

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química



Análise Conformacional e Correções Térmicas em Moléculas de Cicloalcanos e Etano-Substituídos

Mauro Lúcio Franco

Belo Horizonte

2008

UGMG 0732^a

T.297^a

Análise Conformacional e Correções Térmicas em Moléculas de Cicloalcanos e Etanos-Substituídos

Mauro Lúcio Franco

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

Belo Horizonte

2008

Franco, Mauro Lúcio

Análise conformacional e correções térmicas em moléculas de Cicloalcanos e Etanos-Substituídos. 2008.

X; 119f. : il.

Orientador: Wagner Batista De Almeida

Co-Orientador: Hélio Ferreira Dos Santos

Tese(doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1.Físico-Química - Teses 2.Correções Térmicas -

Teses 3.*Ab initio* - Teses I.De Almeida, Wagner

Batista, Orientador II. Dos Santos, Hélio Ferreira,

Co-Orientador II.Título.

CDU 043

"No meio de qualquer dificuldade encontra-se a oportunidade."

Albert Einstein

Agradecimentos

- A Deus por mais uma etapa vencida.

- A minha família pelo incentivo e compreensão nos momentos que estive ausente dedicando à Tese.

- Ao professor Wagner B. De Almeida pela dedicada orientação e sugestões plausíveis.

- Ao professor Hélio F. Dos Santos pelas sugestões relevantes feitas após o período de qualificação.

- Aos amigos do LQC-MM, LQIT e do NEQC que de certa forma contribuíram com meu aprendizado e me incentivaram durante todo o período.

- Ao Unileste-MG pelo suporte financeiro.

Sumário

Abreviações	i
Lista de Figuras	ii
Lista de Tabelas	v
Resumo	ix
Abstract	x

Capítulo 1 Análise Conformacional

1.1 Introdução	1
1.2 Conformação e Análise Conformacional de Compostos Acíclicos	2
1.2.1 Cálculo da população Conformacional	4
1.3 Estabilidade dos Cicloalcanos	5
1.4 Modelo Teórico	7
1.5 Proposta de Trabalho	8
1.6 Referências Bibliográficas	11

Capítulo 2 Cálculo da Função Partição para Sistemas Moleculares

2.1 Introdução	12
2.2 Função Partição	13
2.3 Função Partição Translacional	16
2.4 Função Partição Vibracional	18
2.5 Função Partição Rotacional.....	20
2.6 Problema da Rotação Interna em Moléculas	23
2.6.1 Energia Cinética	25
2.7 Análise Vibracional e Modelos Teóricos para o Tratamento da Rotação	

Interna	28
2.8 Aproximação de Pitzer e Gwinn para Correção das Funções Termodinâmicas	29
2.9 Aproximação de Truhlar	31
2.10 Modelo de Schlegel	32
2.11 Métodos Aproximados para a Função Partição	33
2.12 Referências Bibliográficas	36

Capítulo 3 População Conformacioanal para a Molécula de Ciclononano

3.1 Introdução	38
3.2 Procedimento Computacional	39
3.3 Parâmetros Estruturais	40
3.4 Parâmetros Estruturais Experimentais	43
3.5 Energias Relativas	43
3.6 Correção Térmica ΔG_T	44
3.7 Análise dos Resultados.....	46
3.8 Conclusões	51
3.9 Referências Bibliográficas	52

Capítulo 4 Determinação Teórica da População Conformacional para a Molécula de Ciclundecano Através dos Métodos *ab initio* (MP4) e Teoria [G3(MP2)]

4.1 Introdução	53
4.2 Métodos Teóricos	54
4.2.1 Teoria Gaussian [G1]	54
4.2.2 Teoria Gaussian [G3(MP2)]	56
4.2.2.1 Correção Térmica (ΔG_T) utilizando Teoria [G3(MP2)]...	57

4.2.3 Correção Térmica (ΔG_T) utilizando o Método <i>ab initio</i> MP2	58
4.3 Ângulos Diedros	59
4.4 Parâmetros Experimentais	61
4.5 Energias Relativas	62
4.6 Análise dos Resultados.....	64
4.7 Conclusões	67
4.8 Referências Bibliográficas	68

Capítulo 5 Análise Conformacional e Correções Térmicas para Moléculas de 1,2-Dicloroetano e 1,2-Difluoreetano, utilizando Métodos *ab initio* Altamente Correlacionados

5.1 Introdução	70
5.2 Metodologia Computacional e Correção Térmica para a Função Partição Vibracional e Rotacional.	72
5.2.1 Cálculo das contribuições vibracionais e rotacionais para a correção térmica.	73
5.3 Cálculo da Entropia para a Molécula de Etano.....	76
5.4 Parâmetros Geométricos e Energias para Molécula de 1,2-Difluoreetano e 1,2-Dicloroetano.	78
5.5 Análise da População Conformacional Teórica.	83
5.6 “Efeito Gauche”	92
5.7 Entropia e População Conformacional Experimental para Molécula de 1,2-Difluoreetano através da Análise do Espectro Raman.	93
5.8 Conclusões	95
5.9 Referências Bibliográficas	96

Capítulo 6 Análise da População Teórica *ab initio* em Moléculas do tipo Etano-Substituídos e Difração de Elétrons em Fase Gás

6.1 Introdução	98
6.1.2 Experimento de Difração de Elétrons.	99
6.2 Metodologia Computacional.	102
6.3 Resultados e Discussão.	103
6.4 Conclusões	114
6.5 Referências Bibliográficas	116
 Capítulo 7 Considerações Finais	 118

Apêndice A

Apêndice B

Abreviações

DFT - Teoria do Funcional de Densidade

HF - Hartree-Fock

MM - Mecânica Molecular

MP2 - Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de Segunda ordem

MP4 - Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de Quarta ordem

PM3 - Método Paramétrico 3

QCI - Interação de Configuração Quadrática

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

SEP - Superfície de Energia Potencial

STO - Orbital do tipo Slater

TS - Estado de Transição

ZPE - Energia de Ponto Zero

Lista de Figuras

Figura 1.1: Curva de energia potencial para as conformações da molécula de etano	2
Figura 1.2: Análise conformacional para a molécula de butano.	3
Figura 1.3: Estrutura mais estável (forma cadeira) para a molécula de ciclo-hexano.	6
Figura 2.1: Curva da energia potencial para molécula de etano.	24
Figura 2.2: Representação para a função de partição Q para rotação livre, rotação impedida e oscilador harmônico para a função $u = h\nu / kT$ onde ν é a frequência vibracional e T a temperatura.	31
Figura 3.1: Geometria otimizada para os oito confórmeros distintos para a molécula de ciclononano utilizando nível MP2-6-31G(d,p).	49
Figura 3.2: População conformacional para os quatro relevantes confórmeros para a molécula de ciclononano em função da temperatura. Os valores experimentais também são mostrados. A energia livre de Gibbs é calculada através da equação: $\Delta G = \Delta E_{\text{ele-nuc}}^{\text{MP4(SDTQ)}} + \Delta G_{\text{T}}^{\text{MP2}}$ e a correção térmica (ΔG_{T}) foi calculada considerando todos os 3N-6 modos harmônicos de frequência.	50
Figura 4.1: Estrutura de mínimo para os dezesseis confórmeros da molécula de cicloundecano para o nível MP2/6-31G(d,p).	61
Figura 5.1: Confórmero <i>gauche</i> para molécula de difluoretano, otimizada no nível MP2.	78

Figura 5.2: Variação da energia interna (ΔU) e correção térmica (ΔG_T) para o processo de interconversão *anti* \rightarrow *gauche* em função da qualidade do conjunto de base utilizando nível de teoria MP2 para a molécula de 1,2-difluoretano. As contribuições entrópica $T\Delta S$ para os níveis MP2/6-311++G(3df,3pd) e MP2/aug-cc-pVTZ são respectivamente -0.84 e -0.80 kJ mol⁻¹ ($\Delta G_T = \Delta U - T\Delta S$). 80

Figura 5.3: Energia ($\Delta E_{\text{ele-nuc}}$ no vácuo) para o processo *anti* \rightarrow *gauche* variando em função do nível de cálculo para a molécula 1,2-difluoretano. As energia relativas foram calculadas com nível CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd)//MP2/6-311++G(3df,3pd) e CCSD(T)/aug-cc-pVQZ//MP2/aug-cc-pVTZ com valores respectivos de -3,14 e -3,18 kJ/mol. Os valores correspondentes para os níveis MP4(SDTQ) são respectivamente -3,26 e -3,26 kJ/mol (O valor para MP4(SDTQ)/cc-pV5Z//MP2/aug-cc-pVTZ é: -3,26 kJ mol⁻¹). 81

Figura 5.4: Energia relativa CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd)//MP2/6-311++G(3df,3pd) (em kJ/mol) para os quatro pontos estacionários MP2/6-311++G(3df,3pd) localizados na PES para as moléculas de 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoretano: mínimo *anti*, estrutura **TS1**, mínimo *gauche*, estrutura **TS2**. Os valores para as barreiras V_0/kT a temperatura são 32,6 (*anti* \rightarrow *gauche*) e 20,5 (*gauche* \rightarrow *anti*), para as espécies de cloro e flúor respectivamente. (1 cal = 4.184 J; 1 kcal mol⁻¹ = 349.38 cm⁻¹). 83

Figura 5.5: Energia interna (**U**) e contribuição vibracional entrópica (**TS**) (em kJ mol⁻¹) representado como uma função da frequência vibracional, calculada com auxílio das fórmulas da termodinâmica estatística, com aproximação para o oscilador harmônico (HO) (HO função partição vibracional), à pressão normal e temperatura ambiente. A contribuição vibracional TS é devida aos modos de baixa frequência utilizando aproximação da função partição para rotação impedida e rotação livre mostrado para os valores da molécula de etano, 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoretano com o nível (MP2/6-311++G(3df,3pd)). 92

Figura 5.6: Espectro Raman: estruturas <i>anti</i> e <i>gauche</i> para a molécula de 1,2-difluoreto em fase gás.	93
Figura 6.1: Distribuição radial experimental ¹ para as populações <i>anti</i> e <i>gauche</i> para as moléculas de 1,2-difluoreto e 1,2-dibromoetano a temperatura de 20 ⁰ C.	98
Figura 6.2: Diferença entre as distâncias percorridas ($2dsen\theta$) pelos raios refletidos por dois planos vizinhos.	99
Figura 6.3: Conórmero <i>gauche</i> e <i>anti</i> para molécula de tetrafluoro-1,2-dicloroetano, otimizada no nível MP2.	104
Figura 6.4: Conórmero <i>anti</i> para molécula de 1,2-bromoetano, otimizado no nível MP2.	107

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Calor de Combustão relativo Hc em kcal/mol e kcal/mol para diversos cicloalcanos.	6
Tabela 3.1-a Ângulos Diedros (C-C-C-C), em graus, para estrutura de mínimo TBC para a molécula de ciclonoano.	41
Tabela 3.1-b Ângulos Diedros (C-C-C-C), em graus, para estrutura de mínimo TCB para a molécula de ciclonoano.	41
Tabela 3.1-c Ângulos Diedros (C-C-C-C), em graus, para estrutura de mínimo TCC para a molécula de ciclonoano.	42
Tabela 3.1-d Ângulos Diedros (C-C-C-C), em graus, para estrutura de mínimo M4 para a molécula de ciclonoano.	42
Tabela 3.2 Energia relativa para os conformeros do ciclonoano, utilizando o conjunto de funções de base 6-31G(d,p).	44
Tabela 3.3: Quantidades Termodinâmicas em kcalmol ⁻¹ , utilizando nível de cálculo MP4(SDTQ)/6-31G(d,p)//MP2/6-31G(d,p).	48
Tabela 4.1: Ângulos Diedros (C-C-C-C), em graus, para as duas primeiras estruturas de mínimo para a molécula de cicloundecano.	60
Tabela 4.2 Energia relativa para os dezesseis conformeros otimizados da molécula de cicloundecano. A nomenclatura usada foi baseada nas atribuições dos conformeros apresentada na ref. ¹⁵	63

Tabela 4.3-a: Variação da população conformacional em função da energia relativa eletrônica nuclear $\Delta E_{\text{ele-nuc}}$ para os níveis MP2 e MP4.	65
Tabela 4.3-b: Variação da população conformacional em função da energia relativa eletrônica nuclear $\Delta E_{\text{ele-nuc}}$ para os níveis MP4 e CCSD(T) e Teoria G3(MP2).	65
Tabela 4.4: Energia livre de Gibbs relativa e correção térmica para as duas conformações principais da molécula de cicloundecano calculada com nosso melhor nível de cálculo MP4(SDTQ)/6-311++G(2d,2p)//MP2/6-311++G(2d,2p).	66
Tabela 5.1: Cálculo da entropia absoluta para a molécula de etano em ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) utilizando diversos conjunto de base à temperatura de 298,1 K utilizando MP2.	77
Tabela 5.2: Parâmetros geométricos experimentais e <i>ab initio</i> (a classificação atômica foi definida na Fig.5.1) e constantes rotacionais para o conformero <i>gauche</i> da molécula de 1,2-difluoretano. Os valores teóricos foram obtidos utilizando nível de cálculo MP2 utilizando vários conjuntos de base.	79
Tabela 5.3: Frequências vibracionais experimental e <i>ab initio</i> (MP2) para o conformero <i>gauche</i> da molécula de 1,2-difluoretano.	82
Tabela 5.4: Valores de entalpia (ΔH) em função da temperatura incluindo correção não harmônica e rotação impedida para a correção da energia interna (ΔU) calculada com o nível MP2/6-311++G(3df,3pd), para o processo <i>anti</i> \rightarrow <i>gauche</i> para as moléculas de 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoretano. Os valores de $\Delta E_{\text{ele-nuc}}$ foram calculados com o nível CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd)//MP2/6-311++G(3df,3pd) (5.48 e -3.14 kJ/mol para 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoretano respectivamente). Todos os valores estão em kJ/mol.	89

Tabela 5.5: População de Gibbs em função da temperatura (%Pop.) e energia livre de Gibbs relativa (ΔG) valores calculados incluem correção não harmônica e rotação impedida para o termo de contribuição entrópica ($T\Delta S$) para correção de energia térmica (ΔG_T) calculada com nível MP2/6-311++G(3df,3pd), para o processo *anti* \rightarrow *gauche* para as moléculas 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoreto. Valores de $\Delta E_{\text{ele-nuc}}$ foram calculados com nível CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd)//MP2/6-311++G(3df,3pd) (5,48 e -3,14 kJ/mol para 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoreto respectivamente). Todos os valores estão em kJ/mol.

..... 90

Tabela 5.6: Temperatura e razão entre as intensidades para o estudo conformacional da molécula de 1,2-difluoreto. 94

Tabela 6.1: Energia relativa CCSD(T)//MP2 utilizando o conjunto de base 6-311++G(2p,2d) para os isômeros rotacionais e ângulo diedro para a forma *gauche* para as moléculas de CH₂Br-CH₂Br, CF₂Cl-CFCl₂, e CF₂Cl-CF₂Cl. 105

Tabela 6.2: Parâmetros moleculares para as moléculas CF₂Cl-CFCl₂ e CF₂Cl-CF₂Cl. 105

Tabela 6.3: Entropia experimental e teórica para a molécula de 1,2-bromoetano a p = 1atm e T = 298,15 K em cal/mol.K 106

Tabela 6.4-a: Energia livre de Gibbs para o processo *anti* \rightarrow *gauche* para a molécula de 1,2-bromoetano calculada com nível CCSD(T)/6-311G++(2d,2p)//MP2/6-311G++(2d,2p). Os valores experimentais estão representados em colchete. (valores em kcal/mol). 110

Tabela 6.4-b: Energia livre de Gibbs para o processo *anti* \rightarrow *gauche* para a molécula de 1,2-bromoetano calculada com nível MP4(SDTQ)/6-311G++(3df,3pd)//MP2/6-311G++(2d,2p). Os valores experimentais estão representados em colchete. (valores em kcal/mol).

..... 110

Tabela 6.4-c: Energia livre de Gibbs para o processo *anti* → *gauche* para a molécula de 1,2-bromoetano calculada com nível CCSD(T)/6-311G++(3df,3dp)//MP2/6-311G++(2d,2p). Os valores experimentais estão representados em colchete. (valores em kcal/mol).
..... 111

Tabela 6.5-a: Energia livre de Gibbs para o processo *gauche* → *anti* para a molécula de CF₂Cl-CFCl₂ calculada com nível CCSD(T)/6-311G++(2d,2p)//MP2/6-311G++(2d,2p). Os valores experimentais estão representados em colchete. (valores em kcal/mol). 111

Tabela 6.5-b: Energia livre de Gibbs para o processo *gauche* → *anti* para a molécula de CF₂Cl-CFCl₂ calculada com nível MP4(SDTQ)/6-311G++(3df,3dp)//MP2/6-311G++(2d,2p). Os valores experimentais estão representados em colchete. (valores em kcal/mol).
..... 112

Tabela 6.5-c: Energia livre de Gibbs para o processo *gauche* → *anti* para a molécula de CF₂Cl-CFCl₂ calculada com nível CCSD(T)/6-311G++(3df,3dp)//MP2/6-311G++(2d,2p). Os valores experimentais estão representados em colchete.
(valores em kcal/mol). 112

Tabela 6.6: Energia livre de Gibbs para o processo *anti* → *gauche* para a molécula de CF₂Cl-CF₂Cl calculada com nível CCSD(T)/6-311G++(2d,2p)//MP2/6-311G++(2d,2p). Os valores experimentais estão representados em colchete. (valores em kcal/mol). 113

Resumo

O uso de métodos *ab initio* de mecânica quântica em conjunto com o formalismo da termodinâmica estatística padrão pode ser aplicado em química com o interesse de prever propriedades termodinâmicas macroscópicas. A inclusão da correção térmica para o cálculo teórico das propriedades termodinâmicas através das funções partição translacional, rotacional e vibracional para moléculas na fase gás, podem proporcionar uma comparação direta e um bom acordo com o experimento. A presença dos modos vibracionais de baixa frequência constitui um problema que continua em aberto, não tendo ainda uma solução geral. Ao longo dos anos vários métodos têm sido empregados com o intuito de se obter uma melhor descrição das propriedades termodinâmicas do sistema como: energia livre de Gibbs, populações conformacionais e entropia. Nesta Tese foram utilizados métodos *ab initio* de alto nível (MP4(SDTQ), CCSD(T)) e o formalismo da termodinâmica estatística para o estudo teórico de moléculas de cicloalcanos (ciclononano e cicloundecano), e etano-substituídos (1,2-dicloroetano, 1,2-difluoreto, 1,2-dibromoetano, 1,1,2-trifluoro-tricloroetano e tetrafluoro-1,2-dicloroetano) com a finalidade de avaliar o nível de teoria empregado, fazendo uma análise detalhada da influência dos modos de baixa frequência na função de partição vibracional para o cálculo das populações conformacionais. Uma comparação direta com os dados experimentais também foi realizada para todas as moléculas estudadas neste trabalho. Mostramos de forma transparente que nos casos em que houve desacordo com dados experimentais de populações conformacionais na fase gás, o motivo para a discordância com o experimento não pode ser atribuído ao nível de cálculo *ab initio* Pós-Hartree-Fock utilizado para o cálculo da correção térmica (MP2) e energias eletrônica-nuclear relativa (CCSD(T)). Ficou evidenciado que o modelo teórico utilizado para tratar os modos normais de vibração de baixa frequência não foi adequado para a descrição de moléculas onde o “Efeito Gauche” tem um papel importante.

Palavras chaves: população conformacional - correção térmica - modos de baixa frequência

Abstract

Ab initio quantum mechanical methods in conjunction with standard formalism of statistical thermodynamics can be applied for the determination of macroscopic thermodynamic properties of chemical systems. The inclusion of thermal correction for the theoretical calculation of thermodynamic properties has been done. The evaluation of translational, rotational and vibrational partition function for a molecule can yield a direct comparison and also an agreement with experimental gas phase data. The presence of low frequency vibrational modes constitute in a problem and it is still open, where a general solution has not been found yet. All over the years various methods have been employed aiming at a better description of the thermodynamic properties of chemical species (Gibbs free energy, conformational population and entropy). In this Thesis, high level *ab initio* methods (MP4(SDTQ), CCSD(T)) combined with standard formalism of statistical thermodynamics were used to investigate cycloalkanes and ethane-substitute molecules, aiming to assess the performance of the level of theory employed and also a detailed analysis of the influence of the low frequency vibrational modes on the vibrational partition function for the calculation of conformational populations. A direct comparison with experiment was also made for all molecules studied in this work. It was shown, in a transparent way, that in the cases where a disagreement with gas phase experimental conformational population data was observed. The reason for the discordance can not be attributed to the *ab initio* Post-Hartree-Fock level of calculation utilized for the evaluation of thermal correction (MP2) and electronic plus nuclear-repulsion energy (CCSD(T)). It was made clear that the theoretical model employed to treat the low frequency normal modes was not adequate for the description of molecules where the “Gauche Effect” play an important role.

Key words: conformational population - thermal energy - low frequency modes

Capítulo 1

Análise Conformacional

1.1 Introdução

A determinação da estrutura molecular é sem dúvida uma das áreas fundamentais da química. Dependendo do estado físico que o composto químico se encontra, diferentes técnicas experimentais podem ser empregadas visando à elucidação da estrutura molecular. Estudos teóricos no âmbito molecular têm aumentado consideravelmente em função do bom acordo com parâmetros estruturais e conformações populacionais experimentais.

O conceito de conformação foi introduzido por R.D. Haworth para designar os arranjos espaciais atômicos distintos obtidos pelas rotações em torno de ligações simples em uma molécula. Em 1950, em seu artigo pioneiro, D.H.R. Barton¹ argüia sobre as conseqüências das diferenças conformacionais na estabilidade e reatividade. Naquele mesmo ano surgiu a expressão “análise conformacional”, introduzida pelo próprio Barton, para designar todo processo de determinação de estrutura e propriedades das diferentes conformações moleculares. Em muitos sistemas, uma pequena quantidade de energia é suficiente para modificar a conformação das moléculas. Dessa maneira, o químico normalmente trabalha com misturas de diferentes conformações de uma dada substância. As conformações de um determinado sistema molecular encontram-se em equilíbrio sendo que a presença de uma determinada conformação no equilíbrio (sua população) possui dependência com a temperatura. A Figura 1.1 mostra um exemplo clássico das diferenças de energia em kcal/mol de várias conformações para a molécula de etano, quando a ligação simples faz uma rotação de 360° entre os carbonos.

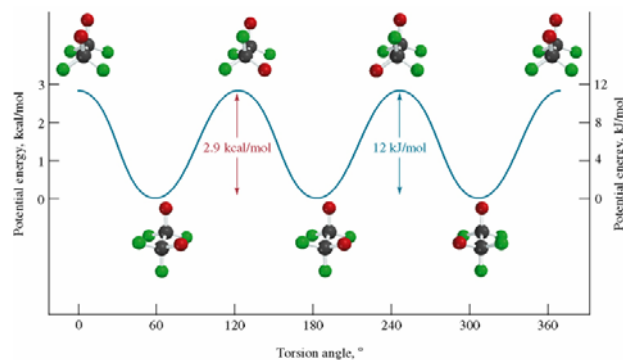


Figura 1.1: Curva de energia potencial para as conformações da molécula de etano.

1.2 Conformação e Análise Conformacional de Compostos Acíclicos

As conformações são diferentes arranjos espaciais de uma molécula obtidos pela rotação em torno de uma ligação simples. A análise conformacional é o estudo dos vários estados de estabilidade termodinâmica, representados por confórmeros, e as conseqüentes diferenças de propriedades físicas e químicas destes estados. As diferenças de estabilidade termodinâmica de cada confórmero devem-se às interações atrativas e repulsivas, maiores ou menores, entre os grupos de átomos da molécula devido a efeitos de repulsão estérica (devido à proximidade dos átomos) ou formação de interações fracas. Estas repulsões estéricas podem ser expressas pela soma de vários fatores energéticos, a saber, as atrações e repulsões devido às interações: eletrônicas, nucleares e elétron-núcleo. Como diferentes conformações têm diferentes estabilidades termodinâmicas, a uma dada temperatura existirá maior proporção das conformações mais estáveis e menor proporção das conformações menos estáveis. Devido a isso, deve-se fazer a análise conformacional dentro de critérios estatísticos, próprios de uma abordagem dinâmica. Só se pode “pensar” em uma conformação como um conjunto fracionário de moléculas tendo uma determinada organização espacial de seus átomos, em maior ou menor proporção (dependendo da estabilidade termodinâmica) em relação

ao conjunto de todas as moléculas, estando esta fração em permanente troca, mas mantendo sua proporção constante.

As propriedades físicas e químicas de uma dada espécie química serão a resultante das propriedades, podendo-se prever quais serão estas propriedades com base, se for possível, na conformação mais estável (mais abundante).

Para a molécula de etano, Figura 1.1, as conformações alternadas ao contrário das conformações eclipsadas possuem menor energia, ou seja, menor repulsão estérica entre os átomos de hidrogênio. A estabilidade relativa das conformações eclipsadas é devido ao que se conhece como Impedimento Estérico ou Tensão Estérica, ou seja, a sobreposição dos raios de van der Waals dos átomos ou grupos eclipsados.

A Figura 1.2 mostra a análise conformacional para a molécula de butano. Observa-se, neste caso, que nas conformações alternadas, surgem as conformações “gauche” e “anti”, com diferentes estabilidades, sendo a forma “gauche”, geralmente, menos estável que a forma “anti”.

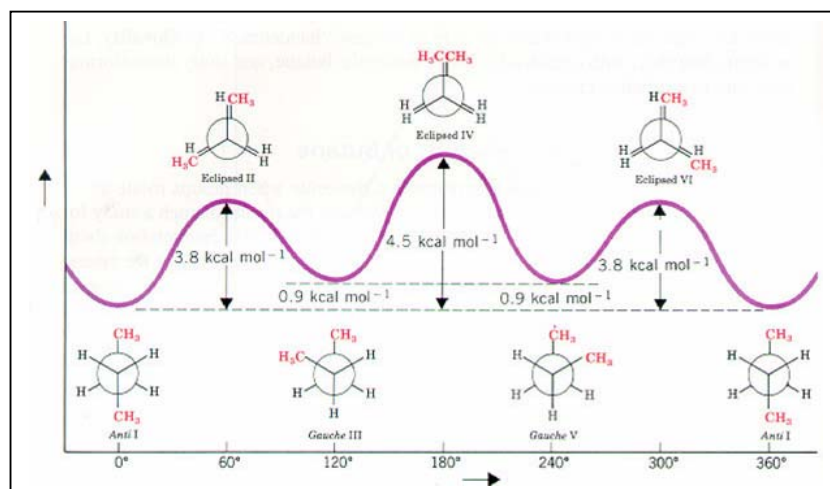


Figura 1.2: Análise conformacional para a molécula de butano.

1.2.1 Cálculo da População Conformacional

Conhecendo a energia livre de Gibbs (G) de cada isômero, pode-se determinar a proporção de cada isômero na mistura através da constante de equilíbrio K . A constante de equilíbrio K corresponde a uma dada interconversão entre conformações $M_1 \rightarrow M_2$, onde M_1 e M_2 são dois conformômeros da mesma molécula, podendo ser escrita na forma apresentada na equação (1.1) por:

$$K = \frac{[M_1]}{[M_2]} = e^{-(\Delta G/RT)} \quad (1.1)$$

Onde ΔG representa a diferença de energia livre de Gibbs entre duas conformações M_1 e M_2 , R é denominada de constante dos gases ideais e T a temperatura. O exemplo a seguir, refere-se a uma molécula, a uma dada temperatura e pressão, onde foram encontradas quatro conformações predominantes para o processo de interconversão. Assumindo que, M_1 , M_2 , M_3 e M_4 representam essas estruturas de mínimos, as constantes de equilíbrio para as conformações $M_4 \rightarrow M_3 \rightarrow M_2 \rightarrow M_1$ são descritas por:

$$K_1 = \frac{[M_1]}{[M_2]} = e^{(-\Delta G_1/RT)}$$

$$K_2 = \frac{[M_1]}{[M_3]} = e^{(-\Delta G_2/RT)}$$

$$K_3 = \frac{[M_1]}{[M_4]} = e^{(-\Delta G_3/RT)}$$

onde $\Delta G_1 = G_2 - G_1$, $\Delta G_2 = G_3 - G_1$, $\Delta G_3 = G_4 - G_1$.

Como

$$[M_1] + [M_2] + [M_3] + [M_4] = 1,$$

logo

$$[M_1] = \frac{1}{1 + e^{(\Delta G_1/RT)} + e^{(\Delta G_2/RT)} + e^{(\Delta G_3/RT)}}.$$

1.3 Estabilidade dos Cicloalcanos

Cadeias cíclicas de carbono têm sido de grande interesse no âmbito teórico e experimental. Durante o processo de inter-conversão conformacional, várias estruturas podem ser encontradas e analisadas através das propriedades físico-químicas do sistema, baseados em suas conformações preferenciais. Existe um grande interesse em encontrar uma solução eficiente para determinar os confórmeros de moléculas cíclicas, presentes em compostos biológicos com cadeias saturadas em suas estruturas. Experimentalmente, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é considerada um dos melhores métodos disponíveis para análise de derivados dos cicloalcanos. Outros métodos como espectroscopia na região do infravermelho tem sido empregada com intuito de determinar geometrias e constantes de equilíbrio.

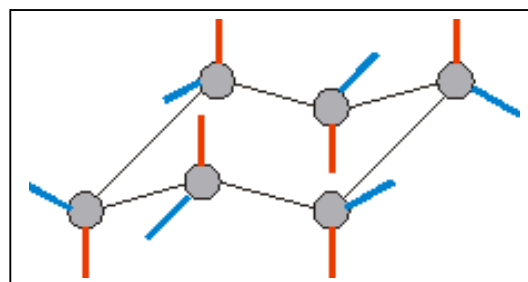
Os compostos cíclicos possuem menos graus de liberdade que os compostos acíclicos devido as suas restrições de rotação em torno das ligações sigma dos átomos componentes do ciclo. Sendo assim, as moléculas cíclicas aparentam-se muito mais a compostos insaturados, sendo que essa semelhança é maior quanto menor for o tamanho do ciclo.

O ciclopropano e o ciclobutano são ciclos que têm as mais altas energias, portanto são os menos estáveis. Esta instabilidade deve-se à diminuição do ângulo de ligação C-C, nos compostos acíclicos de $109^{\circ}28'$, para 60° no ciclopropano e aproximadamente 90° (caso fosse plano) no ciclobutano (ciclos pequenos).

O ciclopropano é planar e há uma diminuição na distância entre os átomos de carbono, devido à manifestação do caráter específico destas ligações (trata-se de uma mistura de hibridizações sp^2 e sp^3). Já o ciclobutano apresenta um pequeno ângulo de torção que varia entre 20° a 25° , fazendo com que este ciclo fuja ligeiramente da forma planar. A tabela 1.1 mostra o calor de combustão ΔH_c em kcal/mol para diversos cicloalcanos em função do número de átomos de carbono n, sendo o valor de 157,4 kcal/mol o menor valor de ΔH_c para a molécula de ciclo-hexano.

Tabela 1.1: Calor de Combustão relativo ΔH_c em kcal/mol para diversos cicloalcanos.

Número de átomos	$(\Delta H_c/n) - 157,4$
3	9,2
4	6,55
5	1,3
6	0,0
7	0,9
8	1,2
9	1,4
10	1,2
11	1,0
12	0,3
13	0,4
14	0,0
15	0,1
16	0,1
17	-0,2
maiores	0,0

**Figura 1.3:** Estrutura mais estável (forma cadeira) para a molécula de ciclo-hexano.

Ref.: ROMERO, J. R. *Fundamentos de Estereoquímica dos Compostos Orgânicos*. Ribeirão Preto: Holos, 1998. ISBN 85-86699-02-0.

A energia de combustão cai significativamente para o ciclopentano e atinge o menor valor para o cicloexano. A estabilização destes ciclos sugere que eles não devem ser planos, de modo que estes ângulos sejam melhor acomodados. A diminuição da estabilidade para os ciclos de 7 a 11 membros é devido ao fato de que ângulos das ligações C-C ficam maiores que 109° (forma cadeira do cicloexano) e também porque começa a ocorrer eclipse entre alguns hidrogênios de carbonos vizinhos, qualquer que seja o arranjo fora do plano que estes ciclos assumam. Os ciclos grandes (acima de 12 membros) são cada vez mais estáveis, porque o grau de liberdade alcançado pelas inúmeras conformações (formas fora do plano) destes ciclos permite eliminar a tensão dos ângulos bem como as interações oriundas de eclipse entre hidrogênios.

1.4 Modelo Teórico

A molécula é considerada como uma entidade no vácuo como uma coleção de um número limitado de átomos mantidos unidos por forças de interação fortes e independentes de outras moléculas. Dada uma molécula reconhecível pode-se indagar quais de suas propriedades podem ser medidas por métodos físicos. O objetivo mais óbvio é a determinação das posições relativas dos átomos, ou de seus núcleos. O termo estrutura molecular tem sido usado para descrever várias características de moléculas individuais e cristais que são susceptíveis às medidas experimentais. Aqui o termo estrutura é utilizado no sentido de incluir todas as informações pertinentes ao arranjo geométrico dos átomos numa molécula na fase gás. A nível quantitativo, a estrutura tridimensional (3D) é descrita em termos de um conjunto de distâncias interatômicas, ângulos de ligação e ângulos diedros que especificam a localização de cada átomo no espaço.

O efeito da temperatura e pressão no cálculo teórico pode ser contabilizado através da inclusão da correção térmica para a energia livre de Gibbs (ΔG_T), proporcionando uma comparação direta com os dados experimentais (a ser mostrado nos próximos capítulos). Para obter informações sobre as propriedades do sistema sem efetuar medidas experimentais, é preciso ter conhecimento das funções partição² desse sistema onde são atribuídos valores de energia: eletrônica, translacional, rotacional e vibracional para a molécula (a ser discutido no capítulo 2). O tratamento teórico usualmente utilizado para a correção da energia térmica é baseado nos modelos (rotor rígido e oscilador harmônico) propostos por Pitzer e Gwinn⁴ para a função de partição vibracional. A presença dos modos de baixa frequência (modos cuja população do estado excitado é maior que 5%, isso corresponde a modos com número de ondas abaixo de 625 cm^{-1} , à temperatura ambiente) pode não ser percebida como uma vibração, acarretando erros no cálculo de propriedades termodinâmicas. O procedimento comum é tratar os modos de baixa frequência separadamente, ou, utilizando aproximações empíricas⁴⁻⁸ para considerar a contribuição referente às vibrações não harmônicas discutidas em detalhe no Capítulo 2. Para alguns sistemas como, por exemplo, o dímero da água,⁸ é mais conveniente tratar um modo de baixa frequência, como uma rotação interna na molécula, ao invés de tratá-lo como uma vibração não harmônica.

Para sistemas moleculares como, cicloalcanos¹⁰⁻¹², a aproximação harmônica pode não ser a mais adequada. O estudo populacional pode ser comprometido em função de determinações erradas da variação da energia livre de Gibbs total que inclui contribuições vibracionais, rotacionais e eletrônicas. Devido suas restrições de rotação das ligações sigma dos átomos componentes do ciclo, um estudo mais aprofundado dos modos vibracionais de baixa frequência até o momento ainda não pode ser feito.

1.5 Proposta de Trabalho

Com o intuito de diagnosticar se o procedimento adotado para as moléculas de cicloalcanos estudadas anteriormente se aplica a cicloalcanos maiores, foi feito um estudo teórico comparativo da população conformacional teórico em relação aos dados experimentais¹³⁻¹⁴ para as moléculas de ciclono-nano e cicloundecano, visto que se têm dados experimentais de populações conformacionais para esses sistemas. Para esses estudos, foi utilizado teoria *ab initio* para descrever a estrutura molecular e energias relativas. Além desses estudos foram feitos cálculos de propriedades termodinâmicas e populações conformacionais, para verificar a influência dos modos de baixa frequência para cálculos de quantidades termodinâmicas em função da temperatura.

O tratamento para os modos de baixa frequência constitui um problema ainda em aberto, visto que, os resultados anteriores obtidos por nosso grupo para as moléculas de ciclooctano^{10,11} cicloeptano¹² em comparação aos resultados desta Tese estão em contradição. Na tentativa de entender melhor como esses modos vibracionais atuam, a segunda etapa desta Tese foi analisar como os modos de baixa frequência para moléculas menores como etano e etano-substituído, influenciam nas propriedades termodinâmicas do sistema, uma vez que se têm dados experimentais para efeito de comparação.

O ponto de partida para um estudo mais detalhado dos modos de baixa frequência foi realizado inicialmente para a molécula de etano, o objetivo principal do trabalho foi estudar como a entropia absoluta da molécula, era afetada quando o modo de baixa frequência era desprezado. A metodologia teórica utilizada para o cálculo para da energia de ativação e entropia para molécula de etano, mostrou-se adequada quando comparada aos dados experimentais.

Dados experimentais obtidos através de diversas técnicas como difração de elétrons¹⁵, espectroscopia na região de microondas¹⁶ e ressonância magnética nuclear (RMN)¹⁷ têm sido publicados na literatura para as moléculas de 1,2-difluoreto e 1,2-dicloroetano, podendo estes, ser utilizados como parâmetro comparativo aos cálculos teóricos. Para o estudo teórico das moléculas de 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoreto, também foram realizados cálculos *ab initio* de alto nível para a obtenção da população conformacional para o sistema. É importante ressaltar, que não se tem um procedimento padrão na literatura para o tratamento dos modos de baixa frequência. Para investigar o desempenho das aproximações teóricas para prever os valores das populações relativas para uma molécula na fase gás, quando comparadas com os dados experimentais, dois pontos precisam ser considerados: a adequação do modelo teórico utilizado e a qualidade dos valores de energia calculados através de métodos *ab initio*.

Para ambas as moléculas de 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoreto estudadas nesta Tese a qualidade dos valores de energia foram testadas ao limite, ou seja, qualquer nível de cálculo *ab initio* superior ao realizado nesta Tese não será capaz de mudar a população conformacional teórica na ordem de 1%. Recentemente (2008), Wong e colaboradores¹⁸ obtiveram a energia livre de Gibbs para a estrutura mais estável das moléculas de 1,2-dicloroetano, 1,2-dibromoetano e 1,2 difluoreto que estão em excelente acordo com os valores experimentais, mas com ressalva de que a metodologia adotada em questão não foi capaz reproduzir valores de populações conformacionais, ou seja, dados de populações relativas não puderam ser descritos.

Outras moléculas do tipo etano-substituído foram também estudadas nesta Tese de doutorado com o intuito de prever a população teórica. A metodologia empregada para o cálculo da população conformacional para as moléculas de $\text{CH}_2\text{Br-CH}_2\text{Br}$, $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$ e $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{Cl}$ foi a mesma utilizada para as moléculas de 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoreto.

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão da termodinâmica estatística com uma abordagem mais aprofundada considerando a aproximação não harmônica e correções de ordem superiores. O Capítulo 3 refere-se à molécula de ciclononano, onde será mostrada toda a metodologia desenvolvida para estudo e comparações com valores experimentais. O Capítulo 4 refere-se ao estudo teórico da população conformacional da molécula de cicloundecano, mostrando os resultados da metodologia *ab initio* empregada em comparação aos dados experimentais. O Capítulo 5 é descrito um estudo detalhado dos modos de baixa frequência para as moléculas de 1,2-difluoreto, 1,2-

dicloroetano e etano, e sua influência na população conformacional e nas propriedades termodinâmicas do sistema. O Capítulo 6 refere-se à análise dos modos de baixa frequência e cálculo das populações conformacionais para as moléculas de 1,2-bromoetano, $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$ e $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{Cl}$. Os resultados teóricos foram comparados com os dados experimentais obtidos através da técnica de difração de elétrons. E finalmente, o Capítulo 7 trata-se da conclusão e das considerações finais desta Tese.

1.6 Referências Bibliográficas

- 1 - Barton, D. H. R., *Experientia*. **1950**, 6, 316.
- 2 - Ver exemplo: McQuarrie, D. A. *Statistical Thermodynamics*; University Science Books: Mill Valley, 1973.
- 3- Atkins, P. W. *Físico-química*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, c2003. 356p. ISBN 8521613814 (v.1).
- 4 - Pitzer, K. S.; Gwinn, W. D. *J. Chem. Phys.* **1942**, 10, 428.
- 5 - Truhlar, D. G. *J. Comput. Chem.* **1991**, 12, 266.
- 6 - Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 2314.
- 7 - Ellingson, B. A.; Lynch, V. A.; Mieke, S. L.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 084305.
- 8 - Wong, B. M.; Fadri, M. M.; Raman, S. *J. Comput. Chem.* **2008**, 29, 481.
- 9 - Kim, K. S.; Mhin, B. J.; Choi, U. S.; Lee, K. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 6649.
- 10 - Rocha W. R.; Pliego J. R.; Resende S. M.; Dos Santos H. F.; De Oliveira M. A.; De Almeida, W. B, *J. Comput. Chem.* **1998**, 19, 524.
- 11 - Dos Santos, H. F.; Rocha, W. R.; De Almeida, W. B. *Chem. Phys.* **2002**, 280, 31.
- 12 - Anconi, C. P. A.; Nascimento Jr. C. S.; Dos Santos, H. F.; De Almeida, W. B, *Chem. Phys. Let.t* **2006**, 418 459.
- 13- Anet, F. A. L.; Krane, J. *Isr. J. Chem.* **1980**, 20, 72.
- 14 - Pawar, D. M.; Brown II, J.; Chen, K. H.; Allinger, N. L.; Noe, E. A, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 17.
- 15 - Durig, J. R.; Liu, J.; Little, T. S.; Kalasinsky, V. F. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 8224.
- 16 - Takeo, H.; Matsumura, C.; Morino, Y. *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 4205.
- 17 - Hirano, T.; Nonoyama, S.; Miyajima, T.; Kurita, Y.; Kawamura, T.; Sato, H. *J. Chem. Commun.* **1986**, 606.
- 18 - Wong, B. M.; Fadri, M. M.; Raman, S. *J. Comp. Chem.* **2008**, 29, 481.

Capítulo 2

Cálculo da Função Partição para Sistemas Moleculares

2.1 Introdução

O uso da mecânica estatística é de fundamental importância para cálculos de propriedades termodinâmicas como: entalpia, capacidade calorífica e entropia para uma molécula na fase gás. O problema mais simples em mecânica estatística, envolve sistemas compostos por átomos, moléculas, ou grupo de átomos nos quais os graus de liberdade translacionais, rotacionais e vibracionais de uma partícula são considerados independentes em relação aos demais. Na prática, nenhum desses sistemas é independente, podendo em alguns casos, acarretar um desacordo nas propriedades termodinâmicas estudadas quando comparadas com dados experimentais. A dependência desses graus de liberdade está associada aos seguintes fatores: primeiro a forças entre moléculas e partículas que envolvem o sistema, segundo, refere-se à restrição da função de onda total na mecânica quântica que requer que seja anti-simétrica perante a troca de duas partículas. As aproximações para a função partição molecular serão mostradas no decorrer do Capítulo, para a função partição translacional, o modelo adotado será o da partícula em uma caixa. Para a função partição rotacional e vibracional o problema será tratado inicialmente com aproximação do rotor rígido e com aproximação harmônica respectivamente. Correções de ordem superior, incluindo correção não harmônica, rotação interna e correção para energia de ponto zero, também serão mostradas. Finalmente, apresenta-se uma breve teoria para sistemas moleculares e alguns modelos empíricos baseados nas aproximações de Pitzer e Gwinn¹.

2.2 Função Partição

Em um gás real a baixa pressão, as forças entre as moléculas podem ser consideradas desprezíveis, podendo assim assumir o modelo de moléculas independentes. Devido ao fato de não poder-se localizar uma determinada molécula em um determinado instante, as moléculas são essencialmente indistinguíveis. A função que descreve todos os estados de energia acessíveis à molécula é denominada de função partição, sendo dada através da equação (2.1) por:

$$Q = \sum_{i=1}^N g_i e^{-E_i/kT} \quad (2.1)$$

onde g_i representa a degenerescência de níveis, k representa a constante de Boltzman e T a temperatura do sistema. A quantidade E_i que aparece na expressão da função partição molecular Q , representa uma ou mais energias de níveis acessíveis à molécula e precisa incluir todas as energias associadas com os vários graus de liberdade ou modos do sistema. Considerando que os possíveis modos: rotacionais, translacionais, vibracionais são independentes entre si, a energia de nível E_i para uma molécula diatômica pode ser escrita como a soma das energias de vários modos como mostra a equação (2.2) abaixo.

$$E_i = E_t + E_{rot} + E_{vib} + E_{el} + E_{n1} + E_{n2} + E_{cor} \quad (2.2)$$

Na equação (2.2), E_t representa a energia de translação da molécula, E_{rot} representa a energia rotacional, E_{vib} representa a energia vibracional, E_{el} representa as interações entre os elétrons e núcleos e E_{n1} e E_{n2} são as energias dos núcleos 1 e 2 respectivamente para um molécula diatômica. A energia E_{cor} representa energia de Coriolis devido ao acoplamento rotação-vibração sofrido pela molécula. As degenerescências g_i dos níveis de energia podem ser escritas através da equação (2.3) por:

$$g_i = g_t \cdot g_{rot} \cdot g_{vib} \cdot g_{el} \cdot g_{n1} \cdot g_{n2} \cdot g_{cor} \quad (2.3)$$

onde g_t, g_{rot}, g_{vib} , etc. são respectivamente as degenerescências translacional, rotacional, vibracional e etc. energia de níveis. Se considerarmos, por exemplo, duas moléculas X e Y independentes e indistinguíveis podendo ocupar dois estados possíveis de energia ε_1 e ε_2 , a energia E_i dos possíveis estados para o sistema constituente para essas moléculas é dada por:

$$\begin{cases} E_1 = \varepsilon_1(X) + \varepsilon_1(Y) & \text{ambas moléculas no mesmo estado } \varepsilon_1 \\ E_2 = \varepsilon_2(X) + \varepsilon_2(Y) & \text{ambas moléculas no mesmo estado } \varepsilon_2 \\ E_3 = \varepsilon_1(X) + \varepsilon_2(Y) & X \text{ em } \varepsilon_1 \text{ e } Y \text{ em } \varepsilon_2 \\ E_4 = \varepsilon_1(Y) + \varepsilon_2(X) & X \text{ em } \varepsilon_1 \text{ e } Y \text{ em } \varepsilon_2 \end{cases}$$

Do ponto de vista quântico, $\varepsilon_1(X) + \varepsilon_2(Y)$ e $\varepsilon_2(X) + \varepsilon_1(Y)$ são indistinguíveis e os dois estados são degenerados (mesma energia), esta é a razão de incluirmos o termo de degenerescência g_i na equação (2.1). Substituindo as equações (2.2) e (2.3) em (2.1), obtém-se,

$$Q = Q_t \cdot Q_{rot} \cdot Q_{vib} \cdot Q_{el} \cdot Q_{n1} \cdot Q_{n2} \cdot Q_{cor} \quad (2.4)$$

Uma das vantagens de calcular-se a função partição como um produto de modos rotacionais, vibracionais, etc., é que cada quantidade da equação (2.4) pode ser calculada independentemente das demais. Uma outra vantagem refere-se ao fato de que todas as propriedades termodinâmicas são calculadas em termos da função $\ln Q$, ou seja, utilizando a propriedade de logaritmo na função partição Q na equação (2.4) tem-se,

$$\ln Q = \ln Q_t + \ln Q_{rot} + \ln Q_{vib} + \ln Q_{el} + \ln Q_{n1} + \ln Q_{n2} + \ln Q_{cor} \quad (2.5)$$

A entropia do sistema pode ser calculada de uma forma muito mais simples devido à fatoração de cada termo na equação (2.5).

$$S = Nk \ln Q + NkT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (2.6)$$

onde N é o número de moléculas presentes na amostra e k e T definidos na equação (2.1).

Nesta Tese, a energia de translação para dois conformeros em processo de interconversão é a mesma, ou seja, $(\Delta E_t = 0)$. As energias rotacionais, vibracionais e eletrônicas são quantizadas, denominadas de energia interna (E_{int}). Portanto, a equação (2.2) reduz-se a seguinte forma:

$$E = E_t + E_{\text{int}} + E_{n_1} + E_{n_2} + E_{\text{cor}}, \quad (2.7)$$

e a função partição Q igual a,

$$Q = Q_t Q_{\text{int}} Q_{n_1} Q_{n_2} Q_{\text{cor}} \quad (2.8)$$

onde Q_{int} é a função partição devido aos graus de liberdade internos rotacionais, vibracionais e eletrônicos. A resolução para E_{int} na equação (2.7) não está completa, pois, por exemplo, em moléculas diatômicas as energias de níveis rotacionais são determinadas através do momento de inércia (aproximação de Born Oppenheimer), sendo esta dependente da distância dos dois núcleos fixos. Vibrações moleculares levam a continua mudança na distância entre os núcleos, afetando a energia dos níveis rotacionais. Correções de ordem superior devem ser levadas em consideração para uma melhor precisão das propriedades termodinâmicas. A função partição Q_{cor} que contempla o termo vibração-rotação não será abordada nesta Tese devido às moléculas estudadas em questão terem um número elevado de átomos (8 a 27 átomos), e conseqüentemente, um número elevado de modos vibracionais e rotacionais, impossibilitando uma análise detalhada do termo vibração-rotação na função partição Q_{cor} .

As energias que alimentam as funções partição utilizadas nesta Tese são calculadas utilizando métodos da mecânica quântica nos níveis *ab initio* Hartree-Fock (HF) e pós-HF: Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (MP) e Teoria do Funcional de Densidade (DFT) discutidos vastamente na literatura.² Cabe ao pesquisador utilizar seu

senso químico com intuito de escolher o método mais adequado que ofereça um menor custo computacional para uma determinada precisão desejada.

2.3 Função Partição Translacional

Considere uma molécula de massa m com três graus de liberdade translacionais movendo-se em uma caixa retangular de volume V e dimensões a , b , c . O problema é então resolvido, utilizando as energias de níveis da mecânica quântica adotada para partícula livre em uma caixa retangular onde se resolve a equação de onda para uma molécula e obtém-se o valor da energia de translação em três dimensões dada por:

$$E_n = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad \text{onde} \quad V = a.b.c \quad (2.9)$$

onde, n_x, n_y e n_z são os três números quânticos (translacionais) e podem assumir qualquer número inteiro entre zero a infinito. A função partição de translação Q_t para todos os valores de n_x, n_y e n_z pode ser escrita como,

$$\begin{aligned} Q_t &= \sum_{n_x, n_y, n_z} \exp(-E_t / kt) \\ Q_t &= \sum_{n_x, n_y, n_z} \exp \left\{ -\frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \right\} \frac{1}{kT} \\ Q_t &= \sum_{n_x} \exp \left(-\frac{h^2 n_x^2}{8ma^2 kT} \right) \cdot \sum_{n_y} \exp \left(-\frac{h^2 n_y^2}{8mb^2 kT} \right) \cdot \sum_{n_z} \exp \left(-\frac{h^2 n_z^2}{8mc^2 kT} \right). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Na equação (2.10) a soma referente ao primeiro termo na função partição refere-se ao movimento ao longo do eixo-x, a segunda soma é referente ao eixo-y e a terceira soma referente ao eixo-z. Os somatórios da equação (2.10) serão substituídos por integrais do tipo descrito em (2.10b). Esta substituição só é concebida, considerando que o número

de estados quânticos acessíveis ao sistema é muito maior que o número de moléculas que envolvem o sistema. Considerando o primeiro termo da integral tem-se,

$$\sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2 n_x^2}{8ma^2 kT}\right) = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2 n_x^2}{8ma^2 kT}\right) dn_x \quad (2.10b)$$

a integral acima é resolvida utilizando coordenadas polares e tem como resultado o valor,

$$\int_0^{\infty} e^{-Ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A}}$$

onde o expoente A na integral é dado por $h^2/8ma^2kT$. Portanto a valor para a integral em (2.10b) é dada por,

$$\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2 n_x^2}{8ma^2 kT}\right) dn_x = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} a. \quad (2.11)$$

Analogamente, podemos calcular o valor das integrais em y e z com os respectivos resultados,

$$\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2 n_y^2}{8mb^2 kT}\right) dn_y = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} b \quad (2.12)$$

$$\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2 n_z^2}{8mc^2 kT}\right) dn_z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} c. \quad (2.13)$$

Utilizando os valores das integrais (2.11), (2.12) e (2.13) obtém-se a função partição de translação Q_t , igual a:

$$Q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} abc$$

onde $V = abc$

$$Q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V. \quad (2.14)$$

2.4 Função Partição Vibracional

A energia para os níveis eletrônicos para um sistema molecular é dada pela equação abaixo,

$$E_{vib} = (n + 1/2)h\nu \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.15)$$

onde ν é a frequência vibracional dada em cm^{-1} e n um número quântico inteiro. A equação (2.15) aplica-se a vibrações harmônicas onde a força restauradora é proporcional ao deslocamento. Sistemas atômicos desviam consideravelmente da aproximação harmônica, onde correções não harmônicas para uma melhor análise dos modos de baixa frequência devem ser consideradas.

Se a molécula possui mais de dois átomos, implica que esta terá mais de um modo vibracional. A completa discussão para essa situação envolve a teoria clássica dos modos normais de vibração e a teoria quântica para o tratamento desse sistema. Em primeira aproximação, para cada modo vibracional de frequência ν_i , a energia vibracional total dada na equação (2.16) é a soma individual dos termos para cada modo vibracional dada a seguir por:

$$E_{vib} = \sum_{i=0}^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) h\nu_i. \quad (2.16)$$

A equação (2.16) acima não possui termos cruzados entre diferentes vibrações, portanto, a função partição para o sistema pode ser calculada como um produto de funções partição para cada modo vibracional. Define-se $u_i = h\nu_i / kT$, e escreve-se a função partição vibracional da seguinte forma,

$$Q_{\text{vib}} = \sum_{n_1}^{\infty} \sum_{n_2}^{\infty} \dots \sum_{n_n}^{\infty} e^{-(u_1 n_1 + u_2 n_2 + \dots + u_n n_n)} \exp \left[\sum_{i=1}^{3N} -\frac{u_i}{2} \right]$$

ou,

$$\begin{aligned} Q_{\text{vib}} &= \left(\sum_{v_1}^{\infty} e^{-u_1 n_1} \right) \left(\sum_{v_2}^{\infty} e^{-u_2 n_2} \right) \dots \left(\sum_{v_n}^{\infty} e^{-u_n n_n} \right) \exp \left[\sum_{i=1}^{3N} -\frac{u_i}{2} \right] \\ &= \prod_{i=1}^N \left(\sum_{v_i} e^{-u_i n_i} \right) \exp \left[\sum_{i=1}^{3N} -\frac{u_i}{2} \right] \end{aligned} \quad (2.17)$$

As propriedades termodinâmicas como comentadas anteriormente, são descritas em função de $\ln Q_{\text{vib}}$, transformando o produto (2.17) em um somatório dado por:

$$\ln Q_{\text{vib}} = \sum_i^{3N} \ln \left(\sum_{n_i} e^{-u_i n_i} \right) - \sum_{i=1}^{3N} -\frac{u_i}{2} \quad (2.18)$$

Calculando a função partição para uma única vibração tem-se,

$$\begin{aligned} Q_{\text{vib}} &= \sum_n e^{-un} e^{-u/2} \\ &= \left[1 + e^{-u} + (e^{-u})^2 + (e^{-u})^3 + \dots \right] e^{-u/2} \\ &= \frac{1}{1 - e^{-u}} e^{-u/2} \end{aligned} \quad (2.19)$$

onde u foi definido previamente nesta seção.

2.5 Função Partição Rotacional

A aproximação adotada para o cálculo da função partição rotacional é a do rotor rígido. A energia de rotação da molécula depende do seu momento de inércia I e pode ser resolvida levando-se em consideração os três eixos principais de inércia em torno do seu centro de massa. A energia rotacional para o movimento de cada molécula girando em torno dos três principais eixos x , y e z é dada por,

$$E = \frac{1}{2} I_{xx} w_x^2 + \frac{1}{2} I_{yy} w_y^2 + \frac{1}{2} I_{zz} w_z^2 \quad (2.20)$$

onde w_x, w_y e w_z é a velocidade angular em relação aos eixos principais de inércia, I_{xx}, I_{yy} e I_{zz} são os momentos de inércia. O momento angular clássico de um corpo com respectivo momento de inércia I_{xx} e velocidade angular w_x é dado por,

$$J_x = I_{xx} w_x. \quad (2.21)$$

Portanto, substituído à equação (2.21) em (2.20), a energia rotacional clássica pode ser escrita em termos do momento angular J e o momento de inércia I por:

$$E = \frac{1}{2} \left(\frac{J_x^2}{I_{xx}} + \frac{J_y^2}{I_{yy}} + \frac{J_z^2}{I_{zz}} \right). \quad (2.22)$$

A energia de níveis de rotação para a mecânica quântica pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger para o rotor rígido e o resultado é:

$$E_J = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I}. \quad (2.23)$$

Então a função partição para uma molécula poliatômica linear e simétrica irá depender da energia rotacional quântica (2.23) e dos números quânticos rotacionais $J = 0, 1, 2, \dots$, onde a degenerescência de níveis é dada pelos $(2J+1)$ valores. A expressão para a função partição rotacional é dada em (2.24) por:

$$Q_{rot} = \sum_J (2J + 1) \exp(-J(J + 1)h^2 / 8\pi^2 IkT), \quad (2.24)$$

onde define-se a quantidade θ_{rot} pela equação

$$\theta_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik}. \quad (2.25)$$

A expressão para a energia (2.25) pode então ser dada,

$$E_{rot} = J(J + 1)k\theta_{rot}, \quad (2.26)$$

substituindo na função partição Q_{rot} em (2.24), obtém-se

$$Q_{rot} = \sum_J (2J + 1) \exp[-J(J + 1)\theta_{rot} / T]. \quad (2.27)$$

A quantidade θ_{rot} tem dimensão de temperatura e é chamada de temperatura característica rotacional. Da mesma forma que foi feito na equação (2.10b), podemos substituir o somatório da equação (2.27) pela forma integral na função partição rotacional (2.29) a seguir, considerando os mesmos argumentos mencionados anteriormente,

$$Q_{rot} = \int_0^{\infty} (2J + 1) \exp(-J(J + 1)\theta_{rot} / T) dJ \quad (2.29)$$

substituindo os valores de $J(J + 1) = x \Rightarrow (2J + 1)dJ = dx$. A função partição Q_{rot} tem a seguinte forma,

$$Q_{rot} = \int_0^{\infty} \exp(-x\theta_{rot} / T) dx$$

$$= -\frac{T}{\theta_r} \left[\exp(-x\theta_{rot}/T) \right]_0^\infty = \frac{T}{\theta_r} \quad (2.30)$$

ou,

$$Q_{rot} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} = \frac{T}{\theta_{rot}} \quad (\text{p/ baixas temperaturas}) \quad (2.31)$$

O cálculo da integral em (2.29) é utilizada para baixas temperaturas (em relação à θ_{rot}), para temperaturas acima de θ_{rot} , utiliza-se aproximação de Mulholland³ em (2.32).

$$Q_{rot} = \frac{T}{\theta_{rot}} \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_{rot}}{T} \right) + \frac{1}{15} \left(\frac{\theta_{rot}}{T} \right)^2 + \frac{4}{315} \left(\frac{\theta_{rot}}{T} \right)^3 + \dots \right] \quad (2.32)$$

A seguir vamos abordar alguns exemplos que referem-se a uma molécula diatômica homonuclear $A-A$ e a uma molécula poliatômica linear simétrica $A-B-A$ ou $A-B-B-A$. Geralmente, a rotação para moléculas simétricas pode ser tratada de forma análoga para moléculas assimétricas, mas com uma correção. No caso de rotação para molécula assimétrica a orientação rotacional $A-B$ ou $B-A$ é distinguível sendo assim não degenerados. Para moléculas simétricas, as orientações são indistinguíveis, portanto, a expressão para a função partição, Q_{rot} , deve ser dividida por um fator chamado de número de simetria σ , que é definido como o número distinto de orientações que são indistinguíveis devido a indistinguibilidade dos átomos ligados. Para moléculas heteronucleares, diatômicas e assimétricas lineares, o número de simetria σ é igual a 1. Para uma molécula homonuclear diatômica e para moléculas poliatômica e simétrica linear, tem número de simetria $\sigma = 2$. Portanto, o número de simetria σ para moléculas não lineares deve ser obtido por inspeção da fórmula estrutural da molécula. Por exemplo, para a molécula de NH_3 o valor de $\sigma = 3$, para a molécula de C_2H_4 o valor de $\sigma = 4$ e para a molécula C_6H_6 o valor de $\sigma = 12$. A função partição correta para todas as moléculas lineares, incluindo altas temperaturas é dada pela expressão abaixo,

$$Q_{rot} = \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma \theta_{rot}}. \quad (2.33)$$

Para moléculas poliatômicas não lineares todos os três momentos de inércia precisam ser levados em consideração na função partição. A expressão para função partição³ Q_{rot} dada é:

$$Q_{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left[\frac{8\pi^2 I_{xx} kT}{h^2} \right]^{1/2} \left[\frac{8\pi^2 I_{yy} kT}{h^2} \right]^{1/2} \left[\frac{8\pi^2 I_{zz} kT}{h^2} \right]^{1/2} \quad (2.34)$$

ou,

$$Q_{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left[\frac{T^3}{\theta_{rot,x} \theta_{rot,y} \theta_{rot,z}} \right]^{1/2} \quad (2.35)$$

Onde $\theta_{rot,x}$, $\theta_{rot,y}$ e $\theta_{rot,z}$ são as temperaturas rotacionais características referente aos eixos x , y e z .

2.6 Problema da Rotação Interna em Moléculas

Existem dois métodos principais utilizados para medição de rotações internas em moléculas. O primeiro método é denominado de método cinético, que inclui métodos químicos, ressonância magnética nuclear (RMN), dielétrica e experimentos de relaxação acústica. O segundo método é denominado de método espectroscópico, a energia de níveis está associada a uma rotação interna, e os modos vibracionais para a molécula são investigados de forma a determinar seus movimentos através da função potencial. Devido à molécula estar mudando sua forma conformacional com o tempo, existem duas aproximações para o método espectroscópico. A espectroscopia de microondas está associada às rotações, uma rotação interna na molécula afeta a rotação total do sistema. Isto implica que, em particular, a interação entre o movimento de torção e a rotação total da molécula deve ser cuidadosamente tratada. A espectroscopia de infravermelho, Raman ou técnicas de espalhamento inelástico de nêutrons está

associada às frequências vibrações, metodologia que será abordada posteriormente nesta Tese. Como as rotações internas (microondas) e as vibrações para a molécula (infravermelho) ocupam regiões diferentes do espectro (regiões distintas de comprimento de onda), estas podem ser tratadas separadamente, ou seja, a equação diferencial para o sistema pode ser tratada de forma independente.

Uma alternativa para o tratamento de vibrações moleculares é tratar as torções como vibrações harmônicas. Para uma molécula com grupos simétricos de torção com N graus de liberdade, a função potencial V dada em (2.36) pode ser expressa através da serie de Fourier com N graus de periodicidade da seguinte forma:⁴

$$V(\alpha) = \sum_{K=1}^{\infty} \frac{V_{KN}}{2} (1 - \cos KN\alpha). \quad (2.36)$$

Onde N representa o número de máximos ou mínimos gerados pela função potencial $V(\alpha)$ (1 ciclo) e α pode variar de $0^\circ \rightarrow 360^\circ$ conforme a Figura (2.1). Em alguns casos, apenas o primeiro termo é importante. Por exemplo, para $N = 3$, a função potencial dada por (2.36) é aproximadamente:

$$V(\alpha) = \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\alpha), \quad (2.37)$$

como mostra a Figura (2.1) para a molécula de etano.

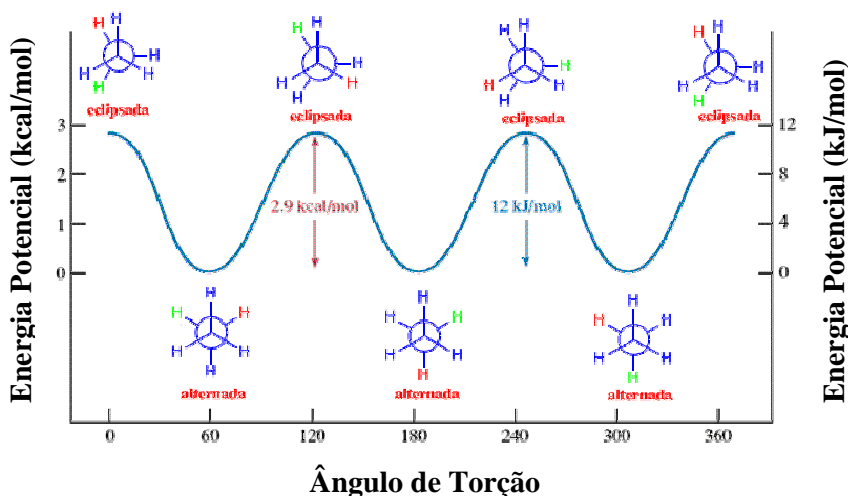


Figura 2.1: Curva da energia potencial para molécula de etano.

2.6.1 Energia Cinética

A dificuldade para o tratamento da energia cinética rotacional, surge devido ao termo cruzado H_{RT} na equação (2.38). O Hamiltoniano total para os quatro graus de liberdade para a molécula de etano, como exemplo, (três graus de rotação global para a molécula e um grau de rotação interna) é da seguinte forma:

$$H = H_R + H_{RT} + H_T, \quad (2.38)$$

onde H_R é a energia cinética da rotação global, H_T é a energia cinética de torção mais a energia potencial $V(\alpha)$ e H_{RT} é o termo cruzado que representa a interação entre rotação interna e a rotação global. Pitzer e Gwinn⁴ deram uma alternativa aproximada para o termo cruzado na equação (2.38) obtendo a Hamiltonina de forma aplicável a uma molécula nas quais os momentos de inércia para rotação global são independentes para o ângulo de torção de uma molécula com grupos simétricos de rotação. O termo de energia cinética $2T$ para o hamiltoniano H_{RT} é então,

$$2T = \sum_{i=1}^3 I_i (w_i^2) + 2I_\alpha \dot{\alpha} \sum_{i=1}^3 \lambda_i w_i + I_\alpha (\dot{\alpha})^2 \quad (2.39)$$

onde w_i é a velocidade angular para um referencial fixo em torno o i-ésimo eixo principal com momento de inércia I_i , $\dot{\alpha}$ é a velocidade angular interna do grupo de rotação com momento de inércia I_α e λ_i é o coseno da direção entre o eixo do grupo de simetria e o i-ésimo eixo principal. Utilizando a transformação de Nielsen,⁴

$$w_i = w_i' + \lambda_i \frac{I_\alpha}{I_i} \dot{\alpha} \quad (2.40)$$

tem-se

$$\begin{aligned}
 2T &= \sum_{i=1} I_i w_i^2 + I_\alpha \left(\dot{\alpha} \right)^2 - I_\alpha^2 \sum_{i=1} \frac{\lambda_i^2}{I_i} \left(\dot{\alpha} \right)^2 \\
 &= \sum_{i=1} I_i w_i^2 + I_\alpha \left(1 - I_\alpha \sum_{i=1} \frac{\lambda_i^2}{I_i} \right) \left(\dot{\alpha} \right)^2
 \end{aligned} \tag{2.41}$$

a quantidade rI_α denominada de momento de inércia reduzido para a rotação interna é dada por,

$$rI_\alpha = \left(1 - I_\alpha \sum_{i=1} \frac{\lambda_i^2}{I_i} \right) I_\alpha. \tag{2.42}$$

Definindo o momento conjugado,

$$P_i = \frac{\partial T}{\partial w_i}; \quad p = \frac{\partial T}{\partial \dot{\alpha}},$$

a energia cinética pode ser escrita como,

$$2T = \sum_i \frac{P_i^2}{I_i} + \frac{p^2}{rI_\alpha}. \tag{2.43}$$

separando os termos da rotação global para uma molécula rígida, do termo de torção $\frac{p^2}{rI_\alpha}$. A Hamiltoniana total devido à torção total é,

$$H_T = T_T + V = \frac{p^2}{2rI_\alpha} + V.$$

A Hamiltoniana quântica é obtida pela substituição,

$$p \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \alpha}$$

então,

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 r I} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + V(\alpha)$$

ou,

$$H = -F \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + V(\alpha) \quad (2.44)$$

onde,

$$F = \frac{h^2}{8\pi^2 r I_\alpha}$$

h é a constante de Planck e c a velocidade da luz.

A solução para a função de onda torsional é dada pela equação (2.45), considerando somente o primeiro termo da equação (2.36), para uma molécula com grupos simétricos e N graus de liberdade.

$$\left[-F \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + \frac{V_N}{2} (1 - \cos N\alpha) \right] U(\alpha) = EU(\alpha) \quad (2.45)$$

onde $U(\alpha)$ e E são as apropriadas autofunções e autovalores, respectivamente. A solução para esta equação é relatada pela função padrão de Mathieu,⁴[Ver Apêndice A]

$$\frac{d^2 M(x)}{dx^2} + (b - S \cos^2 x) M(x) = 0 \quad (2.46)$$

onde,

$$2x = N\alpha + \pi \quad S = \frac{4V_N}{N^2 F}$$

e

$$b = \frac{4E}{N^2 F} \quad M(x) = U\left(\frac{N\alpha + \pi}{2}\right).$$

2.7 Análise Vibracional e Modelos Teóricos para o Tratamento da Rotação Interna

A rotação interna, também denominada de rotação impedida, é a torção causada em um grupo da molécula em relação a um determinado eixo de inércia. Portanto, erros significativos podem ocorrer para o cálculo da função partição vibracional caso utilizemos apenas aproximações harmônicas para o tratamento dos modos de baixa frequência do sistema. Várias aproximações para separar o Hamiltoniano unidimensional utilizando condições de contorno periódicas têm sido feitas ao longo do tempo.⁴⁻¹² A grande dificuldade em se calcular as propriedades termodinâmicas está em identificar qual ou quais os modos vibracionais correspondem a uma rotação interna, diferentemente ao método experimental empregado, que mede a quantidade termodinâmica diretamente não tendo que se preocupar em separar as variáveis para encontrar tais quantidades. Pitzer e Gwinn,¹ foram os pioneiros a tabular as funções termodinâmicas [equação (2.50)] que interpolam a função partição entre rotação livre e rotação impedida para o oscilador harmônico. Outro problema é que moléculas grandes podem envolver um grande número de modos de baixa frequência, e nem sempre esses modos incluem apenas rotação interna, podendo incluir movimentos acoplados não tendo ainda uma solução geral na literatura. A seguir, serão mostrados alguns métodos aproximados para a função partição rotacional e vibracional.

2.8 Aproximação de Pitzer e Gwinn para Correção das Funções Termodinâmicas

A função partição clássica proposta por Pitzer e Gwinn¹ para o modo vibracional que representa uma rotação interna livre (aproximação: rotor rígido) é representada na seguinte forma:

$$Q^{rot\ livre} = \frac{1}{\sigma} \sum_{\tau=-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\tau^2 h^2 / 8\pi^2 I_r kT\right)}, \quad (2.47)$$

onde τ representa o número de estados acessíveis a molécula com energia rotacional $\left(E = \frac{h^2 \tau^2}{8\pi^2 I_r}\right)$ e k a constante de Boltzmann. Da mesma forma que foi feito na equação (2.10b), o somatório da função partição (2.47) pode ser substituído pela função integral dada por:

$$Q^{rot\ livre} = \frac{1}{\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\tau^2 h^2 / 8\pi^2 I_r kT\right)} d\tau = \frac{1}{\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \tau^2} d\tau \quad (2.48)$$

onde,

$$\beta = h^2 / 8\pi^2 I_r kT \quad e \quad \int_0^{\infty} e^{-\beta \tau^2} d\tau = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}.$$

Resolvendo a equação integral em (2.48), tem-se a função partição clássica para rotação livre da seguinte forma:

$$Q^{rot\ livre} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{8\pi^3 I_r kT}{h^2} \right)^{1/2} \quad (2.49)$$

onde I_r , representa o momento de inércia reduzido para a molécula, constante neste caso para os três eixos principais de inércia I_a , I_b e I_c . Moléculas que contém grupos de rotação assimétricos podem variar seus momentos de inércia em relação aos seus eixos

principais de inércia. Uma possível solução apresentada por Pitzer, foi introduzir uma função periódica na função partição clássica, que represente os limites da função partição da equação (2.49) dada por,

$$Q = \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{1/2} \int_0^{2\pi/\sigma} [I(\phi)]^{1/2} d\phi e^{-\frac{V(\phi)}{kT}} \quad (2.50)$$

onde,

$$V(\phi) = \frac{V_0 [1 - \cos(\sigma\phi)]}{2}.$$

Observa-se que nesta aproximação, se o momento de inércia reduzido I_r for independente do ângulo ϕ , a equação (2.50) nos limites de integração se reduz a equação para a função partição correspondente à rotação livre descrita em (2.49). Considerando que o momento de inércia reduzido $I_r(\phi)$ esteja variando, pode-se reescrever a função (2.50) da seguinte forma,

$$Q^{rot\ impedida} = \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{1/2} \int_0^{2\pi/\sigma} [I(\phi)]^{1/2} d\phi \exp[-V_0(1 - \cos \sigma\phi)/2kT] \quad (2.51)$$

onde, $Q^{rot\ impedida}$ representa uma rotação impedida. A solução para a equação (2.51) é obtida utilizando a função de Bessel $J_0(iV_0/2kT)$ ^{1,5} podendo ser escrita da seguinte forma:

$$Q^{rot\ impedida} = \left(\frac{8\pi^3 kT}{\sigma^2 h^2} \right)^{1/2} I^{1/2} \exp[-V_0/2kT] J_0(iV_0/2kT),$$

ou,

$$Q^{rot\ impedida} = Q^{rot\ livre} \exp[-V_0/2kT] J_0(iV_0/2kT)$$

$$= \left(\frac{8\pi^3 kT}{\sigma^2 h^2} \right)^{1/2} I^{1/2} \exp[-V_0 / 2kT] J_0(iV_0 / 2kT). \quad (2.52)$$

2.9 Aproximação de Truhlar

Um grande número de aproximações têm sido feitas para o cálculo da função partição vibracional, utilizando o tratamento da rotação interna. Truhlar⁶ sugeriu uma outra função partição vibracional para fazer a interpolação entre os limites do oscilador harmônico e a rotação livre. A equação (2.53) mostra a sugestão de Truhlar para um modo normal vibracional i do oscilador harmônico, tratado como uma rotação interna.

$$Q_i^{rot impedida} \approx Q_i^{h.o.q} \tanh\left(Q_i^{rot livre} / Q_i^{h.o.Cl}\right)$$

$$Q^{rot impedida} = Q^{h.o.q} \tanh\left[(\pi V_0 / kT)^{1/2}\right] \quad (2.53)$$

onde $Q^{h.o.q}$ e $Q^{h.o.cl}$ são as funções de partição quântica e clássica para o oscilador harmônico para um determinado modo de vibração i tratado como uma rotação interna.

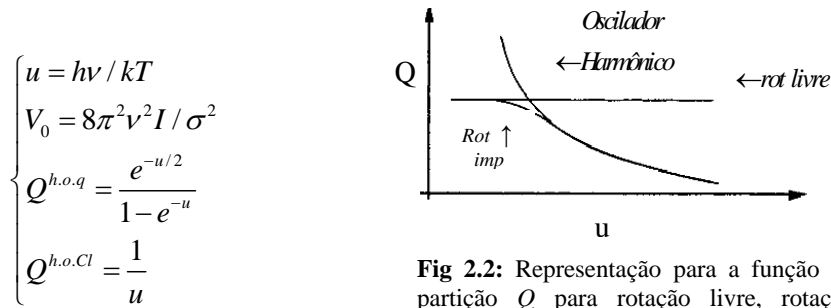


Fig 2.2: Representação para a função de partição Q para rotação livre, rotação impedida e oscilador harmônico para a função $u = hv / kT$ onde ν é a frequência vibracional e T a temperatura.

$$Q^{rot impedida} = \frac{Q^{h.o.q}}{Q^{h.o.Cl}} \left(\frac{8\pi^3 kT}{\sigma^2 h^2} \right)^{1/2} I_r \times \exp[-V_0 / 2kT] J_0(iV_0 / 2kT). \quad (2.54)$$

Quando a frequência vibracional para a rotação interna é pequena, na equação (2.54), a razão $\frac{Q^{h.o.q}}{Q^{h.o.Cl}}$ é igual a 1 [ver Apêndice B], idêntica a função partição clássica para rotação impedida descrita na equação (2.52). Essa metodologia reproduz melhor os resultados obtidos por Pitzer e Gwin¹ com um desvio médio absoluto na ordem de 7% para a função partição $Q^{rot\ livre}$. Esta é a função partição que está implementada no programa Gaussian¹³ (modelo de Truhlar) que é utilizada em comparação ao modelo de Pitzer para o cálculo das propriedades termodinâmicas do sistema.

2.10 Modelo de Schlegel

Vale ressaltar, que vários pesquisadores têm-se empenhado na busca de uma melhor função partição rotacional, utilizando algumas aproximações “empíricas” para um melhor acordo com os dados experimentais. As equações de Pitzer e Gwinn, não são muito adequadas para os modos de baixa frequência a baixas temperaturas, enquanto que o modelo de Truhlar não descreve bem valores para entropia a temperaturas elevadas. A proposta inicial de Schlegel,¹¹ foi tratar moléculas com múltiplas rotações internas, descrevendo um formalismo para um simples rotor rígido como forma de minimizar erros na função partição rotacional partindo da aproximação de Pitzer e Gwinn¹, mostradas na seção (2.8). Para pequenos valores V_0 / kT , a equação (2.54) pode ser escrita da forma:

$$\begin{aligned} Q^{rot\ impedida} &= \frac{Q^{h.o.q}}{Q^{h.o.Cl}} Q^{rot\ livre} \times \exp[-V_0 / 2kT] J_0(iV_0 / 2kT) \\ &= Q_i^{rot\ livre} \times \exp\left(1 + P_1 \exp[-V_0 / 2kT]\right), \end{aligned} \quad (2.55)$$

onde P_1 é a função polinomial de $1/Q_i^{rot\ livre}$ e $(V_0 / kT)^{1/2}$. Da mesma forma, valores precisos para a função partição podem ser utilizados para pequenos valores V_0 / kT dados por:

$$Q_{i(\text{preciso})}^{\text{rot impedida}} = Q_i^{\text{rot livre}} \left(1 + P_2 \exp[-V_0 / 2kT]\right) \quad (2.56)$$

onde P_2 é outra função polinomial de $1/Q_i^{\text{rot livre}}$ e $(V_0 / kT)^{1/2}$. A nova aproximação para a função partição com rotação impedida é dada por:

$$Q^{\text{rot impedida}} = \frac{Q^{\text{h.o.q}}}{Q^{\text{h.o.Cl}}} Q^{\text{rot livre}} \frac{\left(1 + P_2 \exp[-V_0 / 2kT]\right)}{\left(1 + P_1 \exp[-V_0 / 2kT]\right)} \times \exp[-V_0 / 2kT] J_0(iV_0 / 2kT). \quad (2.57)$$

As equações discutidas acima estão relacionadas para apenas um modo envolvendo uma simples rotação de grupo para um determinado momento de inércia reduzido conhecido. Para sistemas envolvendo várias rotações acopladas (vários modos rotacionais), não existe similar aproximação na literatura, constituindo um problema ainda em aberto. Portanto, estudar uma aproximação para sistemas maiores com vários modos rotacionais de baixa frequência acoplados, torna-se inviável até o presente momento, sendo melhor utilizar a aproximação harmônica ou adotar o procedimento que será abordado nos próximos Capítulos para as moléculas de cicloalcanos¹⁴⁻¹⁶ e etano-substituído¹⁷ pesquisadas em nosso grupo recentemente.

2.11 Métodos Aproximados para Função Partição Vibracional

Em 2006, Truhlar e colaboradores¹² apresentaram uma nova proposta para função partição vibracional para a molécula H₂O₂ utilizando aproximação harmônica (HO) e aproximação não harmônica (T) para o modo de torção. O Método descrito a seguir, é denominado de oscilador harmônico acoplado (HO + T). A aproximação para o oscilador harmônico para função partição vibracional na mecânica quântica, é dada por:

$$Q_{\text{vib}}^{\text{HO}} = \prod_{m=1}^F Q_m^{\text{HO}}, \quad (2.58)$$

onde na equação (2.58) m representa o modo vibracional e F é o número de modos vibracionais para a molécula H_2O_2 ($F = 6$, neste caso). A função partição (HO) para cada modo m é pode ser escrita da seguinte forma:

$$Q_m^{HO} = \frac{e^{-h\nu_m/2kT}}{1 - e^{-h\nu_m/kT}} \quad (2.59)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T a temperatura e ν_m é a frequência vibracional para o modo m . Para a molécula H_2O_2 , o quarto modo vibracional ($m = 4$) representa uma torção sendo tratado de forma separada na função partição vibracional (HO+T) dada por:

$$Q_{vib}^{HO+T} = Q_{sb}^{HO} Q_{rot\ impedida} \quad (2.60)$$

onde Q_{sb}^{HO} e $Q_{rot\ impedida}$ representam as funções partição de estiramento (HO) e de rotação impedida respectivamente, sendo:

$$Q_{sb}^{HO} = \prod_{m=1-3,5,6} Q_m^{HO} \quad (2.61)$$

A molécula em questão, possui mínimos de torção distinguíveis, e os métodos em geral que utilizam rotação impedida são tipicamente definidos por mínimos indistinguíveis. Quando todos os mínimos de torção distinguíveis são utilizados com aproximação harmônica, este tratamento é denominado de aproximação harmônica de conformação múltipla (MC-HO) dado por:

$$Q_{rot\ impedida}^{MC-HO} = \sum_{j=1}^P \frac{e^{-(U_j + h\nu_{b_j}/2)/kT}}{1 - e^{-h\nu_{b_j}/kT}} \quad (2.62)$$

onde P é o número de mínimos distinguíveis, ν_{b_j} é a frequência harmônica para o mínimo j para o modo de torção b (neste caso $b = 4$) e U_j é a energia de mínimo j para esse modo.

Sabe-se que moléculas que contém mínimos indistinguíveis, requerem número de simetria σ . Note que isso é o número de simetria para rotação interna, que não deve ser confundido com o número de simetria rotacional Q_{rot} . Para a molécula H_2O_2 , dois mínimos não são espelho imagem, no qual requer número de simetria $\sigma = 1$. Portanto, P é igual a 2 neste caso com $U_1 = U_2 = 0$ com frequências $\nu_{b1} = \nu_{b2} = \nu$. O resultado para esse sistema é que a função partição para simples oscilador harmônico será duplicada: Q_{tor}^{MC-HO} igual a $2Q_4^{HO}$.

No próximo Capítulo, será abordada a metodologia utilizada nesta Tese para o cálculo das propriedades termodinâmicas e população conformacional para a molécula de ciclononano.²⁰

2.12 Referências Bibliográficas

- 1 - Pitzer, K. S.; Gwinn, W. D. *J. Chem. Phys.* **1942**, 10, 428.
- 2 - Levine, I. N. *Quantum Chemistry*; Prentice Hall: New Jersey, 2000.
- 3- Ver exemplo: McQuarrie, D. A. *Statistical Thermodynamics*; University Science Books: Mill Valley, 1973.
- 4 - W.J. Orville-Thomas, *Internal Rotation in Molecules*, Toronto 1974.
- 5 - J.C. M. Li and K. S. Pitzer, *J. Phys. Chem.* **1956**, 60, 466.
- 6 -D. G. Truhlar, *J. Comput. Chem.***1991**, 12, 266.
- 7 - A. Chung-Phillips, *J. Comput. Chem.* **1992**, 13, 874; J. P. A. Heuts, R. G. Gilbert, and L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 18, 997.
- 8 - W. Forst, *J. Comput. Chem.* **1996**, 17, 954.
- 9 - W. C. Kreye, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 256, 383.
- 10 - For example, see W. P. Hu and D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 860; J. C. Corchado, J. Espinogarcia, W. P. Hu, and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 687; W. P. Hu and D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7797; Y. P. Liu, D. H. Lu, A. Gonzalezlafont, and D. G. Truhlar, **1993**, 115, 7806.
- 11 - Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 2314.
- 12 - Ellingson, B. A.; Lynch, V. A.; Mieke, S. L.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 084305.
- 13 - Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, J. MoC.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.;

Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision B.04; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 2003.

14 - Anconi, C. P. A.; Nascimento Jr., C. S.; Dos Santos; H. F.; De Almeida, W. B. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 418, 459.

15 - Franco, M. L.; Ferreira, D. E. C.; Dos Santos, H. F.; De Almeida, W. B. *Int J. Quantum. Chem.* **2007**, 107, 545.

16 - Ferreira D.E.C, Dos Santos H.F, De Almeida WB, *J. Comput. Chem.* **2007**, 6, 281.

17 - Franco, M. L.; Ferreira D. E. C.; Dos Santos, H. F.; De Almeida W. B *J. Chem. Theory. Comput.* **2008**, 4(5), 728-739.

Capítulo 3

Análise Estrutural e Determinação Teórica da População Conformacional para a Molécula de Ciclononano

3.1 Introdução

Métodos experimentais¹⁻³ e teóricos⁴⁻⁸ de química quântica têm sido de grande interesse para o estudo das conformações, energias e parâmetros estruturais de cicloalcanos. Estes estudos concentram-se principalmente na análise conformacional em função da temperatura e pressão. Em trabalhos anteriores, a análise conformacional para a molécula de ciclooctano⁶⁻⁷ e ciclohepano⁸ tiveram como foco principal a distribuição populacional em função dos modos vibracionais de baixa frequência, sendo que, essas vibrações podem afetar a função partição⁹ resultando em erros significativos para o cálculo das propriedades térmicas. A proposta inicial para esses estudos foi então em ignorar os modos vibracionais de baixa frequência para obter-se um bom acordo com os dados experimentais.

A análise conformacional para a molécula de ciclononano tem sido discutida ao longo dos anos na literatura.³⁻⁵ Anet e Krane³ analisaram cuidadosamente a distribuição conformacional para o ciclononano em função da temperatura usando espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e encontraram duas formas principais de mistura de equilíbrio (nomeados como TBC e TCB) e um terceiro conformero (TCC) presente em pequena quantidade em alta temperatura. Mais recentemente, Wiberg⁵ usou métodos de mecânica quântica utilizando teoria de perturbação de segunda ordem (MP2) para obter estruturas e energias para essa molécula e obteve qualitativamente um bom acordo com os dados experimentais³. Nesta Tese, foram utilizados Mecânica Molecular (MM), métodos semi-empírico (PM3), *ab initio* Hatree-Fock (HF), Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e métodos pós-HF, Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de segunda e quarta ordem (MP2 e MP4), para descrever energias relativas e propriedades térmicas para as principais estruturas de mínimos localizadas na superfície

de energia potencial (SEP) para a molécula de ciclononano. As quantidades termodinâmicas reportadas em nosso estudo mostraram-se em excelente acordo com a população conformacional prevista experimentalmente a temperaturas distintas. No caso presente, o melhor acordo com o experimento é alcançado considerando os $3N-6$ modos vibracionais no cálculo *ab initio* com correção térmica para a variação da energia livre de Gibbs na fase gás. Quando os modos de baixa frequência são ignorados, os resultados teóricos estão em desacordo com a previsão experimental em contradição com os resultados mostrados para as moléculas de cicloheptano⁸ e ciclooctano.⁶⁻⁷

3.2 Procedimento Computacional

Com objetivo de caracterizar as diferentes estruturas do ciclononano na SEP, a busca conformacional foi dividida em duas etapas. Primeiramente, foi feita uma busca aleatória pelos pontos estacionários na SEP da molécula de ciclononano com o objetivo de caracterizar seus possíveis conformeros. Esta busca aleatória envolve a variação dos ângulos diedros para gerar novas estruturas e então a energia é minimizada através do algoritmo baseado no método Newton Raphson para cada um destes ângulos. As novas estruturas de mais baixa energia são armazenadas, enquanto que as estruturas com energia degenerada (mesma energia) são descartadas, pois possuem a mesma geometria.

Na segunda etapa, todas as diferentes estruturas encontradas na etapa anterior foram usadas como ponto de partida para realização de cálculos de otimização de geometria nos métodos empírico MM (Amber), semi-empírico PM3, *ab initio* DFT-B3LYP/6-31G(d,p), HF/6-31G(d,p) e MP2/631G(d,p).

Nesta Tese, foram encontrados oito conformeros de mínimo na SEP para a molécula de ciclononano utilizando método de teoria de perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset (MP2) com um conjunto de funções de base *split-valence* [6-31G(d,p)].¹⁰⁻¹² Para uma melhor descrição para efeitos de correlação eletrônica foi feito um cálculo de energia no ponto estacionário MP4(SDTQ)//MP2 com excitações simples, duplas, triplas e quádruplas utilizando a geometria otimizada no nível MP2. As frequências vibracionais e as quantidades termodinâmicas foram calculadas no nível MP2/6-31G(d,p).

3.3 Parâmetros Estruturais

Os ângulos diedros para os principais conformêros TCB, TBC, TCC e M4 para a molécula de ciclononano, são mostrados na Tabela 3.1, os demais conformêros encontrados neste trabalho possuem energia relativa muito elevada e não contribuem para a o cálculo da população conformacional (valores menores que 1%). A nomenclatura utilizada nesta Tese para os oito conformêros de mínimo na SEP é a mesma utilizada na ref³. A última coluna da Tabela 3.1 contém os ângulos diedros obtidos por Anet e colobaradores³ utilizando MM para as estruturas TBC e TCB.

Comparando os ângulos diedros obtidos por Anet e colobaradores³ utilizando MM com nosso melhor nível de cálculo MP2, a maior diferença entre os resultados é aproximadamente de 2 graus para a estrutura TBC mostrando um bom acordo entre nossos resultados com os dados de MM. Para os níveis de cálculo HF e DFT-B3LYP, o bom acordo em relação aos dados de MM também é alcançado. Para os níveis de cálculo MM e PM3, a maior diferença em comparação aos ângulos diedros obtidos na ref³ é de 6 graus e 7 graus respectivamente, mostrando que, mesmo não reproduzindo bem valores para energias relativas (ver Tabela 3.2) para sistemas onde se requer uma boa descrição da correlação eletrônica, estes métodos são muito bons para descrição de parâmetros geométricos. Pode-se observar que os ângulos diedros teóricos obtidos pelos diversos níveis de cálculos MM, PM3, HF, B3LYP e MP2 quando comparados entre si estão em boa concordância com os resultados obtidos por Anet e colaboradores³. A Tabela 3.1 abaixo mostra os respectivos ângulos diedros para as estruturas de mínimo relevantes.

Tabela 3.1-a Ângulos Diedros (C-C-C-C), em graus, para estrutura de mínimo TBC para a molécula de ciclononano

TBC Ângulo Diedros/graus	Níveis de Cálculos					
	MM/ Amber	PM3	HF/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31G(d,p)	MP2/ 6-31G(d,p)	MM ^a
C1-C2-C3-C4	-57,2	-57,4	-55,9	-55,9	-56,4	-56,0
C2-C3-C4-C5	-57,2	-57,4	-55,9	-55,9	-56,4	-56,0
C3-C4-C5-C6	130,0	131,8	124,9	125,7	127,1	124,8
C4-C5-C6-C7	-57,2	-57,4	-55,9	-56,3	-56,4	124,8
C5-C6-C7-C8	-57,2	-57,4	-55,9	-55,9	-56,4	-56,0
C6-C7-C8-C9	130,1	131,8	124,9	124,5	127,1	124,8
C7-C8-C9-C1	-57,2	-57,4	-55,9	-55,9	-56,4	-56,0
C8-C9-C1-C2	-57,2	-57,4	-55,9	-56,2	-56,4	-56,0
C9-C1-C2-C3	130,1	131,8	124,9	125,5	127,1	124,8

^aValor ref³.

Tabela 3.1-b Ângulos Diedros (C-C-C-C), em graus, para estrutura de mínimo TCB para a molécula de ciclononano

Ângulo Diedros/graus	Níveis de Cálculos					
	MM/ Amber	PM3	HF/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31G(d,p)	MP2/ 6-31G(d,p)	MM ^a
C1-C2-C3-C4	-107,1	-105,9	-100,3	-100,1	-101,1	-103,1
C2-C3-C4-C5	54,7	54,5	53,0	53,5	52,9	52,3
C3-C4-C5-C6	69,8	70,6	68,2	68,2	69,1	71,1
C4-C5-C6-C7	-67,1	-67,6	-65,5	-65,6	-66,5	-68,0
C5-C6-C7-C8	-67,1	-67,6	-65,5	-65,6	-66,5	-68,0
C6-C7-C8-C9	69,8	70,7	68,2	68,2	69,0	71,1
C7-C8-C9-C1	54,6	54,4	53,0	53,5	52,9	52,3
C8-C9-C1-C2	-107,1	-105,9	-100,3	-100,1	-101,1	-103,1
C9-C1-C2-C3	87,5	85,5	80,1	79,2	81,1	83,8

^aValor ref³.

Tabela 3.1-c Ângulos Diedros (C-C-C-C), em graus, para estrutura de mínimo TCC para a molécula de ciclononano

TCC Ângulo Diedros/graus	Nível de Cálculo				
	MM/ Âmber	PM3	HF/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31G(d,p)	MP2/ 6-31G(d,p)
C1-C2-C3-C4	74,2	67,8	70,5	69,9	70,1
C2-C3-C4-C5	-120,5	-116,0	-115,7	-115,9	-117,9
C3-C4-C5-C6	66,2	67,8	64,5	64,7	65,6
C4-C5-C6-C7	66,2	67,9	64,5	64,7	65,6
C5-C6-C7-C8	-120,5	-116,0	-115,8	-115,9	-117,8
C6-C7-C8-C9	74,2	67,7	70,5	69,9	70,1
C7-C8-C9-C1	-88,0	-86,9	-82,7	-82,4	-82,8
C8-C9-C1-C2	127,7	132,4	118,7	118,9	120,5
C9-C1-C2-C3	-88,1	-86,9	-82,7	-82,4	-82,8

Tabela 3.1-d Ângulos Diedros (C-C-C-C), em graus, para estrutura de mínimo M4 para a molécula de ciclononano

M4 Ângulo Diedros/graus	Nível de Cálculo				
	MM/ Âmber	PM3	HF/ 6-31G(d,p) ^a	B3LYP/ 6-31G(d,p) ^a	MP2/ 6-31G(d,p)
C1-C2-C3-C4	56,7	75,8	-	-	52,3
C2-C3-C4-C5	-90,4	-80,7	-	-	-87,2
C3-C4-C5-C6	-148,8	129,0	-	-	150,6
C4-C5-C6-C7	-58,1	-57,1	-	-	-60,5
C5-C6-C7-C8	-51,2	-70,5	-	-	-48,0
C6-C7-C8-C9	99,9	113,7	-	-	94,9
C7-C8-C9-C1	-106,2	-75,9	-	-	-101,7
C8-C9-C1-C2	124,1	100,5	-	-	117,8
C9-C1-C2-C3	-91,6	-120,3	-	-	-85,6

^aConverte para estrutura TCC

3.4 Parâmetros Estruturais Experimentais

Experimentalmente, a análise conformacional foi realizada utilizando Ressonância Magnética Nuclear (RMN)³ na faixa de temperatura de -173 a -70⁰C. As medidas foram realizadas em uma mistura de solventes contendo CHFCl₂ e de cloreto de vinil, usando TMS como a referência interna. A distribuição dos conformeros de equilíbrio foi obtida utilizando modelo teórico (não descrito em detalhe na ref.³), dependendo do deslocamento químico, da população conformacional, e da constante da taxa de interconversão, com erro experimental na ordem de 5%.

3.5 Energias Relativas

As energias relativas para os oito conformeros de mínimos são dadas na Tabela 3.2 onde a forma TBC foi tomada como referência. Com base na ref.³, os resultados obtidos através de MM também foram incluídos para comparação. As energias relativas reportadas neste trabalho, para os níveis HF e B3LYP são praticamente idênticas tendo o isômero TBC como mínimo global, idem aos resultados obtidos por Wiberg⁹. Os métodos MM, PM3 e MP2 prevêm o conformero TBC como o mais estável em fase gás com a estabilidade relativa diferente para o nível PM3, onde os conformeros TCC e M4 tem energia abaixo que o conformero TBC.

As energias PM3 foram também menos sensíveis para a estrutura com $\Delta E < 1$ kcal/mol para as quatro conformações principais. É interessante notar que a conformação M4 não foi obtida por Anet e colaboradores³, sendo que a conformação C1 representa uma energia de mínimo maior na SEP nesta Tese.

Tabela 3.2 Energia relativa para os conformémeros do ciclononano, utilizando o conjunto de funções de base 6-31G(d,p) quando necessário.

Energia	TBC	TCB	TCC	M4	C1	M6	M7	M8
$\Delta E_{MM}^{MM^{(b)}}$	0,0	1,7	1,2	-	3,2	-	-	-
ΔE_{MM}^{MM}	0,0	1,0	1,5	3,2	3,15	d	12,54	c
$\Delta E_{ele-nuc}^{PM3}$	0,0	0,98	0,07	0,85	2,64	2,30	13,64	c
$\Delta E_{ele-nuc}^{HF}$	0,0	-0,1	1,17	d	3,3	d	10,2	d
$\Delta E_{ele-nuc}^{B3LYP}$	0,0	-0,08	1,34	d	3,29	d	10,3	d
$\Delta E_{ele-nuc}^{MP2}$	0,0	1,16 (-0,19) ^a	2,49 (1,05) ^a	3,88 (2,96) ^a	3,92 (3,62) ^a	7,16 (7,05) ^a	11,31 (11,38) ^a	10,24 (10,13) ^a
$\Delta E_{ele-nuc}^{MP4(SDQ)}$	0,0	0,84	2,07	3,55	3,72	6,87	11,01	9,92
$\Delta E_{ele-nuc}^{MP4(SDTQ)}$	0,0	1,00	2,28	3,68	3,75	6,88	10,99	9,94

^aContribuição HF para a variação de energia MP2.

^bvalores ref.³

^cConvertido para estrutura C1.

^dConvertido para estrutura TCC.

3.6 Correção Térmica (ΔG_T)

A influência da temperatura no equilíbrio conformacional também foi estudada. Para tal é necessário conhecer a energia livre de Gibbs (G), a entalpia (H) e entropia (S). A relação entre estas funções de estado é dada por:

$$G = H - TS ; \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.1)$$

A função de estado $H - TS$, decresce continuamente durante uma reação à T e P constante até que o equilíbrio é alcançado. Para um processo em equilíbrio tem-se que:

$$\Delta G = -RT \ln K . \quad (3.2)$$

As grandezas da equação (3.2) foram definidas na seção 1.2.1 desta Tese. A variação da energia livre de Gibbs, é obtida teoricamente, através do formalismo da termodinâmica

estatística, como a soma da energia eletrônica-nuclear ($E_{ele-nuc}$) com a correção térmica para a energia livre de Gibbs (G_T), equação (3.3). A correção térmica para a energia de Gibbs, a qual depende da temperatura e pressão, é obtida através das funções partição para os movimentos de translação, rotação e vibração discutidas no Capítulo 2, portanto a energia livre de Gibbs pode ser escrita como:

$$\Delta G^{MP4//MP2} = \Delta E_{ele-nuc}^{MP4//MP2} + \Delta G_T^{MP2} \quad (3.3)$$

O primeiro termo ($\Delta E_{ele-nuc}$) da equação (3.3) representa a contribuição eletrônica, originada pela resolução da equação de Schrödinger independente do tempo para uma molécula isolada no vácuo. O segundo termo, ΔG_T pode ser calculado como a soma de duas contribuições: um termo referente à energia interna (E_{int}) que inclui a energia de ponto zero (ZPE) e outro termo referente a entropia, conforme indicado na equação (3.4). A nomenclatura de duas barras (//) descrita na equação (3.3), significa que primeiramente as geometrias foram otimizadas no nível MP2 e posteriormente foi feito um cálculo de energia no ponto estacionário utilizando os níveis MP4.

$$\Delta G_T = \Delta E_{int}^{MP2/6-31G(d,p)} - T\Delta S^{MP2/6-31G(d,p)} \quad (3.4)$$

Para determinar os dois termos da equação (3.4) é necessário calcular as funções partição translacional, vibracional, rotacional e eletrônica. Logo os termos apresentados em (3.4) podem ser reescritos conforme as equações (3.5) e (3.6).

$$E_{int} = E_{int}^t + E_{int}^{rot} + E_{int}^{vib} + E_{int}^{ele} \quad (3.5)$$

$$TS = T(S^t + S^{rot} + S^{vib} + S^{ele}) \quad (3.6)$$

Considerando variações da energia livre de Gibbs em processos envolvendo isômeros de mesma multiplicidade, os termos ΔE_{int}^t , ΔE_{int}^{rot} , ΔE_{int}^{ele} (ΔE_{int}^{ele} é zero porque a função partição eletrônica não depende da temperatura), ΔS^t e ΔS^{ele} são iguais a zero.

Os índices nas equações acima, representam o nível de cálculo efetuado para os valores de ΔG_T a quatro temperaturas distintas ($T = 100,15, 128,15, 178,15$ e $298,15\text{K}$) à pressão ($p = 1\text{atm}$), mesmas temperaturas relatadas na ref³. Análogo a equação 3.1 pode-se escrever a entalpia relativa como $\Delta H = \Delta E_{ele-nuc} + \Delta E_{int}$.

A constante de equilíbrio K para as quatro estruturas relevantes TBC, TCB, TCC e M4 foram calculadas da mesma forma citada na seção 1.2.1 do Capítulo 1. As demais estruturas de mínimo não participam do processo de interconversão devido à alta energia relativa, em relação as estruturas predominantes citadas anteriormente.

3.7 Análise dos Resultados

As oito estruturas de mínimos encontradas na superfície de energia potencial em fase gás, foram otimizadas sem nenhuma restrição geométrica ou de simetria e mostradas na Figura 3.1. Os dois primeiros isômeros (TBC e TCB) foram propostos inicialmente por Hendrickson.⁴ Anet e Krane³ descreveram posteriormente as estruturas TCC e C1. As conformações M4, M6 e M7 foram encontradas recentemente por Wiberg⁹ em análise teórica *ab initio*. O confórmero M8 é proposto aqui nesta Tese e representa o ponto estacionário de maior energia na SEP utilizando o nível MP2. Os resultados teóricos foram comparados com os dados de MM obtidos por Anet e colaboradores³. As geometrias foram otimizadas no nível MP2 e utilizadas como ponto de partida para otimização de geometrias nos níveis MM-Amber, PM3, HF e B3LYP.

Analisando-se os resultados para os diferentes métodos usados para a otimização de geometria, foi encontrado que o confórmero M6 converte para o confórmero TCC (valores degenerados de energia) no nível MM-Amber, e o confórmero M8 é convertido para a forma C1. No nível PM3 o confórmero M8 é também convertido para o confórmero C1. Os confórmeros M4, M6 e M8 são otimizados para estrutura TCC nos níveis HF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) também obtido por Wiberg.⁹ Apenas no nível MP2 foram encontradas oito confórmeros de mínimo distintas na SEP, mostrando a importância da correlação eletrônica na descrição da geometria para o ciclononano.

No presente trabalho, os cálculos de correções térmicas (ΔG_T) foram feitos utilizando nível de cálculo MP2/6-31G(d,p) para parâmetros estruturais e para cálculos de frequências harmônicas, energia interna e termo entrópico $T\Delta S$. Na Tabela 3.3 é mostrado a energia livre de Gibbs relativa e a população de Boltzmann para os quatro

principais conformêros de mínimo TBC, TCB, TCC e M4 a temperaturas distintas em comparação aos dados experimentais³ entre colchetes.

Como a contribuição rotacional ($T\Delta S_{rot}$) é muito pequena, apenas a contribuição vibracional precisa ser considerada, ou seja, $T\Delta S \sim T\Delta S^{vib}$. Os cálculos das populações conformacionais realizados nesta Tese foram feitos utilizando nosso melhor nível de energia MP4(SDTQ)/6-31G(d,p)//MP2/6-31G(d,p) e comparados com os dados de populações experimentais³ a quatro temperaturas distintas. A temperatura 100.15K, o experimento mostra uma população conformacional TBC \rightarrow TCB correspondente a 95%³ do isômero TBC. Os nossos resultados obtidos no nível MP4 estão em excelente acordo com a população de Boltzmann calculada 94.1% (TBC) e 5.9% (TCB) quando os 3N-6 modos de frequência são considerados, para o cálculo de correção térmica. Ignorando os modos de baixa frequência a população passou para 98% de TBC e 2.0% de TCB, em desacordo com o experimento.

À temperatura de 128.15K a população experimental proposta é de 88% para TBC e 12% para TCB enquanto que as determinações teóricas foram 87.6% (TBC), 12.3% (TCB) e 0.1% (TCC). À essa mesma temperatura e considerando-se apenas os modos de vibração harmônicos para altas frequências (modos de baixa frequência ignorados), feito com sucesso para a molécula de ciclooctano²⁴ e cicloheptano²⁵, os nossos resultados teóricos estão em desacordo com o experimento (96% TBC e 3.9% para TCB).

À temperatura de 178.15K, a população conformacional experimental é de 1% para estrutura TCC, enquanto que o resultado teórico considerando todos 3N-6 modos de vibração é de 0.7%. Desprezando os modos vibracionais de baixa frequência para esta temperatura, novamente observa-se o desacordo com o experimento.

O maior desvio encontrado nesta Tese para população conformacional em comparação com os dados obtidos por Anet e colaboradores³ ocorreu a $T=289.15K$ a $P = 1atm$. Os valores obtidos por eles são de 40% para a estrutura TBC, 50% para estrutura TCB e 10% para estrutura TCC, enquanto que para os valores teórico considerando todos os 3N-6 modos normais de vibração a população conformacional é de 52.1% para estrutura TBC, 42.4% para estrutura TCB e 5% para estrutura TCC e 0.5% para estrutura M4. Desprezando os modos vibracionais de baixa frequência o desvio encontrado é muito mais acentuado. Obtém-se, 80.7% para estrutura TBC, 17.2% para estrutura TCB, 1,9% para estrutura TCC e 0.2% para estrutura M4, ou seja, em total desacordo com o experimento.

A diferença entre os valores experimentais e os valores teóricos, considerando os 3N-6 modos é devido ao fato do experimento³ não ter sido realizado a essa temperatura de 298.15K. Foi feita uma estimativa para o valor experimental da população conformacional, tendo como base um cálculo a mecânica molecular, enquanto em nossos estudos teóricos foi utilizado um nível de cálculo *ab initio* correlacionado MP2 que nos proporciona uma descrição melhor para o sistema físico.

Tabela 3.3: Energia relativa livre de Gibbs relativa em kcal.mol⁻¹, utilizando nível de cálculo MP4(SDTQ)/6-31G(d,p)/MP2/6-31G(d,p)

Confôrmero	T=100.15K		T=128.15K		T=178.15K		T=298.15K	
	ΔG_{3N-6}^{MP4}	ΔG_{HO}^{MP4}	ΔG_{3N-6}^{MP4}	ΔG_{HO}^{MP4}	ΔG_{3N-6}^{MP4}	ΔG_{HO}^{MP4}	ΔG_{3N-6}^{MP4}	ΔG_{HO}^{MP4}
TBC	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Pop%	94,1% [95%] ^a	98,0%	87,6% [88%] ^a	96,1%	74,9%	93,0%	52,1% [40%] ^a	80,7%
TCB	0,549	0,771	0,499	0,816	0,397	0,924	0,121	0,915
Pop%	5,9% [5%] ^a	2,0%	12,3% [12%] ^a	3,9%	24,4%	6,8%	42,4% [50%] ^a	17,2%
TCC	1,769	1,981	1,730	1,993	1,644	2,156	1,394	2,229
Pop%	0,0%	0,0%	0,1%	0,0%	0,7% [1%] ^a	0,2%	5,0% [10%] ^a	1,9%
M4	3,194	3,372	3,150	3,423	3,055	3,613	2,786	3,625
Pop%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,5%	0,2%

^aPopulação experimental³ RMN entre colchetes.

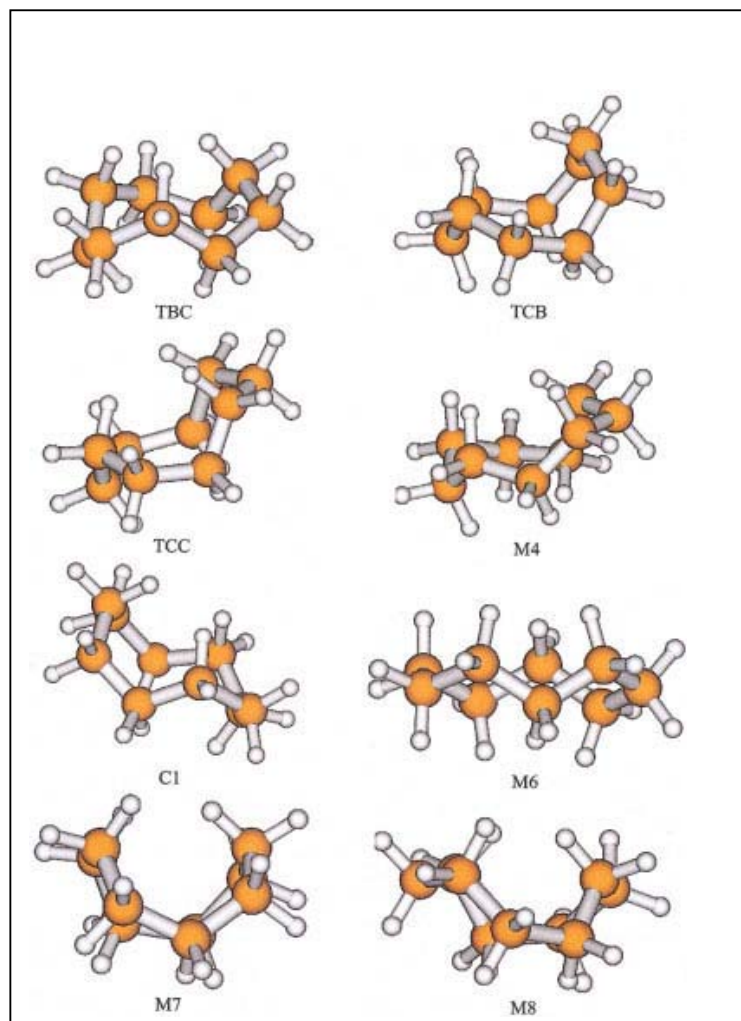


Figura 3.1: Geometria otimizada para os oito conformêros distintos para a molécula de ciclononano utilizando o nível MP2/6-31G(d,p).

Neste trabalho, o melhor resultado para população conformacional de Boltzmann em comparação com os resultados experimentais para a molécula de ciclononano, ocorreu considerando todos os $3N-6$ modos normais vibracionais. Esta abordagem mostrou-se adequada para o tratamento de correção térmica, contrário ao resultado obtido para as moléculas de cicloheptano²⁵ e ciclooctano²⁴. O tratamento dos modos vibracionais de baixa frequência constitui um problema ainda em aberto. Neste Capítulo

especificamente, o melhor acordo da população teórica comparada à população experimental é alcançado quando todos os modos vibracionais foram tratados com aproximação harmônica.

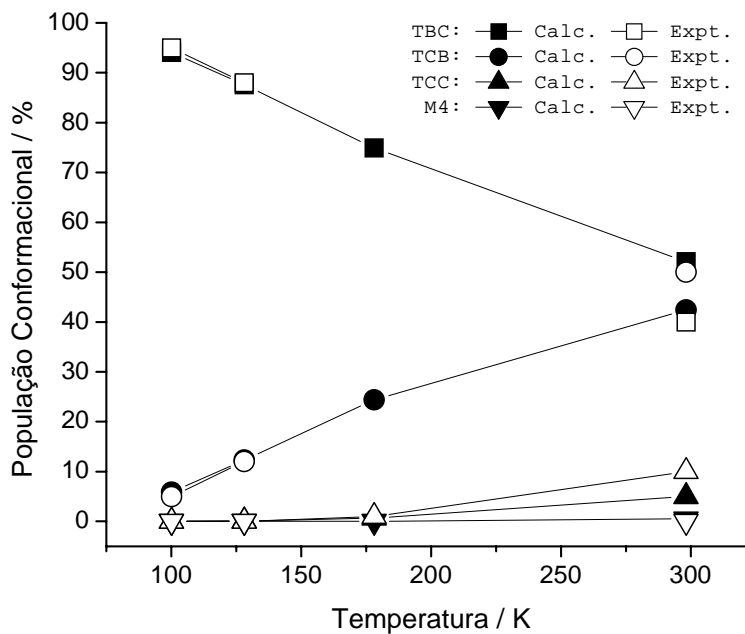


Figura 3.2: População conformacional para os quatro conformêmeros relevantes para a molécula de ciclononano em função da temperatura. Os valores experimentais também são mostrados. A energia livre de Gibbs é calculada através da equação: $\Delta G = \Delta E_{\text{ele-nuc}}^{\text{MP4(SDTQ)}} + \Delta G_{\text{T}}^{\text{MP2}}$ e a correção térmica (ΔG_{T}) foi calculada considerando todos os 3N-6 modos harmônicos de frequência.

3.8 Conclusões

No presente trabalho, a análise conformacional para a molécula de ciclononano foi estudada utilizando Mecânica Molecular e métodos de mecânica quântica de alto nível MP2/6-31G(d,p) e MP4(SDTQ)/6-31G(d,p). Para o melhor nível de cálculo teórico, foram encontrados quatro confórmeros principais (TBC, TCB, TCC e M4) onde as estruturas TBC e TCB representam praticamente a totalidade da população conformacional do sistema. À baixa temperatura (100,15K) a população de Gibbs encontrada foi de 94% e 6% respectivamente para os isômeros TBC e TCB respectivamente em excelente acordo com o experimento (95% e 5%). Quando a temperatura é aumentada, a posição de equilíbrio é deslocada para a forma TCB com os respectivos valores de 12,3% (128,15K), 24,4% (178,15K) e 42,4% (298,15K). Esses valores estão em acordo como os valores de populações experimentais encontrados a 128,15K (12%) e 298,15K (50%). A diferença encontrada no último valor é devido ao fato do experimento³ não ter sido realizado a temperatura de 298,15K. Foi feita uma estimativa para o valor da população conformacional, tendo como base de cálculo a mecânica molecular, enquanto em nossos estudos teóricos foi utilizado um nível de cálculo altamente correlacionado MP4(SDTQ) para cálculo de energia no ponto e um nível de cálculo MP2 para a correção térmica. As estruturas e frequências harmônicas para o cálculo da função partição vibracional com base no formalismo da termodinâmica estatística mostraram-se adequada para o tratamento da molécula de ciclononano.

Apesar do bom acordo alcançado para as moléculas de cicloalcanos recentemente estudadas, um tratamento mais geral para estes ciclos é necessário para prognosticar os confórmeros e suas populações de equilíbrio.

No próximo Capítulo, apresenta-se o formalismo para o cálculo da população conformacional para a molécula de cicloundecano e compara-se o procedimento adotado com os demais trabalhos publicados recentemente em nosso grupo.

3.9 Referências Bibliográficas

- 1 - Dillen, J.; Geise, H. J. *J Chem Phys* **1979**, 70, 425.
- 2 - Pawar, D. M.; Smith, S. V.; Mark, H. L.; Odom, R. M.; Noe, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10715.
- 3 - Anet, F. A. L.; Krane, J. *Isr. J. Chem.* **1980**, 20, 72.
- 4 - Hendrickson, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7047.
- 5 - Wiberg, K. B. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 9322.
- 6 - Rocha, W. R.; Pliego, J. R., Jr.; Resende, S. M.; Dos Santos, H. F.; De Oliveira, M. A.; De Almeida, W. B. *J. Comput. Chem.* **1998**, 19, 524.
- 7 - Dos Santos, H. F.; Rocha, W. R.; De Almeida, W. B. *Chem. Phys.* **2002**, 280, 31.
8. Anconi, C. P. A.; Nascimento, C. S., Jr.; Dos Santos, H. F.; De Almeida, W. B. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 418, 459.
- 9 - McQuarrie, D. A. *Statistical Thermodynamics*; University Science Books: Mill Valley, CA, **1973**.
- 10 - Frisch, A.; Frisch, M. J. *Gaussian 98 User's Reference*; 2nd ed.; Gaussian: Pittsburgh, PA, 1998.
- 11 - Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650.
- 12 - Levine, I. N. *Quantum Chemistry*; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, **2000**.
- 13 - Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: New York, **1989**.

Capítulo 4

Determinação Teórica da População Conformacional para a Molécula de Ciclundecano Através dos Métodos *ab initio* (MP4) e Teoria [G3(MP2)]

4.1 Introdução

Em trabalhos anteriores,¹⁻⁵ De Almeida e colaboradores utilizaram métodos de mecânica quântica para o estudo da análise conformacional para moléculas de cicloalcanos, tendo como foco principal a distribuição conformacional e sua dependência com nível de teoria e o efeito dos modos vibracionais de baixa frequência. Nesses estudos, os autores mostraram que algumas vibrações não podem ser consideradas como osciladores harmônicos, afetando assim a função partição podendo levar a erros significativos para o cálculo das propriedades termodinâmicas. O procedimento adotado em excluir os modos de baixa frequência para o cálculo dessas propriedades foi proposto e mostrou-se necessário em alguns casos para o bom acordo com a população conformacional experimental. Contudo, para a molécula de ciclononano⁴ estudada nesta Tese este procedimento mostrou-se inapropriado para o tratamento da correção térmica.

No presente Capítulo foi utilizado alto nível de teoria *ab initio* para cálculo de orbitais moleculares, utilizando o nível MP2 para otimização de geometria e MP4(SDTQ) e CCSD(T) para cálculo de energia no ponto estacionário. Além disso, foram feitos cálculos de propriedades termodinâmicas e populações conformacionais, para verificar a influência dos modos de baixa frequência para o cálculo das quantidades termodinâmicas em função da temperatura para a molécula de ciclundecano.

4.2 – Métodos Teóricos

4.2.1 Teoria Gaussian [G1]

Os modelos teóricos desenvolvidos por Pople e Curtiss e seus colaboradores, denominados de teoria Gaussian⁶⁻¹³, têm como característica principal a adição de correlação eletrônica. A teoria tem o objetivo de estabelecer, para um sistema molecular, uma geometria de equilíbrio, uma energia eletrônica total e as frequências vibracionais associadas a um mínimo local na (SEP).

$$E_0 = E_{ele} + (ZPE) \quad (4.1)$$

onde E_0 é a energia da molécula a 0 K, E_{ele} representa a energia eletrônica total e ZPE a energia vibracional de ponto zero.

Etapas do Processo:

I – As estruturas iniciais de equilíbrio e o cálculo das respectivas frequências vibracionais são obtidos através do método HF, utilizando um conjunto de base 6-31G(d), designado por HF/6-31G(d). As frequências vibracionais resultantes são utilizadas para obtenção da energia vibracional ZPE .

II – Obtenção das geometrias de equilíbrio utilizando Teoria de Perturbação de segunda ordem (MP2) utilizando o conjunto de base 6-31G(d) designado por MP2(*full*)/6-31G(d). O termo “full” do inglês significa que a correlação eletrônica, aplica-se a todos os elétrons de camada fechada.

III – As geometria otimizadas no item II são utilizadas como ponto de partida para cálculo no ponto estacionário de energia utilizando níveis mais elevados como [MP4(SDTQ)(FC)/6311G(d,P)]. O termo (FC) do inglês “frozen core” significa que apenas os elétrons de valência são tratados com este nível de correlação designado por [MP4(SDTQ)(FC)/6-311G(d,p)// MP2(*full*)/6-31G(d)].

IV – Adição de função de base difusa sp para o nível MP4. Essa correção é calculada pela diferença entre os cálculos MP4(SDTQ) com conjuntos de base 6-311+G(d,p) e 6-311G(d,p).

$$\Delta E(+) = E[\text{MP4/6-311G+(d,p)}] - E[\text{MP4/6-311G(d,p)}]; \quad (4.2)$$

V – Inclusão de funções de polarização $2df$ dada por;

$$\Delta E(2df) = E[\text{MP4/6-311G(2df,p)}] - E[\text{MP4/6-311G(d,p)}]; \quad (4.3)$$

VI – Correção a teoria de perturbação de Møller-Plesset de quarta ordem utilizando cálculo de interação de configuração quadrático QCISD(T), dada por;

$$\Delta E(QCI) = E[\text{QCISD(T)/6-311G(2d,p)}] - E[\text{MP4/6-311G(d,p)}]; \quad (4.4)$$

Combinando as três correções à energia da etapa III, temos:

$$\Delta E(\text{combinado}) = E[\text{MP4/6-311G(d,p)}] + \Delta E(+) + \Delta E(2df) + \Delta E(QCI) \quad (4.5)$$

VII – Devido à falta de completeza no conjunto de base para o cálculo da energia, utilizam-se cálculos adicionais através de uma correção empírica. A forma desta correção é derivada da diferença encontrada entre a energia exata do átomo de hidrogênio e a energia HF, calculada com um conjunto de base 6-311G(d,p) (-0.19 mE_H) e da energia E_{ele} da molécula de H_2 obtida em um cálculo QCI/6-311G(d,p) e seu valor exato ($-6,14 \text{ mE}_H$). Considerando os elétrons de spin α , como o maior subconjunto dos elétrons de valência, tem-se a expressão para esta correção,

$$\Delta E(\text{emp}) = -0,19n_\beta - 6,14Bn_\alpha \quad (4.6)$$

onde n_α e n_β são o número de elétrons de valência com spin α e β . A energia eletrônica molecular calculada através da teoria [G1] é dada por:

$$\Delta E_{ele}[G1] = E[MP4/6-311G(d,p)] + \Delta E(+)+\Delta E(2df) + \Delta E(QCI) + \Delta E_{G1}(emp) \quad (4.7)$$

4.2.2 Teoria Gaussian [G3(MP2)]

A teoria [G2],^{8,9} surgiu como proposta de se eliminar algumas deficiências e suposições do método G1, tanto no que se refere a suposição da aditividade das contribuições das funções difusas sp , $\Delta E(+)$, e das funções de polarização, $\Delta E(2df)$, quanto nos valores dos parâmetros da função de correção $\Delta E_{G1}(emp)$. Esta abordagem não será tratada nesta Tese devido os cálculos realizados neste trabalho terem utilizado a teoria [G3(MP2)]^{12,13} que também teve como ponto de partida a teoria [G1], descrita na seção 4.2.1.

A teoria [G3(MP2)] baseia seus cálculos de energia nos métodos de correlação MP4 e QCISD(T) utilizando o conjunto de funções base 6-31G(d,p). As correções para energia eletrônica molecular E_{ele} , são tratadas separadamente e combinadas de forma aditiva análogo a teoria [G1]. As correções para a energia de ponto zero (E_0) da molécula (temperatura $T = 0$ K) é dada por:

$$E_0[G3(MP2)] = QCISD(T)/6-31G(d,p) + \Delta E_{MP2} + \Delta E(SO) \\ + \Delta E_{G3MP2}(emp) + \Delta E(ZPE) \quad (4.8)$$

onde, inclui-se uma correção para energia ΔE_{MP2} utilizando um conjunto de base estendida 6-311+G(3df,2p) dado por,

$$\Delta E_{MP2} = [E(MP2/G3MP2(estendida))] - [E(MP2/6-31G(d))].$$

Os cálculos G3(MP2), incluem correlação apenas aos elétrons de valência (FC), designado por MP2(FC)/6-31G(d,p). Enquanto que para o cálculo G3MP2(estendida) a correlação estende a todos os elétrons.

O termo $\Delta E(SO)$ na equação (4.8), refere-se a correção referente a interação spin-órbita incluída apenas para espécies atômicas. A função de correção empírica foi redefinida da seguinte forma:

$$\Delta E(emp) = -An_{\beta} - B(n_{\alpha} - n_{\beta}) \quad (4.9)$$

Onde n_{α} e n_{β} são o número de elétrons de valência com spin α e β com $n_{\alpha} \geq n_{\beta}$. A otimização desses parâmetros contra o conjunto de um conjunto de 299 energias relativas (energia de dissociação, energias de ionização, afinidades eletrônicas e de próton, denominada de conjunto de teste G2/3 ou G2/97) leva a valores de $A = 6,386$ mE_H e $B = 2,977$ mE_H para moléculas e $A = 6,219$ mE_H e $B = 1,185$ mE_H para átomos e íons monoatômicos

4.2.2.1 Correção Térmica (ΔG_T) utilizando Teoria [G3(MP2)]

A quantidade termodinâmica para energia livre de Gibbs (ΔG) utilizando a teoria [G3(MP2)] foi calculada da seguinte forma:

$$\Delta G^{\text{MP4(FC)//MP2(full)}} = \Delta E_{\text{ele-nuc}}^{\text{MP4(FC)//MP2(full)}} + \Delta G_T^{\text{HF}} \quad (4.10)$$

Na equação (4.10) ($\Delta E_{\text{ele-nuc}}$) representa a contribuição eletrônica, originada pela resolução da equação de Schrödinger independente do tempo para uma molécula isolada, e ΔG_T representa a correção térmica, a uma temperatura e pressão, dada através da equação 4.11 por:

$$\Delta G_T = \Delta E_{\text{int}} - T\Delta S \quad (4.11)$$

A expressão matemática para os termos do lado direito da equação (4.10) e a respectiva definição para função partição eletrônica, rotacional e vibracional podem ser encontrados na ref.¹⁴. O segundo termo da equação (4.10) pode ser calculado como a

soma de duas contribuições referente a energia interna incluindo a energia vibracional (ΔE^{zero}) e o termo entrópico ($T\Delta S$). Os índices acima nas equações, representam o nível de cálculo efetuado.

4.2.3 Correção Térmica (ΔG_T) utilizando o Método *ab initio* MP2

Foram encontrados dezesseis confórmeros de mínimo na (PES) (metodologia utilizada idêntica ao procedimento computacional da seção 3.2) para a molécula de cicloundecano utilizando método de teoria de perturbação de segunda ordem Møller-Plesset (MP2) com um conjunto de função de base *split-valence* [6-31G(d,p)].¹⁶⁻¹⁷ As estruturas foram completamente otimizadas e as frequências vibracionais e as quantidades termodinâmicas calculadas no nível MP2/6-31G(d,p). As geometrias também foram otimizadas no nível, B3LYP/6-31G(d,p)¹⁸ para efeito de comparação. Uma melhor descrição para efeitos de correlação eletrônica foi feita utilizando um cálculo de energia no ponto MP4(SDTQ) //MP2 com excitações simples, duplas, triplas e quádruplas partindo das geometrias previamente otimizadas no nível MP2 e DFT-B3LYP.

A Correção Térmica (ΔG_T) para o cálculo de energias relativas e frequências vibracionais harmônicas foram calculadas utilizando nível de cálculo MP2/6-31G(d,p). A energia livre de Gibbs relativa para os confórmeros do cicloundecano é dada pela equação:

$$\Delta G^{\text{MP4//MP2}} = \Delta E_{\text{ele-nuc}}^{\text{MP4//MP2}} + \Delta G_T^{\text{MP2}}. \quad (4.12)$$

Também foram realizados cálculos nos níveis MP4(SDTQ)/6-31++G(2d,2p), CCSD/6-31++G(2d,2p) e CCSD(T)/6-31++G(2d,2p) para o cálculo da energia relativa $\Delta E_{\text{ele-nuc}}$. A correção térmica é dada pela equação 4.11.

4.3 Ângulos Diedros

Os dezesseis confórmeros encontrados na SEP, foram determinados através de uma busca aleatória pelos pontos estacionários na SEP da molécula de cicloundecano envolvendo a variação dos ângulos diedros de forma aleatória para gerar novas estruturas e então a energia é minimizada através do algoritmo baseado no método Newton Raphson para cada um destes ângulos. Terminada a busca conformacional, os ângulos diedros de cada estrutura de mínimo foram determinados utilizando o programa Gaussview onde os átomos de carbono são selecionados de forma seqüencial no anel, gerando os ângulos diedros descritos na Tabela 4.1.

Os ângulos diedros para os dois principais confórmeros **1a** e **1b** que mais contribuem para o cálculo da população conformacional a 90,15K para a molécula de cicloundecano, são mostrados na Tabela 4.1. Os valores para população conformacional à temperatura de 90,15K para as estruturas **1c**, **1f**, **1d**, **1e** e **1p** são respectivamente: 0,14%, 0,01%, 0,01%, 0,00% e 0,00%, ou seja, somente a estrutura **1c** ($\Delta E=1,12$ kcal/mol) teria alguma contribuição na ordem de 0,14. Na Tabela 4.1 os valores da ref¹⁵ se referem aos ângulos diedros obtidos utilizando o nível de cálculo HF/6-311G(d) para as estruturas **1a** e **1b**. Pode-se verificar na Tabela 4.1 que os valores encontrados aqui estão em bom acordo com os dados da ref¹⁵. A maior diferença encontrada é na ordem de 4,8 graus, isto se dá devido à utilização de um nível de cálculo MP2 em contrapartida ao método HF utilizado por Pawar e colaboradores.¹⁵

Tabela 4.1: Ângulos Diedros (C-C-C-C), em graus, para as duas primeiras estruturas de mínimo para a molécula de cicloundecano

Ângulo Diedros/graus	Presente		Presente	
	Trabalho MP2/6- 311++G(2d,2p)	Pawar ¹⁵ HF/ 6311-G(d)	Trabalho MP2/6- 311++G(2d,2p)	Pawar ¹⁵ HF/ 6311-G(d)
Ângulo Diedros/graus	1a	1a	1b	1b
C1-C2-C3-C4	56,6	58,2	-90,6	-92,2
C2-C3-C4-C5	-166,7	-164,0	49,8	54,2
C3-C4-C5-C6	77,7	74,9	71,6	65,5
C4-C5-C6-C7	68,3	68,0	174,9	172,2
C5-C6-C7-C8	-127,5	-125,6	59,5	61,9
C6-C7-C8-C9	75,9	76,3	65,9	63,8
C7-C8-C9-C10	-85,9	-88,7	139,9	135,1
C8-C9-C10-C11	165,8	163,3	60,3	61,7
C9-C10-C11-C1	66,3	66,0	55,9	62,1
C10-C11-C1-C2	75,3	73,6	163,8	159,8
C11-C1-C2-C3	66,2	66,0	134,3	121,4

Os demais conformémeros encontrados neste trabalho possuem energia relativa elevada não contribuindo com os respectivos valores para o cálculo da população conformacional.

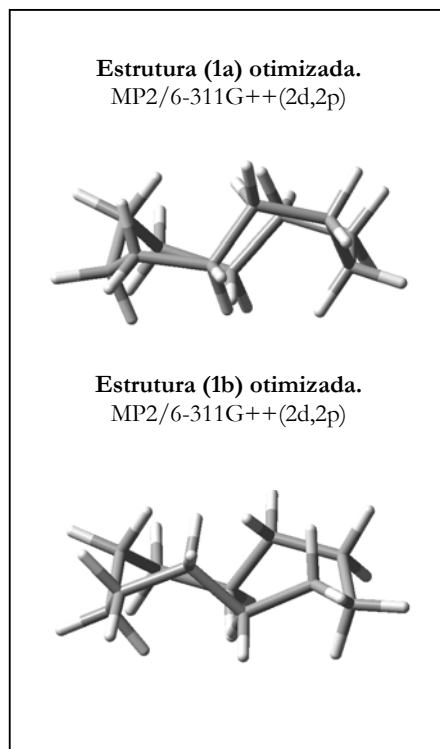


Figura 4.1: Estruturas de mínimo relevantes para o cálculo da população conformacional

4.4 Parâmetros Experimentais

Na ref.¹⁵ a espectroscopia RMN foi aplicada com intuito de fornecer informações detalhadas sobre as conformações de equilíbrio em solução. O estudo caracterizou as conformações em solução à baixa temperatura utilizando RMN a temperatura de -190°C . As energias relativas foram obtidas através de cálculos MM3 e MM4 e cálculos *ab initio*, sendo que o deslocamento químico para as conformações **1a** e **1b** foi calculado através do método GIAO¹⁵ no nível de cálculo HF/6-311G(d).

4.5 Energias Relativas

Foram encontrados dezesseis conformêros distintos localizados na superfície de energia potencial na fase gás. As dezesseis estruturas de mínimos mostradas na Figura 4.1 foram otimizadas sem nenhuma restrição utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com o funcional B3LYP com os conjuntos de funções de base [6-31G(d)] e [6-31G(d,p)], e também otimizadas no nível MP2 utilizando os conjuntos de funções de base [6-31G(d)], [6-31G(d,p)] e [6-311++G(2d,2p)]. As energias relativas estão descritas na Tabela 4.2 sendo a estrutura **1a** tomada como referência (mínimo global) para o nível B3LYP. Para o nível de cálculo MP2, onde se tem um melhor nível de correlação, a estrutura **1b** é tomada como referência.

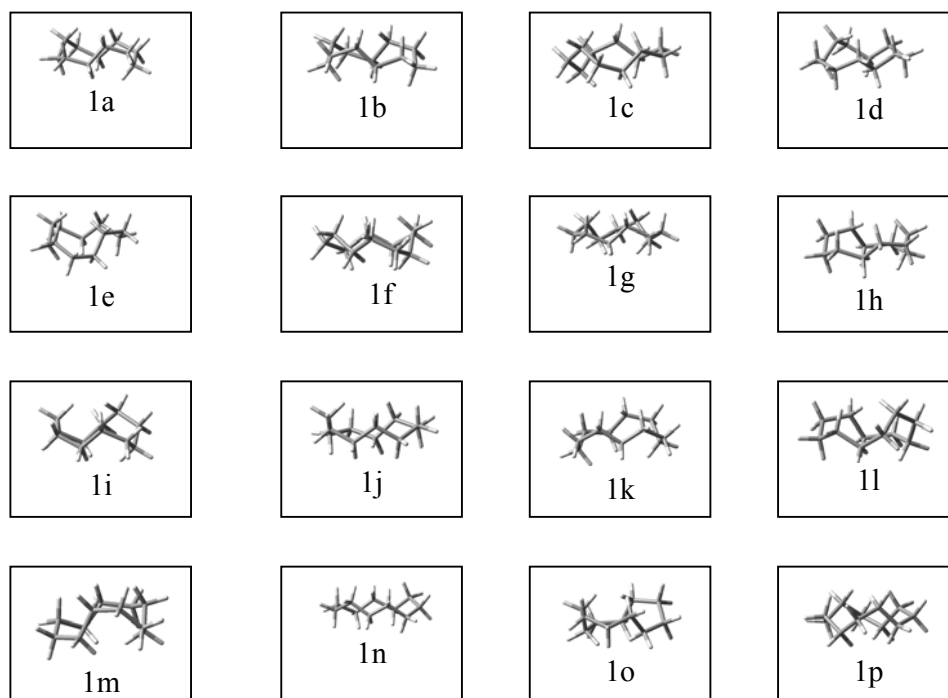


Figura 4.2: Estrutura de mínimo para os dezesseis conformêros da molécula de cicloundecano para o nível MP2/6-31G(d,p).

Tabela 4.2 Energia relativa para os dezesseis conformémeros otimizados da molécula de cicloundecano. A nomenclatura usada foi baseada nas atribuições dos conformémeros apresentada na ref.¹⁵

Níveis	Energia relativa (kcal/mol)					
	1b	1a	1c	1f	1d	1e
ΔE_{B3LYP}^a	0,36	0,00	0,93	2,50	1,91	1,97
ΔE_{MP2}^b	0,00	0,14	1,13	1,99	1,77	1,81
ΔE_{MP2}^a	0,00	0,19	1,12	1,92	1,80	1,87
ΔE_{MP2}^c	(0,26) ^d	(0,00) ^d	(1,17) ^d	(1,92) ^d	(1,50) ^d	(165) ^d
ΔE_{MP2}^c	0,00	0,20	1,12	1,67	1,69	1,97
$\Delta E_{MP4(SDQ)}^a$	0,00	0,033				
$\Delta E_{MP4(SDQ)}^c$	0,00	0,085	-	-	-	-
$\Delta E_{MP4(SDTQ)}^a$	0,00	0,095	-	-	-	-
$\Delta E_{MP4(SDTQ)}^c$	0,00	0,078	-	-	-	-
ΔE_{CCSD}^a	0,00	0,017	-	-	-	-
$\Delta E_{CCSD(T)}^a$	0,00	0,061	-	-	-	-
	1p	1k	1i	1j	1h	1g
ΔE_{B3LYP}^a	2,02	3,07	1,76	3,33	3,66	2,92
ΔE_{MP2}^b	2,09	2,72	2,61	3,20	3,47	3,25
ΔE_{MP2}^a	2,20	2,65	2,65	3,22	3,45	3,39
ΔE_{MP2}^c	2,11	2,42	2,85	3,13	3,27	3,53
	1l	1m	1n	1o		
ΔE_{B3LYP}^a	4,38	6,07	6,32	7,55		
ΔE_{MP2}^b	4,86	5,81	6,02	8,05		
ΔE_{MP2}^a	4,80	5,66	5,95	7,83		
ΔE_{MP2}^c	4,67	5,15	5,65	7,40		

Obs.: para todos os cálculos *ab initio* os conjuntos de funções de base utilizados foram:

^a- 6-31G(d,p)

^b- 6-31G(d)

^c- 6-311++G(2d,2p)

^d- Energia relativa obtida por Saunders¹⁹ utilizando MM3.

A Tabela 4.2 mostra a variação da energia relativa das dezesseis estruturas de mínimo na SEP em função do nível de teoria empregado e em função do conjunto de funções de base utilizado. Para os níveis MP4, CCSD e CCSD(T) apenas as energias relativas das conformações 1a e 1b foram relatadas devido ao alto custo computacional empregado (4 dias para cada estrutura otimizada). Uma comparação direta das energias relativas encontradas neste trabalho para os diversos métodos empregados, não pode ser feita devido a não se ter dados experimentais para tais parâmetros. Na seção 4.5 foi analisado como a população conformacional é afetada com o nível de teoria empregado e com a variação do conjunto de funções de base.

4.6 Análise dos Resultados

Os valores para população conformacional à temperatura de 90,15K para as estruturas **1c**, **1f**, **1d**, **1e** e **1p** são respectivamente: 0,14%, 0,01%, 0,01%, 0,00% e 0,00%, ou seja, somente a estrutura **1c** ($\Delta E=1,12$ kcal/mol) teria alguma contribuição na ordem de 0,14%. Os cálculos para correção térmica (ΔG_T) (eq.4.10), para a análise da população conformacional, foram feitos utilizando o nível de cálculo MP2 com vários conjuntos de funções de base.

Os cálculos realizados para a energia livre de Gibbs foram feitos utilizando os níveis de cálculo MP4, CCSD e CCSD(T) para energias relativas, e MP2 para parâmetros estruturais e cálculos de frequências harmônicas, necessário para a avaliação do termo entrópico $T\Delta S$, e conseqüentemente a correção térmica (ΔG_T), utilizando os conjuntos de funções de base utilizados reportados na Tabela 4.2. Na Tabela 4.3 foi mostrado a variação da população conformacional em função da energia relativa eletrônica nuclear $\Delta E_{\text{ele-nuc}}$ para os níveis MP4 e CCSD(T). Observa-se na Tabela 4.3-a que a população conformacional para o nível MP2 está em desacordo com os dados experimentais. Para o nível de cálculo MP4, Tabelas 4.3-a e 4.3-b, à medida que aumenta o nível de excitações eletrônicas e o nível de correlação eletrônica em função de um melhor conjunto de base, o valor teórico aqui obtido para a população conformacional é idêntico à população experimental quando todos os modos de baixa frequência são tratados com aproximação harmônica. Isso significa que apesar de terem sido feitos cálculos de energia relativa utilizando método de *Coupled Cluster* onde o custo computacional é muito superior, os cálculos das populações conformacionais utilizando método MP4 são suficientes para o excelente acordo alcançado com os dados experimentais. Comparando ainda para os níveis de cálculo MP4(SDQ) e MP4(SDTQ) utilizando o conjunto de funções de base 6-311++G(2d,2p) pode-se ver que os resultados obtidos estão em bom acordo, com uma diferença de apenas 1% para a população conformacional para o processo **1b** \rightarrow **1a** entre os dois níveis. Analisando a sexta coluna da Tabela 4.3-b, para o nível de cálculo CCSD(T), utilizando o conjunto de funções de base 6-31G(d,p), o desvio teórico para a população experimental do isômero **1a** corresponde a 2%. Apesar da ref.¹⁵ não mencionar o valor da incerteza da população, podemos considerar que os dados teóricos mostrados aqui para os 3N-6 modos vibracionais estão em bom acordo para esse nível de cálculo. Para efeito de

comparação, o método G3(MP2) também foi empregado para o cálculo da população conformacional. Observa-se através da sexta coluna da Tabela 4.3-b que o desvio teórico para a população experimental é da ordem de apenas 3% para o isômero **1a**.

Tabela 4.3-a: Variação da população conformacional em função da energia relativa eletrônica nuclear $\Delta E_{\text{ele-nuc}}$ para os níveis MP2 e MP4

Confórmero	MP2 6-31G(d)		MP2 6-311++G(2d,2p)		MP4(SDQ) 6-31G(d,p)		MP4(SDTQ) 6-31G(d,p)	
	ΔG_{3N-6}	ΔG_{HO}	ΔG_{3N-6}	ΔG_{HO}	ΔG_{3N-6}	ΔG_{HO}	ΔG_{3N-6}	ΔG_{HO}
1b	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1a	0,0004	-0,113	-0,0495688	-0,163	0,107	-0,0060	0,0449	-0,0685
Pop%	50% (59%) ^a	35% (59%) ^a	43% (59%) ^a	28% (59%) ^a	65% (59%) ^a	49% (59%) ^a	56% (59%) ^a	40% (59%) ^a

^aPopulação conformacional RMN¹⁵

Tabela 4.3-b: Variação da população conformacional em função da energia relativa eletrônica nuclear $\Delta E_{\text{ele-nuc}}$ para os níveis MP4 e CCSD(T) e Teoria G3(MP2)

Confórmero	MP4(SDQ) 6-311++G(2d,2p)		MP4(SDTQ) 6-311++G(2d,2p)		CCSD(T)/ 6-31G(d,p)		Teoria G3(MP2)	
	ΔG_{3N-6}	ΔG_{HO}	ΔG_{3N-6}	ΔG_{HO}	ΔG_{3N-6}	ΔG_{HO}	ΔG_{3N-6}	ΔG_{HO}
1b	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1a	0,0554	-0,0580	0,0627	-0,0507	0,0791	-0,0343	0,0407	-0,0727
Pop%	58% (59%) ^a	42% (59%) ^a	59% (59%) ^a	41% (59%) ^a	61% (59%) ^a	45% (59%) ^a	56% (59%) ^a	40% (59%) ^a

^aPopulação conformacional RMN¹⁵

Em todos os níveis de teoria estudados neste trabalho o melhor acordo teórico é alcançado quando todos os modos vibracionais (ΔG_{3N-6}) são tratados com aproximação harmônica, análogo ao procedimento adotado para a molécula de ciclononano⁴ estudada no Capítulo 3.

A Tabela 4.4 mostra a energia livre de Gibbs (ΔG) para o melhor nível de cálculo MP4(SDTQ) e correção térmica (ΔG_T) a temperatura de 90,15 K. O resultado teórico encontrado para a população conformacional é idêntico a população experimental considerando todos os 3N-6 modos vibracionais como harmônicos, mostrando que a metodologia empregada, mostrou-se satisfatória para o cálculo da correção térmica e população conformacional.

Tabela 4.4: Energia relativa livre de Gibbs e correção térmica para as duas conformações principais da molécula de cicloundecano calculada com nosso melhor nível de cálculo MP4(SDTQ)/6-311++G(2d,2p)//MP2/6-311++G(2d,2p)

T=90.15 K					
	$\Delta E_{\text{ele-nuc}}$	TAS	$\Delta G_{3N-6}^{\text{MP4(SDTQ)}}$	$\Delta G_{\text{HO}}^{\text{MP4(SDTQ)}}$	ΔG_T^{MP2}
1b	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1a	0,078	0,0007	0,0627	-0,0507	0,1404
Pop%			59% (59%) ^a	43% (59%) ^a	

^aPopulação conformacional RMN¹⁵

4.7 Conclusões

A utilização do método G3(MP2) para o cálculo da população conformacional considerando os $3N-6$ modos vibracionais com aproximação harmônica, está em bom acordo com os dados experimentais, visto que, a incerteza experimental¹⁵ não foi relatada por Pawar e colaboradores.¹⁵ Uma grande vantagem na utilização deste método se dá na redução do tempo de processamento em quase um terço para cálculos de otimização de geometria e frequências vibracionais quando comparado a um método *ab initio* convencional utilizando o mesmo conjunto de base. A desvantagem é que só aplica-se para átomos da primeira e segunda fila da Tabela periódica. Quando aumentamos o nível de cálculo, juntamente com uma melhor descrição dos orbitais moleculares através de um melhor conjunto de funções de base utilizando o nível de cálculo MP4(SDTQ)/6-311++G(2d,2p)//MP2/6-311++G(2d,2p), os resultados teóricos obtidos para a população conformacional para os $3N-6$ modos vibracionais tratados como harmônicos, estão em excelente acordo com os dados populacionais experimentais.

Podemos observar que para as moléculas de cicloalcanos¹⁻⁵ estudadas em nosso grupo não foi utilizada uma forma padrão para o tratamento dos modos de baixa frequência. O procedimento adotado para as moléculas de cicloheptano¹ e ciclooctano²⁻³, não condiz com os trabalhos recentemente feitos em nosso grupo para as moléculas de ciclononano⁴ estudada nesta tese, ciclodecano⁵ e cicloundecano. Portanto, uma análise mais detalhada será mostrada nos próximos Capítulos para moléculas menores como difluoretano e dicloroetano onde podemos utilizar um nível de cálculo *ab initio* mais elevado para entendermos a influência dos modos de baixa frequência na função partição do sistema com o aumento do conjunto de funções de base. Uma melhor análise destes modos será mostrada nos Capítulos seguintes visto que o tratamento adotado para as moléculas de ciclooctano^{2,3} e cicloheptano¹ parece não ser a forma mais adequada. Estudos feitos recentemente para as moléculas de difluoretano e dicloroetano²⁰ mostraram que apenas desprezar esses modos ou considerá-los como harmônicos utilizando métodos MP2 e MP4 não é suficiente para obter-se um acordo completo em comparação aos dados populacionais experimentais.

4.8 Referências Bibliográficas

- 1 - Anconi, C. P. A.; Nascimento Jr. C. S.; Dos Santos, H. F.; De Almeida, W. B, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 418, 459.
- 2 - Dos Santos H. F.; Rocha W. R.; De Almeida WB, *Chem. Phys.* **2002**, 280, 31.
- 3 - Rocha W. R.; Pliego J. R.; Resende S. M.; Dos Santos H. F.; De Oliveira M. A.; De Almeida, W. B, *J. Comput. Chem.* **1998**, 19, 524.
- 4 - Franco M. L.; Ferreira D. E. C.; Dos Santos, H. F.; De Almeida W. B *Int. J. Quant. Chem.* **2007**, 107 545.
- 5 - Ferreira D.E.C, Dos Santos H.F, De Almeida WB, *J. Comput. Chem.* **2007**, 6, 281.
- 6 - Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Fox, D. J.; Raghavachari, K.; Curtiss, L. A. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 5622.
- 7 - Curtiss, L. A.; Jones, C.; Trucks, G. W.; Raghavachari, K.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 2537.
- 8 - Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A. *J Chem. Phys.* **1991**, 94, 7221.
- 9 - Curtiss, L. A.; Carpenter, J. E.; Raghavachari, K.; Pople, J. A. *J Chem. Phys.* **1992**, 96, 9030.
- 10 - Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Pople, J. A. *J Chem. Phys.* **1993**, 98, 1293.
- 11 - Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Smith, B. J.; Random, L. *J Chem. Phys.* **1996**, 104, 5148.
- 12 - Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Rassolov, V.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 7764.
- 13 - Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Rassolov, V.; Kedziora, G.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 9287.
- 14 - Lewis and Randal, *Thermodynamics*, McGraw-Hill Toronto, 1961.
- 15 - Pawar, D. M.; Brown II, J.; Chen, K. H.; Allinger, N. L.; Noe, E. A, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 17.
- 16 - Frisch, A.; Frisch, M. J. Gaussian 98 User's Reference; 2nd ed.; Gaussian: Pittsburgh, PA, 1998.
- 17 - Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650.
- 18 – Veja exemplo: Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: New York, 1989

19 - Saunders, M. J. *Comput. Chem.* **1991**, 12, 645.

20 - Franco, M. L.; Ferreira D. E. C.; Dos Santos, H. F.; De Almeida W. B *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, 4(5), 728.

Capítulo 5

Análise Conformacional e Correções Térmicas para Moléculas de 1,2-Dicloroetano e 1,2- Difluoreto, utilizando Métodos *ab initio* Altamente Correlacionados.

5.1 Introdução

A análise conformacional tem atraído o interesse de teóricos e experimentais ao longo do tempo. Em vários casos, o processo conformacional não é simples, alguns modos vibracionais são associados a barreiras rotacionais pequenas em torno da ligação simples C-C podendo estar associados a movimentos não muito bem definidos. Portanto, os fatores que governam moléculas não rígidas como sistemas pequenos do tipo alceno-substituído¹ não são completamente compreendidos. Para a molécula de 1,2-dicloroetano,²⁻⁴ experimentalmente, são encontradas duas estruturas de mínimo na barreira rotacional, denominadas de *anti* e *gauche*. A estrutura *anti* é a mais estável, pois apresenta uma menor repulsão de van der Waals. Caso contrário ocorrerá a tensão de torção. Contudo, o oposto é observado para a molécula de 1,2-difluoreto^{2,5-7}, onde experimentalmente e através de investigação teórica mostra-se que a estrutura *gauche* é preferencial⁸ denominado de “efeito *gauche*”, onde a geometria de equilíbrio é resultante da transferência de carga do elétron da ligação C-H para a ligação anti-ligante C-F*. Investigações utilizando espectroscopia no infravermelho² (50-370 cm⁻¹) e espectroscopia Raman⁷ (70-300 cm⁻¹) para a molécula de 1,2-difluoreto em fase gás, mostrou a conformação *gauche* com energia $3,39 \pm 0,59$ kJ mais estável que a conformação *anti*. Analogamente, a estrutura *gauche* é preferencial para a molécula de 1-fluorpropano⁹. Em outros alcanos substituídos como 1-fluorbutano, a estrutura *anti* é a mais estável, tal preferência é atribuída ao denominado impedimento estérico (que é a

tensão provocada pela interação repulsiva quando átomos se aproximam muito um do outro) ou efeito de solventes.

O uso do formalismo da termodinâmica estatística pode ser aplicado em química com interesse de prever as propriedades macroscópicas que são evidentemente relacionadas às propriedades de átomos e moléculas. A determinação teórica das propriedades termodinâmicas é baseada nos métodos de mecânica quântica onde estas quantidades podem ser calculadas e posteriormente comparadas diretamente com os dados experimentais. As fórmulas tabuladas por Pitzer e Gwinn¹⁰⁻¹³ para as funções termodinâmicas utilizadas na função partição vibracional utilizando aproximação harmônica e correções de ordem superior (correção anarmônica e rotação interna, onde o potencial torcional pode ser expresso em termos de uma série de Fourier¹⁴ truncada) podem não ter resultados satisfatórios para o cálculo de propriedade termodinâmica em moléculas. Como foi mostrado no Capítulo 2, vários autores têm mostrado este problema na literatura, utilizando aproximações *empíricas* baseados nos métodos de Piter e Gwinn para o tratamento dos modos de torção de baixa frequência separadamente na função partição vibracional (ver equação 2.60).

Neste Capítulo foi utilizado o formalismo da mecânica estatística para as moléculas de etano, 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoreto, utilizando métodos *ab initio* de química quântica para o cálculo dos parâmetros geométricos e frequências harmônicas requeridas para o cálculo da função partição¹⁵ vibracional e rotacional. Métodos pós-HF altamente correlacionados foram utilizados para o cálculo da energia relativa eletrônica-nuclear importante para o cálculo teórico da energia livre de Gibbs e dos valores das populações conformacionais. O modelo teórico descrito neste Capítulo para a correção da energia térmica inclui tratamento para rotação impedida,¹⁶ para os modos de baixa frequência e correção não harmônica¹⁷⁻¹⁸ para as frequências vibracionais no cálculo da função partição vibracional.

5.2 Metodologia Computacional e Correção Térmica para a Função Partição Vibracional e Rotacional.

As geometrias de equilíbrio dos dois conformémeros *anti* e *gauche* encontradas no estado fundamental na superfície de energia potencial para as moléculas de 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoreetano foram otimizadas sem restrição de geometria ou simetria, utilizando o método de teoria de perturbação de segunda ordem Møller-Plesset (MP2)¹⁹ com o conjunto de base *split-valence* de Pople's e colaboradores [6-311++G(3df,3pd)]²⁰ e o conjunto de base de Dunning's (aug-cc-pVTZ).²¹ Da mesma forma, os dois estados de transição (TS) de primeira ordem que conectam os conformémeros *anti* e *gauche* denominados de (TS1) e as duas formas *gauche* equivalentes denominadas de (TS2) foram também determinadas na (SEP), permitindo assim calcular a barreira de interconversão conformacional. As estruturas de equilíbrio e os TS foram otimizadas e também submetidas a cálculo de frequências vibracionais para a determinação das propriedades termodinâmicas, utilizando o nível de teoria MP2/6-311++G(3df,3dp) e MP2/aug-cc-pVTZ. Para obter-se uma melhor descrição dos efeitos da correlação eletrônica, foi realizado um cálculo de energia no ponto utilizando teoria de perturbação de quarta ordem, com excitações simples, duplas, triplas e quádruplas [MP4(SDTQ)]²² e teoria de *Coupled Cluster* [CCD(T)]²³ com excitações simples, duplas e triplas séries perturbativas, partindo das geometrias previamente otimizadas no nível MP2. Para a molécula de 1,2-difluoreetano foi utilizado também o método (G3) descrito no Capítulo 4 e comparado com a energia no ponto para os níveis MP4(SDTQ)//MP2/6-311++G(3df,3dp) e CCSD(T)//MP2/6-311++G(3df,3dp). A nomenclatura de duas barras (//) descrita, significa que primeiramente as geometrias foram otimizadas no nível MP2 e posteriormente foi feito um cálculo de energia no ponto estacionário utilizando os níveis MP4 ou CCSD(T).

A correção térmica (ΔG_T) para os valores de energia relativa eletrônica nuclear ($\Delta E_{\text{ele-nuc}}$), foi calculada com o nível de cálculo MP2/6-311++G(3df,3dp) e MP2/aug-cc-pVTZ. Os parâmetros estruturais e as frequências vibracionais foram utilizados para obter a energia livre de Gibbs (ΔG) para a molécula em fase gás de acordo com a equação (5.1) dada por:

$$\Delta G = \Delta E_{\text{ele-nuc}}^{\text{MP4(SDTQ)//MP2 ou CCSD(T)//MP2}} + \Delta G_T^{\text{MP2}} \quad (5.1)$$

onde a definição de $\Delta E_{\text{ele-nuc}}$ e ΔG_T na equação (5.2) foi mostrada previamente nos Capítulos 3 e 4 respectivamente.

$$\Delta G_T = \Delta U - T\Delta S \quad (5.2)$$

ΔU em (5.2) é a correção para a energia interna para a entalpia incluindo a energia de ponto zero e $T\Delta S$ é a contribuição do termo entrópico a uma temperatura T absoluta. A expressão matemática para os termos do lado direito da equação (5.2) e a respectiva definição da função partição eletrônica, translacional, rotacional e vibracional está descrita no Capítulo 2. Analogamente à equação (5.1) a entalpia relativa pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta H = \Delta E_{\text{ele-nuc}} + \Delta U \quad , \quad (5.3)$$

que nos dá a energia livre de Gibbs da termodinâmica clássica dada por: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ a pressão de 1 atm.

5.2.1 Cálculo das contribuições vibracionais e rotacionais para a correção térmica

Para o cálculo das contribuições vibracionais e rotacionais para a correção térmica dada através da equação (5.2), foram utilizadas as funções partição para o oscilador harmônico (HO) e para o rotor rígido (RR) discutidas no Capítulo 2. A correção anarmônica foi calculada de acordo com o procedimento discutido nas referências,^{17,18} que consiste em conservar a expressão formal para a função partição

HO sendo que a energia de ponto zero (ZPE) e as frequências vibracionais (ν_i) obtidas com aproximação não harmônica dada por:

$$Q_{vib} = \frac{e^{ZPE/kT}}{\prod_i (1 - e^{-\nu_i/kT})}, \quad (5.4)$$

A equação (5.4) foi demonstrada em detalhe no Capítulo 2 para uma única vibração [ver seção 2.4] na equação acima, k e T são respectivamente a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta. A expressão para a expansão da energia potencial utilizando teoria de perturbação de segunda e quarta ordem é dada pela forma de Watson para o operador energia cinética, e a expressão para a energia vibracional (em comprimentos de onda) é obtida através da equação abaixo.

$$E_n = \chi_0 + \sum_i \varpi_i (n_i + \frac{1}{2}) + \sum_i \sum_{j>i} \chi_{ij} (n_i + \frac{1}{2})(n_j + \frac{1}{2}). \quad (5.5)$$

As frequências harmônicas ϖ_i e as χ são funções conhecidas para derivadas de energia de segunda, terceira, e quarta ordem semi-diagonal. A frequência vibracional fundamental e a energia ZPE é obtida por:^{17,18}

$$\nu_i = \varpi_i + 2\chi_i + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \chi_{ij} \quad (5.6)$$

$$ZPE = \chi_0 + \frac{1}{2} \sum_i \varpi_i + \frac{1}{2} \chi_{ii} + \sum_{j>i} \frac{1}{2} \chi_{ij} \quad (5.7)$$

Para uma melhor descrição da frequência fundamental, a energia ZPE na equação (5.7) deve ser escrita em função das frequências harmônicas ϖ_i e constantes (χ) anarmônicas. Uma boa aproximação para ZPE pode ser utilizada, negligenciando os dois últimos termos da equação (5.7) da seguinte forma:

$$ZPE = \frac{1}{2}(ZPE_H + ZPE_F) + \chi_0 - \frac{1}{4} \sum_i \chi_{ii} \quad (5.8)$$

onde,

$$ZPE_H = \frac{1}{2} \sum_i \varpi_i \quad (5.8)$$

$$ZPE_F = \frac{1}{2} \sum_i \nu_i \quad (5.9)$$

O tratamento para os modos vibracionais de baixa frequência que descrevem uma rotação impedida e requerida para descrever propriedades termodinâmicas para moléculas de etano e etano-substituído é conhecido desde meados da década de 40. Na referência¹⁶ o tratamento para os modos de baixa frequência e rotação interna foi descrito em detalhes, [ver também Capítulo 2, (seção 2.10 a 2.13)] e implementado no programa Gaussian.³¹ Neste trabalho, foram utilizadas as equações de Pitzer e colaboradores²⁴ que interpola a função partição para rotação livre, rotação impedida e oscilação harmônica²⁴⁻²⁸ e recentemente modificada por Thuhlar,²⁶ nomeada por ($Q^{rot\ impedida}$), ver equação (2.53). A correção térmica utilizando rotação impedida e

aproximação não harmônica na função partição para o i -ésimo modo de baixa frequência para o cálculo de entalpia e energia livre de Gibbs, é calculada através das equações (5.4) e (5.5) respectivamente, utilizando o nível de teoria MP2 com o conjunto de funções de base [6-311++G(3df,3dp) e aug-cc-pVTZ].

$$\Delta U^{\text{rot-impedida-Anh}} = \Delta U + \Delta U^{\text{rot-impedida}} + \Delta U^{\text{Anh}} \quad (5.10)$$

$$\Delta G_T^{\text{rot-impedida-Anh}} = \Delta G_T + \Delta G_T^{\text{rot-impedida}} + \Delta G_T^{\text{Anh}} \quad (5.11)$$

Os símbolos rot-impedida e Anh representam a correção para as frequências vibracionais para contabilizar o desvio para o oscilador harmônico utilizando a aproximação anarmônica e rotação impedida.

5.3 Cálculo da Entropia para a Molécula de Etano

A Tabela 5.1 reporta o cálculo da entropia absoluta para a molécula de etano a temperatura ambiente, utilizando nível de teoria MP2 e o conjunto de base *split-valence* para a série de Pople e colaboradores utilizando o formalismo da termodinâmica estatística, incluindo o tratamento para o efeito da rotação interna e correção não harmônica para as frequências vibracionais reportado na seção 5.2. Os valores experimentais são mostrados apenas para efeito de comparação aos resultados teóricos para a molécula de etano. Os resultados listados na Tabela 5.1, podem ser combinados para obter-se a correção anarmônica às frequências vibracionais e para o tratamento da rotação impedida para o modo de baixa frequência, propiciando, uma boa descrição para a entropia da molécula de etano à temperatura ambiente quando o conjunto de funções de base é estendido para 6-311++G(3df,3dp) utilizando o nível de cálculo MP2. Analisando os valores da penúltima coluna da Tabela 5.1, pode-se ver que o desvio relativo para a entropia calculada com o conjunto de base aug-cc-pVTZ é de apenas

0,2% em relação ao valor experimental.. Portanto, para a molécula de etano, a metodologia utilizada nesta Tese está em bom acordo com os resultados reportados na literatura.

Tabela 5.1: Cálculo da entropia absoluta para a molécula de etano em ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) utilizando diversos conjunto de base à temperatura de 298,1 K utilizando MP2

Entropia	6-31G (d,p)	6-311++G (d,p)	6-311++G (2df,2pd)	6-311++G (3df,3pd)	aug-cc-pVTZ	Exp ³¹
$S^{(a)}$	226,65	227,11	227,23	227,15	227,32	
$S^{\text{HO}}(b)$	221,50	221,79	221,75	221,71	221,75	
$S^{\text{Hind-Rot-Anh}}(c)$				228,86		
	228,07	228,74	228,86	{0.3%} ^d	229,03 {0,2%} ^d	229,49 ± 0,8 J

^aEntropia absoluta calculada utilizando a termodinâmica estatística para a função partição.

^bModo de baixa frequência excluído para o cálculo da função partição vibracional.

^cEntropia absoluta calculada com a inclusão da correção anarmônica e correção para rotação impedida para o calculo da função partição vibracional.

^dErro percentual para entropia experimental³¹ obtida à temperatura de 298,1 K.

A entropia absoluta S foi calculada utilizando o formalismo da termodinâmica estatística levando em conta as contribuições translacionais, rotacionais e vibracionais para a função partição, considerando os 3N-6 modos vibracional com aproximação harmônica, dada por:

$$S = S_{\text{trans}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{vib}} \quad (5.12)$$

A barreira para energia potencial para a molécula de etano [$V = \frac{1}{2}V_0(1 + \cos 3\phi)$] foi calculada utilizando os níveis de teoria MP2, MP4(SDQ), MP4(SDTQ), CCSD e CCSD (T) (com as geometria otimizadas no nível MP2), utilizando o conjunto de funções de base 6-311++G(3df,3dp) e aug-cc-pVTZ para o processo (*anti* → *eclipsado*). Foi encontrada uma suave dependência com o nível de correlação eletrônica em todos os métodos estudados, sendo que os valores obtidos nesta Tese estão em bom acordo com os resultados obtidos por Pitzer.³¹

5.4 Parâmetros Geométricos e Energias para Molécula de 1,2-Difluoretano e 1,2-Dicloroetano

Uma avaliação dos níveis de cálculos MP2/6-311++G(3df,3dp) e MP2/aug-cc-pVTZ para determinação dos parâmetros geométricos, constantes rotacionais e frequências vibracionais para o cálculo da função partição pode ser analisada e comparada com os dados experimentais das Tabelas 5.2 e 5.3 (por exemplo) para a molécula de 1,2-difluoretano. O bom acordo com os dados experimentais mostrado na Tabela 5.2 para a constante rotacional, garante que a função partição rotacional está muito bem representada para o nível de teoria MP2. A mesma analogia serve para os cálculos teóricos de frequências vibracionais quando comparados aos valores experimentais na Tabela 5.3. Quando a correção não harmônica é incluída, o desvio entre a frequência experimental para a fase gás e a frequência calculada é abaixo de 50 cm^{-1} para as vibrações de estiramento CH (altas frequências), existindo ainda uma pequena deformação para os modos de torção (menor que 20 cm^{-1}) e para os modos de baixa frequência (menor que 5 cm^{-1}).

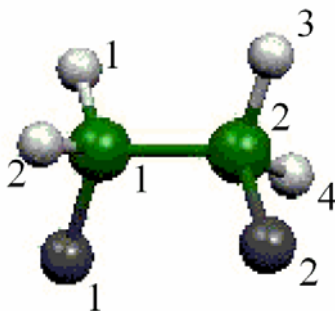


Figura 5.1: Confórmero *gauche* para molécula de Difluoretano, otimizada no nível MP2.

Tabela 5.2: Parâmetros geométricos experimentais e *ab initio* (a classificação atômica foi definida na Fig.(5.1) e constantes rotacionais para o conformero *gauche* da molécula de 1,2-difluoretano. Os valores teóricos foram obtidos utilizando nível de cálculo MP2 utilizando vários conjuntos de base

	Expt ^a	6-31G(d)	6-311++G(2d,2p)	6-311++G(3df,3pd)	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
Distancias (Å)						
C ₁ -C ₂	1,493 ± 0,002	1,501	1,498	1,499	1,507	1,499
C ₁ -F ₁ (=C ₂ -F ₂)	1,390 ± 0,003	1,392	1,392	1,383	1,407	1,388
C ₁ -H ₁ (=C ₂ -H ₃)	1,099 ± 0,002	1,095	1,088	1,090	1,102	1,091
C ₁ -H ₂ (=C ₂ -H ₄)	1,093 ± 0,004	1,093	1,086	1,088	1,100	1,089
Ângulos (graus)						
F ₁ -C ₁ -C ₂ (=F ₂ -C ₂ -C ₁)	110,6 ± 0,5	109,5	110,0	110,3	110,3	110,3
H ₁ -C ₁ -C ₂ (=H ₃ -C ₂ -C ₁)	108,4 ± 0,6	110,3	110,7	110,6	109,7	110,7
H ₂ -C ₁ -C ₂ (=H ₄ -C ₂ -C ₁)	113,3 ± 0,6	110,3	109,9	109,7	111,0	109,7
F ₁ -C ₁ -H ₁ (=F ₂ -C ₂ -H ₃)	109,6 ± 0,3	108,6	108,0	108,1	107,8	108,0
F ₁ -C ₁ -H ₂ (=F ₂ -C ₂ -H ₄)	107,8 ± 0,6	108,5	108,1	108,2	107,7	108,2
H ₁ -C ₁ -H ₂ (=H ₃ -C ₂ -H ₄)	109,1 ± 0,5	109,6	110,1	109,9	110,3	110,0
Torsão (graus)						
F-C-C-F	71,0 ± 0,3	68,9	70,5	70,3	70,7	70,8
Constantes rotacionais (MHz)						
A	17322	16855 ^b	17158	17349	16871	17295
B	5013	51448 ^b	5062	5073	4954	5040
C	4383	44505 ^b	4409	4424	4318	4400

^a Valor experimental utilizando microscopia de microondas ref.²⁹ Número de simetria: $\sigma = 2$,

^b Nível de cálculo MP2/6-311G(d,p) para as constantes A, B, C com respectivos valores 17234, 5060 e 4410 MHz.

A Figura 5.2 mostra as quantidades termodinâmicas (ΔU e ΔG_T) calculadas com nível de cálculo MP2 utilizando vários conjuntos de funções de base para a molécula 1,2-difluoretano para o processo de interconversão *anti* \rightarrow *gauche*. O mesmo procedimento foi realizado para a molécula de 1,2-dicloroetano. Observa-se na Figura 5.2 que a correção térmica alcança valores bem próximos com desvio de apenas $\pm 0,08$ kJ/mol utilizando nível de teoria MP2/6-311++G(3df,3dp) para otimização de geometria e cálculo de frequências harmônicas (a mesma conclusão foi obtida para o conjunto de base aug-cc-pVTZ), variação que acarretaria uma mudança na população conformacional menor que 1%. O custo computacional para otimização de geometria e cálculo de frequência nos níveis MP4 e CCSD é inconcebível, visto que, nenhuma mudança significativa irá ocorrer nos resultados reportados na Figura 5.2. Apenas recentemente, conseguiu-se realizar em nosso grupo cálculos de otimização de geometria e cálculos de frequência harmônica utilizando os níveis de teoria MP4(SDQ) e CCSD, utilizando os conjuntos de base 6-311++G(2d,2p) e aug-cc-pVTZ para a

molécula CF_2Cl_2 , com resultados em excelente acordo com nível MP2, que nos dá confiança para nossos resultados estimados na Figura 5.2.

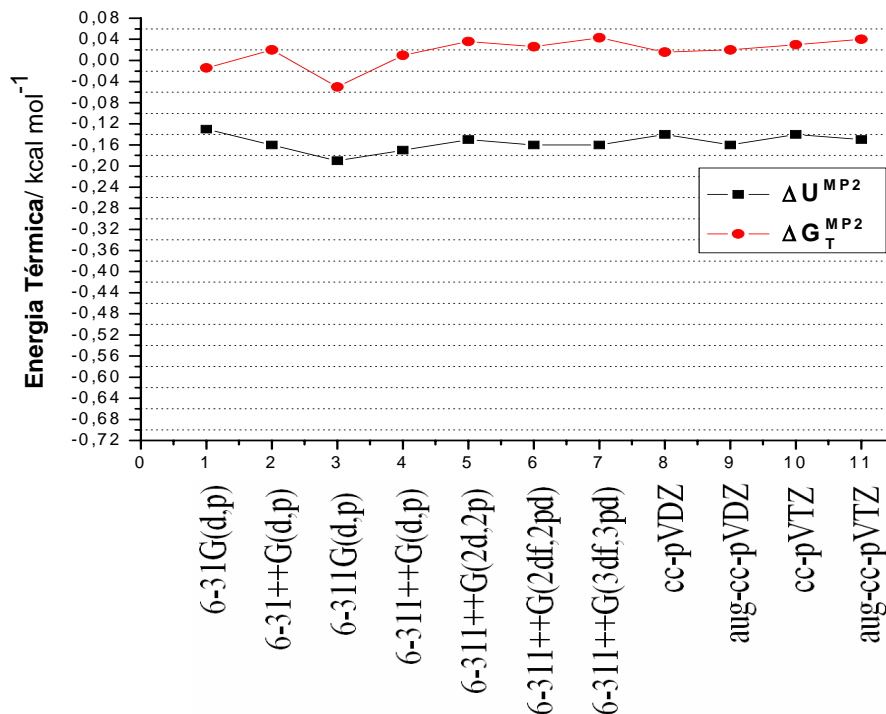


Figura 5.2: Variação da energia interna (ΔU) e correção térmica (ΔG_T) para o processo de interconversão *anti* \rightarrow *gauche* em função da qualidade do conjunto de base utilizando nível de teoria MP2 para a molécula de 1,2-difluoretano. As contribuições entrópicas $T\Delta S$ para os níveis MP2/6-311++G(3df,3pd) e MP2/aug-cc-pVTZ são respectivamente -0.84 e -0.80 kJ mol^{-1} ($\Delta G_T = \Delta U - T\Delta S$).

O efeito da correlação eletrônica e da qualidade do conjunto de função de base para a energia relativa eletrônica nuclear ($\Delta E_{\text{ele-nuc}}$) pode ser analisado a partir dos resultados reportados na Figura 5.3 para a molécula de 1,2-difluoretano, similar análise foi feita para a molécula de 1,2-dicloroetano. Observa-se que as energias relativas para os níveis MP4(SDTQ) e CCSD(T) para o processo *anti* \rightarrow *gauche* estão de acordo com valor inferior a 0,21 kJ/mol , mostrando um comportamento suave para os valores de energia em função do nível de teoria e da qualidade do conjunto de funções de base. É também pode ser verificado na Figura 5.3 que a diferença entre as energias relativas para os níveis de cálculo CCSD(T)/6-311++G(3df,3dp) e CCSD(T)/aug-cc-pVTZ é menor que 0,08 kJ/mol , desde modo, o uso do nível MP2/6-311++G(3df,3dp) para a correção térmica e CCSD(T)/6-311++G(3df,3dp) para o cálculo da energia relativa é justificado.

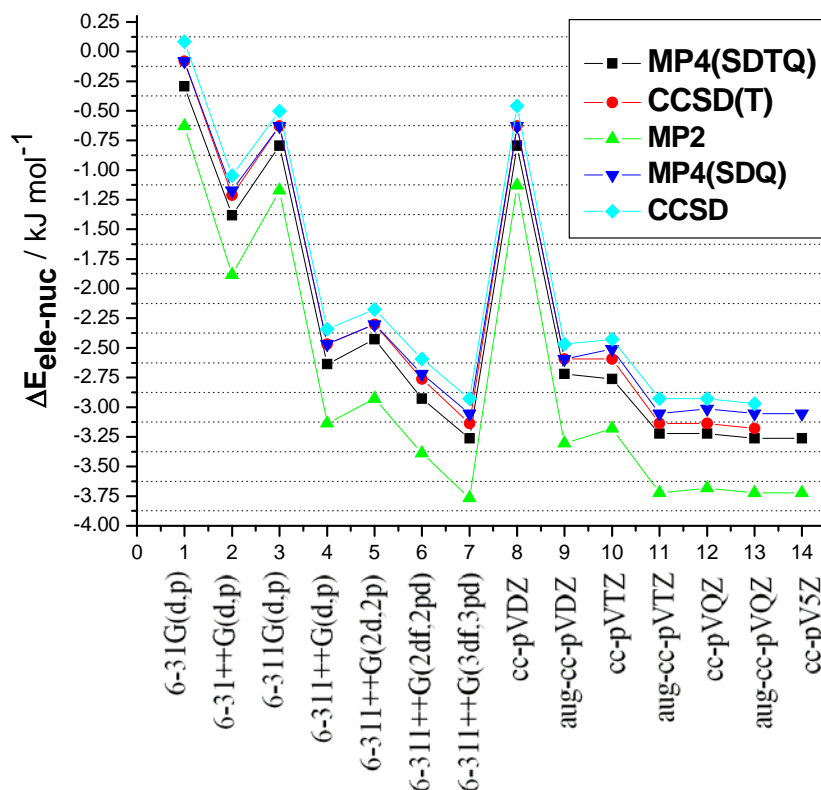


Figura 5.3: Energia ($\Delta E_{\text{ele-nuc}}$ no vácuo) para o processo *anti* \rightarrow *gauche* variando em função do nível de cálculo para a molécula 1,2-difluoreto. As energia relativas foram calculadas com nível CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd)//MP2/6-311++G(3df,3pd) e CCSD(T)/aug-cc-pVQZ//MP2/aug-cc-pVTZ com valores respectivos de -3,14 e -3,18 kJ/mol. Os valores correspondentes para os níveis MP4(SDTQ) são respectivamente -3,26 e -3,26 kJ/mol (O valor para MP4(SDTQ)/cc-pV5Z//MP2/aug-cc-pVTZ é: -3,26 kJ mol⁻¹).

Pode-se dizer que as energias conformacionais MP4(SDTQ) e CCSD(T) precisam ser confiáveis com uma incerteza estimada em $\pm 0,21$ kJ/mol, baseado no gráfico mostrado na Figura 5.3, com a correspondente incerteza na população conformacional de aproximadamente 1%. (Entretanto, será mostrado posteriormente que 1% de incerteza não pode ser responsável quando comparado com os dados experimentais). As incertezas para a população conformacional experimental⁷, são na faixa de $\pm 2 - 5$ %, e a incerteza para o valor experimental da entalpia é de $\pm 0,4 - 0,8$ % kJ/mol. Neste Capítulo, foi também utilizado o método G3(MP2) (descrito no Capítulo 4) e comparado com o nível de cálculo CCSD(T)//6-311++G(3df,3dp). A energia relativa obtida com o método G3(MP2) é de -3,05 kJ/mol, essencialmente o mesmo valor encontrado para o cálculo CCSD(T)//6-311++G(3df,3dp) que é de -3,14 kJ/mol.

Portanto, os níveis de cálculos *ab initio* Pós-HF, utilizados aqui podem de fato ser considerados adequados.

Sobre esse ponto, analisando os resultados teóricos reportados nas Tabelas 5.1 a 5.3 e as Figuras 5.2 e 5.3, pode-se dizer que qualquer desacordo com o valor experimental para o cálculo da população conformacional *anti/gauche* não pode ser atribuído apenas ao nível de teoria *ab initio* utilizado. Pode ser visto que a variação nas propriedades moleculares (parâmetros estruturais, frequências vibracionais e energia relativa) é função do nível de teoria *ab initio* e da qualidade do conjunto de funções de base, e que poderia mudar a população conformacional para valores certamente inferiores a incerteza experimental (2-5%). Portanto, pode-se afirmar que o uso do método *ab initio* utilizado aqui para analisar os dados e o desempenho dos modelos teóricos para o cálculo da função partição molecular, utilizando o formalismo da termodinâmica estatística, assim como, entalpia e valores para energia livre de Gibbs, conduz a uma confiável determinação teórica das populações conformacionais.

Tabela 5.3: Frequências vibracionais experimentais e *ab initio* (MP2) para o conformero *gauche* da molécula de 1,2-difluoretano.

	Expt.	MP2/ 6-311++G (2d,2p)	MP2/ 6-311++G (2d,2p)	MP2/ 6-311++G (3df,3pd)	MP2/ aug-cc-pVDZ	MP2/ aug-cc-pVTZ
Frequências Vibracionais (cm ⁻¹) ^a	Frequências observadas	Frequências Não Harmônica ^b	Oscilador Harmônico	Oscilador Harmônico	Oscilador Harmônico	Oscilador Harmônico
FCCF torção	147	151	153	154	151	154
CCF def. angular	327	326	326	328	319	326
CCF def. angular	500	498	501	506	491	502
CC estiramento	865	868	885	892	874	886
CH ₂ def. fora do plano	896	895	914	920	893	915
CF estiramento	1076	1066	1090	1109	1071	1101
CF estiramento	1079	1095	1122	1142	1110	1135
CH ₂ def. fora do plano	1116	1123	1148	1150	1139	1146
CH ₂ torção	1244	1251	1278	1278	1250	1274
CH ₂ torção	1284	1296	1322	1323	1296	1318
CH ₂ wag	1377	1393	1427	1418	1388	1415
CH ₂ wag	1410	1425	1462	1457	1435	1453
CH ₂ deformação	1460	1476	1516	1513	1480	1513
CH ₂ deformação	1460	1478	1517	1513	1484	1513
CH ₂ estiramento simétrico	2958	2997	3105	3094	3094	3091
CH ₂ estiramento simétrico	2985	3004	3114	3101	3102	3098
CH ₂ estiramento assimétrico	2995	3030	3173	3163	3169	3158
CH ₂ estiramento assimétrico	3001	3042	3185	3174	3179	3169

^a Valores experimentais⁷ e atribuições obtidas em fase gás através do estudo de espectroscopia Raman e infravermelho.

^b Avaliado incluindo correção não harmônica.

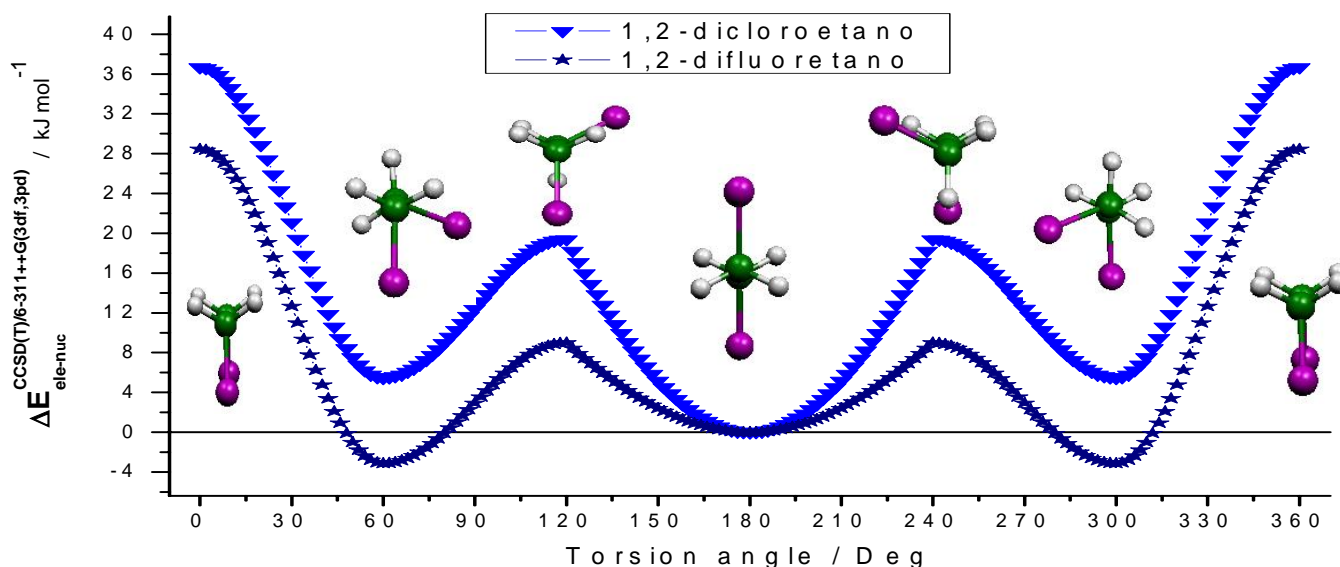


Figura 5.4: Energia relativa CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd)//MP2/6-311++G(3df,3pd) (em kJ/mol) para os quatro pontos estacionários MP2/6-311++G(3df,3pd) localizados na SEP para as moléculas de 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoreto: mínimo *anti*, estrutura TS1, mínimo *gauche*, estrutura TS2. Os valores para as barreiras V_0/kT à temperatura de 25°C são 32,6 (*anti* → *gauche*) e 20,5 (*gauche* → *anti*), para as espécies de cloro e flúor respectivamente. (1 cal = 4.184 J; 1 kcal mol⁻¹ = 349.38 cm⁻¹).

5.5 Análise da População Conformacional Teórica

Os cálculos *ab initio* de entalpia e populações de Boltzmann em função da temperatura para o processo de interconversão conformacional *anti* → *gauche* para as moléculas de 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoreto mostrados nas Tabelas 5.4 e 5.5, foram realizados na mesma faixa de temperatura experimental, utilizando o conjunto de base 6-311++G(3df,3dp) e nível de teoria MP2, com o nível CCSD(T) sendo empregado para o cálculo de energia eletrônica-nuclear. Nas Tabelas 5.4 e 5.5 nota-se que os valores para ΔU e ΔG_T utilizando nível de teoria MP2/aug-cc-pVTZ mostram um pequeno desvio em relação ao nível de cálculo MP2/6-311++G(3df,3dp) de aproximadamente 0,1 kJ/mol à temperatura de 25°C. Portanto, essencialmente, os mesmos resultados são obtidos utilizando o conjunto de base aug-cc-pVTZ.

Também pode ser visto nas Tabelas 5.4 e 5.5 o efeito da correção não harmônica para a frequência vibracional na energia térmica, o qual é menor que $\pm 0,04$ kJ/mol,

praticamente desprezível, portanto, apenas o tratamento para os modos de baixa frequência precisa ser considerado. É importante deixar claro que o efeito da correção não harmônica não foi incluído explicitamente na função partição vibracional, que pode ser feito facilmente para moléculas diatômicas¹⁵, entretanto, é extremamente complicado para moléculas poliatômicas. No presente trabalho, utilizou-se a função partição vibracional para o oscilador harmônico, mas frequências anarmônicas são utilizadas em lugar dos valores harmônicos.

Para o cálculo de entalpia, mostrado na Tabela 5.4, os valores teóricos *ab initio* quando comparado aos dados experimentais para o processo *anti* → *gauche* exibem, um bom acordo para ambas as moléculas de 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoreetano, independente da forma tratada para os modos de baixa frequência. Em outras palavras, a correção para a energia interna não é sensível ao modelo usado para o tratamento dos modos de baixa frequência para o cálculo da entalpia relativa, e sim da contribuição da energia relativa eletrônica-nuclear ($\Delta E_{\text{ele-nuc}}$) que tem maior relevância.

A respeito da molécula de 1,2-dicloroetano, Ayala e Schlegel¹⁶ mostraram que a aproximação para rotação impedida foi apropriada para o cálculo da função partição vibracional utilizando o nível de cálculo HF/6-31G(d)³⁰, que é também confirmado através dos nossos resultados mostrados neste trabalho.

Nesta Tese foi feito um estudo teórico comparativo dos dados de populações conformacionais em relação aos dados populacionais experimentais utilizando especificamente a função partição vibracional contendo o tratamento para os modos de baixa frequência reportados por Ayala e Schlegel¹⁶ implementada no programa Gaussian.³¹ Uma análise do bom acordo teórico com a população experimental e a contribuição para aproximação da rotação impedida pode ser feita. A partir da Tabela 5.5 verifica-se que a utilização da aproximação para rotação impedida para descrever as espécies conformacionais para a molécula de 1,2-dicloroetano leva a um bom acordo com a população conformacional experimental em fase gás diagnosticada através do método de difração de elétrons^{3,29}. O simples procedimento de negligenciar os modos de baixa frequência (3 modos vibracionais à temperatura ambiente), para o cálculo da função partição vibracional, também mostrou-se satisfatório para a molécula de 1,2-dicloroetano a temperatura de 40⁰C.

Para a molécula de 1,2-difluoreetano, um acordo com a população experimental para a população conformacional, não foi obtido. Uma interessante característica que pode ser observada na Tabela 5.5 é o fato de que o procedimento adotado para o

tratamento dos modos de baixa frequência para rotação impedida, leva a uma pequena correção quando comparadas às correções obtidas para a molécula de 1,2-dicloroetano, providenciando essencialmente a mesma população conformacional quando todos os 3N-6 modos são considerados osciladores harmônicos. Só que neste caso, este procedimento não obteve sucesso. O procedimento adotado aqui em desprezar os modos de baixa frequência não surtiu efeito para a molécula de 1,2-difluoretano, similar ao estudo feito para a molécula de ciclononano.³²

O resultado do cálculo da barreira potencial (V_0) é mostrado na Figura 5.4 utilizando o nível de teoria CCSD(T)/6-311++G(3df,3dp)//MP2/6-311++G(3df,3dp) para os processos *anti* \leftrightarrow TS1 \leftrightarrow *gauche* e *gauche* \leftrightarrow TS2 \leftrightarrow *gauche*. Pode ser visto na Figura 5.4 que a barreira de energia para o processo *anti* \rightarrow *gauche* corresponde a 19,2 (13,8) kJ/mol para a molécula de 1,2-dicloroetano e 12,1 (9,2) kJ/mol para o processo *gauche* \rightarrow *anti* para a molécula de 1,2-difluoretano (valores em parênteses são para o processo inverso). A correspondente barreira para o processo de interconversão entre duas estruturas *gauche* equivalentes, são respectivamente 31,4 e 31,8 kJ/mol para a molécula de 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoretano. A barreira *gauche* \rightarrow *anti* para a molécula de 1,2-difluoretano é de 7,1 kJ/mol (4,6 kJ/mol para a barreira inversa) menor que a barreira *anti* \rightarrow *gauche* para a molécula de 1,2-dicloroetano. As barreiras experimentais⁷ reportadas para a molécula de 1,2-difluoretano são de 8,87 kJ/mol (*anti* \leftrightarrow TS1 \leftrightarrow *gauche*) e de 23,93 kJ/mol para *gauche* \leftrightarrow TS2 \leftrightarrow *gauche*). O primeiro está em acordo satisfatório com o nível CCSD(T)/6-311++G(3df,3dp)//MP2/6-311++G(3df,3dp), valor calculado de 12,1 kJ/mol, considerando que o último está prognosticado para ser 31,8 kJ/mol, um desvio de aproximadamente 8 kJ/mol. À temperaturas onde $V_0 \ll kT$ (onde k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta) a rotação interna é essencialmente uma rotação livre e pode ser tratada de forma similar ao rotor rígido, enquanto quando $V_0 \gg kT$ a molécula está confinada no fundo do poço de energia potencial podendo ser tratada como um simples oscilador harmônico. Para valores intermediários de V_0 , tal como os reportados neste trabalho para 1,2-difluoretano ($V_0/kT = 20.5$) e 1,2-dicloroetano ($V_0/kT = 32.6$), à temperatura ambiente, o movimento é intermediário entre uma rotação livre e uma vibração de torção.

Neste Capítulo foi utilizada a função partição modificada para a rotação impedida para o modo vibracional de baixa frequência proposto por Ayala e Schlegel¹⁶ o qual tem dependência em V_0/kT , previamente reportada por Pitzer e Gwinn.²⁷ Foi

assumido que a função partição vibracional molecular (Q^{vib}) pode ser escrita como o produto da função partição do oscilador harmônico (HO) pela função partição da rotação impedida (rot-impedida) dada na equação (5.13), e as conseqüentes funções termodinâmicas obtidas como a soma de dois termos dada por

$$Q^{vib} = Q^{HO} Q^{rot-impedida} \quad (5.13)$$

Observando os valores individuais para a correção da rotação impedida, pode-se ver que o problema está na descrição da forma *gauche* para a molécula de 1,2-difluoretano. Para a molécula de 1,2-dicloroetano, os respectivos valores para correção a contribuição entrópica são: $TS^{\text{Hind-Rot}}_{anti} = 0,17$ e $TS^{\text{Hind-Rot}}_{gauche} = 1,84$ kJ/mol. Entretanto, para a molécula de 1,2-difluoretano, os valores são muito diferentes com a correção para a estrutura *gauche* sendo ainda assim menor que a forma *anti*, $TS^{\text{Hind-Rot}}_{anti} = 0,33$ e $TS^{\text{Hind-Rot}}_{gauche} = 0,17$ kJ/mol. Portanto, isso mostra que a correção para rotação impedida para a estrutura *gauche* da molécula de 1,2-difluoretano deveria ser similar à correção 1,2-dicloroetano (na faixa de 1,67 kJ/mol), porém tendo valor negativo. Não se pode dizer ao certo se apenas a variação em V_0 com respeito à molécula de 1,2-dicloroetano afeta em grande escala a função partição para a rotação impedida dada na ref.¹⁶ para o ponto onde o acordo com a população conformacional é desfavorável.

Com o propósito de esclarecer a razão para o desacordo entre a população conformacional teórica e experimental para a molécula de 1,2-difluoretano em fase gás, decidimos utilizar a entropia experimental para o processo conformacional *anti* ↔ *gauche*, obtido através da análise dos dados do espectro vibracional mostrado na seção 5.7 em função da temperatura, onde por aplicação da equação de van't Hoff⁷ a mudança de entropia para o processo pode ser estimada. A contribuição experimental para a entropia a temperatura ambiente é: $T\Delta S^{\text{Expt}} = -2,05$ kJ/mol.

Para o melhor valor reportado neste Capítulo com o nível MP2/6-311++G(3df,3dp), o valor encontrado corresponde a -0,17kJ/mol, um desacordo de aproximadamente 65%. Utilizando a entropia experimental e o método *ab initio* de cálculo CCSD(T)/6-311++G(3df,3dp) para cálculo da energia relativa ($\Delta E_{\text{ele-nuc}}$) e o nível MP2/6-311++G(3df,3pd) para a correção térmica (ΔG_T) obtém-se a população de Gibbs à temperatura ambiente igual a 33% para a forma *anti* em bom acordo com o valor experimental que corresponde a 37±5%. Portanto, fica evidente que o cálculo de

entropia calculado aqui para o processo *anti* ↔ *gauche* para a molécula de 1,2-difluoretano, usando a combinação da mecânica quântica com a aproximação da termodinâmica estatística, está em desacordo. Sabe-se que o termo entrópico *anti* ↔ *gauche* é muito mais sensível aos modos de baixa frequência que a energia interna (ΔU^{vib}), que pode ser facilmente visto na Figura 5.5 onde a variação para a respectiva função termodinâmica com a frequência vibracional é mostrada. A energia interna (ΔU^{vib}) é bastante uniforme, dependente das frequências em regiões de baixa frequência, isso explica porque a entalpia calculada está em bom acordo com os dados experimentais. Ao contrário, a entropia é extremamente dependente das frequências na região de 0-200 cm^{-1} , portanto, o tratamento para os modos de baixa frequência tem um peso efetivo para a avaliação da entropia.

Quando foi usada a entropia experimental para o processo *gauche* → *anti* para a molécula de 1,2-difluoretano ao invés de calculá-la usando aproximação do rotor rígido, o acordo com o experimento é ótimo. Isso é uma prova evidente que a contribuição entrópica $T\Delta S^{\text{vib}}$ calculada para a energia livre de Gibbs (ΔG) está pobremente descrita, podendo ser uma das razões para o desacordo com a determinação experimental para a população conformacional para 1,2-difluoretano. É também mostrado na Figura 5.5, a correção individual para rotação impedida para cada conformação (*anti* e *gauche*) e também feita para a molécula de etano para efeito de comparação.

Os valores *ab initio* (MP2/6-311++G(3df,3pd) calculados para a contribuição entrópica vibracional TS^{vib} devido ao primeiro modo de baixa frequência para as formas *anti* e *gauche* das moléculas de 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoretano, e também para a conformação eclipsada da molécula de etano, usando aproximação para rotação impedida¹⁶ nomeado de ($TS^{\text{hind-Rot}}$) e também considerando que o primeiro modo vibracional representa uma rotação livre ($TS^{\text{Free-Rotor}}$) são realçados na Figura 5.5. A correção para rotação impedida para a forma *anti* para as moléculas de 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoretano são aproximadamente as mesmas. Portanto para a forma *gauche*, a correção para o cloro está completamente diferente da correção para a espécie flúor, que praticamente não sofreu variação, como mencionado anteriormente. Então, a contribuição para a rotação impedida para a entropia é virtualmente igual a zero para a molécula de 1,2-difluoretano, podendo ser isso a principal razão para o desacordo com o experimento. Analisando as constantes rotacionais e as orientações espaciais com relação aos eixos principais de coordenadas de sistema, e usando os dados da entropia rotacional para CH_3Cl , CH_3F e os correspondentes valores para os radicais $\bullet\text{CH}_2\text{Cl}$,

•CH₂F equivalente ao modelo para rotação livre de grupos, assumindo que o primeiro modo de baixa frequência é uma rotação livre, a contribuição para a entropia vibracional ($TS^{\text{rot-livre}}$) é estimada em aproximadamente 9.2 e 8.4 kJ/mol para as espécies de cloro e de flúor respectivamente. No caso da molécula de etano, utilizando os dados da entropia rotacional, para os radicais CH₄ e •CH₃ igualmente modelando a rotação livre para o grupo CH₂, o valor para a rotação livre para o primeiro modo vibracional é estimado em ~ 5,4 kJ/mol. Portanto, não faz sentido considerar um modo de rotação interna como uma rotação livre no caso da molécula de 1,2-difluoretano. A diferença considerável na barreira de energia para rotação interna entre as espécies de cloro ($V_0 = 19,2$ kJ/mol) e flúor ($V_0 = 12,1$ kJ/mol) (*anti* → *gauche* e *gauche* → *anti* processos respectivamente) poderia provavelmente levar a contribuição para um desacordo para a função partição com rotação impedida no caso da molécula de 1,2-difluoretano, e, conseqüentemente, um visível desacordo com o experimento, a respeito dos valores das populações conformacionais *anti/gauche*. Contudo, não se pode quantificar a extensão desse efeito. Podemos apenas sugerir que a função partição utilizada neste Capítulo pode ser inadequada para os valores de V_0/kT nesta faixa de temperatura, tornando assim inadequado o tratamento para moléculas de etano-substituído que apresente o efeito *gauche*, da mesma forma que as moléculas de 1,2-difluoretano e CF₂CICFCl₂ que serão estudadas no Capítulo 6.

Tabela 5.4: Valores de entalpia (ΔH) em função da temperatura incluindo correção não harmônica e rotação impedida para a correção da energia interna (ΔU) calculada com o nível MP2/6-311++G(3df,3pd), para o processo *anti* \rightarrow *gauche* para as moléculas de 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoreto. Os valores de $\Delta E_{\text{ele-nuc}}$ foram calculados com o nível CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd)//MP2/6-311++G(3df,3pd) (5.48 e -3.14 kJ/mol para 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoreto respectivamente). Todos os valores estão em kJ/mol

1,2-dicloroetano	ΔU^a	$\Delta U^{\text{True-Vib } b}$	$\Delta U^{\text{Hind-Rot } c}$	ΔH	$\Delta H^{\text{True-Vib } b}$	$\Delta H^{\text{Hind-Rot-Anh } d}$	ΔH Expt.
T = 25 °C	-0,50	-0,96	-0,04	4,98	4,52	4,90	[5,0 ± 0,8] ^e
T = 40 °C	-0,50	-0,92	-0,04	4,98	4,52	4,90	
T = 140 °C	-0,54	-0,84	-0,04	4,94	4,64	4,85	
1,2-difluoreto	ΔU^a	$\Delta U^{\text{True-Vib } b}$	$\Delta U^{\text{Hind-Rot } c}$	ΔH	$\Delta H^{\text{True-Vib } b}$	$\Delta H^{\text{Hind-Rot-Anh } d}$	
T = 25 °C	-0,63	-0,96	-0,08	-3,77	-4,10	-3,89	[-3,39 ± 0,54] ^f
T = 56 °C	-0,67	-0,96	-0,13	-3,81	-4,10	-3,97	
T = 92 °C	-0,67	-0,96	-0,13	-3,81	-4,10	-3,97	

^a Valores para ΔU utilizando MP2/aug-cc-pVTZ 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoreto respectivamente -0,50 e -0,63 kJ/mol a 25 °C.

^b Cálculo da função partição vibracional excluindo os modos vibracionais de baixa frequência (3 modos a temperatura ambiente).

^c Correção para rotação interna com o nível MP2/6-311++G(3df,3pd) para o valor da energia interna (ΔU). Uma rotação interna foi identificada para todas as quatro espécies.

^d $\Delta H^{\text{Hind-Rot-Anh}} = \Delta E_{\text{ele-nuc}} + \Delta U + \Delta U^{\text{Hind-Rot}} + \Delta U^{\text{Anh}}$. Valor obtido incluindo correção anarmônica e rotação interna impedida para o cálculo da correção da energia interna. A correção não harmônica para energia interna (ΔU^{Anh}) é -0,04 kJ/mol para ambas moléculas 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoreto, calculadas à temperatura ambiente com o nível MP2/6-311++G(2d,2p). Este deve ser nosso melhor valor para a entalpia.

^e Valor experimental.³³

^f Valor experimental.⁷

Tabela 5.5 População de Gibbs em função da temperatura (%Pop.) e energia livre de Gibbs relativa (ΔG) valores calculados incluem correção não harmônica e rotação impedida para o termo de contribuição entrópica ($T\Delta S$) para correção de energia térmica (ΔG_T) calculada com nível MP2/6-311++G(3df,3pd, para o processo *anti* \rightarrow *gauche* para as moléculas 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoreto. Valores de $\Delta E_{\text{ele-nuc}}$ foram calculados com nível CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd)//MP2/6-311++G(3df,3pd) (5,48 e -3,14 kJ/mol para 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoreto respectivamente). Todos os valores estão em kJ/mol

1,2- dicloroetano	$T\Delta S^a$	$T\Delta S^{\text{True-Vib } b}$	$T\Delta S^{\text{Hind-Rot } c}$	ΔG	%Pop. <i>anti</i>	$\Delta G^{\text{True-Vib } b}$	%Pop. <i>anti</i>	$\Delta G^{\text{Hind-Rot-Anh } d}$	%Pop. <i>anti</i>	%Pop. Expt. <i>anti</i>
T = 25 °C	-0,46	0,54	1,67	5,44	90%	3,97	83%	3,77	82%	[78 ± 5%] ^e
T = 40 °C	-0,46	0,63	1,76	5,44	89%	3,93	82%	3,68	81%	[77,0 ± 1,7%] ^f
T = 140 °C	-0,67	0,71	2,30	5,61	84%	3,93	76%	3,26	72%	[67,5 ± 2,2%] ^f
1,2- difluoreto	$T\Delta S^a$	$T\Delta S^{\text{True-Vib } b}$	$T\Delta S^{\text{Hind-Rot } c}$	ΔG	%Pop, <i>anti</i>	$\Delta G^{\text{True-Vib } b}$	%Pop, <i>anti</i>	$\Delta G^{\text{Hind-Rot-Anh } d}$	%Pop, <i>anti</i>	
T = 25 °C	-0,71	0,21	-0,17	-3,05	23%	-4,31	15%	-2,93	23%	[37 ± 5%] ^g
T = 56 °C	-0,84	0,25	-0,21	-2,97	25%	-4,35	17%	-2,85	26%	[41 ± 5%] ^g
T = 92 °C	-0,92	0,25	-0,21	-2,89	28%	-4,35	19%	-2,76	29%	[44 ± 5%] ^g

^a Valores para $T\Delta S$ utilizando MP2/aug-cc-pVTZ 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoreto respectivamente -0,46 e -0,84 kJ mol⁻¹ a 25 °C. A temperatura ambiente, a contribuição para a entropia rotacional ($T\Delta S^{\text{rot}}$) com o nível MP2/6-311++G(3df,3pd) são 0,46 e 0,21 kcal/mol para 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoreto respectivamente (idêntico aos valores MP2/aug-cc-pVTZ)

^b Cálculo da função partição vibracional excluindo os modos vibracionais de baixa frequência (3 modos a temperatura ambiente).

^c Correção para rotação interna com o nível MP2/6-311++G(3df,3pd) para o valor da energia interna (ΔU). Uma rotação interna foi identificada para todas as quatro espécies.

^d $\Delta H^{\text{Hind-Rot-Anh}} = \Delta E_{\text{ele-nuc}} + \Delta U + \Delta U^{\text{Hind-Rot}} + \Delta U^{\text{Anh}}$. Valor obtido incluindo correção não harmônica e rotação interna impedida para o cálculo da correção da energia interna. A correção não harmônica para energia interna (ΔU^{Anh}) é -0,08 kJ/mol, para ambas moléculas 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoreto, calculadas à temperatura ambiente com o nível MP2/6-311++G(2d,2p). Este deve ser nosso melhor valor para a entalpia.

^e Valor experimental.^{3,33}

^f Valor experimental.³⁴ ^g Valor experimental.⁷

Se apenas os modos de baixa frequência são ignorados, essencialmente o mesmo resultado é obtido quando os mesmos são considerados como osciladores harmônicos na função partição vibracional para a molécula de 1,2-dicloroetano, confirmando que deveria ser tratada separadamente como uma rotação impedida, e não apenas desprezá-los, onde se pode ver na Figura 5.5 uma correção adicional substancial para a diferença de entropia ($T\Delta S^{\text{rot-impedida}} = 1,67 \text{ kJ/mol}$) e para a população conformacional. Contudo, o mesmo raciocínio não se aplica para a molécula de 1,2-difluoreto onde o tratamento para o primeiro modo normal vibracional usualmente tratado como uma rotação impedida não causa nenhuma mudança substancial para o termo entrópico ($T\Delta S^{\text{rot-impedida}} = -0,17 \text{ kJ/mol}$). Para a molécula de etano, o efeito devido a rotação impedida é também pequena ($T\Delta S^{\text{rot-impedida}} = 0,31 \text{ kJ mol}^{-1}$; $S^{\text{rot-impedida}} = 1,05 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), mas o desvio em relação ao experimento é de 0,5% a 1%. Neste caso, o modelo para rotação impedida funcionou perfeitamente bem.

É oportuno enfatizar aqui, como proposto por Ayala e Schlegel¹⁶, que, em princípio, um dos grandes problemas é a identificação dos modos de rotação interna. Moléculas grandes podem ter inúmeros modos de baixa frequência que incluem não apenas rotação interna, mas também grandes amplitudes coletivas modificando o movimento dos átomos. Além disso, alguns modos vibracionais de baixa frequência podem ser uma combinação de movimentos. No caso de moléculas cíclicas caracterizado por grandes cadeias, existem modos de torção, e rotações internas para cadeias de torção que causam problemas para o cálculo das funções termodinâmicas. Para um sistema simples, como etano-substituído, é possível identificar sem ambigüidade os modos de baixa frequência de rotação interna e também utilizar um adequado nível de teoria *ab initio*, com uma boa qualidade de conjunto de funções de bases, para providenciar geometrias de equilíbrio e frequências vibracionais necessárias para avaliar a função partição, e também valores de energia relativa para o cálculo das quantidades termodinâmicas. Neste caso, uma avaliação para o desempenho dos métodos aproximados disponíveis para prever a população conformacional pode ser feito.

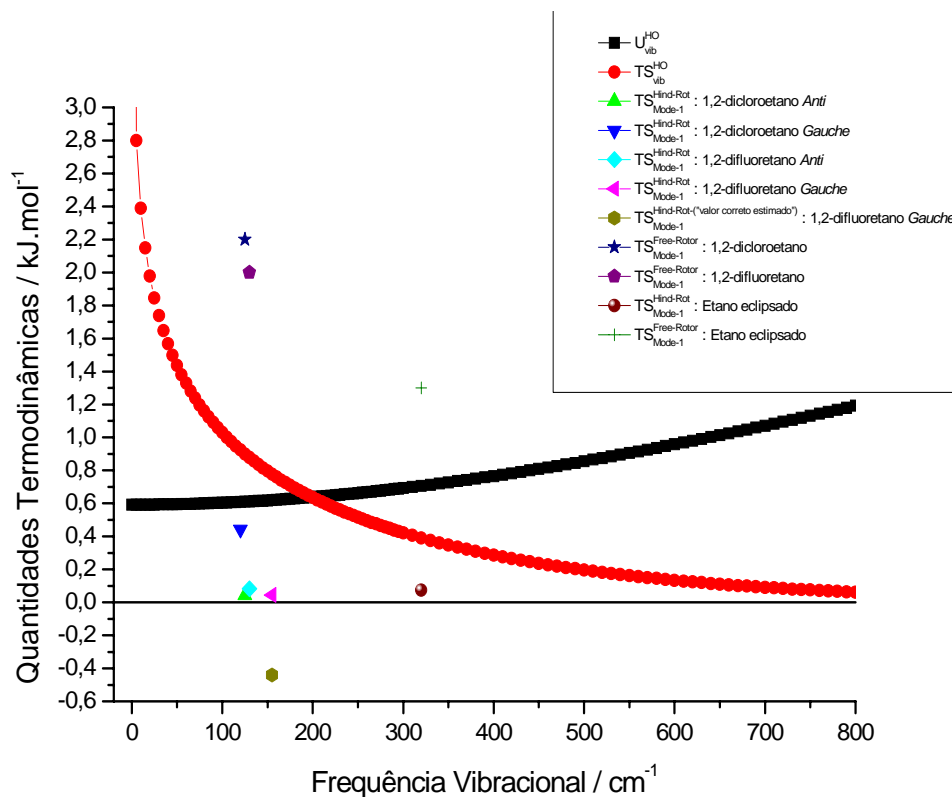


Figura 5.5: Energia interna (U) e contribuição vibracional entropica (TS) (em kJ mol^{-1}) representado como uma função da frequência vibracional, calculada com auxílio das fórmulas da termodinâmica estatística, com aproximação para o oscilador harmônico (HO) (HO função partição vibracional), a pressão normal e temperatura ambiente. A contribuição vibracional TS e devida aos modos de baixa frequência utilizando aproximação da função partição para rotação impedida e rotação livre mostrado para os valores da molécula de etano, 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoreetano com o nível (MP2/6-311++G(3df,3pd)).

5.6 “Efeito *Gauche*”

Para a molécula de 1,2-difluoreetano em fase gás, a forma *gauche* é preferencial a forma *anti*. Tal preferência foi estudada por Hirano e colaboradores⁶ onde foi calculada a entalpia ΔH^0 e energia livre de Gibbs. A razão para essa preferência, apesar da interação repulsiva dipolo-dipolo, é provavelmente devido à combinação de uma pequena força repulsiva de van der Waals (afetando o potencial V_3 descrito na seção 2.6) mais a interferência do potencia V_2 , que indica energia mínima quando as ligações

C-F são de 90^0 (ou -90^0) e máximos quando os ângulos de torção são de 0^0 ou 180^0 . O potencial V_2 foi descrito por Allinger e colaboradores⁴¹ como sendo devido à transferência de carga do elétron da ligação C-H para a ligação anti-ligante C-F* devido a eletronegatividade do átomo de flúor. Em ordem, envolver simultaneamente ambos os átomos de flúor nesta interação, as duas ligações C-F precisam ser ortogonais. A combinação do potencial V_2 , que é muito favorável a 90^0 e do potencial V_3 que é favorável a 60^0 ou 180^0 , faz surgir à energia mínima para a conformação gauche com ângulo de torção F-C-C-F de 71^0 . Uma explicação alternativa para a conformação preferencial da molécula de 1,2-difluoretano é chamada de “efeito gauche” a cadeia A-B-C-D irá preferir a conformação gauche quando A ou D ou ambos são muito eletronegativos em relação aos átomos B e C. As duas explicações relatadas dá origem à estabilização do confórmero gauche

5.7 Entropia e População Conformacional Experimental para Molécula de 1,2-Difluoretano através da Análise do Espectro Raman

A diferença de entalpia para as duas conformações da molécula de 1,2-difluoretano é bem conhecida através de diversos métodos experimentais^{7,29} e cálculos teóricos. A Figura 5.6, mostra os números de onda das linhas Raman para o espectro em fase gás para as estruturas “anti” e “gauche” (457 e 328 cm^{-1}).

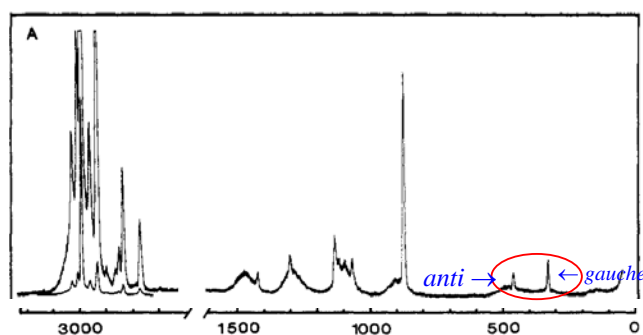
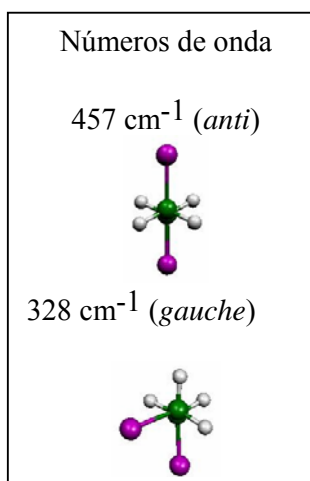


Figura Adaptada⁷ 5.6: Espectro Raman das estruturas “anti” e “gauche” para a molécula de 1,2-difluoretano em fase gás.



A população conformacional “anti” e “gauche” em várias temperaturas é proporcional à razão entre as intensidades das linhas Raman para esses dois conformeros. A Tabela 5.6 mostra a razão entre as intensidades para o estudo conformacional da molécula de 1,2-difluoretano em função da temperatura⁷.

Tabela 5.6. Temperatura e razão entre as intensidades para o estudo conformacional da molécula de 1,2-difluoretano⁷.

T(0C)	1000(1/T) (K⁻¹)	K = I_{tras}/I_{gauche}	ln k
24	3,37	0,582	-0,541
34	3,26	0,609	-0,496
46	3,13	0,660	-0,416
56	3,04	0,684	-0,380
79	2,84	0,716	-0,334
92	2,74	0,789	-0,237

A diferença de entropia ΔS pode ser calculada aplicando-se a equação de van't Hoff⁷ dada por:

$$-\ln K = (\Delta H / RT) - (\Delta S / R) \quad (5.9)$$

onde ΔH pode ser determinado traçando o gráfico de $-\ln K$ em função de $1/T$, sendo $\Delta H / R$ a inclinação da reta. Por fim, tendo os valores de ΔH e $\ln K$ a uma dada temperatura, pode-se estimar o valor da entropia experimental para a molécula de 1,2-difluoretano. Os resultados obtidos para entalpia relativa ΔH e população conformacional de Boltzmann, foram mostrados nas Tabelas 5.4 e 5.5.

5.8 Conclusões

O formalismo da termodinâmica estatística pode ser aplicado uma vez que a qualidade dos valores distintos de energia, que são necessários para avaliar a função partição, é assegurada pelo uso correto de métodos de química quântica. Neste trabalho, foi utilizado o melhor método de química quântica disponível para o cálculo de parâmetros geométricos e frequências harmônicas (MP2/6-311++G(3df,3dp) e MP2/aug-cc-pVTZ) requeridos para avaliar a função partição rotacional e vibracional (e também a correção térmica ΔG_T), e cálculos pós-HF altamente correlacionados (CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd) e CCSD(T)/aug-cc-pVQZ) para energias relativas ($\Delta E_{\text{elec-nuc}}$) necessário para o cálculo teórico da energia livre de Gibbs (ΔG) e valores para a população conformacional. Foram selecionadas duas moléculas de etano-substituído, onde para uma delas (1,2-difluoretano) o efeito *gauche* é conhecido. Para o cálculo da correção térmica foi utilizado o tratamento para os modos de baixa frequência e a correção não harmônica para as frequências vibracionais, utilizando a função partição para o oscilador harmônico. O acordo com os dados experimentais em fase gás foi bom para a molécula de 1,2-dicloroetano, contudo, um desacordo com o experimento para a molécula de 1,2-difluoretano foi obtido. A causa para o desacordo com a população conformacional experimental, não pode ser atribuída ao nível de cálculo *ab initio*, onde foi analisado o comportamento metodológico e o nível de teoria utilizando um conjunto de base que garantiu uma mudança insignificante na população conformacional. Portanto, os resultados mostrados neste trabalho mostram que o possível desacordo com os dados populacionais experimentais está relacionado com o com a forma adotada para o tratamento dos modos vibracionais de baixa frequência.

A inclusão da correção não harmônica, (usando frequências não harmônicas para a função partição do oscilador harmônico) e tratamento para os modos de baixa frequência para avaliar a rotação impedida para o cálculo da correção térmica ($\Delta G_T^{\text{rot-impedida-Anh}}$) não leva a um acordo com a população experimental estimada, para o caso da molécula de 1,2-difluoretano. A menor barreira de energia *gauche* \rightarrow *anti* encontrada para 1,2-difluoretano, compara com 1,2-dicloroetano (*anti* \rightarrow *gauche*), pode contribuir para o desempenho insatisfatório da função partição com rotação impedida, portanto, não se pode quantificar esta extensão e qual a importância do efeito *gauche* para esse desacordo.

5.9 Referências Bibliográficas

- 1 - Freitas, M. P.; Rittner, R. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 7233, veja também referências citadas.
- 2 - Orville-Thomas, W. J., Ed., *Internal Rotation in Molecules*, John Wiley & Sons: London, 1974.
- 3 - Ainsworth, J.; Karle, J. *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 425.
- 4 - Youssoufi, E. Y.; Herman, M.; Liévin, J. *Molec. Phys.* **1998**, 94, 461.
- 5 - Wiberg, K. B.; Murcko, M. A. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 3616.
- 6 - Hirano, T.; Nonoyama, S.; Miyajima, T.; Kurita, Y.; Kawamura, T.; Sato, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 606.
- 7 - Durig, J. R.; Liu, J.; Little, T. S.; Kalasinsky, V. F. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 8224.
- 8 - Goodman, L.; Gu, H.; Pophristic, V. *J. Phys. Chem. A.* **2005**, 109, 1223.
- 9 - Goodman, L.; Sauers, R. R. *J. Chem. Theory. Comput.* **2005**, 1, 1185.
- 10 - Pitzer, K. S. *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 711.
- 11 - Pitzer, K. S.; Gwinn, W.D. *J. Chem. Phys.* **1942**, 10, 428.
- 12 - Pitzer, K. S. *J. Chem. Phys.* **1945**, 4, 239.
- 13 - Pitzer, K. S. *J. Chem. Phys.* **1946**, 14, 239.
- 14 - W.J. Orville-Thomas, Ed., *Internal Rotation in Molecules* (John Wiley & Sons, London, **1974**).
- 15 - D.A. McQuarrie, *Statistical Thermodynamics* (University Science Books, Mill Valley, CA, **1973**).
- 16 - Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 2314, veja também referências citadas.
- 17 - Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 3059, veja também referências citadas.
- 18 - Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 014108.
- 19 - Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.
- 20 - Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. v. R. *J. Comput. Chem.* **1983**, 4, 294. Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 3265.
- 21 - Woon, D. E.; Dunning, T. H. Jr. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1358. Kendall, R. A.; Dunning, T. H. Jr.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6796.

- 22 - Veja exemplo: Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Inc.: New York, 1996, pp 320-379.
- 23 - Bartlett, R. J.; Stanton, J. F. in *Reviews In Computational Chemistry, Applications of Post-Hartree-Fock Methods*, eds. Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B., Vol. 5, Chapter 2, VCH Publishers, Inc: New York, 1994 Vol. 2, pp 65-169.
- 24 - Pitzer, K. S.; Gwinn, W. D. *J. Chem. Phys.* **1942**, 10, 428.
- 25 - Li, J. C. M.; Pitzer, K.S. *J. Phys. Chem.* **1956**, 60, 466.
- 26 - Truhlar, D. G. *J. Comput. Chem.* **1991**, 12, 266.
- 27 - McClurg, R. B.; Flagan, R. C.; Goddard, W. A. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 6675.
- 28- Kemp, J. D.; Pitzer, K. S. *J. Am. Chem.Soc.* **1937**, 59, 276.
- 29 - Takeo, H.; Matsumura, C.; Morino, *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 4205.
- 30 - Chung-Phillips, A. *J. Comput. Chem.* **1992**, 13, 874
- 31 - Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, J. MoC.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision B.04; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 2003.
- 32 - Franco, M. L.; Ferreira, D. E. C.; Dos Santos, H. F.; De Almeida, W. B. *Int J. Quantum Chem.* **2007**, 107, 545.
- 33 - Bernstein, H. J. Internal Rotation II. *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 258.
- 34 - Kveseth, K. *Chem. Scand. A* **1974**, 28, 482.

Capítulo 6

Análise da População Teórica *Ab initio* em Moléculas do tipo Etano-Substituído e Difração de Elétrons na Fase Gás.

6.1 Introdução

A técnica experimental de difração de elétrons em fase gás, foi a primeira a ser utilizada para o estudo da rotação interna. Anteriormente, apenas estimativas grosseiras poderiam ser feitas para geometrias e populações conformacionais na fase gás. Hoje, com o avanço computacional é possível descrever parâmetros geométricos, barreiras rotacionais com alta precisão para alguns sistemas utilizando o formalismo da termodinâmica estatística discutida em detalhe nos Capítulos 2 e 5 desta Tese.

O estudo da análise conformacional em moléculas do tipo etano-substituído, tem sido feito desde meados da década de 50. Almennigen e colaboradores¹ publicaram a curva de distribuição radial experimental para os compostos contendo flúor e bromo mostrados na Figura 6.1. O que chamou a atenção na época foi o fato da estrutura *gauche* ser a mais estável que a estrutura *anti* para compostos de flúor, ao contrário das espécies de cloro e bromo previamente já estudadas. Hoje sabe-se que tal estabilidade é atribuída ao denominado de “efeito *gauche*” já discutido no Capítulo precedente.

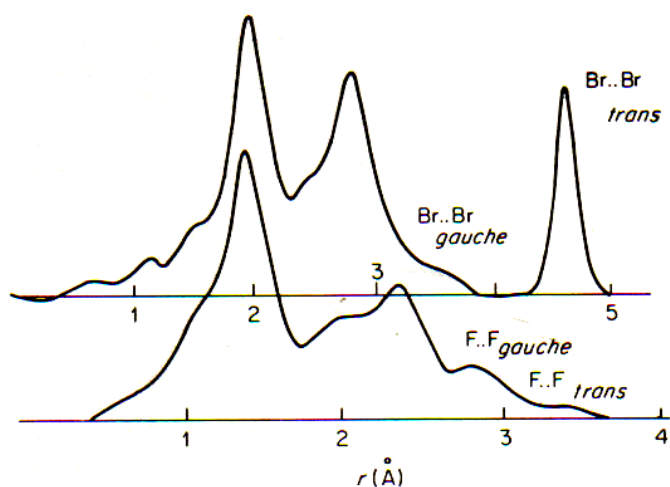


Figura 6.1: Distribuição radial experimental¹ para as populações *anti* e *gauche* para as moléculas de 1,2-difluoreto e 1,2-dibromoetano a temperatura de 20°C.

Entre os anos de 1957 e 1959, foram feitos estudos através de difração de elétrons para as moléculas de $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$ e $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{Cl}$ tendo como objetivo principal determinar proporções dos isômeros para cada composto e as diferenças de energia livre de Gibbs (ΔG).

Nesta tese, foi utilizado o formalismo da termodinâmica estatística para as moléculas $\text{CH}_2\text{Br-CH}_2\text{Br}$, $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$ e $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{Cl}$, utilizando métodos *ab initio* de química quântica para o cálculo dos parâmetros geométricos e frequências harmônicas requeridas para o cálculo da função partição² vibracional e rotacional. Método pós-HF altamente correlacionados foram utilizados para o cálculo da energia relativa eletrônica-nuclear na determinação da energia livre de Gibbs e dos valores das populações conformacionais. O modelo teórico descrito neste Capítulo para a correção da energia térmica inclui tratamento para rotação impedida³ para os modos de baixa frequência e correção não harmônica^{4,5} para as frequências vibracionais no o cálculo da função partição vibracional. O “efeito gauche” descrito para a molécula de 1,2-difluoretano, também é verificado para o estudo feito para molécula de trifluor-tricloroetano estudada neste Capítulo.

6.1.2 Experimento de Difração de Elétrons

A análise do experimento de difração de elétrons consiste basicamente em obter, a partir dos valores de raios medidos, a separação interplanar para interferência construtiva a partir da lei de Bragg dada na equação (6.1).

$$\Delta L \left(\begin{array}{l} \text{diferença} \\ \text{de percurso} \end{array} \right) = 2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda \quad (6.1)$$

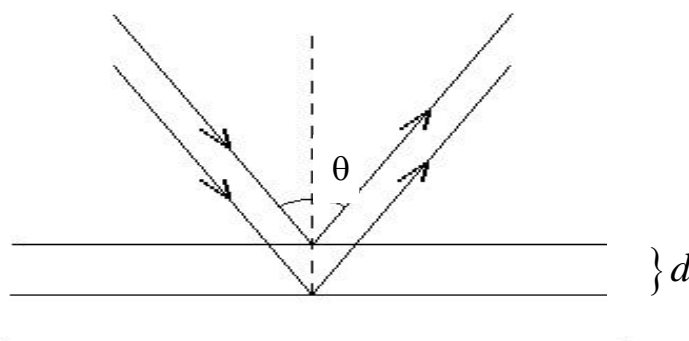


Figura 6.2: Diferença entre as distâncias percorridas ($2d\operatorname{sen}\theta$) pelos raios refletidos por dois planos vizinhos.

onde $\varphi = \frac{180^\circ - \theta}{2}$ e $2d \operatorname{sen}\varphi$ representa a diferença de percurso para que se tenha interferência construtiva, desde que $2d \operatorname{sen}\varphi = n\lambda$.

O método de difração de elétrons apresentou a primeira demonstração experimental da existência de equilíbrio conformacional na fase gás⁶. O espalhamento é controlado através de um campo eletrostático em torno da molécula dependente dos núcleos atômicos de carga (Z_i), dos elétrons orbitais de carga (e) e principalmente das distâncias internucleares (s). A conversão de um conformero em outro é procedida sem quebra de ligações e é assim um exemplo típico de movimento de grande amplitude no interior da molécula. Seria pouco prático definir movimentos de pequena e grande amplitude quantitativamente por um determinado valor, separando o movimento intramolecular em duas categorias. O termo movimento de grande amplitude tem sido aplicado para certos tipos de movimento molecular interno. Pequenas amplitudes seriam na prática da ordem de aproximadamente 0,04 Å até valores indo de 0,10 Å até 0,20 Å. Deseja-se separar o movimento de grande amplitude, como por exemplo, o movimento torsional, das vibrações de pequenas amplitudes que também ocorrem em moléculas "rígidas".

Os átomos em um gás estão em movimento devido a translação, rotação e vibração das moléculas, mas todos estes movimentos são desprezíveis durante o intervalo de tempo ($\sim 10^{-18}$ seg) que um feixe de elétrons de 40kVolt necessita para atravessar a molécula. Os átomos em uma dada molécula podem assim ser considerados como tendo posições fixas durante a passagem de uma onda de elétrons particular. A intensidade de espalhamento dependerá do ângulo de espalhamento (φ) e da função de espalhamento (f), mas não do ângulo azimutal em torno da direção do feixe de elétrons. Para um espalhamento coerente podemos escrever⁶

$$I(\varphi) = I_0(\varphi) \left(\frac{8\pi m_e e^2}{h} \right)^2 \left(\frac{1}{s^4} \right) \sum_i \sum_j (Z_i - f_i)(Z_j - f_j) \left(\frac{\operatorname{sen}(sr_{ij})}{sr_{ij}} \right) \quad (6.2)$$

$I_0(\varphi)$ e $I(\varphi)$ são respectivamente as intensidades do feixe não defletido e espalhado através do ângulo (φ), (m_e) e (e) são a massa e carga eletrônica, respectivamente. As

distâncias r_{ij} entre os átomos i e j , podem ser obtidas através da lei de Bragg, através do somatório sr_{ij} sobre todos os átomos da molécula definida como $4\pi \text{sen}(\varphi)/\lambda$, uma alternativa conveniente para medir o ângulo de espalhamento. Pode-se notar que φ é o ângulo total através do qual o feixe de raios é defletido, e desta forma corresponde a duas vezes o ângulo de Bragg na cristalografia de Raios-X. O espalhamento coerente representado pela equação (6.2) pode ser dividido em duas partes. A primeira corresponde ao espalhamento atômico quando i e j são o mesmo átomo, e a segunda consiste do espalhamento interatômico quando eles são diferentes. O termo de espalhamento atômico dá origem meramente a uma série decaindo de forma não flutuante, ou seja, uma série cuja função é da forma seno. Quando r_{ij} é diferente de zero o fator senoidal fornece uma série de máximos e mínimos de amplitude decrescente, para cada par de átomos, onde espaçamento entre os máximos é mais próximo quanto maior o valor de r_{ij} . Estas séries de ondas de intensidades superpostas devido ao espalhamento interatômico é que são de interesse em análise estrutural. O fator $1/s^4$ na equação (6.2) é a causa principal do declínio acentuado na intensidade com o aumento de f (ou s), e portanto para a ausência de máximos e mínimos genuínos na função de difração total. Uma causa menos importante é a vibração térmica dos átomos. Embora o movimento relativo dos átomos durante a passagem de um elétron é desprezível, o movimento de vibração é de importância porque isto implica que r_{ij} é distribuído sobre uma série de valores para moléculas diferentes que contribuem para o resultado médio. Em outras palavras, os átomos podem efetivamente ser descritos como se estivessem "esparrramados" de forma que os respectivos fatores de espalhamento são diminuídos, o que acentua quando s aumenta. Como na análise de Raios-X, este efeito deve ser considerado em um trabalho acurado, o que pode ser feito introduzindo o fator de Debye dado na equação (6.3), que atua atenuando f .

$$f_{Debye} = \exp(-B \text{sen}^2 f / I^2) \quad (6.3)$$

Na equação (6.3) f corresponde ao ângulo de Bragg para uma reflexão particular e B é um parâmetro que depende da amplitude de vibração. Para uma vibração harmônica temos $B = 8p^2 u^2$ onde u^2 é a média do quadrado da amplitude de vibração. Através do somatório das distâncias intermoleculares obtidas através do espalhamento do feixe de elétrons, pode-se montar uma curva de distribuição de probabilidade em função das

distâncias radiais como mostrado na Figura 6.1 para obter as populações dos isômeros *anti* e *gauche* para as moléculas de 1,2-difluoretano e 1,2-dibromoetano como mostrado na Figura 6.1 dado por:

$$P(r) = k \int_{s=0}^{s=\infty} I'(s) \left[\frac{(\text{sen}(sr))}{sr} \right] ds \quad (6.4)$$

onde $I'(s)$ é relacionada à intensidade, k é simplesmente um fator de escala, e as variáveis r e s são de fato as distâncias no espaço real e recíproco. Devido a não conhecermos a distribuição linear da intensidade em função de S , a integral da equação (6.4) é substituída por um somatório na equação (6.5) dado por:

$$P(r) = K' \sum_k I_k \frac{(\text{sen} s_k r)}{s_k r} \quad (6.5)$$

onde K' é apenas outro fator de escala e I_k a intensidade estimada visualmente do k -ésimo máximo em $s_k \text{ \AA}^{-1}$.

6.2 Metodologia Computacional

A geometria de equilíbrio para a energia de mínimo dos dois conformeros, *anti* e *gauche* encontradas no estado fundamental na SEP para as moléculas de $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}_2$ e $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ foram otimizadas sem restrição de geometria ou simetria, utilizando o método de teoria de perturbação de segunda ordem Møller-Plesset (MP2)⁷ com o conjunto de base *split-valence* de Pople e colaboradores [6-311++G(2d,2p)].⁸ As estruturas de equilíbrio foram otimizadas e também submetidas a cálculo de frequências vibracionais para a determinação das propriedades termodinâmicas, utilizando o nível de teoria MP2/6-311++G(2d,2p).

Para obter-se uma melhor descrição dos efeitos da correlação eletrônica, foi realizado um cálculo de energia no ponto estacionário utilizando *Coupled Cluster* CCSD(T)⁹ com excitações simples, duplas, triplas série perturbativas, partindo das geometrias previamente otimizadas no nível MP2. A correção térmica (ΔG_T) para os valores de energia relativa eletrônica nuclear ($\Delta E_{\text{ele-nuc}}$), e os parâmetros estruturais e frequências vibracionais foram calculados com o nível de cálculo MP2/6-311++G(2d,2p) utilizando a mesma metodologia descrita na seção 5.2 para as moléculas de 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoreto e com a mesma simbologia previamente definida para as propriedades termodinâmicas.

$$\Delta G = \Delta E_{\text{ele-nuc}}^{\text{CCSD(T)//MP2}} + \Delta G_T^{\text{MP2}} \quad (6.6)$$

$$\Delta G_T = \Delta E_{\text{int}}^{\text{MP2}} - T\Delta S^{\text{MP2}} \quad (6.7)$$

6.3 Resultados e Discussão

Na Tabela 6.1 apresentam-se os ângulos diedros teóricos obtidos com nível MP2/6-31++G(2p,2d) e os dados experimentais obtidos por Iwasaki¹⁰ através do método difração de elétrons para a forma mais estável das moléculas de CH₂Br-CH₂Br, CF₂Cl-CFCl₂ e CF₂Cl-CF₂Cl. Para a molécula de 1,2-bromoetano, foi mostrado apenas o valor para o ângulo diedro teórico por não se ter dados de parâmetros geométricos para essa molécula. Observa-se na terceira coluna da Tabela 6.1 que os ângulos diedros teóricos para as moléculas de, CF₂Cl-CFCl₂ e CF₂Cl-CF₂Cl, estão em excelente acordo com os dados experimentais. A última coluna da Tabela 6.1 reporta os valores experimentais e *ab initio* utilizando nível de cálculo CCSD(T)//MP2 com o conjunto de base 6-31++G(2p,2d) para calcular as energias relativas para o processo *anti* → *gauche* para as moléculas de CH₂Br-CH₂Br e CF₂Cl-CF₂Cl e *gauche* → *anti* para a molécula de CF₂Cl-CFCl₂. Pode ver na Tabela 6.2 que os valores teóricos encontrados para as

moléculas de, $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$ e $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{Cl}$ estão também em excelente acordo com os dados experimentais, ou seja, o nível de cálculo empregado neste Capítulo previu muito bem os valores para energia relativa e ângulos diedros. Para a molécula de $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$ só foi mostrado o dado teórico para o cálculo de energia relativa por falta de dados experimentais.

A Tabela 6.2 mostra as distâncias interatômicas e ângulos de ligação teórico e experimental para as moléculas de $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$ e $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{Cl}$. Todos os valores encontrados neste Capítulo estão em excelente acordo com os dados experimentais, reforçando a idéia que o método *ab initio* empregado neste trabalho descreve muito bem valores para parâmetros geométricos e energias relativas.

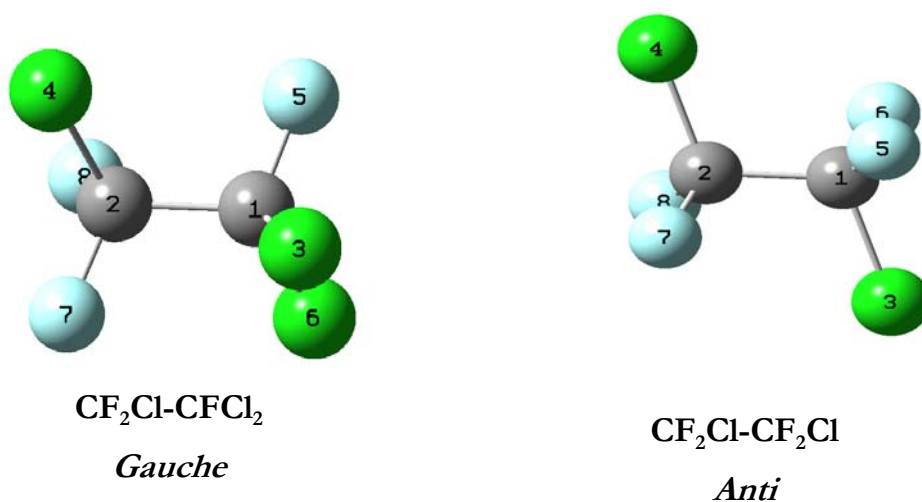


Figura 6.3: Confórmero *gauche* e *anti* para molécula de tetrafluoro-1,2-dicloroetano, otimizada no nível MP2.

Tabela 6.1: Energia relativa CCSD(T)//MP2 utilizando o conjunto de base 6-311++G(2p,2d) para os isômeros rotacionais e ângulo diedro parta a forma *gauche* para as moléculas de CH₂Br-CH₂Br, CF₂Cl-CFCl₂, e CF₂Cl-CF₂Cl

Moléculas	Estrutura mais Estável	Ângulo diedro (em graus) para a forma <i>gauche</i> .	Ângulo diedro Exp ¹⁰	ΔE (kcal/mol)	ΔE Exp ¹⁰
CH ₂ Br-CH ₂ Br	<i>anti</i>	69,1 F-C-C-F	-	2,13	-
CF ₂ Cl-CFCl ₂	<i>gauche</i>	61,7 Cl-C-C-Cl	(59,5 ± 3,5)	-0,27	(-0,27 ± 0,25)
CF ₂ Cl-CF ₂ Cl	<i>anti</i>	60,9 Cl-C-C-Cl	(62,5 ± 3)	0,46	(0,44 ± 0,11)

Tabela 6.2: Parâmetros moleculares para as moléculas 1,1,2trifluoro-tricloroetano e tetrafluor-1,2dicloroetano

1,1,2-Trifluoro-1,2,2tricloroetano CF ₂ Cl-CF ₂ Cl			Tetrafluoro-1,2-dicloroetano CF ₂ Cl-CFCl ₂	
	Experimental	MP2/6-311G++(2p,2d)	Experimental	MP2/6-311G++(2p,2d)
Distâncias(Å)				
C-F (Å)	(1,33 ± 0,01)	1.33	1,37 ± 0,02	1,35
C-Cl (Å)	1,74 ± 0,01	1.76	1,75 ± 0,02	1,76
C-C (Å)	1,54 ± 0,04	1.54	1,53	1.55
Ângulos (graus)				
C-C-Cl	112 ± 1,5	111	112	112
C-C-F	108 ± 1,5	109	107	109
F-C-Cl	110 ± 1	110	110	110
F-C-F	108,7	109	108,7	108,4
Cl-C-Cl	-	-	110,5	110,8

^aExperimental: Método- Difração de elétrons¹⁰

A Tabela 6.3 apresenta os resultados para o cálculo da entropia para a estrutura mais estável *anti* para a molécula de 1,2-bromoetano à temperatura ambiente, utilizando o nível de teoria MP2 utilizando e o formalismo da termodinâmica estatística, incluindo o tratamento para o efeito da rotação interna e correção não harmônica para as frequências vibracionais. O valor experimental e o cálculo teórico realizado por Pitzer e Gwinn¹² são mostrados apenas para efeito de comparação com os resultados teóricos realizados neste trabalho. Analisando-se os valores da primeira e última coluna da Tabela 6.3, pode-se ver que a entropia calculada com o conjunto de base 6-311G(2p,2d) difere apenas em 2% do valor experimental, enquanto que nos cálculos reportados por Pitzer e Gwinn, o desvio relativo para o valor experimental é da ordem de 4 %, mostrando que os resultados apresentados neste Capítulo estão em bom acordo com os dados experimentais. A correção não harmônica para entropia é praticamente desprezível, contribuído com apenas 0,1 cal/mol para o cálculo de entropia dos isômeros. Recentemente, Wong e colaboradores,¹³ utilizando o nível de cálculo MP2 com o conjunto de base aug-cc-pVTZ reportaram a entropia para estrutura *anti* da molécula de 1,2-bromoetano com o valor de 77,6 cal/mol idêntico ao reportado aqui que é de 77,1 cal/mol, mostrado na Tabela 6.3 com menos de 1% de desvio relativo entre os trabalhos. Portanto, para a molécula de 1,2-bromoetano, a aproximação utilizada neste Capítulo está em excelente acordo com os resultados reportados na literatura para o cálculo da entropia.

Tabela 6.3: Entropia experimental e teórica para a molécula de 1,2-bromoetano a $p = 1\text{atm}$ e $T = 298,15\text{K}$ em cal/mol.K.

	Experimental ^a	Pitzer ^b (1940)	Wong e colaboradores ^c (2008)	Presente Trabalho ^d
S^0	78,81	-	-	-
$S_{\text{rot-int}}$ (<i>trans</i>)		82,3	77,6	77,1
$S_{\text{rot-int}}$ (<i>gauche</i>)		81,7	-	76,8

^aEntropia experimental¹¹

^bEntropia calculada utilizando aproximação de Pitzer¹²

^cEntropia calculada utilizando aproximação de Wong¹³

^dEntropia calculada utilizando a termodinâmica estatística para a função partição com o nível MP2/6-311++G(2p,2d).

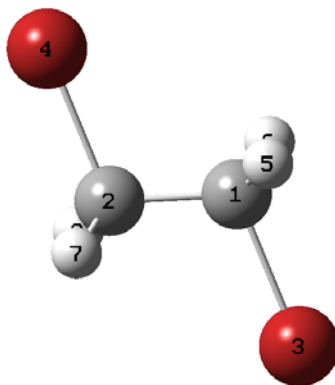


Figura 6.4: Confórmero *anti* para molécula de 1,2-bromoetano, otimizado no nível MP2.

As populações de Boltzmann em função da temperatura para o processo conformacional *anti* → *gauche* para as moléculas de $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$, $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$ e $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{Cl}$ foram apresentadas nas Tabelas 6.4 a 6.6, utilizando a mesma faixa de temperatura experimental (difração de elétrons)²⁰. Os resultados foram obtidos utilizando conjunto de base 6-311++G(2p,2p) e com nível de teoria CCSD(T). Também pode ser visto na Tabela 6.4 que o efeito da correção não harmônica para a frequência vibracional na energia térmica para a molécula de 1,2-bromoetano, é na ordem $\pm 0,04$ kcal/mol, praticamente desprezível como já previamente mostrado para as moléculas de 1,2-dicloroetano e 1,2-difluoreto, portanto, este tratamento não será abordado para as demais moléculas estudadas aqui, apenas o tratamento para os modos de baixa frequência precisa ser considerado. É importante deixar claro que o efeito da correção não harmônica para a molécula de $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$ não foi incluído explicitamente na função partição vibracional, mesmo procedimento utilizado no Capítulo 5. No presente trabalho, foi utilizada a aproximação para o oscilador harmônico para a função partição vibracional, mas as frequências não harmônicas são utilizadas em lugar dos valores harmônicos.

A respeito da molécula de 1,2-bromoetano, a aproximação para rotação impedida mostrou-se mais apropriada para o cálculo da função partição vibracional utilizando o nível de cálculo MP2/6-311++G(2d,2p). Aqui foram realizados cálculos para as populações conformacionais utilizando especificamente a função partição vibracional contendo o tratamento para os modos de baixa frequência proposto por Ayala e Schlegel¹⁴ e implementada no programa Gaussian,¹⁵ que foram determinadas

também experimentalmente pelo método de difração de elétrons com uma precisão de ($\pm 5\%$) para a população conformacional. Uma análise dos modos de baixa frequência para o acordo teórico com a população experimental pode ser feita a partir das Tabelas 6.4-a, 6.4-b e 6.4-c.

A aproximação para rotação impedida, Tabela 6.4-a, para o cálculo da função partição vibracional para descrever as espécies conformacionais para a molécula de 1,2-bromoetano leva a um acordo razoável (1~13% de desvio relativo) com a população conformacional experimental em fase gás. Observa-se também que quando os 3N-6 modos são tratados como osciladores harmônicos, ou os modos de baixa frequência são negligenciados (4 modos vibracionais a temperatura ambiente) na função partição vibracional, o acordo não é alcançado.

Para uma melhor descrição da correlação eletrônica, foram realizados cálculos no ponto estacionário utilizando nível de teoria MP4(SDTQ)/6-311G++(3df,3pd)//MP2/6-311G++(2d,2p) e CCSD(T)/6-311G++(3df,3pd)//MP2/6-311G++(2d,2p), mesmo assim, um melhor acordo com o experimento não foi obtido, os resultados das populações conformacionais das Tabelas 6.4-b e 6.4-c são praticamente idênticos ao da Tabela 6.4-a.

Para a molécula de $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$, o acordo com a população experimental para a população conformacional, não foi obtido. Uma interessante característica que pode ser observada nas Tabelas 6.5-a, é o fato de que o procedimento adotado para o tratamento dos modos de baixa frequência para rotação impedida, leva a pequena correção quando comparadas às correções obtidas para as moléculas de 1,2-dicloroetano (Tabela 5.5), 1,2-dibromoetano (Tabela 6.4) e $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{Cl}$ providenciando uma pequena melhora da população conformacional em relação quando todos os 3N-6 modos são considerados osciladores harmônicos. Só que também neste caso, da mesma forma do estudo feito para a molécula de 1,2-difluoretano¹⁹ este procedimento não obteve sucesso. O procedimento adotado aqui em desprezar os modos de baixa frequência para a molécula não surtiu efeito para a molécula $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{Cl}$, análogo ao estudo feito para a molécula de ciclononano.³⁸ e 1,2-difluoretano. Olhando os valores individuais para a correção da rotação impedida, pode-se ver que o problema também está na forma *gauche* para a molécula de $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$, idem ao estudo realizado para molécula 1,2-difluoretano¹⁹. Por exemplo, para a molécula de 1,2-dibromoetano, os respectivos valores para correção a contribuição entrópica são: $\text{TS}^{\text{Hind-Rot}}_{\text{anti}} = 0,17$ e $\text{TS}^{\text{Hind-Rot}}_{\text{gauche}} = 1,85$ kJ/mol. Entretanto, para a molécula $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$, os valores estão diferentes com a correção

para a forma *gauche* praticamente igual a forma *anti*, $TS^{\text{Hind-Rot}}_{\text{anti}} = 0,06$ e $TS^{\text{Hind-Rot}}_{\text{gauche}} = 0,07$ kJ/mol. Portanto, isso mostra que a correção para rotação impedida para a estrutura *gauche* da molécula de $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$ deveria ser análoga a correção 1,2-bromoetano (na faixa de 1,67 kJ/mol), e 1,2-cloroetano, porém tendo valor negativo. Apesar de não termos os dados experimentais de entropia para a molécula de $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$ fica evidente que o problema para o acordo da população conformacional para o processo *anti* \leftrightarrow *gauche* está na combinação da mecânica quântica com a aproximação da termodinâmica estatística, idem aos resultados reportados no Capítulo 5 para a molécula de 1,2- difluoretano onde a forma *gauche* também é a mais estável. Nas Tabelas 6.5-b e 6.5-c, foram também realizados cálculos de energia no ponto estacionário utilizando nível de teoria MP4(SDTQ)/6-311G++(3df,3pd)//MP2/6-311G++(2d,2p) e CCSD(T)/6-311G++(3df,3pd)//MP2/6-311G++(2d,2p), idem ao procedimento adotado para a molécula de 1,2-bromoetano. Os resultados obtidos são praticamente idênticos ao da Tabela 6.5-a.

Para a molécula de $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{Cl}$ os dados teóricos calculados neste trabalho para a população conformacional estão em bom acordo com os dados experimentais. Observando a segunda coluna da Tabela 6.6, quando os 3N-6 modos são tratados com aproximação harmônica para o cálculo da função partição vibracional, os resultados teóricos estão em desacordo com os dados experimentais. Observando a quinta coluna da Tabela 6.6, quando os modos de baixa frequência são ignorados (4 modos), o acordo com experimento também não é alcançado. Quando os modos de baixa frequência são tratados com a aproximação de Ayala e Schlegel¹⁴ para rotação impedida, os valores teóricos para as populações conformacionais *anti* \rightarrow *gauche* estão em bom acordo com os dados experimentais.

Tabela 6.4-a: Energia relativa livre de Gibbs para o processo *anti* → *gauche* para a molécula de 1,2-bromoetano calculada com nível CCSD(T)/6-311G++(2d,2p)//MP2/6-311G++(2d,2p). Os valores experimentais estão representados entre colchete. (valores em kcal/mol).

T=298K				
$\Delta E_{\text{ele-nuc}}$	$\Delta G_{3N-6}^{(a)}$	$\Delta G_{\text{Anh}}^{(b)}$	$\Delta G_{\text{HO}}^{(c)}$	$\Delta G(\text{rot-imp})^{(d)}$
2.136	2.106	0.0444	1.763	1.728
Trans	0.0		0.0	0.0
Pop %	97% [89 ± 5]%(^e)	52% [89 ± 5]%(^e)	95%[89 ± 5]%(^e)	95%[89 ± 5]%(^e)
Gauche				
Pop%	3% [11 ± 5]%(^e)	48% [11 ± 5]%(^e)	5.0%[11 ± 5]%(^e)	5%[11 ± 5]%(^e)

^a ΔG_{3N-6} energia relativa livre de Gibbs utilizando aproximação harmônica .

^b ΔG_{3N-6} energia relativa livre de Gibbs utilizando aproximação não harmônica.

^c ΔG_{HO} energia relativa livre de Gibbs negligenciando os modos de baixa frequência (4 modos).

^d $\Delta G(\text{hind-rot})$ energia relativa livre de Gibbs utilizando aproximação para rotação impedida.

^eValor experimental (difração de elétrons)²⁰ entre colchetes.

Tabela 6.4-b: Energia relativa livre de Gibbs para o processo *anti* → *gauche* para a molécula de 1,2-bromoetano calculada com nível MP4(SDTQ)/6-311G++(3df,3pd)//MP2/6-311G++(2d,2p). Os valores experimentais estão representados entre colchete. (valores em kcal/mol)

$\Delta E_{\text{ele-nuc}}$	$\Delta G_{3N-6}^{(a)}$	$\Delta G_{\text{HO}}^{(c)}$	$\Delta G(\text{rot-imp})^{(d)}$
1,849	-1,8796	-2,222	-2.201
Trans	0,0	0,0	0,0
Pop %	96% [89 ± 5]%(^e)	98% [89 ± 5]%(^e)	97% [89 ± 5]%(^e)
Gauche			
Pop %	4%[11 ± 5]%(^e)	2% [11 ± 5]%(^e)	3%[11 ± 5]%(^e)

^a ΔG_{3N-6} energia relativa livre de Gibbs utilizando aproximação harmônica .

^c ΔG_{HO} energia relativa livre de Gibbs negligenciando os modos de baixa frequência (4 modos).

^d $\Delta G(\text{hind-rot})$ energia relativa livre de Gibbs utilizando aproximação para rotação impedida.

^eValor experimental (difração de elétrons)²⁰ entre colchetes.

Tabela 6.4-c: Energia relativa livre de Gibbs para o processo *anti* → *gauche* para a molécula de 1,2-bromoetano calculada com nível CCSD(T)/6-311G++(3df,3dp)//MP2/6-311G++(2d,2p). Os valores experimentais estão representados entre colchetes. (valores em kcal/mol)

$\Delta E_{\text{ele-nuc}}$	$\Delta G_{3N-6}^{(a)}$	$\Delta G_{\text{HO}}^{(c)}$	$\Delta G(\text{rot-imp})^{(d)}$
1,921	-1,953	-2,293	-2,153
Trans	0,0	0,0	0,0
Pop %	96% [89 ± 5]%(^e)	98% [89 ± 5]%(^e)	97% [89 ± 5]%(^e)
Gauche			
Pop%	4% [11 ± 5]%(^e)	2% [11 ± 5]%(^e)	3% [11 ± 5]%(^e)

^a ΔG_{3N-6} energia relativa livre de Gibbs utilizando aproximação harmônica .

^c ΔG_{HO} energia relativa livre de Gibbs negligenciando os modos de baixa frequência (4 modos) .

^d $\Delta G(\text{hind-rot})$ energia relativa livre de Gibbs utilizando aproximação para rotação impedida.

^eValor experimental (difração de elétrons)²⁰ entre colchetes.

Tabela 6.5-a: Energia relativa livre de Gibbs para o processo *gauche* → *anti* para a molécula de CF₂Cl-CFCl₂ calculada com nível CCSD(T)/6-311G++(2d,2p)//MP2/6-311G++(2d,2p). Os valores experimentais estão representados entre colchetes. (valores em kcal/mol)

T = 293 K						
$\Delta E_{\text{ele-nuc}}$	$\Delta G_{3N-6}^{(a)}$	$\Delta G_{\text{T}}(3N-6)$	$\Delta G_{\text{HO}}^{(b)}$	$\Delta G_{\text{T}}(\text{HO})$	$\Delta G(\text{rot-imp})^{(c)}$	$\Delta G_{\text{T}}(\text{rot-imp})$
0.2704	0.2952	0.0248	0.2798	0.00681	1.0023	0.9823
Gauche	0.0		0.0		0.0	
Pop %	62 [76 ± 7]%(^d)		62 [76 ± 7]%(^d)		85 [76 ± 7]%(^d)	
Trans						
Pop %	38 [24 ± 7]%(^d)		38 [24 ± 7]%(^d)		15 [24 ± 7]%(^d)	

^a ΔG_{3N-6} energia relativa livre de Gibbs utilizando aproximação harmônica .

^b ΔG_{HO} energia relativa livre de Gibbs negligenciando os modos de baixa frequência (4 modos) .

^c $\Delta G(\text{hind-rot})$ energia relativa livre de Gibbs utilizando aproximação para rotação impedida.

^dValor experimental (difração de elétrons)²⁰ entre colchetes.

Tabela 6.5-b: Energia relativa livre de Gibbs para o processo *gauche* → *anti* para a molécula de CF₂Cl-CFCl₂ calculada com nível MP4(SDTQ)/6-311G++(3df,3pd)//MP2/6-311G++(2d,2p). Os valores experimentais estão representados entre colchete. (valores em kcal/mol).

$\Delta E_{\text{ele-nuc}}$	$\Delta G_{3N-6}^{(a)}$	$\Delta G_{\text{HO}}^{(b)}$	$\Delta G(\text{rot-imp})^{(c)}$
0,1226	0,147	0,132	0,129
Gauche	0.0	0.0	0.0
Pop %	56 [76 ± 7] % ^(d)	56[76 ± 7] % ^(d)	57% [76 ± 7] % ^(d)
Trans			
Pop%	44% [24 ± 7] % ^(d)	44% [24 ± 7] % ^(d)	43% [24 ± 7] % ^(d)

^a ΔG_{3N-6} energia relativa livre de Gibbs utilizando aproximação harmônica .

^b ΔG_{HO} energia relativa livre de Gibbs negligenciando os modos de baixa frequência (4 modos).

^c $\Delta G(\text{hind-rot})$ energia relativa livre de Gibbs utilizando aproximação para rotação impedida.

^dValor experimental (difração de elétrons)²⁰ entre colchetes.

Tabela 6.5-c: Energia relativa livre de Gibbs para o processo *gauche* → *anti* para a molécula de CF₂Cl-CFCl₂ calculada com nível CCSD(T)/6-311G++(3df,3pd)//MP2/6-311G++(2d,2p). Os valores experimentais estão representados entre colchete. (valores em kcal/mol).

T = 293 K			
$\Delta E_{\text{ele-nuc}}$	$\Delta G_{3N-6}^{(a)}$	$\Delta G_{\text{HO}}^{(b)}$	$\Delta G(\text{rot-imp})^{(c)}$
0,1908	0.2156	0.2001	0,198
Gauche	0.0	0.0	0.0
Pop%	59[76 ± 7] % ^(d)	58[76 ± 7] % ^(d)	58[76 ± 7] % ^(d)
Trans			
Pop%	41 [24 ± 7] % ^(d)	42[24 ± 7] % ^(d)	41[24 ± 7] % ^(d)

^a ΔG_{3N-6} energia relativa livre de Gibbs utilizando aproximação harmônica .

^b ΔG_{HO} energia relativa livre de Gibbs negligenciando os modos de baixa frequência (4 modos)

^c $\Delta G(\text{hind-rot})$ energia relativa livre de Gibbs utilizando aproximação para rotação impedida

^dValor experimental (difração de elétrons)²⁰ entre colchetes.

Tabela 6.6: Energia relativa livre de Gibbs para o processo *anti* → *gauche* para a molécula de CF₂Cl-CF₂Cl calculada com nível CCSD(T)/6-311G++(2d,2p)//MP2/6-311G++(2d,2p). Os valores experimentais estão representados entre colchete. (valores em kcal/mol)

T = 283 K						
$\Delta E_{\text{ele-nuc}}$	$\Delta G_{3N-6}^{(a)}$	$\Delta G_T(3N-6)$	$\Delta G_{\text{HO}}^{(b)}$	$\Delta G_T(\text{HO})$	$\Delta G(\text{hindrot})^{(c)}$	$\Delta G_T(\text{hind-rot})$
0.4661	0.4556	-0.01045	0.5600	0.0909	0.010847	0.010847
Gauche	0.0		0.0		0.0	
Pop %	69 [48 ± 5]%		73[48 ± 5]%		50 [48 ± 5]%	
Trans						
Pop%	31[52 ± 5]%		27[52 ± 5]%		50[52 ± 5]%	

^a ΔG_{3N-6} energia relativa livre de Gibbs utilizando aproximação harmônica .

^b ΔG_{HO} energia relativa livre de Gibbs negligenciando os modos de baixa frequência (4 modos)

^c $\Delta G(\text{hind-rot})$ energia relativa livre de Gibbs utilizando aproximação para rotação impedida

^dValor experimental (difração de elétrons)²⁰ entre colchetes.

6.4 Conclusões

Neste trabalho, foram utilizados métodos de química quântica para o cálculo de parâmetros geométricos e frequências harmônicas no nível (MP2/6-311++G(2p,2d) para avaliar a função partição rotacional e vibracional e a correção térmica ΔG_T . Para o cálculo da correção térmica, foi utilizado o tratamento para os modos de baixa frequência e correção não harmônica para as frequências vibracionais da molécula de 1,2-bromoetano, utilizando a função partição do oscilador harmônico. Como já era previsto, e comprovado para estudos feitos para moléculas de 1,2-dicloroetano, 1,2-difluoreto e no presente trabalho para a molécula de 1,2-dibromoetano, a inclusão correção não harmônica não foi satisfatória para um melhor acordo teórico em relação aos valores experimentais, contribuindo com menos de 1% para uma possível melhora da população conformacional para as moléculas estudadas. Também foram realizados cálculos altamente correlacionados CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd) de energia relativa ($\Delta E_{\text{ele-nuc}}$) no ponto para melhor descrever a energia relativa livre de Gibbs (ΔG) e valores para a população conformacional, sendo que, os valores obtidos para esse nível de correlação são praticamente iguais aos cálculos utilizando o nível MP2/6-311++G(2p,2d). As moléculas selecionadas para o estudo foram: 1,2-bromoetano, 1,1,2-Trifluoro-1,2,2tricloroetano e tetrafluoro-1,2-dicloroetano.

Para a molécula de $\text{CH}_2\text{Br-CH}_2\text{Br}$ não foram encontrados dados de parâmetros estruturais para uma melhor comparação com os resultados teóricos obtidos. Os resultados reportados neste trabalho para o cálculo de entropia estão em excelente acordo com os dados experimentais.

Os resultados obtidos (parâmetros estruturais, energia relativa e população conformacional) neste trabalho para a molécula de $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{Cl}$, utilizado o formalismo da termodinâmica estatística também estão em bom acordo com os dados experimentais.

O “efeito gauche” reportado para a molécula de 1,2-difluoreto no capítulo 5 desta Tese se aplica para a molécula de $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$ estudada aqui. Qualquer desacordo com o valor experimental para o cálculo da população conformacional *gauche* \rightarrow *anti* não pode ser atribuído apenas ao nível de teoria *ab initio* utilizado neste trabalho. Isso pode ser visto nas Tabelas 6.1 e 6.2 que as variações nas propriedades moleculares (parâmetros estruturais e energia relativa) determinados como nível *ab initio* MP2 estão em excelente acordo com os valores experimentais, certamente

inferiores a incerteza experimental (2-5%). Portanto, pode-se afirmar que o uso do método *ab initio* utilizado neste trabalho para analisar os dados e o desempenho dos modelos teóricos para o cálculo da função partição molecular, utilizando o formalismo da termodinâmica estatística, assim como, valores para energia livre de Gibbs, conduz a bons valores teóricos de propriedades termodinâmicas.

6.5 Referências Bibliográficas

- 1 – Almenningen, A.; Bastiansen, O.; Haaland A.; Seip, H. M.; *Angew. Chem.* **1965**, *4*, 819.
- 2 - D.A. McQuarrie, *Statistical Thermodynamics* (University Science Books, Mill Valley, CA, **1973**).
- 3 - Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2314.
- 4 - Barone, V. Vibrational *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 3059.
- 5 - Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 014108.
- 6 – Bastiansen, O.; Hassel, O.; *Tidsskrift for Kiemi, Bergvesen og Metallurgi* **1946**, *8*, 96
- 7 - Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- 8 - Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. v. R. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294. Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265.
- 9 - Bartlett, R. J.; Stanton, J. F. in *Rev. Computat. Chem., Applications of Post-Hartree-Fock Methods*, eds. Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B., Vol. 5, Chapter 2, VCH Publishers, Inc: New York, 1994 Vol. 2, pp 65-169.
- 10 – Iwasaki, M. *Bull Chem. Soc. Japan*, **1959**, *32*, 205.
- 11 - Pitzer, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1940** *62*, 331.
- 12 – Pitzer, K. S.; Gwinn, W.D. *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 4.
- 13 - Wong, B. M.; Fadri, M. M.; Raman, S. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 481.
- 14 - Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2314.
- 15 - Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, J. MoC.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.;

Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision B.04; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 2003.

16 - De Almeida, W. B. *Química Nova* **2000**, 23, 600.

17 - Dos Santos, H. F.; Rocha, W. R.; De Almeida, W. B. *Chem. Phys.* **2002**, 280, 31.

18 - Anconi, C. P. A.; Nascimento Jr., C. S.; Dos Santos, H. F.; De Almeida, W. B. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 418, 459.

19- Franco, M. L.; Ferreira D. E. C.; Dos Santos, H. F.; De Almeida W. B. *J. Chem. Theory. Comput.* **2008**, 4(5), 728-739.

20 - W.J. Orville-Thomas, Ed., *Internal Rotation in Molecules* (John Wiley & Sons, London, **1974**).

Capítulo 7

Considerações Finais

Os trabalhos apresentados nesta Tese se dividem em duas etapas. Na primeira parte foi realizado um estudo da população conformacional para as moléculas de ciclononano e cicloundecano. Esta análise baseia-se na identificação dos modos de baixa frequência e sua influência no cálculo da função partição vibracional. Em ambas as moléculas de cicloalcanos estudadas, o melhor acordo com o experimento foi alcançado considerando todos os $3N-6$ modos vibracionais como harmônicos, quando os modos de baixa frequência são ignorados os resultados encontrados estão em desacordo com o experimento. Um estudo mais detalhado para tentar encontrar uma solução mais geral para moléculas semi-rígidas de cicloalcanos é praticamente impossível, primeiro devido à dificuldade de se identificar modos de baixa frequência para o cálculo da função partição vibracional, segundo que essas moléculas podem conter vários modos vibracionais acoplados nos quais em alguns casos a aproximação harmônica não pode ser considerada. A segunda etapa desta Tese foi então estudar moléculas menores do tipo etano-substituído onde se pode testar um nível de teoria *ab initio* mais elevado como MP4(SDTQ) e CCSD(T). Inicialmente a teoria foi testada para o cálculo da entropia absoluta para a molécula de etano onde os resultados estão em bom acordo com o experimento, utilizando correção anarmônica e correção para rotação impedida. No Capítulo 5 o bom acordo alcançado para a molécula de 1,2-dicloroetano, não é alcançado para a molécula de 1,2-difluoreto, deve-se deixar claro, que o desacordo obtido para a população conformacional para esta molécula não pode ser atribuído ao nível de cálculo *ab initio* empregado, sendo que a maior diferença entre as energias relativas para os níveis MP4(SDQ), MP4(SDTQ) e CCSD(T) utilizando o conjunto de base funções de base 6-311++G(3df,3dp) é da ordem de 0,25 kcal/mol, ou seja, variação insuficiente para mudar a população conformacional teórica de 1% (abaixo da precisão experimental de 2-5%). As moléculas $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}_2$ e $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ estudadas no Capítulo 6 também tiveram como foco principal o estudo da população conformacional. Para todas as moléculas estudadas neste Capítulo, a

utilização da aproximação harmônica para os $3N-6$ modos vibracionais na função partição ou a exclusão dos 4 modos de baixa frequência não é suficiente para o acordo com o experimento.

Para as moléculas de $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$ e $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ a aproximação utilizando rotação impedida para o cálculo da função partição vibracional está em bom acordo com os dados experimentais, sendo que o valor encontrado para população conformacional para a molécula de $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2\text{Cl}$, é idêntico à população experimental, mostrando que o método *ab initio* empregado é satisfatório para descrição das propriedades termodinâmicas. O estudo conformacional realizado para a molécula de $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}_2$ também não obteve êxito, equivalentemente para a molécula de 1,2-difluoretano. Ambas as moléculas têm como forma preferencial a estrutura “gauche”, sendo que um dos prováveis desacordos pode estar relacionado ao denominado de “efeito gauche” já reportado na literatura. Um outro possível desacordo pode estar relacionado às abordagens teóricas envolvidas no cálculo das energias rotacionais e vibracionais na função partição, visto que, o método *ab initio* utilizado para o cálculo das energias e frequências vibracionais foi testado com alto nível de correlação. Contudo, como foi mostrado no Capítulo 2, e nos cálculos realizados no decorrer desta Tese, não há um procedimento padrão para o tratamento dos modos de baixa frequência, ou seja, o formalismo usual da termodinâmica estatística padrão pode em alguns casos não descrever bem certas propriedades macroscópicas do sistema. Como perspectiva, a próxima etapa seria criar um modelo para tentar obter um acordo da população de Boltzmann teórica em relação à população experimental para as moléculas de 1,2-difluoretano e trifluoro-1,2-dicloroetano.

Apêndice A

As autofunções $u(\alpha)$ e os autovalores E do Hamiltoniano torcional H_T são determinados através da equação diferencial

$$\left[-F \frac{d^2}{d\alpha^2} + V(\alpha) \right] U(\alpha) = EU(\alpha), \quad (01)$$

onde $U(\alpha)$ é uma autofunção periódica em 2π e $V(\alpha)$ é uma função senoidal do tipo $\frac{1}{2}V_3(1 - \cos 3\alpha)$ podendo ser reescrita através das seguintes transformações:

$$\begin{aligned} 3\alpha + \pi &= 2x, & s &= 4V_3/9F, \\ U[(3\alpha + \pi)/2] &= M(x), & b &= 4E/9F, \end{aligned} \quad (02)$$

para a equação de Mathieu,

$$\left[\frac{d^2 M(x)}{dx^2} + \left(b - \frac{1}{2}s \right) - \frac{1}{2}s \cos 2x \right] M(x) = 0. \quad (03)$$

As soluções para a equação (03) podem ser expandidas em uma série de Fourier na forma:

$$M(x) = \sum_k c_k \cos kx + d_k \sin kx \quad (04)$$

Desde que a equação (03) não varie perante a troca de $x \rightarrow -x$, $x + \pi$ as auto funções da equação (03) podem ser escritas na forma:⁸

$$Se_{2r}(s, x) = \sum_k De_{2k}^{(2r)} \cos 2kx \text{ (periódico em } \pi \text{)}$$

(05)

$$Se_{2r+1}(s, x) = \sum_k De_{2k+1}^{(2r+1)} \cos(2k+1)x \text{ (periódico em } 2\pi \text{)}$$

Onde S é o parâmetro associado com a equação diferencial (03). Para cada tipo de funções $Se(s, x)$, encontra-se um série de autofunções indicado pelo índice sobrescrito r .

Apêndice B

$$\frac{Q^{h.o.q}}{Q^{h.o.Cl}} = \lim_{u \rightarrow 0} \frac{\frac{e^{-u/2}}{1-e^{-u}}}{\frac{1}{u}} = \frac{0}{0} = \frac{\infty}{\infty} \text{ (forma indeterminada)}$$

Usando a regra de L'Hôpital: $\lim_{u \rightarrow a} \frac{f(u)}{g(u)} = \lim_{u \rightarrow a} \frac{f'(u)}{g'(u)}$

$$\frac{Q^{h.o.q}}{Q^{h.o.Cl}} = \lim_{u \rightarrow 0} \left(\frac{ue^{-u/2}}{1-e^{-u}} \right)$$

$$\frac{Q^{h.o.q}}{Q^{h.o.Cl}} = \lim_{u \rightarrow 0} \left(\frac{1e^{-\frac{u}{2}} - \frac{1}{2}ue^{-u/2}}{e^{-u}} \right)$$

$$\frac{Q^{h.o.q}}{Q^{h.o.Cl}} = \lim_{u \rightarrow 0} \left(\frac{1e^{-0} - \frac{1}{2}0e^{-0/2}}{e^{-0}} \right) = \frac{1-0}{1} = 1$$

$$\frac{Q^{h.o.q}}{Q^{h.o.Cl}} = \frac{1-0}{1} = 1$$