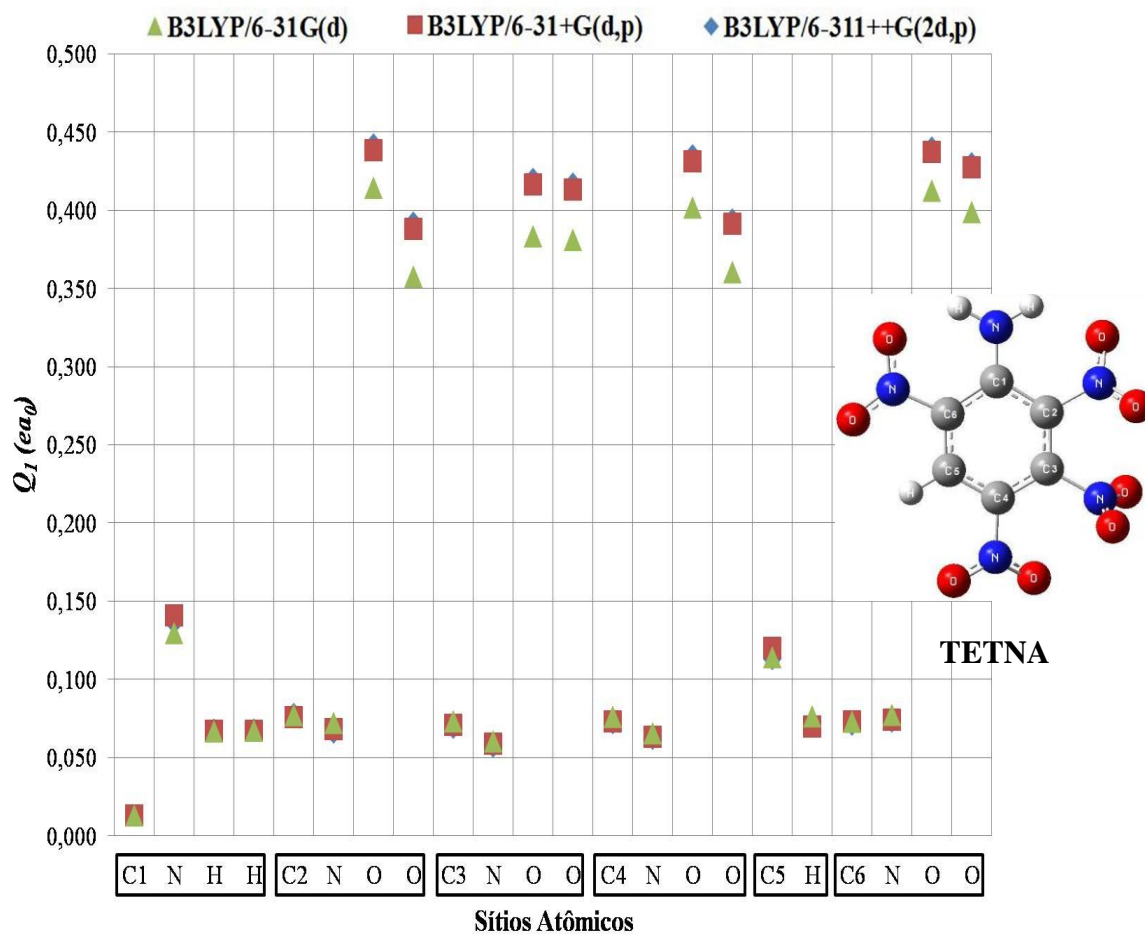


FIG. 7.20. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de dipolo do TETNA. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

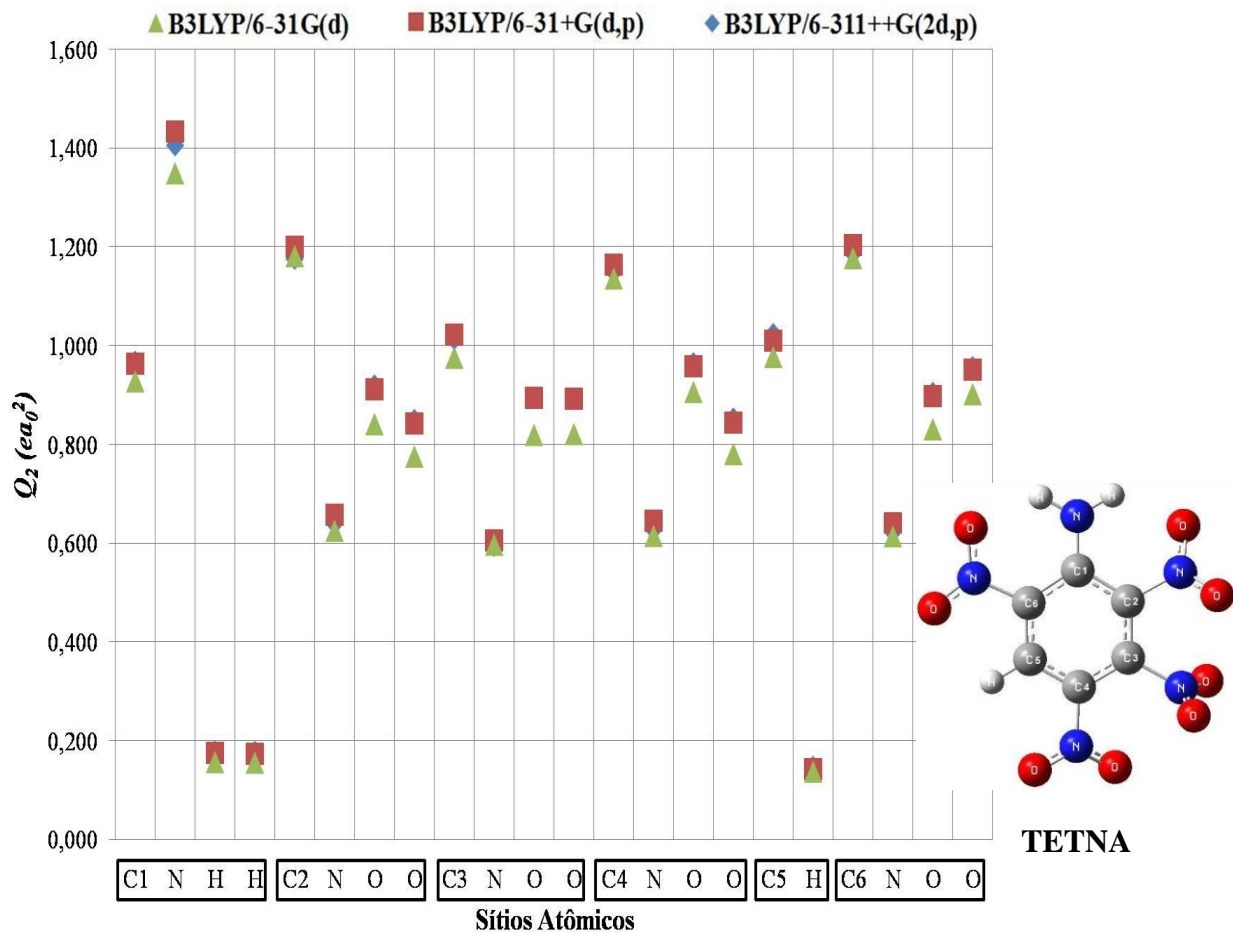


FIG. 7.21. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de quadrupolo do TETNA. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

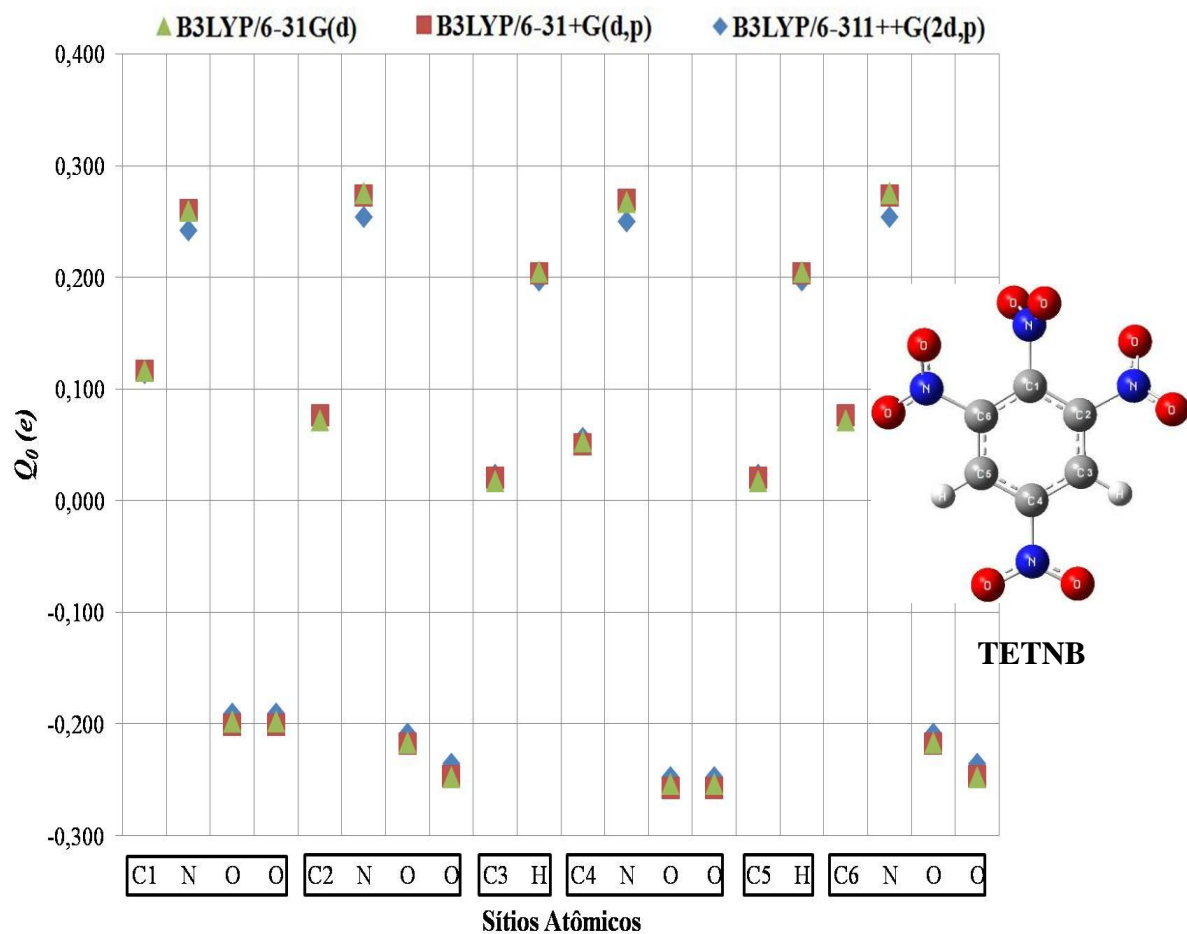


FIG. 7.22. Efeitos dos conjuntos de base nos valores das cargas do TETNB. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

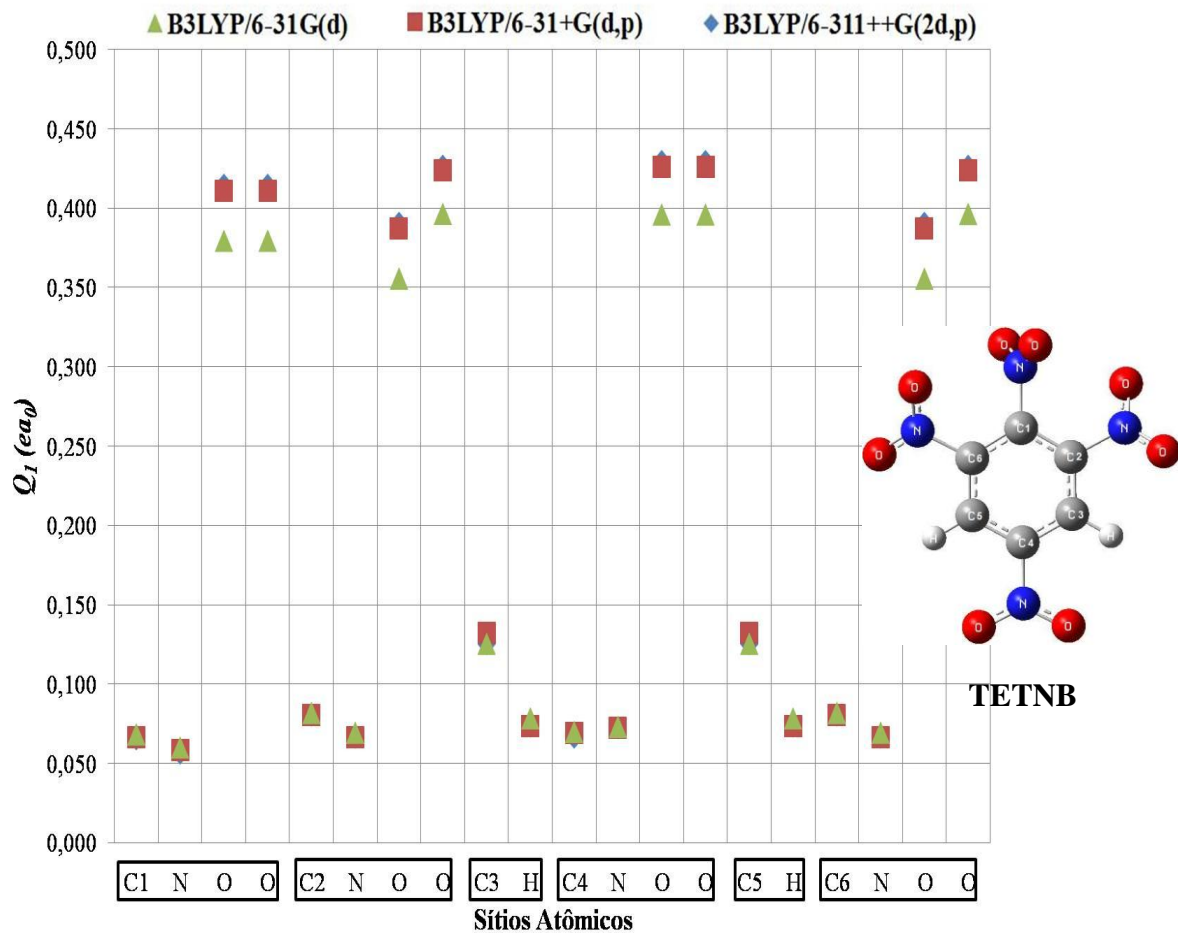


FIG. 7.23. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de dipolo do TETNB. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

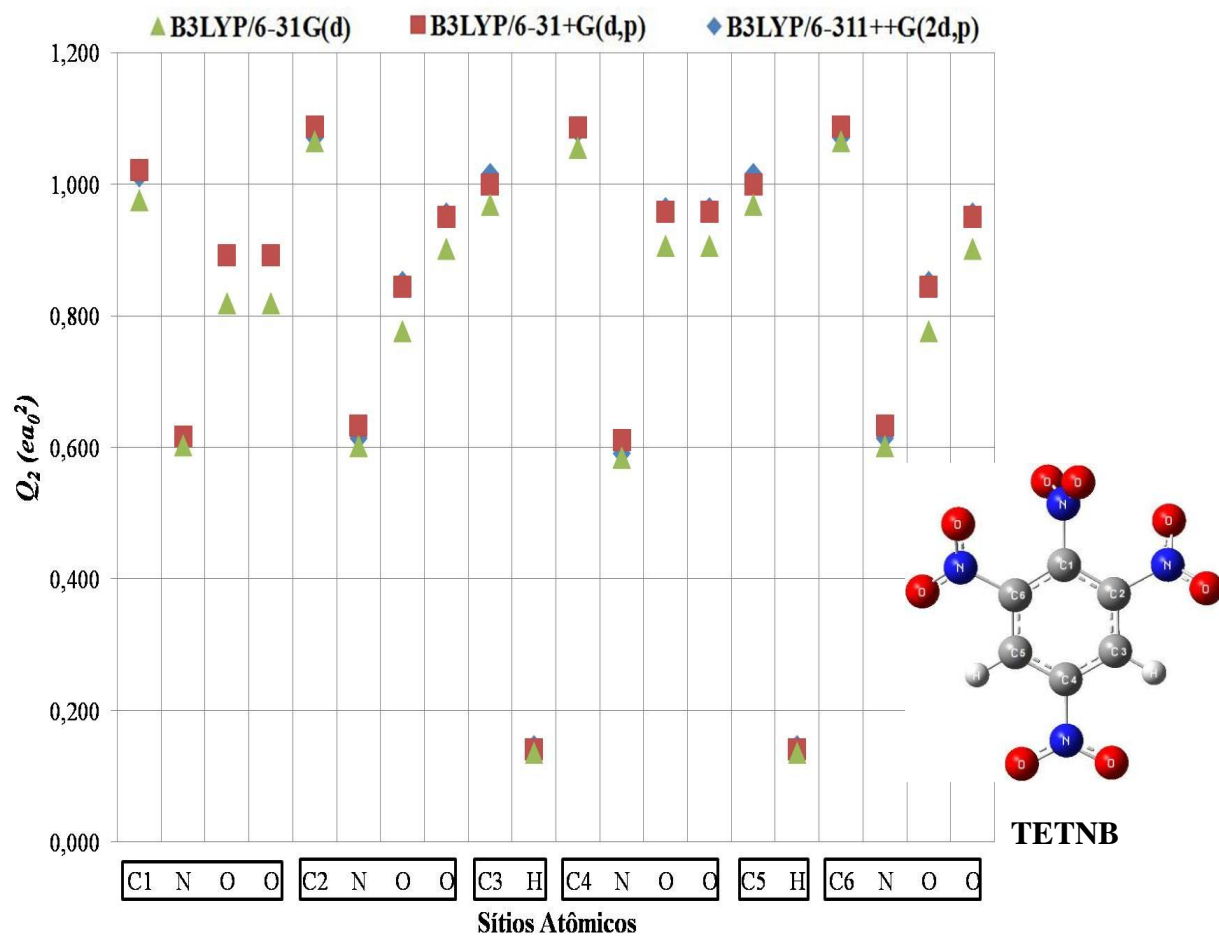


FIG. 7.24. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de quadrupolo do TETNB. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

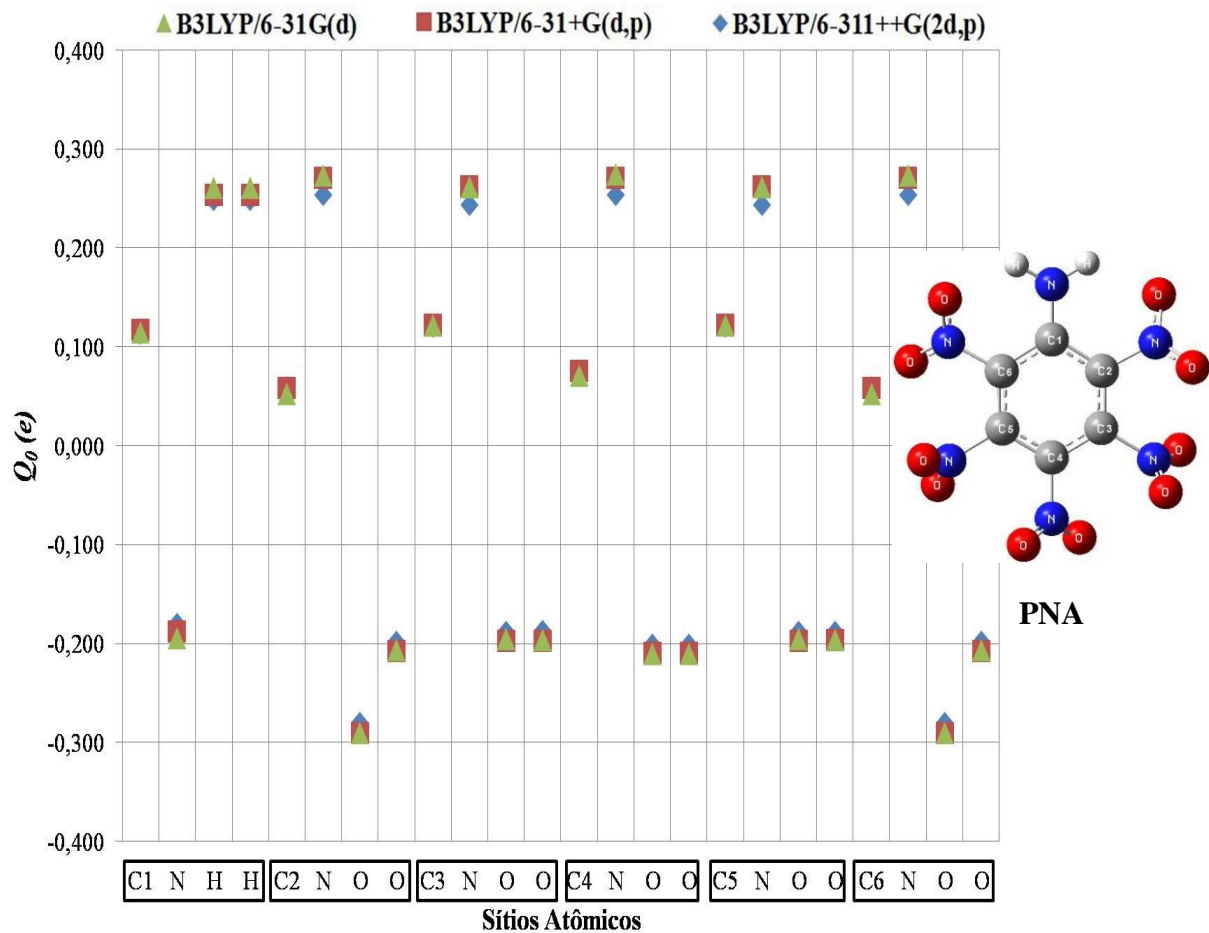


FIG. 7.25. Efeitos dos conjuntos de base nos valores das cargas do PNA. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

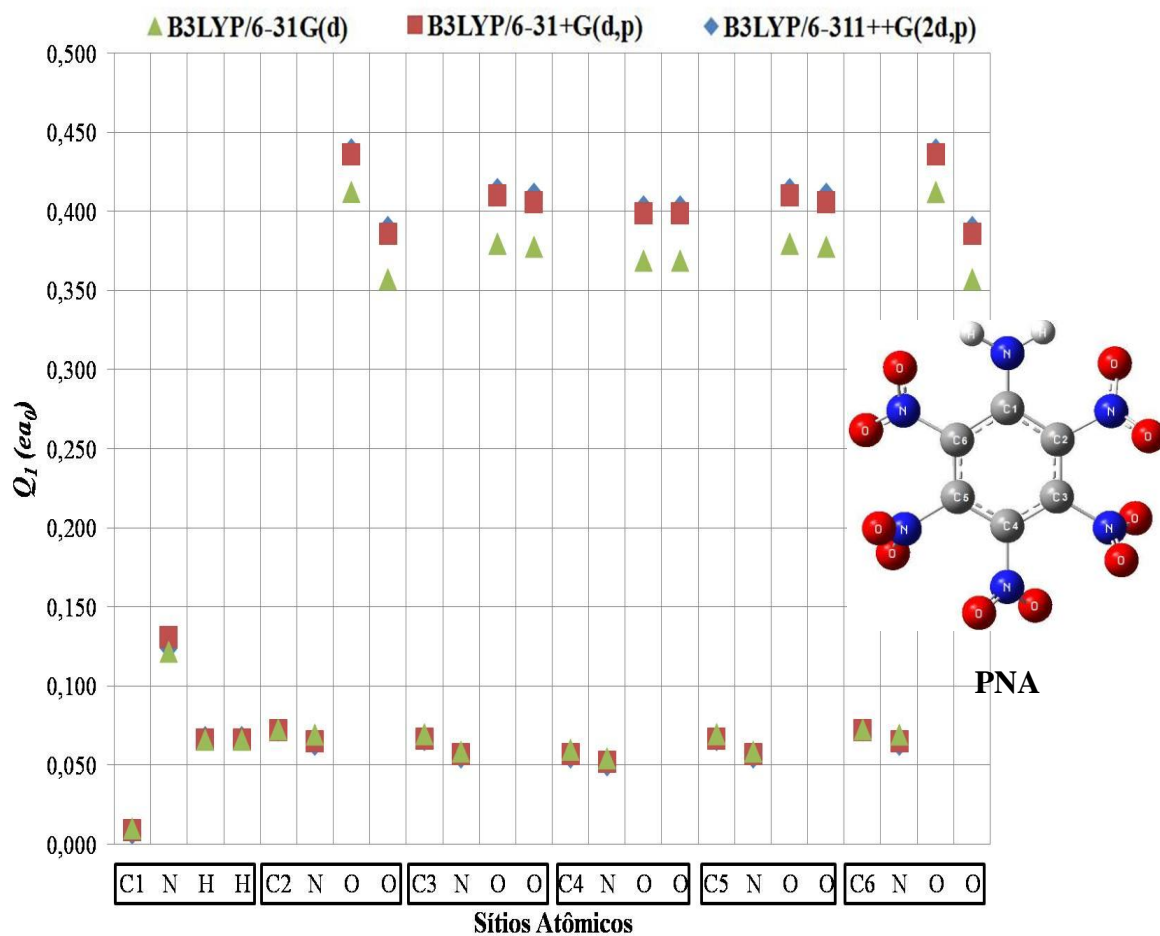


FIG. 7.26. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de dipolo do PNA. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

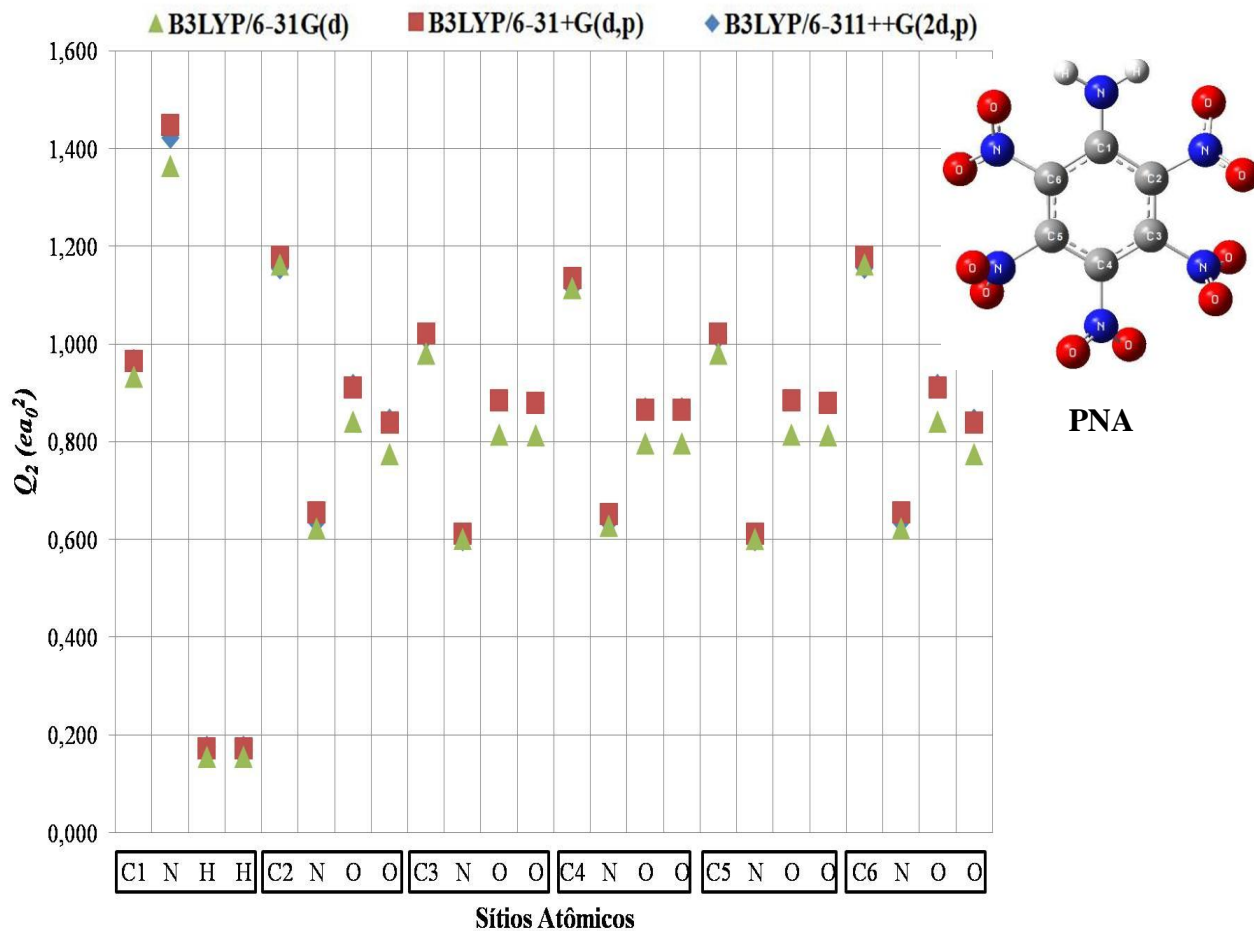


FIG. 7.27. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de quadrupolo do PNA. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

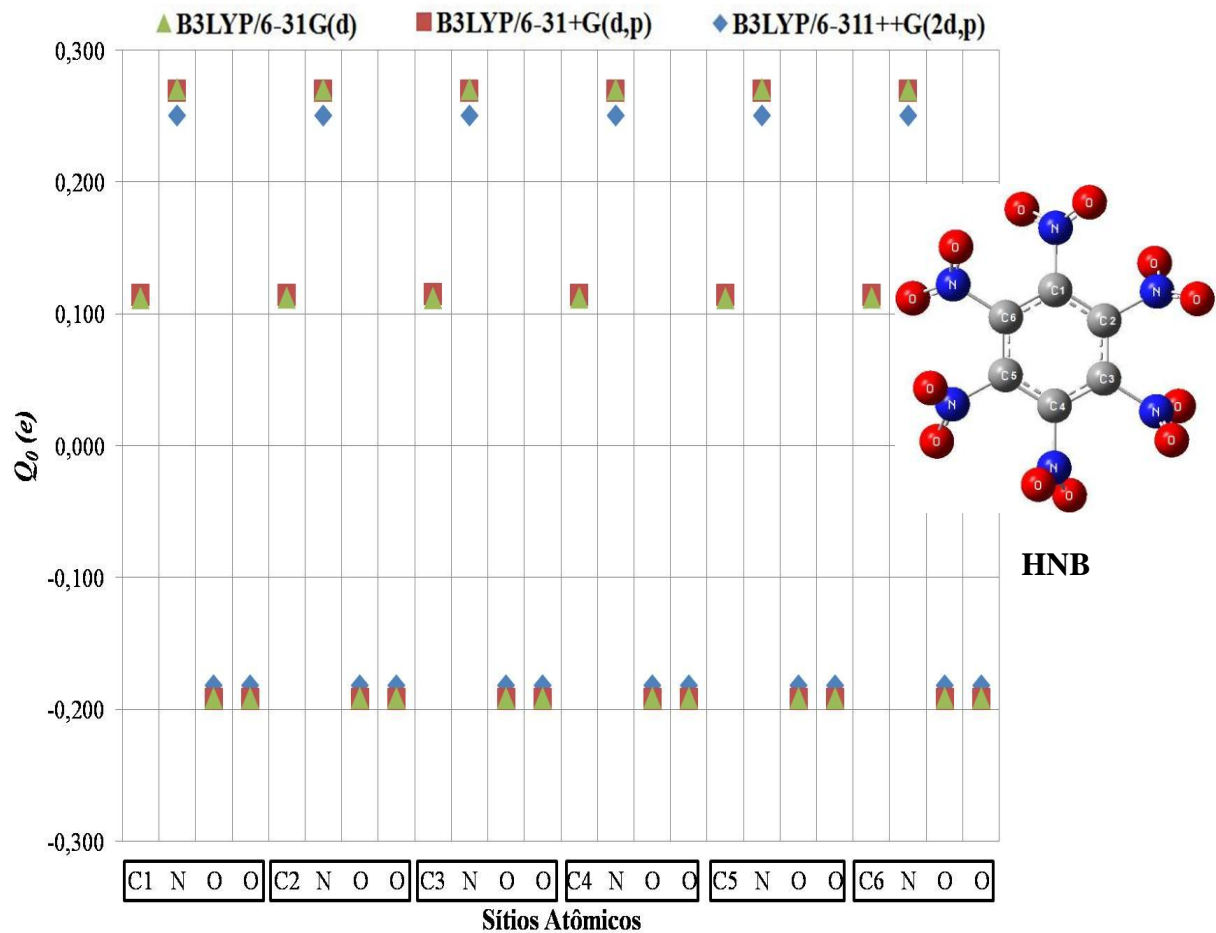


FIG. 7.28. Efeitos dos conjuntos de base nos valores das cargas do HNB. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

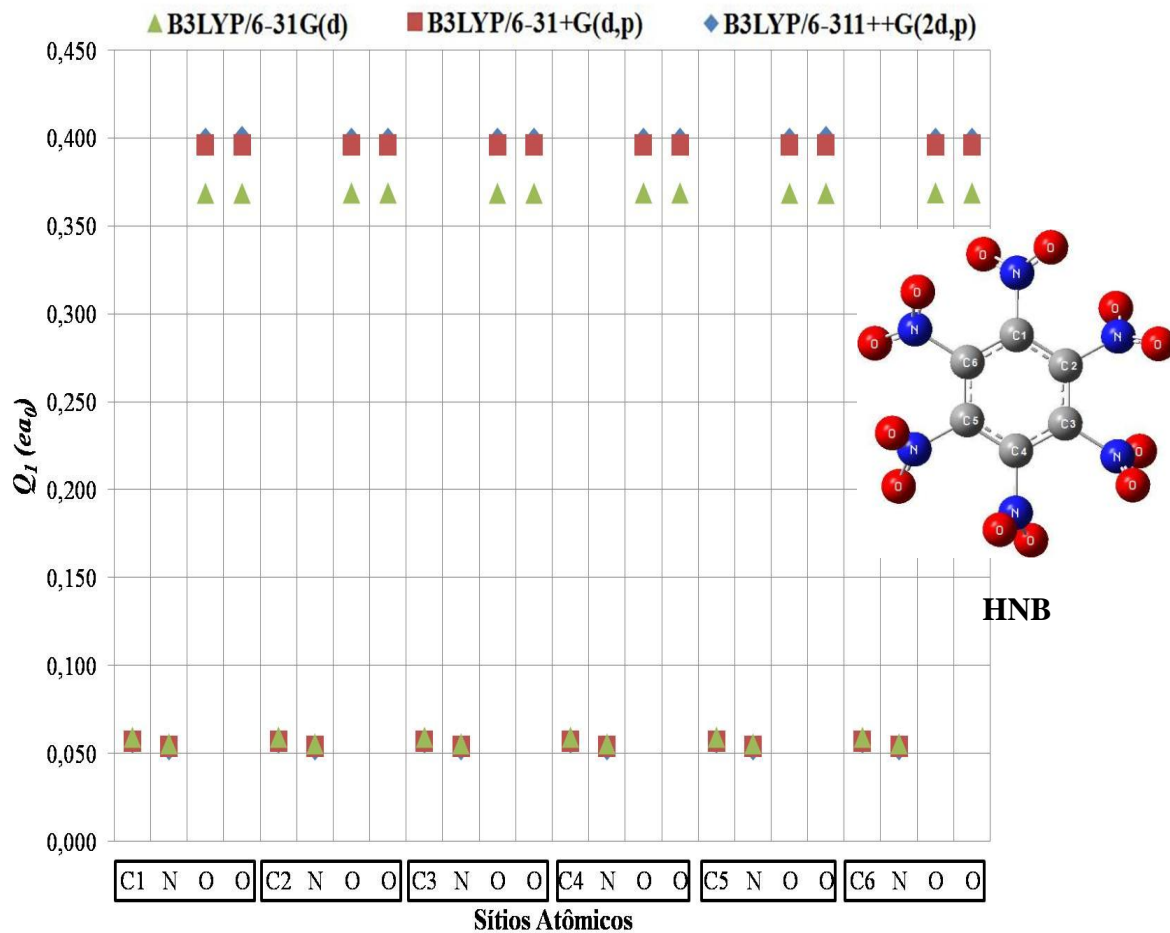


FIG. 7.29. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de dipolo do HNB. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

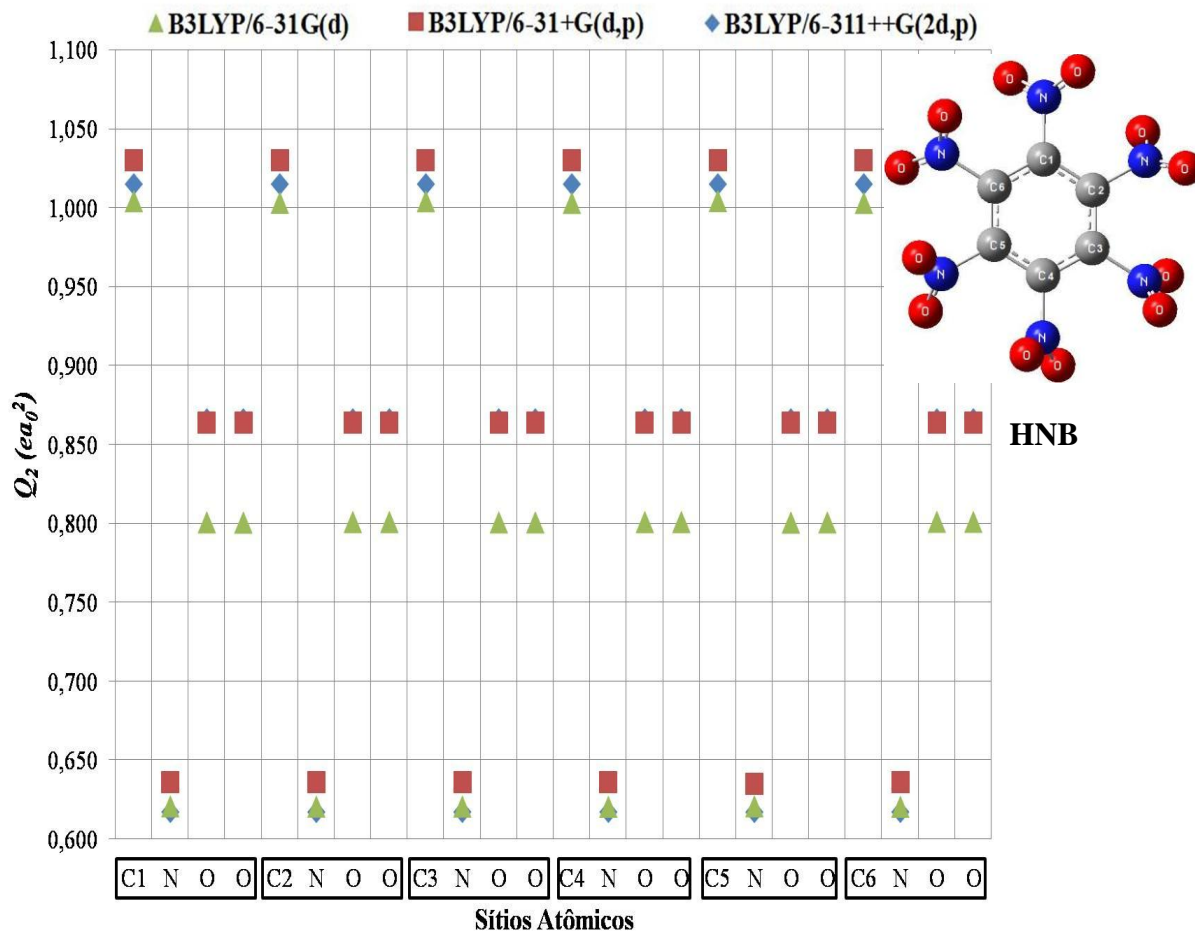


FIG. 7.30. Efeitos dos conjuntos de base na magnitude dos valores de quadrupolo do HNB. Os pontos verdes, vermelhos e azuis representam, respectivamente, os quadrupolos calculados com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31+G(d,p) e 6-311++G(2d,p). Os átomos estão separados de acordo com os grupos, conforme estrutura do TATB é apresentada ao lado direito.

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](#)