



Universidade de São Paulo  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

**Estudo computacional da hidrogenação de CO<sub>2</sub> catalisada por complexos  
bioinspirados**

Vania Martins Ramos

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências. Área: **Química**.

Ribeirão Preto - SP

2021

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS DE RIBEIRÃO PRETO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Vania Martins Ramos

Estudo computacional da hidrogenação de CO<sub>2</sub> catalisada por complexos bioinspirados

Versão Original

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio G. S. de Oliveira Filho

Coorientadora: Dra. Ana Paula de Lima Batista

Ribeirão Preto - SP

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ramos, Vania Martins

Estudo computacional da hidrogenação de CO<sub>2</sub> catalisada por complexos bioinspirados. Ribeirão Preto, 2021.

88 p. : il.; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentado à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP

Orientador: Sampaio de Oliveira-Filho, Antonio Gustavo

Coorientadora: de Lima Batista, Ana Paula

1. Química Quântica. 2. Hidrogenação de CO<sub>2</sub>. 3. Complexos Bioinspirados 4. Catálise 5. Teoria do Funcional da Densidade

Ramos, Vania M. **Estudo computacional da hidrogenação de CO<sub>2</sub> catalisada por complexos bioinspirados.** Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências. Área: Química.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. \_\_\_\_\_ Instituição: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_ Instituição: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_ Instituição: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_ Instituição: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

Ao meu pai Luis Carlos

# Agradecimentos

Primeiramente a Deus, que com sua infinita misericórdia me permitiu ter força e determinação para não desanimar durante a minha jornada e alcançar os meus objetivos durante todos os meus anos de estudos.

Ao professor Dr. Antonio e à Dra. Ana Paula, por terem sido meus orientadores e desempenhado tal função com tamanha dedicação e paciência, por todos os ensinamentos, correções, conselhos e incentivos. Obrigada por confiarem em mim e por mesmo durante todas as situações controversas estarem sempre dispostos, presentes e prontos para me ajudar. Vocês foram e são referências profissionais e pessoais para meu crescimento e terão sempre a minha mais profunda admiração e respeito. Muito obrigada!

Aos professores Ricardo Vessecchi e Sofia Nikolaou pelos apontamentos e sugestões ao meu trabalho na etapa de qualificação.

Ao Fernando Furtado que acreditou em meu potencial mesmo quando eu não acreditava, obrigada por me apresentar à USP, por todas as aulas dadas e por todo o incentivo de sempre.

A todos os mestres que contribuíram com a minha formação acadêmica e profissional durante a minha vida, que sempre me incentivaram a ir mais longe e sem os quais eu não teria chegado onde estou.

À minha família que com todo carinho, dedicação e afeto fizeram de mim que sou. Obrigada a todos vocês por todas as batalhas que lutaram por mim. Agradeço especialmente ao meu pai que deu tudo de si e me educou para ser um ser humano de bem. Obrigada por sempre ter os melhores conselhos, por nunca ter medido esforços e sempre ter me incentivado a lutar por meus sonhos. Obrigada por tudo pai, te amo incondicionalmente!

A minha querida amiga (irmã) Sâmya, por todos os anos de amizade, pelas trocas, por me permitir partilhar tanto, por se fazer sempre presente, por ter sempre a palavra certa na hora certa e por ter também o silêncio quando necessário. Obrigada por ser quem és, por me aturar mesmo quando nem eu me suporto. Sou imensamente grata pela nossa amizade e por te ter ao meu lado em minha vida, te amo!

Aos meus amigos Ana Beatriz, Bruno, Cassia, Euzane, Gabriela, Jonas, Pamella, Laila, Lídia, Mariana e Ricardo por todas as experiências partilhadas, por todos os momentos e discussões, por cada sorriso e cada lágrima que demos juntos, vocês são essenciais em minha vida.

Aos companheiros de laboratório (oficiais e agregados) e também de café da tarde Bruno, Danilo, Eduardo, Jonas, Rafael e Matheus, por terem tornado minha vida mais leve e divertida nos últimos anos.

Ao meu querido amigo Gilberto de Lima que sempre me ajudou tanto, por todo incentivo e carinho e por ser a melhor plateia de banca.

Aos amigos do LABiQSC<sup>2</sup> e do NanoLum pelos almoços no bandex, pelos momentos de descontração e por sempre ouvirem minhas lamentações.

Aos companheiros da casa 12 por, apesar de todo estresse diário, serem tão companheiros e por terem me acolhido tão bem no último ano.

À minha psicóloga Laura Albuquerque, por me amparar e ajudar em meu processo de autoconhecimento, autocuidado e de evolução enquanto ser humano que falha e que não é capaz de carregar o mundo nas costas.

Aos funcionários do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto.

Aos membros da banca pela atenção.

Às agências de Fomento que possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho, em especial à Capes pela bolsa concedida.

E, por fim, a todos que participaram, direta ou indiretamente do desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, enriquecendo o meu processo de aprendizado.

(...)

Make a little space  
To make a better place

Heal the world  
Make it a better place  
For you and for me  
And the entire human race

There are people dying  
If you care enough for the living

Make it a better place

For you and for me

(...)

**Heal the world - Michael Joe Jackson**



# Resumo

Ramos, V. M. **Estudo computacional da hidrogenação de CO<sub>2</sub> catalisada por complexos bioinspirados**. 2021. 88 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

Um dos principais fatores do aquecimento global é o aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera, esse se deve principalmente às atividades antropogênicas. Reduzir a quantidade de CO<sub>2</sub> atmosférico é de grande interesse e necessidade, mas é também um grande desafio, porque o CO<sub>2</sub> é quimicamente inerte e termodinamicamente estável, logo sua utilização requer ativação catalítica. Desta forma, o desenvolvimento de catalisadores para a hidrogenação do CO<sub>2</sub> apresenta-se como uma atraente alternativa para mitigar as quantidades de dióxido de carbono presentes na atmosfera. Neste trabalho, a modelagem computacional foi usada para propor diferentes catalisadores de ferro cujas estruturas foram inspiradas no sítio ativo da [Fe]-hidrogenase. Em um contexto onde processos mais verdes são desejados, os resultados computacionais de DFT e CCSD(T) demonstraram que os novos complexos são sistemas promissores para promover a hidrogenação de CO<sub>2</sub> à ácido fórmico. Com base nos ciclos catalíticos explorados e nos valores de TOF calculados, os catalisadores de ferro mais adequados são aqueles que apresentam em sua estrutura ligantes fosfina do tipo pinça tridentados coordenados ao centro do metal no qual, propriedades como acidez  $\pi$ , rigidez e valores de ângulos de mordida mais próximos ao valor ideal para uma geometria octaédrica estão presentes.

**Palavras-chave:** Química Quântica, Hidrogenação de CO<sub>2</sub>, Complexos Bioinspirados, Catálise, Teoria do Funcional da Densidade.

# Abstract

Ramos, V. M. **Computational study of CO<sub>2</sub> hydrogenation catalyzed by bioinspired complexes**. 2021. 88 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

One of the main factors for global warming is the rise in atmospheric CO<sub>2</sub> concentration, which is mainly due to anthropogenic activities. Reducing the amount of atmospheric CO<sub>2</sub> is of great interest and need, but it is also a great challenge, because CO<sub>2</sub> is chemically inert and thermodynamically stable, so its use requires catalytic activation. Thus, the development of catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation presents itself as an attractive alternative to mitigate the amounts of carbon dioxide present in the atmosphere. In the current work, computational modeling was used to propose different iron catalysts whose structures were inspired by the active [Fe]-hydrogenase site. In a context where greener processes are desired, the computational results of DFT and CCSD(T) demonstrated that the new complexes are promising systems to promote CO<sub>2</sub> hydrogenation to formic acid. Based on the explored catalytic cycles and the calculated TOF values, the most suitable iron catalysts are those with tridentate phosphine pincer-type ligands, coordinated to the metal center in which properties such as  $\pi$  acidity, stiffness and bite angle values closer to the ideal value for octahedral geometry are present.

**Keywords:** Quantum Chemistry, CO<sub>2</sub> Hydrogenation, Bioinspired Complexes, Catalysis, Density Functional Theory.

# Lista de Figuras

Figura 1.1	Sítio ativo da enzima [Fe]-hidrogenase. . . . .	19
Figura 2.1	Esquema ilustrativo do processo unitário para a determinação das coordenadas intrínsecas da reação. . . . .	45
Figura 4.1	Mecanismo proposto para a reação $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$ , catalisado por um complexo genérico, em que E = dimetilfosfina, para os complexos <b>C(1)</b> e <b>D(1)</b> e E = metilimidazol-2-ilideno, para <b>C(2)</b> e <b>D(2)</b> . R = NH para os complexos <b>C(1)</b> e <b>C(2)</b> e R = piridina para <b>D(1)</b> e <b>D(2)</b> . . . . .	65
Figura 4.2	Estruturas dos complexos bioinspirados no sítio ativo da enzima [Fe]-hidrogenase que foram estudados neste trabalho. . . . .	66
Figura 4.3	Estruturas otimizadas obtidas para o complexo <b>C(1)</b> no nível de teoria M06-L/def2-TZVP. Valores de distâncias são dados em ångström. . . . .	69
Figura 4.4	Estruturas otimizadas obtidas para o complexo <b>C(2)</b> no nível de teoria M06-L/def2-TZVP. Valores de distâncias são dados em ångström. . . . .	70
Figura 4.5	Estruturas otimizadas obtidas para o complexo <b>D(1)</b> no nível de teoria M06-L/def2-TZVP. Valores de distâncias são dados em ångström. . . . .	71
Figura 4.6	Estruturas otimizadas obtidas para o complexo <b>D(2)</b> no nível de teoria M06-L/def2-TZVP. Valores de distâncias são dados em ångström. . . . .	72
Figura 4.7	Perfis de energia eletrônica relativa para a hidrogenação de $\text{CO}_2$ catalisada por todos complexos estudados: <b>C(1)</b> em preto, <b>C(2)</b> em vermelho, <b>D(1)</b> em azul e <b>D(2)</b> em verde. Reação no nível de teoria DLPNO-CCSD(T)/CBS//M06-L/def2-TZVP. Cada estrutura está identificada e as energias relativas aos reagentes são dadas em $\text{kcal mol}^{-1}$ . . . . .	73

Figura 4.8 Perfis de energia relativa livre de Gibbs para a hidrogenação de  $\text{CO}_2$  catalisada por todos complexos estudados: **C(1)** em preto, **C(2)** em vermelho, **D(1)** em azul e **D(2)** em verde. Reação no nível de teoria DLPNO-CCSD(T)/CBS//M06-L/def2-TZVP a  $80^\circ\text{C}$ ,  $[\text{H}_2] = [\text{CO}_2] = 1,04 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\approx 30 \text{ atm}$ ) e  $[\text{HCOOH}] = 0,00001 \text{ mol L}^{-1}$ . Cada estrutura está identificada e as energias relativas aos reagentes são dadas em  $\text{kcal mol}^{-1}$ . 74

# Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Funções primitivas e contraídas das bases consistentes na correlação. Funções fora dos colchetes, correspondem à polarização. . . . .	33
Tabela 4.1	Valores dos ângulos de mordida, em negrito, para os diferentes complexos e suas variações em relação ao valor ideal de 180° para uma estrutura octaédrica, $\Delta A$ (E = dimetilfosfina, para os complexos <b>C(1)</b> e <b>D(1)</b> e E = metilimidazol-2-ilideno para <b>C(2)</b> e <b>D(2)</b> ). . . . .	68
Tabela 4.2	Distâncias de ligação nas diferentes estruturas durante o processo de clivagem da molécula de H <sub>2</sub> . . . . .	75
Tabela 4.3	Distâncias de ligação nas diferentes estruturas durante o processo de ativação do CO <sub>2</sub> . . . . .	76
Tabela 4.4	Distâncias de ligação nas diferentes estruturas durante o processo transferência do próton para a formação do ácido fórmico. . . . .	76
Tabela 4.5	Influência dos diferentes ligantes em pinça estudados nos valores de energia. . . . .	77
Tabela 4.6	Valores das frequências de <i>turnover</i> obtidas para os quatro catalisadores. . . . .	77

# Lista de Abreviaturas e Siglas

3-21G	Base de Pople com uma contração de três funções gaussianas para o caroço e valência desdobrada representadas por duas funções, uma por contração de duas gaussianas e outra não contraída
6-31+G*	Base de Pople com uma contração de seis funções gaussianas para o caroço e valência desdobrada representadas por duas funções, uma por contração de três gaussianas e outra não contraída. O símbolo “+” e “*” representam, respectivamente, o acréscimo de funções difusas e de polarização para os átomos pesados
6-311+G(3df)	6-31+G* acrescida de uma função não contraída para os orbitais de valência e três funções d e uma f de polarização para os átomos pesados
acmp	Acilmetilpiridona
aug-cc-pVnZ	<i>Augmented correlation consistent polarized valence n-tuple zeta</i>
B3LYP	Funcional DFT híbrido combinando um esquema tri-parâmetro de Becke e os de correlação de Lee, Yang e Parr
B88	Funcional DFT GGA proposto por Becke em 88
BO	Born–Oppenheimer
CBS	Conjunto de base completa ( <i>Complete basis set</i> )
cc	Consistente na correlação ( <i>Correlation consistent</i> )
cc-pVnZ	<i>Correlation consistent polarized core-valence n-tuple zeta</i>
cc-pwVnZ	<i>Correlation consistent polarized weighted core-valence n-tuple zeta</i>
CCSD(T)	<i>Coupled-cluster</i> com operadores de substituição simples e dupla com estimativa perturbativa de triplas conectadas

def2-nZVP	<i>Default 2 n-tuple zeta valence polarized</i>
DFT	Teoria do funcional da densidade ( <i>Density functional theory</i> )
DFT-D	DFT com correção de dispersão ( <i>DFT dispersion correction</i> )
DLPNO	<i>Domain-based local pair natural orbital</i>
DZ	Dupla-zeta
ESM	Modelo de <i>span</i> de energia ( <i>Energy span model</i> )
GTO	Orbital do tipo gaussiano ( <i>Gaussian type orbital</i> )
GGA	<i>Generalized gradient approximation</i>
HF	Hartree–Fock
IEF-PCM	Formalismo de equação integral PCM ( <i>Integral equation formalism PCM</i> )
IRC	Coordenada de reação intrínseca ( <i>Intrinsic reaction coordinate</i> )
KS	Kohn–Sham
LYP	Funcional GGA de Lee, Yang e Parr
LDA	<i>Local density approximation</i>
LSDA	<i>Local spin density approximation</i>
M06-L	Funcional de Minnesota local proposto em 2006 ( <i>Minnesota 2006 local functional</i> )
MEP	Caminho de energia mínima ( <i>Minimum energy path</i> )
P86	Funcional DFT GGA proposto por Perdew em 86
PCM	Modelo contínuo polarizável ( <i>Polarizable continuum model</i> )
PP	Pseudopotencial relativístico para representar os orbitais do caroço
PW91	Funcional DFT GGA proposto por Perdew e Wang em 91
QZ	Quádrupla-zeta

SEP	Superfície de energia potencial
SMD	Modelo de solvatação baseado na densidade ( <i>Solvation model density</i> )
STO	Orbital do tipo slater ( <i>Slater type orbital</i> )
STO- <i>k</i> G	STO representado por <i>k</i> funções gaussianas
TDI	Intermediário determinante do TOF ( <i>TOF determining intermediate</i> )
TDTS	Frequência de <i>turnover</i> ( <i>TOF determining transition state</i> )
TOF	Frequência de <i>turnover</i> ( <i>Turnover frequency</i> )
TST	Teoria do estado de transição ( <i>Transition state theory</i> )
TZ	Tripla-zeta
VDZ	Dupla-zeta de valência ( <i>Valence double zeta</i> )
VTZ	Tripla-zeta de valência ( <i>Valence triple zeta</i> )



# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentos Teóricos</b>	<b>21</b>
2.1	Aproximação de Born–Oppenheimer . . . . .	21
2.2	Método Hartree–Fock . . . . .	23
2.3	Bases Atômicas . . . . .	29
2.4	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	34
2.5	Otimização de Geometria . . . . .	41
2.6	Coordenada de Reação Intrínseca . . . . .	44
2.7	Propriedades Termoquímicas . . . . .	46
2.8	Modelo de Solvatação Implícita . . . . .	50
2.9	Teoria do Estado de Transição . . . . .	53
2.10	Modelo de <i>Span</i> de Energia . . . . .	59
<b>3</b>	<b>Metodologia</b>	<b>63</b>
3.1	Otimizações de Geometria . . . . .	63
3.2	Cálculos <i>Single-Point</i> de Energia . . . . .	63
3.3	Correções Termoquímicas . . . . .	64
3.4	Cálculo das Frequências de <i>Turnover</i> . . . . .	64
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>65</b>
4.1	Características Estruturais dos Complexos . . . . .	66
4.2	Cálculos de Energia e Correções Termoquímicas . . . . .	73
4.3	Cálculos das Frequências de <i>Turnover</i> . . . . .	77
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>79</b>
	<b>Referências</b>	<b>80</b>

# Capítulo 1

## Introdução

A emissão global de gases do efeito estufa devido às atividades humanas, nas quais a combustão de combustíveis fósseis, práticas agrícolas e indústrias desempenham papel dominante [1], vem aumentando a uma taxa alarmante. Atualmente, a concentração de  $\text{CO}_2$ , um dos principais contribuintes para o efeito estufa [2–5], é de aproximadamente 450 ppm [6], 66,7% maior se comparado aos tempos pré-industriais, nos quais a concentração de  $\text{CO}_2$  era de 270 ppm. Esse aumento cria sérios problemas ambientais, como aquecimento global e mudanças climáticas, que por sua vez, acarretam modificações no atual equilíbrio ambiental estabelecido no planeta [7–10]. Como consequência direta do aumento contínuo da temperatura terrestre, tem-se o derretimento das geleiras esgotando as calotas polares e provocando o aumento do nível do mar [11].

Devido aos problemas ambientais, causados pelo acúmulo de  $\text{CO}_2$  na atmosfera, propostas para mitigar a concentração dos gases do efeito estufa são de grande interesse e necessidade nos dias atuais. Além disso, estudos relacionados à captura, ativação e transformação catalítica de  $\text{CO}_2$  têm atraído muita atenção nos últimos anos devido ao seu potencial como fonte de carbono abundante e renovável [12–20].

Uma solução química eficaz é converter  $\text{CO}_2$  em novos produtos químicos. No entanto, a transformação química do dióxido de carbono é um desafio, por causa de sua estabilidade termodinâmica, resultante do alto grau de oxidação, e cinética. Em outras palavras, grande quantidade de energia é requerida para transformar  $\text{CO}_2$  em outros produtos químicos. Desta forma, para sua utilização ser viável é necessário o desenvolvimento de catalisadores [21, 22]. Esses, por sua vez, precisam apresentar baixo custo e partir de materiais abundantes. Por conta disso, tem-se grande interesse em complexos de metais de transição 3d que possuem estados excitados com tempo de vida longo e capacidade de promover ativação catalítica de moléculas pequenas [23–28].

Nos últimos anos, houve progresso na exploração das reações químicas do dióxido de carbono. Um grande número de reações catalisadas por complexos de metais de transição

têm sido relatados [17, 29–41]. O trabalho pioneiro para a catálise da hidrogenação do dióxido de carbono à ácido fórmico foi relatado por Leitner e colaboradores [42] usando complexos de ródio-fofina. Ao mesmo tempo, Noyori e colaboradores [43, 44] realizaram a hidrogenação do dióxido de carbono supercrítico também à ácido fórmico usando um catalisador de Ru(II). Himeda [45] relatou um catalisador Cp\*Ir(III) catiônico altamente ativo contendo derivados de fenantrolina como ligantes para a catálise da reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> à formiato.

A maioria dos catalisadores estudados para a reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> são tipicamente baseados em metais nobres e caros, como rutênio [46–54], ródio [47, 55–58] e irídio [59–64]. Uma das razões para isso é a alta atividade catalítica e estabilidade térmica [65] desses metais. Em contraste, muitas transformações redox essenciais à vida são catalisadas por metais abundantes e baratos, como ferro, níquel e cobalto [66]. Além disso, não existem catalisadores biológicos conhecidos que usem metais nobres [65]. Devido à labilidade dos complexos metálicos 3d, uma propriedade buscada para a construção de catalisadores é a estabilidade cinética do conjunto de ligantes de suporte do metal [65]. Embora essa labilidade facilite a troca de reagentes e produtos, ela também pode facilitar a troca rápida dos ligantes de suporte. Para contornar esta situação, ligantes polidentados são frequentemente utilizados para sequestrar o íon metálico, preservando um ou mais sítios de coordenação para catálise [65].

Nozaki e colaboradores [59] reportaram, a partir de um estudo experimental, um complexo de irídio (III) com um ligante pinça tridentado [Ir<sup>III</sup>(PNP<sup>iPr</sup>)(H<sub>3</sub>)], (PNP<sup>iPr</sup>: 2,6-bis(di-*iso*-propilfosfonometil)piridina) para a catálise da hidrogenação dióxido de carbono em presença de base, KOH, à formiato de potássio. Esse complexo apresentou elevada atividade catalítica: TON de 3 500 000 e TOF de 150 000 h<sup>-1</sup> a 50 bar (1:1, H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>) e a uma temperatura de 200 °C. A partir desse trabalho, inúmeros trabalhos experimentais e teóricos mostraram diferentes complexos contendo ligantes fofina do tipo pinça, para a catálise da hidrogenação do CO<sub>2</sub> [16, 67–76].

Além de ligantes fofina, nos últimos anos, ligantes contendo grupos NHC (*N-heterocyclic carbenes*) têm sido aplicados para a construção de novos catalisadores

[69, 77–79]. Entre os NHCs, aqueles que atuam como ligantes quelantes surgiram como uma classe extremamente útil de ligantes porque permitem a preparação de compostos de metal de transição estáveis com propriedades ajustadas, como impedimento estérico, ângulos de mordida e quiralidade [80, 81]. Os resultados relatados descrevendo o uso dos NHCs para construção de catalisadores metálicos para a transformação de CO<sub>2</sub> indicam seu grande potencial para esse tipo de processo.

Além do uso de metais nobres, a maioria dos sistemas catalíticos descritos na literatura e citados anteriormente, requerem condições de reação rígidas com um ambiente básico [16, 46, 59, 71, 72, 82–87]. A base geralmente desempenha um papel crítico na reação, participando da clivagem do hidrogênio molecular, uma das principais etapas nas reações de hidrogenação [88], ou tornando a formação do ácido fórmico favorável termodinamicamente.

Dentre os catalisadores para ativação de H<sub>2</sub>, as enzimas hidrogenases têm chamado a atenção nos últimos anos [88–93]. Essas enzimas foram descobertas na década de 1930 e catalisam naturalmente a oxidação reversível do hidrogênio molecular usando apenas ferro e níquel em seus sítios ativos [94–96]. Recentemente, alguns autores têm demonstrado interesse em estudar complexos bioinspirados em enzimas hidrogenases para a catálise da reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> [89, 93, 97].

Yang e colaboradores [89, 98] mostraram que ligantes piridona, tal como o ligante acilmetilpiridinol presente no sítio ativo das enzimas [Fe]-hidrogenase, Figura 1.1, auxilia na clivagem do H<sub>2</sub> através da formação de uma ligação di-hidrogênio forte, Fe–H<sup>δ-</sup>...H<sup>δ+</sup>–O. Portanto, a construção de complexos contendo esses ligantes para catalisar a reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> não precisaria de base, reduzindo os custos do processo.

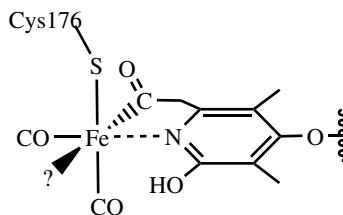


Figura 1.1: Sítio ativo da enzima [Fe]-hidrogenase.

Desta forma, inspirados pela estrutura do sítio ativo da [Fe]-hidrogenase, foram com-

putacionalmente projetadas uma série de complexos de ferro contendo ligantes do tipo pinça tridentados e acilmetilpiridona coordenados ao centro metálico para a hidrogenação catalítica de  $\text{CO}_2$  à ácido fórmico. O ácido fórmico, por sua vez, é amplamente utilizado como conservante, inseticida, para curtimento de couros, e ainda, possui potencial para armazenamento reversível de hidrogênio [99–105].

# Capítulo 2

## Fundamentos Teóricos

Na mecânica quântica, a descrição das propriedades de qualquer sistema, atômico ou molecular, em um estado estacionário, pode ser feita por meio da equação de Schrödinger, em sua forma independente do tempo, que é escrita simbolicamente como,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.0.1)$$

Para resolver esta equação de autovalores, é necessário determinar a função de onda,  $\Psi$ , que é autofunção do operador Hamiltoniano,  $\hat{H}$ , que têm como autovalor a energia,  $E$ . Contudo, resolver a equação de Schrödinger não é um processo trivial e, para tal, existem diversas aproximações e métodos, dos quais os utilizados no desenvolvimento deste trabalho são apresentados e discutidos, de maneira concisa, a seguir. Um maior detalhamento dos métodos aqui apresentados podem ser obtidos nas referências [106–111].

### 2.1 Aproximação de Born–Oppenheimer

O Hamiltoniano,  $\hat{H}$ , não-relativístico e independente do tempo para um sistema de  $N$  elétrons e  $M$  núcleos é dado por:

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{el}} + \hat{T}_{\text{n}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{en}} + \hat{V}_{\text{nn}} \quad (2.1.1)$$

em que,  $\hat{T}_{\text{el}}$  e  $\hat{T}_{\text{n}}$  são os termos de energia cinética dos elétrons e dos núcleos, respectivamente,  $\hat{V}_{\text{ee}}$  é a energia potencial referente à repulsão intereletrônica,  $\hat{V}_{\text{en}}$  é a energia potencial atrativa entre o elétron e o núcleo, e  $\hat{V}_{\text{nn}}$  é a energia potencial de repulsão entre os núcleos. Explicitamente, os operadores para esse Hamiltoniano podem ser expressos, em unidades atômicas, como:

$$\hat{T}_{\text{el}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (2.1.2)$$

$$\hat{T}_{\text{n}} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \quad (2.1.3)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.1.4)$$

$$\hat{V}_{en} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \quad (2.1.5)$$

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (2.1.6)$$

Nessas equações, os índices  $A$  e  $B$  se referem aos núcleos, e  $i$  e  $j$  aos elétrons. Os vetores  $\mathbf{R}$  e  $\mathbf{r}$  correspondem às posições dos núcleos e elétrons, respectivamente.

Neste ponto, para simplificação do Hamiltoniano descrito na equação 2.1.1, admi-se a aproximação de Born–Oppenheimer [112]. Esta aproximação se justifica pela grande diferença existente entre as massas dos núcleos e elétrons, logo, os elétrons se movem a uma velocidade muito maior do que os núcleos. Isso permite considerar que os núcleos estão parados durante o movimento eletrônico, ou seja, os elétrons se movem em um campo fixo gerado pelos núcleos.

Isso implica que, matematicamente, pode-se obter uma aproximação da função de onda completa, efetuando uma separação de variáveis e considerando a função de onda total como um produto das funções de onda eletrônica e nuclear:

$$\Psi_{\text{total}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Psi_{\text{n}}(\mathbf{R}) \quad (2.1.7)$$

na qual,  $\Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  é a função de onda eletrônica que depende explicitamente das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas nucleares e  $\Psi_{\text{n}}(\mathbf{R})$  é a função de onda nuclear que depende apenas das coordenadas dos núcleos.

Uma vez que os núcleos estão parados, o termo de energia cinética dos núcleos,  $\hat{T}_{\text{nn}}$ , pode ser desprezado e o termo de energia potencial de repulsão entre os núcleos,  $\hat{V}_{\text{nn}}$ , é um valor constante. Assim, o Hamiltoniano eletrônico,  $\hat{H}_{\text{el}}$ , pode ser escrito como:

$$\hat{H}_{\text{el}} = \hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{en}} + \hat{V}_{\text{ee}} \quad (2.1.8)$$

Ao se resolver a equação de Schrödinger por meio do Hamiltoniano eletrônico, obtém-

se como solução uma função de onda eletrônica que será diferente para cada arranjo geométrico dos núcleos do sistema e que descreve o comportamento eletrônico deste.

$$\hat{H}_{\text{el}}\Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{\text{el}}\Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.1.9)$$

Nessa equação,  $E_{\text{el}}$  é a energia dos elétrons, que deve ser somada à energia de repulsão dos núcleos,  $\hat{V}_{\text{nn}}$ , para obtenção da energia total do sistema, na qual a posição dos núcleos é mantida fixa:

$$E_{\text{total}}(\mathbf{R}) = E_{\text{el}}(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (2.1.10)$$

Contudo, mesmo com a simplificação da equação inicial, obtida por meio da aproximação de Born–Oppenheimer, a obtenção da solução da função de onda  $\Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  ainda é um desafio para sistemas com mais de um elétron, devido ao termo de repulsão inter-eletrônica,  $\hat{V}_{\text{ee}}$ , que correlaciona o movimento de um elétron em relação aos demais. Desta forma, com o objetivo de solucionar o problema de sistemas multieletrônicos surgem outras aproximações, e dentre essas, a aproximação Hartree–Fock (HF) que será discutida a seguir.

## 2.2 Método Hartree–Fock

O método HF é um método de estrutura eletrônica que serve como uma primeira aproximação para a obtenção da solução da equação de Schrödinger eletrônica, equação 2.1.9. Esse método serve não apenas como uma boa aproximação para o caso de sistemas com muitos elétrons, mas também constitui um conveniente ponto de partida para outros modelos mais precisos de estrutura eletrônica molecular.

Para compreender o método HF, primeiramente deve-se considerar um sistema simples, no qual os elétrons são partículas não-interagentes, o que não descreve um caso real, mas permite obter uma aproximação para a função de onda eletrônica. Como, nesse modelo, os elétrons não interagem uns com os outros, o Hamiltoniano será dado pelo somatório



de todos os  $N$  Hamiltonianos individuais de cada elétron,

$$\hat{h}_{\text{el}} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_1(\mathbf{x}_i) \quad (2.2.1)$$

no qual,

$$\hat{h}_1(\mathbf{x}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \quad (2.2.2)$$

Como consequência, pode-se aproximar a função de onda eletrônica,  $\Psi_{\text{el}}$ , como um produto das funções de onda de um elétron, conhecidas como orbitais. Considerando um sistema com  $N$  elétrons, tem-se:

$$\Psi_{\text{el}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\dots\chi_k(\mathbf{x}_N) \quad (2.2.3)$$

Nas equações 2.2.1, 2.2.2 e 2.2.3 surge uma nova variável,  $\mathbf{x}_i$ . Além das coordenadas espaciais,  $\mathbf{x}_i$  também inclui o momento angular intrínseco do elétron, o spin. A inclusão do spin é feita pelo uso da variável de spin,  $\omega$ , e das funções correspondentes aos dois possíveis estados desse momento angular, simbolizadas por  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$ , cujas projeções em um eixo arbitrário são  $+1/2$  e  $-1/2$ , respectivamente.

Desta maneira, a função de onda de um elétron é uma função de quatro coordenadas, das quais três são espaciais,  $\mathbf{r}$ , e uma é de spin,  $\omega$ . Na equação 2.2.3, a função  $\chi$  denota um spin-orbital, uma vez que temos a inclusão do spin ao orbital espacial.  $\chi$  pode ser definida como um produto entre o orbital espacial e a função de spin:

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \phi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \text{ou} \\ \phi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.2.4)$$

O produto Hartree, como é conhecida a função de onda descrita na equação 2.2.3, ao assumir que os elétrons são partículas independentes e que o Hamiltoniano é dado conforme a equação 2.2.1, apresenta uma deficiência básica: não considera a indistinguibilidade dos elétrons, pelo contrário, distingue que o elétron “um” ocupa o orbital  $\chi_i$ ,

que o elétron “dois” ocupa o orbital  $\chi_j$  e assim sucessivamente. Além disso, desconsidera quaisquer efeitos de repulsão existente entre os elétrons, possibilitando que esses estejam em qualquer região do espaço independentemente da posição dos vizinhos, o que está longe de descrever o que é observado na natureza.

Um fator relevante de ser considerado quando se fala do spin é o teorema de spin-estatística. Esse afirma que a função de onda de um sistema de partículas idênticas de spin inteiro, bósons, é simétrica em relação à permutação das posições de duas partículas quaisquer, e que a função de onda de um sistema de partículas idênticas de spin semi-inteiro, férmions, é assimétrica em relação à permutação de duas partículas. Assim, como os elétrons são férmions, é preciso respeitar o princípio da antissimetria, que também não é contemplado no produto Hartree. Slater [113] propôs que seria conveniente utilizar determinantes para descrever a função de onda, tendo em vista que a antissimetria é uma característica intrínseca dos determinantes. Com isso, para um caso geral de  $N$  elétrons, a função de onda pode ser escrita como:

$$\Psi_{\text{el}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.2.5)$$

na qual,  $(N!)^{-1/2}$  é um fator de normalização. Esse determinante de Slater tem  $N$  elétrons ocupando  $N$  spin-orbitais  $(\chi_i, \chi_j, \dots, \chi_k)$ , sem especificar o elétron que se encontra em cada orbital. Importante destacar que a permutação das coordenadas de dois elétrons equivale à troca de duas linhas, o que implica em uma inversão no sinal do determinante. Ao passo que, a existência de dois elétrons com spin-orbital idênticos, corresponde à duas colunas iguais, o que resulta em um determinante nulo. Com isso, temos que a função de onda descrita por meio do determinante de Slater satisfaz ainda o princípio de Pauli que afirma que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico (mesmo spin-orbital).

Para descrever o estado fundamental de um sistema contendo  $N$  elétrons, a função de onda mais simples que se pode admitir é aquela descrita por um único determinante

de Slater. Com isso, pode-se obter variacionalmente a equação de Hartree–Fock, cuja solução leva ao conjunto de spin-orbitais que melhor descreve o sistema, ou seja, que leva ao menor valor possível de energia. Para um sistema, cuja função de onda multieletrônica é aproximada por um único determinante de Slater, a energia eletrônica é dada por:

$$E_{\text{el}} = \langle \Psi_{\text{el}} | \hat{H}_{\text{el}} | \Psi_{\text{el}} \rangle \quad (2.2.6)$$

O Hamiltoniano eletrônico pode ser separado em uma parte que só depende de um elétron, Hamiltoniano de um corpo, e outra que só depende dos operadores de dois elétrons, Hamiltoniano de dois corpos, respectivamente,  $\hat{h}_1$  e  $\hat{h}_2$ . Com isso, tem-se:

$$\hat{H}_{\text{el}} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_1(\mathbf{x}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \hat{h}_2(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) \quad (2.2.7)$$

em que,  $\hat{h}_1$  foi definido na equação 2.2.1 e  $\hat{h}_2$  é definido a seguir:

$$\hat{h}_2 = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.2.8)$$

Substituindo a equação 2.2.7 na 2.2.6 e aplicando os operadores na função de onda do determinante de Slater, obtém-se a seguinte equação para a energia do sistema:

$$E_{\text{el}} = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \hat{h}_1(\mathbf{x}_i) | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \chi_i \chi_j | | \chi_i \chi_j \rangle \quad (2.2.9)$$

Nessa equação, o primeiro somatório é feito sobre as integrais de um elétron e o segundo somatório sobre as integrais de dois elétrons antissimetrizadas, genericamente representadas:

$$\langle \chi_i \chi_j | | \chi_i \chi_j \rangle = \langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle$$

Os termos  $\langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle$  e  $\langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle$ , são conhecidos como integrais de Coulomb e de Troca, respectivamente:

$$\langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle = \left\langle \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \right\rangle \quad (2.2.10)$$

e

$$\langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle = \left\langle \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_j(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_2) \right\rangle \quad (2.2.11)$$

Tendo sido obtida a equação para a energia, devemos determinar o conjunto de orbitais que minimiza a energia, mantendo a ortonormalidade dos spin-orbitais. Para tal, pode-se utilizar da técnica dos multiplicadores indeterminados de Lagrange. Esse procedimento, faz com que o problema da solução de uma equação de  $N$  elétrons se torne um problema de  $N$  equações de um elétron, definidas como equações de Hartree–Fock:

$$\hat{f}_i \chi_i = \epsilon_i \chi_i \quad (2.2.12)$$

em que,  $\epsilon_i$  é a energia associada ao spin-orbital  $\chi_i$  e  $\hat{f}_i$  é o operador de Fock de um elétron, definido como:

$$\hat{f}_i = \hat{h}_1 + \sum_j^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (2.2.13)$$

Os operadores  $\hat{J}_j$  e  $\hat{K}_j$  são, respectivamente, os operadores de Coulomb e de Troca, que podem ser definidos pelas expressões:

$$\hat{J}_i |\chi_j(\mathbf{x}_2)\rangle = \left\langle \chi_i(\mathbf{x}_1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i(\mathbf{x}_1) \right\rangle |\chi_j(\mathbf{x}_2)\rangle \quad (2.2.14)$$

e

$$\hat{K}_i |\chi_j(\mathbf{x}_2)\rangle = \left\langle \chi_i(\mathbf{x}_1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_j(\mathbf{x}_1) \right\rangle |\chi_i(\mathbf{x}_2)\rangle \quad (2.2.15)$$

Observando as equações de Hartree–Fock, pode-se verificar que o operador de Fock depende das soluções de suas próprias equações. Deste modo, essa equação de pseudo-autovalores deve ser resolvida de forma iterativa. Para tal, é necessário um conjunto de orbitais (tentativa inicial) para se calcular os operadores e, então, construir um novo conjunto de orbitais. Se esses últimos diferem dos primeiros mais do que um limite pré-estabelecido, o cálculo se repete até a diferença entre a energia de uma interação e outra ficar dentro deste limite.

Uma forma eficiente de solucionar as equações de HF foi proposta por Roothaan, em

que os orbitais moleculares são expandidos num conjunto de funções de base (orbitais atômicos) conhecida,  $\{g_\nu(\mathbf{r})\}$ . A ideia é escrever os orbitais moleculares como:

$$\chi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} g_\nu(\mathbf{r}) \quad (2.2.16)$$

na qual,  $k$  é o número de funções do conjunto e  $C_{\nu i}$  são os coeficientes a serem determinados. Uma discussão mais detalhada sobre conjuntos de funções de base será apresentada na seção seguinte. A substituição dessa expansão nas equações de Hartree–Fock leva à formulação matricial dessa equação que é comumente chamada de equação Hartree–Fock–Roothaan:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (2.2.17)$$

Nessa equação,  $\mathbf{F}$  é a matriz de Fock, cujos elementos podem ser definidos como:

$$F_{\mu\nu} = \langle g_\mu(1) | \hat{f}(1) | g_\nu(1) \rangle = \langle g_\mu(1) | \hat{h}_1(1) | g_\nu(1) \rangle + \sum_j^N \sum_{\gamma\delta}^k C_{\gamma j} C_{\delta j} \langle g_\mu g_\gamma | | g_\nu g_\delta \rangle \quad (2.2.18)$$

$\mathbf{S}$  é a matriz de sobreposição, cujos elementos são:

$$S_{\mu\nu} = \langle g_\mu(1) | g_\nu(1) \rangle \quad (2.2.19)$$

$\mathbf{C}$  é a matriz dos coeficientes  $C_{\nu i}$  e  $\epsilon$  a matriz diagonal que contém as energias orbitais. Quanto mais completa for a expansão dos orbitais em termos das funções de base, mais próximo se estará da solução exata do método HF.

A energia obtida pelo método HF, no entanto, é maior do que a energia exata. Isso, se deve a algumas limitações do método. Primeiramente, tem-se a imprecisão associada à expansão em um conjunto de base finito, uma vez que o uso de um conjunto de funções de base completo requer um número infinito de funções, o que para um cálculo real é impossível. Além disso, outra limitação do método HF se deve a suposição de que um único determinante de Slater pode representar a função de onda que descreve o sistema. Com isso, a interação de um elétron com os demais é considerada por meio de uma média, sem levar em conta as interações particulares em cada par de elétrons. Essa diferença

existente entre a energia exata, não-relativística, e a energia Hartree–Fock é chamada energia de correlação eletrônica:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exato}} - E_{\text{HF}} \quad (2.2.20)$$

Embora essa energia seja muito pequena comparada à energia total, ela é essencial para uma descrição real e acurada dos sistemas. Na tentativa de recuperá-la, muitos métodos tem sido desenvolvidos. Esses métodos podem ser separados entre aqueles baseados na função de onda e aqueles baseados na densidade eletrônica (teoria do funcional da densidade). Alguns que foram empregados no desenvolvimento deste trabalho serão descritos nas próximas sessões.

## 2.3 Bases Atômicas

Em sistemas químicos pequenos e altamente simétricos, tais como átomos e moléculas diatômicas, é possível resolver numericamente as equações HF. No entanto, para estender o tratamento HF a sistemas mais complexos, uma das aproximações inerentes de grande parte dos métodos *ab initio* é a introdução de um conjunto de bases, tal como citado anteriormente.

A expansão de uma função desconhecida, tal como um orbital molecular (OM), em um conjunto de funções conhecidas não será uma aproximação se o conjunto de bases estiver completo. No entanto, o uso de um conjunto de base completo em cálculos de estrutura eletrônica implica na utilização de infinitas funções, o que é impossível. Em contrapartida, quanto menor o conjunto de bases, pior será a descrição. Além disso, o tipo de funções de base usadas também irá influenciar na precisão.

Desta forma, um número menor de funções de base serão necessárias para atingir um determinado nível de precisão, quanto melhor uma única função de base for capaz de reproduzir a função desconhecida. Sabendo que o custo computacional do método HF é proporcional ao número de bases elevados à quarta potência, equação 2.2.18, é primordial tornar a base o menor possível, sem comprometer a precisão.

Existem dois tipos de funções de base que são comumente usadas em cálculos de estru-

tura eletrônica: orbitais do tipo Slater (STO, do inglês, *Slater-Type Orbitals*) e orbitais do tipo Gaussiano (GTO, do inglês, *Gaussian-Type Orbitals*). Os STO são definidos por:

$$g_{nlm}^{\text{STO}}(r, \theta, \phi) = NY_{lm}(\theta, \phi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.3.1)$$

no qual,  $n$ ,  $l$  e  $m$  são, respectivamente, os números quânticos principal, que varia de 1 a  $\infty$ , o momento angular orbital, que varia de 0 a  $n - 1$ , e o número quântico magnético, com valores de  $-l$  a  $+l$ .  $N$  é uma constante de normalização e  $Y_{lm}$  são os harmônicos esféricos. A dependência exponencial desses tipos de orbitais garante uma convergência razoavelmente rápida com um número crescente de funções, mas, leva ao cálculo de integrais que não podem ser realizadas analiticamente para sistemas com muitos elétrons. Portanto, os STO são usados principalmente para sistemas atômicos e diatômicos, onde é necessária alta precisão, e em métodos semi-empíricos, onde todas as integrais de três e quatro centros são negligenciadas.

Uma forma de simplificar as integrais a serem resolvidas é substituir a dependência exponencial por uma função Gaussiana. Os GTO podem ser escritos em termos de coordenadas polares ou cartesianas, como segue:

$$g_{nlm}^{\text{GTO}}(r, \theta, \phi) = NY_{lm}(\theta, \phi)r^{2n-l-2}e^{-\zeta r^2} \quad (2.3.2)$$

$$g_{ijk}^{\text{GTO}}(x, y, z) = Nx^i y^j z^k e^{-\zeta r^2} \quad (2.3.3)$$

Alguns problemas surgem no uso de funções GTO devido a dependência com  $r^2$  na exponencial. Um deles é que no limite de  $r$  grande, essas decaem mais rapidamente a zero do que o esperado no comportamento exponencial puro. Outro problema é que as funções do tipo Gaussiana não têm um comportamento adequado próximo ao núcleo, ou seja, nas funções do tipo Slater a derivada em  $r = 0$  é diferente de zero, enquanto que nas funções GTO a derivada neste ponto é nula. Tanto os STO quanto os GTO podem ser escolhidos para formar uma base completa. Contudo, os problemas citados indicam que um maior número de funções GTO são necessários para alcançar uma certa precisão em comparação com os STO. As deficiências das funções GTO, no entanto, são compensadas,

pela facilidade com que as integrais necessárias podem ser calculadas. Assim, apesar do aumento do número de integrais de dois elétrons a serem calculadas, essas funções são mais fáceis de se usar e as respectivas integrais mais rápidas de serem obtidas. Em termos de eficiência computacional, as funções GTO são, portanto, preferidas e são usadas quase universalmente como funções de base nos cálculos da estrutura eletrônica molecular.

Escolhido o tipo de função, é necessário decidir ao número de funções que serão usadas. O menor conjunto de base possível emprega uma única função de base para representar cada orbital ocupado e é chamado de base mínima. Por exemplo, para hidrogênio e hélio esta base contém apenas uma função  $s$ , já para o nitrogênio, tem-se duas funções do tipo  $s$  e uma função do tipo  $p$  com três componentes  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ .

Para fins computacionais, como as funções STO descrevem bem os orbitais moleculares, costuma-se empregar uma combinação linear de funções gaussianas para aproximar das funções STO. Isso é visto, por exemplo, nas bases STO- $k$ G, tais como a STO-3G e a STO-6G. Nas quais uma combinação de  $k$  orbitais gaussianos são utilizados para representar a parte radial. Nessas funções, cada GTO individual é chamada de primitiva, enquanto as funções combinadas são chamadas de funções contraídas. Para representar a contração, utiliza-se da seguinte notação: o número e o tipo de funções primitivas são mostradas entre parênteses, e as contraídas são indicadas entre colchetes. Por exemplo, para o átomo de H, a base STO-3G tem a notação:  $(3s)/[1s]$ , indicando que três funções gaussianas primitivas do tipo  $s$  foram contraídas em uma única  $s$  para representar o orbital do hidrogênio. Contudo, como nos cálculos convencionais os expoentes das funções geralmente não são variados, as bases mínimas possuem pouca utilidade prática.

Com o intuito de melhorar os conjuntos de base, pode-se utilizar mais de uma função por orbital atômico, o que origina as bases dupla-zeta (DZ), tripla-zeta (TZ), quádrupla-zeta (QZ), quádrupla-zeta (5Z), e assim sucessivamente. Geralmente, os processos químicos ocorrem nos orbitais de valência, portanto é comum a adição de mais funções para a descrição desses orbitais em detrimento dos orbitais do caroço, o que origina as chamadas bases de valência desdobrada (*split-valence*). Um grupo de conjuntos de bases que se utilizam disso é as bases de Pople [114–118], tais como, bases 3-21G, 6-31G, 6-311G



e a 6-31+G(d). Nessa notação,  $k-nlmG$ , temos  $k$  funções primitivas para descrever os orbitais de caroço e  $n$ ,  $l$  e  $m$  primitivas para representar a valência. Na base 3-21G, por exemplo, cada orbital do caroço é descrito por uma função formada por três funções gaussianas, enquanto os orbitais da valência são descritos por duas funções, uma constituída de duas gaussianas primitivas e a outra uma gaussiana não contraída. Essa base, bem como a 6-31G, é denominada, dupla-zeta de valência (VDZ, do inglês, *Valence Double Zeta*), e é ligeiramente diferente das bases dupla-zeta (DZ), na qual o número de funções por orbital é o dobro em relação à base mínima. Do mesmo modo, tem-se as bases tripla-zeta de valência (VTZ, do inglês, *Valence Triple Zeta*), tal como a 6-311G, em que o caroço é representado pela contração de seis gaussianas primitivas e a valência desdobrada por três funções, representadas por três, uma e uma primitivas, respectivamente. Além disso, funções difusas e de polarização podem ser acrescentadas neste tipo de função de base, simbolizadas por “+” e “(d)”, respectivamente. Como representado na função de base 6-31+G(d). Neste caso, funções de polarização de simetria  $d$  e funções difusas  $s$  e  $p$  são adicionadas aos átomos pesados. As funções difusas melhoram a descrição da densidade eletrônica nas regiões mais afastadas do núcleo, enquanto as funções de polarização permitem uma melhor descrição dos orbitais que participam da ligação.

Um conjunto de função de base largamente utilizado, é a família das bases consistentes na correlação (cc, do inglês, *Consistent Correlation*), desenvolvida por Dunning e colaboradores [119–130]. Na medida em que o número de funções de base deste conjunto aumenta, o cálculo converge para o limite de base completa (CBS, do inglês, *Complete Basis Set*). Isso é importante pois possibilita estimar a energia que o método de estrutura eletrônica obteria com uma base infinita, completa. Esses conjuntos de base são, geralmente, indicadas como cc-pVnZ ( $n = D, T, Q, 5, 6, \dots$ ), no qual D se refere a um conjunto do tipo dupla-zeta, T a tripla-zeta, e assim por diante. Na Tabela 2.1, é possível observar as funções primitivas e contraídas com as respectivas funções polarizadas, para os átomos dos dois primeiros períodos da tabela periódica. Assim como nas bases de Pople, nas bases cc pode-se adicionar funções difusas, de forma a melhorar a descrição da função de onda em regiões mais distantes do núcleo. Para isso, agrega-se o prefixo “aug” (*aug-*

Tabela 2.1: Funções primitivas e contraídas das bases consistentes na correlação. Funções fora dos colchetes, correspondem à polarização.

Bases	Hidrogênio		1 <sup>o</sup> Período		2 <sup>o</sup> Período	
	Prim.	Contr.	Prim.	Contr.	Prim.	Contr.
cc-pVDZ	(4s)	[2s]1p	(9s4p)	[3s2p]1d	(12s8p)	[4s3p]1d
cc-pVTZ	(5s)	[3s]2p1d	(10s5p)	[4s3p]2d1f	(15s9p)	[5s4p]2d1f
cc-pVQZ	(6s)	[4s]3p2d1f	(12s6p)	[5s4p]3d2f1g	(16s11p)	[6s5p]3d2f1g
cc-pV5Z	(8s)	[5s]4p3d2f1g	(14s8p)	[6s5p]4d3f2g1h	(20s12p)	[7s6p]4d3f2g1h
cc-pV6Z	(10s)	[6s]5p4d3f2g1h	(16s10p)	[7s6p]5d4f3g2h1i	(21s14p)	[8s7p]5d4f2g2g1i

mented), o que em termos práticos, implica em aumentar uma função difusa para cada momento angular. Outras versões dessa família podem ainda ser obtidas ao se considerar a energia de correlação caroço-valência, tais como as bases cc-pCVnZ (do inglês, *correlation consistent core-valence polarized n-tuple zeta*) e a sua variação cc-pwCVnZ (do inglês, *correlation consistent weighted polarized core-valence n-tuple zeta*). A diferença entre essas bases reside no fato de a segunda ter um peso maior na correlação caroço-valência no procedimento de otimização dos expoentes, em comparação com a primeira, o que faz com que a convergência das propriedades seja mais suave e rápida.

Um outro conjunto de funções de base que utiliza da valência desdobrada são os chamados conjuntos de base do tipo Karlsruhe, desenvolvida por Alrichs e colaboradores e cuja versão mais recente é simbolizada pelo prefixo def2- [131, 132]. Essas bases foram construídas para todos os elementos entre H-Rn e inclui a descrição de alguns orbitais do caroço por um pseudopotencial (PP) para os elementos entre Rb-Rn. Na construção dessas bases, o PP é aplicado a poucos orbitais. Possibilitando assim a adição de efeitos relativísticos à base, mantendo um número correto de elétrons tratados explicitamente. Essa família de bases apresenta funções de variados tamanhos, sendo a menor a def2-SV(P), que apresenta funções de polarização para átomos pesados. O próximo conjunto de funções em tamanho é a def2-SVP que possui função de polarização tanto para os hidrogênios quanto para os átomos pesados. Em seguida, temos as funções de qualidade tripla-zeta, sendo a def2-TZVP com um grupo de função de polarização e a def2-TZVPP com dois grupos de polarização. Por fim, os maiores conjuntos dessa família são as funções de qualidade quádrupla-zeta nas suas formas def2-QZVP e def2-QZVPP. As funções dessa família que apresentam dois grupos de polarização são recomendadas para métodos pós-

HF, com forte correlação. As que apresentam apenas uma função de polarização, por sua vez, são suficientes para alcançar o limite da base para métodos de menor nível, como os da teoria do funcional de densidade (DFT, do inglês, *Density Functional Theory*), que será descrita na próxima seção.

## 2.4 Teoria do Funcional da Densidade

A DFT é um importante método para o estudo da estrutura eletrônica de sólidos e moléculas. A principal característica dessa teoria é que ela busca determinar a energia eletrônica não por meio da função de onda, mas por meio da densidade eletrônica. Apesar de o uso da densidade eletrônica como uma variável básica na descrição de um sistema eletrônico ter se originado dos trabalhos de Thomas [133], Fermi [134] e Dirac [135], essa teoria, em sua estrutura moderna, surge dos trabalhos de Hohenberg e Kohn [136] e Kohn e Sham [137].

Hohenberg e Kohn legitimaram o uso da densidade eletrônica,  $\rho(\mathbf{r})$ , como uma variável fundamental, permitindo a partir dessa a construção de funcionais, isto é, funções de outra função, para obtenção das demais propriedades. Os autores demonstraram ainda, por meio de dois teoremas, descritos a seguir, a existência de uma correspondência única entre a densidade eletrônica e a sua energia, a existência de um funcional para a energia total, além de um princípio variacional para a densidade eletrônica.

O primeiro teorema estabelece que *a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema não degenerado determina univocamente, a menos de uma constante aditiva, o potencial externo*,  $\hat{V}_{\text{ext}}$ . Esse é um potencial externo com respeito aos elétrons, normalmente devido às cargas do núcleo.

$$\hat{V}_{\text{ext}} = \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} = \sum_i^N v(\mathbf{r}_i) \quad (2.4.1)$$

Para provar esse teorema é necessário supor o contrário, que existem dois potenciais externos,  $\hat{V}_{\text{ext},1}(\mathbf{r})$  e  $\hat{V}_{\text{ext},2}(\mathbf{r})$ , que diferem entre si além de uma constante aditiva, e resultam na mesma densidade  $\rho(\mathbf{r})$  para o estado fundamental. Esses dois potenciais determinam dois Hamiltonianos,  $\hat{H}_1$  e  $\hat{H}_2$ , que são caracterizados por suas respectivas

funções de onda,  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$ , que diferem entre si por mais de uma fase. A energia para o estado fundamental de dois sistemas,  $E_1^0$  e  $E_2^0$ , é dada por:

$$E_1^0 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle \quad (2.4.2)$$

$$E_2^0 = \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle \quad (2.4.3)$$

Considerando que as funções de onda do estado fundamental associadas a cada Hamiltoniano são as que minimizam a energia, ao se aplicar o Hamiltoniano nos sistemas diferentes, a energia tem que ser maior que a do estado fundamental, logo:

$$\begin{aligned} E_1^0 < \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle &= \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 + \hat{H}_2 - \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle \\ &= \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle \\ &= \langle \Psi_2 | \hat{V}_{\text{ext},1} - \hat{V}_{\text{ext},2} | \Psi_2 \rangle + E_2^0 \end{aligned} \quad (2.4.4)$$

$$\begin{aligned} E_2^0 < \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 | \Psi_1 \rangle &= \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 + \hat{H}_1 - \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle \\ &= \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 - \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle \\ &= \langle \Psi_1 | \hat{V}_{\text{ext},2} - \hat{V}_{\text{ext},1} | \Psi_1 \rangle + E_1^0 \end{aligned} \quad (2.4.5)$$

Ao somar as inequações 2.4.4 e 2.4.5, têm-se:

$$E_1^0 + E_2^0 < E_1^0 + E_2^0 \quad (2.4.6)$$

O que é uma desigualdade contraditória e prova que dois potenciais distintos não podem estar relacionados a mesma densidade do estado fundamental. Desta forma, fica evidente a relação unívoca entre a densidade eletrônica e o potencial externo, que por sua vez, determina o Hamiltoniano que possui como autofunção, a função de onda  $\Psi$  do estado fundamental. Logo, a função de onda é um funcional da densidade eletrônica,  $\Psi = \Psi[\rho(\mathbf{r})]$ . Conseqüentemente, a energia também é um funcional da densidade,  $E = E[\rho(\mathbf{r})]$ . Deste modo, a partir da densidade eletrônica do estado fundamental, é possível obter todas as demais propriedades.

O segundo teorema de Hohenberg–Kohn é o princípio variacional da densidade eletrônica. Esse diz que *a densidade eletrônica do estado fundamental,  $\rho_0(\mathbf{r})$ , é aquela que minimiza o funcional de energia do estado fundamental,  $E_0[\rho_0(\mathbf{r})]$* . Seja  $\Psi_0$ , a função de onda do estado fundamental associada a densidade  $\rho_0(\mathbf{r})$  com energia  $E_0$  e  $\Psi_1$ , uma função de onda diferente do estado fundamental, associada a densidade  $\rho_1(\mathbf{r})$  com energia  $E_1$ :

$$E_0[\rho_0(\mathbf{r})] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (2.4.7)$$

$$E_1[\rho_1(\mathbf{r})] = \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle \quad (2.4.8)$$

Como o estado fundamental é o estado de menor energia e este pode se apresentar degenerado ou não, tem-se que:

$$E_0[\rho_0(\mathbf{r})] \leq E_1[\rho_1(\mathbf{r})] \quad (2.4.9)$$

Deste modo, qualquer densidade eletrônica diferente da densidade exata do estado fundamental, conduzirá a uma energia maior do que a energia do estado fundamental.

A partir dos teoremas de Hohenberg e Kohn, Kohn e Sham propuseram um uma abordagem semelhante à de Hartree–Fock e sugeriram uma forma de aproximar os funcionais desconhecidos. Para tal, os autores propuseram trocar o sistema original de muitos corpos por um sistema auxiliar, o de partículas não interagentes com densidade eletrônica igual a do sistema original. Desta forma, obtêm-se equações de partículas independentes que são mais simples de se resolver.

O sistema de partículas não interagentes é descrito por uma função de onda,  $\Psi^{\text{KS}}$ , composta pelos spin-orbitais  $\{\chi_i\}$ , que são os chamados orbitais de Kohn–Sham (KS). A densidade eletrônica, para um sistema de  $N$  elétrons pode ser então definida a partir dos spin-orbitais de um elétron:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\chi_i|^2 \quad (2.4.10)$$

e o funcional da energia,  $E[\rho(\mathbf{r})]$ , é descrito como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + V[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.4.11)$$

em que,  $T_S[\rho(\mathbf{r})]$  é o funcional de energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes,

$$T_S[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \int \chi_i^*(\mathbf{r}) \left( \frac{1}{2} \nabla^2 \right) \chi_i(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.4.12)$$

$V[\rho(\mathbf{r})]$  é o funcional de atração núcleo-elétron,

$$V[\rho(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.4.13)$$

$J[\rho(\mathbf{r})]$  é o funcional de repulsão elétron-elétron,

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.4.14)$$

e  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  é o funcional de troca e correlação, que além de adicionar os efeitos de troca e correlação, inclui as correções referentes a diferença entre a energia cinética do sistema não interagente e do sistema interagente.

De forma semelhante ao método HF, pode-se aplicar o método variacional à equação 2.4.11 para determinar os spin-orbitais  $\chi_i$  que minimizam a energia. Esses spin-orbitais  $\chi_i$  satisfazem a equação de pseudo-autovalores:

$$h_i^{\text{KS}} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (2.4.15)$$

na qual o operador de Kohn-Sham de um elétron é definido como:

$$h_i^{\text{KS}} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^M \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} \quad (2.4.16)$$

e

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (2.4.17)$$

$V_{xc}$  é o funcional derivativo e é melhor descrito como o operador de um elétron para o qual o valor esperado do determinante de Slater KS é  $E_{xc}$ .

A maior dificuldade do método DFT é a obtenção da expressão exata do funcional de troca e correlação, que não possui análogos clássicos. Sua origem está essencialmente em efeitos quânticos: a energia de troca, consequente da antissimetria da função de onda e a energia de correlação, resultante da influência que um elétron exerce sobre o movimento dos demais. Além disso, esse funcional também inclui a diferença de energia cinética entre o sistema não interagente e o sistema original.

Deste modo, para que seja possível utilizar as equações de Kohn–Sham é necessário determinar uma boa aproximação para o termo de troca e correlação. Essencialmente, os métodos DFT diferem entre si pela escolha desse funcional. Como a forma exata desse funcional permanece desconhecida, uma gama de substitutos têm sido propostos na tentativa de se obter melhores aproximações e a escolha de se utilizar um ou outro depende da comparação com resultados experimentais ou com métodos *ab initio* rigorosos.

Entre as aproximações para o funcional  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ , a mais simples é a aproximação da densidade local (LDA, do inglês, *Local Density Approximation*) ou sua forma spin-polarizado (LSDA, do inglês, *Local Spin Density Approximation*). Nas quais, a energia é escrita em termos da densidade de energia,

$$E_{xc} = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (2.4.18)$$

A densidade de energia  $\varepsilon_{xc}$  é sempre tratada como uma soma das contribuições individuais de troca e correlação ( $\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c$ ). Importante observar que dois tipos diferentes de densidades estão envolvidos: a densidade de elétrons que é uma quantidade de elétrons por unidade de volume e a densidade de energia que se refere à energia por unidade de volume. Para a obtenção das contribuições individuais de troca e correlação, assume-se que a densidade local pode ser tratada como a de um gás homogêneo de elétrons. Considerando que o funcional de troca e correlação é a soma dos funcionais de troca,  $E_x[\rho(\mathbf{r})]$ , e

correlação,  $E_c[\rho(\mathbf{r})]$ , pode-se reescrever a equação 2.4.18 para a aproximação LDA, como:

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = E_x + E_c = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (2.4.19)$$

A densidade de energia de troca para um gás uniforme de elétrons é conhecida analiticamente e o termo de troca LDA assume essa forma analítica. Já a densidade de correlação é dada por fórmulas de interpolação, construídas com base em um cálculo de energia, empregando métodos numéricos sobre um gás uniforme de elétrons.

A aproximação LDA, portanto, é adequada para descrever sistemas nos quais a densidade eletrônica é aproximadamente uniforme. Em um sistema molecular, a densidade de elétrons está, tipicamente, longe de ser espacialmente uniforme, portanto, há boas razões para acreditar que a abordagem LDA terá limitações. Assim, uma forma de melhorar a aproximação LDA é considerar não apenas do valor local da densidade, mas também a variação da mesma, isto é, o gradiente da densidade. A aproximação do gradiente generalizado (GGA, do inglês, *Generalized Gradient Approximation*) considera, além da densidade eletrônica no ponto  $\mathbf{r}$ , o gradiente da densidade eletrônica,  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , neste ponto. De forma geral, os funcionais GGA, são construídos, tal como descrito a seguir:

$$E_{x/c}^{\text{GGA}}[\rho(r)] = \varepsilon_{x/c}^{\text{LDA}} + \Delta\varepsilon_{x/c} \left[ \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})} \right] \quad (2.4.20)$$

Um dos primeiros funcionais de troca GGA foi desenvolvido por Becke [138], conhecido por B88 ou simplesmente B, como uma correção à energia de troca, apresentando  $\Delta\varepsilon_{x/c}$  igual a:

$$\Delta\varepsilon_x^{\text{B88}} = -\beta\rho^{1/3} \frac{x^2}{1 + \beta x \sinh x^{-1}} \quad (2.4.21)$$

em que,

$$x = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})} \quad (2.4.22)$$

e  $\beta$  é ajustada por meio de dados conhecidos.

Além do funcionais de troca GGA, de maneira similar, vários funcionais de correlação GGA foram propostos, dentre esses podemos citar o funcional de Lee, Yang e Parr (LYP)



[139, 140], o funcional de Perdew (P86) [141] e o funcional de Perdew e Wang (PW91) [142–144].

Uma extensão do método GGA é o método meta-GGA. Funcionais desse tipo dependem, além da densidade e da primeira derivada da densidade, do laplaciano da densidade ou seja, derivadas de segunda ordem,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ .

Existem ainda os funcionais chamados híbridos HF/DFT, cuja ideia principal é a de incluir parte do termo de troca exato do método de Hartree–Fock no funcional GGA ou meta-GGA. Cabe ressaltar que, esse termo de troca é calculado de forma análoga ao método HF, mas utilizando os orbitais KS. O funcional híbrido mais popular é o B3LYP, que pode ser descrito como:

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = (1 - a)E_x^{\text{LSDA}} + aE_x^{\text{HF}} + b\Delta E_x^{\text{B88}} + (1 - c)E_c^{\text{LSDA}} + E_c^{\text{LYP}} \quad (2.4.23)$$

Nessa equação, os parâmetros empíricos  $a$ ,  $b$  e  $c$  correspondem respectivamente a 0,20; 0,72 e 0,81.

Métodos padrão DFT, embora amplamente utilizados, produzindo bons resultados, ao calcular a energia eletrônica das moléculas, que estão ligadas apenas por interações de dispersão das forças de London, obtém estruturas não ligadas ou mais fracamente ligadas, por não considerar esse efeito de correlação [145].

Existem várias abordagens para incorporar a dispersão no método DFT. Um dos procedimentos mais utilizados é o chamado DFT-D, desenvolvido por Grimme. O termo de dispersão é adicionado a energia DFT na forma [146],

$$E_{\text{disp}}^{\text{DFT-D}} = - \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10\dots} s_n \frac{C_n^{\text{AB}}}{R_{AB}^n} f_{\text{damp}}(R_{AB}) \quad (2.4.24)$$

em que, AB são pares de átomos do sistema,  $C_n^{\text{AB}}$  são os coeficientes de dispersão para cada par de átomos,  $R_{AB}$  é a distância dos átomos A e B,  $n$  é a ordem da dispersão e  $s_n$  é um parâmetro para o valor se adequar ao funcional escolhido.  $f_{\text{damp}}(R_{AB})$  é uma função *damping* que determina o comportamento de curto alcance da correção de dispersão,

evitando singularidades a pequenas distâncias interatômicas. Essa função é dada por,

$$f_{\text{damp}}(R_{\text{AB}}) = 1 + 6 \left( \frac{R_{\text{AB}}}{s_{r,n} R_0^{\text{AB}}} \right)^{-\gamma} \quad (2.4.25)$$

na qual,  $R_0^{\text{AB}}$  é a região de distância interatômica onde a energia de dispersão começa a diminuir,  $s_{r,n}$  é o fator de escala dependente de  $R_0^{\text{AB}}$  [147] e  $\gamma$  descreve a suavidade com que a função varia de valor. Esse método de correção, baseado na adição da correção para cada um dos pares de átomos ao final do cálculo de estrutura eletrônica, tem a vantagem de não alterar a função de onda. Sendo portanto, numericamente simples, não acarretando em aumento no custo computacional [148, 149].

Uma falha apresentada pelo método DFT-D é que a função *damping* conduz a energia à zero a curtas distâncias, contudo, essas forças continuam presentes quando os átomos estão próximos. Com isso, Becke e Johnson propuseram uma correção, chamada DFT-D3(BJ) [150–152], que elimina a função *damping* e adiciona uma constante ao denominador para que não haja divisão por zero. Esta correção é dada por,

$$E_{\text{disp}}^{\text{DFT-D3(BJ)}} = - \sum_{\text{A}} \sum_{\text{B} > \text{A}} \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_n^{\text{AB}}}{R_{\text{AB}}^n + [f(R_{\text{AB}}^0)]^n} \quad (2.4.26)$$

na qual,

$$f(R_{\text{AB}}^0) = a_1 R_{\text{AB}}^0 + a_2 \quad (2.4.27)$$

em que,  $a_1$  e  $a_2$  são parâmetros introduzidos para realizar o ajuste e  $R_{\text{AB}}^0$  é definido por,

$$R_{\text{AB}}^0 = \sqrt{\frac{C_8^{\text{AB}}}{C_6^{\text{AB}}}} \quad (2.4.28)$$

## 2.5 Otimização de Geometria

Na química computacional, muitos problemas podem ser formulados como a otimização de uma função multidimensional. Otimização é um termo geral que se refere à busca por pontos estacionários de uma função, ou seja, pontos cujas primeiras derivadas, em relação à todas as variáveis, são zero.

A geometria de um conjunto de átomos ou moléculas pode ser descrita por coordenadas cartesianas dos átomos ou por coordenadas internas formadas a partir de um conjunto de comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos diédricos.

A otimização da geometria molecular é então, um problema de otimização matemática, no qual se deseja encontrar as posições dos átomos, cujos gradientes de energia em relação à posição destes átomos são zero.

A motivação para realizar uma otimização da geometria é o significado físico da estrutura obtida: estruturas otimizadas, geralmente, correspondem a uma espécie encontrada na natureza e a geometria dessa estrutura pode ser usada em diversas investigações experimentais e teóricas.

A obtenção dos pontos estacionários por meio da superfície de energia potencial, no entanto, é difícil, porque para uma molécula contendo  $N$  átomos, descritos por um conjunto de coordenadas internas, a energia é uma função de  $3N - 6$  graus de liberdade. E para um sistema contendo  $N$  átomos, descritos por um conjunto de coordenadas cartesianas, a energia é uma função de  $3N$  graus de liberdade.

A energia de um sistema molecular obtida após a aproximação Born–Oppenheimer é uma função das coordenadas nucleares denotada aqui como  $\mathbf{R}^\dagger = (X_1, X_2, \dots, X_{3N})$ . Para calcular a energia de um outro ponto  $\mathbf{R}_1$  pode-se expandir a energia em uma série de Taylor sobre  $\mathbf{R}$  da seguinte maneira:

$$E(\mathbf{R}_1) = E(\mathbf{R}) + \mathbf{q}^\dagger \mathbf{f}(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^\dagger \mathbf{H}(\mathbf{R}) \mathbf{q} + \dots \quad (2.5.1)$$

em que,  $\mathbf{q} = (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R})$  e os elementos do vetor gradiente,  $\mathbf{f}$ , são:

$$f_i = \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial X_i} \quad (2.5.2)$$

e os elementos da matriz Hessiana,  $\mathbf{H}$ , dados por:

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial X_i \partial X_j} \quad (2.5.3)$$

Para a situação em que  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_e$ ,  $\mathbf{R}_e$  designa um ponto estacionário e por definição  $\mathbf{f}(\mathbf{R}_e) = 0$ ,

$$E(\mathbf{R}_1) = E(\mathbf{R}_e) + \frac{1}{2}\mathbf{q}^\dagger\mathbf{H}(\mathbf{R}_e)\mathbf{q} \quad (2.5.4)$$

De maneira análoga, por meio de uma expansão em série de Taylor para o gradiente, tem-se:

$$\mathbf{f}_1(\mathbf{R}) = \mathbf{f}(\mathbf{R}) + \mathbf{H}(\mathbf{R})\mathbf{q} \quad (2.5.5)$$

Se  $\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_e$ ,

$$\mathbf{f}(\mathbf{R}) = -\mathbf{H}(\mathbf{R})\mathbf{q} \quad (2.5.6)$$

Se a  $\mathbf{H}$  for não-singular, então, a solução para a equação 2.5.6 será obtida pelo produto, em ambos os lados da equação, pela inversa da matriz Hessiana  $\mathbf{H}^{-1}(\mathbf{R})$ :

$$\mathbf{q} = -\mathbf{f}(\mathbf{R})\mathbf{H}^{-1}(\mathbf{R}) \quad (2.5.7)$$

Essa equação permite obter a solução para  $\mathbf{R}_e$  a partir de qualquer ponto  $\mathbf{R}$  próximo o suficiente para que a função energia seja quase quadrática. Da mesma forma, uma estimativa de  $E(\mathbf{R}_e)$  é obtida a partir de

$$E(\mathbf{R}_e) = E(\mathbf{R}) + \frac{1}{2}\mathbf{q}^\dagger\mathbf{H}(\mathbf{R})\mathbf{q} \quad (2.5.8)$$

A disponibilidade de gradientes e Hessianas analíticos simplifica os procedimentos de otimização e, as vezes, pode permitir a solução de problemas com um número maior de variáveis. No entanto, essas derivadas podem ser muito custosas computacionalmente ou, em alguns casos, podem até não existir.

Existe uma literatura ampla sobre métodos numéricos para encontrar pontos estacionários em função de muitas variáveis [153–156]. Esses são geralmente classificados em: I) métodos sem gradientes; II) métodos com gradientes numéricos e Hessianas numéricas; III) métodos com gradientes analíticos e Hessianas numéricas e IV) métodos com gradientes analíticos e Hessianas analíticas.

Os métodos do tipo IV são os mais desejáveis, pois utilizam o máximo de informações

para os cálculos, mas pressupõe que os gradientes e as Hessianas analíticas possam ser obtidas ao mesmo tempo e com a mesma facilidade que a energia, o que na maioria das vezes, não é possível. Os gradientes, em métodos de estrutura eletrônica, são geralmente obtidos em um tempo comparável ao da energia. Por esse motivo, os algoritmos do tipo III são os mais populares. Contudo, há casos em que nem o gradiente analítico estará disponível e terão de ser usadas ele e o Hessiano numéricos. De forma geral, para reduzir o custo computacional, o Hessiano, normalmente é determinado de forma aproximada.

O cálculo da Hessiana fornece ainda a previsão das frequências vibracionais, que serão discutidas na seção 2.7, e permitem a caracterização dos pontos estacionários. O ponto estacionário desejado pode ser, um mínimo, ponto no qual todos os autovalores são positivos, as frequências são reais e o ponto estacionário é um mínimo local. Se um dos autovalores da matriz é negativo (frequência imaginária), o ponto estacionário é um ponto de sela de primeira ordem, que também pode ser de interesse. No caso de mais de um autovalor negativo, então o ponto estacionário é um ponto de sela de ordem superior e, em geral, de pouco interesse. Quando uma situação assim é encontrada, é necessário fazer uma nova busca pela geometria, caso se esteja procurando por um mínimo local ou estruturas de transição.

## 2.6 Coordenada de Reação Intrínseca

A coordenada de reação intrínseca (IRC, do inglês, *Intrinsic Reaction Coordinate*) é definida por Fukui [157] como uma trajetória de energia mínima que passa pelo estado de transição (TS) e se move infinitamente devagar. Sua direção inicial no estado de transição, é dada pelo modo normal da frequência imaginária.

O procedimento para obtenção da IRC conforme descrito por Ishida e colaboradores [158] é mostrado a seguir. Dado um sistema de coordenadas  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_i$  e um ponto  $\mathbf{R}_0$  na coordenada de reação, a solução de menor ordem das equações de movimento para a trajetória infinitamente lenta é

$$\Delta\mathbf{R}_0 = -a\nabla V_0 \quad (2.6.1)$$

na qual  $a$  é um parâmetro ajustável e  $\nabla V_0$  é a energia potencial no ponto  $\mathbf{R}_0$ . O novo

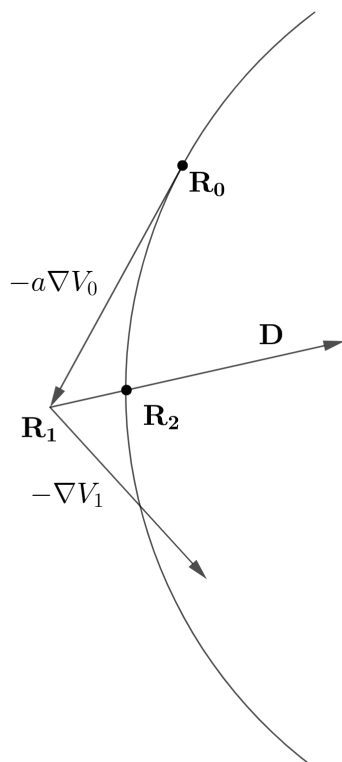


Figura 2.1: Esquema ilustrativo do processo unitário para a determinação das coordenadas intrínsecas da reação.

ponto

$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_0 + \Delta\mathbf{R}_0 \quad (2.6.2)$$

geralmente não cairá na curva de coordenada da reação. A fim de compensar este erro, realiza-se uma busca linear ao longo da direção  $\mathbf{D}$  dada por

$$\mathbf{D} = -\frac{\nabla V_0}{|\nabla V_0|} + \frac{\nabla V_1}{|\nabla V_1|} \quad (2.6.3)$$

O vetor  $\mathbf{D}$  divide o ângulo formado pelos dois vetores unitários ao longo das direções  $\nabla V_0$  e  $\nabla V_1$ . Na busca linear, o tamanho do passo,  $x$ , é variado de modo a atingir um mínimo de energia ao longo da direção  $\mathbf{D}$ . Se a energia  $E$  no ponto  $\mathbf{R}_1 + x\mathbf{D}$  for maior que  $V_1$ , o tamanho do passo é reduzido à metade, e se for menor que  $V_1$  é duplicado. Finalmente, um novo ponto  $\mathbf{R}_2$  é determinado a partir de um ajuste parabólico usando esses pontos, Figura 2.1.

Agora, usando  $\mathbf{R}_2$  como o novo ponto inicial, pode-se repetir o procedimento até que a coordenada da reação atinja o reagente ou o produto. O processo unitário ( $\mathbf{R}_0$  a  $\mathbf{R}_2$ )

requer dois cálculos de gradiente e da energia em  $\mathbf{R}_0$  e  $\mathbf{R}_2$  e duas (ou mais, se o mínimo não for encontrado na busca linear por três pontos) determinações adicionais da energia. O parâmetro  $a$  determina o quão grosseiro (ou preciso) os pontos na coordenada de reação são determinados.

No estado de transição (um ponto de sela), onde a coordenada de reação intrínseca deve começar, a norma do gradiente de  $V$  é zero e o procedimento descrito anteriormente não pode ser usado. A direção inicial da coordenada de reação intrínseca é determinada pela direção da coordenada normal que tem um autovalor negativo.

Existem vários méritos na abordagem IRC [159]. O IRC fornece uma conexão única de um determinado TS a dois mínimos (MIN) locais. A otimização da geometria pode convergir para um TS errado se uma determinada estrutura inicial não estiver suficientemente próxima do TS desejado. O IRC pode ser calculado para confirmar se o TS obtido está conectado com dois mínimos previamente conhecidos para uma reação alvo, confirmando a convergência deste TS. Além disso, uma vez que uma conexão MIN-TS-MIN é fornecida, uma constante de velocidade para uma etapa elementar correspondente pode ser avaliada pela teoria do estado de transição [160, 161]. É ainda um mérito prático que a obtenção de um grande conjunto de trajetórias não seja necessária.

## 2.7 Propriedades Termoquímicas

A grande maioria da pesquisa química não se preocupa com moléculas individuais, mas sim com quantidades macroscópicas de matéria que são compostas por um número inimaginavelmente grande de moléculas. O comportamento de tais conjuntos de moléculas é governado pelas leis da termodinâmica determinadas empiricamente e a maioria das reações químicas e muitas propriedades químicas são definidas em termos de algumas das variáveis fundamentais da termodinâmica, como entalpia, entropia, energia livre e outras. No nível mais básico, os dados termoquímicos devem ser calculados para os reagentes e produtos. Isso requer o cálculo de estruturas de energia mínima, conforme descrito na seção 2.5, para todas as espécies de reagentes e produtos, seguido pelo cálculo de frequências vibracionais harmônicas e correções térmicas, que serão apresentados nesta seção.

Para lidar com coleções de moléculas na mecânica estatística, normalmente é necessário que certas condições macroscópicas sejam mantidas constantes por influência externa. A enumeração dessas condições define um *ensemble*. Nesta seção será utilizado o “*ensemble* canônico”, cujas as constantes são o número total de partículas  $N$  (moléculas idênticas), o volume  $V$  e a temperatura  $T$ . Às vezes, esse *ensemble* também é chamado de *ensemble*  $(N, V, T)$ .

Assim como existe uma função fundamental que caracteriza o sistema microscópico na mecânica quântica, ou seja, a função de onda, também na mecânica estatística existe uma função fundamental com status equivalente: a partição. Para o *ensemble* canônico, a função de partição é escrita como:

$$Q(N, V, T) = \sum_i e^{-E_i(N, V)/k_B T} \quad (2.7.1)$$

em que  $i$  percorre todos os estados de energia possíveis do sistema, tendo energia  $E_i$  e  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

Dentro do *ensemble* canônico e usando as definições termodinâmicas estabelecidas, todos os itens a seguir são verdadeiros:

$$U = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} \quad (2.7.2)$$

$$H = U + PV \quad (2.7.3)$$

$$S = k_B \ln Q + k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) \quad (2.7.4)$$

$$G = H - TS \quad (2.7.5)$$

em que,  $H$  é a entalpia,  $P$  é a pressão,  $S$  é a entropia e  $G$  é a energia livre de Gibbs.

Assumindo que o *ensemble* é um gás ideal, não há interação entre as moléculas, a função de partição pode ser reescrita como:

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left[ \sum_k \omega_k e^{-\varepsilon_k(V)/k_B T} \right] = \frac{[q(V, T)]^N}{N!} \quad (2.7.6)$$



em que o fator  $1/N!$  deriva da indistinguibilidade das partículas,  $\varepsilon$  é a energia total de uma molécula individual,  $\omega_k$  é a degenerescência do nível  $k$  e  $q(V, T)$  é a função de partição molecular.

Com isto, reduzimos o problema de encontrar a função de partição do *ensemble*  $Q$  para encontrar a função de partição molecular  $q$ . A energia molecular  $\varepsilon$  pode ser expressa como uma soma separável de termos eletrônicos, translacionais, rotacionais e vibracionais, ou seja,

$$\begin{aligned} q(V, T) &= \left[ \sum_i^{\text{el}} \omega_i e^{-\varepsilon_i/k_B T} \right] \left[ \sum_j^{\text{trans}} \omega_j e^{-\varepsilon_j(V)/k_B T} \right] \left[ \sum_m^{\text{rot}} \omega_m e^{-\varepsilon_m/k_B T} \right] \left[ \sum_n^{\text{vib}} \omega_n e^{-\varepsilon_n/k_B T} \right] \\ &= q_{\text{el}}(T) q_{\text{trans}}(V, T) q_{\text{rot}}(T) q_{\text{vib}}(T) \end{aligned} \quad (2.7.7)$$

A função de partição eletrônica usual é

$$q_{\text{el}} = \omega_0 e^{-\varepsilon_0/k_B T} + \omega_1 e^{-\varepsilon_1/k_B T} + \omega_2 e^{-\varepsilon_2/k_B T} + \dots \quad (2.7.8)$$

Assume-se que a primeira energia de excitação eletrônica é muito maior do que  $k_B T$ . Portanto, o primeiro e os estados excitados superiores são considerados inacessíveis a qualquer temperatura. Além disso, a energia do estado fundamental é definida como zero. Essas suposições simplificam a função de partição eletrônica para:

$$q_{\text{el}} = \omega_0 \quad (2.7.9)$$

que é simplesmente a degenerescência do estado eletrônico fundamental.

A equação para a função de partição translacional é dada por,

$$q_{\text{trans}} = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{P} \quad (2.7.10)$$

A contribuição rotacional, por sua vez, pode ser dividida em: moléculas lineares e não lineares. Cada caso será apresentado nessa sequência.

Para uma molécula linear, a função de partição rotacional é,

$$q_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma_{\text{rot}}} \left( \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} \right) \quad (2.7.11)$$

em que,  $\Theta_{\text{rot}} = h^2/8\pi^2Ik_B$ ,  $I$  é o momento de inércia.

Para o caso geral de uma molécula não linear, a função de partição rotacional é

$$q_{\text{rot}} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_{\text{rot}}} \left( \frac{T^{3/2}}{(\Theta_{\text{rot},x}\Theta_{\text{rot},y}\Theta_{\text{rot},z})^{1/2}} \right) \quad (2.7.12)$$

As contribuições para a função de partição dos movimentos vibracionais são compostas de uma soma das contribuições de cada modo vibracional,  $n$ . Apenas os modos reais são considerados; modos com frequências imaginárias são ignorados. Cada um dos  $3N - 6$  (ou  $3N - 5$  para moléculas lineares) modos tem uma temperatura vibracional característica,  $\Theta_{\text{vib},n} = h\nu_n/k_B$ .

O procedimento a ser seguido no sentido de obter as frequências vibracionais, consiste em: tendo sido determinada a matriz Hessiana, calcular a Hessiana ponderada por massa, em unidades atômicas:

$$\tilde{H}_{ij} = \frac{H_{ij}}{(M_i M_j)^{1/2}} \quad (2.7.13)$$

E, então, diagonalizar a matriz obtida:

$$\tilde{\mathbf{H}}\mathbf{L} = \mathbf{L}\mathbf{\Lambda} \quad (2.7.14)$$

Em que,  $\mathbf{L}$  é a matriz de autovetores e  $\mathbf{\Lambda}$  a matriz diagonal, de autovalores  $\lambda_n$ .

Assim, resolvendo  $\lambda = 4\pi^2\nu^2$  para  $\nu_n$ , obtém-se, as frequências vibracionais harmônicas:

$$\nu_n = \sqrt{\frac{\lambda_n}{4\pi^2}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_n} \quad (2.7.15)$$

Tendo obtido as frequências vibracionais harmônicas, existem duas maneiras de calcular a função de partição, dependendo de qual referencial será usado para o zero de energia: ou o fundo do poço de energia potencial internuclear ou o primeiro nível vibracional. O

ponto a ser escolhido depende se as contribuições decorrentes da energia do ponto zero serão computadas separadamente ou não. Se forem calculados separadamente, o fundo do poço deverá ser usado como zero de energia, caso contrário, o primeiro nível de energia vibracional é a escolha apropriada.

Se o fundo do poço for utilizado como zero de energia, a contribuição para a função de partição partição vibracional será dada por:

$$q_{\text{vib}} = \prod_K \frac{e^{-\Theta_{\text{vib},K}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{\text{vib},K}/T}} \quad (2.7.16)$$

Por outro lado, se o primeiro nível de energia vibracional for usado como o zero de energia, então a função geral de partição vibracional será:

$$q_{\text{vib}} = \prod_K \frac{1}{1 - e^{-\Theta_{\text{vib},K}/T}} \quad (2.7.17)$$

## 2.8 Modelo de Solvatação Implícita

Em fase gasosa e em pressões baixas a moderadas, as moléculas podem ser tratadas como espécies isoladas, sem interação, e isso facilita enormemente a modelagem teórica, na medida em que o sistema de interesse é inteiramente definido pela própria molécula. Se a teoria se restringisse à fase gasosa, entretanto, seria inaplicável a vastos setores da química. Assim, a importância de se estudar o efeito do solvente deve-se ao fato de a maioria dos processos químicos ocorrerem em solução.

A solvatação pode ser entendida como o processo de transferência de uma molécula do meio gasoso para um meio condensado. Na solvatação, o soluto é transferido de uma posição fixa na fase gasosa, para uma posição fixa em solução, mantendo-se constantes a pressão, a temperatura e a composição do solvente. A quantidade fundamental mais importante que descreve a interação de um soluto com um solvente circundante é a energia livre de solvatação  $\Delta G_{\text{solv}}$ . Essa quantidade também é chamada de energia livre de transferência e se refere à mudança na energia livre para a transferência de uma molécula da fase gasosa para a fase condensada.

Uma das formas empregadas para se avaliar o efeito do solvente no sistema é tratá-lo de maneira contínua. Nos modelos contínuos, o solvente é representado implicitamente por um contínuo dielétrico polarizável com a mesma constante dielétrica,  $\epsilon$ , do solvente que interage eletrostaticamente com o soluto, esse por sua vez é colocado em uma cavidade de formato adequado no meio.

A criação de uma cavidade no meio tem um custo energético, ou seja, é uma desestabilização, enquanto as interações entre o solvente e o soluto adicionam uma estabilização. A distribuição de carga elétrica do soluto polariza o meio (induz momentos de carga), que por sua vez, atua de volta na molécula, produzindo uma estabilização eletrostática. Para a contribuição energética pode-se ainda considerar um componente repulsivo de troca. A energia livre de solvatação pode, portanto, ser escrita como uma soma de componentes,

$$\Delta G_{\text{solv}} = \Delta G_{\text{cav}} + \Delta G_{\text{disp}} + \Delta G_{\text{troca}} \quad (2.8.1)$$

A forma mais simples da cavidade é uma esfera ou elipsoide. Essas são matematicamente atrativas para a resolução analítica das equações que descrevem as interações entre o soluto e o dielétrico. Contudo, essas formas não descrevem bem o espaço ocupado pelo soluto e nem sua interação com o solvente e, conseqüentemente, fornecem valores pouco acurados para a energia de solvatação. Modelos mais realistas empregam cavidades em forma molecular, gerados, por exemplo, pela sobreposição de esferas centradas em cada núcleo atômico. Tomando o raio atômico como um fator adequado (um valor típico é 1,2) vezes o raio de van der Waals define-se uma superfície de van der Waals.

Quando um soluto é imerso em um solvente, sua distribuição de carga interage com a do solvente. Em um modelo contínuo, a distribuição de carga do solvente é dada por este é substituído por um campo elétrico contínuo que representa uma média estatística de todos os graus de liberdade do solvente em equilíbrio térmico. Esse campo é geralmente chamado de “campo de reação” nas regiões do espaço ocupadas pelo soluto, uma vez que deriva da reação do solvente na presença do soluto. O campo elétrico em um determinado ponto no espaço é o gradiente do potencial eletrostático  $\phi$  naquele ponto. O trabalho necessário para criar a distribuição de carga pode ser determinado a partir da interação

da densidade de carga do soluto  $\rho$  com o potencial eletrostático de acordo com:

$$G = -\frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.8.2)$$

A densidade de carga  $\rho$  do soluto pode ser expressa como alguma função contínua de  $\mathbf{r}$  ou como cargas pontuais discretas, dependendo do modelo teórico usado para representar o soluto.

Uma maneira de se obter o potencial eletrostático total é por meio da equação de Poisson que o expressa como uma função da densidade de carga e da constante dielétrica. A equação de Poisson, válida para situações em que um meio dielétrico circundante responde de forma linear à incorporação de carga, é escrita como:

$$\nabla^2\phi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi\rho(\mathbf{r})}{\varepsilon} \quad (2.8.3)$$

A equação de Poisson pode ser modificada levando-se em consideração a distribuição (térmica) de Boltzmann de íons no solvente. Os íons negativos se acumulam onde o potencial é positivo e vice-versa, sujeitos a uma flutuação térmica. A adição dessas contribuições à equação 2.8.3 leva à equação de Poisson–Boltzmann:

$$\nabla(\varepsilon(\mathbf{r})\nabla\phi(\mathbf{r})) - \kappa^2 \left( \frac{k_B T}{q} \right) \sinh\left( \frac{q\phi(\mathbf{r})}{k_B T} \right) = -4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (2.8.4)$$

$$\rho_{\pm} = \pm qce^{\pm q\phi/k_B T}; \quad \kappa^2 = \frac{8\pi q^2 I}{k_B T}$$

em que,  $q$  se refere às cargas  $+q$  e  $-q$  dos íons que estão distribuídos em equilíbrio térmico,  $c$  à concentração,  $k_B$  à constante de Boltzmann,  $T$  à temperatura,  $I$  é a força iônica da solução e  $\kappa$  é inversamente relacionado ao comprimento de Debye–Hückel, medindo o quão longe os efeitos eletrostáticos se estendem na solução.

O modelo contínuo de solvatação mais popular é o modelo do contínuo polarizável (PCM, do inglês, *Polarizable Continuum Model*) [162] o qual emprega uma cavidade de van der Waals formada por raios atômicos de van der Waals interligados, escalonados por um fator empírico, uma descrição detalhada do potencial eletrostático e parametriza as

contribuições de cavidade/dispersão com base na área de superfície. Várias implementações ligeiramente diferentes foram publicadas, das quais o formalismo de equação integral PCM (IEFPCM, do inglês, *Integral Equation Formalism PCM*) é o mais geral.

Outro modelo de solvatação implícita é o chamado de SMD (do inglês, *Solvation Model Density*) [163] que foi desenvolvido para prever a energia livre de solvatação de solutos neutros e iônicos em água e em solventes não aquosos. Para solventes não aquosos, o SMD usa um pequeno conjunto de descritores do solvente que caracterizam suas propriedades.

O modelo SMD é baseado no tratamento do campo de reação auto-consistente da densidade eletrostática que envolve uma integração da equação não homogênea de Poisson pelo protocolo IEF-PCM e no protocolo dispersão-cavidade-solvente-estrutura para a contribuição não eletrostática da energia livre de solvatação. A energia livre de solvatação de estado padrão, é então particionada de acordo com,

$$\Delta G_{\text{solv}}^{\circ} = \Delta G_{\text{ENP}} + \Delta G_{\text{CDS}} + \Delta G_{\text{conc}}^{\circ} \quad (2.8.5)$$

na qual, o subscrito ENP denota os componentes eletrônico (E), nuclear (N) e de polarização (P) da energia livre. O subscrito CDS, por sua vez, enfatiza que o termo correspondente está nominalmente associado à mudança de energia livre associada à cavitação (C) do solvente, mudanças na energia de dispersão (D) e possíveis mudanças na estrutura (S, do inglês, *Structure*) local do solvente. O termo final da equação é responsável pela mudança de concentração entre o estado padrão da fase gasosa e o estado padrão da fase líquida. Se a mesma concentração for usada nas fases gasosa e em solução, esse termo é zero. Se, em vez disso, for usado o estado padrão de fase gasosa de 1 bar e de fase condensada de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\Delta G_{\text{conc}}^{\circ}$  é  $1,89 \text{ kcal mol}^{-1}$ . No geral, os programas utilizados em cálculos de estrutura eletrônica, por padrão, usam a mesma que é a da fase gasosa. De modo que o último termo da equação 2.8.5 é desprezado.

## 2.9 Teoria do Estado de Transição

Simultaneamente desenvolvida por Eyring [164, 165], Evans e Polyani [166, 167], em meados dos anos 30, a teoria do estado de transição (TST, do inglês, *Transition State*

*Theory*), é considerada um dos modelos mais bem sucedidos no cálculo de constantes de velocidades absolutas.

O ponto de partida para a derivação dinâmica da TST [161, 168] é uma descrição através da mecânica clássica do sistema reativo como um ponto no espaço de fase  $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  num dado instante  $t$ . As coordenadas do sistema, por conveniência, são escritas em coordenadas ponderadas por massa, definidas como:

$$q_j = \left(\frac{m_i}{\mu}\right)^{1/2} R_{i\alpha}; \quad p_j = \left(\frac{\mu}{m_i}\right)^{1/2} P_{i\alpha} \quad (2.9.1)$$

$$i = 1, \dots, N; \quad \alpha = x, y, z; \quad j = 1, \dots, 3N$$

em que,  $R_{i\alpha}$  são as coordenadas cartesianas,  $P_{i\alpha}$  são os momentos conjugados,  $N$  é o número de átomos do sistema,  $m_i$  é a massa do  $i$ -ésimo átomo e  $\mu$  é convenientemente definida para uma reação bimolecular, como a massa reduzida do movimento relativo dos reagentes,  $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ , em que  $m_A$  e  $m_B$  são as massas dos reagentes A e B, respectivamente. Alternativamente, é comum utilizar o valor de  $\mu$  igual a 1 u em cálculos desta natureza. O movimento de cada ponto de fase é governado pelo conjunto de equações de Hamilton:

$$\frac{d\mathbf{q}}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}; \quad \frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} \quad (2.9.2)$$

em que o Hamiltoniano clássico é,

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{2\mu} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 + V(\mathbf{q}) \quad (2.9.3)$$

O volume do espaço de fase é conservado à medida que o tempo evolui e a densidade,  $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  dos pontos de fase no *ensemble*, satisfaz a equação de continuidade,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0 \quad (2.9.4)$$

na qual,  $\nabla$  é o operador gradiente generalizado

$$\nabla = \left( \frac{\partial}{\partial p_1}, \frac{\partial}{\partial p_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_{3N}}, \frac{\partial}{\partial q_1}, \frac{\partial}{\partial q_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_{3N}} \right) \quad (2.9.5)$$

e  $\mathbf{v}$  a velocidade generalizada de um ponto no espaço de fase

$$\mathbf{v} = (\dot{p}_1, \dot{p}_2, \dots, \dot{p}_{3N}, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_{3N}) \quad (2.9.6)$$

O número de sistemas localizados na região do reagente é  $N^R$ , e pode ser obtido integrando a densidade dos pontos de fase sobre o espaço de fase do reagente,

$$N^R = \int_R \rho d^{6N} \tau, \quad d^{6N} \tau = \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i \quad (2.9.7)$$

em que  $R$  indica que a integral de volume é realizada sobre a região reagente. Diferenciando essa equação em relação a  $t$  e substituindo na equação 2.9.4, tem-se:

$$-\frac{dN^R}{dt} = -\frac{d}{dt} \int_R \rho d^{6N} \tau = \int_R \nabla \cdot \rho \mathbf{v} d^{6N} \tau \quad (2.9.8)$$

Então, usando o teorema de Gauss para reescrever a integral de volume na equação anterior como uma integral de superfície,

$$-\frac{dN^R}{dt} = \int_S \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS \quad (2.9.9)$$

Nessa,  $dS$  é o elemento diferencial que pertence à superfície  $S$ ,  $\mathbf{n}$  é o vetor unitário ortogonal à superfície  $S$  e aponta para fora do volume  $R$ . A superfície é um hiperplano  $(6N - 1)$  dimensional (superfície divisora), que separa os reagentes do produtos e todo fluxo de volume  $R$  passa por ela. Portanto, a equação 2.9.9 é igual ao fluxo local unilateral de sistemas indo de reagentes para produtos através dessa superfície divisora

$$F^+ = \int_{S^+} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS \quad (2.9.10)$$

Neste ponto, realiza-se a rotação de um dos eixos de modo que uma das  $3N$  novas coordenadas seja perpendicular à superfície  $S$  e paralela à coordenada de reação alinhada ao eixo  $z$ . Com isso, um sistema com momento positivo associado a esta coordenada, sai



da região R seguindo para a região correspondente aos produtos

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{n} = \frac{dz}{dt} = \frac{p_z}{\mu} > 0 \quad (2.9.11)$$

na qual  $p_z$  é o momento conjugado à  $z$ . As coordenadas restantes serão indicadas como  $\mathbf{u} = u_1, u_2, \dots, u_{3N-1}$  e seus momentos conjugados,  $\mathbf{p}_\mathbf{u}$ . Ao separar a coordenada  $z$  das demais, o fluxo unilateral é dado por:

$$F^+ = \int_{z=z^*} d^{6N-2}\tau \int_0^\infty \rho \frac{p_z}{\mu} dp_z \quad (2.9.12)$$

na qual,  $z^*$  é o valor de  $z$  na superfície divisora. A TST assume que os reagentes estão em equilíbrio térmico e a densidade de estados é dada pela distribuição de Boltzmann:

$$\rho = \rho_0 e^{-H/k_B T} \quad (2.9.13)$$

em que,  $H$  é o Hamiltoniano,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura e  $\rho_0$  é uma constante. Substituindo na equação 2.9.12:

$$F^+ = \rho_0 \int_{z=z^*} d^{6N-2}\tau \int_0^\infty \frac{p_z}{\mu} e^{-H/k_B T} dp_z \quad (2.9.14)$$

$$N^R = \rho_0 \int_R e^{-H/k_B T} d^{6N}\tau \quad (2.9.15)$$

Neste ponto, será definido o estado de transição generalizado (GT, do inglês *Generalized Transition-State*) como uma hipersuperfície  $6N - 2$  dimensional com valor de  $z^*$  na coordenada  $z$  e com o seguinte Hamiltoniano,  $H^{\text{GT}}$ :

$$H^{\text{GT}}(q_1, \dots, q_{3N-1}, p_1, \dots, p_{3N-1}; z = z^*) = H(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}) - \frac{p_z^2}{2\mu} \quad (2.9.16)$$

O Hamiltoniano do estado de transição generalizado,  $H^{\text{GT}}$ , é definido pela remoção da energia cinética associada ao movimento da coordenada  $z$  da reação local do Hamiltoniano total e fixando o valor de  $z$  em algum valor específico  $z^*$ . Observe que  $z$  é um parâmetro

e não uma variável em  $H^{\text{GT}}$ , ou seja,  $H^{\text{GT}}$  depende parametricamente de  $z$ . Substituindo a equação 2.9.16 na equação 2.9.14, obtém-se o fluxo unilateral  $F^{\text{GT}}(T, z^*)$  por meio de um estado de transição generalizado fixado em  $z = z^*$ , como:

$$F^{\text{GT}}(T, z^*) = \rho_0 k_B T \int_{\text{GT}} e^{-H/k_B T} d^{6N-2} \tau \quad (2.9.17)$$

em que GT indica que a integral é realizada ao longo do estado de transição generalizado.

O fluxo unilateral de equilíbrio  $F^{\text{GT}}(T, z^*)$  fornecerá um limite superior para o fluxo reativo global  $F(T)$  uma vez que a hipótese de quase-equilíbrio assumida na formulação da TST, é equivalente à condição de não-recruzamento, sendo, portanto, exata apenas se todos os sistemas que cruzam a superfície divisória na direção dos produtos o fazem apenas uma vez. Contudo, não há garantia de que as trajetórias no espaço de fase originadas da região reagente em direção à região do produto cruzarão a superfície divisora apenas uma vez.

Para se ter uma melhor estimativa da constante de taxa clássica, o local ideal para colocar a superfície divisora S seria onde  $F^{\text{GT}}(T, z^*) = F(T)$ , o que significa que todas as trajetórias originadas na região dos reagentes cruzam a superfície apenas uma vez (sem recruzamento) e termina na região dos produtos. Contudo, para superfícies de energia potencial real e superfícies divisoras que são simples o suficiente para permitir o cálculo do fluxo, eliminar completamente todo o recruzamento é quase impossível. Assim, uma forma de minimizar o recruzamento é colocar a superfície divisora no chamado gargalo dinâmico. A teoria clássica do estado de transição superestimar a constante de taxa clássica, mas o procedimento variacional minimizará essa superestimação.

Para uma reação bimolecular ( $A + B$ ), a constante de velocidade da teoria do estado de transição generalizada clássica  $k_{\text{clássica}}^{\text{GT}}(T)$ , que é o fluxo por volume dividido pelo produto da concentração de reagentes, é descrita por,

$$k_{\text{clássica}}^{\text{GT}}(T) = \frac{\rho_0 k_B T \int_{\text{GT}} d^{6N-2} \tau e^{-H/k_B T}}{N_A^{\text{R}} N_B^{\text{R}} / V} \quad (2.9.18)$$

na qual,  $V$  é o volume tridimensional do espaço real do sistema, e GT indica que a integral

é realizada no estado de transição generalizado. Para um *ensemble* canônico a função de partição é definida como:

$$Q_{\text{clássica}}^A(T) = \frac{1}{h^{3N}} \int_A d^{6N} \tau e^{-H/k_B T} \quad (2.9.19)$$

em que  $h$  é a constante de Planck, a função de partição é definida de forma análoga para B. Além disso, define-se uma função de partição clássica por unidade de volume,

$$\Phi_{\text{clássica}} = Q_{\text{clássica}}(T)/V \quad (2.9.20)$$

Para o estado de transição generalizado, congela-se um grau de liberdade (a coordenada da reação) e considera-se o zero da energia como a energia potencial clássica  $V_{\text{RP}}$  em  $z = z^*$  no caminho da reação (RP, do inglês, *Reaction Path*). A função de partição clássica do estado de transição generalizado por volume para o estado de transição torna-se então,

$$\Phi_{\text{clássica}} = \frac{\int_{\text{GT}} d^{6N-2} \tau e^{-(H-V_{\text{RP}})/k_B T}}{V h^{3N-1}} \quad (2.9.21)$$

O Hamiltoniano total pode ser escrito como a soma dos Hamiltonianos dos reagentes,  $H_A$  e  $H_B$ , e usando

$$N_X^R = \rho_0^X h^{3N_X} V \Phi_{\text{clássica}}^X \quad (2.9.22)$$

em que  $N_X^R$  é o número de átomos em  $X = (N_A^R + N_B^R = N)$  e a constante  $\rho_0 = \rho_0^A \rho_0^B$ , obtém-se:

$$\Phi_{\text{clássica}} = \frac{\int X d^{6N_X} \tau e^{-H^X/k_B T}}{V h^{3N_X}} \quad (2.9.23)$$

em que X é A ou B, X representa que a integral do volume é realizada sobre a região do reagente e  $H^X$  é o Hamiltoniano do reagente X. Reescrevendo a constante de velocidade da teoria do estado de transição generalizada clássica em termos das funções de partição, tem-se:

$$k_{\text{clássica}}^{\text{GT}} = \frac{k_B T}{h} \frac{\Phi_{\text{clássica}}^{\text{GT}}}{\Phi_{\text{clássica}}^A \Phi_{\text{clássica}}^B} e^{-V_{\text{RP}}(z=z^*/k_B T)} \quad (2.9.24)$$

A utilização da equação anterior requer uma boa escolha da superfície divisora, de

modo que o fluxo unidirecional local seja igual, em uma boa aproximação, ao fluxo total.

## 2.10 Modelo de *Span* de Energia

Diversas quantidades são utilizadas para se medir a eficiência de um ciclo catalítico em seus diferentes aspectos (velocidade, robustez, seletividade, custo e assim por diante). Em medidas experimentais, as atividades catalíticas são geralmente relatadas a partir da frequência de *turnover* (TOF, do inglês, *Turnover Frequency*) [169]. Kozuch e Martin [170], propuseram a seguinte definição para o TOF:

A frequência de *turnover* (TOF) é uma medida da eficiência instantânea de um catalisador, calculada como a derivada do número de *turnover* do ciclo catalítico em relação ao tempo por sítio ativo, em uma concentração tão baixa do catalisador que exibe comportamento de diluição infinita e os reagentes e produtos estão (se possível) em um regime de saturação. Todas as condições de influência devem ser devidamente declaradas, como as concentrações e a temperatura.

Essa grandeza fornece um meio de comparar de maneira direta, a eficiência catalítica de dois ou mais catalisadores. No âmbito da química teórica, no entanto, essas comparações não são tão simples, uma vez que o que se obtém geralmente são perfis de energias livres que não possibilitam uma análise e comparação direta das atividades catalíticas. Neste sentido, neste tópico será apresentado o modelo de *span* de energia (ESM, do inglês, *Energy Span Model*) desenvolvido por Kozuch e Shaik [171, 172], que possibilita a obtenção do valor de TOF a partir das energias presentes nos perfis de energia do ciclo catalítico.

Em um regime de estado estacionário e com base na teoria do estado de transição, o TOF do ciclo é dado por:

$$\text{TOF} = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \frac{1 - e^{\Delta_{\text{r}}G/RT}}{\sum_{i,j=1}^N e^{(T_i - I_j + \delta G_{i,j})/RT}} \quad \delta G_{i,j} = \begin{cases} \Delta_{\text{r}}G & \text{se } i > j \\ 0 & \text{se } i \leq j \end{cases} \quad (2.10.1)$$

em que  $T_i$  e  $I_j$  são, respectivamente, as energias livres do  $i$ -ésimo estado de transição, TS, e do  $j$ -ésimo intermediário, enquanto que  $\Delta_{\text{r}}G$  é a energia da reação (a força motriz da reação) para o processo que está sendo catalisado.  $\Delta_{\text{r}}G$  é independente do catalisador, dependendo apenas dos reagentes e produtos.

Normalmente, apenas um TS e um intermediário são relevantes para a cinética do ciclo total (apresentando grau de controle do TOF de aproximadamente 1). Esses dois estados são chamados de estado de transição determinante de TOF (TDTS, do inglês, *TOF Determining Transition State*) e intermediário determinante de TOF (TDI, do inglês, *TOF Determining Intermediate*). Usando esses como os estados relevantes, a equação 2.10.1 pode ser simplificada para:

$$\text{TOF} = \frac{k_B T}{h} e^{-\delta E / RT} \quad (2.10.2)$$

$\delta E$ , é chamado de *span* de energia, e se refere à energia de ativação aparente do ciclo. Ela é definida por meio do TDTS e do TDI como:

$$\delta E = \begin{cases} T_{\text{TDTS}} - I_{\text{TDI}} & \text{se o TDTS aparece após o TDI} \\ T_{\text{TDTS}} - I_{\text{TDI}} + \Delta G_r & \text{se o TDTS precede o TDI} \end{cases} \quad (2.10.3)$$

Importante considerar alguns pontos sobre o modelo original aqui descrito. O numerador na equação 2.10.1 corresponde à força motriz termodinâmica da reação. Apenas processos exergônicos,  $\Delta G < 0$ , têm forças motrizes positivas resultando em TOF positivo e diferente de zero. Assim, se o ESM for aplicado a um processo endergônico, o valor TOF resultante será negativo: indicando que o ciclo catalítico irá na direção oposta. Por outro lado, se o processo for isoergônico ( $\Delta G = 0$ ), a TOF resultante será nula: nenhum *turnover* acontece.

Essa formulação considera apenas perfis de energia livre linear, com um único caminho possível de reação. Este requisito de linearidade é uma grande desvantagem na aplicabilidade do modelo a sistemas catalíticos reais, que muitas vezes são muito mais complexos. De forma a expandir a aplicabilidade do modelo, desenvolvimentos recentes [173, 174] propõem uma formulação geral, que considera sistemas mais complexos, que serão aqui chamados de sistemas em redes, contendo diferentes possíveis caminhos ao longo da coordenada de reação.

Na formulação TOF baseada em rede, proposta por Kozuch [173], a equação para o

cálculo da TOF de uma reação arbitrária é:

$$\text{TOF} = \frac{k_B T}{h} \frac{(\sum_n \mu_n)(1 - e^{\Delta G_r / RT})}{(\sum_k \tau_k) \sum_j (e^{(I_j + \delta G'_{i,j}) / RT})} \quad (2.10.4)$$

Nessa expressão, a TOF para toda a rede de reação é expressa como somatório incluindo um termo para cada um dos  $n$  mecanismos<sup>1</sup> possíveis que podem ser definidos a partir da rede. A TOF geral, para o sistema completo, seria a soma de todos os termos  $\text{TOF}_n$  individuais.  $\mu_n$  corresponde ao exponencial da soma das energias dos estados de transição do mecanismo  $n$  e  $\tau_k$  corresponde ao exponencial negativo do somatório dos estados de transição da árvore geradora<sup>2</sup>  $k$  da reação catalítica,

$$\mu_n = e^{\sum_{i \in n} T_i / RT}; \quad \tau_k = e^{-\sum_{i \in k} T_i / RT} \quad (2.10.5)$$

Se compararmos a equação 2.10.1 com a equação 2.10.4, podemos observar que a última também inclui a força motriz no numerador e tem uma estrutura subjacente semelhante, embora mais complexa. Pode-se demonstrar que a equação 2.10.4 se reduz à equação 2.10.1 no caso de ciclos simples, o que confirma a consistência da expressão.

Para definir o valor do termo  $\delta G_{i,j}$  deve-se buscar se um nó em  $\tau_k$  está antes ou depois do primeiro TS que fecharia aquela árvore para um mecanismo válido. Em outras palavras, é preciso encontrar um TS que formará um único ciclo (mecanismo válido) a partir da estrutura de árvore acíclica. Nesse sentido, uma vez identificada o intermediário,  $\delta G_{i,j}$  será definido como:

$$\delta G_{i,j} = \begin{cases} \Delta_r G & \text{se após o TS selecionado} \\ 0 & \text{se antes o TS selecionado} \end{cases} \quad (2.10.6)$$

Por fim, deve-se definir o *span* de energia,  $\delta E$ , para esta formulação. Estender a

---

<sup>1</sup>Mecanismo aqui é definido como um subgrafo específico da rede original. Este subgrafo deve incluir todos os nós (quimicamente, todos os intermediários estáveis ou mínimos da superfície de energia potencial), mas um único ciclo fechado levando a qualquer um dos produtos de reação possíveis pode aparecer nele.

<sup>2</sup>Uma árvore geradora é um subgrafo acíclico que inclui todos os TS rede, mas sem fechar nenhum ciclo.

definição dessa grandeza para redes de reação mais complexas não é simples, já que esta apresenta limitações mesmo para perfis simples e será ainda pior para redes complexas. No entanto, essa limitação pode ser superada pela definição de uma amplitude de energia efetiva,  $\delta E_{\text{eff}}$ , considerando a formulação original, mas usando o valor de TOF exato obtido com a equação 2.10.4.

$$\delta E_{\text{eff}} = -RT \log \left[ \frac{h}{k_B T} \text{TOF} \right] \quad (2.10.7)$$

Essa formulação baseada em rede de reação do modelo de *span* de energia, está implementada na forma de um código computacional, no *software* gTOFfee [175, 176], foi utilizada neste trabalho para a obtenção dos valores de TOF nos diferentes complexos estudados.

# Capítulo 3

## Metodologia

### 3.1 Otimizações de Geometria

Estruturas iniciais dos complexos foram produzidas usando o *software* Avogadro [177, 178]. A partir dessas estruturas, as coordenadas cartesianas foram obtidas para serem otimizadas. As geometrias de todos os pontos estacionários foram otimizadas usando o funcional M06-L [179] com o conjunto de funções base def2-TZVP [131] no Gaussian 09, revisão D.01 [180]. Todos os cálculos foram realizados com a grade de integração ultrafina. O funcional M06-L foi usado considerando a alta precisão que este apresenta para a química de metais de transição [181, 182], o bom desempenho na previsão de estruturas de compostos de metal de transição [79] e para cálculos de sistemas grandes [183]. Todas as estruturas estudadas neste trabalho foram otimizadas em solução THF usando o modelo de solvatação SMD [163]. A natureza de todos os pontos estacionários foi confirmada por meio de cálculos das frequências vibracionais harmônicas: intermediários sem frequências imaginárias ou estados de transição com apenas uma frequência imaginária. Cálculos de coordenada de reação intrínseca foram realizados para confirmar se os estados de transição obtidos conectavam os seus respectivos mínimos corretamente.

### 3.2 Cálculos *Single-Point* de Energia

Cálculos *single-point* de energia foram realizados usando o programa ORCA 4.1.2 [184, 185]. O método DLPNO-CCSD(T) [186, 187] foi aplicado, utilizando a aproximação RIJCOSX [188]. As energias DLPNO-CCSD(T) foram extrapoladas para o limite do conjunto de base completa (CBS) aplicando um esquema de dois pontos baseado nas equações 3.2.1 e 3.2.2. Nessas equações, os termos  $E^{(X)}$  e  $E^{(Y)}$  são as energias calculadas com base de número cardinal  $X$  e  $Y$ , respectivamente. Neste trabalho, o conjunto de bases cc-pVDZ ( $X = 2$ ) e cc-pVTZ ( $Y = 3$ ) foram utilizados. Esse esquema de extrapolação  $D/T$  tem os valores ótimos para  $\alpha$  e  $\beta$  iguais a 4,42 e 2,46, como determinados por Neese e colaboradores [189].



$$E_{\text{HF}}^{\text{CBS}} = \frac{E_{\text{HF}}^{(X)} e^{-\alpha\sqrt{Y}} - E_{\text{HF}}^{(Y)} e^{-\alpha\sqrt{X}}}{e^{-\alpha\sqrt{Y}} - e^{-\alpha\sqrt{X}}} \quad (3.2.1)$$

$$E_{\text{CC}}^{\text{CBS}} = \frac{X^\beta E_{\text{corr}}^{(X)} - Y^\beta E_{\text{corr}}^{(Y)}}{X^\beta - Y^\beta} \quad (3.2.2)$$

### 3.3 Correções Termoquímicas

Cálculos termoquímicos foram realizados pelo programa GoodVibes [190]. Correções térmicas e energias livres de Gibbs na temperatura de 353,15 K foram calculadas usando o fator de escala vibracional de 0,976 e a correção quase harmônica do tipo Grimme [191] com *cut-off* de 100 cm<sup>-1</sup>. Além disso, as concentrações de 1,04 mol L<sup>-1</sup> ( $\approx$  30 atm), 0,000 01 mol L<sup>-1</sup> e 0,0003 mol L<sup>-1</sup> foram considerados para os reagentes (H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>), produto (HCOOH) e catalisadores, respectivamente. Esses valores de temperatura e concentração foram escolhidos porque são representativos das condições experimentais típicas para a redução de CO<sub>2</sub> [85, 87].

Para obter as energias livres de Gibbs DPLNO-CCSD(T)/CBS nas condições descritas, as energias eletrônicas  $E_{\text{DPLNO-CCSD(T)/CBS}}^{\text{SP}}$  foram combinadas com as correções termoquímicas obtidas na geometria otimizada M06-L/def2-TZVP ( $G_{\text{M06-L/def2-TZVP}}^{\text{OPT}}$ ) como segue:

$$G_{\text{corrigido}}^{\text{DPLNO-CCSD(T)/CBS}} = E_{\text{DPLNO-CCSD(T)/CBS}}^{\text{SP}} + (G - E)_{\text{M06-L/def2-TZVP}}^{\text{OPT}} \quad (3.3.1)$$

### 3.4 Cálculo das Frequências de *Turnover*

As frequências de *turnover* foram calculadas usando o modelo de *span* de energia desenvolvido por Kozuch [192,193] e implementado no programa gTOFfee [175,176]. Nessa metodologia, as frequências de *turnover* foram obtidas pela equação 2.10.4, conforme descrito na seção 2.10.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

O mecanismo catalítico explorado neste trabalho para a reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  à ácido fórmico e na ausência de base, pode ser observado na Figura 4.1. Esse mecanismo foi proposto por Yang [89] e envolve quatro etapas principais: (1) adição de  $\text{H}_2$  ao centro metálico, (2) clivagem do  $\text{H}_2$ , formando uma ligação di-hidrogênio  $\text{Fe}-\text{H}^{\delta-} \cdots \text{H}^{\delta+}-\text{O}$ , (3) adição de  $\text{CO}_2$  e, por fim, (4) formação de ácido fórmico com sua posterior liberação.

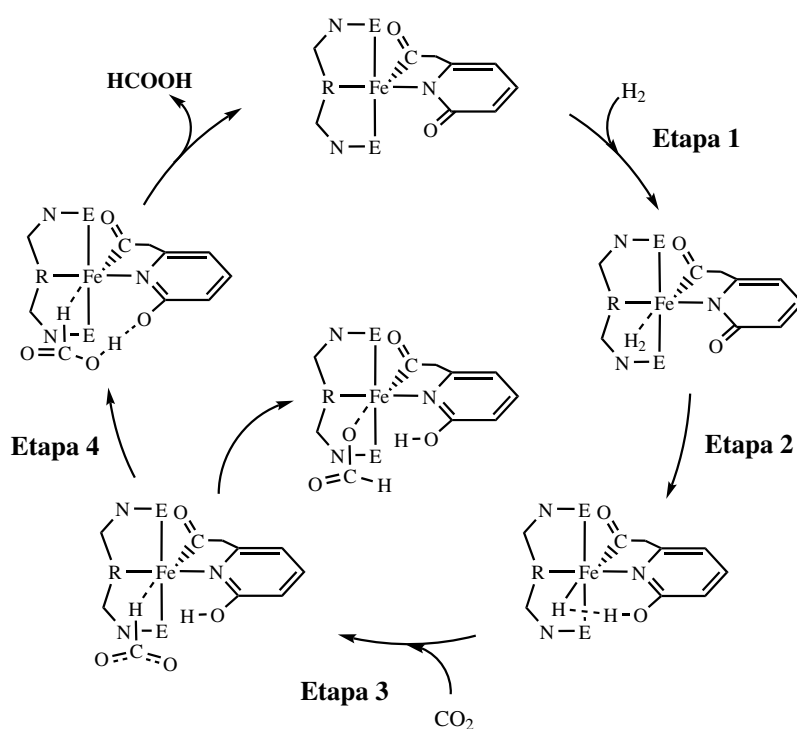


Figura 4.1: Mecanismo proposto para a reação  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$ , catalisado por um complexo genérico, em que E = dimetilfosfina, para os complexos **C(1)** e **D(1)** e E = metilimidazol-2-ilideno, para **C(2)** e **D(2)**. R = NH para os complexos **C(1)** e **C(2)** e R = piridina para **D(1)** e **D(2)**.

De forma a simplificar a análise dos dados obtidos ao longo do trabalho, nas próximas seções os resultados obtidos pelas otimizações de geometria e cálculos de frequências vibracionais, cálculos *single-point* de energia, correções termoquímicas e cálculos das frequências de *tunrover*, para os quatro complexos serão apresentados e discutidos nessa sequência.

## 4.1 Características Estruturais dos Complexos

Como descrito no capítulo 1, o ligante acilmetilpiridona desempenha um papel essencial no mecanismo, propiciando a ativação do  $H_2$ , uma vez que auxilia na clivagem dessa molécula [89]. Por essa razão, esse ligante foi utilizado na construção dos quatro catalisadores estudados neste trabalho. Além desse, ligantes do tipo PNNNP e CNNNC foram analisados. Assim, os complexos aqui estudados foram:  $[Fe(PNN^HNP)(acmp)]$  ( $PNN^HNP = 2,6$ -bis(dimetilfosfina),  $acmp =$  acilmetilpiridona) que será ao longo do texto referido como **C(1)**;  $[Fe(CNN^HNC)(acmp)]$  ( $CNN^HNC = 2,6$ -bis(metilimidazol-2-ilideno)) que será referido como complexo **C(2)**;  $[Fe(PNN^{Py}NP)(acmp)]$  ( $PNN^{Py}NP = 2,6$ -bis((dimetilfosfina)piridina)) que será referido como complexo **D(1)** e  $[Fe(CNN^{Py}NC)(acmp)]$  ( $CNN^{Py}NC = 2,6$ -bis((metilimidazol-2-ilideno)piridina)) que será referido como complexo **D(2)**. As estruturas desses, podem ser observadas na Figura 4.2.

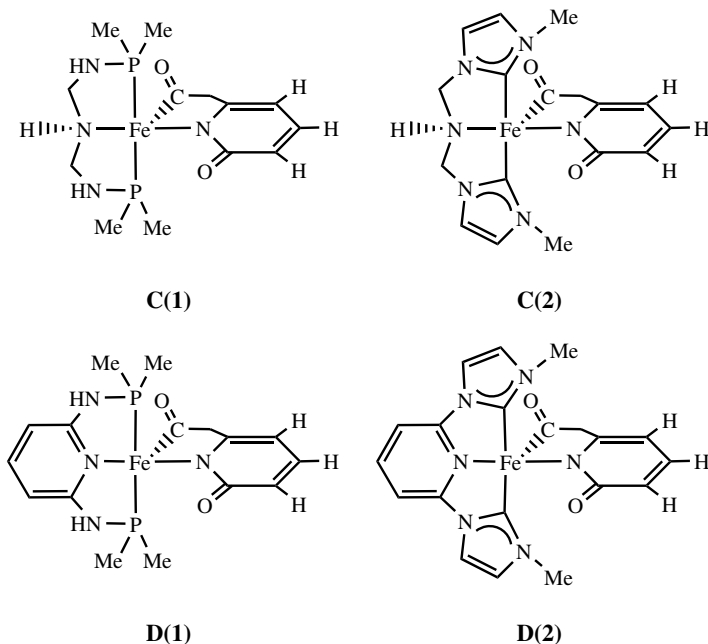


Figura 4.2: Estruturas dos complexos bioinspirados no sítio ativo da enzima [Fe]-hidrogenase que foram estudados neste trabalho.

Analisando comparativamente as estruturas estudadas, é possível classificá-las de duas formas distintas em dois grupos de ligantes. A primeira classificação que pode ser feita é por meio da numeração, ligantes em pinça tridentados do tipo **1**, apresentam átomos de

fosforo nas posições axiais coordenados diretamente ao ligante. Ligantes em pinça do tipo **2**, por sua vez, apresentam átomos de carbono do grupo NHC (carbenos N-heterocíclicos) nas posições axiais coordenados diretamente ao centro metálico. A segunda classificação que pode ser feita é pelas letras, ligantes em pinça de complexos do tipo **D** apresentam um grupo piridina que confere maior rigidez à estrutura quando comparado aos ligantes de complexos do tipo **C**. Cabe ressaltar que todos os complexos estudados são neutros com estado fundamental singlete.

Partindo das estruturas dos complexos, ilustradas na Figura 4.2, todos os pontos estacionários presentes ao longo da reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> à ácido fórmico foram otimizadas. As estruturas obtidas pelas otimizações podem ser observadas nas Figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6. Nessas, é possível observar os mínimos e estados de transição (indicados pela sigla TS), respectivamente, para os complexos **C(1)**, **C(2)**, **D(1)** e **D(2)**.

Analisando as geometrias das estruturas apresentadas para os quatro complexos, pode-se observar que todos os casos tratam de complexos inicialmente penta-coordenados, que apresentam geometria octaédrica distorcida, mantendo o sexto sítio de coordenação livre para a entrada da molécula de H<sub>2</sub>. A estabilidade desta geometria inicial contendo um sítio vacante é garantida pela presença de dois ligante dentados em cada estrutura; os ligantes em pinça tridentados e o ligante acilmetilpiridona, que é um ligante bidentado. O efeito quelante de ligantes bi- e tridentados reduz a tendência de dissociação do ligante durante o ciclo catalítico, resultando em catalisadores mais robustos sob condições muitas vezes agressivas [194].

Uma forma de racionalizar a reatividade é utilizar os resultados catalíticos e relacionar atividade em função da estrutura dos ligantes, por exemplo, tamanho do ângulo da mordida, impedimento estérico e contribuição dos fatores eletrônicos: a doação  $\sigma$  que é a capacidade doadora de elétrons pelo par isolado do ligante em direção ao orbital vazio do metal, e a acidez  $\pi$  que se refere à capacidade de aceitação pelos orbitais antiligantes do ligante da densidade eletrônica dos orbitais  $d$  do metal.

Assim, por meio das geometrias otimizadas, pode-se obter o ângulo de mordida dos ligantes em pinça tridentados. O ângulo de mordida é o ângulo de ligação ligante-metal-

ligante do complexo de coordenação. Para complexos octaédricos, o valor ideal deste ângulo é de 180° [195]. Os valores para os ângulos de mordida das estruturas e a variação desse ao longo da coordenada de reação em relação ao valor ideal de 180° para uma estrutura octaédrica, podem ser vistos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores dos ângulos de mordida, em negrito, para os diferentes complexos e suas variações em relação ao valor ideal de 180° para uma estrutura octaédrica,  $\Delta A$  (E = dimetilfosfina, para os complexos **C(1)** e **D(1)** e E = metilimidazol-2-ilideno para **C(2)** e **D(2)**).

Catalisador	Ângulo de mordida (E-M-E) (°)										
	1	2	TS23	3	3'	TS34	4	TS45	5	TS44'	4'
<b>C(1)</b>	<b>164,4</b>	<b>166,0</b>	<b>165,8</b>	<b>166,1</b>	<b>166,1</b>	<b>165,0</b>	<b>164,8</b>	<b>164,8</b>	<b>164,5</b>	<b>164,1</b>	<b>164,9</b>
$\Delta A$	15,6	14	14,2	13,9	13,9	15	15,2	15,2	15,5	15,9	15,1
<b>C(2)</b>	<b>158,1</b>	<b>159,9</b>	<b>159,8</b>	<b>160,2</b>	<b>159,9</b>	<b>159,8</b>	<b>158,6</b>	<b>158,0</b>	<b>158,0</b>	<b>158,0</b>	<b>160,4</b>
$\Delta A$	21,9	20,1	20,2	19,8	20,1	20,2	21,4	21,5	22,0	22,0	19,6
<b>D(1)</b>	<b>166,6</b>	<b>167,3</b>	<b>167,2</b>	<b>169,1</b>	<b>167,3</b>	<b>167,1</b>	<b>166,9</b>	<b>166,8</b>	<b>166,6</b>	<b>166,5</b>	<b>167,0</b>
$\Delta A$	13,4	12,7	12,8	10,9	12,7	12,9	13,1	13,2	13,4	13,5	13,0
<b>D(2)</b>	<b>158,2</b>	<b>158,6</b>	<b>158,9</b>	<b>159,2</b>	<b>158,9</b>	<b>159,2</b>	<b>159,1</b>	<b>158,5</b>	<b>158,1</b>	<b>158,1</b>	<b>158,9</b>
$\Delta A$	21,8	21,4	21,1	20,8	20,7	20,9	21,5	21,5	21,9	21,9	21,1

Os desvios do ângulo de mordida natural induzido por ligantes dentados leva à desestabilização eletrônica do complexo metálico e, conseqüentemente, à reatividades diferentes.

Analisando os dados presentes na Tabela 4.1, pode-se observar que dentre complexos estudados, o complexo **D(1)** é o que apresenta coordenação mais octaédrica, com valores de ângulo de mordida mais próximos do valor ideal para estruturas octaédricas. Uma coordenação mais octaédrica, devido a ângulos de mordida maiores, conduz idealmente a um ligante de campo mais forte, o que estabiliza o centro metálico em uma configuração de spin baixo [196], indicando que o complexo **D(1)** é, provavelmente, o complexo mais estável.

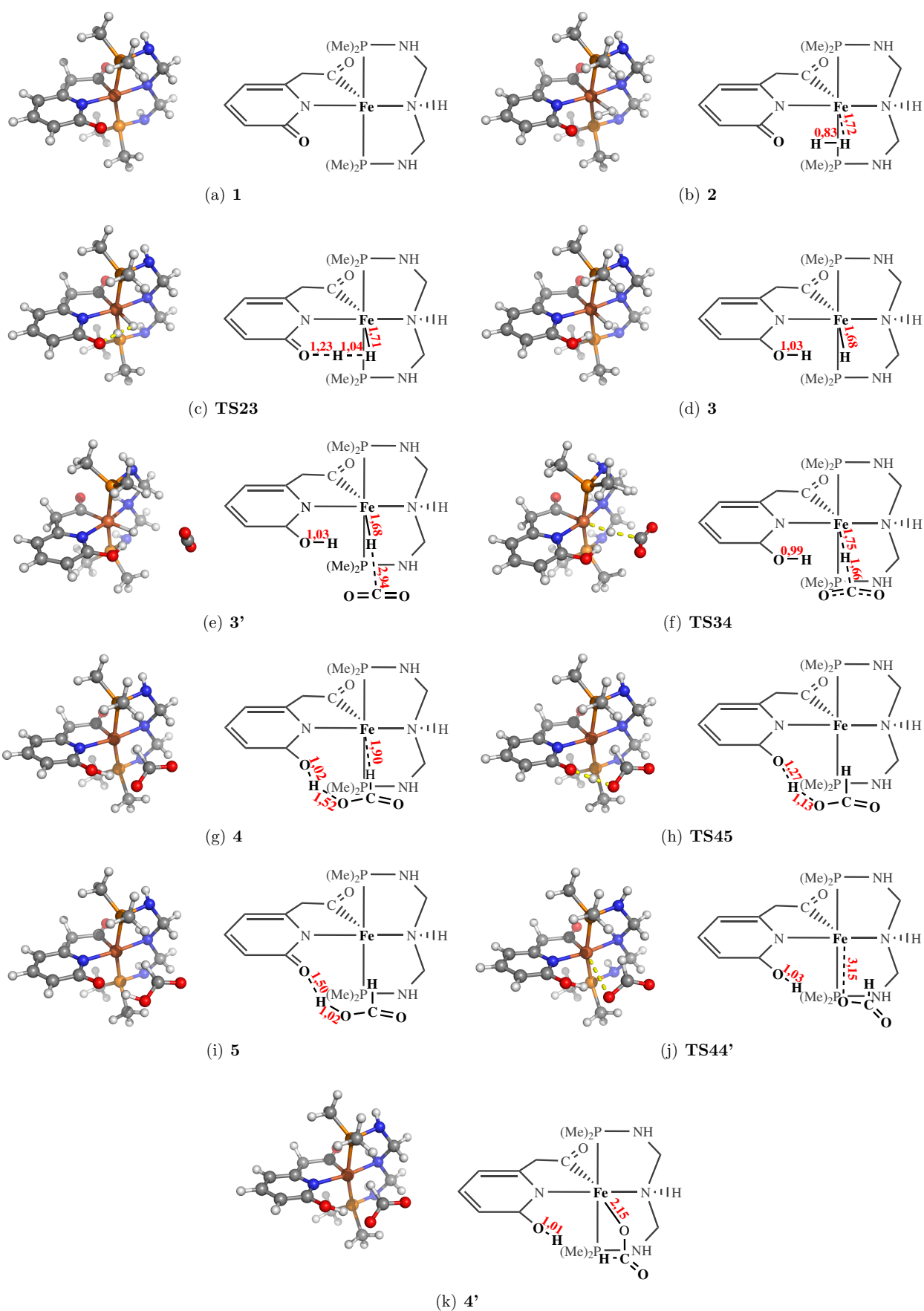


Figura 4.3: Estruturas otimizadas obtidas para o complexo **C(1)** no nível de teoria M06-L/def2-TZVP. Valores de distâncias são dados em ångström.

\*átomos de C são representados em cinza, H em branco, N em azul, O em vermelho, P em laranja e Fe em vermelho-tijolo.

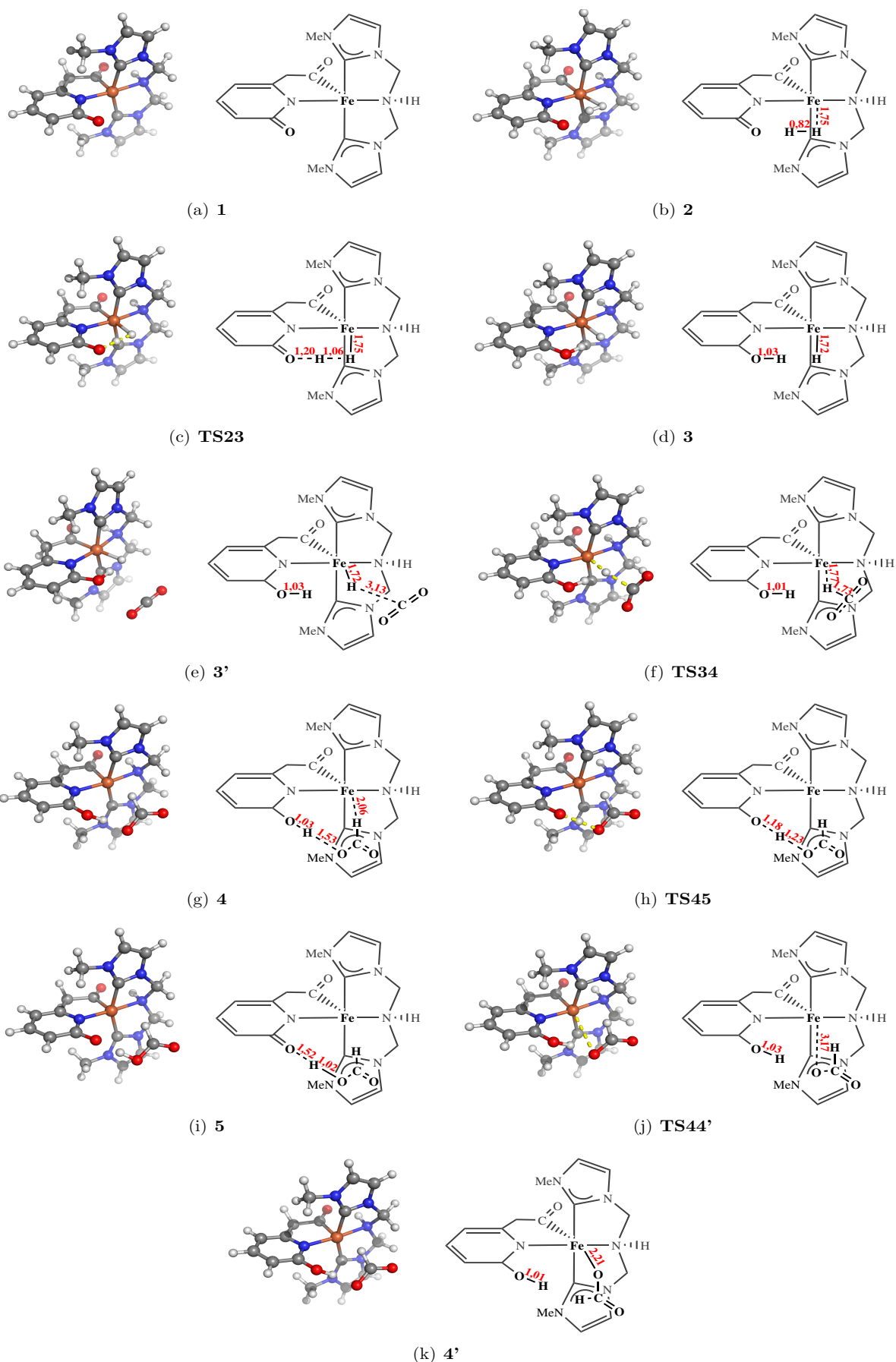


Figura 4.4: Estruturas otimizadas obtidas para o complexo **C(2)** no nível de teoria M06-L/def2-TZVP. Valores de distâncias são dados em ângström.

\*átomos de C são representados em cinza, H em branco, N em azul, O em vermelho, P em laranja e Fe em vermelho-tijolo.

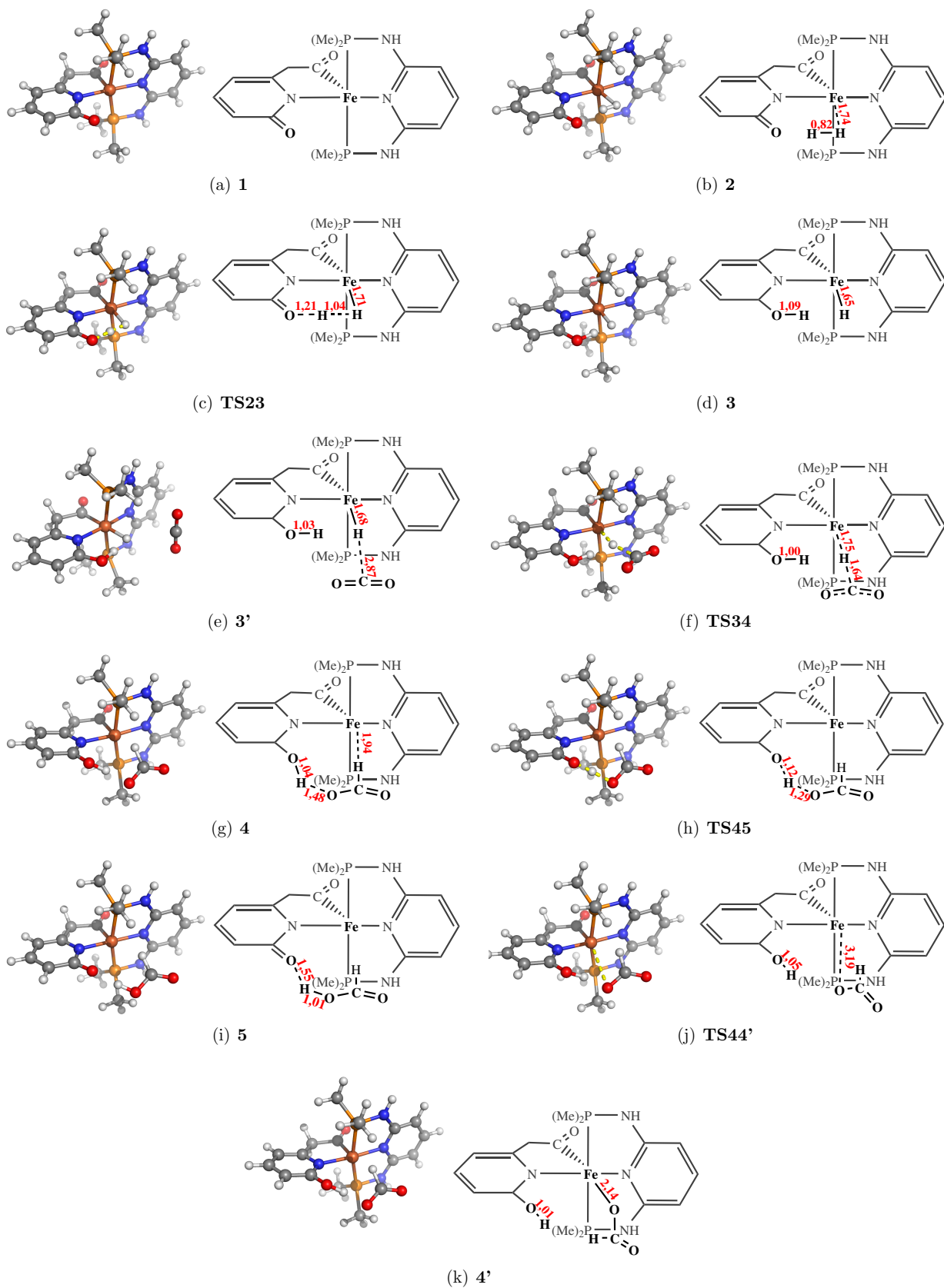


Figura 4.5: Estruturas otimizadas obtidas para o complexo **D(1)** no nível de teoria M06-L/def2-TZVP. Valores de distâncias são dados em ångström.

\*átomos de C são representados em cinza, H em branco, N em azul, O em vermelho, P em laranja e Fe em vermelho-tijolo.



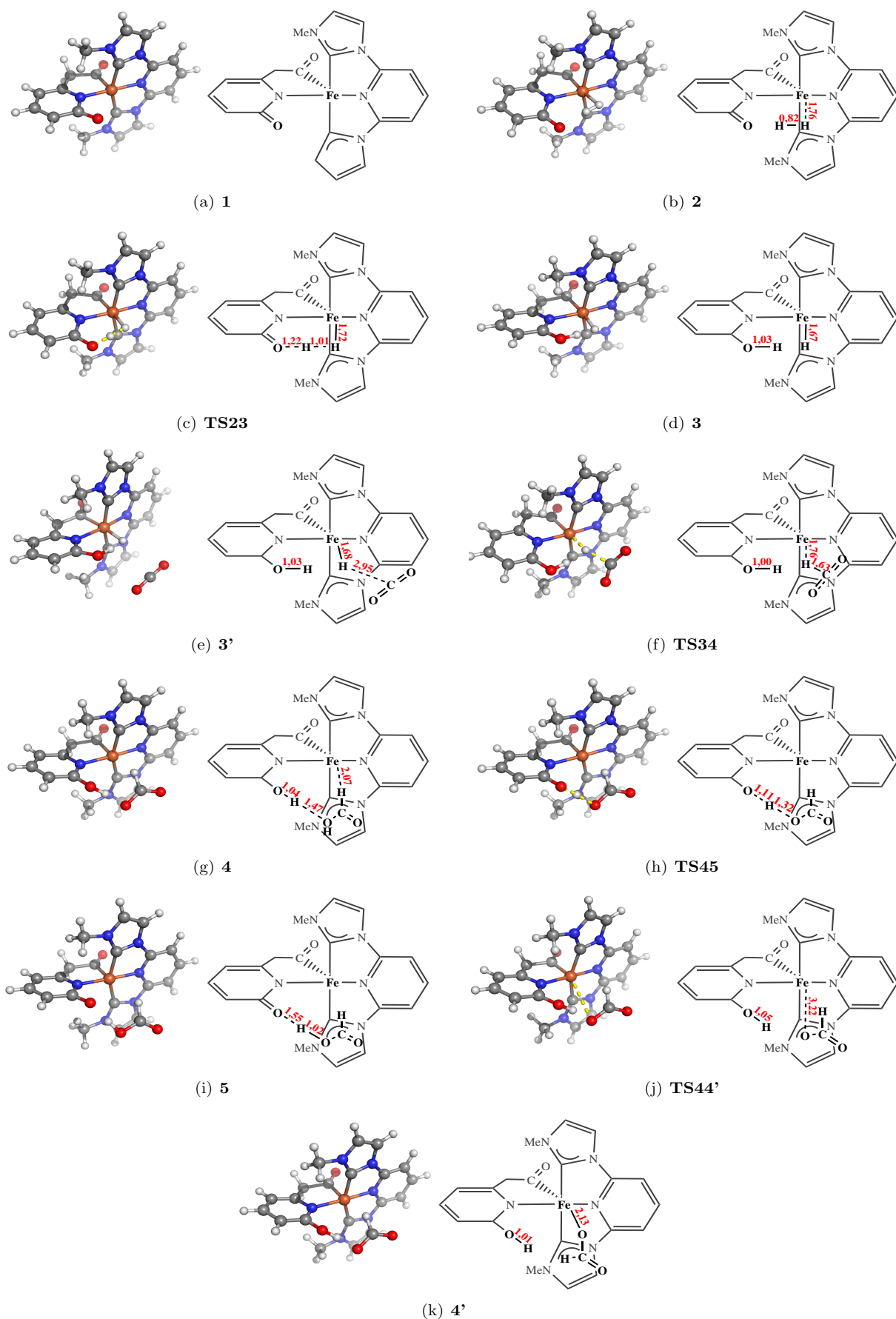


Figura 4.6: Estruturas otimizadas obtidas para o complexo **D(2)** no nível de teoria M06-L/def2-TZVP. Valores de distâncias são dados em ângström.

\*átomos de C são representados em cinza, H em branco, N em azul, O em vermelho, P em laranja e Fe em vermelho-tijolo.

## 4.2 Cálculos de Energia e Correções Termoquímicas

Tendo obtido as geometrias otimizadas e as frequências vibracionais harmônicas, cálculos de energia *single-point* no nível DLPNO-CCSC(T)/cc-pVDZ e DLPNO-CCSC(T)/cc-pVTZ foram realizados e extrapolados para o limite CBS, tal como descrito na seção 3.2. Com os resultados obtidos desses cálculos, pode-se obter os perfis de energia relativa observados na Figura 4.7. Os valores de energia relativa estão identificados em cada etapa, em kcal mol<sup>-1</sup>.

Além dos perfis de energia relativa, valores de energias livre de Gibbs foram obtidos tal como descrito na seção 3.3. Com os resultados obtidos, pode-se obter os perfis de energia livre de Gibbs, para os quatro complexos, observados na Figura 4.8.

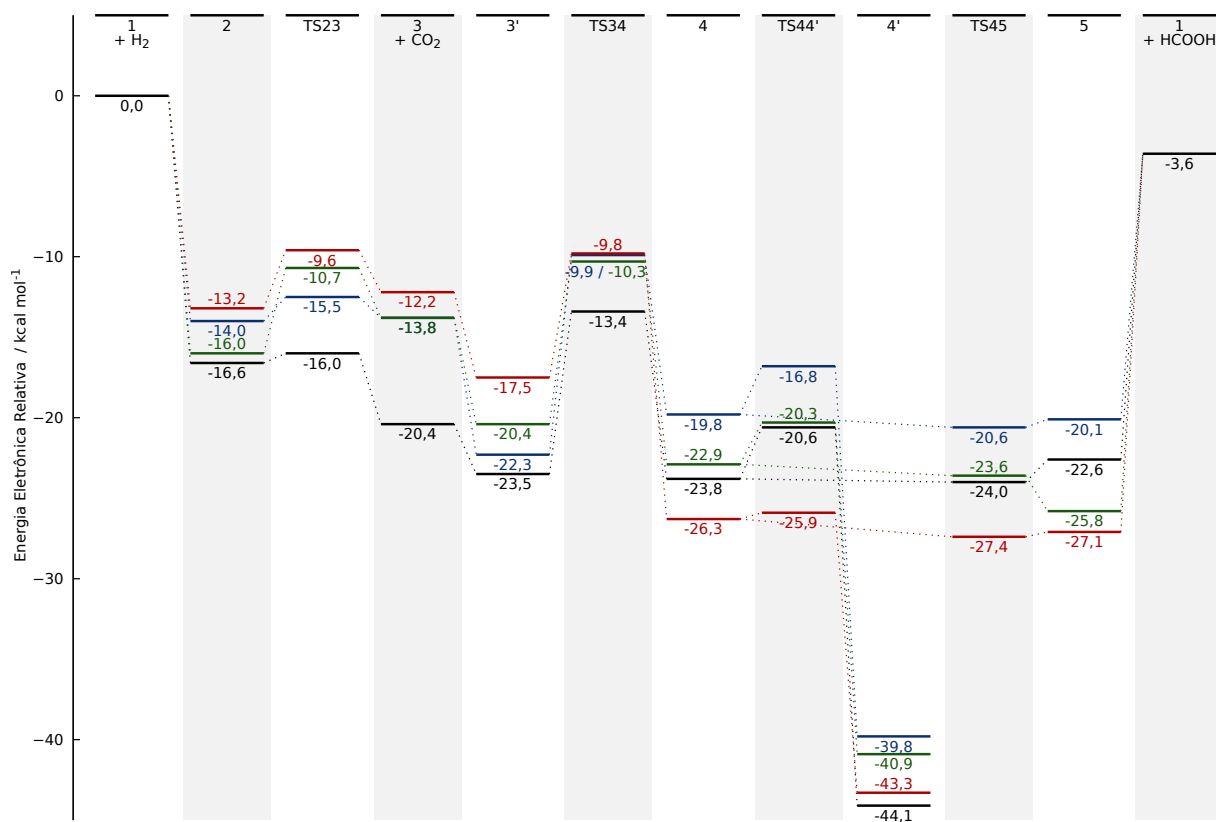


Figura 4.7: Perfis de energia eletrônica relativa para a hidrogenação de CO<sub>2</sub> catalisada por todos os complexos estudados: C(1) em preto, C(2) em vermelho, D(1) em azul e D(2) em verde. Reação no nível de teoria DLPNO-CCSD(T)/CBS//M06-L/def2-TZVP. Cada estrutura está identificada e as energias relativas aos reagentes são dadas em kcal mol<sup>-1</sup>.

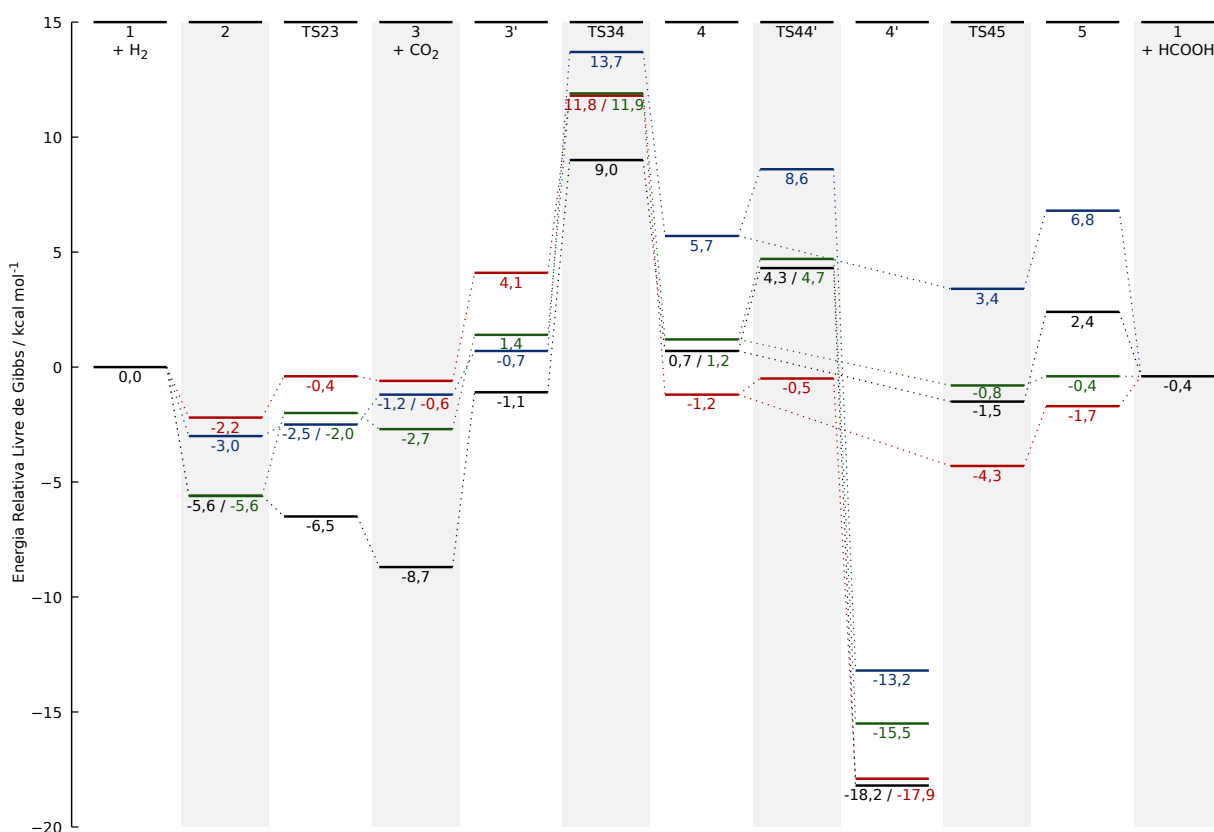


Figura 4.8: Perfis de energia relativa livre de Gibbs para a hidrogenação de CO<sub>2</sub> catalisada por todos complexos estudados: **C(1)** em preto, **C(2)** em vermelho, **D(1)** em azul e **D(2)** em verde. Reação no nível de teoria DLPNO-CCSD(T)/CBS//M06-L/def2-TZVP a 80 °C, [H<sub>2</sub>] = [CO<sub>2</sub>] = 1,04 mol L<sup>-1</sup> (≈ 30 atm) e [HCOOH] = 0,000 01 mol L<sup>-1</sup>. Cada estrutura está identificada e as energias relativas aos reagentes são dadas em kcal mol<sup>-1</sup>.

Analisando os perfis de energia apresentados nas Figuras 4.7 e 4.8, pode-se observar que, na primeira etapa, uma molécula de H<sub>2</sub> preenche o sítio de coordenação vacante do complexo de ferro, que se encontra inicialmente penta coordenado, levando à formação do intermediário **2**, que apresenta-se ligeiramente mais estável quando comparado à estrutura inicial para os quatro complexos.

Em seguida, o ligante acilmetilpiridona promove a clivagem da molécula de H<sub>2</sub> de acordo com o estado de transição **TS23**. Verificando as distâncias de ligação descritas nas Figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 e resumidas na Tabela 4.2, é possível observar que neste processo ocorre o alongamento da ligação Fe–H, em relação ao intermediário **2**. Simultaneamente há a aproximação do átomo de hidrogênio ao átomo de oxigênio do ligante acilmetilpiridona, e é esta quebra e formação de ligação que caracterizam este estado de transição.

Tabela 4.2: Distâncias de ligação nas diferentes estruturas durante o processo de clivagem da molécula de H<sub>2</sub>.

Catalisador	<b>2</b>		<b>TS23</b>			<b>3</b>	
	H–H (Å)	Fe–H (Å)	O–H (Å)	H–H (Å)	Fe–H (Å)	O–H (Å)	Fe–H (Å)
<b>C(1)</b>	0,83	1,72	1,23	1,04	1,71	1,03	1,68
<b>C(2)</b>	0,82	1,75	1,20	1,06	1,75	1,03	1,72
<b>D(1)</b>	0,82	1,74	1,21	1,04	1,71	1,09	1,65
<b>D(2)</b>	0,82	1,76	1,22	1,01	1,72	1,03	1,67

O próximo passo neste processo é a entrada da molécula de CO<sub>2</sub>. As forças de van der Waals presentes entre o CO<sub>2</sub> e o intermediário **3** levam ao intermediário **3'**. Através do estado de transição **TS34**, o CO<sub>2</sub> abstrai o hidreto do complexo para formar o intermediário **4**. Nesse estado de transição, por sua vez, tem-se um alongamento da ligação Fe–H, em relação ao intermediário **3'**, com conseqüente aproximação do hidrogênio ao carbono do CO<sub>2</sub>, como pode ser verificado na distâncias de ligação presentes nas Figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 e na Tabela 4.3.

Pelos perfis de energia livre é possível observar que, conforme o esperado, a etapa que apresenta maior barreira energética do processo reacional é a etapa de ativação da molécula de CO<sub>2</sub>, que ocorre através do estado de transição **TS34**, isso porque, conforme discutido no capítulo 1, o CO<sub>2</sub> é cinética e termodinamicamente estável, fazendo com que sua ativação exija energia. Dentre os complexos estudados, o **D(1)** é o que apresenta maior barreira energética para essa etapa, com uma valor de 14,4 kcal mol<sup>-1</sup>, seguido dos complexos, **D(2)**, que apresenta 10,5 kcal mol<sup>-1</sup> de energia, **C(1)**, com uma barreira de 10,1 kcal mol<sup>-1</sup> e **C(2)**, apresentando uma barreira de 7,7 kcal mol<sup>-1</sup>. Os valores de energia de Gibbs relativa, presentes na Figura 4.8, do estado de transição **TS34**: 9,0 kcal mol<sup>-1</sup>, 11,8 kcal mol<sup>-1</sup>, 11,9 kcal mol<sup>-1</sup> e 13,7 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente, para os complexos **C(1)**, **C(2)**, **D(1)** e **D(2)** mostram que o complexo **C(1)** é o que mais estabiliza o estado de transição formado.

Após essa etapa, ocorre o processo de transferência do próton para a formação do ácido fórmico, por meio do estado de transição **TS45**. Esse se caracteriza pelo aumento da distância entre o hidrogênio e o oxigênio do ligante acimetilpiridona, em relação ao intermediário **4**. Além disso, conseqüentemente, há a aproximação do hidrogênio ao oxi-

Tabela 4.3: Distâncias de ligação nas diferentes estruturas durante o processo de ativação do CO<sub>2</sub>.

Catalisador	<b>3'</b>			<b>TS34</b>			<b>4</b>		
	O-H (Å)	Fe-H (Å)	H-C (Å)	O-H (Å)	Fe-H (Å)	H-C (Å)	O-H (Å)	H-O <sub>CO<sub>2</sub></sub> (Å)	Fe-H (Å)
<b>C(1)</b>	1,03	1,68	2,94	0,99	1,75	1,66	1,02	1,52	1,90
<b>C(2)</b>	1,03	1,72	3,13	1,01	1,77	1,73	1,03	1,53	2,06
<b>D(1)</b>	1,03	1,68	2,87	1,00	1,75	1,64	1,04	1,48	1,94
<b>D(2)</b>	1,03	1,68	2,95	1,00	1,76	1,63	1,04	1,47	2,07

gênio do CO<sub>2</sub> até a formação do intermediário **5**. Assim como nos processos anteriores, as distâncias de ligação podem ser observadas nas Figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 e na Tabela 4.4. Esse processo de transferência do próton para a formação do ácido fórmico ocorre de maneira rápida, uma vez que, o estado de transição **TS45** apresenta energia livre menor que o intermediário **4** que o precede, para todos os complexos.

Tabela 4.4: Distâncias de ligação nas diferentes estruturas durante o processo transferência do próton para a formação do ácido fórmico.

Catalisador	<b>4</b>		<b>TS45</b>		<b>5</b>	
	O-H (Å)	H-O <sub>CO<sub>2</sub></sub> (Å)	O-H (Å)	H-O <sub>CO<sub>2</sub></sub> (Å)	O-H (Å)	H-O <sub>CO<sub>2</sub></sub> (Å)
<b>C(1)</b>	1,02	1,52	1,27	1,13	1,50	1,02
<b>C(2)</b>	1,03	1,53	1,18	1,23	1,52	1,02
<b>D(1)</b>	1,04	1,48	1,12	1,29	1,55	1,01
<b>D(2)</b>	1,04	1,47	1,11	1,32	1,55	1,02

Na sequência, ocorre a liberação de ácido fórmico do intermediário **5** e a regeneração do complexo **1**. O valor de energia livre de Gibbs de  $-0,4 \text{ kcal mol}^{-1}$  corresponde à energia livre, calculada no mesmo nível de teoria dos complexos, do ácido fórmico em relação à energia livre de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> separados.

Além da formação direta e liberação do ácido fórmico há ainda no ciclo catalítico um caminho alternativo por meio da rotação do grupo formil do intermediário **4**, através do estado de transição **TS44'**, que conduz ao intermediário mais estável presente ao longo da coordenada de reação, o intermediário **4'**. Analisando os perfis de energia livre, pode-se observar que, assim como o complexo **C(1)** é o que mais estabiliza o **TS34** ele também é o que mais estabiliza o intermediário **4'**, apresentando uma energia livre de Gibbs relativa de  $-18,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ , seguido pelos complexos **C(2)**, com uma energia livre de Gibbs relativa de  $-17,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ , **D(2)**, cuja energia livre de Gibbs relativa é de  $-15,5 \text{ kcal mol}^{-1}$  e

**D(1)** com  $-13,2 \text{ kcal mol}^{-1}$  de energia livre de Gibbs relativa.

Na Tabela 4.5, os valores de  $\Delta G_{\text{corrigido}}^{\text{DLPNO-CCSD(T)/CBS}}$  para o estado de transição correspondente à maior barreira de energia, **TS34**, e para o intermediário de menor energia, **4'**, são apresentados, seguido pelo  $\Delta\Delta G$ , que corresponde à diferença de energia livre de Gibbs entre estes dois pontos estacionários.

Tabela 4.5: Influência dos diferentes ligantes em pinça estudados nos valores de energia.

Catalisador	$\Delta G_{\text{corrigido}}^{\text{DLPNO-CCSD(T)/CBS}}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )		$\Delta\Delta G$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
	<b>4'</b>	<b>TS34</b>	
<b>C(1)</b>	-18,2	9,0	27,2
<b>C(2)</b>	-17,9	11,8	29,7
<b>D(1)</b>	-13,2	13,7	26,9
<b>D(2)</b>	-15,5	11,9	27,4

Analisando os valores da Tabela 4.5, pode-se inferir que pela análise das barreiras energéticas, assim como pela análise de ângulos de mordida, o complexo **D(1)** é o que se apresenta mais promissor para a catálise da reação de CO<sub>2</sub> à ácido fórmico. Uma vez que, esse complexo é o que apresenta menor diferença de energia livre de Gibbs entre o mínimo mais estável e o estado de transição mais energético encontrado ao longo da coordenada de reação.

### 4.3 Cálculos das Frequências de *Turnover*

A partir dos valores de energia livre de Gibbs obtidos e apresentado na Figura 4.8, os valores de TOF puderam ser calculados por meio do modelo de *span* de energia, descrito nas seções 2.10 e 3.4. Os valores obtidos são descritos na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Valores das frequências de *turnover* obtidas para os quatro catalisadores.

Catalisador	TOF
<b>C(1)</b>	0,30
<b>C(2)</b>	$8,5 \times 10^{-3}$
<b>D(1)</b>	0,46
<b>D(2)</b>	0,23

Analisando e comparando as Tabelas 4.5 e 4.6 é possível observar que os valores obtidos para as diferenças de energia entre o **TS34** e o mínimo **4'** seguem a mesma tendência,

sendo o mais promissor para o processo de catálise o complexo **D(1)** seguido dos complexos **C(1)**, **D(2)** e **C(2)**. Pelos perfis de energia é possível notar que o complexo **D(1)** é o que apresenta maior barreira energética na etapa de ativação da molécula de CO<sub>2</sub>, por outro lado é o que menos estabiliza o mínimo **4'**, favorecendo a reação.

Pelos valores de TOF, é possível ver ainda que complexos do tipo **1** apresentam melhores resultados quando comparados à complexos do tipo **2**, indicando que ligantes do tipo fosfina contribuem mais para as atividades catalíticas do processo de hidrogenação de CO<sub>2</sub> do que ligantes do tipo NHC. Isso provavelmente porque, apesar de ambos apresentarem característica  $\sigma$  doadora, os ligantes fosfina são melhores  $\pi$  aceptores, devido à sobreposição dos orbitais  $\pi^*$  (antiligante) do ligante com os orbitais  $\pi d$  do metal que favorece o deslocamento de densidade eletrônica do metal para o ligante. Além disso, quando comparamos os ligantes do tipo **D** com seus correspondentes em **C**, pode-se observar que a presença da piridina melhora o desempenho catalítico, isso porque este grupo fornece maior rigidez à estrutura do ligante e conseqüentemente ao complexo.

Os resultados obtidos aqui, vão de encontro com o trabalho recente de Corminboeuf e colaboradores [197] que estudaram o efeito de ligantes tridentados para a catálise da reação de hidrogenação do dióxido de carbono com complexos de metais: Ir<sup>III</sup>, Rh<sup>III</sup>, Co<sup>III</sup>, Ru<sup>II</sup> e Os<sup>II</sup>. Os resultados obtidos por ele indicam que, quando os átomos que se ligam diretamente ao centro metálico são fortes  $\pi$  aceptores, minimiza-se as energias e a cinética geral da reação é melhorada.

# Capítulo 5

## Conclusão

Neste trabalho, catalisadores bioinspirados na enzima [Fe]-hidrogenase utilizados na reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  à ácido fórmico ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{HCOOH}$ ) foram estudados. Por meio de cálculos de estrutura eletrônica, o mecanismo catalítico proposto para este processo foi analisado para os quatro catalisadores aqui propostos. Os intermediários e estados de transição presentes ao longo da coordenada de reação foram identificados e descritos quanto à suas geometria de equilíbrio, frequências vibracionais e energias.

Correções quase-harmônicas foram realizadas considerando condições análogas às trabalhadas experimentalmente. E, de forma a se obter uma variável que possibilitasse a comparação da atividade catalítica dos catalisadores estudados, frequências de *turnover* foram calculadas .

As análises estruturais, termodinâmicas e cinéticas realizadas, indicaram que o complexo **D(1)** é o que se apresenta mais promissor para a catálise.

Além disso, verificou-se que os complexos que apresentam ligantes em pinça tridentados do tipo fosfina apresentam melhores resultados quando comparados à complexos em pinça NHC. Logo, os ligantes do tipo fosfina contribuem mais para as atividades catalíticas do processo de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  do que os ligantes NHC. Pode-se verificar ainda que a presença da piridina melhora o desempenho catalítico, dos complexos analisados, independente do átomo flanqueador.



# Referências

- [1] M. Hussain, G. Liu, B. Yousaf, R. Ahmed, F. Uzma, M. U. Ali, H. Ullah e A. R. Butt, *J. Clean. Prod* **200**, 791 (2018).
- [2] S. L. Simonich e R. A. Hites, *Science* **269**, 1851 (1995).
- [3] J. C. M. Farla, C. A. Hendriks e K. Blok, *Clim. Change* **29**, 439 (1995).
- [4] C. M. Cooney, *Environ. Sci. Technol.* **31**, 76A (1997).
- [5] P. D. Dissanayake, S. You, A. D. Igalavithana, Y. Xia, A. Bhatnagar, S. Gupta, H. W. Kua, S. Kim, J.-H. Kwon, D. C. W. Tsang e Y. S. Ok, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **119**, 109582 (2020).
- [6] E. Dlugokencky e P. Tans, *NOAA/ESRL*, 2020.
- [7] W. Soon, S. L. Baliunas, A. B. Robinson e Z. W. Robinson, *Clim. Res.* **13**, 149 (1999).
- [8] R. Lindsey, *Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide*, 2019.
- [9] J. Hansen, D. Johnson, A. Lacis, S. Lebedeff, P. Lee, D. Rind e G. Russell, *Science* **213**, 957 (1981).
- [10] M. R. P. S. Pacheco e M. E. M. Helene, *Estud. Av.* **4**, 204 (1990).
- [11] B. Yousaf, G. Liu, R. Wang, Q. Abbas, M. Imtiaz e R. Liu, *GCB Bioenergy* **9**, 1085 (2017).
- [12] H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon et al., *Chem. Rev.* **101**, 953 (2001).
- [13] T. Sakakura e K. Kohno, *Chem. Commun.* **11**, 1312 (2009).
- [14] D. J. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **49**, 10765 (2010).
- [15] Z.-Z. Yang, Y.-N. Zhao e L.-N. He, *RSC Adv.* **1**, 545 (2011).
- [16] R. Langer, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David e D. Milstein, *Angew. Chem.* **123**, 10122 (2011).
- [17] K. Huang, C.-L. Sun e Z.-J. Shi, *Chem. Soc. Rev.* **40**, 2435 (2011).
- [18] L. J. Murphy, K. N. Robertson, R. A. Kemp, H. M. Tuononen e J. A. Clyburne, *Chem. Commun.* **51**, 3942 (2015).
- [19] B. Yu e L.-N. He, *ChemSusChem* **8**, 52 (2015).
- [20] G. Fiorani, W. Guo e A. W. Kleij, *Green Chem.* **17**, 1375 (2015).
- [21] T. Sakakura, J.-C. Choi e H. Yasuda, *Chem. Rev.* **107**, 2365 (2007).
- [22] X. Zhang, G. Liu, K.-H. Meiwes-Broer, G. Ganteför e K. Bowen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 9644 (2016).

- [23] R. Langer, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, L. J. Shimon, Y. Ben-David e D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 9948 (2011).
- [24] N. Kumar, D. M. Camaioni, M. Dupuis, S. Raugai e A. M. Appel, *Dalton Trans.* **43**, 11803 (2014).
- [25] B. Mondal, F. Neese e S. Ye, *Inorg. Chem.* **54**, 7192 (2015).
- [26] B. Mondal, F. Neese e S. Ye, *Inorg. Chem.* **55**, 5438 (2016).
- [27] F. Bertini, N. Gorgas, B. Stöger, M. Peruzzini, L. F. Veiros, K. Kirchner e L. Gonsalvi, *ACS Catal.* **6**, 2889 (2016).
- [28] H. Takeda, K. Ohashi, A. Sekine e O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 4354 (2016).
- [29] I. Omae, *Catal. Today* **115**, 33 (2006).
- [30] M. Takimoto, T. Mizuno, M. Mori e Y. Sato, *Tetrahedron* **62**, 7589 (2006).
- [31] D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.* **107**, 2388 (2007).
- [32] Y. Liu, Y. Zhang, T. Wang e N. Tsubaki, *Chem. Lett.* **36**, 1182 (2007).
- [33] S. N. Riduan e Y. Zhang, *Dalton Trans.* **39**, 3347 (2010).
- [34] L. Zhang, J. Cheng, T. Ohishi e Z. Hou, *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 8670 (2010).
- [35] A. J. Miller, J. A. Labinger e J. E. Bercaw, *Organometallics* **30**, 4308 (2011).
- [36] M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann e F. E. Kühn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 8510 (2011).
- [37] I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* **256**, 1384 (2012).
- [38] N. Elgrishi, M. B. Chambers, X. Wang e M. Fontecave, *Chem. Soc. Rev.* **46**, 761 (2017).
- [39] A. Sinopoli, N. T. La Porte, J. F. Martinez, M. R. Wasielewski e M. Sohail, *Coord. Chem. Rev.* **365**, 60 (2018).
- [40] K. M. Waldie, A. L. Ostericher, M. H. Reineke, A. F. Sasayama e C. P. Kubiak, *ACS Catal.* **8**, 1313 (2018).
- [41] S. Kang, S. Ju, S. Han e Y. Kang, *J. Phys. Chem. C* **124**, 25812 (2020).
- [42] F. Gassner e W. Leitner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , 1465 (1993).
- [43] P. G. Jessop, T. Ikariya e R. Noyori, *Nature* **368**, 231 (1994).
- [44] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya e R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 344 (1996).
- [45] Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, H. Sugihara e K. Kasuga, *Organometallics* **26**, 702 (2007).
- [46] P. Munshi, A. D. Main, J. C. Linehan, C.-C. Tai e P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7963 (2002).

- [47] P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides e X. E. Verykios, *Appl. Catal. A: Gen.* **344**, 45 (2008).
- [48] S. Akamaru, T. Shimazaki, M. Kubo e T. Abe, *Appl. Catal. A: Gen.* **470**, 405 (2014).
- [49] M. S. Duyar, A. Ramachandran, C. Wang e R. J. Farrauto, *J. CO<sub>2</sub> Util.* **12**, 27 (2015).
- [50] F. Wang, C. Li, X. Zhang, M. Wei, D. G. Evans e X. Duan, *J. Catal.* **329**, 177 (2015).
- [51] G. Garbarino, D. Bellotti, E. Finocchio, L. Magistri e G. Busca, *Catal. Today* **277**, 21 (2016).
- [52] F. Wang, S. He, H. Chen, B. Wang, L. Zheng, M. Wei, D. G. Evans e X. Duan, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 6298 (2016).
- [53] X. Wang, Y. Hong, H. Shi e J. Szanyi, *J. Catal.* **343**, 185 (2016).
- [54] J. Xu, X. Su, H. Duan, B. Hou, Q. Lin, X. Liu, X. Pan, G. Pei, H. Geng, Y. Huang et al., *J. Catal.* **333**, 227 (2016).
- [55] M. Jacquemin, A. Beuls e P. Ruiz, *Catal. Today* **157**, 462 (2010).
- [56] A. Karelavic e P. Ruiz, *Appl. Catal. B: Environ.* **113**, 237 (2012).
- [57] C. Swalus, M. Jacquemin, C. Poleunis, P. Bertrand e P. Ruiz, *Appl. Catal. B: Environ.* **125**, 41 (2012).
- [58] S. Ma, W. Song, B. Liu, H. Zheng, J. Deng, W. Zhong, J. Liu, X.-Q. Gong e Z. Zhao, *Catal. Sci. Technol.* **6**, 6128 (2016).
- [59] R. Tanaka, M. Yamashita e K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14168 (2009).
- [60] M. S. Ahlquist, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **324**, 3 (2010).
- [61] W.-H. Wang, J. T. Muckerman, E. Fujita e Y. Himeda, *ACS Catal.* **3**, 856 (2013).
- [62] C. Liu, J.-H. Xie, G.-L. Tian, W. Li e Q.-L. Zhou, *Chem. Sci.* **6**, 2928 (2015).
- [63] N. Onishi, S. Xu, Y. Manaka, Y. Suna, W.-H. Wang, J. T. Muckerman, E. Fujita e Y. Himeda, *Inorg. Chem.* **54**, 5114 (2015).
- [64] S. Li, Y. Xu, Y. Chen, W. Li, L. Lin, M. Li, Y. Deng, X. Wang, B. Ge, C. Yang et al., *Angew. Chem.* **129**, 10901 (2017).
- [65] R. M. Bullock, J. G. Chen, L. Gagliardi, P. J. Chirik, O. K. Farha, C. H. Hendon, C. W. Jones, J. A. Keith, J. Klosin, S. D. Minteer et al., *Science* **369** (2020).
- [66] J. Liu, S. Chakraborty, P. Hosseinzadeh, Y. Yu, S. Tian, I. Petrik, A. Bhagi e Y. Lu, *Chem. Rev.* **114**, 4366 (2014).
- [67] T. J. Schmeier, G. E. Dobreiner, R. H. Crabtree e N. Hazari, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 9274 (2011).

- [68] P. Kang, C. Cheng, Z. Chen, C. K. Schauer, T. J. Meyer e M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 5500 (2012).
- [69] W. H. Bernskoetter e N. Hazari, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4032 (2013).
- [70] N. Kumar, D. M. Camaioni, M. Dupuis, S. Raugai e A. M. Appel, *Dalton Trans.* **43**, 11803 (2014).
- [71] O. Rivada-Wheelaghan, A. Dauth, G. Leitus, Y. Diskin-Posner e D. Milstein, *Inorg. Chem.* **54**, 4526 (2015).
- [72] F. Bertini, N. Gorgas, B. Sto"ger, M. Peruzzini, L. F. Veiros, K. Kirchner e L. Goncalvi, *ACS Catal.* **6**, 2889 (2016).
- [73] B. Mondal, F. Neese e S. Ye, *Inorg. Chem.* **55**, 5438 (2016).
- [74] W. H. Bernskoetter e N. Hazari, *Acc. Chem. Res.* **50**, 1049 (2017).
- [75] K. Chaudhary, M. Trivedi, D. Masram, A. Kumar, G. Kumar, A. Husain e N. P. Rath, *Dalton Trans.* **49**, 2994 (2020).
- [76] J. Hu, Q. J. Bruch e A. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 945 (2021).
- [77] S. Sanz, A. Azua e E. Peris, *Dalton Trans.* **39**, 6339 (2010).
- [78] A. Azua, S. Sanz e E. Peris, *Chem. Eur. J.* **17**, 3963 (2011).
- [79] B. Yang e D. G. Truhlar, *Organometallics* **37**, 3917 (2018).
- [80] J. A. Wright, A. A. Danopoulos, W. B. Motherwell, R. J. Carroll, S. Ellwood e J. Saßmannshausen, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 4857 (2006).
- [81] M. Poyatos, J. A. Mata e E. Peris, *Chem. Rev.* **109**, 3677 (2009).
- [82] C. Ziebart, C. Federsel, P. Anbarasan, R. Jackstell, W. Baumann, A. Spannenberg e M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 20701 (2012).
- [83] C. Federsel, C. Ziebart, R. Jackstell, W. Baumann e M. Beller, *Chem. Eur. J.* **18**, 72 (2012).
- [84] M. S. Jeletic, M. T. Mock, A. M. Appel e J. C. Linehan, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 11533 (2013).
- [85] Y. Zhang, A. D. MacIntosh, J. L. Wong, E. A. Bielinski, P. G. Williard, B. Q. Mercado, N. Hazari e W. H. Bernskoetter, *Chem. Sci.* **6**, 4291 (2015).
- [86] A. Z. Spentzos, C. L. Barnes e W. H. Bernskoetter, *Inorg. Chem.* **55**, 8225 (2016).
- [87] J. B. Curley, N. E. Smith, W. H. Bernskoetter, N. Hazari e B. Q. Mercado, *Organometallics* **37**, 3846 (2018).
- [88] X. Chen, Y. Jing e X. Yang, *Chem. Eur. J.* **22**, 8897 (2016).
- [89] X. Yang, *Chem. Commun.* **51**, 13098 (2015).

- [90] H. Ge, Y. Jing e X. Yang, *Inorg. Chem.* **55**, 12179 (2016).
- [91] F. M. Schwarz, K. Schuchmann e V. Müller, *Biotechnol. Biofuels.* **11**, 237 (2018).
- [92] W. Wang, B. Qiu e X. Yang, *Dalton Trans.* **48**, 8034 (2019).
- [93] X. Liu, B. Qiu e X. Yang, *Catalysts* **10**, 319 (2020).
- [94] M. W. W. Adams e E. I. Stiefel, *Science* **282**, 1842 (1998).
- [95] P. M. Vignais, B. Billoud e J. Meyer, *FEMS Microbiol. Rev.* **25**, 455 (2001).
- [96] M. Frey, *ChemBioChem* **3**, 153 (2002).
- [97] M. E. Ahmed, S. Adam, D. Saha, J. Fize, V. Artero, A. Dey e C. Duboc, *ACS Energy Lett.* **5**, 3837 (2020).
- [98] X. Yang e M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 10901 (2009).
- [99] J. Hietala, A. Vuori, P. Johnsson, I. Pollari, W. Reutemann e H. Kieczka, *Formic Acid*, pp. 1–22, American Cancer Society, 2016.
- [100] S. Enthaler, J. von Langermann e T. Schmidt, *Energy Environ. Sci.* **3**, 1207 (2010).
- [101] M. Grasemann e G. Laurenczy, *Energy Environ. Sci.* **5**, 8171 (2012).
- [102] A. K. Singh, S. Singh e A. Kumar, *Catal. Sci. Technol.* **6**, 12 (2016).
- [103] K. Mori, S. Masuda, H. Tanaka, K. Yoshizawa, M. Che e H. Yamashita, *Chem. Commun.* **53**, 4677 (2017).
- [104] T. Asefa, K. Koh e C. W. Yoon, *Adv. Energy Mater.* **9**, 1901158 (2019).
- [105] Q. Sun, B. W. Chen, N. Wang, Q. He, A. Chang, C.-M. Yang, H. Asakura, T. Tanaka, M. J. Hülsey, C.-H. Wang et al., *Angew. Chem.* **132**, 20358 (2020).
- [106] N. S. Ostlund e A. Szabo, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Macmillan, 1982.
- [107] N. H. Morgon e K. R. Coutinho, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Editora Livraria da Física, 2007.
- [108] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, 2017.
- [109] C. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, Wiley, 2004.
- [110] D. Cook, *Handbook of Computational Quantum Chemistry*, Oxford University Press, 1998.
- [111] T. Helgaker, P. Jorgensen e J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley, 2000.
- [112] M. Born e R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **389**, 457 (1927).
- [113] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).

- [114] J. Pople e R. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **22**, 571 (1954).
- [115] W. J. Hehre, R. F. Stewart e J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).
- [116] W. Hehre, R. Ditchfield, R. Stewart e J. Pople, *J. Chem. Phys.* **52**, 2769 (1970).
- [117] R. Ditchfield, W. Hehre e J. Pople, *J. Chem. Phys.* **52**, 5001 (1970).
- [118] R. Ditchfield, W. J. Hehre e J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **54**, 724 (1971).
- [119] T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [120] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr. e R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [121] D. E. Woon e T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- [122] K. A. Peterson, D. E. Woon e T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.* **100**, 7410 (1994).
- [123] D. E. Woon e T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **103**, 4572 (1995).
- [124] A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson e T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **110**, 7667 (1999).
- [125] W. A. De Jong, R. J. Harrison e D. A. Dixon, *J. Chem. Phys.* **114**, 48 (2001).
- [126] K. A. Peterson e T. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **117**, 10548 (2002).
- [127] K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **119**, 11099 (2003).
- [128] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll e M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **119**, 11113 (2003).
- [129] K. A. Peterson, B. C. Shepler, D. Figgen e H. Stoll, *J. Phys. Chem. A* **110**, 13877 (2006).
- [130] K. A. Peterson e K. E. Yousaf, *J. Chem. Phys.* **133**, 174116 (2010).
- [131] F. Weigend e R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
- [132] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1057 (2006).
- [133] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, volume 23, pp. 542–548, Cambridge University Press, 1927.
- [134] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- [135] P. A. Dirac, Note on exchange phenomena in the Thomas atom, in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, volume 26, pp. 376–385, Cambridge University Press, 1930.
- [136] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [137] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [138] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).

- [139] C. Lee, W. Yang e R. Parr, *Phys. Rev.* **B37**, 785 (1988).
- [140] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll e H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 200 (1989).
- [141] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [142] J. Perdew, P. Ziesche e H. Eschrig, *Electronic Structure of Solids*, Akademie Verlag, 1991.
- [143] J. Perdew, J. Chevary e S. Vosko, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [144] J. P. Perdew e Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [145] S. Grimme, A. Hansen, J. G. Brandenburg e C. Bannwarth, *Chem. Rev.* **116**, 5105 (2016).
- [146] F. Gianturco, F. Paesani, M. Laranjeira, V. Vassilenko e M. Cunha, *J. Chem. Phys.* **110**, 7832 (1999).
- [147] P. Jurečka, J. Černý, P. Hobza e D. R. Salahub, *J. Comput. Chem.* **28**, 555 (2007).
- [148] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich e H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- [149] S. Grimme, L. Goerigk e R. Fink, *Rev.: Comput. Mol. Sci* **1**, 211 (2011).
- [150] A. D. Becke e E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **123**, 154101 (2005).
- [151] E. R. Johnson e A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **123**, 024101 (2005).
- [152] E. R. Johnson e A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **124**, 174104 (2006).
- [153] P. Adby e M. Dempster, *Introduction to optimization methods*, Chapman and Hall, 1974.
- [154] A. Ralston, *A first course in numerical analysis*, McGraw-Hill, 1965.
- [155] G. Walsh, *Methods of optimization*, John Wiley, 1975.
- [156] W. A. Murray, *Numerical methods for unconstrained optimization*, Academic Press, 1972.
- [157] K. Fukui, S. Kato e H. Fujimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1 (1975).
- [158] K. Ishida, K. Morokuma e A. Komornicki, *J. Chem. Phys.* **66**, 2153 (1977).
- [159] S. Maeda, Y. Harabuchi, Y. Ono, T. Taketsugu e K. Morokuma, *Int. J. Quantum Chem.* **115**, 258 (2015).
- [160] D. G. Truhlar, B. C. Garrett e S. J. Klippenstein, *J. Phys. Chem.* **100**, 12771 (1996).
- [161] A. Fernández-Ramos, J. A. Miller, S. J. Klippenstein e D. G. Truhlar, *Chem. Rev.* **106**, 4518 (2006).
- [162] B. Mennucci, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2**, 386 (2012).

- [163] A. V. Marenich, C. J. Cramer e D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **113**, 6378 (2009).
- [164] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **3**, 107 (1935).
- [165] H. Eyring, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 41 (1938).
- [166] M. G. Evans e M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 875 (1935).
- [167] M. Evans, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 49 (1938).
- [168] J. L. Bao e D. G. Truhlar, *Chem. Soc. Rev.* **46**, 7548 (2017).
- [169] M. D. Wodrich, B. Sawatlon, E. Solel, S. Kozuch e C. Corminboeuf, *ACS Catal.* **9**, 5716 (2019).
- [170] S. Kozuch e J. M. Martin, *ACS Catal.* **2**, 2787 (2012).
- [171] S. Kozuch, S. E. Lee e S. Shaik, *Organometallics* **28**, 1303 (2009).
- [172] S. Kozuch e S. Shaik, *J. Mol. Catal. A Chem.* **324**, 120 (2010).
- [173] S. Kozuch, *ACS Catal.* **5**, 5242 (2015).
- [174] E. Solel, N. Tarannam e S. Kozuch, *Chem. Commun.* **55**, 5306 (2019).
- [175] D. Garay-Ruiz, gTOFfee, <https://gitlab.com/dgarayr/gtoffee>, Maio, 2020.
- [176] D. Garay-Ruiz e C. Bo, *ACS Catal.* **10**, 12627 (2020).
- [177] Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. Versão 1.2.0.
- [178] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek e G. R. Hutchison, *J. Cheminformatics* **4**, 17 (2012).
- [179] Y. Zhao e D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **125**, 194101 (2006).
- [180] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski e D. J. Fox, Gaussian 09 Revision D.01, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [181] H. S. Yu, X. He e D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 1280 (2016).
- [182] C. J. Cramer e D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 10757 (2009).
- [183] Y. Zhao e D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 324 (2009).



- [184] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2**, 73 (2012).
- [185] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **8**, 1 (2018).
- [186] C. Riplinger e F. Neese, *Chem. Phys.* **138**, 034106 (2013).
- [187] C. Riplinger, B. Sandhoefer, A. Hansen e F. Neese, *Chem. Phys.* **139**, 134101 (2013).
- [188] D. G. Liakos e F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 4054 (2015).
- [189] F. Neese, A. Hansen e D. G. Liakos, *Chem. Phys.* **131**, 064103 (2009).
- [190] G. Luchini, J. V. Alegre-Requena, I. Funes-Ardoiz e R. S. Paton, *F1000Research* **9**, 291 (2020).
- [191] S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **18**, 9955 (2012).
- [192] S. Kozuch e S. Shaik, *J. Am. Chem.* **128**, 3355 (2006).
- [193] S. Kozuch e S. Shaik, *J. Phys. Chem. A* **112**, 6032 (2008).
- [194] P. Malcho, E. J. Garcia-Suarez, U. V. Mentzel, C. Engelbrekt e A. Riisager, *Dalton Trans.* **43**, 17230 (2014).
- [195] R. G. Alabau, M. A. Esteruelas, M. Olivan e E. Onate, *Organometallics* **36**, 1848 (2017).
- [196] L. Hammarström e O. Johansson, *Coord. Chem. Rev.* **254**, 2546 (2010).
- [197] B. Sawatlon, M. D. Wodrich e C. Corminboeuf, *Organometallics* **37**, 4568 (2018).