



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA-IF
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Estudo da Estrutura Eletrônica de Monômeros e
Dímeros Neutros e Dicatiônicos de Moléculas
Aromáticas

CARLOS XAVIER DE OLIVEIRA

ORIENTADORA

MARIA SUELY PEDROSA MUNDIM

BRASÍLIA-DF, BRASIL
2015



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA-IF
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
Física Atômica e Molecular

Autor
CARLOS XAVIER DE OLIVEIRA

**Estudo da Estrutura Eletrônica de Monômeros e
Dímeros Neutros e Dicatiônicos de Moléculas
Aromáticas**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da
Universidade de Brasília como parte dos
requisitos necessários para obtenção do título de
Mestre em Física.

Orientadora: Profa Dra. Maria Suely Pedrosa
Mundim

BRASÍLIA-DF, BRASIL
2015

“Estudo da Estrutura Eletrônica de Monômeros e Dímeros Neutros e Dicatiônicos de Moléculas Aromáticas”

Por

Carlos Xavier de Oliveira

Dissertação submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

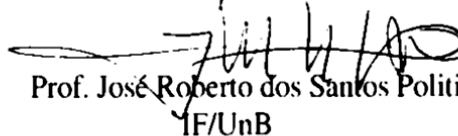
Aprovada por:



Prof.^a. Maria Suely Pedrosa Mundim
IF/UnB



Prof. Paulo Hora Acioli
NIU/USA



Prof. José Roberto dos Santos Politi
IF/UnB

Prof. Dr. Fernando de Oliveira Albuquerque
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

BRASÍLIA-DF, BRASIL
2015

“A individualidade deve existir, pois ela é o alicerce da identidade da personalidade. Não há duas pessoas iguais no universo. Mas o individualismo é prejudicial.”

Augusto Cury

A minha família, e especialmente aos meus Pais: Carlos de Oliveira e Catarina Xavier de Oliveira.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS, pela força e determinação que ele sempre me deu para buscar e conquistar meus objetivos.

Agradeço a minha família, especialmente aos meus pais, de quem tenho sempre incentivo para prosseguir lutando. Toda essa caminhada não teria sido possível sem a ajuda de vocês.

E as minhas seis irmãs: Sheila; Jane; Nazaré; Ana Paula; Zuleide e Rosana, por darem palavras de motivação, saber que a minha vida em Brasília não seria nada fácil. E a todos meus sobrinhos e parentes que são tantos que fica difícil de contar. Amo vocês!

Zuero agradecer aos meus ex-orientadores, o prof Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto e prof. Dr. Gunar Vingre da Silva Mota, pelas cartas de recomendações assinadas para ajudar ao meu ingresso no mestrado aqui na UnB. Principalmente ao último por me ajudar a decidir qual caminho tomar depois de formado.

A minha orientadora profa Dra Maria Suelly Pedrosa Mundim por aceitar o meu pedido de orientação e, por ter sido mais do que uma orientadora uma amiga que eu não posso deixar de comparar com a minha mãe ao qual tem os meus sinceros agradecimentos e respeito. Zuero também demonstrar minha gratidão ao prof Dr. Davi A. C. Ferreira do instituto de química que me co-orientou na maior parte da minha pós-graduação e que deu boas dicas sobre Estrutura Eletrônica.

Ao prof Dr Kleber C. Mundim do instituto de química, por fornecer a ajuda necessária ao trabalho que vinha desenvolvendo, como por exemplo, a utilização do Cluster do instituto de química. Ao prof Dr João Batista do instituto de química, por facilitar o meu acesso ao Cluster e por me ajudar na utilização remota.

A profa Dra Alexandra Mocellin, por tornar o ambiente de trabalho mais agradável com as suas brincadeiras!

A todos os excepcionais professores com quem tive a oportunidade de estudar e interagir durante o período no mestrado.

Agradecer aos meus amigos daqui da pós que fizeram dos meus estudos no mestrado agradável. Aos amigos de graduação que ainda fazem parte da minha vida. E também, aos meus amigos que estão no Pará, como: Danúbio, Anderson, Glauber, Flávia, Evelyn Melo e aos demais que não foram citados, pois é difícil de lembrar de todos.

RESUMO

O estudo apresentado neste trabalho de dissertação é importante para conhecer as propriedades eletrônicas de algumas moléculas orgânicas que são de interesse em Física, Química e Química Industrial; tais como o benzeno (Bz), a anilina (An) e as nitroanilinas (NAn). Esses sistemas quando ionizados podem levar a espécies metaestáveis resultando em compostos intermediários de grande reatividade. Fizemos cálculos de estrutura eletrônica utilizando o programa *Gaussian 09*, partindo das espécies neutras para duplamente ionizadas. Esses cálculos mostraram que há desestabilização de algumas ligações interatômicas dos sistemas dicatiônicos em relação aos sistemas neutros, dando origem ao processo de fragmentação molecular. Nossos estudos revelaram modificações nos comprimentos da ligação, ordens de ligação (BO) e distribuição de carga em compostos aromáticos quando comparamos os sistemas duplamente ionizados com os neutros. Também investigamos a possibilidade de formação de dímeros motivados por resultados experimentais de fotofragmentação das NAns, obtidos recentemente em nosso grupo de pesquisa, na linha PGM (Plane Grating Monochromator) do Laboratório de Luz Síncrotron do Canadá (Canadian Light Source-CA). Os experimentos de espectroscopia de massa por tempo de voo mostraram assinaturas de metaestabilidade em seus espectros de coincidência elétron-íon-íon (PEPIPICO), as quais não podem ser explicadas pela fragmentação direta de moléculas isoladas. Sabendo disso, realizamos cálculos de estrutura eletrônica com otimização de geometria nos monômeros neutros e dicatiônicos e nos dímeros dicatiônicos, com o objetivo principal de propor um modelo teórico de fotofragmentação via cálculo de estrutura eletrônica. Empregamos o método DFT para a determinação de índices de ligação de Wiberg e cargas (CHELPG), utilizamos o funcional e o sistema de base *UB3LYP/aug-cc-pVDZ* para os cálculos dos monômeros. Já para os dímeros, usamos o funcional corrigido de longo alcance *UwB97X-D/aug-cc-pVDZ* de Head-Gordon. A partir da função de onda calculada anteriormente no *Gaussian 09*, determinamos as densidades eletrônicas e analisamos os mapas de contorno das densidades eletrônicas dos monômeros utilizando o programa Chemissian. As informações topológicas das ligações químicas entre pares de átomos, assim como, seus pontos críticos de ligação (BCP) foram investigadas utilizando a *Teoria Quântica de Átomos em Moléculas* (QTAIM). Essas grandezas foram esquematizadas utilizando o programa AIMAll. Concluímos que os monômeros dicatiônicos, apresentam maiores estiramentos das ligações nos pares de átomos do Benzeno $r(C_1-C_2)$ e $r(C_4-C_5)$; da Anilina $r(C_2-C_3)$ e $r(C_7-C_2)$; da Ortonitroanilina $r(C_2-C_3)$, $r(C_3-C_4)$, $r(C_3-N_9)$ e $r(C_7-C_2)$; da metanitroanilina $r(C_4-C_5)$, $r(C_4-N_9)$ e $r(C_7-C_2)$ e por último da paranitroanilina $r(C_2-C_3)$, $r(C_4-C_5)$, $r(C_5-C_6)$, $r(C_5-N_9)$ e $r(C_7-C_2)$. Sendo que o processo de transferência de carga e distribuição eletrônica nas nitroanilinas acontece na região do grupo doador de elétrons $-NO_2$. Nos sistemas diméricos encontramos que os pontos críticos de ligação nos grupos $-NH_2$ e $-NO_2$ estabilizam suas densidades de cargas aproximadamente em $0.3 e/a_0^3$ e $0.5 e/a_0^3$ dando origem a ligações intermoleculares, o que estabiliza os sistemas An^{2+} , $oNAn^{2+}$, $mNAn^{2+}$ e $pNAn^{2+}$.

Palavras Chave: Nitroanilinas, Estrutura Eletrônica, QTAIM, DFT.

ABSTRACT

The study presented in this dissertation is important to know the electronic properties of some organic molecules that are of interest in Physics, Chemistry and Industrial Chemistry; such as benzene (Bz), aniline (An) and the nitroanilines (NAn). These systems when ionized can lead to metastable species resulting in intermediate compounds of great reactivity. We made electronic structure calculations using the Gaussian 09 program, starting from the neutral species to doubly ionized. These calculations showed that there is destabilization of some of the interatomic bonds in dicationics in relation to neutral systems, giving rise to molecular fragmentation process. Our studies revealed changes in the bond length, the bond order (BO) and the charge distribution in aromatic compounds when comparing the doubly ionized systems with neutral. We also investigated the possibility of dimer formation motivated by photofragmentation experimental results of nitroaniline, recently obtained in our research group, in beamline PGM (Plane Grating Monochromator) of Canadian Light Source Laboratory - CA. Time of Flight Mass spectroscopy experiments showed metastability signatures in the coincidence spectra electron-ion-ion (PEPIPICO), which cannot be explained by direct fragmentation of single molecules. Knowing this, we performed electronic structure calculations with geometry optimization in neutral and dicationic monomers and dicationic dimers, with the main objective to propose a theoretical model of photofragmentation via electronic structure calculation. We employ DFT method for determining the bonding index of Wiberg and charges (CHELPG), we use the functional and the base system UB3LYP / aug-cc-pVDZ for calculation of the monomers. As for the dimers, we use the corrected functional long-range UwB97X-D / aug-cc-pVDZ of Head-Gordon. From the wave function calculated earlier in Gaussian 09, we determine the electronic densities and analyze the contour maps of the electronic densities of the monomers using Chemissian program. The topological information of the chemical bonds between pairs of atoms, as well as its bond critical point (BCP) were investigated using the Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM). These quantities were outlined using the AIMAll program. We conclude that dicationic monomers have larger stretches of the bonds in the atoms pairs of benzene $r(C_1-C_2)$ and $r(C_4-C_5)$; of aniline $r(C_2-C_3)$ and $r(C_2-C_7)$; of ortho-nitroaniline $r(C_2-C_3)$ $r(C_3-C_4)$ $r(C_3-N_9)$ $r(C_2-C_7)$; of meta-nitroaniline $r(C_4-C_5)$, $r(C_4-N_9)$ and $r(C_2-C_7)$ and finally the para-nitroaniline $r(C_2-C_3)$ $r(C_4-C_5)$, $r(C_5-C_6)$ $r(C_5-N_9)$ and $r(C_2-C_7)$. Since the charge transfer process and the electronic distribution in nitroanilines happens in the electrons donor group region $-NO_2$. In dimeric systems we found that the critical points in bond groups $-NH_2$ and $-NO_2$ stabilize their charge densities approximately in $0.3 e/a_0^3$ and $0.5 e/a_0^3$ resulting in intermolecular bonds, which stabilizes An^{2+} , $oNAn^{2+}$, $mNAn^{2+}$ and $pNAn^{2+}$.

Keywords: Nitroanilines, Electronic Structure, QTAIM, DFT.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Parte inferior: o espectro de massa de tempo de voo de foto-íons detectados com a energia dos fótons definido para 32,10 eV. Parte superior: coincidências de tempos de voo entre pares de íons gerados de um mesmo pulso de fótons, na mesma energia.....	3
Figura 1.2 – Estrutura molecular do benzeno.....	5
Figura 1.3 – Estrutura molecular da anilina.....	5
Figura 1.4 – Estrutura molecular da orto-nitroanilina.....	6
Figura 1.5 – Estrutura molecular da meta-nitroanilina.....	7
Figura 1.6 – Estrutura molecular da para-nitroanilina.....	7
Figura 2.1 - Comparação da função de base STO ($e^{-\alpha r}$) entre GTO ($e^{-\alpha r^2}$)	12
Figura 2.2 - (a) a estrutura molecular da orto-nitroanilina neutra com uma indicação da região mostrada no mapa de relevo da densidade de elétrons no plano do anel aromático mostrando em (b) posições máximos dos núcleos de carbono, oxigênio e nitrogênio e picos menores nas posições dos núcleos de átomo de hidrogênio.....	25
Figura 2.3 - Molécula de Tetrahedrane (C_4H_4) com representação dos seus diferentes pontos críticos discriminado em (a) e (b).....	27
Figura 2.4 - Representações de mapas de densidade eletrônica com suas superfícies inter-atômicas e mapas de vetores gradientes, ambos da molécula de benzeno neutra. Sendo estas, representadas por mapa de densidade eletrônica em (a), mapa de densidade eletrônica com pontos críticos em (b), mapas de densidade eletrônica e vetor gradiente em (c) e mapa de vetor gradiente e pontos críticos (d).....	29
Figura 2.5 - Ilustração esquemática do ponto crítico de ligação (BCP) entre dois átomos A e B e a orientação tridimensional (x, y, z) das elipçidades λ_1 , λ_2 e λ_3	30
Figura 3.1 - Estrutura molecular do benzeno neutro em (a) e duplamente ionizado em (b)....	33
Figura 3.2 - As ordens de ligação em função dos pares de átomos das estruturas moleculares do benzeno neutro e dicatiônico, destacando os dois pontos de menores ordens de ligação....	34
Figura 3.3 – Um recorte dos mapas de densidade total de elétrons do benzeno neutro em (a) e dicatiônico em (b), mostrando que as densidades eletrônicas ou concentrações de cargas são distintas entre os pares de átomos.....	35
Figura 3.4 - Estrutura molecular da anilina neutra em (a) e duplamente ionizada em (b).....	36
Figura 3.5 - As ordens de ligação em função dos pares de átomos das estruturas moleculares da anilina neutro e dicatiônica, destacando os dois pontos de menores ordens de ligação.....	37
Figura 3.6 - Um recorte dos mapas de densidade total de elétrons da anilina neutra em (a) e dicatiônica em (b), mostrando que as densidades eletrônicas ou concentrações de cargas são distintas entre os pares de átomos.....	38

Figura 3.7 - Estrutura molecular da o-nitroanilina neutra em (a) e duplamente ionizada em (b).....	39
Figura 3.8 - As ordens de ligação em função dos pares de átomos das estruturas moleculares da o-nitroanilina neutra e dicatiônica, destacando os dois pontos de menores ordens de ligação.....	40
Figura 3.9 - Um recorte dos mapas de densidade total de elétrons da o-nitroanilina neutra em (a) e dicatiônica em (b), mostrando que as densidades eletrônicas ou concentrações de cargas são distintas entre os pares de átomos.....	41
Figura 3.10 - Estrutura molecular da m-nitroanilina neutra em (a) e duplamente ionizada em (b).....	42
Figura 3.11 - As ordens de ligação em função dos pares de átomos das estruturas moleculares da m-nitroanilina neutra e dicatiônica, destacando os três pontos de menores ordens de ligação.....	43
Figura 3.12 - Um recorte dos mapas de densidade total de elétrons da m-nitroanilina neutra em (a) e dicatiônica em (b), mostrando que as densidades eletrônicas ou concentrações de cargas são distintas entre os pares de átomos.....	44
Figura 3.13 - Estrutura molecular da p-nitroanilina neutra em (a) e duplamente ionizada em (b).....	45
Figura 3.14 - As ordens de ligação em função dos pares de átomos das estruturas moleculares da p-nitroanilina neutra e dicatiônica, destacando os dois pontos de menores ordens de ligação.....	46
Figura 3.15 - Um recorte dos mapas de densidade total de elétrons da p-nitroanilina neutra em (a) e dicatiônica em (b), mostrando que as densidades eletrônicas ou concentrações de cargas são distintas entre os pares de átomos.....	47
Figura 3.16 – Os comprimentos das ligações em função dos pares de átomos para as espécies neutras.....	48
Figura 3.17 – Os comprimentos das ligações em função dos pares de átomos para as espécies duplamente carregadas.....	48
Figura 3.18 – Fórmula estrutural das nitroanilinas com as suas posições isoméricas em X...49	
Figura 3.19 - Mapas de energias de superfícies de potenciais eletrostáticos (com 0,0004 elétrons/au ³ superfície de isodensidade de eletrônica) para os Benzenos (a) e (b), anilinas (c) e (d), oNAns (e) e (f), mNAns (g) e (h) pNA (i) e (j); nas suas formas neutras e dicatiônicas, respectivamente. As regiões em vermelho mostram densidade de carga negativa, enquanto que, as regiões em branco, anil e azul, densidades de carga mais positiva.....	51
Figura 3.20 – Descrição da ligação de hidrogênio na oNAn neutra em (I) e na oNAn ²⁺ dicatiônica em (II).....	52

Figura 4.1 - Estrutura molecular do dímero de anilina duplamente ionizada antes da convergência em (a) e depois da convergência em (b).....	55
Figura 4.2 - Estrutura molecular do dímero de o-nitroanilina duplamente ionizada antes da convergência em (a) e depois da convergência em (b).....	57
Figura 4.3 - Estrutura molecular do dímero de m-nitroanilina duplamente ionizada antes da convergência em (a) e depois da convergência em (b).....	58
Figura 4.4 - Estrutura molecular do dímero de p-nitroanilina duplamente ionizada antes da convergência em (a) e depois da convergência em (b).....	59
Figura 4.5 – Mapas de superfícies de energias potencial eletrostático (com 0,0004 elétrons/au ³ superfície de isodensidade de eletrônica) dos seguintes dímeros dicatiônicos em diferentes perspectivas: anilina em (a) e o-nitroanilina em (b). Ambos apresentam deslocalização eletrônica nos grupos –NH ₂ doadores e aceptadores –NO ₂ de elétrons.....	62
Figura 4.6 – Mapas de superfícies energias de potencial eletrostático (com 0,0004 elétrons/au ³ superfície de isodensidade de eletrônica) dos seguintes dímeros dicatiônicos em diferentes perspectivas: m-nitroanilina em (c) e p-nitroanilina em (d). Ambos apresentam deslocalização eletrônica nos grupos doadores –NH ₂ e aceptadores –NO ₂ de elétrons.....	63
Figura 4.7 - Gráfico molecular para o dímero de anilina duplamente ionizado, indicando os caminhos A, B e C. E as propriedades das ligações listadas na tabela 4.5.....	64
Figura 4.8 - Gráfico molecular para o dímero de o-nitroanilina duplamente ionizado, indicando os caminhos A; B; C; D; E e F. E as propriedades das ligações listadas na tabela 4.5.....	65
Figura 4.9 - Gráfico molecular para o dímero de m-nitroanilina duplamente ionizado, indicando os caminhos A; B; C; D e E. E as propriedades das ligações listadas na tabela 4.5.....	65
Figura 4.10 - Gráfico molecular para o dímero de p-nitroanilina duplamente ionizado, indicando os caminhos A; B; C; D; E; F e G. E as propriedades das ligações listadas na tabela 4.5.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Parâmetros comparativos geométricos e de cargas entre o benzeno neutro e dicatiônico, em nível de cálculo <i>UB3LYP/aug-cc-pVDZ</i>	34
Tabela 3.2 - Propriedades QTAIM sobre BCP do benzeno neutro e dicatiônico: densidade eletrônica (ρ em e/a_0^3), o laplaciano ($\nabla^2\rho$ em e/a_0^5) da densidade e elipsidades (ϵ).....	35
Tabela 3.3 - Parâmetros comparativos geométricos e de cargas entre a anilina neutra e dicatiônica, em nível de cálculo <i>UB3LYP/aug-cc-pVDZ</i>	36
Tabela 3.4 - Propriedades QTAIM sobre BCP da anilina neutra e dicatiônica: densidade eletrônica (ρ em e/a_0^3), o laplaciano ($\nabla^2\rho$ em e/a_0^5) da densidade e elipsidades (ϵ).....	38
Tabela 3.5 - Parâmetros comparativos geométricos e de cargas entre a o-nitroanilina neutra e dicatiônica, em nível de cálculo <i>UB3LYP/aug-cc-pVDZ</i>	39
Tabela 3.6 - Propriedades QTAIM sobre BCP da o-nitroanilina neutra e dicatiônica: densidade eletrônica (ρ em e/a_0^3), o laplaciano ($\nabla^2\rho$ em e/a_0^5) da densidade e elipsidades (ϵ).....	41
Tabela 3.7 - Parâmetros comparativos geométricos e de cargas entre a m-nitroanilinas neutra e dicatiônica, em nível de cálculo <i>UB3LYP/aug-cc-pVDZ</i>	42
Tabela 3.8 - Propriedades QTAIM sobre BCP da m-nitroanilina neutra e dicatiônica: densidade eletrônica (ρ em e/a_0^3), o laplaciano ($\nabla^2\rho$ em e/a_0^5) da densidade e elipsidades (ϵ).....	44
Tabela 3.9 - Parâmetros comparativos geométricos e de cargas entre a p-nitroanilina neutra e dicatiônica, em nível de cálculo <i>UB3LYP/aug-cc-pVDZ</i>	45
Tabela 3.10 - Propriedades QTAIM sobre BCP da p-nitroanilina neutra e dicatiônica: densidade eletrônica (ρ em e/a_0^3), o laplaciano ($\nabla^2\rho$ em e/a_0^5) da densidade e elipsidades (ϵ).....	47
Tabela 3.11 - Parâmetros comparativos de energias total (em eV) entre as espécies químicas neutras e dicatiônicas.....	52
Tabela 4.1 - Parâmetros geométricos e de cargas do dímero de Anilinas dicatiônicas.....	56
Tabela 4.2 - Parâmetros geométricos e de cargas da o-nitroanilinas dicatiônicas.....	57
Tabela 4.3 - Parâmetros geométricos e de cargas da m-nitroanilinas dicatiônicas.....	58
Tabela 4.4 - Parâmetros geométricos e de cargas da p-nitroanilinas dicatiônicas.....	59
Tabela 4.5 - Propriedades QTAIM sobre BCP: densidade eletrônica (ρ em e/a_0^3), o laplaciano ($\nabla^2\rho$ em e/a_0^5) da densidade e elipsidades (ϵ).....	66

LISTA DE SIGLAS

B3LYP	Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr
BCP	Bound Critical Point
BO	Bond order
CCP	Cage Critical Point
cc-pVDZ	correlation consistent valence double zeta
CHELPG	CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid based method
DFT	Density Functional Theory
GGA	Generalized Gradiente Approximation
HF	Hartree-Fock
KS	Kohn-Sham
LDA	Local Density Approximation
NA	Atrator Nuclear
NBO	Natural Bond Orbital
PGM	Plane Grating Monochromator
PM6	Parametric Method 6
QTAIM	Quantum Theory of Atoms in Molecules
RCP	Ring Critical Point

SUMÁRIO

Lista de figuras	VIII
Lista de tabelas	XI
Lista de siglas	XII
Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2 - Fundamentação Teórica	9
2.1. Funções de Base	9
2.1.1. STO.....	10
2.1.2. GTO.....	11
2.1.3. Diferenças entre o STO e GTO.....	11
2.1.4. Conjuntos de bases polarizadas.....	13
2.1.5. Conjuntos de bases difusas.....	14
2.2. A Teoria do Funcional de Densidade	15
2.2.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn.....	16
2.2.2. As equações de Kohn-Sham.....	18
2.2.3. Aproximações dos potenciais de troca e correlação.....	20
2.2.4. Aproximação da densidade local.....	20
2.2.5. Funcionais híbridos.....	22
2.3. Teoria Quântica de Átomos em Moléculas	23
2.3.1. Densidade eletrônica.....	23
2.3.2. A topologia da densidade de elétrons.....	24
2.3.3. Ponto crítico.....	26
2.3.4. Gradiente da densidade de carga.....	28
2.3.5. A elipsidade da ligação.....	29
2.3.6. Ordem de ligação.....	31
Capítulo 3 – Efeito da dupla ionização sobre a estrutura eletrônica de monômeros de benzeno, anilina e nitroanilinas	32
3.1. Introdução.....	32
3.2. Metodologia teórica.....	32
3.3. Resultados e discussões.....	33
3.4. Conclusões.....	53
Capítulo 4 - Efeito da dupla ionização sobre a estrutura eletrônica de dímeros de anilina e nitroanilinas	54
4.1. Introdução.....	54
4.2. Metodologia teórica.....	54
4.3. Resultados e discussões.....	55
4.4. Conclusão.....	67
Capítulo 5 - Conclusões e Perspectivas Futuras	68
Referências Bibliográficas	69
APÊNDICE	74

Capítulo 1 - **Introdução**

A formação de agregados de moléculas orgânicas é motivo de estudo de vários grupos de pesquisa, sejam eles experimentais ou teóricos [1-2]. Uma das motivações é a necessidade de prever estruturas que possam ser adaptadas a materiais de importância biológica [3]. Nesses sistemas as ligações de hidrogênio intermoleculares são importantes para a organização dessas moléculas, sendo muito bem tipificadas pelas nitroanilinas (NAn), que possuem a capacidade de se associarem através de ligações intermoleculares entre os grupos amino e nitro. Em especial, a m-nitroanilina (mNAn), devido à sua estrutura molecular [4,5] relativamente simples e de grande efeito eletro-óptico não linear [6-10]. Mais recentemente, foi determinado que esta mesma molécula apresenta propriedade piezoelétrica [11] e ferroelétrica [12].

O estudo apresentado neste trabalho de dissertação é importante para conhecer em termos eletrônicos quais são as propriedades associadas, a algumas moléculas orgânicas que são de interesse em Física, Química e Química Industrial, como o benzeno (Bz), a anilina (An) e as Nitroanilinas (NAn). Esses sistemas quando ionizados podem levar a espécies metaestáveis proporcionando compostos intermediários de grande reatividade. Empregar metodologias teóricas, experimentais e estudos físico-químicos de moléculas complexas como as NAns é uma ferramenta valiosa para o desenvolvimento de novos produtos industriais. Somado a esta demanda, fomos motivados a estudá-las para dar fundamentação teórica aos resultados de fotofragmentação das NAns, obtidos recentemente em nosso grupo, na linha PGM (*Plane Grating Monochromator*) do Laboratório de Luz Síncroton Canadian Light Source-CA. A existência de metaestabilidade foi observada nos experimentos de espectroscopia de massas por tempo de voo, em modo de coincidência fotoeltron-ion-ion, PEPIPICO, do inglês *PhotoElectron-PhotoIon-PhotoIon COincidence* [13] mostraram assinaturas de metaestabilidade em seus espectros, as quais não podem ser explicadas pela fragmentação direta de moléculas isoladas. Assim, realizaremos um estudo teórico buscando determinar ou indicar possíveis rotas de fragmentação, visando colaborar para o entendimento da dinâmica de fotofragmentação desses sistemas.

Em se tratando de um estudo complexo objetivando chegar a uma rota de fragmentação molecular para as espécies em estudo, propomos um protocolo de cálculo capaz de reproduzir ou pelo menos indicar com fidedignidade os resultados experimentais.

Utilizamos o programa Gaussian 09 [14] para os cálculos da estrutura eletrônica e propriedades associadas. Para as moléculas duplamente carregadas, buscamos um modelo de formação de dímeros e fragmentação dos mesmos, seguido da relaxação dos estados metaestáveis.

Como observado em espectroscopia de massa, técnica pela qual é feita análise de massa de diversas moléculas e de grande sensibilidade, tem como o ponto de análise, os fragmentos iônicos, ou como queiram fragmentos de massas que são criados e coletados por um espectrômetro de massa por tempo de voo (TOF). Os espectros de coincidência elétron-íon-íon (PEPIPICO) [13], permitem correlacionar o tempo de voo do primeiro íon com o seu complementar molecular, os quais são representados nos espectros de PEPIPICO por regiões densas nos espectros de tempo de voo. A representação gráfica deste espectro está ilustrada na figura 1.1. A existência de densos em tempos de voo superiores ao tempo do íon molecular indica que outros íons estão sendo formados ao longo do caminho por processos de recombinação ou então por dimerização. A formação de dímeros e sua posterior dissociação iônica pode passar por um estágio metaestável, permitindo observar a fragmentação ao longo do caminho para o detector. Em experimentos de coincidência (PEPIPICO) no TOF, os fragmentos que apresentam metaestabilidade deixam no espectro uma assinatura característica de cauda, identificados como tempos distintos de fragmentação. Um bom exemplo é do benzeno que sofre uma dupla ionização dissociando-se sobre a presença de radiação Síncrotron na faixa do UV (fig. 1.1).

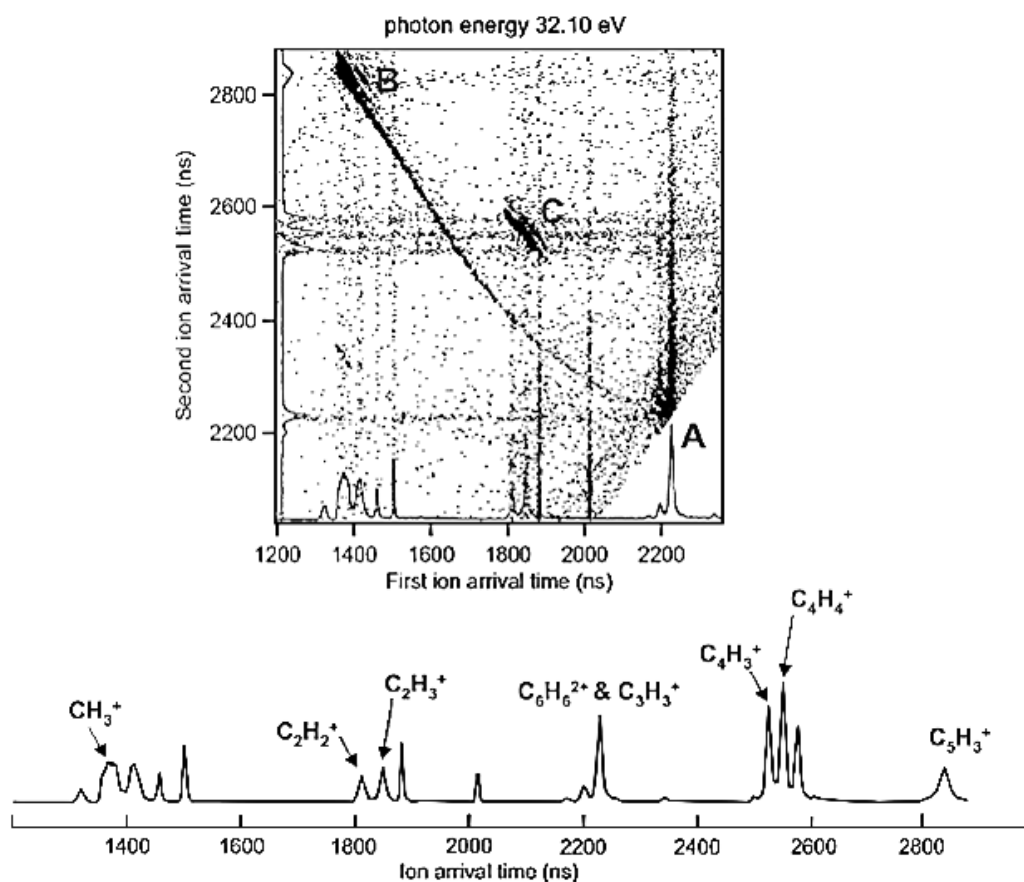


Figura 1.1 - Parte inferior: o espectro de massa de tempo de voo de foto-íons detectados com a energia dos fótons definido para 32,10 eV. Parte superior: coincidências de tempos de voo entre pares de íons gerados de um mesmo pulso de fótons, na mesma energia.

Analisando o espectro da figura 1.1 nos deparamos com três regiões de tempos específicos, A, B e C. Considerando os pontos centrais das áreas designadas por "B", temos coincidência entre os tempos ($t_1=1380$, $t_2=2850$) os quais correspondem ao par $\text{CH}_3^+/\text{C}_5\text{H}_3^+$, enquanto que aqueles em "C" correspondem aos pares $\text{C}_2\text{H}_3^+/\text{C}_4\text{H}_3^+$ e $\text{C}_2\text{H}_2^+/\text{C}_4\text{H}_4^+$ coincidências. Os pares simétricos de coincidência $\text{C}_3\text{H}_3^+/\text{C}_3\text{H}_3^+$ existem, mas estão contidos na região "A", juntamente com $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ assim como os C_3H_3^+ provenientes de ionização única de benzeno [15]. Como mostra a figura 1.1, a correlação entre os pares de íon-íon e a formação de uma cauda ligando as áreas "A" e "B" representa o dicátion $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ metaestável, dissociando-se para produzir produtos de $\text{CH}_3^+/\text{C}_5\text{H}_3^+$ [15, 16].

A abordagem espectroscópica de coincidência é uma técnica escolhida para análise de fotofragmentação. Medidas de energia e ângulo de ejeção de fotoelétrons e íons podem revelar características de estados dissociativos das moléculas e íons [17].

Moléculas como benzeno, anilina e as nitroanilinas têm sido frequentemente estudadas tanto na abordagem experimental como na teórica. Trabalhos que mostram a metaestabilidade desses sistemas podem ser encontrados na literatura [18-20]. Entretanto, resultados experimentais de fotofragmentação em fase gasosa se mostram escassos. Para isso, propusemos um protocolo de estudo visando indicar possíveis caminhos de fragmentação molecular, baseado em resultados de estrutura eletrônica utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) juntamente com a Teoria Quântica de átomos em Moléculas (QTAIM). Esses métodos têm como objetivo principal encontrar a função de onda do sistema para o estado fundamental e suas densidades eletrônicas calculadas para cada conformação no tempo das moléculas de estudo benzeno, anilina e as nitroanilinas.

Os compostos aromáticos estudados aqui possuem características próprias como:

- geométricas, em que são considerados os comprimentos e ângulos das ligações, indicam a deslocalização dos elétrons nas estruturas cíclicas;
- energéticas, que avaliam a aromaticidade do composto a partir da determinação da energia deslocalizada pelo sistema (estabilidade termodinâmica) e
- magnéticas, que se fundamentam na distribuição eletrônica, nos níveis de energia e na polarizabilidade dos átomos.

Devido às propriedades físico-químicas dos sistemas em estudo, estes são largamente utilizados no ramo industrial como é o caso do benzeno. O benzeno é uma espécie química que em temperatura ambiente apresenta-se em estado líquido, inflamável, incolor e tem um aroma doce e agradável. Tem ponto de ebulição relativamente baixo em torno de 80,1° C, evaporando-se rapidamente.

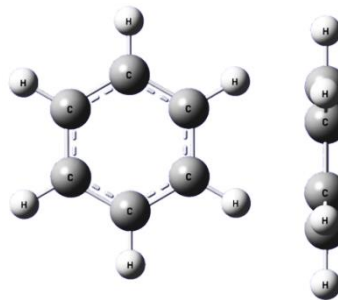


Figura 1.2 – Estrutura molecular do benzeno.

É pouco solúvel em água, mas miscível com a maior parte dos solventes orgânicos. Tem a fórmula química C_6H_6 , com características estruturais tais como: os seus átomos de carbono nos vértices de um hexágono e um átomo de hidrogênio ligado a cada átomo de carbono.

A anilina, assim como as nitroanilinas nas suas conformações isoméricas orto, meta e para, entram em nossos estudos por existirem estudos experimentais sobre dímeros que têm na sua composição estrutural o anel benzênico.

A anilina é uma molécula derivada do benzeno (C_6H_6), em que um dos hidrogênios do anel é substituído por um grupo $-NH_2$ resultando na fórmula molecular $C_6H_5NH_2$. Foi obtida pela primeira vez em 1826 a partir do índigo (*Indigofera suffruticosa*); uma espécie vegetal da família *Fabacea* e, também conhecida popularmente como anileira [21].

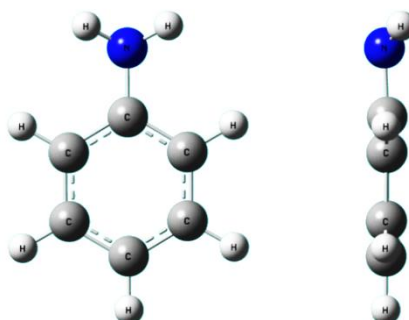


Figura 1.3 – Estrutura molecular da anilina.

Em seu estado puro, se apresenta como um líquido oleoso incolor, com odor característico, podendo oxidar lentamente com a exposição à luz solar, adquirindo tonalidade marrom-avermelhada. É bastante tóxica, possui temperatura de fusão $-6^\circ C$, de ebulição $184^\circ C$ e de ponto de auto-inflamabilidade $615^\circ C$. Possui baixa solubilidade em água e uma boa solubilidade na maioria dos solventes orgânicos como, etanol, benzeno e clorofórmio [22,23].

A anilina é uma importante matéria prima na indústria química. É usada na fabricação de espuma de poliuretano, produtos químicos agrícolas, tintas sintéticas, substâncias antioxidantes, herbicidas, fungicidas, explosivos e MDI (metileno difenil diisocianato), sendo este último responsável pelo consumo de mais de 75% da anilina produzida mundialmente [24,25]. Também é largamente empregada na indústria da borracha, na fabricação de fármacos e de inúmeros corantes. Muitos corantes têm em comum, a palavra anilina em seu nome, como por exemplo, a anilina preta, presente em uma das melhores tintas pretas conhecidas, as anilinas vermelha, amarela, azul, roxa, dentre outros [23].

A orto-nitroanilina (oNAn) é derivado de anilina, porém com grupo $-\text{NO}_2$ adicionado a sua estrutura molecular na posição orto, substituindo um hidrogênio que antes era ligado a um átomo de carbono do anel. Esta substância química possui a seguinte característica: sólido cristalino amarelado de fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.

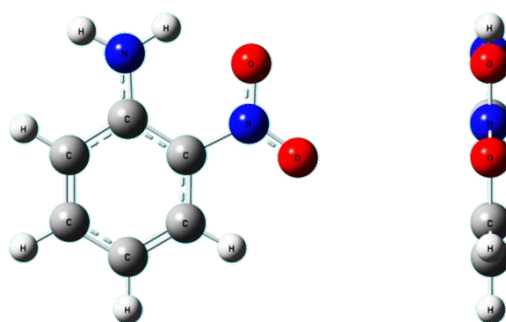


Figura 1.4 – Estrutura molecular da orto-nitroanilina.

É facilmente solúvel em água quente, etanol, éter dietílico, benzeno, acetona, clorofórmio, mas tem uma baixa solubilidade em água fria e estável em temperatura ambiente. Podendo ser de grande perigo à saúde humana, principalmente quando exposta próxima ao corpo. Caso ocorra inalação ou ingestão, os sintomas mais comuns são: dores de cabeça, náuseas, methemo-globinemia, vômitos, fraqueza e letargia. É aplicada como componente diazótico para produzir corantes insolúveis azóicos diretamente das fibras têxteis [24,25].

A meta-nitroanilina (mNAn) é um sólido cristalino amarelo de fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. É facilmente solúvel em água quente, etanol, éter dietílico, benzeno, acetona, clorofórmio, mas tem uma baixa solubilidade em água fria. É produzido por redução de m-dinitrobenzeno com polissulfureto de sódio por aquecimento na presença de limalha de ferro fundido. Tem como aplicabilidade componente diazo para produzir corantes insolúveis azo

diretamente sobre as fibras têxteis (laranja Azoamine rápido); na preparação de corantes, pigmentos, agroquímicos, produtos farmacêuticos [26];

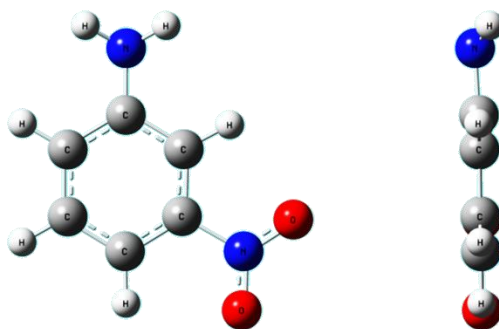


Figura 1.5 – Estrutura molecular da meta-nitroanilina.

Os sintomas de exposição a este composto podem incluir cianose e danos ao fígado. Quando inalado ou ingerido, este composto pode causar dor de cabeça, dificuldade respiratória, náuseas, vômitos, fraqueza, sonolência, irritabilidade e dermatite. Quando aquecido há decomposição desse composto com emissão de fumos tóxicos de monóxido de carbono, dióxido de carbono e óxidos de nitrogênio [27].

A para-nitroanilina (pNAn) possui fórmula molecular $C_6H_5NO_2$ e se caracteriza por apresentar em forma cristalina de cor amarela, possuir ponto de fusão de $148,5^\circ C$ e ponto de ebulição em $331,7^\circ C$. Não é solúvel em água, porém, é solúvel em benzeno, álcool, éter, acetona. Tem aplicabilidade em corantes e intermediários de antioxidantes, inibidores de corrosão e reagentes analíticos [28].

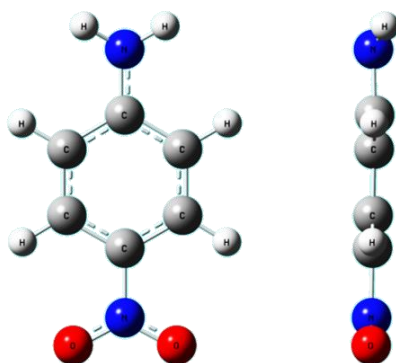


Figura 1.6 – Estrutura molecular da para-nitroanilina.

A para-nitroanilina é utilizado na síntese de polímeros foto-refrativos, como novos cromóforos em estudo analítico.

A estrutura desta dissertação está dividida em 5 capítulos. Uma introdução, onde apresentamos a motivação de nosso estudo e caracterizamos os sistemas de interesse. Os fundamentos teóricos sobre o método de cálculo e procedimento de análise são apresentados no Capítulo 2.

Nos capítulos 3 e 4 apresentamos os cálculos de estrutura eletrônica e propriedades moleculares associadas empregando os métodos DFT e QTAIM, respectivamente. , Propomos um protocolo teórico capaz de inferir sobre as possíveis rotas de fragmentação molecular de monômeros e dímeros de cada molécula, comparando-os com nossos resultados experimentais e outros existentes na literatura. No capítulo 5 apresentamos nossas conclusões finais e perspectivas. Os apêndices foram introduzidos para comparação de alguns resultados teóricos com a literatura.

Capítulo 2 - **Fundamentação Teórica**

Apresentamos neste capítulo aspectos formais da teoria quântica e da física molecular, no sentido de situar o leitor sobre a base teórica que fundamenta o estudo da estrutura eletrônica de moléculas poliatômicas. Nossa apresentação não é completa, pois existem na literatura textos clássicos completos de Mecânica Quântica e Física Atômica e Molecular, os quais serão referenciados ao longo deste capítulo quando necessário.

O trabalho de cálculo de estrutura eletrônica das moléculas anilina e nitroanilinas foram realizados com o programa Gaussian 09 [14]. Utilizamos métodos na teoria do funcional da densidade (DFT - *Density Functional Theory*) [29]. Cálculos utilizando os orbitais naturais (NBO - *Natural Bond Orbital*) [30,31] foram empregados de modo a investigar parâmetros eletrônicos como: comprimento de ligação, índices de ligação de Wiberg [32], densidade eletrônica, mapas de potencial eletrostático. Propriedades relacionadas à Teoria de Átomos em Moléculas (QTAIM - *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*) [33] como determinação pontos críticos de ligação (BCP) e grau de covalência da ligação. De forma distinta ao método Hartree - Fock que se baseia na determinação da função de onda construída a partir da expansão linear de um conjunto completo de funções de onda conhecidas, os métodos DFT resolvem a equação de Schrödinger independente do tempo, baseando-se na densidade eletrônica do sistema no estado fundamental. Neste sentido, as funções de base são fundamentais para a acurácia dos cálculos assim determinantes para o esforço computacional, tanto no método Hartree-Fock como no DFT.

Neste capítulo, abordaremos as diferenças fundamentais entre os conjuntos de base mais utilizados na literatura e descreveremos a teoria básica dos DFT e QTAIM.

2.1. **Funções de Base**

Estritamente falando, orbitais atômicos (AO) são soluções das equações de Hartree-Fock para o átomo de hidrogênio, ou seja, funções de onda para um único elétron no átomo. Existem dois tipos de funções de bases ou orbitais atômicos (AO) comumente utilizados nos cálculos de estrutura eletrônica. Orbitais do tipo Slater (STO) e orbitais do tipo gaussiana (GTO) [34]. A função de base mais utilizada é a função do tipo Gaussiana nos cálculos de química quântica.

O termo orbital atômico foi substituído por “função de base” ou “contração”, quando for o caso. No início, o Orbital Tipo Slater (STO) foi utilizado como funções de bases, devido à sua semelhança com orbitais atômicos do átomo de hidrogênio.

2.1.1. STO

John C. Slater, foi o primeiro a representar a função de onda molecular utilizando conjuntos de base atômica conhecida como orbital tipo Slater (STO). Ele ressaltou que poderia usar as funções que representavam apenas os harmônicos esféricos e um termo exponencial. Portanto, no sentido mais geral, um conjunto de base é uma tabela de números que matematicamente estima onde os elétrons podem ser encontrados e a expressão geral para função de base é dada como:

$$STO = N \exp(-\alpha r) \quad (2.1)$$

onde N é a constante de normalização, α é o expoente orbital e r é o raio em ångstroms.

Orbitais do tipo Slater são bons para representar a densidade eletrônica na região de valência, pois, a dependência exponencial em distância do núcleo aproxima-se dos orbitais hidrogenóides. Com isso, a convergência é bastante rápida quando se aumenta o número de funções. Mas não são realísticas para regiões próxima do núcleo, pois, as integrais de três e mais centros não podem ser resolvidas analiticamente.

As funções de Slater não representam a região de ligação de forma adequada, sendo, então, necessário adicionar funções de momentum angulares maiores. Outra desvantagem é que algumas das integrais de dois centro, desde os tempos de Roothaan e Ruedenberg, foram resolvidos para uma conformação co-axial da coordenada do sistemas atômico que não é a estrutura molecular. Por conseguinte, são necessários rotações e reflexões [35].

As funções deste tipo não são adequadas para cálculos rápidos de integrais de dois elétrons. Por essa razão, foi introduzido o orbital tipo gaussiana (GTO). Podemos aproximar a forma da função STO somando um número de GTOs com os coeficientes e expoentes diferentes.

2.1.2. GTO

Normalmente, as funções de base são centradas nos átomos, e por isso às vezes eles são chamados de “orbitais atômicos”. No entanto, é importante notar que isso não implica que eles sejam realmente as soluções para a equação de Schrödinger eletrônica. Na prática moderna, essas funções de base centrada no átomo são geralmente escolhidas para ser orbitais do tipo Gaussian (GTO), que têm a forma

$$GTO = N \exp(-\beta r^2) \quad (2.2)$$

em que N é a constante de normalização, β é o expoente orbital e r é o raio em ångstroms. [36].

As funções do tipo Slater (STO) são computacionalmente muito caras para o cálculo de integrais de dois elétrons. Por esta razão, os orbitais do tipo Gaussiana (GTO) foram introduzidos. A forma das funções STO pode ser aproximada por uma soma de funções GTO com diferentes expoentes e coeficientes. Mesmo que se utilize 4 ou 5 funções GTO para representar uma função STO, o cálculo das integrais de dois elétrons será muito mais rápido com esta configuração do que usando a STO original.

2.1.3. Diferenças entre o STO e GTO

A principal diferença entre o STO e os GTO está no poder do expoente r . A dependência de r^2 no expoente nos GTO é uma representação mais pobre do que nos STO. Os GTO também têm uma inclinação zero no núcleo. A GTO cai mais rapidamente com a distância r^2 do que as STO. Então, esses orbitais GTO são deficientes na descrição do comportamento próximo ao núcleo por não possuírem *cusp*. Portanto, a função de base bem comportada deve satisfazer a condição *cusp* perto dos núcleos e decaimento exponencial longe dos núcleos [37]. Enquanto, a STO satisfaz os critérios acima mencionados, GTOs não, pois a derivada é contínua na posição de um núcleo.

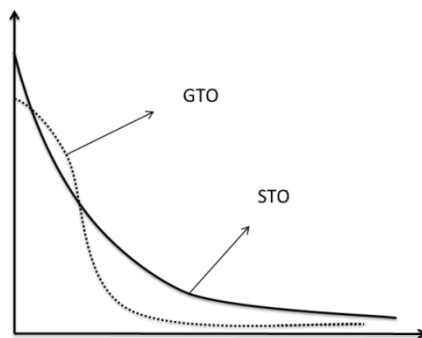


Figura 2.1 - Comparação da função de base STO (e^{-ar}) entre GTO (e^{-ar^2}) [38].

Desta forma, ambas as funções podem ser utilizadas para produzir um conjunto de bases completo, porém é necessária uma maior quantidade de GTO para representar uma STO com a mesma acurácia.

Para reproduzir um STO 1s é necessário 3 GTO, então é obtida um orbital com a forma de uma curva de Gaussiana, sem limite o que não satisfaz a condição de *cusp* [37]. Para reproduzir uma única STO são necessários muitas GTO, mas o limite de elétrons no núcleo está ausente. Esta é uma das razões da lenta convergência para os resultados das soluções exatas da função de onda para os métodos HF ou CI. Em geral, se a função de base não é uma solução formal da equação de Schrödinger sua convergência é lenta. Isso significa que mais determinantes Slater são necessários para obter o mesmo resultado. Assim, orbital tipo Slater mostra convergência mais rápida quando se aumenta o seu número. Outra vantagem do orbital tipo Slater é o tamanho da base, um orbital por elétron é de qualidade razoável e conjuntos de base múltipla zeta convergem rápido ao limite de Hartree-Fock.

Existem na literatura vários conjuntos de base que foram introduzidos nos pacotes de cálculo de estrutura eletrônica. Os mais simples são as bases mínimas. Os conjuntos de bases mínimas contém um número de funções de base suficiente para comportar o número exato dos elétrons na molécula ou átomo. Por exemplo, como átomo de hidrogênio H possui apenas 1 elétron, assim um orbital 1s é suficiente. No caso do átomo de carbono C são necessários vários orbitais para compor a base suficiente para os 6 elétrons: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z.

O conjunto de base STO-*n*G, proposto por John Pople e seu grupo, são as mais utilizadas. São conhecidas na literatura como *single-zeta*. Trata-se de uma combinação linear de "*n*" funções gaussianas primitivas compreendendo um conjunto de bases simples GTO

centrados em uma STO. Um exemplo de um conjunto de base mínima é STO-3G, que usa três funções do tipo Gaussiana (3G) por função de base, para representar os orbitais atômicos tipo Slater. Recordando que já tínhamos dito anteriormente, conjuntos de bases mínimas não são recomendados para previsões consistentes e precisas de energias moleculares. Para melhorar conjuntos de bases mínimas, é necessário introduzir o conceito de divisão de valência (Split-valence), no quais funções de base adicionais são atribuídas a cada valência do orbital atômico.

Para um conjunto de base mínima, os orbitais de caroço e valência são representados pelo mesmo número de funções Gaussianas primitivas. Na base dupla ou double-zeta, cada orbital de valência é representado por duas funções de base, mas cada orbital interno continua a ser representado por apenas uma função de base. Na base triple-zeta-valence, cada orbital de valência é representado por três funções e os orbitais internos são obtidos pela combinação de funções GTO.

Para uma melhor descrição dos resultados são necessários outros tipos de funções, como as funções de polarização e também as funções difusas. A incorporação de funções de polarização a um conjunto de bases permite deslocamento não uniforme de carga para longe dos núcleos atômicos dando uma melhor descrição eletrônica do sistema, pois através dessas funções é possível descrever as deformações sofridas pelos orbitais que participam em ligações químicas.

Quando um conjunto de base não tem a flexibilidade necessária para descrever a densidade de carga afastadas dos núcleos, erros significativos nas energias e outras propriedades moleculares podem ocorrer. Para corrigir esta limitação, conjuntos de bases são frequentemente aumentadas com funções de bases difusas.

2.1.4. Conjuntos de bases polarizadas

Existem dois métodos comuns para a designação da inclusão de funções de polarização em um conjunto de base. O primeiro método consiste em usar um asterisco (*) ou dois (**) asteriscos, após o nome de um conjunto de base Pople; por exemplo, 6-31G * ou 6-31G **. Um único asterisco (*) significa que um conjunto de funções de polarização do tipo d é adicionado a cada átomo não hidrogenóide na molécula. A dupla ** significa que um conjunto de funções de polarização de tipo d é adicionado aos não hidrogênios e um conjunto

de funções de polarização de tipo p são adicionados aos hidrogênios. Explicando de forma bem geral, o segundo método para a inclusão de funções de polarização na designação conjunto de base pela notação (L1, L2), após definido o nome base Pople; por exemplo, 6-31G (d) ou 6-31G (d, p). Essa forma tem o mesmo significado para * e **, porém com designação (d) e (d, p). A notação 6-311 (2df) significa que dois conjuntos de funções de polarização do tipo d e um conjunto de funções de polarização do tipo f são adicionados aos não hidrogênios. A segunda etiqueta na notação (L1, L2) indica as funções de polarização adicionada aos átomos de hidrogênio. A base definida 6-31G (d) não tem funções de polarização adicionadas ao hidrogênio, enquanto que a base 6-31G (d, p) tem um conjunto de funções de polarização do tipo p adicionadas aos átomos de hidrogênio. A base definida 6-311G (2df, 2pd) tem dois conjuntos de funções de polarização do tipo p e um conjunto de funções de polarização tipo d adicionados aos átomos de hidrogênio [39].

Funções de base com suplemento de função de polarização (6-31G *, 6-31G (d), DZP, cc-pVXZ, e cc-pCVXZ) adicionam funções de polarização para incorporar a natureza anisotrópica de orbitais moleculares provenientes de ligações químicas. Funções de polarização geralmente têm momentos angular maiores do que o maior momento angular dos orbitais atômicos que compõem o sistema molecular.

2.1.5. Conjuntos de bases difusas

A utilização de um conjunto funções difusas em base Pople são designadas com a seguinte notação + ou ++. A notação +, como em 6-3+G (d), significa que um conjunto de funções de base difusas do tipo s e p são adicionados a átomos diferentes de hidrogênio. A notação ++, como em 6-31++G (d), significa que um conjunto de funções difusas do tipo s e p é adicionado a cada átomo não de hidrogênio e uma função difusa do tipo s é adicionado aos átomos de hidrogênio. Essas funções difusas ajudam a contabilizar as regiões ultraperiféricas dos elétrons fracamente ligados de espécies químicas com diferentes densidades eletrônicas e distâncias significativas dos centros nucleares, por exemplo: ânions, pares isolados solitários, estados excitados e também podendo ser recomendadas para cálculos de afinidades eletrônicas, afinidades de prótons, barreiras de inversão e também ângulos de ligação em ânions [40].

Um passo maior em direção a um caminho sistemático de melhorar um conjunto de bases para descrever a energia de correlação foi à análise de orbitais atômicos naturais de Almlöf e Taylor (1991), que levou Dunning e colaboradores a proporem conjuntos de bases de valência polarizada de correlação consistente de qualidade dupla, tripla e quádrupla (correlation consistent polarized basis set of X quality - cc-pVXZ, X = D, T, Q) zeta de valência. Tais conjuntos de bases são: cc-pVDZ (correlation consistent valence double zeta) cc-pVTZ (correlation consistent valence triple zeta) cc-pVQZ (correlation consistent valence quadruple zeta), cc-pV5Z (correlation consistent valence quintuple zeta), aug-cc-pVDZ (Augmented versions of cc-pVDZ), etc [38].

2.2. A Teoria Funcional de Densidade

A teoria do funcional da densidade (DFT - *Density Functional Theory*) é o método mais amplamente utilizado para o estudo da estrutura eletrônica de sólidos e moléculas. Muitos problemas abordados usando métodos *ab initio* pós-*Hartree-Fock* podem ser resolvidos utilizando-se DFT. De fato, sistemas com até centenas de átomos podem ser estudados e comparados com dados experimentais a um custo computacional, que algumas vezes, corresponde a uma fração daquele obtido utilizando-se métodos tradicionais de incorporação da correlação eletrônica como, por exemplo, *teoria de perturbação* e *Coupled Cluster*.

Em 1964, Walter Kohn publicou [41], juntamente com o seu aluno Pierre Hohenberg, um artigo onde apresentavam uma mudança na teoria da mecânica quântica, baseada não em funções de onda, mas na densidade eletrônica. Esta densidade, normalmente representada por $\rho(\mathbf{r})$, fornecia a probabilidade de encontrarmos um elétron no ponto identificado pelo vetor posição r . Sobrava, contudo, um problema: como determinar na prática $\rho(\mathbf{r})$ para um sistema real? A solução chegou ao ano seguinte, novamente num artigo de Kohn, mas agora com Lu Sham [42]. Estes dois artigos formam a base da denominada Teoria dos Funcionais da Densidade (DFT). Funcionais são matematicamente definidos como funções de outra função, neste caso, é a função espacial dependendo da densidade eletrônica, por isso o nome teoria do funcional da densidade advém do uso de funcionais da densidade eletrônica. Além disso, o desenvolvimento dos computadores permitiu que as equações-chave desta teoria, as equações de Kohn-Sham, pudessem ser resolvidas com uma rapidez extremamente maior, mesmo para sistemas mais complexos. Com programas computacionais

especializados, tais como o Gaussian 09 [14], é possível descrever sistemas complexos utilizando o método DFT.

2.2.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

A teoria do funcional da densidade de Hohenberg e Kohn, a ser discutido, é, em princípio, uma teoria exata. Eles mostraram que se pode usar a densidade eletrônica ρ como variável básica ao invés de número N de elétrons do sistema e o potencial externo v .

Teorema (1). *O potencial externo presenciado pelos elétrons, $V_{ext}(r)$, é um funcional único da densidade eletrônica no estado fundamental, $\rho_0(r)$.*

Teorema (2). *A energia do estado fundamental $E_0(\rho)$ é mínima para a densidade exata.*

Antes de provar o primeiro teorema, deixo bem claro que não é objetivo deste trabalho a reprodução na íntegra de demonstrações. Então, partindo do pressuposto que existem dois possíveis potenciais externos $v(r)$ e $v'(r)$ que resultam da mesma densidade $\rho(r)$ para o estado fundamental. Obviamente, produz dois hamiltonianos diferentes H e H' que são definidos pelos dois potenciais $v(r)$ e $v'(r)$ e, associando-se a eles duas funções de onda diferentes para o estado fundamental ϕ e ϕ' , respectivamente [43]. Assim, temos:

$$E' = \langle \phi' | H | \phi' \rangle = E_0 + \langle \phi' | H - V + V' | \phi' \rangle = \langle \phi' | H' - V' + V | \phi' \rangle = \langle \phi' | H' + V - V' | \phi' \rangle$$

$$E_0 < E' + \int \rho(r)[v_{ext}(r) - v'_{ext}(r)]dr \quad (2.3)$$

Analogamente, podemos fazer também para:

$$E = \langle \phi | H | \phi \rangle = E'_0 + \langle \phi | H - V + V' | \phi \rangle = \langle \phi | H - V - V' | \phi \rangle$$

$$E'_0 < E - \int \rho(r)[v_{ext}(r) - v'_{ext}(r)]dr \quad (2.4)$$

Somando-se a equação (2.3) com a equação (2.4), obtemos:

$$E_0 + E'_0 < E' + E_0 \quad (2.5)$$

Entretanto, se $\rho(r)$ determina N e v_{ext} , também deve determinar todas as propriedades do estado fundamental, incluindo a energia cinética dos elétrons T_e e a energia de interação entre elétrons U_{ee} , ou seja, a energia total do estado fundamental é um funcional da densidade com as seguintes componentes:

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.6)$$

onde:

- $T[\rho]$ é a energia cinética do sistema;
- $U[\rho]$ é o termo de interação entre os elétrons;
- $V_{ext}[\rho]$ é a energia promovida pelos potenciais nucleares.

Observação: Os autores usam colchetes [...] Para denotar funcionais.

O primeiro teorema prova que a energia do estado fundamental de qualquer sistema eletrônico é determinada por um funcional da densidade eletrônica. O teorema significa que, em princípio, só precisamos saber a densidade de elétrons no espaço tridimensional e não a função de onda completa, a fim de calcular qualquer propriedade do estado fundamental, incluindo a energia. As vantagens da utilização de DFT sobre os métodos *ab initio* é que ele usa a densidade de elétrons, que ao contrário da função de onda é uma quantidade observável. Densidade de elétrons tem três coordenadas espaciais independentemente do número de elétrons, o que significa que é possível calcular as geometrias e as propriedades dos sistemas com centenas de átomos.

O segundo teorema diz que a densidade eletrônica média $\tilde{\rho}(\vec{r})$ deve ser maior ou igual a zero e a integral dessa densidade média seja igual ao número de N -elétrons do sistema,

$$\tilde{\rho}(r) \geq 0 \text{ e } \int \tilde{\rho}(r) dr = N. \quad (2.7)$$

Dessa forma a energia total será sempre maior ou igual à energia exata do sistema, em outras palavras, $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0$ [44]. Tornando assim, possível o uso do princípio variacional para encontrar a densidade do estado fundamental. Por mais que existam diversas possibilidades para a densidade eletrônica, porém o problema só é resolvido por minimização. Ao encontrar a densidade para a qual a energia é mínima, encontra-se a densidade do estado fundamental [41].

2.2.2. As equações de Kohn-Sham

Hohenberg e Kohn não procuravam um procedimento prático para a construção do funcional $F_{HK}[\rho]$. Entretanto, Kohn-Sham em 1965 [42] mudam a abordagem de forma drástica introduzindo a ideia dos orbitais monoelétrônicos. Com a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica de forma explícita, tornam o seu método diferenciado em comparação a outros como, os métodos de Hartree e X_a de Slater. Assim, o funcional de energia é escrito dentro do modelo de partícula independente. E desse modo a equação de Kohn-Sham pode ser vista como sendo a equação de Schrödinger para um sistema fictício composto de partículas não interagentes, tal que a densidade eletrônica gerada seja a mesma do sistema real original composto pelas partículas reais interagentes. A equação de Kohn-Sham é definida por um potencial externo efetivo V_{ef} no qual as partículas não interagentes se movem. Ao minimizar esse funcional, temos:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}\right)\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.8)$$

em que ε_i são os autovalores de Kohn-Sham e ϕ_i são as autofunções de Kohn-Sham. Esse procedimento de minimizar o funcional de energia em termos da densidade eletrônica é equivalente a resolver uma equação de Schrödinger com um potencial efetivo V_{ef} .

$$V_{ef} = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v(r) + v_{xc}(r) \quad (2.9)$$

Nesse fictício sistema de partículas independentes, a densidade eletrônica é escrita em função dos orbitais eletrônicos de Kohn-Sham:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (2.10)$$

Portanto, tem-se um formalismo de uma partícula que contém os efeitos de uma interação de muitos corpos, sendo assim, formalmente exato. As equações de Kohn-Sham são obtidas, explicitando o funcional de energia e, em seguida, minimizando esse funcional, com o vínculo do número de partículas constante e através da energia total do estado fundamental dada pela equação (2.6) pode reescrevê-la como:

$$E[\rho] = T_o[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho] \quad (2.11)$$

Na aproximação de Kohn-Sham, $T[\rho]$ é separada em duas componentes. Uma das componentes corresponde à energia cinética de um gás de elétrons não interagentes $T_s[\rho]$, e a outra componente inclui as interações eletrônicas e a correção da energia cinética no termo de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$. Assim, a equação (2.11) se torna:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho] \quad (2.12)$$

Isolando $v(r)$ da equação (2.9) e substituindo na equação (2.12), teremos:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_s[\rho] + \int v_{ef}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} - \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \\ &- \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \quad (2.13)$$

O somatório dos autovalores ε_i da equação (2.8) corresponde aos dois primeiros termos do lado direito da equação (2.13).

$$\sum_{i=1} \varepsilon_i = T_s[\rho] + \int v_{ef}(r)\rho(r)dr \quad (2.14)$$

Portanto, a forma final para a energia total do estado fundamental na aproximação de Kohn-Sham é dada por:

$$E[\rho] = \sum_{i=1} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} drdr' - \int v_{xc}(r)\rho(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad (2.15)$$

Onde $v_{xc}(r)$ é o potencial de troca e correlação e sua definição formal vem da seguinte derivada funcional:

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.16)$$

Se E_{xc} é conhecida, então v_{xc} pode ser obtido. O significado dos orbitais KS é que eles permitem a densidade ρ a ser computada a partir da equação (2.10). As equações KS são

resolvidas de uma forma autoconsistentes. Ao utilizar alguma forma aproximada para o funcional $E_{xc}[\rho]$, e em seguida calcular v_{xc} como uma função de r . O conjunto de equações KS é então resolvido para obter um conjunto inicial de orbitais KS. Este conjunto de orbitais é então utilizado para calcular uma densidade melhorada a partir da equação (2.10), e o processo é repetido até que a densidade de energia e troca-correlação convirja para dentro de alguma tolerância. A energia eletrônica é, então, calculada a partir da equação (2.15), o que nos permite concluir que as equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas de modo auto-consistente, pelo fato de a densidade eletrônica ser dependente das autofunções de Kohn-Sham.

2.2.3. Aproximações dos potenciais de troca e correlação

A expressão exata do funcional da energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$, não é conhecida. Contudo para utilização das equações de Kohn-Sham são necessárias algumas aproximações, a, *Aproximação da Densidade Local (LDA-Local Density Approximation)* [42] e um aperfeiçoamento desta denominado de Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA-Generalized Gradient Approximations) [45].

2.2.4. Aproximação da densidade local

Como a dependência do termo de troca correlação com a densidade não é conhecida exatamente, algumas aproximações foram criadas para suprir essa dificuldade. Entre essas aproximações, temos a Aproximação da Densidade Local (LDA). Escrevendo a energia de troca correlação por elétron num ponto r , tal como aquela em que um gás homogêneo que por sua vez tenha a mesma densidade nesse ponto e, se variar lentamente ρ com a posição, então a energia pode ser escrita como

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) e_{xc}(\rho(r)) dr \quad (2.17)$$

em que $e_{xc}(\rho(r))$ é a energia de correlação por troca de partículas de um gás de elétrons de densidade $\rho(r)$ uniforme. Esta energia por partícula é ponderada com a probabilidade $\rho(r)$ que existe um elétron nesta posição.

A quantidade $e_{xc}(\rho(r))$ podem ainda ser divididas em troca e contribuições de correlação,

$$e_{xc}(\rho(r)) = e_x(\rho(r)) + e_c(\rho(r)). \quad (2.18)$$

Onde e_x representa a energia de troca e e_c de correlação.

$$e_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.19)$$

A energia de correlação, $e_c[\rho]$, foi calculada [46] e expressa em função da densidade eletrônica [47].

$$e_c[\rho] = e_c^{VWN}[\rho]. \quad (2.20)$$

Usando a equação (2.16) e as regras para derivar funcionais [47], tem-se:

$$E_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int [\rho(r)]^{\frac{4}{3}} dr. \quad (2.21)$$

Torna-se importante ressaltar que as diferenças entre as definições da correlação eletrônicas tradicionais (métodos *ab initio* convencional) e da DFT são geralmente ignoradas e funcionais de correlação são usualmente julgados pelo seu desempenho em reproduzir a energia de correlação tradicional, o qual é geralmente o único conhecido com um razoável grau de precisão [48]. Embora o formalismo DFT seja exato, a expressão para o funcional de troca-correlação não é conhecido em sua forma exata. Porém, existem diversas propostas para o cálculo do funcional LDA e as mais usadas são baseadas nos trabalhos de Vosko-Wilk-Nusair [46], Perdew-Zunger [49] e Perdew-Wang [50]. Tal aproximação é útil em sistemas nos quais a densidade eletrônica não varia rapidamente em uma região pequena. No caso de a densidade variar significativamente dentro de certa região, deve-se incluir o termo que contém a dependência com a primeira derivada espacial da densidade:

$$E_x^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr. \quad (2.22)$$

Essa é a conhecida Aproximação do Gradiente Generalizado, GGA (*Generalized Gradient Approximation*). Aqui, a energia de troca correlação por elétron é substituída por uma função local da densidade eletrônica e do gradiente da densidade. Com a introdução do termo do gradiente da densidade eletrônica presente no funcional de troca correlação, espera-se um melhor resultado e, portanto, uma melhor descrição de sistemas não homogêneos pode ser obtida. Entretanto, deve-se notar que, tanto quanto funcionais do tipo LDA ou GGA apresentam deficiências formais que podem originar erro na análise de propriedades como,

por exemplo, na subestimação do gap de energias, no tratamento de sistemas fortemente correlacionados, na dissociação molecular, na transferência de carga, e outros. Também são comumente utilizados funcionais híbridos, mesclando termos de troca oriundos da metodologia HF com parâmetros empíricos, um exemplo é o largamente usado B3LYP e wB97XD [51] que falaremos de forma rápida sobre eles, pois fizeram parte de nossos estudo como ferramentas útil nos cálculos e análises dos resultados.

2.2.5. Funcionais Híbridos

Com o intuito de otimizar o tempo computacional dos cálculos baseados em DFT, físicos e químicos criaram uma aproximação para os termos de troca-correlação introduzindo uma parte exata do termo de troca, na teoria de Hartree-Fock, com a troca e correlação de outros métodos (*ab-initio*, como, por exemplo, a aproximação da densidade local, *LDA*, métodos semi-empíricos, entre outros). Estes funcionais híbridos oferecem uma maneira simples de obter resultados de muitas propriedades moleculares tais como, comprimento de ligações e espectros de vibração.

O funcional o Becke3LYP é um híbrido exato de troca (Hartree-Fock) com termos de troca e correlação locais e com correção de inclinação, como sugerido por Becke [52]. O funcional de troca e correlação testado por Becke foi:

$$E_{xc} = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_x\Delta E_x^{B88} + E_c^{LSDA} + a_c\Delta E_c^{PW91} \quad (2.23)$$

em que ΔE_x^{B88} é a correção de gradiente de Becke para o funcional de troca e, ΔE_c^{PW91} é a correção de gradiente de Perdew-Wang para o funcional de correlação. Então, Becke sugeriu coeficientes $a_0 = 0.2$, $a_{ex} = 0.72$ e $a_c = 0.81$ com base na montagem de calores de formação de pequenas moléculas. Porém, LYP não tem um componente local facilmente separável, a expressão de correlação local como VWN foi então usado para fornecer os diferentes coeficientes de correlação de funcionais locais e inclinação corrigida:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_x\Delta E_x^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1 - a_c)E_c^{VWN} \quad (2.24)$$

Pronto, agora temos o funcional B3LYP [53] (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr), que é uma combinação linear exata do funcional de troca de Hartree-Fock (E_x^{HF}).

O motivo da escolha do funcional B3LYP se deve a utilização para a calibração de uma das metodologias que utilizaremos neste estudo. O B3LYP é mais popular dos funcionais nos dias de hoje e de sigla que identifica o uso do funcional de troca-correlação de Becke, no qual está incluído o funcional de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr [53]. O número três vem do uso de três parâmetros empíricos utilizados para compor o funcional E^X .

O wB97XD funcional do Head- Gordon et al. [51] é uma nova proposta para re-otimizar funcional, incluindo correções de longo alcance, bem como correções de dispersão empírica átomo a átomo, os quais não estão incluídos no B3LYP. O wB97XD [51] produz precisão satisfatória para termoquímica, cinética e interações não-covalentes. Como sendo, um funcional de longo alcance, o wB97XD está diretamente relacionado com esse trabalho, já que, funciona muito bem para sistemas diméricos [54].

2.3. Teoria Quântica de átomos em Moléculas

A teoria quântica de átomos em moléculas QTAIM ou Teoria de Bader apresenta quanticamente como se comporta um átomo quando este pertencente a uma dada molécula. Quando uma propriedade molecular pode ser expressa em termos de uma densidade eletrônica, a contribuição dada por um átomo específico pode ser obtida integrando esta densidade ao longo do volume limitado pelo átomo da molécula. Desse modo, cada átomo de uma molécula ou de cristal é caracterizado por suas densidades eletrônicas específicas naquele meio.

2.3.1. Densidade eletrônica

Uma das grandes vantagens de usar a densidade de eletrônica, $\rho(r)$, como uma fonte de informação, é que pode ser comparada com uma densidade obtida experimentalmente. A representação da densidade eletrônica em cada ponto “ r ” ou $\rho(r)$,

$$\rho(r) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(r)|^2, \quad (2.25)$$

e expandindo o orbital molecular $\psi_i(r) = \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \phi_{\nu}(r)$, $i = 1, 2, \dots, N/2$.

$$\rho(r) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} C_{\mu i} \phi_{\mu}(r) \phi_{\mu}(r) + 2 \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{\mu=1}^K 2 \sum_{v=\mu+1}^K C_{\mu i} C_{v i} \phi_{\mu}(r) \phi_{v}(r) \quad (2.26)$$

ou, em termos de matriz densidade, $P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} C_{\mu i} C_{v i}$

$$\rho(r) = \sum_{\mu=1}^K P_{\mu\mu} \phi_{\mu}(r) \phi_{\mu}(r) + 2 \sum_{\mu=1}^K \sum_{v=\mu+1}^K P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(r) \phi_{v}(r) \quad (2.27)$$

Esta densidade eletrônica pode ser visualizada de várias formas. Uma forma é a construção bidimensional que mostra as linhas de igual densidade eletrônica, isto é, linhas de nível de densidade eletrônica. Outra maneira de se representar a densidade eletrônica é através de projeção isométrica ou mapeamento de relevo, que fornece uma visão tridimensional da densidade eletrônica, onde a altura acima do plano representa o valor da densidade.

O assunto propriamente, dito, de estudo das propriedades físicas em teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM) [55] em reconhecimento da sua base rigorosa na mecânica quântica a teoria refere-se os conceitos da química, por exemplo, de estrutura química, de ligação química, capacidade de transferência de grupos funcionais, e reatividade química, com a topologia da distribuição de densidade de elétrons subjacente. Foi desenvolvido pelo professor Richard F.W. Bader e seus colegas de trabalho, onde as observáveis quânticas dependem da densidade de elétrons $\rho(r)$ e densidade de energia. Tais grandezas estão relacionadas com a topologia da distribuição de densidade de elétrons do sistema em estudo.

2.3.2. A topologia da densidade de elétrons

A distribuição espacial de elétrons é dominada pelas forças de atração dos núcleos, dando a ela uma distribuição espacial da densidade eletrônica específica para cada conformação molecular. Isso pode ser representado por um mapa topológico, cujo esquema da o-nitroanilina pode ser visto na figura 2.2 abaixo.

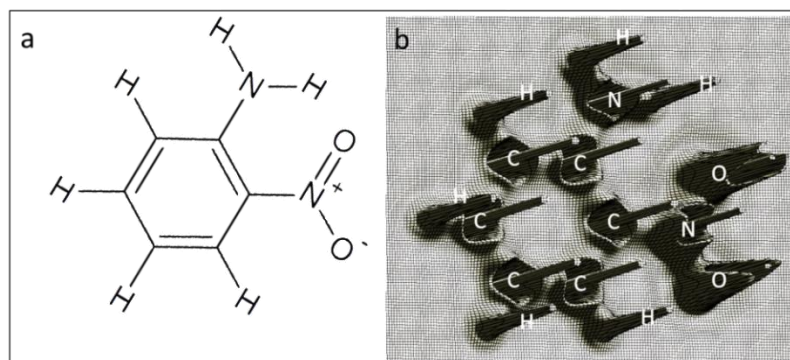


Figura 2.2 - (a) a estrutura molecular da orto-nitroanilina neutra com uma indicação da região mostrada no mapa de relevo da densidade de elétrons no plano do anel aromático mostrando em (b) posições máximos dos núcleos de carbono, oxigênio e nitrogênio e picos menores nas posições dos núcleos de átomo de hidrogênio [56].

A figura 2.2 mostra duas representações de uma única molécula, a orto-nitroanilina neutra. Em (a) temos sua forma estrutural e em (b) um mapa de relevo da densidade de elétrons da região do plano do anel aromático, representando os valores de máximos para os núcleos de C, O, N e H. Para completar a descrição da superfície é necessário determinar os pontos críticos das densidades. "Ponto crítico" (PC) na densidade de elétrons é um ponto no espaço em que a primeira derivada da densidade se anula, ou seja:

$$\nabla\rho = i\frac{d\rho}{dx} + j\frac{d\rho}{dy} + k\frac{d\rho}{dz} \begin{cases} = \vec{0} & \text{em ponto crítico e no } \infty \\ \text{geralmente } \neq \vec{0} & \text{em todos os outros pontos} \end{cases} \quad (2.28)$$

o vetor zero significa que o operador de gradiente, ∇ , é igual a zero, e não apenas a sua soma. Conceitualmente falando, se $\rho(x, y, z)$ é uma equação de superfície, então $\nabla\rho$ avaliado em algum ponto no espaço é normal a esta superfície naquele ponto. Outra importante propriedade é que o gradiente sempre aponta na direção de maior aumento em ρ . Portanto, podemos distinguir entre um mínimo local, um máximo local, ou um ponto de sela considerando as segundas derivadas, $\nabla\nabla\rho$. Existem nove segundas derivadas de $\rho(\mathbf{r})$ que são organizadas na chamada 'matriz Hessiana', onde cada elemento matricial pode ser interpretado como uma curvatura.

O laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho$) é a soma dos autovalores da Hessiana. Em outras palavras, o Laplaciano da densidade de carga é definido como a soma das três

principais curvaturas da função de cada ponto do espaço, que corresponde ao traço da Hessiana da densidade no ponto correspondente.

$$\nabla^2 \rho(r) = \nabla \cdot \nabla \rho(r) = \underbrace{\frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x^2}}_{\lambda_1} + \underbrace{\frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y^2}}_{\lambda_2} + \underbrace{\frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial z^2}}_{\lambda_3} \quad (2.29)$$

em que λ_1 , λ_2 e λ_3 são as curvaturas da densidade no que diz respeito aos três eixos principais x, y, z.

O Laplaciano é essencialmente um operador de segunda derivada. O seu sinal indica regiões de concentração de carga eletrônica local. Assim, onde $\nabla^2 \rho(r) > 0$ a densidade é reduzida em relação à sua distribuição média expandida; onde $\nabla^2 \rho(r) < 0$ a densidade está concentrada localmente, fortemente confinada, e comprimida em relação à sua distribuição média. A concentração de carga local comporta-se como uma base de Lewis (doador de elétrons) [57].

2.3.3. Ponto crítico

O ponto crítico é um ponto em que um conjunto de caminhos de gradientes se intersecta. Este ponto de interseção só é possível quando o gradiente da densidade eletrônica for zero ($\nabla \rho = 0$). Sendo também, um ponto de acúmulo de carga elétrica e um caminho de ligação entre dois átomos na região internuclear dos mesmos. Há duas formas de representar um ponto crítico, por valores independentes como:

- O *ranking* é o número de curvaturas diferentes de zero de ρ no ponto crítico. Um ponto crítico que tem $\omega < 3$ é matematicamente instável e irá desaparecer ou bifurcar por pequenas perturbações de densidade causada pelo movimento nuclear. Os pontos críticos de configurações geométricas energeticamente estáveis, ou próximos dela, possuem três autovalores não zero ($\omega = 3$). Já um ponto crítico com $\omega < 3$, é instável, isto é, uma pequena mudança na densidade de carga, como a causada pelo deslocamento dos núcleos, provoca o seu desaparecimento ou sua bifurcação em um número de pontos críticos estáveis ($\omega = 3$).

- A assinatura denotada por (σ) é a soma algébrica dos sinais das curvaturas, ou seja, cada um das três curvaturas contribui ± 1 dependendo de se tratar de uma curvatura positiva ou negativa. Assim, um ponto crítico é denominado por um conjunto de valores (ω, σ).

- (3, -3) três curvaturas negativas: ρ é um máximo local chamado de atrator nuclear, NA, com todos os autovalores negativos ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$).
- (3, -1) duas curvaturas negativas: ρ é um máximo, é chamado de ponto crítico da ligação BCP (*Bound Critical Point*), num plano definido pelos dois autovalores negativos (λ_1 e λ_2) e um positivo (λ_3) correspondentes.
- (3, +1) duas curvaturas positivas: ρ é um mínimo e, é chamado de ponto crítico do anel, RCP (*Ring Critical Point*), no plano definido por dois autovalores positivos (λ_2 e λ_3) e um negativo (λ_1).
- (3, +3) três curvaturas são positivos: ρ é um mínimo local e possui o nome de ponto crítico da gaiola, CCP (*Cage Critical Point*), com todos os autovalores positivos ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$).

Todos estes pontos críticos estão representados na figura 2.3 abaixo.

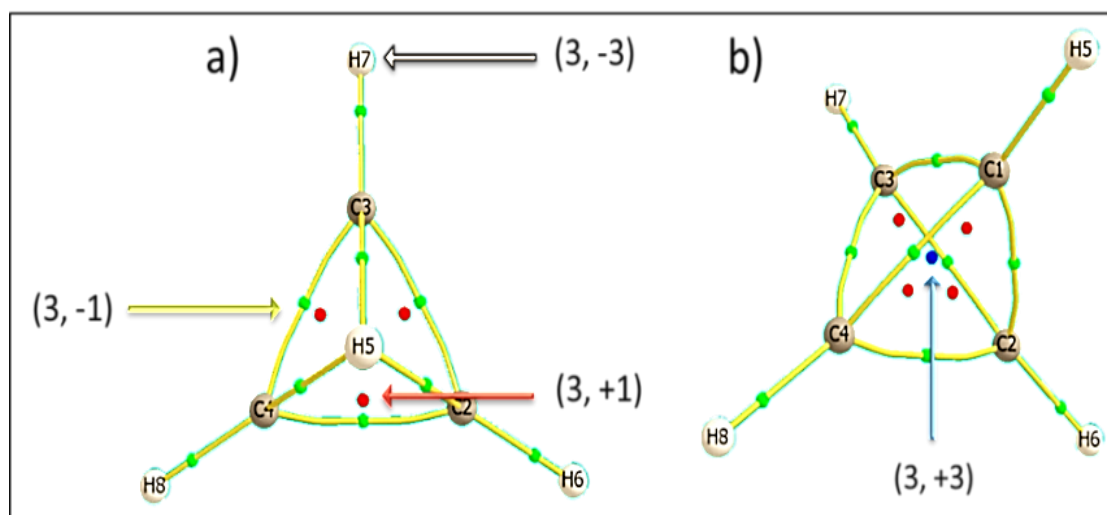


Figura 2.3 - Molécula de Tetrahedrane (C_4H_4) com representação dos seus diferentes pontos críticos discriminado em (a) e (b) [58].

Na figura 2.3 (a) o ponto crítico da ligação (3,-1) está associado à formação da ligação química, refletindo o acúmulo da densidade eletrônica ρ_b na região interatômica. A existência do ponto crítico (3,-1) e sua linha associada de interação atômica indica que a densidade de carga eletrônica é acumulada entre os núcleos que estão ligados. Este acúmulo de carga é condição suficiente quando as forças nos núcleos estão equilibradas e o sistema possui uma energia mínima de separação internuclear de equilíbrio. Se os caminhos de ligação, estão ligados de modo a formar um anel entre os átomos ligados, um ponto crítico (3,+1) é

encontrado no interior do anel, onde pode ser visto na figura 2.3 (a). Se os caminhos de ligação, estão arranjados de modo a englobar várias superfícies anelares em forma de uma gaiola molecular, então um ponto crítico (3,+3) é encontrado no interior da gaiola, sendo aqui representado pela figura 2.3 (b). Há também um ponto crítico que praticamente coincide com o núcleo, chamado ponto crítico nuclear (3,-3), que ocorrem nas posições dos núcleos onde há um conjunto de caminhos de gradiente que se encontram [59], representado na figura 2.3 (a).

2.3.4. Gradiente da densidade de carga

O caminho do gradiente da densidade de carga $\nabla\rho$ é a trajetória descrita pelo vetor gradiente. As linhas de campo do vetor gradiente pertencentes a uma bacia atômica, onde há convergência de todas as mesmas para um mesmo núcleo, funcionam como atrator. Ao fazer isso, essas linhas de campo gradiente varrem uma porção de espaço físico associado a um núcleo, o qual é identificado na teoria como a bacia de um *átomo em molécula* (AIM – *Atom in molecule*). Ocasionalmente, os máximos locais da densidade de elétrons podem ocorrer em diferentes núcleos atômicos, especialmente em metais [60,61] semicondutores [62,63], em sistemas com o elétron solvatado [64] e nas posições de defeitos em cristais. Os máximos não nucleares, também conhecidos como *Atratores Não Nucleares* (NNA), são topologicamente indistinguíveis do máximo nuclear. Com apenas um núcleo, um NNA está associado com uma bacia varrida por linhas de campo do vetor gradiente, sendo esta delimitada por uma superfície de fluxo zero.

A figura 2.4 abaixo mostra os diferentes mapas dos caminhos dos vetores gradientes, superfícies de fluxo zero e densidade eletrônica no plano molecular.

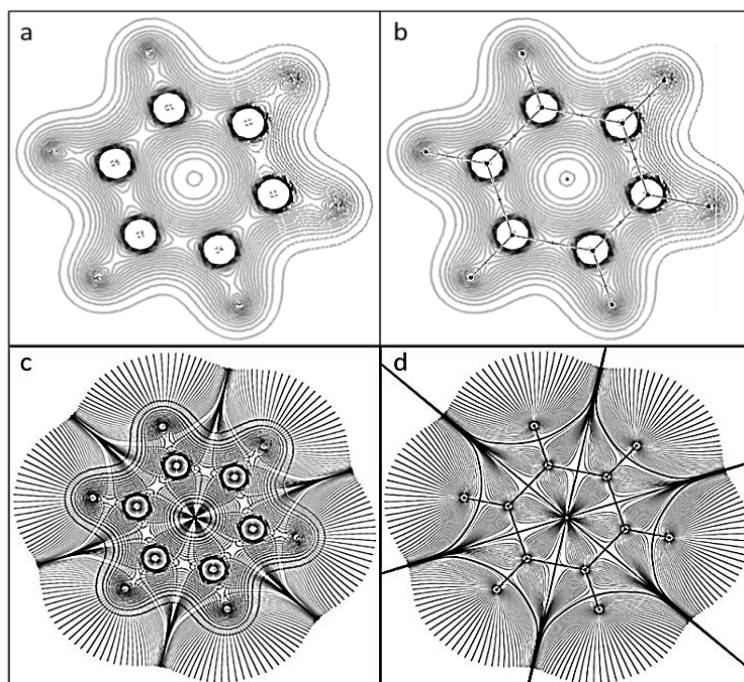


Figura 2.4 - Representações de mapas de densidade eletrônica com suas superfícies interatômicas e mapas de vetores gradientes, ambos da molécula de benzeno neutra. Sendo estas, representadas por mapa de densidade eletrônica em (a), mapa de densidade eletrônica com pontos críticos em (b), mapas de densidade eletrônica e vetor gradiente em (c) e mapa de vetor gradiente e pontos críticos (d).

Cada trajetória de $\nabla\rho$ começa num ponto arbitrário r_0 percorrido por distâncias infinitesimais Δr ao longo da direção indicada pelo vetor $\nabla\rho(r_0)$ em três dimensões. A figura 2.4 mostra os mapas de contorno das densidades eletrônicas do benzeno neutro em fase gasosa em (a) e adicionando a estrutura com os seus pontos críticos em (b), temos a relação desejada, o qual é mostrar que a densidade eletrônica, assim como, a concentração de carga estão localizada em um mesmo ponto ao longo da ligação. Na figura 2.4 apresentamos os vetores gradientes e densidade eletrônica em (c) e vetores gradientes com estrutura molecular e seus pontos críticos de ligação em (d), isso, para associarmos densidade eletrônica e concentração de carga à intersecção das superfícies de fluxo zero.

2.3.5. A elipsidade da ligação

A elipsidade mede a extensão em que a densidade é preferencialmente acumulada no mesmo plano que contém o caminho de ligação. A elipsidade é definida como:

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (\text{onde } |\lambda_1| \geq |\lambda_2|) \quad (2.30)$$

que é um valor positivo sempre que $\lambda_1 < \lambda_2 < 0$ e $\lambda_3 > 0$. A elipsidade é um parâmetro usado para descrever o caráter da ligação química, seja covalente ou insaturada. Analisando a figura 2.5, observa-se que λ_1 e λ_2 estão orientados em um plano perpendicular ao eixo internuclear dos átomos A e B. Considerando que o valor de λ_1 é muito alto, temos um caráter de ligação π , enquanto que $\lambda_1 = \lambda_2$ indica um formato “cilíndrico” simbolizando uma ligação sigma ou covalente. Este é um dos critérios da QTAIM usados para determinar a estabilidade molecular, ressonância e força interatômica.

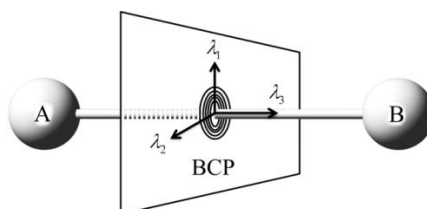


Figura 2.5 - Ilustração esquemática do ponto crítico de ligação (BCP) entre dois átomos A e B e a orientação tridimensional (x, y, z) das elipsidades λ_1 , λ_2 e λ_3 .

Se $\lambda_1 = \lambda_2$, então $\varepsilon = 0$, e a ligação é simétrica cilíndrica; um bom exemplo dessa característica está na ligação simples feita entre carbono-carbono (C-C). Então, a elipsidade fornece uma medida quantitativa do caráter π da ligação C-C. Em ligação dupla para tripla a elipsidade diminui com o aumento da ordem de ligação (BO) [65].

A teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM) preverem uma grande variedade de propriedades moleculares, a teoria usa a topologia derivada da densidade de carga eletrônica - que é um campo escalar no espaço tridimensional e um observável da mecânica quântica. Em nosso estudo com monômeros e dímeros a análise de AIM faz uma grande diferença para avaliação da ligação (topologia ou "estrutura molecular"), tipos de ligação (covalente, iônica, etc), ordens de ligações, localização física dos "pares solitários", etc.

2.3.6. Ordem de Ligação

Os índices de ligação de Wiberg [32] fornecem uma estimativa da ordem de ligação e podem ser útil na descrição de estruturas de transição, onde as ligações estão sendo quebradas ou formadas. E são encontradas usando NBO e sendo a soma dos quadrados dos elementos da matriz densidade $P_{\mu\nu}$ para dois átomos A e B pertencente à molécula dado por,

$$W_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} |P_{\mu\nu}|^2 \quad (2.31)$$

É natural que haja uma relação entre a densidade eletrônica, entre os núcleos e o comprimento de ligação. Como existe uma correlação entre comprimento de ligação e ordem de ligação. Comprimentos de ligação ficam menores à medida que a ordem de ligação aumento. A ordem de ligação está estreitamente relacionada ao conceito de ligação química, entendida como compartilhamento de elétrons por um par de átomos, pois expressa a densidade de carga entre um par de átomos qualquer em uma molécula.

Capítulo 3 - Efeito da dupla ionização sobre a estrutura eletrônica de monômeros de benzeno, anilina e nitroanilinas

3.1. Introdução

Estudos de estrutura eletrônica de sistemas moleculares em fase sólida e sua correlação com suas estruturas tridimensionais têm recebido especial atenção, desde o final do século passado, por permitirem inferir sobre as propriedades macroscópicas desses sistemas. Moléculas que possuem como estrutura principal um anel aromático, com grupos amina e nitro, são conhecidas como moléculas "push-pull" [66,67].

Trabalhos recentes em espectroscopia de massa por tempo de voo em monômero de benzeno foram utilizados para estudar o efeito da dupla ionização em processos dissociativos quando excitados por radiação síncrotron [15]. O íon dicátion de benzeno é o sistema mais simples da série de agregados aromáticos duplamente carregados [68], enquanto que, as nitroanilinas são os exemplos mais simples de moléculas altamente polares, as quais são constituídas por fragmento aromático de grupos doadores de elétrons e aceitadores de elétrons [69]. Espécies duplamente carregadas com fragmento aromático têm importante papel em química e física de plasmas e podem apresentar concentrações significativas nesses sistemas. Em fase gasosa, as estabilizações das cargas ocorrem de forma distinta e podem dar surgimento a estados metaestáveis [70-73]. Os trabalhos não estão limitados a estudar espécies de dicátions moleculares em nosso planeta, mas sim, estudar e analisar espécies presentes na ionosfera terrestre e em outros planetas; as quais são observadas em nuvens interestelares e materiais quentes no entorno da região de formação estelar [74].

Apresentamos neste capítulo um estudo sobre a estrutura eletrônica das nitroanilinas, neutras e duplamente ionizadas nas conformações orto, meta e para (oNAn, mNAn e pNAn) e as comparamos com as moléculas de benzeno (Bz) e anilina (An). Objetivamos inferir sobre a dinâmica de fragmentação dessas moléculas a partir do comportamento da estrutura eletrônica.

3.2. Metodologia Teórica

Analisaremos o processo de transferência de carga e distribuição eletrônica nos monômeros aromáticos benzeno, anilina e as nitroanilinas, após uma dupla ionização em seus sistemas moleculares.

Para isso, foram feitos cálculos de otimização de geometria via método DFT, utilizando o funcional híbrido *UB3LYP/aug-cc-pVDZ* [52][75] que tem demonstrado prever com sucesso uma ampla gama de propriedades moleculares e base que melhor descreva as energias dos orbitais. E determinamos os índices de ligação de Wiberg [32], cargas (CHELPG = CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid based method) [76] e energia total dos sistemas. Toda essa metodologia aplicada só possível de ser realizada utilizando o programa *Gaussian 09* [14]. Adicionalmente, determinamos as densidades eletrônicas e analisamos os mapas de contorno das densidades eletrônicas das espécies utilizando o programa *Chemissian* [77]. As informações topológicas das ligações químicas entre pares de átomos, assim como, seus pontos críticos foram investigadas utilizando o método QTAIM e plotadas utilizando o programa *AIMAll* [58].

3.3. Resultados e Discussões

Cálculos teóricos de estrutura eletrônica das nitroanilinas mostram o efeito do grupo $-\text{NO}_2$ sobre a estrutura eletrônica do benzeno e da anilina, em seus estados de cargas neutros e duplamente ionizados. Os monômeros dicatiônicos, de benzeno, anilina e de nitroanilinas produzidas por uma simples ionização ou dupla, sobre as formas neutras podem ser relaxadas através da formação das ligações covalentes C-C, $-\text{NH}_2$ e $-\text{NO}_2$, junto com uma série de transferências de prótons, que permitem uma redução substancial das repulsões Coulombianas intramoleculares.

Para sugerir um caminho de fragmentação molecular, foi necessário uso comparativo de pares de átomos de uma mesma espécie química, mas, com estados de cargas distintas. Então, iniciamos os estudos sobre efeito de dupla ionização em compostos aromáticos partimos do sistema mais simples, o benzeno.

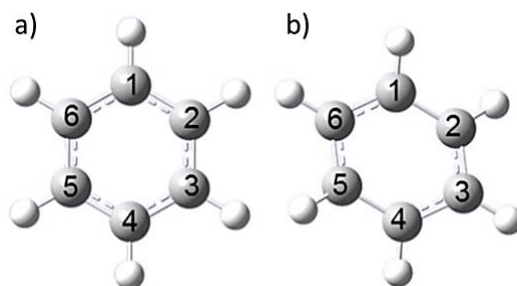


Figura 3.1 - Estrutura molecular do benzeno neutro em (a) e duplamente ionizado em (b).

Tabela 3.1 - Parâmetros comparativos geométricos e de cargas entre o benzeno neutro e dicatiônico, em nível de cálculo *UB3LYP/aug-cc-pVDZ*.

Benzeno Neutro				
Ligação	Comprimento da ligação (Å)	Índice de ligação	Carga por átomos	
$r(C_1-C_2)$	1.395	1.442	$C_1 = -0.084$	$C_2 = -0.080$
$r(C_2-C_3)$	1.395	1.443	$C_2 = -0.080$	$C_3 = -0.056$
$r(C_3-C_4)$	1.395	1.441	$C_3 = -0.056$	$C_4 = -0.084$
$r(C_4-C_5)$	1.395	1.443	$C_4 = -0.084$	$C_5 = -0.080$
$r(C_5-C_6)$	1.395	1.442	$C_5 = -0.080$	$C_6 = -0.056$
$r(C_6-C_1)$	1.395	1.443	$C_6 = -0.056$	$C_1 = -0.084$
Benzeno Dicatiônico				
$r(C_1-C_2)$	1.395	0.879	$C_1 = 0.187$	$C_2 = -0.052$
$r(C_2-C_3)$	1.395	1.362	$C_2 = -0.052$	$C_3 = 0.187$
$r(C_3-C_4)$	1.395	1.360	$C_3 = 0.187$	$C_4 = 0.187$
$r(C_4-C_5)$	1.395	0.878	$C_4 = 0.187$	$C_5 = -0.052$
$r(C_5-C_6)$	1.395	1.362	$C_5 = -0.052$	$C_6 = 0.187$
$r(C_6-C_1)$	1.395	1.360	$C_6 = 0.187$	$C_1 = 0.187$

Através dos resultados tabelados dos parâmetros geométricos listados acima para o benzeno, analisamos as ordens de ligação em seu estado de carga neutro (fig. 3.1a) e dicatiônico (fig. 3.1b), como pode ser visto na figura 3.2 e nas figuras 3.16 e 3.17 separadamente os comprimentos das ligações no estado neutro e dicatiônico, respectivamente.

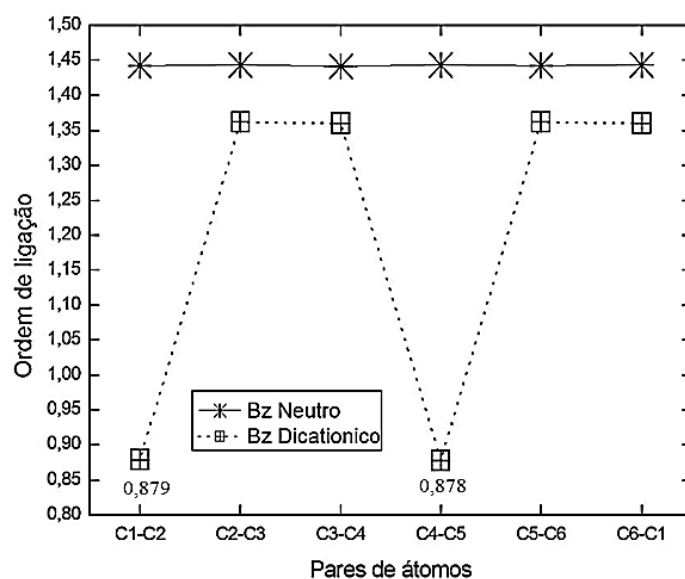


Figura 3.2 - As ordens de ligação em função dos pares de átomos das estruturas moleculares do benzeno neutro e dicatiônico, destacando os dois pontos de menores ordens de ligação.

Reforçando a nossa idéia sobre uma rota de fragmentação molecular, grafamos e analisamos mapas de densidade eletrônica total, mostrando curvas e regiões de maiores concentrações de carga nas ligações [78], sendo representadas nas figuras 3.3 a 3.15.

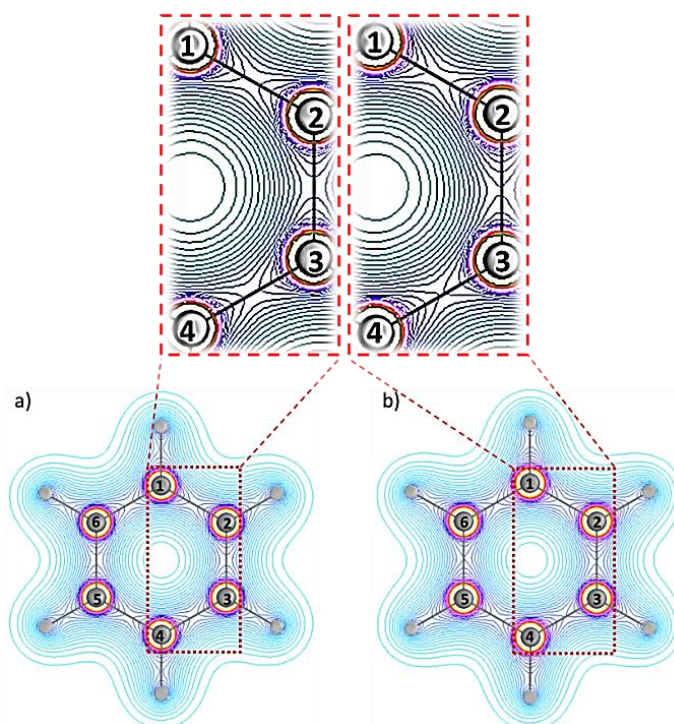


Figura 3.3 – Um recorte dos mapas de densidade total de elétrons do benzeno neutro em (a) e dicatiônico em (b), mostrando que as densidades eletrônicas ou concentrações de cargas são distintas entre os pares de átomos.

O recorte do Bz neutro na figura 3.3a mostra concentrações de carga uniforme em toda sua estrutura, mas o recorte do Bz²⁺ dicátion na figura 3.3b possui dispersão de carga ou menor densidade eletrônica nos ligantes $r(C_2-C_3)$ e $r(C_3-C_4)$.

Tabela 3.2 - Propriedades QTAIM sobre BCP do benzeno neutro e dicatiônico: densidade eletrônica (ρ em e/a_0^3), o laplaciano ($\nabla^2\rho$ em e/a_0^5) da densidade e elipsidades (ϵ).

BCP	ρ	$\nabla^2\rho$	ϵ	ρ	$\nabla^2\rho$	ϵ
	Bz neutro			Bz dicatiônico		
(C ₁ -C ₂)	0,30442	-0,73981	0,19615	0,27965	-0,68787	0,00519

(C ₂ -C ₃)	0,30446	-0,73997	0,19617	0,30137	-0,72514	0,16599
(C ₃ -C ₄)	0,30443	-0,73986	0,19614	0,30137	-0,72514	0,16599
(C ₄ -C ₅)	0,30443	-0,73985	0,19617	0,27965	-0,68787	0,00519
(C ₅ -C ₆)	0,30445	-0,73993	0,19616	0,30137	-0,72514	0,16599
(C ₆ -C ₁)	0,30444	-0,73992	0,19616	0,30137	-0,72514	0,16599

Adicionando o grupo –NH₂ na estrutura do anel benzênico, as condições iniciais de ligações e de deslocalização eletrônica são alteradas, agora podemos fazer uma avaliação estatística das ligações que compõem cada par de átomos, para as espécies químicas anilina e nitroanilinas em seu estado de carga neutro e duplamente ionizado.

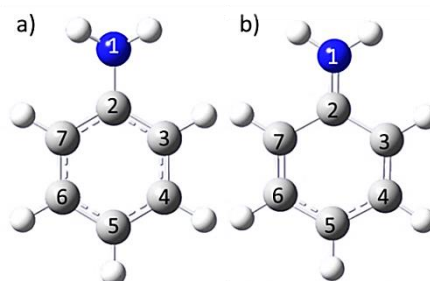


Figura 3.4 - Estrutura molecular da anilina neutra em (a) e duplamente ionizada em (b).

Tabela 3.3 - Parâmetros comparativos geométricos e de cargas entre a anilina neutra e dicatiônica, em nível de cálculo *UB3LYP/aug-cc-pVDZ*.

Anilina Neutra				
Ligação	Comprimento da ligação (Å)	Índice de ligação	Carga por átomos	
$r(N_1-C_2)$	1.377	1.218	$N_1 = -0.761$	$C_2 = 0.203$
$r(C_2-C_3)$	1.495	0.844	$C_2 = 0.203$	$C_3 = -0.246$
$r(C_3-C_4)$	1.338	2.333	$C_3 = -0.246$	$C_4 = -0.045$
$r(C_4-C_5)$	1.424	0.327	$C_4 = -0.045$	$C_5 = -0.131$
$r(C_5-C_6)$	1.424	0.327	$C_5 = -0.131$	$C_6 = -0.045$
$r(C_6-C_7)$	1.338	2.333	$C_6 = -0.045$	$C_7 = -0.245$
$r(C_7-C_2)$	1.495	0.844	$C_7 = -0.245$	$C_2 = 0.203$
Anilina Dicatiônica				
$r(N_1-C_2)$	1.267	1.663	$N_1 = -0.464$	$C_2 = -0.042$
$r(C_2-C_3)$	1.493	0.677	$C_2 = -0.042$	$C_3 = 0.500$
$r(C_3-C_4)$	1.335	2.055	$C_3 = 0.500$	$C_4 = -0.043$
$r(C_4-C_5)$	1.439	1.088	$C_4 = -0.043$	$C_5 = -0.093$

$r(C_5-C_6)$	1.439	1.088	$C_5 = -0.093$	$C_6 = 0.362$
$r(C_6-C_7)$	1.335	2.055	$C_6 = -0.093$	$C_7 = -0.042$
$r(C_7-C_2)$	1.493	0.677	$C_7 = -0.043$	$C_2 = -0.042$

Através dos resultados tabelados listados acima dos parâmetros geométricos para a anilina, analisamos as ordens de ligação em seu estado de carga neutro (fig. 3.4a) e dicatiônico (fig. 3.4b), como pode ser visto na figura 3.5 e nas figuras 3.16 e 3.17 separadamente os comprimentos das ligações no estado neutro e dicatiônico, respectivamente.

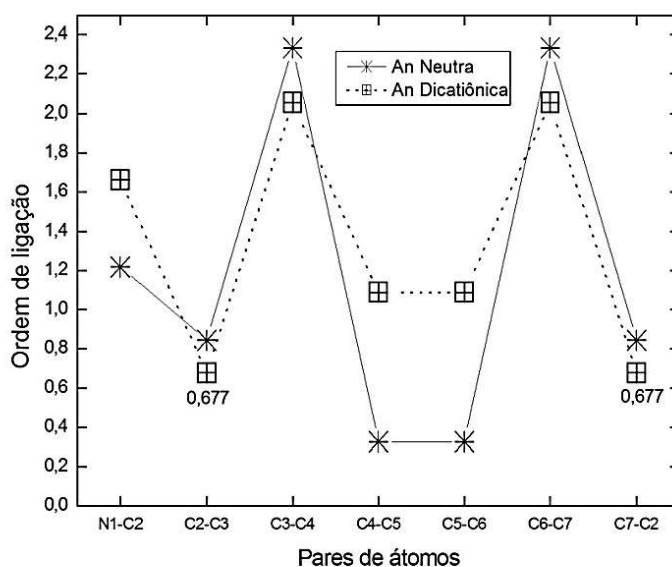


Figura 3.5 - As ordens de ligação em função dos pares de átomos das estruturas moleculares da anilina neutro e dicatiônica, destacando os dois pontos de menores ordens de ligação.

A An^{2+} dicatiônica possui um percentual maior de estiramento das ligações nos seguintes ligantes $r(C_4-C_5)$ 1,0534% e $r(C_5-C_6)$ 1,0534% em relação An neutra, porém, não descartamos a possibilidade de ocorrer uma provável fragmentação molecular nos ligantes $r(C_2-C_3)$ e $r(C_7-C_2)$ do dicátion, dado pela figura 3.17.

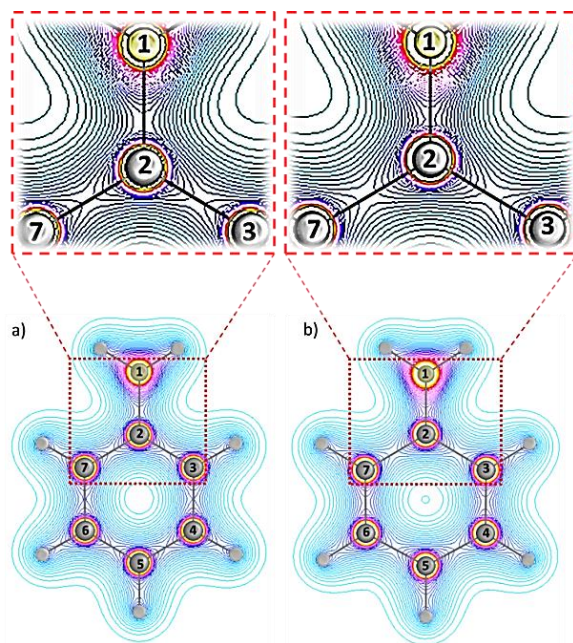


Figura 3.6 - Um recorte dos mapas de densidade total de elétrons da anilina neutra em (a) e dicatiônica em (b), mostrando que as densidades eletrônicas ou concentrações de cargas são distintas entre os pares de átomos.

O sistema formado pela An neutra é alterado, pois o grupo $-NH_2$ retira a uniformidade de densidade no anel, porém, fica evidente a alteração da densidade eletrônica na An²⁺ dicatiônica mostrada na figura 3.6, por mais que essa diferença entre as densidades nos pares de átomos $r(C_2-C_3)$ e $r(C_7-C_2)$ sejam pequenas.

Tabela 3.4 - Propriedades QTAIM sobre BCP da anilina neutra e dicatiônica: densidade eletrônica (ρ em e/a_0^3), o laplaciano ($\nabla^2\rho$ em e/a_0^5) da densidade e elipsidades (ε).

BCP	ρ	$\nabla^2\rho$	ε	ρ	$\nabla^2\rho$	ε
	An neutra			An Dicatiônica		
(N ₁ -C ₂)	0,2964	-0,90838	0,06007	0,3601	-0,70247	0,03482
(C ₂ -C ₃)	0,30134	-0,72827	0,21941	0,26685	-0,63705	0,03149
(C ₃ -C ₄)	0,30481	-0,73631	0,21732	0,32859	-0,84923	0,22559
(C ₄ -C ₅)	0,30382	-0,73572	0,20267	0,28778	-0,70683	0,0538
(C ₅ -C ₆)	0,30382	-0,73572	0,20267	0,28778	-0,70683	0,0538
(C ₆ -C ₇)	0,30481	-0,73631	0,21732	0,32859	-0,84923	0,22559
(C ₇ -C ₂)	0,30134	-0,72827	0,21941	0,26685	-0,63705	0,03149

Os três últimos sistemas composto pelos grupos – NH₂ e – NO₂ logicamente não terão nenhuma uniformidade em suas conformações estruturais, quando comparados com as espécies neutras.

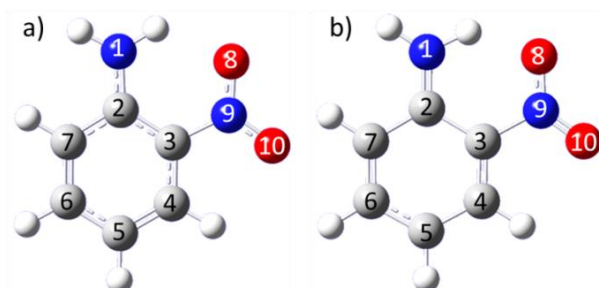


Figura 3.7 - Estrutura molecular da o-nitroanilina neutra em (a) e duplamente ionizada em (b).

Tabela 3.5 - Parâmetros comparativos geométricos e de cargas entre a o-nitroanilina neutra e dicatiônica, em nível de cálculo *UB3LYP/aug-cc-pVDZ*.

Orto-Nitroanilina Neutra				
Ligação	Comprimento da ligação (Å)	Índice de ligação	Carga por átomos	
$r(N_1-C_2)$	1.346	1.243	$N_1 = -1.033$	$C_2 = 0.395$
$r(C_2-C_3)$	1.402	0.956	$C_2 = 0.395$	$C_3 = -0.188$
$r(C_3-C_4)$	1.397	-0.116	$C_3 = -0.188$	$C_4 = -0.059$
$r(C_4-C_5)$	1.362	1.996	$C_4 = -0.059$	$C_5 = -0.168$
$r(C_5-C_6)$	1.399	1.708	$C_5 = -0.168$	$C_6 = -0.031$
$r(C_6-C_7)$	1.379	1.615	$C_6 = -0.031$	$C_7 = -0.305$
$r(C_7-C_2)$	1.413	0.313	$C_7 = -0.305$	$C_2 = 0.395$
$r(C_3-N_9)$	1.429	0.968	$C_3 = -0.188$	$N_9 = 0.725$
$r(N_9-O_{10})$	1.245	0.920	$N_9 = 0.725$	$O_{10} = -0.426$
$r(N_9-O_8)$	1.262	0.861	$N_9 = 0.725$	$O_8 = -0.487$
Orto-Nitroanilina Dicatiônica				
$r(N_1-C_2)$	1.262	1.541	$N_1 = -0.435$	$C_2 = 0.564$
$r(C_2-C_3)$	1.495	0.844	$C_2 = 0.564$	$C_3 = -0.010$
$r(C_3-C_4)$	1.325	0.312	$C_3 = -0.010$	$C_4 = -0.058$
$r(C_4-C_5)$	1.459	1.315	$C_4 = -0.058$	$C_5 = 0.358$
$r(C_5-C_6)$	1.413	1.421	$C_5 = 0.358$	$C_6 = -0.064$
$r(C_6-C_7)$	1.337	2.120	$C_6 = -0.064$	$C_7 = 0.039$
$r(C_7-C_2)$	1.498	0.276	$C_7 = 0.039$	$C_2 = 0.564$

$r(C_3-N_9)$	1.466	0.746	$C_3 = -0.010$	$N_9 = 0.588$
$r(N_9-O_{10})$	1.211	1.089	$N_9 = 0.588$	$O_{10} = -0.159$
$r(N_9-O_8)$	1.263	0.949	$N_9 = 0.588$	$O_8 = -0.298$

Através dos resultados tabelados listados acima, dos parâmetros geométricos para a o-nitroanilina, analisamos as ordens de ligação em seu estado de carga neutro (fig. 3.7a) e dicatiônico (fig. 3.7b), como pode ser visto na figura 3.8 e nas figuras 3.16 e 3.17 separadamente os comprimentos das ligações no estado neutro e dicatiônico, respectivamente.

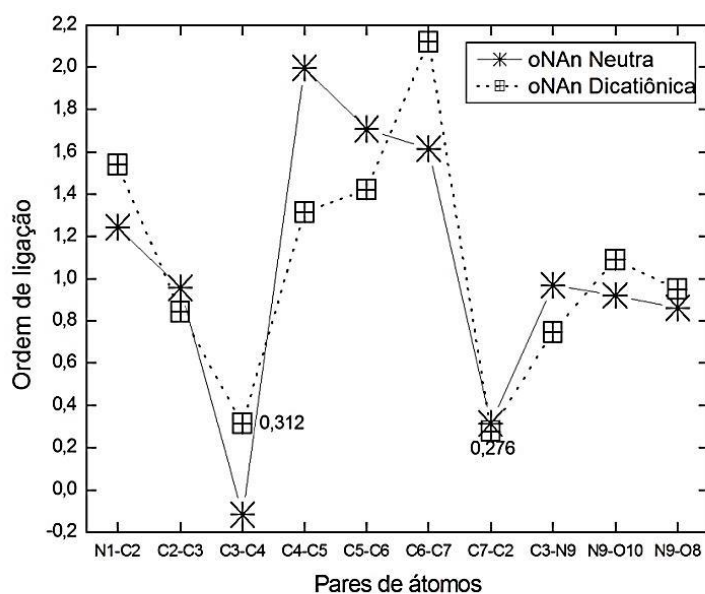


Figura 3.8 - As ordens de ligação em função dos pares de átomos das estruturas moleculares da o-nitroanilina neutra e dicatiônica, destacando os dois pontos de menores ordens de ligação.

A $oNAn^{2+}$ apresenta uma leve semelhança em relação a An^{2+} , pois alguns pares de átomos como $r(C_2-C_3)$ e $r(C_7-C_2)$ participaram da análise anterior dada pela figura 3.8, mostram contribuições neste novo sistema, tais como, uma maior possibilidade de estiramento da ligação nos ligantes $r(C_3-C_4)$ e $r(C_7-C_2)$ 6,016% dado pela figura 3.17.

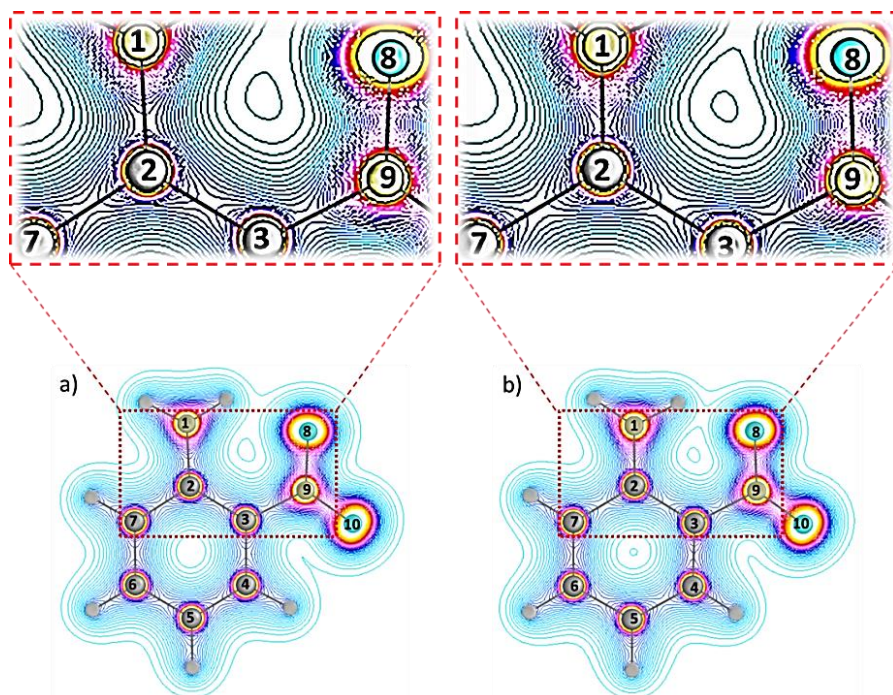


Figura 3.9 - Um recorte dos mapas de densidade total de elétrons da o-nitroanilina neutra em (a) e dicatiônica em (b), mostrando que as densidades eletrônicas ou concentrações de cargas são distintas entre os pares de átomos.

A oNAn neutra apresenta interação intermolecular entre $-O_8...H_{16}$ com concentração de carga nos átomos, mas com concentração de carga menor do que oNAn²⁺ dicatiônica, pois os contornos dos mapas de densidades eletrônica na figura 3.9b mostram aumento significativo de densidade eletrônica na região da interação $-O_8...H_{16}$ e os ligantes que possuem menor densidade eletrônica são $r(C_2-C_3)$, $r(C_3-C_9)$ e $r(C_7-C_2)$.

Tabela 3.6 - Propriedades QTAIM sobre BCP da o-nitroanilina neutra e dicatiônica: densidade eletrônica (ρ em e/a_0^3), o laplaciano ($\nabla^2\rho$ em e/a_0^5) da densidade e elipsidades (ϵ).

BCP	ρ	$\nabla^2\rho$	ϵ	ρ	$\nabla^2\rho$	ϵ
	oNAn Neutra			oNAn Dicatiônica		
(N ₁ -C ₂)	0,32179	-1,05642	0,0911	0,36836	-0,7953	0,09564
(C ₂ -C ₃)	0,29126	-0,68596	0,23606	0,26478	-0,62029	0,07587
(C ₃ -C ₄)	0,29978	-0,7229	0,20934	0,33283	-0,87175	0,24577
(C ₄ -C ₅)	0,31219	-0,76832	0,22277	0,28298	-0,68689	0,03513
(C ₅ -C ₆)	0,29899	-0,72296	0,1725	0,2941	-0,72981	0,07274

(C ₆ -C ₇)	0,31265	-0,76895	0,23317	0,32587	-0,84248	0,20519
(C ₇ -C ₂)	0,2942	-0,70598	0,1925	0,26563	-0,63116	0,02816
(C ₃ -N ₉)	0,26579	-0,67099	0,21319	0,25424	-0,56959	0,08841
(N ₉ -O ₁₀)	0,49418	-1,03835	0,10216	0,52773	-1,15134	0,09646
(N ₉ -O ₈)	0,47634	-0,97576	0,1073	0,48765	-0,99527	0,1137
(H ₁₀ ..O ₁₆)	0,03174	+0,11263	0,01144	0,04722	+0,14865	0,01365

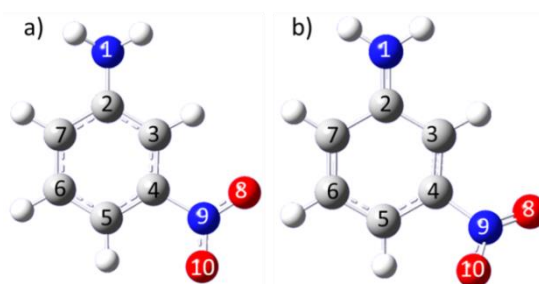


Figura 3.10 - Estrutura molecular da m-nitroanilina neutra em (a) e duplamente ionizada em (b).

Tabela 3.7 - Parâmetros comparativos geométricos e de cargas entre a m-nitroanilinas neutra e dicatiônica, em nível de cálculo *UB3LYP/aug-cc-pVDZ*.

Meta-Nitroanilina Neutra				
Ligação	Comprimento da ligação (Å)	Índice de ligação	Carga por átomos	
$r(N_1-C_2)$	1.371	1.152	$N_1 = -0.752$	$C_2 = 0.392$
$r(C_2-C_3)$	1.391	1.309	$C_2 = 0.392$	$C_3 = -0.278$
$r(C_3-C_4)$	1.375	0.424	$C_3 = -0.278$	$C_4 = 0.087$
$r(C_4-C_5)$	1.375	0.500	$C_4 = 0.087$	$C_5 = -0.166$
$r(C_5-C_6)$	1.382	1.903	$C_5 = -0.166$	$C_6 = -0.031$
$r(C_6-C_7)$	1.379	1.615	$C_6 = -0.031$	$C_7 = -0.219$
$r(C_7-C_2)$	1.397	1.046	$C_7 = -0.219$	$C_2 = 0.392$
$r(C_4-N_9)$	1.454	0.687	$C_4 = 0.087$	$N_9 = 0.636$
$r(N_9-O_{10})$	1.243	0.803	$N_9 = 0.636$	$O_{10} = -0.401$
$r(N_9-O_8)$	1.245	0.867	$N_9 = 0.636$	$O_8 = -0.414$
Meta-Nitroanilina Dicatiônica				
$r(N_1-C_2)$	1.266	1.568	$N_1 = -0.507$	$C_2 = 0.523$
$r(C_2-C_3)$	1.492	0.875	$C_2 = 0.523$	$C_3 = -0.089$
$r(C_3-C_4)$	1.328	0.977	$C_3 = -0.089$	$C_4 = -0.041$

$r(C_4-C_5)$	1.427	0.241	$C_4 = -0.041$	$C_5 = 0.278$
$r(C_5-C_6)$	1.436	1.402	$C_5 = 0.278$	$C_6 = -0.064$
$r(C_6-C_7)$	1.337	2.120	$C_6 = -0.064$	$C_7 = -0.029$
$r(C_7-C_2)$	1.494	0.755	$C_7 = -0.029$	$C_2 = 0.523$
$r(C_4-N_9)$	1.461	0.680	$C_4 = -0.041$	$N_9 = 0.634$
$r(N_9-O_{10})$	1.235	0.909	$N_9 = 0.634$	$O_{10} = -0.205$
$r(N_9-O_8)$	1.231	0.976	$N_9 = 0.634$	$O_8 = -0.191$

Através dos resultados tabelados acima, dos parâmetros geométricos para a m-nitroanilina, analisamos as ordens de ligação em seu estado de carga neutro (fig. 3.10a) e dicatiônico (fig. 3.10b), como pode ser visto na figura 3.11 e nas figuras 3.16 e 3.17 separadamente os comprimentos das ligações no estado neutro e dicatiônico, respectivamente.

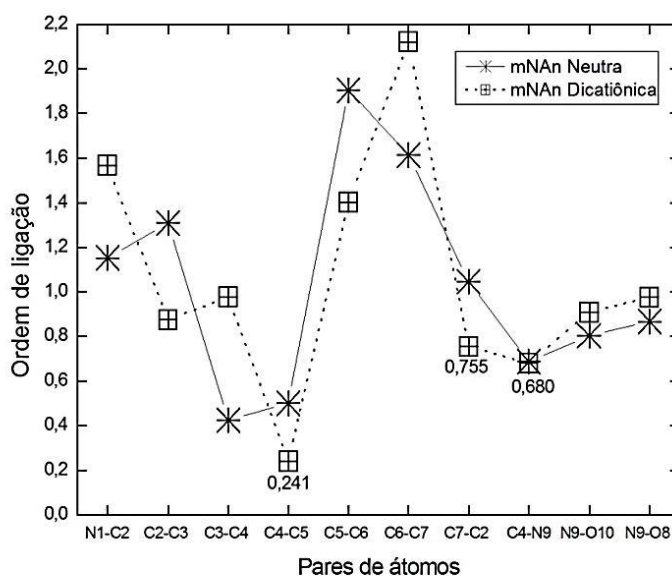


Figura 3.11 - As ordens de ligação em função dos pares de átomos das estruturas moleculares da m-nitroanilina neutra e dicatiônica, destacando os três pontos de menores ordens de ligação.

A $mNAn^{2+}$ apresenta três pontos de maior probabilidade de estiramento das ligações, nos seguintes ligantes $r(C_4-C_5)$ 3,8% - $r(C_5-C_6)$ 3,9%, $r(C_7-C_2)$ 6,9% e $r(C_2-C_3)$ 7,3%; dado pela figura 3.17.

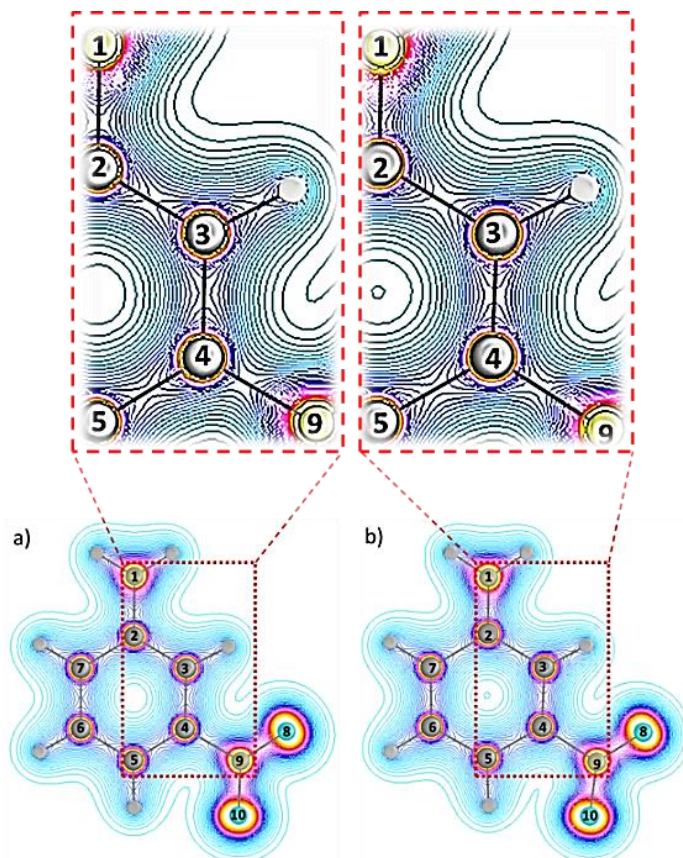


Figura 3.12 - Um recorte dos mapas de densidade total de elétrons da m-nitroanilina neutra em (a) e dicatiônica em (b), mostrando que as densidades eletrônicas ou concentrações de cargas são distintas entre os pares de átomos.

A mNAn dicatiônica apresenta duas regiões idênticas de menor concentração de carga nos ligantes $r(C_2-C_3)$ e $r(C_7-C_2)$ em relação ao sistema anterior, com uma pequena diferença, no qual é a troca de posição do grupo $-NO_2$ no átomo de carbono de número 3 para o de número 4 no anel benzênico; apresentando também menor densidade eletrônica no ligante $r(C_4-C_9)$.

Tabela 3.8 - Propriedades QTAIM sobre BCP da m-nitroanilina neutra e dicatiônica: densidade eletrônica (ρ em e/a_0^3), o laplaciano ($\nabla^2\rho$ em e/a_0^5) da densidade e elipsidades (ϵ).

BCP	ρ	$\nabla^2\rho$	ϵ	ρ	$\nabla^2\rho$	ϵ
	mNAn Neutra			mNAn Dicatiônica		
(N ₁ -C ₂)	0,3017	-0,9417	0,71943	0,35694	-0,77292	0,05707
(C ₂ -C ₃)	0,30229	-0,73049	0,21469	0,27331	-0,6505	0,06283
(C ₃ -C ₄)	0,30747	-0,75163	0,2388	0,33106	-0,84984	0,27415

(C ₄ -C ₅)	0,30692	-0,75477	0,21945	0,28967	-0,71367	0,07967
(C ₅ -C ₆)	0,30438	-0,73679	0,19701	0,29204	-0,72125	0,07041
(C ₆ -C ₇)	0,30585	-0,74236	0,2115	0,32542	-0,83658	0,21307
(C ₇ -C ₂)	0,30055	-0,72787	0,20587	0,2667	-0,63493	0,03316
(C ₄ -N ₉)	0,25437	-0,62294	0,10654	0,26508	-0,65357	0,08762
(N ₉ -O ₁₀)	0,49623	-1,05067	0,10427	0,48984	-1,01912	0,13014
(N ₉ -O ₈)	0,49483	-1,04465	0,10419	0,52556	-1,13131	0,10391

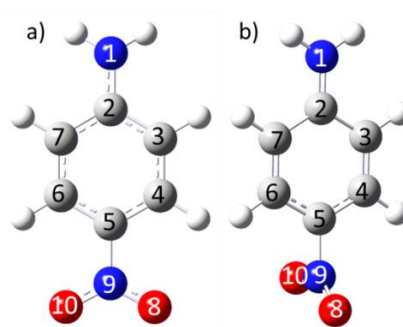


Figura 3.13 - Estrutura molecular da p-nitroanilina neutra em (a) e duplamente ionizada em (b).

Tabela 3.9 - Parâmetros comparativos geométricos e de cargas entre a p-nitroanilina neutra e dicatiônica, em nível de cálculo *UB3LYP/aug-cc-pVDZ*.

Para-Nitroanilina Neutra				
Ligação	Comprimento da ligação (Å)	Índice de ligação	Carga por átomos	
$r(N_1-C_2)$	1.359	1.207	$N_1 = -0.766$	$C_2 = 0.395$
$r(C_2-C_3)$	1.402	0.956	$C_2 = 0.395$	$C_3 = -0.215$
$r(C_3-C_4)$	1.371	2.250	$C_3 = -0.215$	$C_4 = -0.105$
$r(C_4-C_5)$	1.382	0.361	$C_4 = -0.105$	$C_5 = 0.046$
$r(C_5-C_6)$	1.382	0.361	$C_5 = 0.046$	$C_6 = -0.105$
$r(C_6-C_7)$	1.371	2.250	$C_6 = -0.105$	$C_7 = -0.215$
$r(C_7-C_2)$	1.402	0.956	$C_7 = -0.215$	$C_2 = 0.395$
$r(C_5-N_9)$	1.430	0.821	$C_5 = 0.046$	$N_9 = 0.616$
$r(N_9-O_{10})$	1.249	0.860	$N_9 = 0.616$	$O_{10} = -0.419$
$r(N_9-O_8)$	1.249	0.860	$N_9 = 0.616$	$O_8 = -0.419$

Para-Nitroanilina Dicatiônica				
$r(N_1-C_2)$	1.266	1.603	$N_1 = -0.564$	$C_2 = 0.564$
$r(C_2-C_3)$	1.495	0.844	$C_2 = 0.564$	$C_3 = -0.096$
$r(C_3-C_4)$	1.338	2.333	$C_3 = -0.096$	$C_4 = -0.042$
$r(C_4-C_5)$	1.424	0.327	$C_4 = -0.042$	$C_5 = 0.154$
$r(C_5-C_6)$	1.424	0.327	$C_5 = 0.154$	$C_6 = -0.042$
$r(C_6-C_7)$	1.338	2.333	$C_6 = -0.042$	$C_7 = -0.096$
$r(C_7-C_2)$	1.495	0.844	$C_7 = -0.096$	$C_2 = 0.564$
$r(C_5-N_9)$	1.469	0.774	$C_5 = 0.154$	$N_9 = 0.562$
$r(N_9-O_{10})$	1.235	0.965	$N_9 = 0.562$	$O_{10} = -0.100$
$r(N_9-O_8)$	1.235	0.965	$N_9 = 0.562$	$O_8 = -0.098$

Através dos resultados tabelados listados acima, dos parâmetros geométricos para a p-nitroanilina, analisamos as ordens de ligação em seu estado de carga neutro (fig. 3.13a) e dicatiônico (fig. 3.13b), como pode ser visto na figura 3.14 e nas figuras 3.16 e 3.17 separadamente os comprimentos das ligações no estado neutro e dicatiônico, respectivamente.

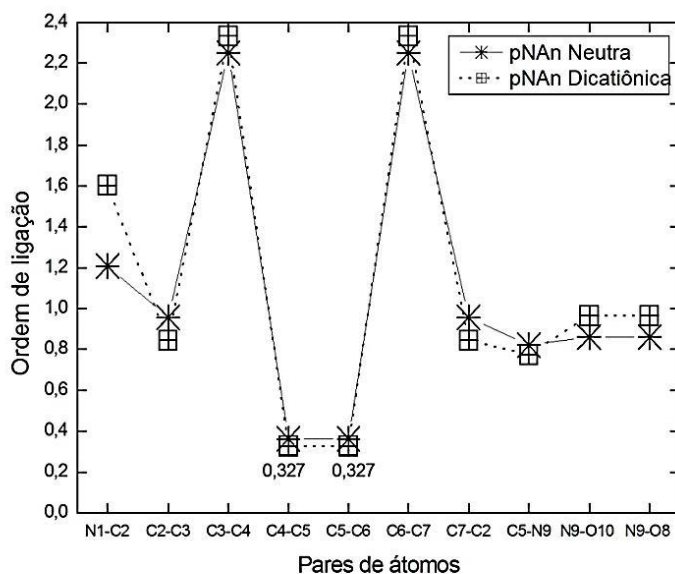


Figura 3.14 - As ordens de ligação em função dos pares de átomos das estruturas moleculares da p-nitroanilina neutra e dicatiônica, destacando os dois pontos de menores ordens de ligação.

Já a $pNAn^{2+}$ duplamente ionizada apresenta, quatro pontos de maior probabilidade de estiramento, assim como, as espécie neutra coincidentemente que possui os mesmos pares de ligantes $r(C_4-C_5)-r(C_5-C_6)$ 3,04% e $r(C_2-C_3)-r(C_7-C_2)$ 6,6%; dado pela figura 3.17.

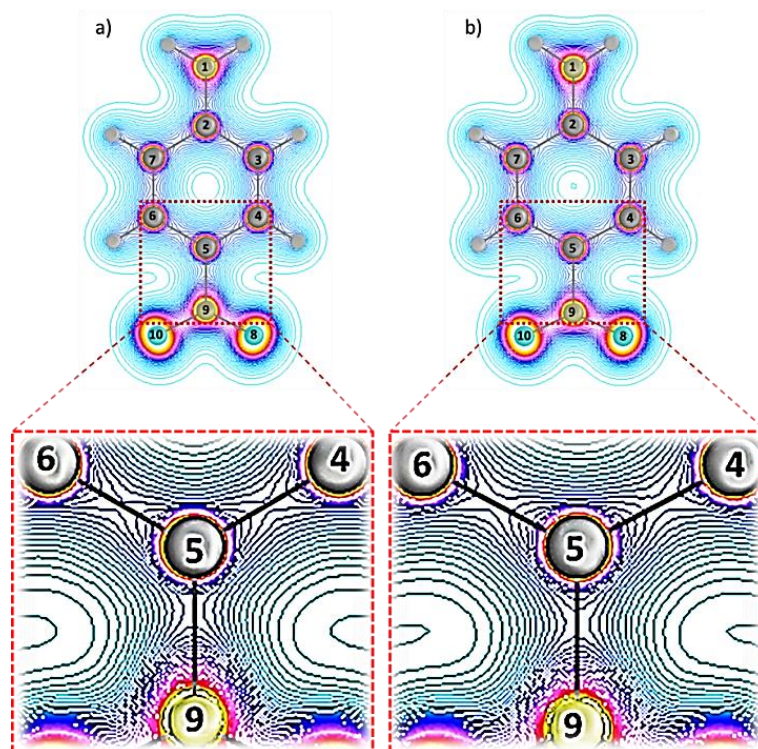


Figura 3.15 - Um recorte dos mapas de densidade total de elétrons da p-nitroanilina neutra em (a) e dicatiônica em (b), mostrando que as densidades eletrônicas ou concentrações de cargas são distintas entre os pares de átomos.

A pNAn²⁺ dicatiônica reforça a tendência de menor densidade eletrônica nos ligantes $r(C_2-C_3)$ e $r(C_7-C_2)$.

Tabela 3.10 - Propriedades QTAIM sobre BCP da p-nitroanilina neutra e dicatiônica: densidade eletrônica (ρ em e/a_0^3), o laplaciano ($\nabla^2\rho$ em e/a_0^5) da densidade e elipsidades (ϵ).

BCP	ρ	$\nabla^2\rho$	ϵ	ρ	$\nabla^2\rho$	ϵ
	pNAn Neutra			pNAn Dicatiônica		
(N ₁ -C ₂)	0,30734	-0,9777	0,05457	0,35715	-0,79447	0,04811
(C ₂ -C ₃)	0,29869	-0,72242	0,20162	0,27179	-0,6509	0,05281
(C ₃ -C ₄)	0,30877	-0,75066	0,2249	0,3295	-0,84194	0,25792
(C ₄ -C ₅)	0,30504	-0,74577	0,2112	0,2827	-0,68623	0,0774
(C ₅ -C ₆)	0,30504	-0,74577	0,2112	0,2827	-0,68623	0,0774
(C ₆ -C ₇)	0,30877	-0,75066	0,2249	0,3295	-0,84194	0,25792
(C ₇ -C ₂)	0,29869	-0,72242	0,20162	0,27179	-0,65089	0,05281

(C ₅ -N ₉)	0,26355	-0,67055	0,163	0,27848	-0,76449	0,12103
(N ₉ -O ₁₀)	0,49093	-1,02656	0,10404	0,54983	-1,23315	0,10051
(N ₉ -O ₈)	0,49093	-1,02656	0,10404	0,46809	-0,92745	0,14783

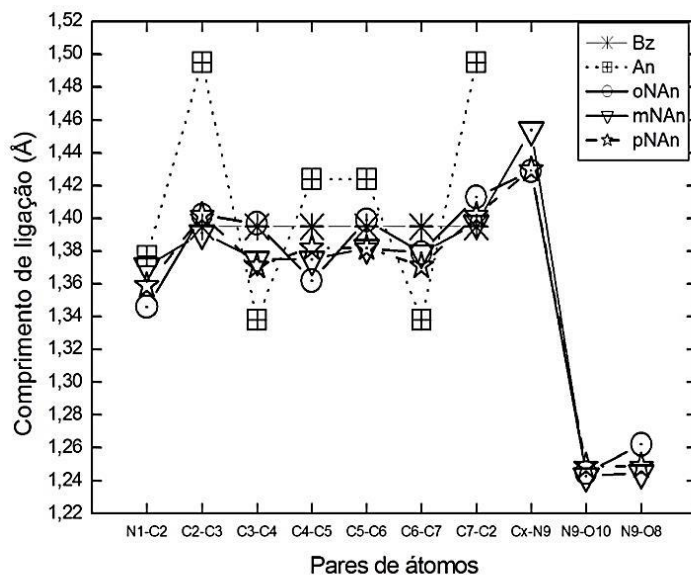


Figura 3.16 – Os comprimentos das ligações em função dos pares de átomos para as espécies neutras.

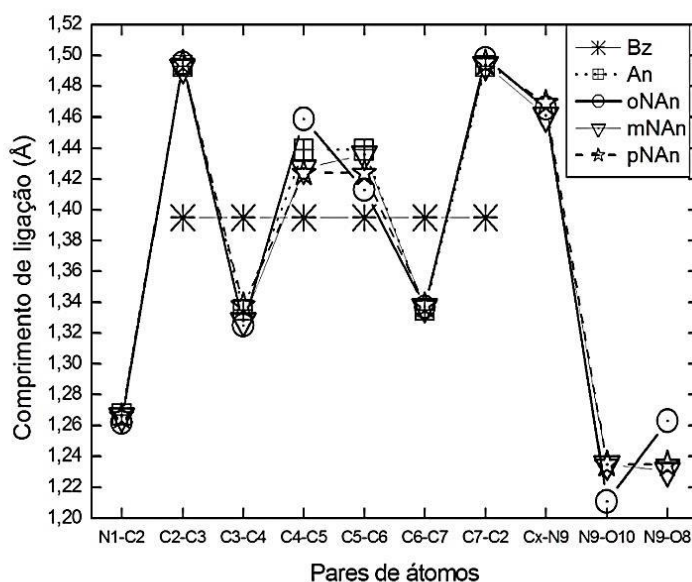


Figura 3.17 – Os comprimentos das ligações em função dos pares de átomos para as espécies duplamente carregadas.

Com a relaxação do sistema, a distribuição de carga é alterada e fica evidente para alguns pares de átomos nos mapas de densidade eletrônica grafados para as espécies neutras e duplamente ionizadas. Portanto, nas espécies dicatiônicas as densidades se modificam consideravelmente e apresentam concentrações de carga em regiões específicas e referida como pontos críticos de ligação como visto nas tabelas 3.2 a 3.10 e nos gráficos moleculares segundo a *Teoria Quântica de Átomos em Moléculas* (QTAIM) [33], com os pontos críticos de ligação (BCP) que podem ser vistos em maior detalhe no APÊNDICE A,. Os resultados das propriedades de QTAIM para as nitroanilinas mostram que nos grupos – NO₂ especificamente no ligante (N₉-O₁₀) o caráter covalente é maior nessa localização seja em neutro ou dicatiônicos.

Nossos cálculos indicam que nas NAns neutras, as ordens de ligação para os pares de átomos N₁-C₂ apresentam a seguinte tendência desses índices: *oNAn* (1,243) > *pNAn* (1,207) > *mNAn* (1,152). Já nos sistemas dicatiônicos houve aumentos expressivos dessas ordens de ligação para os mesmos pares de átomos N₁-C₂: *oNAn*²⁺ (24%) < *pNAn*²⁺ (32,8%) < *mNAn*²⁺ (36,1%).

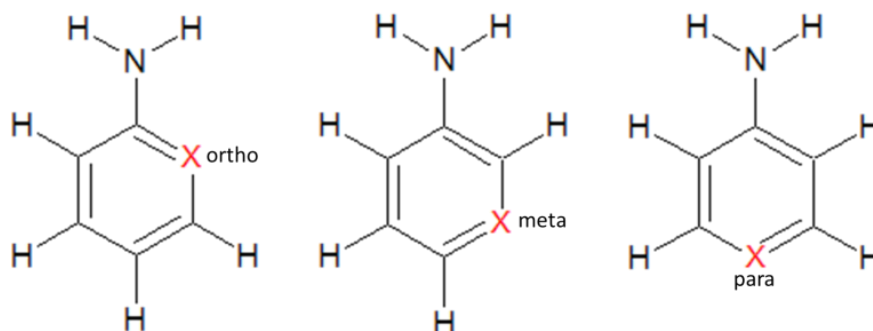


Figura 3.18 – Fórmula estrutural das nitroanilinas com as suas posições isoméricas em X.

Para as conformações isoméricas $-C_X - N_9 \langle \overset{O_8}{O_{10}}$, os neutros apresentam a seguinte tendência desses índices: *oNAn* (0,968) > *pNAn* (0,821) > *mNAn* (0,687). Em contrapartida, a formação de dicátions proporciona uma redução percentual da ordem de ligação nas posições isoméricas $-C_X - N_9 \langle \overset{O_8}{O_{10}}$, onde X é a posições isoméricas na seguinte ordem: *oNAn*²⁺ (22,9%) > *pNAn*²⁺ (5,7%) > *mNAn*²⁺ (1,02%), partindo da natureza anterior das ordens de ligação para as moléculas neutras. Essas tendências apontam para um possível início de fragmentação a partir do grupo -NO₂. Estas alterações na natureza das ordens de ligação devem-se principalmente: a melhor deslocalização de carga favorecendo maior transferência de elétrons por parte do grupo -NO₂ no dicátion da *pNAn*²⁺. A partir dessa primeira análise das ordens de

ligação para os grupos $-NH_2$ e $-NO_2$ nas NAns, baseados nos mapas de potencial eletrostático na figura 3.19, podemos inferir que em todos os dications há uma menor concentração de carga, justificando assim, o aumento nas ordens de ligação com o grupo $-NH_2$ e redução das ordens de ligação para o grupo $-NO_2$.

Analisando as nitroanilinas seja por mapas de densidade de elétrons, mapas de potencial eletrostático ou concentração de carga nos pontos críticos via QTAIM chegamos à mesma conclusão quanto ao estudo das ordens de ligação de cada espécie. Portanto, fica evidente a concentração de carga em alguns pares de átomos nas espécies neutras e dicatiônica, sendo que a maior concentração encontra-se no grupo $-NO_2$.

Neste trabalho as superfícies de potenciais eletrostáticos auxiliam na otimização das interações eletrostáticas entre espécies duplamente ionizadas. Essas superfícies de potenciais eletrostáticos podem tanto ser exibidas como superfícies de isocontorno ou mapeadas na densidade eletrônica molecular. Estes últimos são mais utilizados porque eles mantêm a sensação de estrutura química subjacente.

O mapa de superfície de energia potencial eletrostático (PES) [79] gerados e sobrepostos em superfície molecular de isodensidade de elétrons constante ($0,0004 e/ua^3$) para cada ponto do mapa expressa o valor de energia de interação eletrostática, para as moléculas; benzeno, anilina, oNAn, mNAn e pNAn. No benzeno neutro há uma deslocalização eletrônica uniforme podendo ser percebida em verde sobre os átomos de carbonos do anel e em amarelo na região central do anel. Já na anilina e nas nitroanilinas neutra essa deslocalização eletrônica do anel é quebrada pela maior densidade eletrônica dos grupos $-NH_2$ (grupo doador de elétrons) e $-NO_2$ (grupo retirador de elétrons), e também pelo grupo $-NH_2$ não se apresenta no mesmo plano do restante da molécula. A região em azul representa um potencial positivo dos átomos $-H$ ligados ao nitrogênio e aos carbonos do anel. Entretanto, frente à influência do grupo $-NO_2$ que lhe condiciona o caráter de carga negativa, esse mapa de potencial é alterado e essas alterações são representadas nas regiões em vermelho, potencial negativo. Por fim, apresentamos a seguir os mapas de superfícies de energias de potencial eletrostático figura 3.19, os quais indicam uma menor concentração de carga em todos os dications, justificando assim o aumento nos índices de ligação com o grupo $-NH_2$.

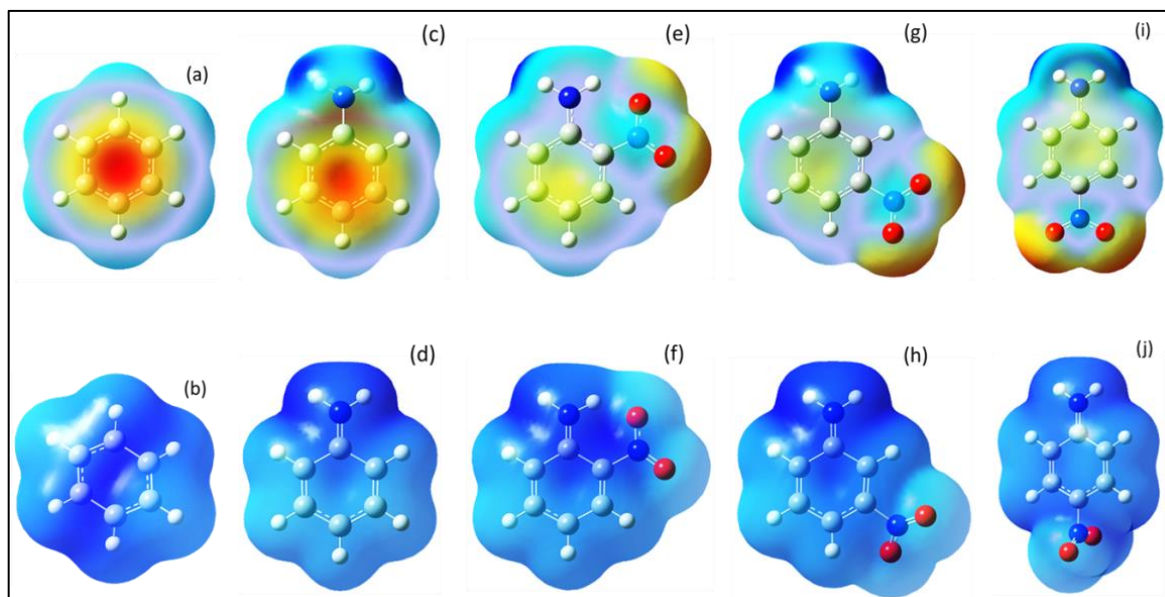


Figura 3.19 - Mapas de energias de superfícies de potenciais eletrostáticos (com 0,0004 elétrons/ au^3 superfície de isodensidade de eletrônica) para os Benzenos (a) e (b), anilinas (c) e (d), oNAns (e) e (f), mNAns (g) e (h) pNA (i) e (j); nas suas formas neutras e dicatiônicas, respectivamente. As regiões em vermelho mostram densidade de carga negativa, enquanto que, as regiões em branco, anil e azul, densidades de carga mais positiva.

Percebemos que a perda de dois elétrons nos monômeros (b); (d); (f); (h) e (j) deixa as regiões periféricas com relação ao centro do anel mais positivas (superfície observada em azul escuro) no sentido do centro do anel para a ligação com menor índice de ligação. Reconhecidamente, grupos doadores de elétrons, tais como $-\text{NH}_2$, aumentam a densidade eletrônica nas posições *orto*, *meta* e *para* de circuitos aromático tipo Kekulé, tornando-as ideais para grupos retiradores. De acordo com os orbitais de ligações naturais (NBO) [80] há formação de ligação de hidrogênio entre o H do grupo $-\text{NH}_2$ e o O do grupo $-\text{NO}_2$ nas espécies neutras e duplamente carregadas com ligação intermolecular de 1,905684 Å para oNAn neutra e de 1,714667 Å para oNAn²⁺ dicatiônica.

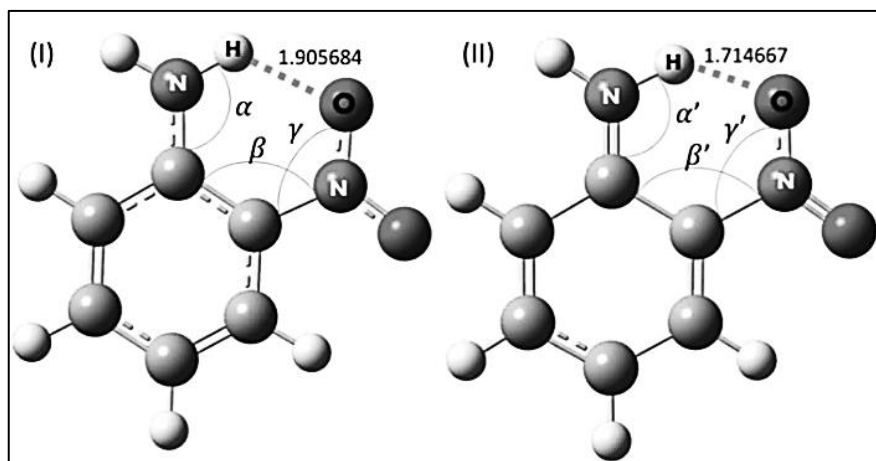


Figura 3.20 – Descrição da ligação de hidrogênio na oNAn neutra em (I) e na oNAn²⁺ dicatiônica em (II).

É possível identificar a deslocalização eletrônica em ambas as moléculas, porém, a ligação de hidrogênio pouco altera a geometria das moléculas, contudo o grupo funcional – NO₂ nas posições meta e para ficam livres para rotacionar, coisa que não podemos verificar na posição orto, pois, a ligação de hidrogênio é forte o suficiente para deixar o sistema em um único plano. Diante dos resultados, explicitamos alguns parâmetros de ângulos da oNAn neutra, $\alpha = 119.01^\circ$, $\beta = 121.72^\circ$ e $\gamma = 118.76^\circ$ e da oNAn²⁺ dicatiônica $\alpha' = 115.86^\circ$, $\beta' = 121.18^\circ$ e $\gamma' = 116.42^\circ$. Estes valores corroboram para as conclusões apresentadas anteriormente.

Tabela 3.11 - Parâmetros comparativos de energias total (em eV) entre as espécies químicas neutras e dicatiônicas.

	UB3LYP/aug-cc-pVDZ	
	Neutros	Dicatiônicos
Benzeno	-6320.505	-6294.916
Anilina	-7826.304	-7805.909
O-Nitroanilina	-13392.293	-13370.657
M-Nitroanilina	-13392.066	-13370.594
P-Nitroanilina	-13392.35	-13397.708

A tabela 3.11 de energia total das espécies em diferentes estados de carga, revela que os dications possuem energia total acima das espécies neutras, com exceção da pNAn²⁺ que tem energia total menor que a pNAn neutra. Provavelmente esta diferença está associada à

interação do átomo de oxigênio do grupo – NO₂ com o anel, no qual, para estabilizar a estrutura molecular da pNAn²⁺ o mesmo gira (aproximadamente) 90° graus posicionando o O de numeração 10 na proximidade do anel a 93,81° graus. Isso fica evidente com o mapa de superfície de energia potencial eletrostático da pNAn dicatiônica figura 3.19 (j).

Dessa forma, nas análises dos gráficos 3.2 a 3.17, nos resultados tabelados dos monômeros (anilina e nitroanilinas) ou ainda mapas das distribuições de densidade eletrônica revelam que não há mudança significativa nas ordens de ligação e comprimento das ligações para a espécie neutra. Entretanto, é visível a mudança na espécie dicatiônica, tanto nos comprimentos das ligações, quanto nas ordens de ligação, devido à dupla ionização no seu sistema molecular.

3.4. Conclusões

A análise gráfica aponta para um maior estiramento das ligações e redução das ordens de ligação para os pares de átomos do Bz $r(C_1-C_2)$ e $r(C_4-C_5)$; An $r(C_2-C_3)$ e $r(C_7-C_2)$; oNAn $r(C_2-C_3)$, $r(C_3-C_4)$, $r(C_3-N_9)$ e $r(C_7-C_2)$; mNAn $r(C_4-C_5)$, $r(C_4-N_9)$ e $r(C_7-C_2)$ e por último pNAn $r(C_2-C_3)$, $r(C_4-C_5)$, $r(C_5-C_6)$, $r(C_5-N_9)$ e $r(C_7-C_2)$ após, a dupla ionização dos sistemas. Gerando assim, ligações π de baixo índice de ligação e deslocalização eletrônica no anel do sistema neutro, como visto anteriormente na figura 3.19 dos mapas de superfícies de energia potencial eletrostático. O processo de transferência de carga e distribuição eletrônica nas nitroanilinas se dá na região do grupo –NO₂. Os grupos doadores de elétrons ou aceitadores de elétrons mudam de forma percentual a ordem de ligação, como no caso dos pares de átomos nas posições isoméricas $-C_x - N_9 \langle \frac{O_8}{O_{10}} \rangle$. Os parâmetros tabelados de comprimento de ligação, ordem de ligação e carga convergem para o mesmo sentido da nossa análise utilizando mapas de densidade eletrônica e densidade de carga em QTAIM. Em nosso estudo de QTAIM foi revelado que as densidades de cargas estão localizadas nos grupos –NH₂ e –NO₂ dos dications. Assim, concluímos que a fragmentação molecular nas NAns dicatiônica iniciará no grupo –NO₂.

Capítulo 4 - Efeito da dupla ionização sobre a estrutura eletrônica de dímeros de anilina e nitroanilinas

4.1. Introdução

Os dímeros de anilinas e nitroanilinas duplamente ionizados passam por um estado de transição, no qual pode ou não haver trocas protônicas entre os átomos levando possivelmente a uma fragmentação molecular. Para investigarmos esta possibilidade, avaliamos a ordem de ligação entre cada par de átomos, a densidade eletrônica no sistema e distribuição de densidades de cargas nos pontos críticos das ligações. Fizemos um estudo topológico da densidade eletrônica, através da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) [33], em dímeros neutros e dicatiônicos de anilina (An), o-nitroanilina (oNAn), m-nitroanilina (mNAn) e p-nitroanilina (pNAn) [81], para caracterizar as interações inter e intramoleculares responsáveis por suas estabilizações eletrônicas.

4.2. Metodologia teórica

Os sistemas diméricos de anilina e nitroanilinas, por apresentarem difícil convergência usando potenciais de curto e médio alcance, é conveniente à utilização de um método com uma acurácia melhor e que represente as interações (intermoleculares) de ligações covalentes e de hidrogênio. O método DFT requer base que defina a expansão da densidade ou da função de onda. Portanto, usamos para os cálculos de otimização de geometria o funcional de longo alcance *Uwb97XD/aug-cc-pVDZ* de Head-Gordon *et al.* [52][75]. Com isso, foram incluídos correções de longo alcance, bem como correções de dispersão empíricas para a determinação de índices de ligação de Wiberg [32], cargas (CHELPG = CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid based method) [76] e funções de onda das espécies. Todos os cálculos foram realizados com o programa *Gaussian 09* [14]. As funções de ondas obtidas foram utilizadas para construir as estruturas moleculares e determinar os pontos críticos das ligações (BCP) utilizando o software AIMAll [58]. Analisamos as propriedades encontradas e determinamos a distribuição de densidade eletrônica nas ligações dos complexos diméricos dicatiônico dentro da teoria de QTAIM [33].

4.3. Resultados e discussões

Apresentamos os parâmetros estruturais dos sistemas calculados como comprimento de ligação, índice de ligação e carga por átomos. Nossos cálculos se iniciaram considerando as estruturas paralelas, deslocadas do centro do anel e distanciadas por 3,4 Å, para a formação de todos os dímeros. Os parâmetros de geometria foram retirados da literatura e serviram para guiar nossos dados de entrada das simulações. No caso do dímero de benzeno em fase gasosa, os monômeros se agrupam na forma de T, com a distância de interação de $R = 5.0 \text{ \AA}$ e deslocamento paralelo com distância $R = 3,5 \text{ \AA}$ [82]. Coletamos também informações de parâmetros cristalográficos do dímero oNAn, onde existe a formação de ligação de hidrogênio entre os grupos amino de um com o grupo nitro do outro, de distância de interação $R = 2,34 \text{ \AA}$. Para a mNAn o hidrogênios do grupo amino interagem com ambos oxigênios do outro monômero a uma distância de interação de 2,30 a 2,55 Å. Para a pNAn, a interação tem duas ligações H distintas, uma para o hidrogênio do anel com um oxigênio do grupo nitro e outra ligação do H do grupo amino com outro oxigênio do grupo nitro, com distâncias de ligação de 2,25 Å para cada. Existem outras formas de interações com distâncias sugeridas de 2,29 e 2,31 Å [83]. Optamos pelos valores descritos acima, considerando as distâncias de 3,4 Å de interação entre os monômeros para a formação de dímeros proposto pelas referências [82] e [83].

O resultado de nossos cálculos revelam convergência para a formação dos dímeros An^{2+} , oNAn^{2+} , mNAn^{2+} e pNAn^{2+} é possível quando os monômeros estão separados entre si por uma distância de $R = 3,4 \text{ \AA}$ com as estruturas paralelas e deslocadas em relação aos centros dos anéis, como ilustrado na figura 4.1 abaixo.

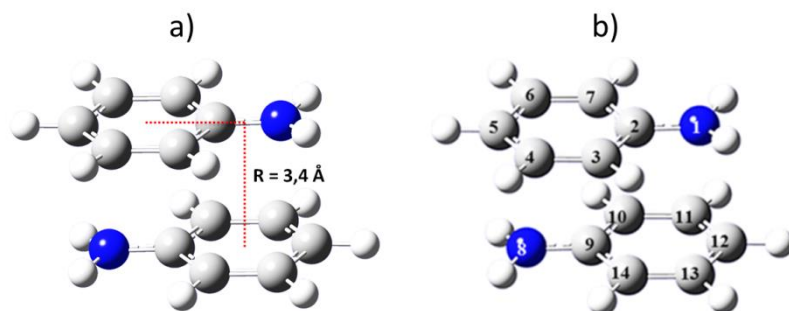


Figura 4.1 - Estrutura molecular do dímero de anilina duplamente ionizada antes da convergência em (a) e depois da convergência em (b).

Tabela 4.1 - Parâmetros geométricos e de cargas do dímero de Anilinas dicatiônicas.

Anilina				
Ligação	Comprimento da ligação (Å)	Índice de ligação	Carga por átomos	
$r(N_1-C_2)$	1,334(1,415)*	1,221	$N_1 = -0,861812$	$C_2 = 0,640198$
$r(C_2-C_3)$	1,445(1,400-1,384)*	0,876	$C_2 = 0,640198$	$C_3 = -0,210331$
$r(C_3-C_4)$	1,375	1,733	$C_3 = -0,210331$	$C_4 = -0,043101$
$r(C_4-C_5)$	1,415	1,581	$C_4 = -0,043101$	$C_5 = 0,036330$
$r(C_5-C_6)$	1,415	1,581	$C_5 = 0,036330$	$C_6 = -0,043106$
$r(C_6-C_7)$	1,375	1,733	$C_6 = -0,043106$	$C_7 = -0,210349$
$r(C_7-C_2)$	1,445	0,876	$C_7 = -0,210349$	$C_2 = 0,640198$
$r(N_8-C_9)$	1,334(1,400-1,384)*	1,221	$N_8 = -0,861849$	$C_9 = 0,640178$
$r(C_9-C_{10})$	1,444(1,400-1,384)*	0,877	$C_9 = 0,640178$	$C_{10} = -0,210328$
$r(C_{10}-C_{11})$	1,376	1,733	$C_{10} = -0,210328$	$C_{11} = -0,043125$
$r(C_{11}-C_{12})$	1,415	1,581	$C_{11} = -0,043125$	$C_{12} = 0,036367$
$r(C_{12}-C_{13})$	1,415	1,581	$C_{12} = 0,036367$	$C_{13} = -0,043130$
$r(C_{13}-C_{14})$	1,375	1,733	$C_{13} = -0,043130$	$C_{14} = -0,210346$
$r(C_9-C_{14})$	1,444	0,877	$C_9 = 0,640178$	$C_{14} = -0,210346$

(*) Parâmetros de geometria teórico e experimental do artigo Glaucio B. Ferreira *et al* encontrado na Ref. [84].

A relaxação do sistema por processo de ionização deixam as ligações entre átomos mais fracas e conseqüentemente com menor densidade eletrônica principalmente na região dos pares de átomos $r(C_2-C_3)$, $r(C_7-C_2)$, $r(C_9-C_{10})$ e $r(C_9-C_{14})$ como visto na tabela 4.1. Então, partindo dos monômeros dessa espécie, visto no capítulo 3, temos duas possibilidades de rompimento das ligações nas seguintes localizações: $r(C_2-C_3)$ e $r(C_7-C_2)$ sendo estas indicadas pelas suas ordens de ligação que se encontram na tabela 3.3 do referido capítulo 3, dando possibilidade de formar fragmento $C_5H_5^+$. Nos dímeros moleculares de anilina, são quatro maiores possibilidades que encontramos em nossos resultados teóricos de rompimentos de ligação nas seguintes localizações: $r(C_2-C_3)$, $r(C_7-C_2)$, $r(C_9-C_{10})$ e $r(C_{14}-C_9)$, que possuem valores de ordens de ligação maior do que registrada nos monômeros, dando origem a possibilidade de formação de fragmentos $C_5H_5^+$. Porém, suficiente para comparar com resultado experimental de espectroscopia de massa da anilina realizado pelo Kenneth L. Rinehart Jr *et al*. [85], no qual há formação de fragmento $C_5H_5^+$ de razão massa carga de $m/e = 65$ e de abundância relativa de 0,458 (0.490) ou 45,8% de fragmentos formados.

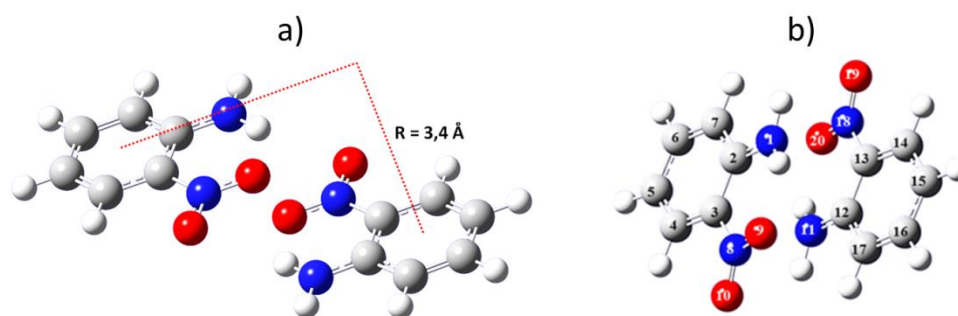


Figura 4.2 - Estrutura molecular do dímero de o-nitroanilina duplamente ionizada antes da convergência em (a) e depois da convergência em (b).

Tabela 4.2 - Parâmetros geométricos e de cargas da o-nitroanilinas dicatiônicas.

Orto-Nitroanilina Neutra				
Ligação	Comprimento da ligação (Å)	Índice de ligação	Carga por átomos	
$r(N_1-C_2)$	1,262	1,875	$N_1 = -0,864551$	$C_2 = 0,613716$
$r(C_2-C_3)$	1,488	0,224	$C_2 = 0,613716$	$C_3 = -0,135135$
$r(C_3-C_4)$	1,325	2,715	$C_3 = -0,135135$	$C_4 = -0,133360$
$r(C_4-C_5)$	1,459	1,204	$C_4 = -0,133360$	$C_5 = 0,090095$
$r(C_5-C_6)$	1,413	1,728	$C_5 = 0,090095$	$C_6 = -0,070065$
$r(C_6-C_7)$	1,345	1,966	$C_6 = -0,068330$	$C_7 = -0,172591$
$r(C_7-C_2)$	1,498	1,338	$C_7 = -0,172591$	$C_2 = 0,613716$
$r(C_3-N_8)$	1,466	0,887	$C_3 = -0,112354$	$N_8 = 0,820727$
$r(N_8-O_9)$	1,211	2,430	$N_8 = 0,820727$	$O_9 = -0,348125$
$r(N_8-O_{10})$	1,263	2,209	$N_8 = 0,820727$	$O_{10} = -0,461907$
$r(N_{11}-C_{12})$	1,262	1,915	$N_{11} = -0,864583$	$C_{12} = 0,613819$
$r(C_{12}-C_{13})$	1,488	0,189	$C_{12} = 0,613819$	$C_{13} = -0,135186$
$r(C_{13}-C_{14})$	1,325	2,769	$C_{13} = -0,135186$	$C_{14} = -0,133354$
$r(C_{14}-C_{15})$	1,459	1,212	$C_{14} = -0,133354$	$C_{15} = 0,090086$
$r(C_{15}-C_{16})$	1,413	1,725	$C_{15} = 0,090086$	$C_{16} = -0,068295$
$r(C_{16}-C_{17})$	1,345	1,958	$C_{16} = -0,068295$	$C_{17} = -0,172646$
$r(C_{17}-C_{12})$	1,498	1,334	$C_{17} = -0,172646$	$C_{12} = 0,613819$
$r(C_{13}-N_{18})$	1,466	0,874	$C_{13} = -0,135186$	$N_{18} = 0,820716$
$r(N_{18}-O_{19})$	1,211	2,428	$N_{18} = 0,820716$	$O_{19} = -0,348076$
$r(N_{18}-O_{20})$	1,263	2,227	$N_{18} = 0,820716$	$O_{20} = -0,461926$

O dímero de oNAn^{2+} possui quatro pares de átomos com maior possibilidade de fragmentação os quais são: $r(\text{C}_2\text{-C}_3)$, $r(\text{C}_3\text{-N}_8)$, $r(\text{C}_{12}\text{-C}_{13})$ e $r(\text{C}_{13}\text{-N}_{18})$, onde essa possibilidade pode levar a formação dos fragmentos $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}^+$ e C_5H_6^+ . Comparando com o monômero dicatiônico que apresenta duas maiores possibilidades de ocorrer uma fragmentação molecular nos seguintes pares de átomos: $r(\text{C}_3\text{-C}_4)$ e $r(\text{C}_7\text{-C}_2)$, onde há possibilidade de termos dois fragmentos $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}^+$ e C_5H_6^+ . O trabalho experimental de A. A. Maihub *et al.* [86] mostra que, a fragmentação da oNAn leva a formação de $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}^+$ com razão massa carga de $m/e = 92$ e C_5H_6^+ com razão massa carga de $m/e = 66$.

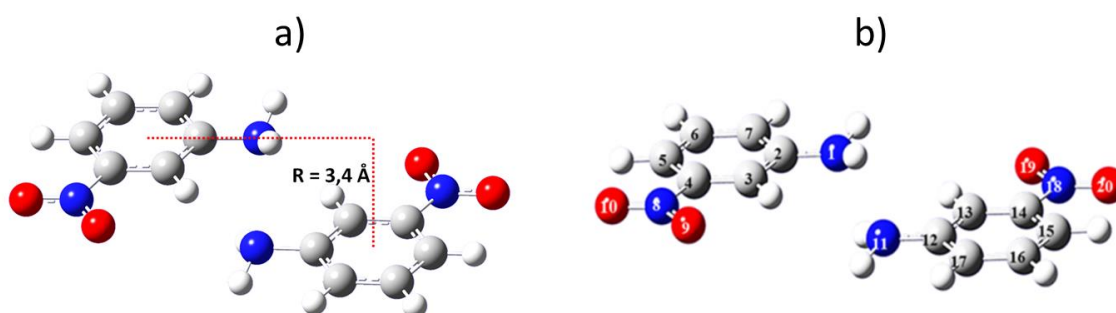


Figura 4.3 - Estrutura molecular do dímero de m-nitroanilina duplamente ionizada antes da convergência em (a) e depois da convergência em (b).

Tabela 4.3 - Parâmetros geométricos e de cargas da m-nitroanilinas dicatiônicas.

Meta-Nitroanilina Neutra				
Ligação	Comprimento da ligação (Å)	Índice de ligação	Carga por átomos	
$r(\text{N}_1\text{-C}_2)$	1,301(1,380)*	1,178	N1= -0.703868	C2= 0.518692
$r(\text{C}_2\text{-C}_3)$	1,468(1,401-1,382)*	1,174	C2= 0.518692	C3= -0.111367
$r(\text{C}_3\text{-C}_4)$	1,356	1,587	C3= -0.111367	C4= -0.050115
$r(\text{C}_4\text{-C}_5)$	1,441	1,255	C4= -0.050115	C5= 0.044208
$r(\text{C}_5\text{-C}_6)$	1,430	1,300	C5= 0.044208	C6= -0.047638
$r(\text{C}_6\text{-C}_7)$	1,366	1,574	C6= -0.047638	C7= -0.203208
$r(\text{C}_7\text{-C}_2)$	1,486	1,180	C7= -0.203208	C2= 0.518692
$r(\text{C}_4\text{-N}_8)$	1,483(1,457)*	0,600	C4= 0,017904	N8= 0.753384
$r(\text{N}_8\text{-O}_9)$	1,203	1,414	N8= 0.753384	O9= -0.447712
$r(\text{N}_8\text{-O}_{10})$	1,235	1,381	N8= 0.753384	O10= -0.345211
$r(\text{N}_{11}\text{-C}_{12})$	1,392(1,380)*	1,186	N11= -0.730166	C12= 0.533813
$r(\text{C}_{12}\text{-C}_{13})$	1,405(1,401-1,382)*	1,197	C12= 0.533813	C13= -0.152332
$r(\text{C}_{13}\text{-C}_{14})$	1,393	1,516	C13= -0.152332	C14= -0.068456

$r(C_{14}-C_{15})$	1,395	1,327	C14= -0.068456	C15= 0.144426
$r(C_{15}-C_{16})$	1,397	1,320	C15= 0.144426	C16= -0.088058
$r(C_{16}-C_{17})$	1,395	1,538	C16= -0.088058	C17= -0.174718
$r(C_{17}-C_{12})$	1,410	1,228	C17= -0.174718	C12= 0.533813
$r(C_{14}-N_{18})$	1,479(1,457)*	0,573	C14= -0.068456	N18= 0.768780
$r(N_{18}-O_{19})$	1,228	1,405	N18= 0.768780	O19= -0.476998
$r(N_{18}-O_{20})$	1,230	1,396	N18= 0.768780	O20= -0.339573

(*) Parâmetros de geometria teórico e experimental do artigo Glaucio B. Ferreira *et al* encontrado na Ref. [84].

O dímero de $mNaN^{2+}$ possui dois pares de átomos com maior possibilidade de fragmentação os quais são: $r(C_4-N_8)$ e $r(C_{14}-N_{18})$, onde essa possibilidade pode levar a formação do fragmento $C_6H_6N^+$. Comparando com o monômero dicatiônico que apresenta duas maiores possibilidades de ocorrer uma fragmentação molecular nos seguintes pares de átomos: $r(C_4-C_5)$ e $r(C_4-N_9)$, onde há possibilidade de termos dois fragmentos $C_6H_6N^+$ e $C_5H_6N^+$. O trabalho experimental de Li Yue *et al.* [87] mostra que, a fragmentação da $mNaN$ leva a formação de $C_6H_6N^+$ com razão massa carga de $m/e = 92$ e $C_5H_6N^+$ com razão massa carga de $m/e = 80$.

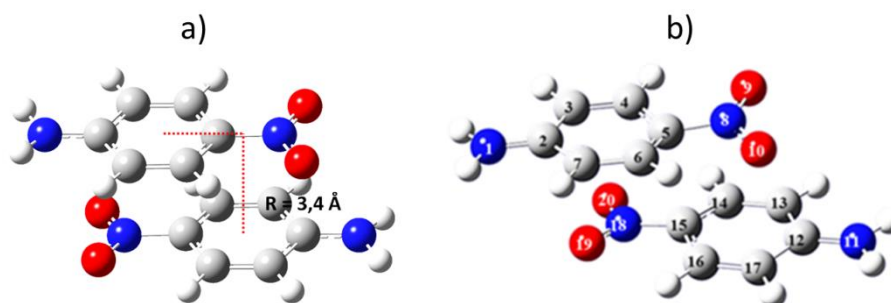


Figura 4.4 - Estrutura molecular do dímero de p-nitroanilina duplamente ionizada antes da convergência em (a) e depois da convergência em (b).

Tabela 4.4 - Parâmetros geométricos e de cargas da p-nitroanilinas dicatiônicas.

Para-Nitroanilina Neutra				
Ligação	Comprimento da ligação (Å)	Índice de ligação	Carga por átomos	
$r(N_1-C_2)$	1,301(1,355)*	1,221	N1= -0,816335	C2= 0,677757
$r(C_2-C_3)$	1,474(1,414-1,378)*	1,136	C2= 0,677757	C3= -0,210319
$r(C_3-C_4)$	1,356	1,653	C3= -0,210319	C4= -0,097731

$r(C_4-C_5)$	1,445	1,208	C4= -0,097731	C5= 0,144273
$r(C_5-C_6)$	1,445	1,209	C5= 0,144273	C6= -0,095896
$r(C_6-C_7)$	1,356	1,651	C6= -0,095896	C7= -0,223804
$r(C_7-C_2)$	1,474	1,137	C7= -0,223804	C2= 0,677757
$r(C_5-N_8)$	2,482(1,433)*	-0,014	C5= -0,097731	N8= 0,678913
$r(N_8-O_9)$	1,254	1,213	N8= 0,678913	O9= -0,385324
$r(N_8-O_{10})$	1,181	1,555	N8= 0,678913	O10= -0,422818
$r(N_{11}-C_{12})$	1,380(1,355)*	1,096	N11= -0,816328	C12= 0,678450
$r(C_{12}-C_{13})$	1,413(1,414-1,378)*	1,228	C12= 0,678450	C13= -0,210963
$r(C_{13}-C_{14})$	1,388	1,515	C13= -0,210963	C14= -0,097136
$r(C_{14}-C_{15})$	1,399	1,347	C14= -0,097136	C15= 0,143729
$r(C_{15}-C_{16})$	1,399	1,333	C15= 0,143729	C16= -0,095805
$r(C_{16}-C_{17})$	1,388	1,527	C16= -0,095805	C17= -0,224347
$r(C_{17}-C_{12})$	1,413	1,231	C17= -0,224347	C12= 0,678450
$r(C_{15}-N_{18})$	1,459(1,433)*	0,583	C15= 0,143729	N18= 0,679130
$r(N_{18}-O_{19})$	1,233	1,397	N18= 0,679130	O19= -0,422896
$r(N_{18}-O_{20})$	1,233	1,385	N18= 0,679130	O20= -0,385335

(*) Parâmetros de geometria teórico e experimental do artigo Glaucio B. Ferreira *et al* encontrado na Ref. [84].

O dímero de $pNAn^{2+}$ possui dois pares de átomos com maior possibilidade de fragmentação os quais são: $r(C_5-N_8)$ e $r(C_{15}-N_{18})$, onde essa possibilidade pode levar a formação dos fragmentos $C_6H_6N^+$ e $C_5H_6N^+$. Comparando com o monômero dicatiônico que apresenta duas maiores possibilidades de ocorrer uma fragmentação molecular nos seguintes pares de átomos: $r(C_4-C_5)$ e $r(C_4-N_9)$, onde há possibilidade de termos dois fragmentos $C_6H_6N^+$ e $C_5H_6N^+$. Já o trabalho de Mynard Hamming [88] mostra que, a fragmentação da $pNAn$ leva a formação de $C_6H_6N^+$ com razão massa carga de $m/e = 92$, $C_5H_6N^+$ com razão massa carga de $m/e = 80$ e $C_6H_5NO^+$ com razão massa carga de $m/e = 107$. Portanto, nossos resultados teóricos entram em concordância com os resultados experimentais aqui citados.

Então, podemos considerar que os sistemas formados sejam íons moleculares (Pico molecular na espectroscopia de massas).

A análise de comprimentos da ligação, ordens de ligação e concentrações de cargas por átomos, mostram uma deslocalização eletrônica sobre os grupos doadores e aceitadores de elétrons. Estes resultados estão nas tabelas de 4.1 a 4.4. O estado de equilíbrio dos dímeros foram encontrados com otimização de geometria, cujos valores mostram uma diminuição da

distância de interação entre os monômeros. Por exemplo, nos átomos interagentes no dímero de anilina C_3 e C_{14} (fig. 4.1b) a distância entre os monômeros se estabilizou em 2,84 Å para o de mínimo da energia total $E = -15631.2961$ eV. O dímero de $oNAn^{2+}$ (fig. 4.2b) apresenta distância de equilíbrio entre os átomos N_1 e C_{13} de 2,741 Å, estabilizada na energia de $E = -26757.7001$ eV. O dímero formado por $mNAn^{2+}$ teve convergência para a forma apresentada na fig. 5.1c. Neste caso, a interação dominante é de dipolo-dipolo o que leva a uma distância entre os átomos N_1 e N_{11} de 2,313 Å e energia de mínimo $E = -26756.6515$ eV. Por último, o dímero de $pNAn^{2+}$ (fig. 5.1d) apresenta mudança na distância entre os átomos C_5 e C_{15} como para 2.5687 Å, estabilizando o novo sistema com energia mínima de $E = -26758.1007$ eV. Portanto, a localização do grupo $-NO_2$ influencia no valor de mínima energia de formação do dímero. No caso das nitroanilinas duplamente carregadas, o sistema mais estável se apresenta na conformação $pNAn^{2+}$.

Comparamos as ordens de ligação entre monômeros e dímeros e mais uma vez percebemos que o processo de fragmentação molecular é mais provável nos monômeros. As tabelas 4.1 a 4.4 indicam prováveis caminhos de fragmentação molecular e formação de fragmentos iônicos, porém, reduzido pela ação coletiva entre monômeros de NAns, que se encontram estáveis em seu primeiro estado de transição. Apesar de não possuímos os resultados de cálculos para as espécies neutras, utilizamos resultados experimentais de espectroscopia de massa com formação de fragmentos iônicos [85-87] para cada sistema estudado e fizemos comparação com alguns resultados experimentais (em Raios X) de parâmetros geométricos de anilina, $mNAn$ e $pNAn$ em fase cristalina [84]. Então, para avaliarmos o comprimento da ligação, ordem de ligação e densidade de carga por átomos, utilizamos os mapas de superfície de energia potencial eletrostática em cada sistema.

Os mapas de superfície energia de potenciais eletrostática fornecem informações sobre as interações eletrostáticas de espécies duplamente ionizadas.

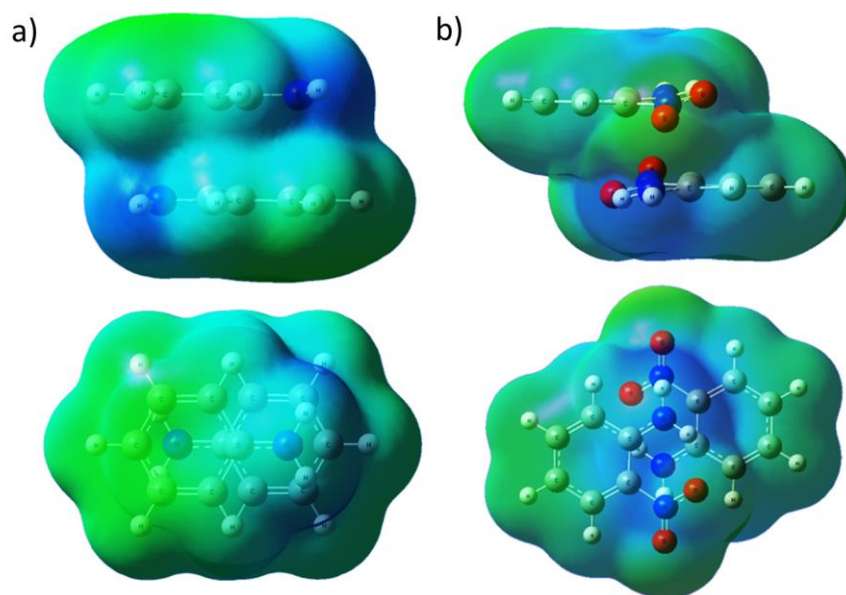


Figura 4.5 – Mapas de superfícies de energias potencial eletrostático (com 0,0004 elétrons/au³ superfície de isodensidade de eletrônica) dos seguintes dímeros dicatiônicos em diferentes perspectivas: anilina em (a) e o-nitroanilina em (b). Ambos apresentam deslocalização eletrônica nos grupos –NH₂ doadores e aceitadores –NO₂ de elétrons.

A figura 4.5 (a) mostra o dímero de anilina na forma paralela deslocada, em que possui duas regiões positivas (em azul) localizadas no grupo –NH₂ doador de elétrons e duas regiões negativas (em verde) localizadas sobre o anel benzênico, fazendo o papel de grupo retirador de elétrons. Ao adicionarmos o grupo –NO₂ em nossa análise, para o dímero de oNAn na figura 4.5 (b) percebemos a deslocalização de elétrons concentrados sobre os átomos C₅; C₆; C₁₅; C₁₆; O₁₀ e O₁₉, o que corresponde à superfície mais negativa do sistema representado em verde.. Porém, as regiões mais positivas (em azul) são onde se concentram os pares de átomos com menor índice de ligação, consequentemente, com menores densidades eletrônicas.

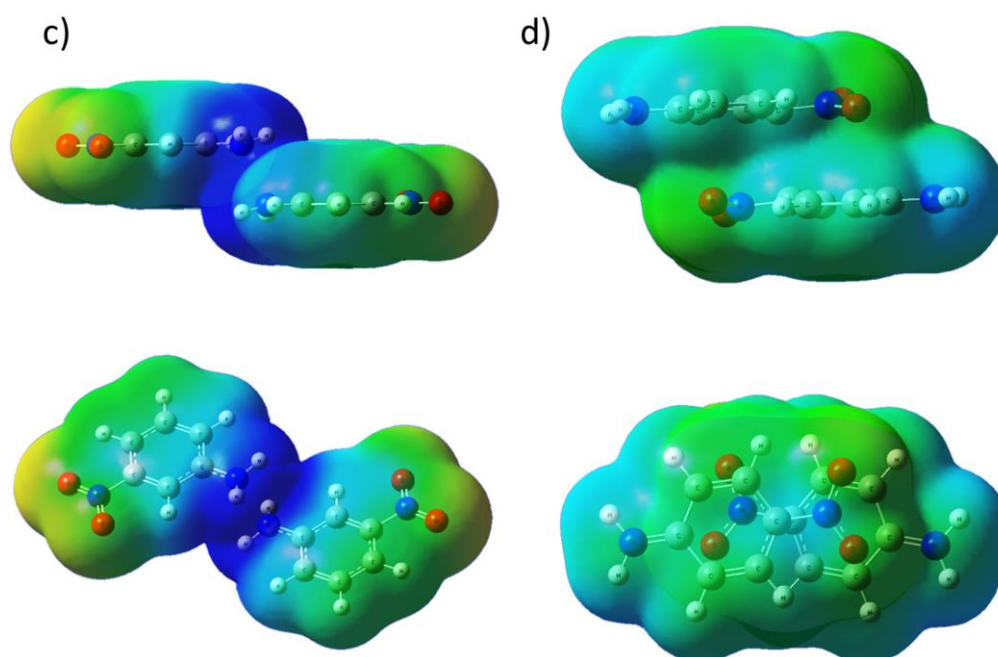


Figura 4.6 – Mapas de superfícies energias de potencial eletrostático (com 0,0004 elétrons/au³ superfície de isodensidade eletrônica) dos seguintes dímeros dicatiônicos em diferentes perspectivas: m-nitroanilina em (c) e p-nitroanilina em (d). Ambos apresentam deslocalização eletrônica nos grupos doadores –NH₂ e aceptadores –NO₂ de elétrons.

O dímero de mNAn na figura 4.6 (c) convergiu de uma forma bem diferente dos demais, pois se sabe que o tipo de interação predominante nas demais nitroanilinas é do tipo intermolecular entre os átomos –N...C– (nitrogênio e carbono), –C...C– (carbono-carbono), –O...C– (oxigênio e carbono) e –O...H– (oxigênio e hidrogênio) segundo QTAIM [33] para as espécies duplamente ionizadas. Portanto, interação intermolecular entre –N...N– sugere que um deles seja o doador de elétrons, enquanto o outro faz o papel de retirador de elétrons ou vice e versa. Com a relaxação do sistema é lógico que o mesmo queira se estabilizar de alguma forma, então a aproximação entre os grupos favoreceu tal acontecimento de dois grupos funcionais interagentes, dando origem a interação de dipolo-dipolo [89]. Por último a figura 4.6 (d) da pNAn, este sistema não tem tantas diferenças de interações ao compararmos com os dois primeiros sistemas analisados na figura 4.5.

As ligações químicas na QTAIM estão divididas em interação de camada fechada (ligação iônica, ligação de hidrogênio e interações de van der Waals) e interação compartilhada (ligação covalente). As magnitudes dessas interações são bem definidas pela teoria, permitindo caracterizar um tipo de interação em uma dada molécula. O laplaciano da

densidade eletrônica é ferramenta fundamental para caracterizar a ligação química através da análise de concentração ou dispersão de carga no ponto crítico (3,-1). Ligações compartilhadas possuem o Laplaciano $\nabla^2\rho < 0$ com concentração de carga no ponto crítico. Já ligações de camada fechada possuem $\nabla^2\rho > 0$ com concentração da carga acumulada em cada átomo. Tomando como base esses conceitos e analisando os pontos críticos das ligações e suas densidades via teoria de Bader, observamos que as densidades eletrônicas do grupo -NH_2 nos dímeros An^{2+} , oNAn^{2+} , mNAn^{2+} e pNAn^{2+} [81] sobre os pontos críticos: C (0.33554 e/a_0^3), E (0.33554 e/a_0^3), B (0.30811 e/a_0^3) e F (0.34833 e/a_0^3) de natureza intramolecular, possuem pouca alterações em ordem de grandeza em suas densidades eletrônica, respectivamente. Neste caso, podemos afirmar que a concentração de carga acumulada está localizada nos pontos críticos C, E, B e F para o grupo -NH_2 doador de elétron. As nitroanilinas apresentam maiores densidades eletrônicas nos pontos críticos F (0.49189 e/a_0^3), D (0.51985 e/a_0^3), e G (0.45535 e/a_0^3), na oNAn^{2+} , mNAn^{2+} e pNAn^{2+} , respectivamente. E concentração de carga nos pontos críticos da ligação.

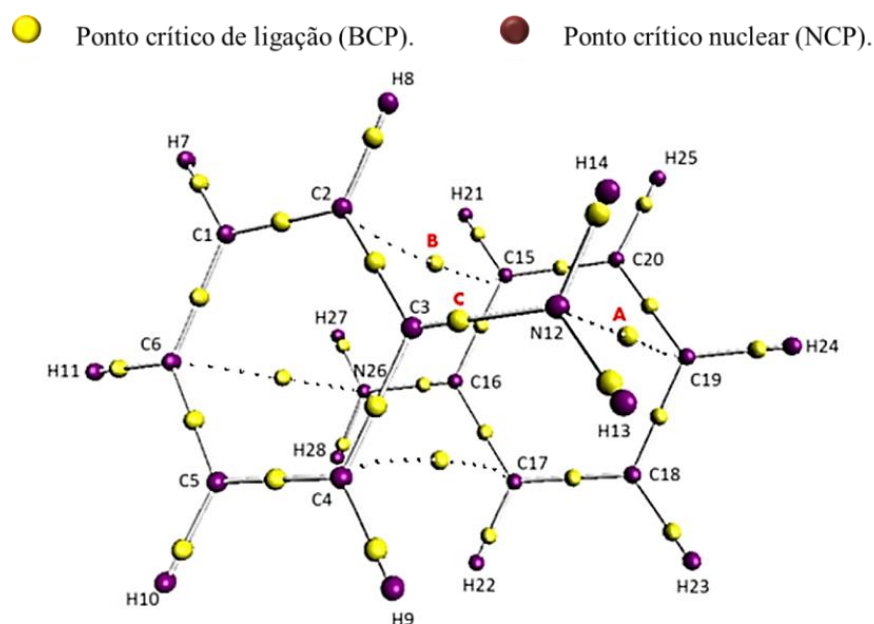


Figura 4.7 - Gráfico molecular para o dímero de anilina duplamente ionizado, indicando os caminhos A, B e C. E as propriedades das ligações listadas na tabela 4.5.

● Ponto crítico de ligação (BCP). ● Ponto crítico nuclear (NCP).

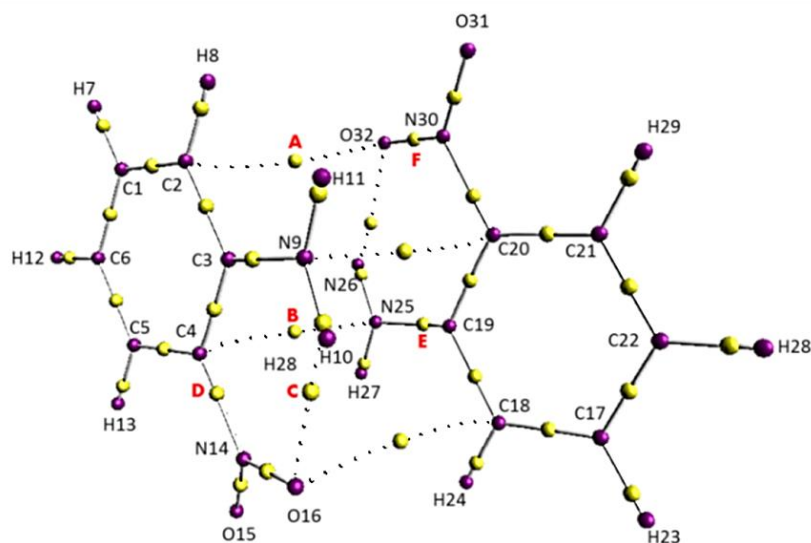


Figura 4.8 - Gráfico molecular para o dímero de o-nitroanilina duplamente ionizado, indicando os caminhos A; B; C; D; E e F. E, as propriedades das ligações como listadas na tabela 4.5.

● Ponto crítico de ligação (BCP). ● Ponto crítico nuclear (NCP).

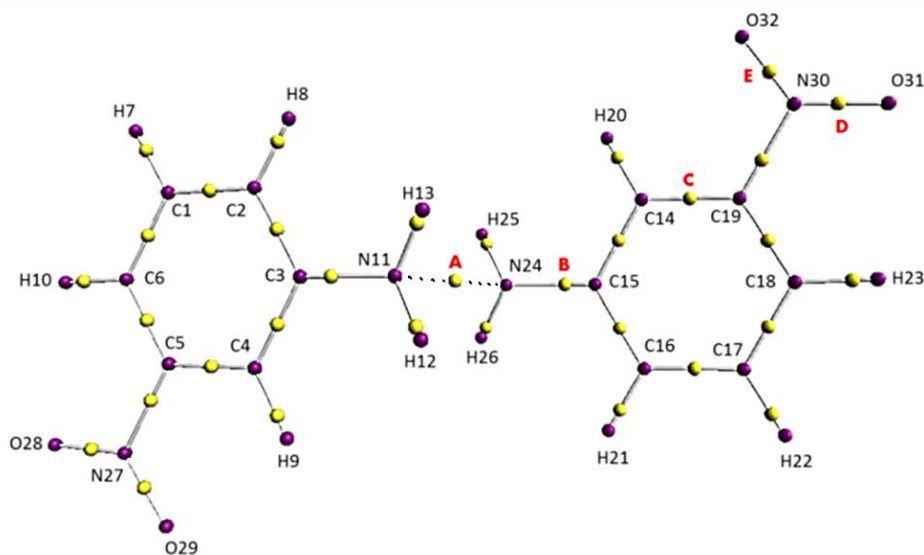


Figura 4.9 - Gráfico molecular para o dímero de m-nitroanilina duplamente ionizado, indicando os caminhos A; B; C; D e E., as propriedades das ligações com listadas na tabela 4.5.

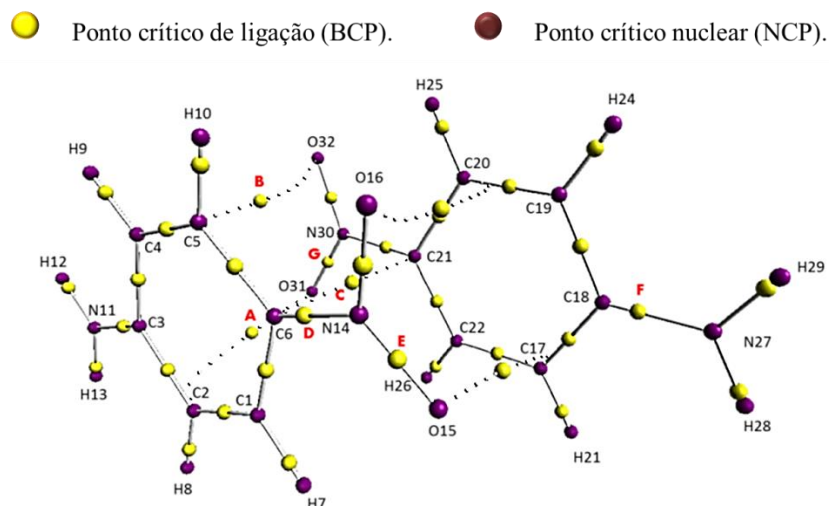


Figura 4.10 - Gráfico molecular para o dímero de p-nitroanilina duplamente ionizado, indicando os caminhos A; B; C; D; E; F e G. E, as propriedades das ligações como listadas na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Propriedades QTAIM sobre BCP: densidade eletrônica (ρ em e/a_0^3), o laplaciano ($\nabla^2\rho$ em e/a_0^5) da densidade e elipsidades (ϵ).

BCP	ρ	$\nabla^2\rho$	ϵ
An Dicatiônica			
A (N ₂₁ ...C ₁₉)	0.01586	+0.03575	0.53735
B (C ₂ ...C ₁₅)	0.01628	+0.03893	0.51431
C (C ₃ -N ₁₂)	0.33554	-0.82567	0.04433
oNAn Dicatiônica			
A (C ₂ ...O ₃₂)	0.00988	+0.03049	0.58485
B (C ₄ ...N ₂₅)	0.01964	+0.04697	0.44513
C (H ₁₀ ...O ₁₆)	0.03376	+0.11847	0.04485
D (C ₄ -N ₁₄)	0.26608	-0.70129	0.09935
E (C ₁₉ -N ₂₅)	0.33544	-0.89427	0.08104
F (N ₃₀ -O ₃₂)	0.49189	-1.04125	0.11419
mAn Dicatiônica			
A (N ₁₁ ...N ₂₅)	0.04357	+0.11428	0.06587
B (C ₁₅ -N ₂₅)	0.30811	-0.68318	0.07264
C (C ₁₄ -C ₁₉)	0.26142	-0.64987	0.08672
D (N ₃₀ -O ₃₁)	0.51985	-1.13745	0.10755
E (N ₃₀ -N ₃₂)	0.51321	-1.10905	0.10776
pNAn Dicatiônica			
A (C ₂ ...O ₃₁)	0.01417	+0.04659	7.57058
B (C ₅ ...O ₃₂)	0.01201	+0.03992	0.91589
C (C ₆ ...C ₂₁)	0.29733	+0.04327	0.01689
D (C ₆ -N ₁₄)	0.27856	-0.79454	0.06675
E (N ₁₄ -O ₁₅)	0.45535	-0.85876	0.10094
F (C ₁₈ -N ₂₇)	0.34833	-0.8735	0.03103
G (N ₃₀ -O ₃₁)	0.45535	-0.85878	0.10094

Sendo que os pontos críticos D e G encontram-se no grupo retirador de elétrons ($-\text{NO}_2$). A concentração de carga acumulada está localizada nesses pontos críticos D e G, os demais pontos críticos como A, B e C nas nitroanilinas de conformações orto e para, possuem densidade eletrônica menor que $0.3 e/a_0^3$ e Laplaciano maior do que zero. Portanto, as concentrações de carga acumulada estão localizadas em cada átomo. Levando em consideração que, a estabilização de carga inter e intramolecular estão relacionadas à formação de caminhos de ligação e ligações de camada fechada.

4.4. Conclusão

O processo de relaxação molecular nos monômeros e dímeros duplamente carregados pode levar a início de fragmentação molecular, como visto nos cálculos de estrutura eletrônica. No caso dos dímeros, a formação de ligações intermoleculares, que são predominantes em agregados, deixam o sistema com uma maior estabilidade. Porém, isso não significa que não exista uma rota de fragmentação, pelo contrário, há pares de átomos em que os índices de ligação são inferiores em comparação a outras ligações no mesmo sistema. As rotas de fragmentação molecular sugeridas neste trabalho teórico foram comparadas com a formação de fragmentos iônicos em trabalhos experimentais e parâmetros geométricos (de Raio X) da anilina, mNAn e pNAn em fase cristalina. Isto também pode ser confrontado com os resultados obtidos para os monômeros no capítulo 3, os quais possuem as mesmas rotas de fragmentação em comparação ao método experimental. Nossos resultados baseados na análise QTAIM, mostram que os grupos doadores e retiradores de elétrons têm papel fundamental na estabilização e transferência de carga e atuam distintamente nos seus diferentes isômeros, dado que é nas proximidades desses grupos onde concentram os pares de átomos com menor índice de ligação. Observamos também que os pontos críticos de ligação nos grupos $-\text{NH}_2$ e $-\text{NO}_2$ estabilizam suas densidades de cargas aproximadamente em $0.3 e/a_0^3$ e $0.5 e/a_0^3$, respectivamente. Há também a formação de quatro ligações intermoleculares, chamadas aqui de interação de camada fechada, entre as An^{2+} , oNAn^{2+} e pNAn^{2+} estabilizando o sistema, pois, as ligações associadas aos grupos funcionais possuem maior densidade de carga.

Capítulo 5 - Conclusões e Perspectivas Futuras

Métodos de mecânica quântica foram aplicados em nossa abordagem teórica com o objetivo de indicar caminhos de fragmentação molecular. Para isso, cálculos de estrutura eletrônica utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e análise topológica das densidades eletrônicas pela Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) foram feitos com o programa Gaussian 09. Utilizamos em nossos cálculos o funcional B3LYP para os monômeros e o funcional wB97XD para os dímeros. Estes funcionais foram escolhidos levando em consideração os resultados existentes na literatura para moléculas isoladas e agregados em fase sólida, o que possibilitou a comparação e a validação dos nossos resultados.

Estudamos o efeito de dupla ionização nos monômeros de benzeno, anilina e nitroanilinas e os comparamos com os monômeros neutros. Nossos resultados mostram um maior estiramento das ligações em alguns pares de átomos, gerando assim, ligações π de baixo índice de ligação, seguido por uma baixa densidade eletrônica. Concluímos que a ligação entre pares de átomos de maior comprimento de ligação e menor índice de ligação seja a rota mais provável de uma fragmentação molecular. Observamos que nos dímeros a indicação de uma rota se torna mais complexa, uma vez que existem interações intermoleculares que os estabilizam eletronicamente. Nossa metodologia não permite obter diretamente a fragmentação molecular, mas sim, indicar um caminho que leve a dissociação dos sistemas em fragmentos. Dados de literatura e resultados experimentais concordam com os resultados obtidos. Os resultados deste trabalho são inéditos e serão submetidos em breve à publicação científica internacional

Como perspectivas futuras faremos um estudo mais completo, desde a seleção de conjuntos de base e nível de cálculo, aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ e LanL2DZ, à definição do método mais adequado, DFT, MP2, MP4 e CCSD. Para estudar a dinâmica de fragmentação usaremos dinâmica molecular quântica, tanto para as moléculas neutras e as ionizadas, como também, para seus fragmentos iônicos mais abundantes. Modificações complementares estão em andamento no sentido de usarmos o mesmo funcional para todas as situações de estudo.

Referências Bibliográficas

- [1]. Turi, L.; Dannenberg, J., J. J. Phys. Chem. 1993, 97, 12197.
- [2]. Desiraju, G. R. Acc. Chem. Res. 1996, 29, 441.
- [3]. Desiraju, G. R. J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1997, 1471.
- [4]. Skapski, A. C.; Stevenson, J. L. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1973, 1197.
- [5]. Ploug-Sorensen, G.; Krogh Andersen, E. Acta Cryst. C 1986, 42, 1813.
- [6]. Kalymnios, D. J. Phys. D 1972, 5, 667.
- [7]. Stevenson, J. L. J. Phys. D 1973, 6, L13.
- [8]. Bokut, B. V. J. Appl. Spectrosc. 1967, 7, 425.
- [9]. Southgate, P. D.; Hall, D. S. Appl. Phys. Lett. 1971, 18, 456.
- [10]. Southgate, P. D.; Hall, D. S. J. Appl. Phys. 1972, 43, 2765.
- [11]. Avanci, L. H.; Cardoso, L. P.; Girdwood, S. E.; Pugh, D.; Sherwood, J. N.; Roberts, K. J. Phys. Rev. Lett. 1998, 81, 5426.
- [12]. Avanci, L. H.; Braga, R. S.; Cardoso, L. P.; Galvão, D. S.; Sherwood, J. N. Phys. Rev. Lett. 1999, 83, 5146.
- [13]. John H.D. Eland, Chemical Physics 323 (2006) 391–396.
- [14]. Gaussian 09. Revision A.01. (2012). Gaussian. Inc., Wallingford CT. (2009).
- [15]. M. Alagia et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, 8245–8250.
- [16]. M. Alagia et al. J. Chem. Phys. 135, 144304 (2011).
- [17]. R. E. Continetti, Annu. Rev. Phys. Chem., 52, (2001): 165–92.
- [18]. M. S. Deleuze, J.-P. Francois, E. S. Kryachko, J. AM. CHEM. SOC. 2005, 127, 16824-16834.
- [19]. E. S. Kryachko, Int. J. Quantum. Chem., 107, 2741 (2007).
- [20]. A. Yu. Rogachev, X.-D. Wen, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 8062–8065.
- [21]. Souza, V. C.; Botânica Sistemática: Guia ilustrado para identificação das famílias de Fanerógamas nativas e exóticas no Brasil, Harri Lorenzi, 2a. ed., Nova Odessa: São Paulo, 2008.
- [22]. a) O'Neil, M. J.; Merck Index, 14a. ed., Merck: Whitehouse Station, 2006; b) Sítio da Enciclopedia.com. Disponível em: <<http://www.encyclopedia.com/to pic/aniline.aspx>>. Acesso em: 0 julho 2011.
- [23]. Kahl, T.; Schröder, K.; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley & Sons: New York, 2007.
- [24]. Cangemi, J. M.; Santos, A. M.; Neto, S. C. Quím. Nova na Escola 2009, 31, 159.

- [25]. Sítio SRI Consulting (SRIC). Disponível em: <<http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/614.5000/>>. Acesso em: 02 julho 2011.
- [24]. CHEMINDUSTRY.RU.o-NitroAniline. Disponível em: <<http://chemindustry.ru/o-NitroAniline.php>>. Acesso em: 21 janeiro 2015.
- [25]. CAMEO Chemicals version 2.4.1 rev 3. o-nitroaniline. Disponível em: <<http://cameochemicals.noaa.gov/chemical/7304>>. Acesso em: 21 janeiro 2015.
- [26]. CHEMINDUSTRY.RU. m-NitroAniline. Disponível em: <<http://chemindustry.ru/m-NitroAniline.php>>. Acesso em: 21 janeiro 2015.
- [27]. CAMEO Chemicals version 2.4.1 rev 3. m-nitroaniline. Disponível em: <<http://cameochemicals.noaa.gov/chemical/20748>>. Acesso em: 21 janeiro 2015.
- [28]. ChenYQ. p-Nitroaniline;4-Nitroaniline. Disponível em: <<http://www.chemyq.com/En/xz/xz1/3005ptkyk.htm>>. Acesso em: 21 janeiro 2015.
- [29]. KOCH, W. e HOLTHAUSEN, M. C., A Chemist's Guide to Density Functional Theory. New York : Wiley, 2: 2001.
- [30]. CARPENTER, J. E. e WEINHOLD, F., J. Mol. Struct. (Theochem). 169: 1988.
- [31]. REED, A. E., CURTISS, L. A. e WEINHOLD, F., Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint. Chemical Reviews. 88: 889, 1988.
- [32]. WIBERG, K. Application of pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbinyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane. Tetrahedron. V. 24, pp. 1083-1096, 1968.
- [33]. Bader, R. F. W., Atoms in Molecules: A Quantum Theory. 22 ed.; Oxford University Press, Incorporated: 1994; Vol. 22.
- [34]. Boys, S.F.; Proc. R. Soc. (London) A. 1950, 200, 542.
- [35]. Pinchon D. and Hoggan P.E. Rotation matrices for real spherical harmonics: general rotations of atomic orbitals in space-fixed axes. J. Phys. A: Math. Theor. 2007, 40, 1597-1610.
- [36]. Slater, J.C.; Phys. Rev. 1930, 36, 57.
- [37]. T. Kato, Commun. Pure Appl. Math. 1957, 10, 151.
- [38]. RAMACHANDRAN, K.I., DEEPA, G. NAMBOORI, K. Classification of Basis Sets. In: Computational Chemistry and Molecular Modeling Principles and Applications. Coimbatore: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008 ISBN 978-3-540-77302-3, p. 115-137.
- [39]. STANDARD, J. M. Basis Set Notation. Disponível em: <<http://chemistry.illinoisstate.edu/standard/che460/handouts/460basissets.pdf>>. Acesso em: 14 Fevereiro 2015.
- [40]. (a) Ritchie, J.P., and Kober, E.M. (1989) Molecular models for explosives: applications to NTO, Proceedings of the 9th Symposium (International) on Detonation, Portland OR,

Office of the Chief of Naval Research, Arlington, VA, 1185-1192. (b) Ritchie, J.P. (1993) The use of quantum chemistry to estimate the performance and properties of explosives, Proceedings of the 10th Symposium (International) on Detonation, Boston, MA, Office of the Chief of Naval Research, Arlington, VA, 157-165.

[41]. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* 1964, 136, 864.

[42]. W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133, (1965).

[43]. RAMACHANDRAN, K.I., DEEPA, G. NAMBOORI, K. The Hohenberg and Kohn Theorem. In: *Computational Chemistry and Molecular Modeling Principles and Applications*. Coimbatore: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008 ISBN 978-3-540-77302-3, p. 174-176.

[44]. HINCHLIFFE, A. Hohenberg–Kohn Theorems. In: *Molecular Modelling for Beginners*, 2. Ed. Great Britain: A John Wiley and Sons, Ltd, Publication 2008, p. 340-341.

[45]. PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, October 1996.

[46]. S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *CAN. J. Phys.*, 58, 1200 (1980).

[47]. R. G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. (Oxford University Press, Oxford, 1989).

[48]. Baerends, E. J.; Gritsenko, O. V.; *J. Phys. Chem. A* 1997, 30, 5383.

[49]. PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 23, n. 10, p. 5048-5079, May 1981.

[50]. PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 45, n. 23, p. 13244-5, June 1992.

[51]. J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, 10, 6615.

[52]. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 1372, 5648.

[53]. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 11623.

[54]. Lus Pinto da Silva and Joaquim C. G. Esteves da Silva *Chem. Phys. Chem.* 0000, 00, (2014) 1–8.

[55]. R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press: Oxford, U.K., 1990.

[56]. *J. of Comp. Meth. in Science. and Engin.*, 14 (2014) 131-136.

[57]. MATTA, C. F; BOYD, R. J. In: *The Quantum Theory of atoms in molecules*. 1. ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2007. p. 1-11.

- [58]. AIMAll (Version 14.11.23), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2014 (aim.tkgristmill.com).
- [59]. SANTOS, H. F. L. Estudo teórico QTAIM e DFT dos compostos de coordenação: efeito quelato titanocenos e ligação química. Natal, 2012. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- [60]. R.F.W. Bader, “Binding Regions in Polyatomic Molecules and Electron Density Distributions”, *Journal of the American Chemical Society*, 86, (1964), 5070–5075.
- [61]. R.F.W. Bader, W.H. Henneker and P.E. Cade, “Molecular Charge Distributions and Chemical Binding”, *Journal of Chemical Physics*, 46, (1967), 3341–3363.
- [62]. R.F.W. Bader, I. Keaveny and P.E. Cade, “Molecular Charge Distributions and Chemical Binding II. First-Row Diatomic Hydrides”, *Journal of Chemical Physics*, 47, (1967), 3381–3402.
- [63]. R.F.W. Bader and A.K. Chandra, “A View of Bond Formation in Terms of Molecular Charge Distributions”, *Canadian Journal of Chemistry*, 46, (1968), 953–966.
- [64]. R.F.W. Bader and A.D. Bandrauk, “Molecular Charge Distributions and Chemical Binding III. The Isoelectronic Series N₂, CO, BF and C₂, BeO, LiF”, *Journal of Chemical Physics*, 49, (1968), 1653–1665.
- [65]. Popelier, P. L. A. *Atoms in Molecules An Introduction*. Manchester: Prentice Hall. 2000.
- [66]. A. C. O. Guerra, G. B. Ferreira, S. P. Machado, C. C. Turci, *Int. J. Quant. Chem.*, 108 (2008) 2340.
- [67]. W. Bartkowiak, T. Misiaszek, *Chem Phys*, 261 (2000) 353.
- [68]. E. S. Kryachko, *Int. J. Quantum. Chem.*, 107, 2741 (2007).
- [69]. F. Bertinelli, P. Palmieri, A. Brillante, C. Taliani, *Chemical Physics* 25 (1977) 333.
- [70]. L. Pauling, *J. Chem. Phys.* 1 (1933) 56.
- [71]. P. Candori, *at al Chem.Phys. Lett.* 436 (2007) 322.
- [72]. M. Alagia, *at al, J. Chem. Phys.* 120 (2004) 6985.
- [73]. S.S. Prasad, D.R. Furman, *J. Geophys. Res.* 80 (1975) 1360.
- [74]. S.D. Rosner, *at al, J. Mol. Spectrosc.* 189 (1998) 83.
- [75]. T. H. J. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 1007.
- [76]. Breneman C.M.; Wiberg K.B.; *J. Comp. Chem.*, 11 (1990) 361.
- [77]. <http://www.chemissian.com>.
- [78]. T. Lu, F. Chen, *J. Phys. Chem. A* 2013, 117, 3100–3108.

- [79]. (a) Shaik SS, Schlegel HB, Wolfe S (1992) Theoretical aspects of physical organic chemistry: the SN2 mechanism. Wiley, New York. See particularly Introduction and chapters 1 and 2. (b) Marcus RA (1992) Science 256:1523. (c) For a very abstract and mathematical but interesting treatment, see Mezey PG (1987) Potential energy hypersurfaces. Elsevier, New York. (d) Steinfeld JI, Francisco JS, Hase WL (1999) Chemical kinetics and dynamics, 2nd edn. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- [80]. F. Weinhold, C. Landis, Valency and Bonding A Natural Bond Orbital Donor–Acceptor Perspective, Cambridge University Press, 2005.
- [81]. P. Candori, *at al Chem.Phys. Lett.*436 (2007) 322.
- [82]. Y. C. Park, J. S. Lee, *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 5091-5095.
- [83]. L. K. Vinson, J. J. Dannenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 2177-2781.
- [84]. Glaucio B. Ferreira, *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol 108, 2340–2357 (2008).
- [85]. Kenneth L. Rinehart Jr., Allan C. Buchholz, George E. Van Lear, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90 (4), pp 1073–1075.
- [86]. Maihub, A.A., Alassbaly, F.S., El-Ajaily, M.M. and Etoriki, A.M. (2014) Modification on Synthesis of Mixed Ligand Chelates by Using Di- and Trivalent Transition Metal Ions with Schiff Base as Primary Ligand. *Green and Sustainable Chemistry*, 4, 103-110.
- [87]. Li Yue, Wang Xiu-Yan, Zhang Xiao-Guang, Li Lian-Bin, Lou Nan-Quan, Sheng Liu-Si, Zhang. The Photoionization Investigations of van der Waals Cluster ArHCl[J]. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 1997, 13 (04): 322-327.
- [88]. Hamming, Mynard C., and Norman G. Foster. *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*. New York: Academic Press, 1972.
- [89]. ROCHA, W. R. Interações intermoleculares. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/04/interac.pdf>>. Acesso em: 02 Fev. 2015.

APÊNDICE

APÊNDICE A: Estruturas moleculares com pontos críticos de ligação BCP.

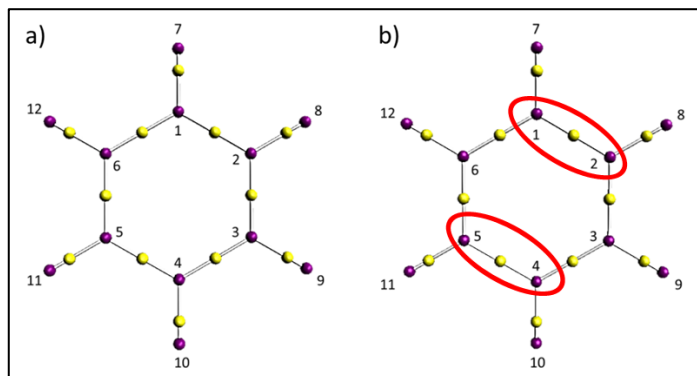


Figura A.1 - Gráfico molecular com os pontos críticos de ligação (BCP) para o benzeno neutro em (a) e duplamente ionizado em (b), e as propriedades das ligações listadas na tabela 3.2.

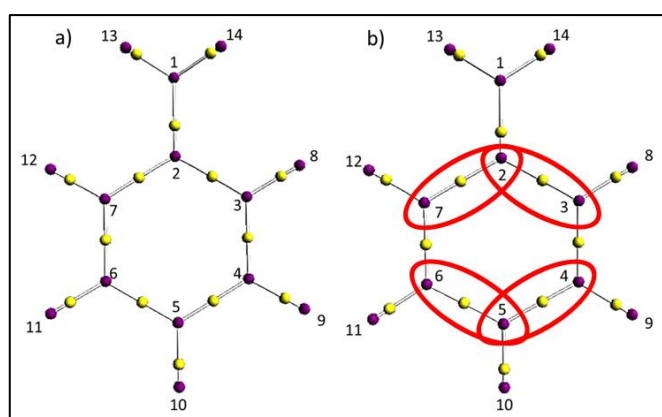


Figura A.2 - Gráfico Molecular com os pontos críticos de ligação BCP para a anilina neutra em (a) e duplamente ionizado em (b), e as propriedades das ligações listadas na tabela 3.4.

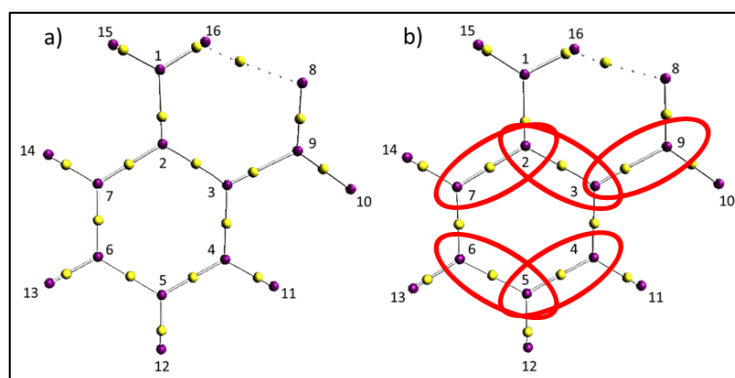


Figura A.3 - Gráfico Molecular com os pontos críticos de ligação BCP para a o-nitroanilina neutro em (a) e duplamente ionizado em (b), e as propriedades das ligações listadas na tabela 3.6.

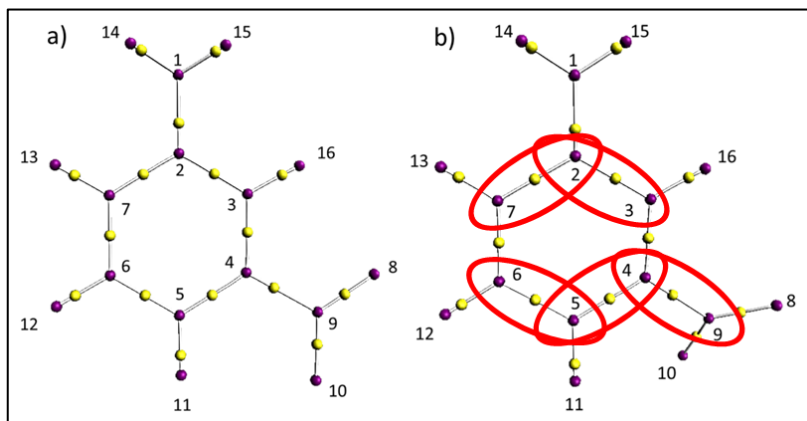


Figura A.4 - Gráfico Molecular com os pontos críticos de ligação BCP para a m-nitroanilina neutro em (a) e duplamente ionizado em (b), e as propriedades das ligações listadas na tabela 3.8.

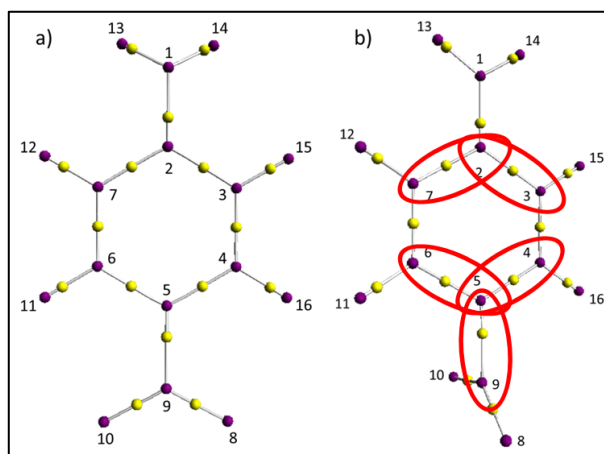


Figura A.5 - Gráfico Molecular com os pontos críticos de ligação BCP para a p-nitroanilina neutro em (a) e duplamente ionizado em (b), e as propriedades das ligações listadas na tabela 3.10.



Nanoscillator and Gun Under Temperature Effect

A. M. J. C. Neto* and C. X. Oliveira

Faculdade de Física-ICEN, Universidade Federal do Pará, C.P. 479, 68075-110, Belém, PA, Brasil

We propose a system like motor or gun molecular with a nanotube and C60 nanosphere as a probe. The initial position of C60 is out of symmetry that permits the probe to start the system movement due to van der Waals force acting in the probe. For higher initial temperatures there are ejections of the probe like a nanogun. The simulation was made by classic molecular dynamics with standard parameterization. Thermodynamics properties were obtained like molecular motor and gun versus initial temperature. The nanotube has 360 carbon atoms with up to almost 0.7 ns of simulation.

Keywords: Molecular Motor, Nanogun, Nanosphere, Nanotube, Thermodynamics, Molecular Dynamics, Temperatura.

1. INTRODUCTION

There are many papers about nanomotors, for example, we have the kinesin motor.^{1,2} There are molecular linear motors^{3,6} and rotator motors.⁷ Brouwer et al.⁸ and Komura et al.⁹ found molecular motor controlled by light. Cumings and Zettl⁵ built a nanopiston. Zheng and Jiang⁴ did a study of van der Waals potential energy versus the diameter of the nanotube. Legos et al.³ did the first theoretical classical molecular dynamics simulation of molecular motor.⁶ Also van Delden et al. worked with light driven molecular motors.^{10,11}

Dan et al. and Moon et al. work with Brownian motors.^{12,13} It was also calculated interesting physical thermodynamics, using the software Hyperchem,¹⁴ and the properties like entropy and efficiency.¹⁵⁻²⁰ There are few works about molecular gun. For example, Lian et al.²¹ developed a new molecular delivery technique where live cells or tissues are bombarded with highly accelerated molecules directly, and Del Nero and Chaves²² simulated molecular gun made by nanotubes. Here, we simulate an ordinary molecular gun with one C60 nanosphere and nanotube probe moving initially inside of a carbon nanotube track and we study thermodynamics properties as molar entropy variation, molar heat capacity, and efficiency changing with the initial temperature.

2. THEORY

First, we defined some physical properties calculated in this work. We calculated thermodynamic properties like

the molar heat capacity (C) given by

$$C = \frac{\Delta E_{TOT}}{\Delta T_{TEMP}} \quad (1)$$

and the molar entropy variation (ΔS) is

$$\Delta S = \frac{\Delta E_{TOT}}{T_{TEMP}} \quad (2)$$

Also, the kinetic energy (E_{KIN}) is

$$E_{KIN} = \frac{mv^2}{2} \quad (3)$$

where m is the C60 mass. And the efficiency E_{EFF} :

$$E_{EFF} = \frac{E_{KIN}}{E_{TOT}} \quad (4)$$

3. METHODOLOGY

The external tube has ZCN form with extremities and the internal C60 nanosphere working as a carbon nanotube probe (C60). The complete system consists of a rigid and static ZCN and an internal C60 relaxing (Fig. 1) changing the initial temperature.

We did the geometry optimization of C60 and ZCN, one each time. We used the algorithm Polack-Ribiere (conjugated gradient). It was used the termination condition of RMS gradient of 100 cal/(Å mol). The C60 geometry optimization energy was 267.62 kcal/mol with gradient of 94 cal/(Å mol). The ZCN geometry optimization energy was 171.45 kcal/mol and the gradient was equal to 97 cal/(Å mol). Initially, we put C60 to relax inside of the

*Author to whom correspondence should be addressed.

Molecular Dynamics Study on Nanomaterials

A. M. J. C. Neto, C. X. Oliveira, and L. G. Silva

Faculdade de Física-ICEN, Universidade Federal do Pará, Laboratory of Preparation and Computation
of Nanomaterials, C.P. 479, 68075-110, Belém, PA, Brasil

CONTENTS

1. Introduction
 2. MD: Theoretical Background and Simulation
 3. Polymers
 4. Nanowires
 5. Nanotubes
 6. Fullerenes
 7. Dendrimers
 8. DNA
 9. QDs
 10. TEM and Atomic Force Microscopy
 11. Drug Delivery
 12. Lithography
 13. Nanoporous Silica
 14. Others Applications
 15. Concluding Remarks
- List of Abbreviations
References

1. INTRODUCTION

The advancement of algorithms and processing power of computers has enabled the simulation to turn into a very important tool in the theoretical evaluation of nanostructures. In this context the use of molecular dynamics (MD) simulation becomes relevant because it is very useful for checking interactions at the molecular level, and this is of great importance for the construction of films as they are one of the ways to obtain the nanomaterials.

In particular, materials and assemblies of dimensions down to a few nanometers have attracted considerable scientific interest in physical, chemical, and biological sciences because of their new and interesting properties.

There are some methods to study nanomaterials such as MD, Monte Carlo (MC), and dynamic density functional theory (DFT) method. The advantage of classical MD is because MD does not consider the quantum mechanics, only the classical mechanics force with a potential, for example, van der Waals and Lennard-Jones potentials. It is good in the case it demands little time to perform computational calculus, but it fails when we want to study the quantum mechanics part, for example, such as magnetism or atomic interaction or metals. So the hybrid classical and quantum MD is useful in this part, but we have to pay a price for much calculus to accomplish, therefore, we will need to use cluster computations or super-computers. But with the cheapness of computers at world level, it will facilitate poor countries and researches to have access to this kind of programs and computers. There are some advantages in the evolution of computational calculus and their use in nanoscience and nanotechnology problems.

MD is a technique of computer simulation that allows one to predict the time evolution of a system of interacting particles (atoms, molecules, and beads) and estimates the relevant physical properties [1, 2]. Specifically, it generates information such as atomic positions, velocities, and forces that macroscopic properties (pressure, energy, and heat capacity) can be obtained through statistical mechanics.

Srinivasan and Chandra introduced the concept of guided simulations to parallelize along the time domain. They use determination automatically and dynamically a relationship between old simulations and the one being performed, and use this to parallelize along the time domain [3].

Guz and coworkers reviewed some models in the mechanics of structurally heterogenous media for the purpose of analyzing their suitability to describe properties of nanomaterials (nanoparticles (NPs) and nanocomposites) and their mechanical behavior including statics, dynamics, stability, and fracture [4].

Yun and Park present a finite deformation formulation that accounts for surface stress effects on the coupled thermomechanical behavior and properties of nanomaterials. They show an important way of capturing surface stress effects in accurately modeling the thermomechanical behavior of nanoscale materials [5].

ISBN: X-XXXXX-XXX-X
Copyright © 2010 by American Scientific Publishers
All rights of reproduction in any form reserved.

Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology
Edited by H. S. Nalwa
Volume X: Pages (1-14)



Nanosphere and Carbon Nanotube as Motor and Gun Controlled by Light

A. M. J. C. Neto^{1,*}, C. X. Oliveira¹, and G. V. S. Mota²

¹Faculdade de Física-CEN, Universidade Federal do Pará, C. P. 479, 66075-110, Belém, PA, Brasil

²Universidade Federal do Arapá, Departamento de Física, Rod. Juscelino Kubitschek Oliveira km 2 s/n, Jardim Marco Zero, 68902-280-Marcapa, AP, Brasil

We propose a system like motor and gun molecular that has the open extremities of external nanotube using the internal C60 nanosphere as a probe. The system consists of a rigid and static nanotube opened and the internal C60 probe that allows relaxation between them. The initial position of C60 is out of symmetry that permits the probe to start the system movement due to van der Waals force acting in the probe. The simulation was made by classic molecular dynamics with standard parameterization. We calculated thermodynamics properties of those two devices as molar specific heat and molar entropy variation. Properties as probe speed were obtained like molecular motor and gun versus time. The nanotube has 360 carbon atoms with up to almost 0.7 ns of simulation. Those facts can be useful for building new molecular machines.

Keywords: Molecular Motor, Nanogun, Nanosphere, Nanotube, Thermodynamics, Molecular Dynamics.

1. INTRODUCTION

In the last years there has been an explosion of papers about molecular motors. A lot of knowledge about it can be found in living organisms, as example, we have the kinesin motor¹ that is member of a family of motor proteins based on microtubules that generate force in muscle. Masahide Kickawa et al.² showed that this motor presents two energy critical states. This biological molecular motor synthesis is important to the development of artificial molecular machines whose progresses in artificial molecular motors are still in the very beginning. There are two kinds of molecular motors: linear³⁻⁶ and rotatory motors.^{15,16} Komura et al.¹⁷ found molecular motor controlled by the light.^{18,19} By this time Wang designed a laser-powered molecular locomotive.²⁰ Cumings and Zettl² worked experimentally in a system consisting of fixed and movable carbon nanotubes. Zheng and Jiang⁴ built a van der Waals potential energy picture versus the diameter of the internal nanotube. Legoux et al.⁵ made the first theoretical classical molecular dynamics simulation for molecular motor. Guo et al.⁶ showed that energy dissipation really exists. There are also calculated physical thermodynamics properties²⁰ to refer to the motor like entropy.²¹

On the other hand, Omata et al.²³ studied the structural stabilities and the interconversion of carbon nanotubes and C60 nanosphere at elevated temperature as well as

under high pressure using the molecular dynamics method combined with a newly parameterized transferable tight-binding model.

Okada worked with radial-breathing mode frequencies of armchair nanotubes encapsulating C60 molecules using basis of the local density approximation in the density functional theory.²⁴

In this work, we propose to simulate a liner molecular motor with opened extremities⁴ of an external zigzag carbon nanotube (ZCN) and a C60 nanosphere in two cases: oscillator and a gun molecular system.

2. THEORY

Here, we defined some physical properties calculated in this work. We calculated thermodynamic properties like the molar heat capacity (C) given by

$$C = \frac{\Delta E_{TOT}}{\Delta T_{in situ}} \quad (1)$$

where $T_{in situ}$ is the temperature *in situ* of this system. The molar entropy variation (ΔS) is given by

$$\Delta S = \frac{\Delta E_{TOT}}{T_{in situ}} \quad (2)$$

Also, the kinetic energy (E_{KIN}) is

$$E_{KIN} = \frac{mv^2}{2} \quad (3)$$

where m is the C60 mass.

*Author to whom correspondence should be addressed.



Inclusion Complexation of Praziquantel and β -Cyclodextrin, Combined Molecular Mechanic and Monte Carlo Simulation

Gunar V. S. Mota^{1,*}, Carlos Xavier de Oliveira²,
Antônio M. J. C. Neto², and Fábio Luiz Paranhos Costa³

¹Natural Science Faculty, Federal University of Pará, ICEN, UFPA, 66075-110, Belém, PA, Brasil

²Physics Faculty, Federal University of Pará, ICEN, UFPA, 66075-110, Belém, PA, Brasil

³Núcleo de Pesquisa de Produtos Naturais, UFRJ, 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Schistosomiasis is an infectious disease caused by parasitic worms. Large doses are necessary to achieve adequate concentrations at the destination due to low solubility of praziquantel. We use Monte Carlo simulations to generate structures of the water that will act as a solvent around praziquantel molecule with aim to study the formation of the solvation shells of the molecule after complexation into cyclodextrin. In this work it had shown an increased of the water number around praziquantel/ β -cyclodextrin complexes in relation isolated praziquantel molecule. This increase of the water number is due to hydrophilic affect of the cyclodextrin molecule.

Keywords: Praziquantel, β -Cyclodextrin, Molecular Mechanic, Monte Carlo.

1. INTRODUCTION

Schistosomiasis is an infectious disease caused by parasitic worms, which has enormous public health and socio-economic importance in the developing countries. It is estimated that 700 million people worldwide may be at risk of infection as their agricultural, domestic and recreational activities expose them to infested water.¹ It is the most common parasitic disease associated with pulmonary arterial hypertension, although other trematodes have been implicated.² In this case, the treatment of schistosomiasis is made with praziquantel (PZQ) which is a widely effective anthelmintics drug available for human and veterinary use, being the drug of choice for treatment of all kinds of schistosomiasis. However, large doses are necessary to achieve adequate concentrations at the destination due to low solubility of PZQ and its significant first pass metabolism.³ PZQ is used to treat all kinds of schistosomiasis, but on aqueous solution it presents low solubility, which restricts PZQ delivery only via oral.⁴ The Committee reviewed the control strategy at a meeting in 1991 and concluded that the strategy was feasible and effective. However, to secure sustainable long-term effects on morbidity increasing emphasis has been put on the role

of health education, safe and adequate water supply and sanitation.⁵ A number of endemic countries such as Brazil, the People's Republic of China, the Philippines, Egypt and Botswana have been able to sustain national control programs for prolonged periods and have achieved impressive reductions in morbidity. Other countries like Puerto Rico, Venezuela, Saudi Arabia, Tunisia, Morocco and Mauritius are close to having eliminated schistosomiasis.⁶

The Host-guest phenomena concerning inclusion complexes that are formed through non-covalent interactions between the reactants are an important field in supramolecular chemistry, biology and pharmacy.⁷ Intense interest in cyclodextrin chemistry has resulted in the measurement of hundreds of binding constants for cyclodextrins and guest molecules. Cyclodextrins (CDs) are compounds with a marked tendency to form inclusion complexes with a variety of substrates. The natural cyclodextrins (CDs) have been extensively studied to improve certain properties of drugs, such as solubility, stability, and/or bioavailability.^{8,9} The β -Cyclodextrin (β -CD) is a cyclic oligosaccharide composed of seven α -D-glucose units with toroidal symmetry that makes it similar to a truncated cone 7.8 Å high and with a hydrophobic internal cavity with diameter of about 7.5 Å.¹⁰

The use of a combined method approach in which the most important part of the problem is treated by quantum

* Author to whom correspondence should be addressed.