

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Sandro Marmitt

INVESTIGAÇÃO MECANÍSTICA DE CICLOS
ORGÂNICOS PARA FIXAÇÃO DE CO₂ NA
PRESENÇA DE LÍQUIDOS IÔNICOS: UMA
ABORDAGEM TEÓRICO-COMPUTACIONAL

Porto Alegre

2015

Sandro Marmitt

**INVESTIGAÇÃO MECANÍSTICA DE CICLOS
ORGÂNICOS PARA FIXAÇÃO DE CO₂ NA
PRESENÇA DE LÍQUIDOS IÔNICOS: UMA
ABORDAGEM TEÓRICO-COMPUTACIONAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da UFRGS como requisito final para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Fernando
Bruno Gonçalves

Porto Alegre

2015

Este trabalho é dedicado àquelas pessoas que não sentem medo de buscar além do conhecimento já existente.

Agradecimentos

Agradeço à minha família por estar sempre ao meu lado me incentivando nas minhas escolhas e compartilhando minhas conquistas. Em especial agradeço à minha esposa Monique por dividir os momentos de alegria e por me ensinar ser uma pessoa melhor a cada dia. Também quero agradecer aos colegas e amigos Lucas, Vanessa, William, Josene, Guilherme, Helen, Tiago, Taína, Cíntia e Janice que fizeram de alguma forma parte do pesquisador que me tornei.

Ao meu orientador Paulo Gonçalves agradeço pela oportunidade, disponibilidade e paciência. Todas as inúmeras conversas e discussões foram essenciais para o desenvolvimento do trabalho. Meu muito obrigado aos professores Hubert Stassen, Paulo Netz e Paolo Livotto por contribuírem com a minha formação. Não poderia deixar de agradecer também ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo agraciamento da bolsa de doutorado que tornou possível a realização desta pesquisa.

Agradeço ainda à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pela oportunidade da realização de período de doutorado sanduíche através do programa Ciência Sem Fronteiras realizado na Università della Svizzera Italiana - USI sob supervisão do professor Michele Parrinello. Aos amigos e colegas formados durante este período fora: Claudio, Enrico, Federico, Jay, Marco, Omar, Ferruccio, Marta, Daniela, Natalia, Andrea, Pablo, Belu, Patrick, Oliviero, Matteo e Gianluigi.

*"Se cheguei até aqui foi porque me
apoiei no ombro de gigantes".
(Isaac Newton)*

Resumo

A constante emissão de CO₂ na atmosfera devido a fontes antropogênicas despertou uma preocupação crescente em função da sua atuação no efeito estufa. Um número crescente de metodologias para redução da concentração deste gás na atmosfera vem sendo proposta e uma alternativa atrativa é a da inserção do CO₂ em anéis epóxidos para formação de carbonatos cíclicos. Apesar de já existirem inúmeros trabalhos a respeito destas reações, o mecanismo pelo qual elas ocorrem não está completamente esclarecido. Neste trabalho é apresentado o estudo mecanístico da cicloadição de CO₂ em diferentes epóxidos catalisada por líquidos iônicos haleto de alquil-imidazólios, C_nMIm X (n = 1, 2, 3, 4 e X = Cl, Br, I), através da Teoria do Funcional da Densidade empregando-se o funcional ω B97X-D e o conjunto de base 6-31G(d,p) e LanL2DZ (somente para o I). Propuseram-se duas rotas distintas para o mecanismo, uma composta por três etapas e outra composta por somente duas etapas. Ambas as rotas tiveram a primeira etapa como sendo a mais energética e correspondendo à abertura do anel epóxido e mostraram ser competitivas entre si energeticamente. Esta etapa mostrou depender de ambos cátion e ânion do catalisador para ocorrer, onde uma ligação de hidrogênio não clássica com o H2 do imidazólio aparece no estado de transição. Verificou-se que no geral a energia de ativação da reação diminui com o aumento da cadeia alquílica do cátion imidazólio assim como diminui com o aumento do caráter nucleofílico do haleto (Cl > Br > I). O substituinte do anel epóxido também exerce influência sobre a energia de ativação da reação, porém não há uma tendência bem definida. Constatou-se que o sítio mais favorável para ataque nucleofílico é o carbono não substituído do anel epóxido tanto pela diferença de energia quanto por análise de índices de reatividade de Fukui e de interações não covalentes. Uma análise de 14 funcionais da densidade e do método perturbativo de segunda ordem MP2 em comparação ao método composto G4MP2 revelaram a forte dependência das energias de ativação com o método empregado. Através de cálculos de dinâmica molecular clássica foi possível estudar dinamicamente o sistema brometo de 1-butil-3-metil imidazólio, o óxido de estireno e o CO₂ e notou-se a formação de duas fases com a presença de uma interface. Adicionalmente, observou-se que a probabilidade da reação ocorrer no *bulk* do líquido iônico é maior, pois a proporção catalisador/substrato é maior nesta região. Por meio da dinâmica molecular de Born-Oppenheimer constatou-se que o anel epóxido também pode ser ativado através de interações com os hidrogênios H4 e H5 do anel imidazólio.

Palavras-chaves: Cicloadição de CO₂. Epóxidos. Líquidos iônicos. Teoria do Funcional da Densidade. Dinâmica clássica. Dinâmica de Born-Oppenheimer.

Abstract

MECHANISTIC INVESTIGATION OF ORGANIC CYCLES FOR CO₂ FIXATION IN THE PRESENCE OF IONIC LIQUIDS: A THEORETICAL AND COMPUTATIONAL APPROACH

The constant emission of CO₂ into the atmosphere due to anthropogenic sources has generated a growing concern regarding the greenhouse effect. Many methodologies to reduce the atmospheric CO₂ concentration have been proposed and an alternative is the insertion of CO₂ into epoxides to form cyclic carbonates. Although there are a lot of studies in this area, the reaction mechanism by which they occur is still unclear. In this work the cycloaddition mechanism of CO₂ into different epoxides catalyzed by alkyl-imidazolium halide ionic liquids, C_nMIm X (n = 1, 2, 3, 4 e X = Cl, Br, I), is presented. Density Functional Theory in conjunction with the functional ωB97X-D and 6-31G(d,p) and LanL2DZ (for I atoms) basis sets were employed. Two distinct routes were proposed for the mechanism: one composed of three steps and another composed by only two steps. Both routes showed that the first step regarding the epoxide ring opening is the determined one and they are energetically competitive with each other. This step depends on both cation and anion from the catalyst to proceed through a non-classical hydrogen bond in the transition state. It was found that the activation energy decreases with the chain length of the alkyl group from the imidazolium ring as well as with the nucleophilic character of the halide (Cl > Br > I). The epoxide ring substituent also exerts influence on the activation energy of this reaction, but there is no well defined behaviour. The most favourable site for nucleophilic attack is the non-substituted epoxide ring carbon as was shown by the reaction energy difference and through reactive Fukui index and non-covalent interaction (NCI) analysis. 14 exchange-correlation density functionals were investigated and compared to the well established second order perturbation theory (MP2) method and G4MP2 composite method. One found out that the activation energies strongly depends on the chosen method. Through classical molecular dynamics it was possible to study the system 1-butyl-3-methyl-imidazolium bromide together with styrene oxide and CO₂ e the formation of two phases with the presence of an interface was observed. Additionally, it was shown that the probability of the reaction to occur in the ionic liquid bulk is bigger because the catalyst/substrate proportion is bigger in this region. Born-Oppenheimer molecular dynamics was used to prove that the H4 and H5 hydrogen atoms from the imidazolium ring may interact with the oxygen atom from the epoxide and activate the C–O bond for the reaction to proceed.

Keywords: Cycloaddition of CO₂. Epoxides. Ionic liquids. Density Functional Theory. Classical molecular dynamics. Born-Oppenheimer molecular dynamics.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Concentração de CO ₂ atmosférico (em ppm) em função do tempo em anos.	19
Figura 2 – Anomalias da temperatura da superfície da Terra ao longo dos anos em comparação à temperatura média do século 20.	20
Figura 3 – Conversão do CO ₂ em carbonato cíclico a partir de um epóxido.	21
Figura 4 – Forma do potencial de Lennard-Jones separado em uma contribuição repulsiva, V_{LJ}^r , e uma contribuição atrativa, V_{LJ}^a	26
Figura 5 – Diagrama do ciclo autoconsistente de Kohn-Sham.	44
Figura 6 – Representação da densidade eletrônica em função do eixo de ligação para uma molécula diatômica.	53
Figura 7 – Nomenclaturas e abreviações associadas às diferentes moléculas de epóxido e cátions derivados do imidazólio utilizadas no estudo do mecanismo de reação.	59
Figura 8 – Símbolos utilizados para os principais átomos do sistema.	60
Figura 9 – Perfil da energia de ativação para a reação de inserção de CO ₂ em óxido de estireno não catalisada.	65
Figura 10 – Geometrias obtidas para o intermediário e estados de transição na cicloadição de CO ₂ em STYO sem a presença de catalisador.	66
Figura 11 – Esquema das rotas reacionais para a inserção de CO ₂ em STYO catalisado por BMIm Br.	67
Figura 12 – Geometrias obtidas para os intermediários e estados de transição na cicloadição de CO ₂ em <i>R</i> -STYO catalisada por BMIm Br na rota I , caminho A.	69
Figura 13 – Energias livres relativas para a cicloadição do CO ₂ em <i>R</i> -STYO catalisado por BMIm Br.	70
Figura 14 – Distâncias em Å das principais ligações envolvidas no mecanismo de reação da inserção do CO ₂ em <i>R</i> -STYO catalisada por BMIm Br ao longo da coordenada de reação.	71
Figura 15 – Geometrias obtidas para os intermediários e estados de transição na cicloadição de CO ₂ em <i>R</i> -STYO catalisada por BMIm Br na rota I , caminho B.	74
Figura 16 – Geometrias obtidas para os intermediários e estados de transição na cicloadição de CO ₂ em <i>R</i> -STYO catalisada por BMIm Br na rota II , caminho C.	76
Figura 17 – Energias livres relativas para a cicloadição do CO ₂ em <i>S</i> -STYO catalisado por BMIm Br.	78

Figura 18 – Geometrias obtidas para os intermediários e estados de transição na cicloadição de CO ₂ em <i>S</i> -STYO catalisada por BMIm Br na rota I , caminho E.	79
Figura 19 – Geometrias obtidas para os intermediários e estados de transição na cicloadição de CO ₂ em <i>S</i> -STYO catalisada por BMIm Br na rota I , caminho F.	80
Figura 20 – Superfície de potencial eletrostático da molécula STYO mapeada na densidade eletrônica.	82
Figura 21 – Funções de distribuição de probabilidade dos orbitais de fronteira do óxido de estireno.	82
Figura 22 – Superfície de isovalor para o descritor dual do óxido de estireno (0,002 u.a.).	85
Figura 23 – Gráfico das interações não covalentes do estado de transição TS(a-b) juntamente com sua representação tridimensional.	86
Figura 24 – Comparação dos gráficos de NCI dos estados de transição TS(a-b) , TS(f-g) , TS(aa-bb) e TS(dd-ee)	87
Figura 25 – Gráficos de NCI dos estados de transição TS(a-b) e TS(k-l)	88
Figura 26 – Representação tridimensional das interações não covalentes do estado de transição TS(k-l)	88
Figura 27 – Gráficos de NCI dos estados de transição TS(aa-bb) e TS(gg-hh) juntamente com suas representações em 3D.	89
Figura 28 – Energias livres relativas para a inserção de CO ₂ em <i>R</i> -STYO para o caminho A da rota I catalisada por BMIm Cl, BMIM Br e BMIm I.	91
Figura 29 – Efeito do tamanho da cadeia alquílica do catalisador na energia de ativação da abertura do anel do <i>R</i> -STYO.	94
Figura 30 – Perfil das energias livres para a reação de inserção de CO ₂ em diferentes substratos pela rota I	95
Figura 31 – Erros absolutos para a energia de ativação ΔG_1^\ddagger em comparação ao método G2MP4 em função dos diferentes funcionais empregados.	98
Figura 32 – Efeito das correções de dispersão na energia de ativação relativa à abertura do anel epóxido pelo ataque do Br ⁻ ao carbono C1.	99
Figura 33 – Funções de distribuição radial BMIm ⁺ -BMIm ⁺ , BMIm ⁺ -Br ⁻ e Br ⁻ -Br ⁻ do BMIm Br. T = 150°C.	101
Figura 34 – Funções de distribuição radial H2-Br ⁻ , H4-Br ⁻ e H5-Br ⁻ do BMIm Br. T = 150°C.	101
Figura 35 – Vista aproximada da região interfacial do sistema líquido iônico/óxido de estireno.	103

Figura 36 – Densidade numérica das espécies BMIm ⁺ , STYO e CO ₂ em função da distância do centro de massa para o sistema bicomponente BMIm Br + STYO.	104
Figura 37 – Mapa bidimensional do número de moléculas por nm ² das espécies BMIm ⁺ e STYO no sistema bicomponente BMIm Br + STYO.	104
Figura 38 – Funções de distribuição radial BMIm ⁺ -BMIm ⁺ , BMIm ⁺ -Br ⁻ e Br ⁻ -Br ⁻ do sistema bicomponente STYO + BMIm Br. T = 150°C.	105
Figura 39 – Funções de distribuição radial BMIm ⁺ -STYO e STYO-STYO do sistema bicomponente STYO + BMIm Br. T = 150°C.	106
Figura 40 – Funções de distribuição radial H2-Br ⁻ , H4-Br ⁻ e H5-Br ⁻ do sistema bicomponente STYO + BMIm Br. T = 150°C.	107
Figura 41 – Funções de distribuição radial OS-H2, OS-H4 e OS-H5 do sistema bicomponente STYO + BMIm Br. T = 150°C.	107
Figura 42 – Funções de distribuição radial e números de coordenação C1-Br ⁻ e C2-Br ⁻ do sistema bicomponente STYO + BMIm Br. T = 150°C.	108
Figura 43 – Vista aproximada da região interfacial do sistema líquido iônico/óxido de estireno/CO ₂	109
Figura 44 – Densidade numérica das espécies BMIm ⁺ , STYO e CO ₂ em função da distância do centro de massa para o sistema tricomponente BMIm Br + STYO + CO ₂	110
Figura 45 – Mapa bidimensional do número de moléculas por nm ² das espécies BMIm ⁺ , STYO e CO ₂ no sistema tricomponente BMIm Br + STYO + CO ₂	111
Figura 46 – Funções de distribuição radial BMIm ⁺ -BMIm ⁺ , BMIm ⁺ -Br ⁻ e Br ⁻ -Br ⁻ do sistema tricomponente STYO + BMIm Br + CO ₂ . T = 150°C.	112
Figura 47 – Funções de distribuição radial e números de coordenação H2-OS, H4-OS e H5-OS do sistema tricomponente STYO + BMIm Br + CO ₂ . T = 150°C.	112
Figura 48 – Funções de distribuição radial e números de coordenação C1-Br ⁻ e C2-Br ⁻ do sistema tricomponente STYO + BMIm Br + CO ₂ . T = 150°C.	113
Figura 49 – Funções de distribuição radial BMIm ⁺ -CO ₂ , STYO-CO ₂ e OS-CO do sistema tricomponente STYO + BMIm Br + CO ₂ . T = 150°C.	114
Figura 50 – Perfil da densidade média para o BMIm ⁺ na interface instantânea para os sistemas líquido-vapor e bi e tricomponentes.	115
Figura 51 – Perfil da densidade média na interface instantânea para o STYO nos sistemas bi e tricomponentes e para o CO ₂ no sistema tricomponente.	115
Figura 52 – Função distribuição de probabilidade dos ângulos C2 _I -H2-OS e C2-C1-Br ⁻ nos sistemas bi e tricomponente.	117

Figura 53 – Função distribuição de probabilidade do ângulo CO-OS-C2 com distância $d_{CO-OS} \leq 2,5 \text{ \AA}$ para o sistema tricomponente STYO + BMIm Br + CO ₂	118
Figura 54 – Distribuição do ângulos C2-C1-Br ⁻ em função do ângulo C2 _I -H2-OS satisfazendo os critérios $d_{OS-H2} \leq 2,5 \text{ \AA}$ e $d_{Br^- - C1} \leq 3,3 \text{ \AA}$, simultaneamente.	119
Figura 55 – Funções de distribuição radial BMIm ⁺ -Br ⁻ , H2-H2, BMIm ⁺ -Br ⁻ e Br ⁻ -Br ⁻ para o sistema BMIm Br + STYO + CO ₂ por dinâmica clássica (MD) e de Born-Oppenheimer (BOMD). T = 150°C, NVT.	120
Figura 56 – Funções de distribuição radial H2-Br ⁻ , H4-Br ⁻ e H5-Br ⁻ para o sistema BMIm Br + STYO + CO ₂ por dinâmica clássica (MD) e de Born-Oppenheimer (BOMD). T = 150°C, NVT.	121
Figura 57 – Funções de distribuição combinada para as RDFs H2-Br ⁻ e H4-Br ⁻ no caso clássico e quântico.	122
Figura 58 – Distâncias mínimas OS-H2, OS-H4, OS-H5, CO-OS, C1-Br ⁻ e C2-Br ⁻ ao longo da simulação de BOMD. T = 150°C, NVT.	122
Figura 59 – Mapa da isosuperfície (0,001 u.a.) da diferença de densidade eletrônica entre a molécula de óxido de estireno isolada e em líquido iônico calculada em nível DFT utilizando o funcional PBE-D3.	124
Figura 60 – Função de distribuição radial OS-H2 para a dinâmica de Born-Oppenheimer ao longo do tempo de simulação. T = 150°C, NVT.	125
Figura 61 – Função de distribuição radial H2-H2 para a dinâmica de Born-Oppenheimer ao longo do tempo de simulação. T = 150°C, NVT.	126
Figura 62 – Intermediários e estado de transição para a reação de hidrólise para formação de diol como subproduto no caminho A da rota I na presença do catalisador BMIm Br.	142
Figura 63 – Estados de transição para a reação de hidrólise catalisada por BMIm Cl e BMIm I.	142
Figura 64 – Energias de ativação relativas ao funcional ω B97X-D para a reação de hidrólise do intermediário Int b em função do ânion do catalisador.	143
Figura 65 – Cargas ChelpG obtidas por cálculo ω B97X-D/6-31+G(d,p) para a molécula de óxido de estireno.	144
Figura 66 – Geometria de equilíbrio da molécula de óxido de estireno.	149
Figura 67 – Perfil torcional da fenila na molécula de STYO.	150
Figura 68 – Frequências vibracionais derivadas do campo de força (FF) e de cálculo quântico (MQ) para o STYO.	150
Figura 69 – Função de distribuição radial STYO-STYO para o sistema óxido de estireno puro. T = 150°C e p = 5 bar.	151

Figura 70 – Número de espécies BMIm ⁺ e STYO em função da distância do centro de massa no eixo z para o sistema bicomponente BMIm Br + STYO.	152
Figura 71 – Número de espécies BMIm ⁺ , STYO e CO ₂ em função da distância do centro de massa no eixo z para o sistema tricomponente BMIm Br + STYO + CO ₂	153
Figura 72 – Mapa bidimensional do número de moléculas por nm ² da espécie BMIm ⁺ no sistema bicomponente BMIm Br + STYO e tricomponente BMIM Br + STYO + CO ₂	154
Figura 73 – Mapa bidimensional do número de moléculas por nm ² da espécie STYO no sistema bicomponente BMIm Br + STYO e tricomponente BMIM Br + STYO + CO ₂	154
Figura 74 – Função distribuição de probabilidade do ângulo C2 _I -H2-OS com distância $d_{OS-H2} \leq 2,5 \text{ \AA}$ para o sistema bicomponente STYO + BMIm Br.	156
Figura 75 – Função distribuição de probabilidade do ângulo C2 _I -H2-OS com distância $d_{OS-H2} \leq 2,5 \text{ \AA}$ para o sistema tricomponente STYO + BMIm Br + CO ₂	156
Figura 76 – Função distribuição de probabilidade do ângulo C2-C1-Br ⁻ com distância $d_{Br^- - C1} \leq 3,3 \text{ \AA}$ para o sistema bicomponente STYO + BMIm Br.	157
Figura 77 – Função distribuição de probabilidade do ângulo C2-C1-Br ⁻ com distância $d_{Br^- - C1} \leq 3,3 \text{ \AA}$ para o sistema tricomponente STYO + BMIm Br + CO ₂	157
Figura 78 – Função de distribuição acumulada dos ângulos C2 _I -H2-OS com distância $d_{OS-H2} \leq 2,5 \text{ \AA}$ e C2-C1-Br ⁻ com distância $d_{Br^- - C1} \leq 3,3 \text{ \AA}$ para o sistema bicomponente STYO + BMIm Br.	158
Figura 79 – Função de distribuição acumulada dos ângulos C2 _I -H2-OS com distância $d_{OS-H2} \leq 2,5 \text{ \AA}$, C2-C1-Br ⁻ com distância $d_{Br^- - C1} \leq 3,3 \text{ \AA}$ e CO-OS-C2 com distância $d_{CO-OS} \leq 2,5 \text{ \AA}$ para o sistema tricomponente STYO + BMIm Br + CO ₂	158

Lista de tabelas

Tabela 1 – Descrição dos funcionais da densidade eletrônica quanto à natureza. . .	49
Tabela 2 – Energias de ativação (em kcal mol ⁻¹) para o mecanismo de inserção de CO ₂ em STYO na ausência de catalisador.	66
Tabela 3 – Energias de estabilização em kcal mol ⁻¹ (ω B97X-D) do Int b em relação ao seu sistema conjugado.	72
Tabela 4 – Energias livres de ativação para a inserção de CO ₂ em STYO catalisado por BMIm Br para os caminhos A, B, C e D da rota I e F, G, H e I da rota II	73
Tabela 5 – Índices condensados de Fukui para o oxigênio OS e para os carbonos não substituído (C1) e substituído (C2) do anel das moléculas de OXI, MOXI e STYO. Os valores em negrito indicam as posições preferenciais de ataque e os valores referem-se a cargas NPA.	83
Tabela 6 – Energias livres de ativação em kcal mol ⁻¹ para a inserção de CO ₂ catalisada por BMIm X (X=Cl, Br, I) relativas ao funcional ω B97X-D.	90
Tabela 7 – Energias livres em kcal mol ⁻¹ para a inserção de CO ₂ catalisada por BMIm Cl. Ataque nucleofílico as carbonos C1 e C2.	92
Tabela 8 – Energias livres de ativação em kcal mol ⁻¹ para a inserção de CO ₂ catalisada por BMIm X (X=Cl, Br, I) para o caminho C da rota II relativas ao funcional ω B97X-D.	93
Tabela 9 – Influência do cátion na energia livre de ativação (em kcal mol ⁻¹) referente à abertura do anel epóxido. Os dados referem-se ao funcional ω B97X-D e ao ataque ao carbono C1 da rota I.	93
Tabela 10 – Energias livres de ativação em kcal mol ⁻¹ relativas à primeira etapa da reação da rota I, caminhos A e B. Dados referentes ao funcional ω B97X-D.	95
Tabela 11 – Energias de ativação em kcal mol ⁻¹ para a conversão de CO ₂ em carbonato cíclico catalisado por BMIm Cl e BMIm Br. Caminho A da rota I	97
Tabela 12 – Parâmetros geométricos do primeiro estado de transição para as rotas I e II com ataque ao carbono C1 do <i>S</i> -STYO.	116

Lista de abreviaturas e siglas

AMBER	Campo de força AMBER
B3LYP	Funcional de Lee, Yang e Parr com 3 parâmetros de Becke
B3PW91	Funcional de Perdew e Wang com 3 parâmetros de Becke
B88	Funcional de troca de Becke
B97-D	Funcional de Grimme com correção de dispersão
BLYP	Funcional de Becke, Lee, Yang e Parr
BMI ^{m+}	cátion 1-butil-3-metil-imidazólio
BMK	Funcional híbrido dependente da energia cinética da densidade de Boese e Martin
BOMD	Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer, do inglês <i>Born-Oppenheimer Molecular Dynamics</i>
C2 ₁	Carbono C2 do anel imidazólio
C1	Carbono não substituído do anel epóxido
C2	Carbono substituído do anel epóxido
CAM-B3LYP	Funcional B3LYP com método de atenuação de Coulomb
CHARMM	Campo de força CHARMM
ChelpG	Cargas derivadas do Potencial Eletrostático utilizando um método de <i>Grid</i> , do inglês <i>Charges from Electrostatic Potentials using a Grid-based method</i>
CI	Interação de Configurações, do inglês <i>Configuration Interaction</i>
CO	Carbono do CO ₂
D,D2	Correção de dispersão D2 de Grimme
D3	Correção de dispersão D3 de Grimme
D3BJ	Correção de dispersão D3 de Grimme com amortecimento de Becke-Johnson

DAM	Desvio Absoluto Médio
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
EMIm ⁺	cátion 1-etil-3-metil-imidazólio
EOXI	Etil oxirano
ESP	Superfície de Potencial Eletrostático, do inglês <i>Electrostatic Surface Potential</i>
ESRL	<i>Earth System Research Laboratory</i>
FF	Campo de força (<i>Force field</i>)
G4MP2	Método Gaussian-G4 com perturbação de segunda ordem
GEE	Gases de efeito estufa
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado, do inglês <i>Generalized Gradient Approximation</i>
GROMOS	Campo de força GROMOS
GTH	potencial de Goedecker-Teter-Huter
H2	Hidrogênio H2 do anel imidazólio
H4	Hidrogênio H4 do anel imidazólio
H5	Hidrogênio H5 do anel imidazólio
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg-Kohn
HOMO	Orbital ocupado de mais baixa energia, do inglês <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
IEFPCM	Formulação integral das equações do modelo do contínuo polarizável, do inglês <i>Integral Equation Formalism version of the Polarizable Continuum Model</i>
IRC	Coordenada Intrínseca de Reação, do inglês <i>Intrinsic Reaction Coordinate</i>
IV	Infravermelho
KS	Kohn-Sham

KS-SCF	Método Autoconsistente de Kohn-Sham, do inglês <i>Kohn-Sham Self Consistent Field</i>
LanL2DZ	Pseudopotencial de Los Alamos
LC	Correção de Longo Alcance, do inglês <i>Long Range Corrected</i>
LC- ω PBE	Funcional PBE com correção de longo alcance
LDA	Aproximação da Densidade Local, do inglês <i>Local Density Approximation</i>
LH	Ligação de Hidrogênio
LHNC	Ligação de Hidrogênio Não Clássica
LI	Líquido Iônico
LJ	Lennard-Jones
LR	Longo Alcance, do inglês <i>Long Range</i>
LSDA	Aproximação da Densidade Local de Spin, do inglês <i>Local Spin Density Approximation</i>
LUMO	Orbital desocupado de mais baixa energia, do inglês <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
LYP	Funcional de correlação de Lee, Yang e Parr
M06	Funcional híbrido <i>meta</i> -GGA M06 de Minnesota
M06L	Funcional <i>meta</i> -GGA M06L de Minnesota
M06-2X	Funcional híbrido <i>meta</i> -GGA M06-2X de Minnesota
M06HF	Funcional híbrido <i>meta</i> -GGA de Minnesota com 100% de funcional exato de troca
<i>meta</i> -GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado com adição do laplaciano da densidade eletrônica ou da energia cinética da densidade
MMIm ⁺	cátion 1,3-dimetil-imidazólio
MOXI	Metil oxirano
MP2	Método perturbativo de segunda ordem de Møller-Plesset
NCI	Interação Não Covalente, do inglês <i>Non-Covalent Interaction</i>
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>

NPT	<i>ensemble</i> a número de partículas, pressão e temperatura constantes
NVT	<i>ensemble</i> a número de partículas, volume e temperatura constantes
NPA	Análise de População Natural, do inglês <i>Natural Population Analysis</i>
OC	Oxigênio do CO ₂
OPLS	Campo de força OPLS
OS	Oxigênio do anel epóxido
OXI	Oxirano
PBE	Funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof
PBE0	Funcional híbrido de Perdew, Burke e Ernzerhof
PME	Malha de Partículas de Ewald, do inglês <i>Particle Mesh Ewald</i>
PMIm ⁺	cátion 1-metil-3-propil imidazólio
ppm	Partes por milhão
PW91	Funcional de Perdew e Wang
RDF	Função de Distribuição Radial, do inglês <i>Radial Distribution Function</i>
RMN	Ressonância magnética nuclear
SR	Curto alcance, do inglês <i>Short Range</i>
STYO	Óxido de estireno
TF	Thomas-Fermi
TraPPE	Campo de força TraPPE
TS	Estado de Transição, do inglês <i>Transition State</i>
UV	Ultravioleta
VOXI	Vinil oxirano
VWN	Interpolação de Vosko, Wilk e Nusair
X3LYP	Funcional de Xu e Goddard
ZPE	Energia de Ponto Zero, do inglês <i>Zero Point Energy</i>
ω B97X	Funcional híbrido com correção de longo alcance de Head-Gordon
ω B97X-D	Funcional híbrido com correção de longo alcance de Head-Gordon com correção de dispersão D2 de Grimme

Sumário

	INTRODUÇÃO	19
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
1.1	QUÍMICA COMPUTACIONAL	23
1.2	DESCRIÇÃO CLÁSSICA DO SISTEMA	23
1.3	O CAMPO DE FORÇA MOLECULAR	24
1.3.1	Campos de Força para Descrição de Líquidos Iônicos	25
1.3.1.1	Interações de Dispersão	26
1.3.1.2	Interações Eletrostáticas	27
1.3.1.3	Potencial de Estiramento e de Deformação Angular	28
1.3.1.4	Potencial de Deformação de Diedros	28
1.4	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	29
1.4.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	30
1.4.2	Princípio Variacional	32
1.4.3	A Densidade Eletrônica Como Variável Fundamental	34
1.4.3.1	O Modelo de Thomas-Fermi	36
1.4.3.2	Teoremas de Hohenberg e Kohn e o Método da Procura Restrita de Levy	37
1.4.3.3	Equações de Kohn-Sham da DFT	40
1.4.3.4	Aproximações Para o Funcional de Troca-Correlação	44
1.4.4	Descritores de Reatividade Química	49
1.4.5	Interações Não Covalentes	52
1.5	A DINÂMICA MOLECULAR DE BORN-OPPENHEIMER	54
2	METODOLOGIA	58
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
3.1	CÁLCULOS QUÂNTICOS VIA DFT	65
3.1.1	Reação de Cicloadição Não Catalisada	65
3.1.2	Reação de Cicloadição Catalisada	67
3.1.2.1	Inserção de CO ₂ em R-STYO	67
3.1.2.2	Inserção de CO ₂ em S-STYO	77
3.1.2.3	Reatividade Química a Partir de Descritores de Reatividade	81
3.1.2.4	Análise das Interações Não Covalentes	84
3.1.3	Efeito do Nucleófilo na Energia de Ativação	89
3.1.4	Efeito do Cátion na Energia de Ativação	93
3.1.5	Efeito do Substituinte do Anel Epóxido na Energia de Ativação	94

3.1.6	Comparação entre Funcionais da Densidade para Descrição da Reação de Inserção do CO ₂ em STYO	96
3.2	CÁLCULOS DE DINÂMICA MOLECULAR CLÁSSICA	100
3.2.1	Dinâmica Molecular do Brometo de 1-Butil-3-Metil-Imidazólio	100
3.2.2	Interação Entre Óxido de Estireno e Brometo de 1-Butil-3-Metil-Imidazólio	102
3.2.3	Interação Entre Óxido de Estireno, Brometo de 1-Butil-3-Metil-Imidazólio e CO ₂	108
3.2.4	Avaliação da Interface Instantânea	113
3.2.5	CrITÉRIOS para Formação de um Estado de Transição	116
3.3	CÁLCULOS DE DINÂMICA MOLECULAR QUÂNTICA PELO MÉTODO DE BORN-OPPENHEIMER	119
4	PERSPECTIVAS	125
5	CONCLUSÕES	127
	Bibliografia	129
	 APÊNDICES	 140
	APÊNDICE A – MECANISMO DA REAÇÃO DE HIDRÓLISE	141
	APÊNDICE B – PARAMETRIZAÇÃO E DINÂMICA MOLECULAR DO ÓXIDO DE ESTIRENO	144
	APÊNDICE C – DADOS DA INTERFACE LÍQUIDO-LÍQUIDO E LÍQUIDO-VAPOR	152
	APÊNDICE D – GRÁFICOS DAS DISTRIBUIÇÕES DE PROBABILIDADE	155
	APÊNDICE E – ARQUIVO DE ENTRADA PARA OS CÁLCULOS DE BOMD	159
	APÊNDICE F – COORDENADAS CARTESIANAS DOS INTERMEDIÁRIOS E ESTADOS DE TRANSIÇÃO	162

INTRODUÇÃO

Energia é um requisito para a existência de vida e para o desenvolvimento e pode ser produzida de diversas maneiras, sendo a mais usual a queima de combustíveis fósseis para geração de energia elétrica e cinética.¹ Porém, a queima de combustíveis fósseis gera gases de efeito estufa (GEE) como produtos, em especial dióxido de carbono (CO_2), e é a atividade antropogênica que mais emite esse gás, correspondendo por aproximadamente 95% da emissão total global anual.²

O CO_2 por si só é um composto de extrema importância na natureza, fazendo parte do processo de fotossíntese. Contudo, enquanto que a emissão de CO_2 em 2014 foi de 395,55 ppm, estima-se que os processos naturais conseguem absorver apenas metade dessa quantidade, o que acarreta em um aumento contínuo desse gás na atmosfera, conforme pode ser observado na Figura 1.³

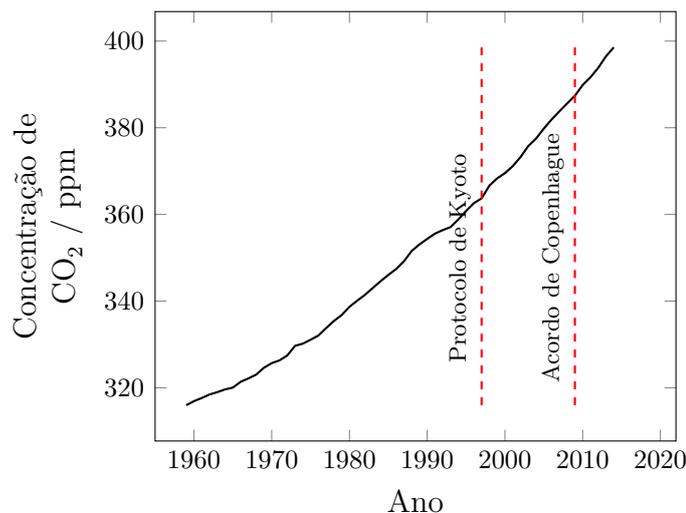


Figura 1 – Concentração de CO_2 atmosférico (em ppm) em função do tempo em anos.

Fonte: ftp://aftp.cmdl.noaa.gov/products/trends/co2/co2_annmean_mlo.txt, junho de 2015.

Existe um consenso de que as mudanças climáticas globais estão associadas ao acúmulo dos GEE⁴ e formulações de leis internacionais e ações corretivas, especialmente após o Protocolo de Kyoto (1997), foram criadas com a finalidade de forçar os países signatários a reduzirem a emissão desses gases e explorarem energias renováveis.⁵ Apesar disso, a taxa anual média de aumento da concentração de CO_2 aumentou de 1,9 ppm por ano entre os anos de 1995 e 2004 para 2,1 ppm por ano na última década (2005-2014).³ Atualmente a emissão de CO_2 é pelo menos duas vezes e meia maior do que no início dos anos 60, quando a taxa anual média era de 0,7 ppm por ano. De acordo com o *Earth System Research Laboratory* (ESRL) do NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*):

Before the Industrial Revolution in the 19th century, global average CO₂ was about 280 ppm. During the last 800,000 years, CO₂ fluctuated between about 180 ppm during ice ages and 280 ppm during interglacial warm periods. Today's rate of increase is more than 100 times faster than the increase that occurred when the last ice age ended.⁶

Esse constante aumento das concentrações de CO₂ na atmosfera é preocupante pois existe uma mesma tendência para o aumento da temperatura da superfície terrestre (oceanos e continentes) conforme pode-se notar na [Figura 2](#) em que está representada a anomalia da temperatura média anual em relação à temperatura média do século 20. A partir do ano de 1950, a temperatura aumenta de modo essencialmente linear.

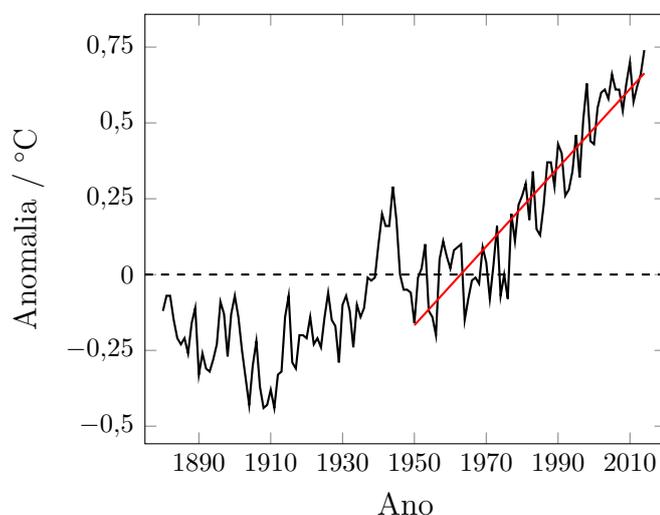


Figura 2 – Anomalias da temperatura da superfície da Terra ao longo dos anos em comparação à temperatura média do século 20.

Fonte: http://www.ncdc.noaa.gov/cag/time-series/global/globe/land_ocean/ytd/12/1880-2015.csv, junho de 2015.

Sendo assim, no que tange ao aquecimento global, a limpeza dos gases de combustão, em particular a tecnologia de separação do CO₂, tornou-se um problema crescente nos processos de combustão. O estado da arte para reduzir esse gás dos gases de combustão é principalmente o processo de lavagem com aminas para formação de carbamatos⁷⁻⁹ e tem sido utilizado pela indústria de gás natural há 60 anos.¹⁰ Entretanto, os problemas advindos desse processo, ao se utilizar soluções aquosas de aminas, são de sua alta corrosividade, do seu calor de reação, da decomposição e evaporação do solvente, da toxicidade e da energia necessária para regeneração do solvente.^{7,9}

Em função desses fatores, uma grande atenção tem sido destinada à captura, fixação e utilização do CO₂ nas últimas décadas.¹¹ Em termos dos conceitos de sustentabilidade química e do ponto de vista da síntese orgânica ele é uma fonte renovável de carbono facilmente disponível e uma unidade de carbono para sínteses, tendo outras vantagens como seu baixo valor, facilidade de manejo, não toxicidade e não inflamabilidade.^{12,13}

Entretanto, o CO_2 é um composto muito estável (bastante inerte quimicamente) em função do seu alto estado de oxidação e estabilidade termodinâmica. Isso torna seu uso em reações químicas limitado, geralmente necessitando-se de compostos altamente reativos e catalisadores.^{13,14} Contudo, devido à deficiência eletrônica do carbono, o CO_2 possui alta afinidade com reagentes nucleofílicos e reagentes com capacidade de doar elétrons. Isso levou à investigação de substratos contendo oxigênio, nitrogênio e com ligações insaturadas carbono-carbono para utilização com o CO_2 na produção de reagentes orgânicos.¹⁴

Um dos processos mais interessantes e promissores é a inserção do CO_2 atmosférico em epóxidos, via cicloadição, para formar carbonatos cíclicos de cinco membros (Figura 3), os quais podem ser utilizados como eletrólitos em baterias secundárias, monômeros de policarbonatos e poliuretanos, solventes polares apróticos e como matéria-prima para outras reações químicas.^{15,16} Desse modo, uma variedade de catalisadores homogêneos foram desenvolvidos para a síntese desses carbonatos, tais quais: aminas e fosfinas,¹⁷⁻¹⁹ haletos de metais alcalinos e sais de ônio,²⁰⁻²² compostos organometálicos,^{23,24} adutos de carbenos *N*-heterocíclicos²⁵ e especialmente líquidos iônicos^{16,26-31} (LIs).

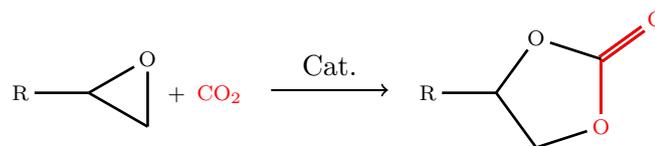


Figura 3 – Conversão do CO_2 em carbonato cíclico a partir de um epóxido.

Neste quesito os líquidos iônicos se apresentam como uma excelente alternativa a outros catalisadores pelo fato de se enquadrarem no conceito da química verde, das suas propriedades únicas de não volatilidade, não inflamabilidade, reciclabilidade, habilidade de solubilizar uma gama de compostos e seletividade.^{7,12,32}

Apesar do fato de inúmeras reações estarem sendo estudadas para o desenvolvimento de novas alternativas para a fixação do dióxido de carbono, os mecanismos pelos quais tais reações ocorrem foram pouco estudadas experimentalmente, principalmente devido às dificuldades associadas ao processo e ainda apresentam ambiguidade. Desse modo, é de extrema relevância científica que se estenda e se investigue mais profunda e detalhadamente os mecanismos de inserção do CO_2 em epóxidos, em particular com o uso de LIs como catalisadores, para que seja possível deslindar as suas rotas preferenciais. Adicionalmente, a identificação das etapas limitantes da reação é de importante cunho científico-tecnológico já que pode fornecer informações em escala microscópica que serviriam para melhorar a atividade catalítica dos catalisadores atualmente empregados.

Computacionalmente o processo de investigação mecanística é muito mais vantajoso pois não há a necessidade de se investir em reagentes e em técnicas de ponta para análise. Complementarmente, a partir de cálculos baseados em métodos de primeiros princípios

ou a Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*)^{33,34} é possível analisar intermediários da reação, o que é extremamente desafiador experimentalmente. Além do mais, encontrar e avaliar energeticamente cada espécie e intermediário assim como a interconversão entre eles se torna altamente viável.

Nos últimos anos o número de trabalhos teóricos baseados em DFT relacionados com o mecanismo de cicloadição do CO₂ em epóxidos tem aumentado. Diferentes sistemas catalíticos foram estudados tais quais aqueles derivados de zinco,³⁵⁻³⁷ complexos de metais de transição,³⁸⁻⁴⁰ complexos de metal salen,^{41,42} alcanolaminas,⁴³ sais de amônio^{44,45} e guanidíneo,⁴⁵ aminoácido/KI,⁴⁶ carbenos *N*-heterocíclicos⁴⁷ e LIs.^{12,16,48,49} Porém, a maioria dos estudos realizados até o momento para esses tipos de sistemas se restringem a cálculos estáticos em que a influência do solvente geralmente não é levada em consideração ou é tratada implicitamente.

O presente trabalho propõe a utilização de cálculos quânticos para estudar o mecanismo de cicloadição do dióxido de carbono em diferentes moléculas de epóxido sob a ação de líquidos iônicos haletos de alquil-metil-imidazólio como catalisador. Tanto o efeito do grupo substituinte do anel imidazólio quanto do anel epóxido nas energias de ativação foi analisado. Para entender a influência da força do nucleófilo nos rendimentos da reação, utilizaram-se o cloreto, o brometo e o iodeto de 1-butil-3-metil-imidazólio no estudo da inserção de CO₂ em óxido de estireno. A reatividade química dos sistemas foi analisada por meio de descritores de reatividade química assim como através de interações não covalentes. Uma possível rota mecanística é proposta para a reação de hidrólise como subproduto. Utilizaram-se 14 funcionais de troca-correlação da densidade assim como o método perturbativo de segunda ordem MP2 e o método composto G4MP2 para verificar como a energia de ativação é modificada e dependente do método empregado. A dinâmica molecular clássica foi empregada para estudar o sistema em fase condensada e extrair informações estruturais e compreender a interação entre os componentes. Analogamente, cálculos de dinâmica molecular quântica por meio do método de Born-Oppenheimer foram realizados para uma porção reduzida do sistema clássico como ponto inicial para o estudo da reação de cicloadição de CO₂ em fase condensada.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 QUÍMICA COMPUTACIONAL

A Química Computacional pode ser considerada um subcampo da química teórica e está cada vez mais ocupando uma posição de destaque no ensino e pesquisa de química. Enquanto que a química teórica se caracteriza pelo desenvolvimento de métodos e modelos matemáticos que sejam capazes de representar, quantificar e prever propriedades de sistemas químicos, na química computacional tem-se a transcrição desses métodos matemáticos em códigos que possam ser interpretados por computadores de modo que seja possível resolver problemas complexos de modo eficiente. A química computacional pode ser aplicada nas mais diversas áreas da ciência e é utilizada para a modelagem e simulação de sistemas gasosos, líquidos e sólidos.

O avanço na informática causado pela melhora tanto do *hardware* como do *software* nas últimas décadas impulsionou o crescimento e popularização da química computacional no estudo de biomoléculas, polímeros, drogas, moléculas inorgânicas e orgânicas, entre outros.⁵⁰ Entre as propriedades que se pode estudar computacionalmente estão a geometria molecular, energias de moléculas e estados de transição, reatividade química, espectros de infravermelho (IV), ultravioleta (UV) e ressonância magnética nuclear (RMN), energias de interação, ligações químicas, estados excitados e propriedades termodinâmicas.⁵⁰⁻⁵²

Com relação à sua classificação, a química computacional pode ser essencialmente dividida em dois ramos: o clássico e o quântico. Simplificadamente, os métodos clássicos são aqueles onde os graus de liberdade eletrônicos são tratados implicitamente na interação entre átomos que são representados como partículas massivas pontuais que podem ou não ter carga. Essas interações interatômicas são descritas através de potenciais clássicos e geralmente apresentam uma forma analítica que se mantém fixa. Por sua vez, os métodos quânticos consideram explicitamente os elétrons como graus de liberdade e as forças que atuam sobre o sistema são calculadas em função dos potenciais envolvendo as variáveis eletrônicas.

1.2 DESCRIÇÃO CLÁSSICA DO SISTEMA

Em uma formulação mais geral da mecânica clássica, dada por Hamilton, um sistema contendo N partículas pode ser representado por um conjunto de coordenadas canônicas $\{(q_i, p_i)\}$. Nessa representação, o conjunto $\mathbf{q} = \{q_i\}$ indica as coordenadas generalizadas do sistema e o conjunto $\mathbf{p} = \{p_i\}$ seus *momenta* conjugados. Cada coordenada (q_i, p_i)

representa um estado instantâneo do sistema no espaço de fases, Γ .^{53,54} Se tomarmos as coordenadas generalizadas q_i como sendo as próprias coordenadas cartesianas ($q_i \equiv r_i$) e os p_i como sendo as componentes do *momentum*, o espaço de fases será de dimensão $6N$ e será possível escrever o hamiltoniano do sistema, $\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$, como:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = T(\mathbf{p}) + V(\mathbf{r}) \quad (1.1)$$

onde $T(\mathbf{p})$ e $V(\mathbf{r})$ são as energias cinética e potencial do sistema, respectivamente.

Desse modo, as equações de movimento de Hamilton são descritas pelo seguinte conjunto de equações:

$$\dot{r}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i} \quad (1.2)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r_i} = -\frac{\partial V}{\partial r_i} = F_i \quad (1.3)$$

onde F_i é a componente da força que atua sobre a i -ésima partícula. Sabendo-se a forma exata do hamiltoniano do sistema, sua dinâmica fica completamente determinada ao integrar-se as equações de movimento. Computacionalmente esse processo é feito através de integração numérica em intervalos discretos de tempo.

A energia cinética total, $T(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N (p_i^2/2m_i)$, do sistema é facilmente calculada uma vez que basta conhecer o *momentum* e massa de cada partícula em cada instante de tempo. Por outro lado, o potencial de interação entre as partículas nem sempre apresenta uma forma simples e geralmente é necessário expressá-la como somas de interações aos pares e introduzir aproximações que tornem possível a resolução do problema.^{55,56}

1.3 O CAMPO DE FORÇA MOLECULAR

No esquema da dinâmica molecular clássica, o potencial do sistema é descrito por uma forma funcional e por um conjunto de parâmetros que juntos definem um campo de força (FF – do inglês *Force Field*). Existem vários campos de força que são empregados no estudo de sistemas de interesse químico e biológico, entre eles AMBER,^{57,58} OPLS,^{59,60} GROMOS^{61,62} e CHARMM.^{63,64} Cada um deles é parametrizado e otimizado de maneira predeterminada para uma série de substâncias e compostos de modo a reproduzir dados experimentais, geralmente no estado condensado, e possuem prós e contras.

1.3.1 Campos de Força para Descrição de Líquidos Iônicos

Uma gama de trabalhos dedicados ao estudo de líquidos iônicos através do uso de campos de força específicos em combinação com o método da dinâmica molecular clássica se encontra disponível atualmente. Dentre eles podem ser citados alguns FFs empregados que diferem entre si pelo tipo de parametrização utilizada. De Andrade et al. fizeram parametrizações para líquidos iônicos do tipo alquil-imidazólio com base na metodologia AMBER.^{65–67} Baseando-se no campo de força OPLS, Canongia Lopes e Pádua desenvolveram um campo de força atômico sistemático para uma série de líquidos iônicos, ao qual será referido como CL&P.^{68–71} Köddermann e colaboradores⁷² propuseram modificações do campo de força CL&P refinando parâmetros intramoleculares para líquidos iônicos do tipo alquil-metil-imidazólio contendo ânions triflato de modo que estes reproduzissem as densidades e coeficientes de auto-difusão. Este trabalho terá foco no uso do campo de força para LIs desenvolvido por Canongia Lopes e Pádua e as formas funcionais apresentadas serão aquelas empregadas neste FF.

A maior parte dos FFs desenvolvidos separa a energia potencial em duas contribuições: a ligada, V_{bond} , e a não ligada, $V_{nonbond}$.

$$V(\mathbf{r}, \theta, \varphi) = V_{bond}(\mathbf{r}, \theta, \varphi) + V_{nonbond}(\mathbf{r}) \quad (1.4)$$

A energia potencial não ligada do campo de força é escrita como uma combinação de interações de dispersão, $V_{LJ}(\mathbf{r})$, e eletrostáticas, $V_C(\mathbf{r})$, enquanto que a energia potencial ligada do campo de força considera a soma de potenciais de estiramento, $V_r(\mathbf{r})$, de deformação angular, $V_\theta(\theta)$, e torcionais, $V_\varphi(\varphi)$. Deste modo, os potenciais ligado e não ligado podem ser escritos pelas seguintes equações:

$$\begin{aligned} V_{bond}(\mathbf{r}, \theta, \varphi) &= \sum_{\alpha}^{moléculas} V_{bond}^{\alpha}(\mathbf{r}, \theta, \varphi) \\ &= \sum_{\alpha}^{moléculas} \{V_r^{\alpha}(\mathbf{r}) + V_{\theta}^{\alpha}(\theta) + V_{\varphi}^{\alpha}(\varphi) + V_{LJ}^{\alpha}(\mathbf{r}) + V_C^{\alpha}(\mathbf{r})\} \\ V_{nonbond}(\mathbf{r}) &= \sum_{\alpha}^{moléculas} \sum_{\beta \neq \alpha} V_{nonbond}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\alpha}^{moléculas} \sum_{\beta \neq \alpha} \{V_{LJ}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) + V_C^{\alpha\beta}(\mathbf{r})\} \end{aligned} \quad (1.5)$$

onde os índices sobrescritos α indicam todas as interações na α -ésima molécula e os índices sobrescritos $\alpha\beta$ indicam as interações que ocorrem entre a α -ésima e a β -ésima molécula compondo o sistema.

1.3.1.1 Interações de Dispersão

As interações de dispersão aparecem devido à presença de dipolos (permanentes ou induzidos) em moléculas e geralmente são associados ao nome de interações de van der Waals. Entre elas estão as forças de dipolo-dipolo, forças de dipolo-dipolo induzido e forças de London. Todas estas interações de dispersão são de curto alcance e apresentam caráter resultante atrativo.^{73,74}

Uma forma bastante empregada para a descrição deste tipo de interação é o potencial de Lennard-Jones (V_{LJ}). Este potencial apresenta um termo atrativo e um termo repulsivo, [Figura 4](#), e pode se expresso em termos dos parâmetros $C^{(6)}$ e $C^{(12)}$ ^{59,73} ou em termos do raio, σ , e da força de interação (ou profundidade do poço de potencial), ϵ ,⁵⁵ conforme a [Equação 1.6](#):

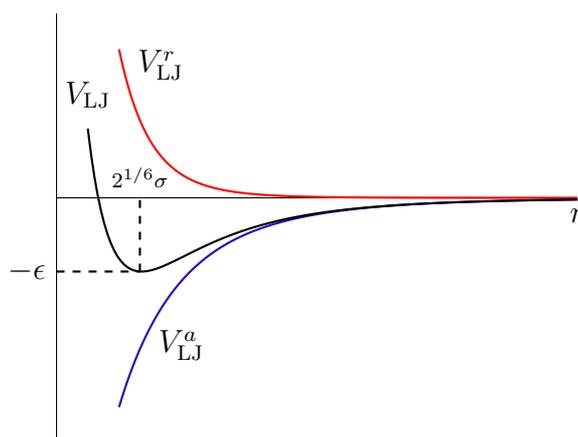


Figura 4 – Forma do potencial de Lennard-Jones separado em uma contribuição repulsiva, V_{LJ}^r , e uma contribuição atrativa, V_{LJ}^a .

$$\begin{aligned}
 V_{LJ}(r_{ij}) &= 4\epsilon_{ij}\lambda_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \\
 &= \lambda_{ij} \left[\frac{C_{ij}^{(12)}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}^{(6)}}{r_{ij}^6} \right]
 \end{aligned}
 \tag{1.6}$$

Os índices i e j aparecem para contabilizar as interações entre a i -ésima e j -ésima partículas, r_{ij} representa a distância entre elas e ϵ_{ij} e σ_{ij} são a força de interação e o raio resultante entre a i -ésima e j -ésima partículas. O parâmetro λ_{ij} pode assumir três valores: 0, 0,5 e 1. O valor 1 aparece quando a interação ocorre entre a i -ésima partícula da molécula α e a j -ésima partícula da molécula β , isto é, quando o potencial de Lennard-Jones é aquele do campo de força intermolecular. Para o V_{intra} , os valores podem ser 0, quando a i -ésima e a j -ésima partículas estão separadas por até duas ligações, e 0,5 se a distância entre as partículas é de exatamente 3 ligações. Para os outros casos o valor de λ é 1.

No caso de partículas de tipos diferentes é necessário saber qual a interação entre elas e para isso se faz o uso de regras de combinação. O campo de força CL&P, por exemplo, assume que o raio σ_{ij} e a força de interação ϵ_{ij} resultantes entre duas partículas distintas i e j são dados pelas médias geométricas:

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} &= (\sigma_{ii} \sigma_{jj})^{1/2} \\ \epsilon_{ij} &= (\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2}\end{aligned}\tag{1.7}$$

Uma grande vantagem do uso do potencial de Lennard-Jones é que ele torna o cálculo das forças computacionalmente eficiente, pois seus termos de potência não precisam ser recalculados e a força resultante da interação entre as partículas i e j pode ser expressa diretamente como:

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_{ij}) = \lambda_{ij} \left[12 \frac{C_{ij}^{(12)}}{r_{ij}^{12}} - 6 \frac{C_{ij}^{(6)}}{r_{ij}^6} \right] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2}\tag{1.8}$$

1.3.1.2 Interações Eletrostáticas

Sistemas moleculares são compostos por vários átomos (partículas) e usualmente se encontram em um estado neutro. Contudo, os átomos componentes das moléculas apresentam carga parcial ou até mesmo o sistema pode conter íons. A presença dessas cargas no sistema acarreta no surgimento de interações do tipo eletrostática entre as partículas. Supondo que o sistema é composto por partículas pontuais carregadas e que o átomo i possua carga elétrica q_i e o átomo j possua carga q_j , a energia de interação resultante entre eles é dada pelo potencial de Coulomb:^{52,55,73,74}

$$V_C(r_{ij}) = \frac{\lambda_{ij} q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}\tag{1.9}$$

onde ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo e λ_{ij} é um parâmetro de amortecimento e tem o mesmo significado e assume os mesmos valores que aquele apresentado para o potencial V_{LJ} . A partir do potencial, a força atuando sobre o átomo i devido ao átomo j pode ser escrita como:

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{\lambda_{ij} q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2}\tag{1.10}$$

Ao contrário das interações dispersivas que são de curto alcance (tendem a zero rapidamente), as interações eletrostáticas são de longo alcance (variam com o inverso da distância) e ultrapassam metade da caixa de simulação para sistemas de tamanhos usuais (da ordem de poucos nm por aresta). Isso introduz complicações computacionais para a

avaliação das forças e faz-se necessário o emprego de métodos que sejam capazes de lidar com isso tais como as somas de Ewald^{55,56} ou malha de partículas de Ewald (PME - do inglês *Particle Mesh Ewald*).⁷⁵

1.3.1.3 Potencial de Estiramento e de Deformação Angular

O potencial de estiramento, $V_r(r_{ij})$, descreve a mudança da energia em função do comprimento de ligação r_{ij} e é medido entre duas partículas diretamente ligadas enquanto que o potencial de deformação angular, $V_\theta(\theta_{ijk})$, envolve três partículas ligadas sequencialmente. Este último potencial descreve a mudança do ângulo θ_{ijk} formado pelos vetores com origem no átomo central. Ambos potenciais são representados por potenciais harmônicos, isto é, por potenciais da forma de Hooke, como apresentado nas equações abaixo:

$$V_r(\mathbf{r}) = \sum_{ij}^{\text{ligações}} \frac{k_{r,ij}}{2} (r_{ij} - r_{ij}^0)^2 \quad (1.11)$$

$$V_\theta(\theta) = \sum_{ijk}^{\text{ângulos}} \frac{k_{\theta,ijk}}{2} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \quad (1.12)$$

onde $k_{r,ij}$ e $k_{\theta,ijk}$ são as constantes de força associadas à ligação e à deformação angular e r_{ij}^0 e θ_{ijk}^0 são o comprimento de ligação e ângulo da geometria de equilíbrio da molécula. Atenta-se para o fato de que as constantes de força para o FF CL&P são duas vezes maiores do que no caso do OPLS puro, pois apresentam um fator $\frac{1}{2}$ multiplicando-as.⁷⁰

A implicação de se utilizar esta forma potencial para descrição de ligações e ângulos é de que o campo de força não serve para descrição da quebra e da formação de ligações químicas, o que envolveria formas funcionais muito mais complexas se possível escrevê-las analiticamente.

1.3.1.4 Potencial de Deformação de Diedros

O diedro molecular é resultante do ângulo φ_{ijkl} formado entre dois planos definidos por um conjunto de quatro átomos (i, j, k e l) ligados sequencialmente, onde um plano é definido pelos três primeiros átomos e o outro pelo três últimos átomos. Em contraste com as outras formas funcionais dos potenciais de interação, os ângulos diedros podem apresentar diferentes mínimos locais de energia e uma forma harmônica não é suficiente para descrever este comportamento. Por isso, emprega-se um potencial periódico para representar estes diedros. No caso do campo de força CL&P, tanto os diedros próprios

quanto os impróprios são descritos pela mesma forma funcional, que no caso é uma expansão de funções cosseno:

$$V_{\varphi}(\varphi) = \sum_{i,j,k,l}^{\text{diedros}} \sum_{m=1}^4 \frac{k_{m,ijkl}}{2} [1 + (-1)^m \cos(m\varphi_{ijkl})] \quad (1.13)$$

onde $k_{m,ijkl}$ é a m -ésima constante de força associada ao diedro formado pelos átomos i, j, k e l e ângulo φ_{ijkl} .

1.4 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Apesar da mecânica clássica descrever com sucesso uma gama de sistemas, existem limitações dessa teoria ao se passar para escalas microscópicas. No mundo atômico as leis que regem o movimento das partículas são as da mecânica quântica e o determinismo apresentado pela descrição clássica agora é perdido. Em seu lugar aparece uma descrição probabilística do sistema e quantidades como posição e *momentum* não podem mais ser determinadas com exatidão simultaneamente, como demonstrado por Heisenberg (1901-1976) em seu famoso Princípio da Incerteza. Matematicamente a desigualdade entre os desvios padrão da posição σ_x e *momentum* σ_p é expressa como $\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}$, onde \hbar é a constante normalizada de Planck $\frac{h}{2\pi}$.^{76,77}

Através de uma analogia entre a óptica ondulatória e a óptica geométrica, Erwin Schrödinger (1887-1961) postulou a existência de uma equação para descrever o movimento de um sistema quântico introduzindo uma função das coordenadas e do tempo, $|\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)\rangle$, chamada de vetor de estado, que descreve como as propriedades do sistema no estado $|\Phi\rangle$ evoluem com o tempo.⁷⁸ Na descrição não relativística do sistema a equação é dada por:^{76,79-81}

$$i\hbar \frac{\partial |\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)\rangle}{\partial t} = \mathcal{H} |\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)\rangle \quad (1.14)$$

onde $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i\}$ e $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_I\}$ indicam o conjunto das posições dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, e \mathcal{H} é o hamiltoniano do sistema. Para um potencial independente do tempo, \mathcal{H} leva em consideração interações coulômbicas clássicas elétron-elétron, elétron-

núcleo e núcleo-núcleo:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} &= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \\
&+ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I,i} \frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I<J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \\
&= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}) \\
&= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}) \\
&= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \mathcal{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})
\end{aligned} \tag{1.15}$$

onde M_I e Z_I são a massa e o número atômico do I -ésimo núcleo, m_e é a massa do elétron, e é a carga elementar e ϵ_0 é a permissividade do vácuo. Além disso, definem-se $\hat{T}_e(\mathbf{r})$, $\hat{V}_{ee}(\mathbf{r})$, $\hat{V}_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ e $\hat{V}_{nn}(\mathbf{R})$ como os operadores de energia cinética dos elétrons, de repulsão elétron-elétron, de atração elétron-núcleo e de repulsão núcleo-núcleo, respectivamente. $\mathcal{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é definido como o hamiltoniano eletrônico do sistema considerando as repulsões devido aos núcleos enquanto que $\hat{H}_e(\mathbf{r})$ é o hamiltoniano eletrônico sem considerar essa contribuição.

Essa substituição leva à uma equação diferencial de primeira ordem no tempo e de segunda ordem no espaço. Para saber como o sistema se comporta em qualquer instante de tempo basta saber a solução da equação para o instante de tempo t_0 .

1.4.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A partir da separação introduzida em (1.15), pode-se considerar o caso em que tem-se os núcleos fixos e utilizar somente o hamiltoniano eletrônico do hamiltoniano total do sistema, da onde o termo de repulsão núcleo-núcleo torna-se apenas uma constante aditiva na energia total.⁸² Adicionalmente, supõe-se que a solução exata da equação de Schrödinger independente do tempo,^{80,81}

$$\mathcal{H}_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})|\Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle = E_k(\mathbf{R})|\Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle \tag{1.16}$$

seja conhecida para este determinado conjunto de posições nucleares para todos os k estados do sistema. Note que, para esse caso, \mathbf{R} passa a se tornar um conjunto de parâmetros.

Para simplificar, o espectro de \mathcal{H}_e é assumido como sendo discreto assim como os autoestados sendo ortonormais para todas as possíveis posições nucleares

$$\langle \Psi_k | \Psi_l \rangle = \delta_{kl} \quad (1.17)$$

com δ_{kl} representando o delta de Kronecker

$$\delta_{kl} = \begin{cases} 1, & \text{se } k = l \\ 0, & \text{se } k \neq l \end{cases} \quad (1.18)$$

Sendo assim, o conjunto $\{|\Psi_k\rangle\}$ forma uma base ortonormal completa e pode ser utilizado para representar o vetor de estado total $|\Phi\rangle$ em (1.14) como uma combinação linear⁸¹

$$|\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} f_k(\mathbf{R}; t) |\Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle \quad (1.19)$$

introduzindo-se $f_k(\mathbf{R}; t)$ como coeficientes dependentes do tempo, permitindo a separação do problema eletrônico e nuclear em duas contribuições, tal como proposto por Born.⁸²

Portanto, utilizando-se essa abordagem e a separação feita em (1.15), a equação (1.14) pode ser reescrita como

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{k=0}^{\infty} f_k(\mathbf{R}; t) |\Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle = \left(- \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \mathcal{H}_e \right) \sum_{k=0}^{\infty} f_k(\mathbf{R}; t) |\Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle \quad (1.20)$$

donde aplicando-se $\langle \Psi_l |$ pela esquerda resulta em:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f_l = \left[- \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + E_l \right] f_l + \sum_k \left[\langle \Psi_l | - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 | \Psi_k \rangle + \sum_I \frac{1}{M_I} \langle \Psi_l | (-i\hbar \nabla_I) | \Psi_k \rangle (-i\hbar \nabla_I) \right] f_k \quad (1.21)$$

onde no último termo fez-se a substituição $\hbar \nabla_I \rightarrow -i\hbar \nabla_I$ sem alteração da equação. Simplificando a notação, obtém-se um conjunto de equações diferenciais acopladas:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f_l = \left[- \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + E_l \right] f_l + \sum_k C_{lk} f_k \quad (1.22)$$

em que identificou-se C_{lk} como o operador exato de acoplamento não adiabático.^{81,83}

$$C_{lk} = \langle \Psi_l | - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 | \Psi_k \rangle + \sum_I \frac{1}{M_I} \langle \Psi_l | (-i\hbar \nabla_I) | \Psi_k \rangle (-i\hbar \nabla_I) \quad (1.23)$$

o qual apresenta um termo que contém os elementos da matriz do operador de energia cinética dos núcleos e um termo dependente dos seus *momenta*.

Pode-se observar que os elementos diagonais de C_{kk} dependem unicamente de um vetor de estado adiabático¹ $|\Psi_k\rangle$. Deste modo, isso implica em uma correção para o autovalor adiabático E_k da equação de Schrödinger eletrônica (1.16) para este k -ésimo estado. Portanto, para sistemas em que existe um acoplamento fraco entre os diferentes estados, pode-se considerar somente estes termos diagonais⁸¹

$$C_{kk} = \langle \Psi_k | - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 | \Psi_k \rangle \quad (1.24)$$

chegando-se na aproximação adiabática da equação (1.22) e levando ao desacoplamento total

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f_k = \left[- \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + E_l + C_{kk} \right] f_k \quad (1.25)$$

Isto significa que o estado quântico do sistema eletrônico não é alterado pelo movimento dos núcleos ao longo do tempo. Consequentemente, o vetor de estado total do sistema (1.19) pode ser aproximado por um único termo da expansão, ou seja, como o produto direto do vetor de estado eletrônico e seu análogo nuclear

$$|\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)\rangle \approx f_k(\mathbf{R}; t) |\Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle \quad (1.26)$$

Em uma última simplificação, desconsideram-se os termos diagonais de acoplamento

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f_k = \left[- \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + E_k \right] f_k \quad (1.27)$$

resultando na aproximação de Born-Oppenheimer, ou seja, é possível separar as contribuições vibracionais e rotacionais dos elétrons e dos núcleos. Computacionalmente isto se resume ao fato de que pode-se obter uma solução para a equação de Schrödinger eletrônica (1.16) para um conjunto fixo de posições nucleares e posteriormente utilizar a energia eletrônica na resolução da equação de Schrödinger nuclear (1.27), pois ela irá atuar como um potencial para esta dada configuração espacial dos núcleos.⁸¹

1.4.2 Princípio Variacional

Um resultado extremamente importante que é empregado como base de vários métodos computacionais é o do seguinte teorema:^{79,80}

¹ Dado um sistema que sofre determinado processo de modo que o hamiltoniano inicial H^i gradualmente mude para um hamiltoniano da forma H^f , este processo é dito adiabático se o sistema que se encontra no k -ésimo autoestado de H^i é levado ao k -ésimo autoestado de H^f .

Teorema 1.4.1. (*Princípio variacional.*) Dado qualquer vetor de estado $|\tilde{\Psi}\rangle$ normalizado que satisfaça as condições de contorno apropriadas para o problema eletrônico da equação (1.16), então o autovalor associado ao operador hamiltoniano \mathcal{H}_e é um limite superior para a energia exata do estado fundamental. Isto é, $\langle\tilde{\Psi}|\tilde{\Psi}\rangle = 1 \Rightarrow \langle\tilde{\Psi}|\mathcal{H}_e|\tilde{\Psi}\rangle \geq E_0$. A igualdade vale se $|\tilde{\Psi}\rangle = |\Psi_0\rangle$.

Prova. Seja $|\tilde{\Psi}\rangle \neq |\Psi_0\rangle$ um vetor de estado normalizado. Seja $\{|\Psi_i\rangle\}$ um conjunto ortonormal completo. Assim,

$$\begin{aligned} \langle\tilde{\Psi}|\tilde{\Psi}\rangle &= 1 = \sum_i \langle\tilde{\Psi}|\Psi_i\rangle \langle\Psi_i| \sum_j |\Psi_j\rangle \langle\Psi_j|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_{i,j} \langle\tilde{\Psi}|\Psi_i\rangle \langle\Psi_i|\Psi_j\rangle \langle\Psi_j|\tilde{\Psi}\rangle \\ &= \sum_{i,j} \langle\tilde{\Psi}|\Psi_i\rangle \delta_{ij} \langle\Psi_j|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i \langle\tilde{\Psi}|\Psi_i\rangle \langle\Psi_i|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i \langle\Psi_i|\tilde{\Psi}\rangle^* \langle\Psi_i|\tilde{\Psi}\rangle \\ &= \sum_i |\langle\Psi_i|\tilde{\Psi}\rangle|^2 \end{aligned}$$

onde $|\Psi_i\rangle \langle\Psi_i|$ é o operador de projeção. O autovalor associado ao operador hamiltoniano é dado por:⁸⁰

$$E[\tilde{\Psi}] = \frac{\langle\tilde{\Psi}|\mathcal{H}_e|\tilde{\Psi}\rangle}{\langle\tilde{\Psi}|\tilde{\Psi}\rangle} = \langle\tilde{\Psi}|\mathcal{H}_e|\tilde{\Psi}\rangle \quad (1.28)$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \langle\tilde{\Psi}|\mathcal{H}_e|\tilde{\Psi}\rangle &= \sum_{i,j} \langle\tilde{\Psi}|\Psi_i\rangle \langle\Psi_i|\mathcal{H}_e|\Psi_j\rangle \langle\Psi_j|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_{i,j} \langle\tilde{\Psi}|\Psi_i\rangle E_j \delta_{ij} \langle\Psi_j|\tilde{\Psi}\rangle \\ &= \sum_i \langle\tilde{\Psi}|\Psi_i\rangle E_i \langle\Psi_i|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i E_i \langle\Psi_i|\tilde{\Psi}\rangle^* \langle\Psi_i|\tilde{\Psi}\rangle \\ &= \sum_i E_i |\langle\Psi_i|\tilde{\Psi}\rangle|^2 = E[\tilde{\Psi}] \end{aligned}$$

Como $E_i \geq E_0$ para todo i , temos que

$$E[\tilde{\Psi}] = \sum_i E_i |\langle\Psi_i|\tilde{\Psi}\rangle|^2 \geq \sum_i E_0 |\langle\Psi_i|\tilde{\Psi}\rangle|^2 = E_0 \sum_i |\langle\Psi_i|\tilde{\Psi}\rangle|^2 = E_0$$

Logo, $E[\tilde{\Psi}] \geq E_0$ e $E[\tilde{\Psi}] = E_0 \Leftrightarrow |\tilde{\Psi}\rangle = |\Psi_0\rangle$. □

O Teorema 1.4.1 permite expressar uma maneira de se calcular a energia do estado fundamental do sistema $E_0 = E[\Psi_0]$. Basta fazer a minimização do funcional $E[\Psi]$ com relação a todos os vetores de estado de N elétrons $|\Psi\rangle$:

$$E_0 = \min_{|\Psi\rangle} E[\Psi] \quad (1.29)$$

ou, equivalentemente, tornar estacionária a quantidade $[\langle\Psi|\mathcal{H}_e|\Psi\rangle - E\langle\Psi|\Psi\rangle]$ sem restrições, onde E é um multiplicador indeterminado de Lagrange:⁷⁹

$$\delta[\langle\Psi|\mathcal{H}_e|\Psi\rangle - E\langle\Psi|\Psi\rangle] = 0 \quad (1.30)$$

De um modo geral, uma vez que se conhece o número de elétrons do sistema e o conjunto de posições nucleares juntamente com suas cargas atômicas, o potencial externo

$$v(\mathbf{r}) = \sum_i^N v(\mathbf{r}_i) = \sum_i^N \sum_I^M \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|^2} \quad (1.31)$$

fica exatamente determinado e pode-se construir o hamiltoniano eletrônico do sistema.^{79,84,85} A partir de (1.30) pode-se computar o vetor de estado fundamental $|\Psi\rangle$ e a respectiva energia do estado fundamental $E[N, v]$, ou seja, a energia é um funcional de N e $v(\mathbf{r})$.

1.4.3 A Densidade Eletrônica Como Variável Fundamental

Nesta subseção utilizaremos convenientemente as equações escritas em termos das unidades atômicas, ou seja, $e = m_e = \hbar = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$ com unidade de comprimento dada em termos do raio de Bohr, a_0 , e a energia em hartree. Inicialmente, dado um sistema contendo N elétrons, a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ será definida como a probabilidade de se encontrar um elétron na região entre \mathbf{r} e $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ porém com spin arbitrário ao mesmo tempo em que todos os outros $N - 1$ elétrons apresentam posições e spin arbitrários.^{79,83,86,87} A sua expressão em termos da função de onda se dá como

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (1.32)$$

onde $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ são as coordenadas do i -ésimo elétron e a integral é tomada sobre todas as coordenadas espaciais exceto uma².

² A dependência de Ψ com o *spin* será omitida para simplificar a discussão. Uma demonstração mais completa pode ser encontrada na referência [79]

Observe que a densidade eletrônica satisfaz a condição de que a integral sobre todo o espaço deve retornar o número total de elétrons do sistema:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (1.33)$$

O valor esperado do hamiltoniano eletrônico, ou seja, a energia do sistema, pode ser expresso por:⁸⁰

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \\ &= N \langle \Psi | \hat{T}_e(1) + \hat{V}_{en}(1) | \Psi \rangle + \frac{N(N-1)}{2} \langle \Psi | \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (1.34)$$

onde utilizou-se o fato de que os elétrons são partículas indistinguíveis e de que a função de onda é antissimétrica, o que permitiu escrever os operadores de energia cinética, de atração elétron-núcleo e de repulsão elétron-elétron como operadores efetivos de 1 ou 2 elétrons. Adicionalmente, abreviou-se $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \equiv r_{ij}$.

Dessa forma, pode-se reduzir o problema sistematicamente mantendo a informação somente sobre os elétrons 1 e 2 integrando-se sobre todas as outras coordenadas eletrônicas. Com isso, abre-se espaço para a introdução do conceito de matriz reduzida da densidade, onde as matrizes reduzidas de ordem 1 e de ordem 2 serão dadas, respectivamente, por:^{52,79,84}

$$\gamma_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) = N \int \cdots \int \Psi^*(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (1.35)$$

$$\gamma_2(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \cdots \int \Psi^*(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (1.36)$$

Considerando-se somente os termos da diagonal, $\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1$, a matriz reduzida de primeira ordem se resume a:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \rho_1(\mathbf{r}_1) = \gamma_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = N \int \cdots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (1.37)$$

e no caso da matriz reduzida de segunda ordem, $\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1$ e $\mathbf{r}'_2 = \mathbf{r}_2$, resulta em:

$$\begin{aligned} \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int \cdots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N \end{aligned} \quad (1.38)$$

Sendo assim, obtém-se uma expressão para a energia de repulsão elétron-elétron em termos da matriz reduzida de segunda ordem da densidade:

$$V_{ee}[\rho] = \int \int \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.39)$$

assim como uma expressão para a energia de atração elétron-núcleo:

$$V_{en}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}_1) v(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (1.40)$$

Com base nas definições anteriores, pode-se escrever a energia de Hartree-Fock (HF), por exemplo, ao invés de em termos da função de onda, como um funcional da densidade:⁷⁹

$$\begin{aligned} E_{HF}[\rho] = & \int \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + v(\mathbf{r}_1) \right) \rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) \right]_{\mathbf{r}'_1=\mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 \\ & + \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \frac{1}{4} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (1.41)$$

onde o primeiro termo fornece a energia cinética e de interação elétron-núcleo, o segundo termo é a energia potencial de Coulomb clássica e o último termo é um termo não clássico que provém das integrais de troca que aparecem no método de Hartree-Fock.^{79,80} É possível notar que o último termo não é uma função local da densidade como no caso do potencial de Coulomb. Posteriormente na [subseção 1.4.3.3](#) será feita uma comparação do resultado obtido pelo método da DFT com este método.

1.4.3.1 O Modelo de Thomas-Fermi

O primeiro modelo a utilizar a densidade eletrônica como variável fundamental para encontrar a energia do sistema foi proposto independentemente por Thomas (1926) e Fermi (1927). Neste modelo a ideia é encontrar uma expressão aproximada para a energia cinética total considerando-se um sistema constituído por um gás uniforme de elétrons não interagentes.^{79,83} A partir desta aproximação, utilizando-se argumentos estatísticos, é possível mostrar que:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.42)$$

onde $T_{TF}[\rho]$ é o funcional de Thomas-Fermi da energia cinética, com $C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$.

Além disso, considerando-se somente a repulsão coulômbica para representar a energia V_{ee} , *i. e.*, negligenciando-se o termo de troca, chega-se na expressão para a energia total do sistema:

$$E[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.43)$$

que é conhecido como teoria de Thomas-Fermi (TF).

Esta aproximação de um gás uniforme de elétrons é razoável para os elétrons de valência de alguns sistemas metálicos, mas completamente errônea para átomos e moléculas.⁵² O grande problema deste modelo aparece quando se tenta utilizá-lo para descrever a ligação química. Ao contrário do que se espera, o modelo de TF prediz que a energia de uma molécula é maior do que a soma das energias dos seus átomos componentes.

A teoria de TF é uma aproximação local da densidade (LDA - do inglês *Local Density Approximation*), ou seja, só envolve funções locais, e é a aproximação LDA mais simples possível da DFT.⁷⁹ Isto posto, nota-se que há necessidade de aprimorar este modelo ou de propor modelos novos que sejam capazes de representar qualquer ambiente químico.

1.4.3.2 Teoremas de Hohenberg e Kohn e o Método da Procura Restrita de Levy

Hohenberg e Kohn³³ (HK) foram os responsáveis por formalizar a DFT através do uso da variável $\rho(\mathbf{r})$ como objeto principal da teoria no ano de 1964 ao provarem dois teoremas fundamentais que serviram de base para o desenvolvimento e modernização da mesma.^{79,83-86}

Teorema 1.4.2. (*Primeiro Teorema de HK*). *O potencial externo $v(\mathbf{r})$ é determinado, a não ser por uma constante aditiva, pela densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.*

Demonstração. Suponha que conhecemos $\rho(\mathbf{r})$ para todos os pontos \mathbf{r} . Então $\rho(\mathbf{r})$ determina o número de elétrons N do sistema pela [Equação 1.33](#):

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Supondo que existam dois potenciais externos, $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$, diferindo por mais que uma constante e dando origem à mesma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ no estado fundamental, existiriam dois hamiltonianos, \hat{H}_e e \hat{H}'_e com funções de onda no estado fundamental não

degenerado Ψ e Ψ' . Pelo princípio variacional, [Teorema 1.4.1](#), e pela [Equação 1.40](#)

$$\begin{aligned}
 E_0 < \langle \Psi' | \hat{H}_e | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H}'_e | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H}_e - \hat{H}'_e | \Psi' \rangle \\
 &= E'_0 + \langle \Psi' | \hat{V}_{en} - \hat{V}'_{en} | \Psi' \rangle \\
 &= E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}
 \end{aligned} \tag{1.44}$$

$$\begin{aligned}
 E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}'_e | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}'_e - \hat{H}_e | \Psi \rangle \\
 &= E_0 + \langle \Psi | \hat{V}'_{en} - \hat{V}_{en} | \Psi \rangle \\
 &= E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}
 \end{aligned} \tag{1.45}$$

Somando as equações (1.44) e (1.45) tem-se que $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$, que é um absurdo. Logo, não podem existir dois potenciais externos diferentes que dão origem à mesma densidade eletrônica. \square

O [Teorema 1.4.2](#) permite, desta forma, escrever a energia total do sistema em termos da densidade eletrônica, isto é, a energia, que é dependente do potencial externo, é um funcional da densidade:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{en}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \tag{1.46}$$

onde definiu-se $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ como o funcional de Hohenberg-Kohn.

Atenta-se para o fato de que $F_{HK}[\rho]$ não depende do potencial externo $v(\mathbf{r})$, portanto é um funcional universal de $\rho(\mathbf{r})$. Assim, conhecendo-se exatamente a forma deste funcional, seria possível resolver qualquer problema eletrônico.

Teorema 1.4.3. (*Segundo Teorema de HK*). *A energia do estado fundamental, $E_0[\rho]$, é mínima para a densidade $\rho(\mathbf{r})$ exata.*

Demonstração. Pelo princípio variacional, $E_0 \leq E_v[\rho]$. O teorema anterior implica que $\tilde{\rho}$ determina $\tilde{v}(\mathbf{r})$, \hat{H} e $\tilde{\Psi}$ que pode ser utilizada como função tentativa para o problema tendo potencial externo $v(\mathbf{r})$:

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\tilde{\rho}] = E_v[\tilde{\rho}] \geq E_v[\rho]$$

\square

Pelo princípio estacionário, requerido a partir do [Equação 1.30](#), é possível escrever um algoritmo para encontrar a densidade eletrônica que minimize a energia do sistema:

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0 \quad (1.47)$$

onde utilizou-se a restrição $N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, com μ sendo o multiplicador indeterminado de lagrange.

Pela equação de Euler-Lagrange, pode-se representar a [Equação 1.47](#) equivalentemente por:

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.48)$$

onde identifica-se que μ é o próprio potencial químico, uma vez que tem-se a relação (ver também [subseção 1.4.4](#))³

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v = \left[\frac{\delta E_v}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right]_N \quad (1.49)$$

A [Equação 1.48](#) é a equação base da DFT e é a partir dela que se pode desenvolver métodos para a resolução exata do problema eletrônico. Contudo, apesar do fato de ser possível provar a existência de um funcional universal da densidade, a sua forma é desconhecida, o que torna a implementação exata dos cálculos em DFT uma tarefa árdua. Aditivamente, existem problemas associados à densidade eletrônica no que se refere à v -representabilidade e à N -representabilidade.^{84,87}

Dado um sistema químico, prontamente pode-se determinar o potencial externo do sistema. A partir deste potencial externo, $v(\mathbf{r})$, tem-se um método para calcular a densidade eletrônica, dado pela [Equação 1.48](#). Entretanto, dada uma densidade tentativa $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, como é possível saber se ela está associada à função de onda antissimétrica do estado fundamental do hamiltoniano eletrônico? Este é o problema ao qual se refere de v -representabilidade. Uma densidade é dita N -representável se ela pode ser obtida a partir de qualquer função de onda antissimétrica. Observa-se que a segunda condição é mais fraca do que a primeira, uma vez que ela é uma condição necessária para ρ ser v -representável.

A condição da N -representabilidade é facilmente alcançada ao se satisfazerem as

³ Para uma discussão detalhada sobre o potencial químico indica-se a referência [79, p. 70] e para transformações de Legendre e relações de Maxwell dentro da Teoria do Funcional da Densidade recomenda-se a referência [88].

três condições abaixo:^{79,86}

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}) &\geq 0 \\ \int \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} &= N \\ \int |\nabla \rho(\mathbf{r})^{1/2}|^2 \, d\mathbf{r} &< \infty\end{aligned}\tag{1.50}$$

Com relação à condição de v -representabilidade, Levy reformulou o teorema de Hohenberg-Kohn propondo um método conhecido como método da procura restrita de Levy, onde o funcional $F_{HK}[\rho]$ é encontrado da seguinte forma:^{79,84,89}

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi_0 | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle\tag{1.51}$$

Sendo assim, a [Equação 1.51](#) indica que basta procurar por todas as funções de onda antissimétricas restritas à condição de que elas gerem a densidade tentativa e escolher aquelas que minimizem $F_{HK}[\rho]$. Com isso, basta aplicar esta condição no [Teorema 1.4.2](#) para encontrar a energia do estado fundamental do sistema:

$$E_0 = \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \right\} = \min_{\rho} E_v[\rho]\tag{1.52}$$

Nesta formulação, a condição de que a densidade deve ser v -representável é substituída pela condição de que ela seja apenas N -representável, pois basta que a função de onda que dá origem à energia do estado fundamental seja antissimétrica. Adicionalmente, não existe mais a restrição de não degenerescência do estado fundamental.

1.4.3.3 Equações de Kohn-Sham da DFT

Como extraído do [Teorema 1.4.2](#), a energia total do sistema pode ser expressa em termos da densidade eletrônica ([Equação 1.46](#)). Utilizando-se a [Equação 1.39](#) e a [Equação 1.40](#), poder-se-ia calcular exatamente a energia do estado fundamental através da equação:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + \iint \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} \, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\tag{1.53}$$

bastando conhecer a forma exata do funcional da energia cinética do sistema e a matriz reduzida de segunda ordem da densidade. Contudo, não é possível derivar analiticamente uma expressão para o funcional exato da energia cinética para qualquer sistema, sendo necessário fazer alguma aproximação. Além disso, fazendo-se uma comparação desta equação com a energia de Hartree-Fock ([Equação 1.41](#)), identifica-se que existe um termo

não clássico proveniente da ação do operador de repulsão elétron-elétron o que torna plausível introduzir a separação da energia devido à repulsão elétron-elétron em dois termos:^{79,85}

$$\begin{aligned} V_{ee}[\rho] &= \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \text{termo não clássico} \\ &= J[\rho] + \text{termo não clássico} \end{aligned} \quad (1.54)$$

onde utilizou-se a aproximação de Hartree para escrever a energia de repulsão coulômbica clássica, $J[\rho]$, que é uma função local da densidade e tem efeito de longo alcance.

Empregando-se este resultado, Kohn e Sham³⁴ (KS) reescreveram a energia total do sistema na [Equação 1.46](#) definindo uma nova função universal $G[\rho]$ de tal modo que:

$$E_v[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.55)$$

em que

$$G[\rho] = T_{KS}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.56)$$

onde $T_{KS}[\rho]$ é o funcional de energia cinética de Kohn-Sham, que é uma aproximação para o funcional exato desconhecido. Esta aproximação obviamente introduz um erro na energia total, porém a forma na qual o novo funcional universal é escrito permite incorporar a contribuição restante $T[\rho] - T_{KS}[\rho]$ no termo $E_{xc}[\rho]$ que também leva em consideração as interações não clássicas elétron-elétron, isto é, as interações de troca e de correlação.⁵²

Deste modo, existe uma forma exata de se expressar $E_{xc}[\rho]$:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{KS}[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (1.57)$$

Kohn e Sham mostraram que é possível obter uma forma exata para o funcional $T_{KS}[\rho]$ no caso de um sistema referência de elétrons não interagentes que possui a mesma densidade eletrônica que o sistema de elétrons interagentes do qual se quer obter a solução exata.^{79,83} Para isso, eles utilizaram o hamiltoniano da forma:

$$\hat{H}_{KS} = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i^N v_{ef}(\mathbf{r}) \quad (1.58)$$

onde $v_{ef}(\mathbf{r}_i)$ é o potencial efetivo do sistema, no qual não aparece nenhum termo relacionado à repulsão eletrônica, e cuja função de onda do estado fundamental será representada

através de uma forma determinantal exata:⁸⁶

$$\Psi^{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1^{KS} \psi_2^{KS} \dots \psi_N^{KS}] \quad (1.59)$$

onde os ψ_i^{KS} são as autofunções do hamiltoniano de um elétron, \hat{h}_{KS} :

$$\hat{h}_{KS} \psi_i^{KS} = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r}) \right] \psi_i^{KS} = \varepsilon_i \psi_i^{KS} \quad (1.60)$$

isto é, a função de onda total, assim como na teoria de Hartree-Fock, é representada por um produto de N funções antissimetrizadas de um elétron que fazem o papel dos orbitais de Kohn-Sham, ψ_i^{KS} .

Portanto, o funcional da energia cinética será dado por uma expressão simples da forma:

$$\begin{aligned} T_{KS}[\rho] &= \langle \Psi^{KS} | \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \Psi^{KS} \rangle \\ &= \sum_i^N \langle \psi_i^{KS} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i^{KS} \rangle \end{aligned} \quad (1.61)$$

Como a densidade eletrônica deve satisfazer a condição da [Equação 1.33](#), ela será dada por uma combinação linear de todos os orbitais ocupados^{4,79,85,86}:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^{N/2} |\psi_i^{KS}|^2 \quad (1.62)$$

onde escolheu-se o potencial efetivo de modo que a densidade eletrônica assim obtida seja exatamente aquela do sistema real com a condição de que os orbitais sejam ortonormais:

$$\langle \psi_i^{KS} | \psi_j^{KS} \rangle = \delta_{ij} \quad (1.63)$$

Utilizando-se agora o princípio estacionário para minimizar a energia deste sistema de elétrons não interagentes, como apresentado na [Equação 1.47](#), obtém-se a equação de Euler-Lagrange:

$$\mu = v_{ef}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_{KS}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.64)$$

⁴ A soma se daria sobre N funções no caso em que os Ψ_i^{KS} levassem em consideração as coordenadas de *spin*. Desconsiderando-se o *spin*, existem somente $N/2$ orbitais espaciais Ψ_i^{KS} .

O potencial efetivo do sistema pode ser encontrado a partir da energia total do sistema de elétrons interagentes, $E[\rho]$:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_{KS}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_i^N \langle \psi_i^{KS} | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \psi_i^{KS} \rangle + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.65)$$

aplicando-se novamente o princípio estacionário de tal forma que:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_{KS}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.66)$$

Substituindo-se a [Equação 1.64](#) na [Equação 1.66](#), tem-se uma expressão para o potencial efetivo:

$$\begin{aligned} v_{ef}(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &= v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 + v_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.67)$$

em que definiu-se o potencial de troca-correlação:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.68)$$

Concluindo-se, é possível obter a solução da energia total do sistema minimizando-se a energia da [Equação 1.65](#) ou, equivalentemente, minimizando-se:

$$E[\rho] = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] - \int \rho(\mathbf{r})v_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.69)$$

Atenta-se que a solução é dada através de um método autoconsistente, pois o potencial efetivo, $v_{ef}(\mathbf{r})$, depende da densidade eletrônica do sistema interagente de elétrons, $\rho(\mathbf{r})$, que depende do conjunto de orbitais de Kohn-Sham. As equações (1.60), (1.62) e (1.67) definem o chamado método autoconsistente de Kohn-Sham (KS-SCF, do inglês *Self Consistent Field*), as quais representam um problema de equações diferenciais não lineares que deve ser resolvido iterativamente, conforme representado na [Figura 5](#).^{83,86}

Além do mais, verifica-se que as equações de Kohn-Sham têm a mesma forma que as equações de Hartree-Fock, com a diferença de que elas apresentam um potencial efetivo local mais geral, o qual permite incluir completamente efeitos de correlação eletrônica e de troca, tornando-se um método exato para a resolução da equação de Schrödinger

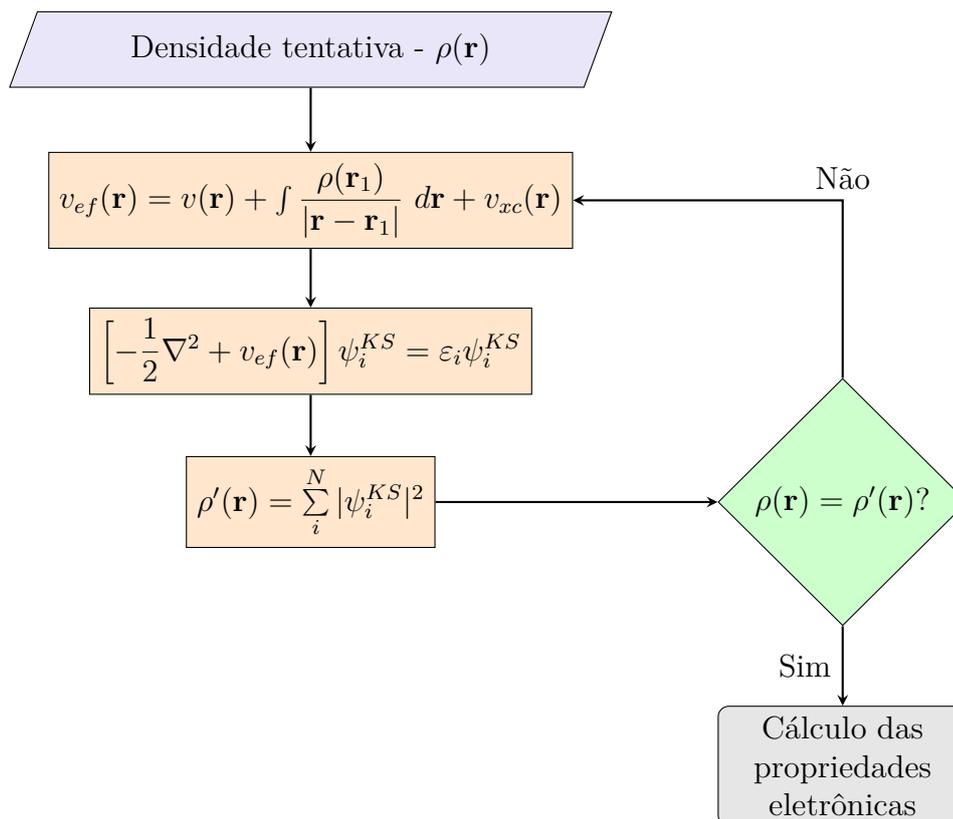


Figura 5 – Diagrama do ciclo autoconsistente de Kohn-Sham.

de um sistema de muitos corpos desde que se conheça a forma exata do potencial de troca-correlação.⁷⁹

O método proposto por Kohn e Sham é robusto e permite calcular indiretamente, mas exatamente, a energia cinética $T_{KS}[\rho]$ (Equação 1.61), introduzindo-se N orbitais. Como consequência disto, existe a necessidade de se resolver N equações em contraste com os modelos puros da DFT, como aquele de Thomas-Fermi, onde a densidade é calculada diretamente por uma aproximação da energia cinética.^{52,79} Além disso, ainda há um problema remanescente a ser resolvido, o do cálculo do potencial de troca-correlação, uma vez que não existe uma forma exata de expressá-lo. A próxima subseção será dedicada às diferentes metodologias empregadas para tentar resolver este problema e tornar possível o cálculo das propriedades eletrônicas do sistema utilizando-se o método da DFT.

1.4.3.4 Aproximações Para o Funcional de Troca-Correlação

Apesar do sucesso de Hohenberg e Kohn na formalização da DFT e de Kohn e Sham na transformação da DFT em um método aplicável, nada se pode dizer a respeito da forma exata do funcional da densidade, somente que este é único e universal. Sendo assim, depara-se com o problema de se encontrar aproximações para o funcional de troca-correlação que sejam capazes de descrever a maior quantidade possível de sistemas. A

maneira mais direta de se simplificar este problema é fazendo a divisão da energia de troca-correlação em dois termos que também são funcionais da densidade, o funcional de troca, E_x , e o funcional de correlação, E_c :^{52,79,90,91}

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (1.70)$$

atentando-se para o fato de que apesar desta aproximação ser útil na compreensão da estrutura do funcional, nenhum resultado físico pode ser atribuído a cada funcional independentemente. Estes componentes podem ser classificados em diferentes tipos, dependendo de como estão relacionados com a densidade eletrônica ou suas derivadas.

A aproximação mais antiga e mais simples da DFT trata os funcionais como dependentes exclusivamente da densidade considerando que localmente ρ pode ser tratado como um gás uniforme de elétrons e é conhecida como Aproximação da Densidade Local (LDA).^{33,52,79,83,86} Utilizando a separação da [Equação 1.70](#), Dirac mostrou que é possível encontrar uma forma exata do funcional de troca para o caso de um gás homogêneo de elétrons, o qual é dado por:^{52,79,83}

$$E_x[\rho] = 2^{1/3} C_x \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.71)$$

onde $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$.

Para casos mais gerais onde não se tem sistemas de camada fechada (todos elétrons emparelhados) trabalha-se com a soma das densidades de *spin* α e β no lugar da densidade, o que leva à formulação da Aproximação da Densidade de Spin Local (LSDA - do inglês *Local Spin Density Approximation*), que é a versão não restrita da DFT.

Diferentemente de $E_x[\rho]$, o funcional de correlação não pode ser obtido exatamente nem mesmo no caso de um gás homogêneo de elétrons. Entretanto, através de cálculos de Monte Carlo Quântico, Ceperley e Alder obtiveram E_c para vários valores de ρ ,^{79,83,92,93} os quais foram utilizados no ajuste de expressões analíticas através de esquemas de interpolação propostos por diversos autores, sendo um dos mais famosos o VWN, desenvolvido por Vosko, Wilk e Nusair em 1980.⁹⁴

Apesar da aproximação LDA ser adequada para descrição de alguns sistemas e poder fornecer valores próximos ou melhores do que os previstos pelo método de Hartree-Fock, nos casos onde a densidade eletrônica é fortemente não uniforme, como no caso de moléculas, esta aproximação se torna ruim e geralmente se tem a superestimação das energias de ligação e a subestimação de energias do estado fundamental e de ionização.^{83,85,90} O sucesso da descrição de alguns sistemas está no fato de existir uma compensação de erros nesta aproximação, pois ao mesmo tempo em que a LDA subestima a energia de troca, a energia de correlação é superestimada.

Um refinamento para este modelo considera também o gradiente da densidade eletrônica do sistema para descrever a não homogeneidade do sistema eletrônico. Esta aproximação é conhecida como Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA - do inglês *Generalized Gradient Approximation*) e fornece uma grande melhora em comparação à LDA com acuidade se aproximando de métodos de função de onda correlacionadas como o MP2.⁹⁵ O funcional de troca-correlação pode ser representado da seguinte maneira:⁸⁵

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (1.72)$$

onde $f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$ é uma função da densidade e de seu gradiente. Novamente fazendo a separação de E_{xc} em duas contribuições, escreve-se o funcional de troca como:

$$E_x^{\text{GGA}} = E_x^{\text{LDA}} - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.73)$$

onde F é uma função de s_{σ} e s_{σ} é o gradiente reduzido da densidade^{85,91} (ver [subseção 1.4.5](#)) para o *spin* σ :

$$s_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(\mathbf{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r})} \quad (1.74)$$

Os funcionais mais empregados para representar o termo de troca são o B88 (ou B), proposto por Becke,⁹⁶ o PW91 (Perdew e Wang) e o PBE, proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof.⁹⁷ Por sua vez, os funcionais de correlação não são obtidos tão simplesmente como os de troca, considerando geralmente formas funcionais extremamente complexas e sem significado físico.^{52,85} Dentre os funcionais mais utilizados que representam o termo de correlação estão o LYP⁹⁸ (Lee, Yang e Parr), o PW91 e o PBE.

Estendendo-se os métodos utilizados para encontrar uma forma funcional para a energia de troca-correlação, existem aqueles onde se utiliza o laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ou, equivalentemente, a energia cinética da densidade, $\tau(\mathbf{r})$ ([Equação 1.75](#)), aos funcionais GGAs, onde o segundo geralmente tem preferência em função de instabilidades numéricas com o laplaciano durante os cálculos.^{52,99} Aos funcionais que incorporam algum destes termos é dado o nome *meta*-GGA, dentre os quais pode-se citar a família de funcionais desenvolvida pelo grupo de Minnesota M06L,¹⁰⁰ M06,¹⁰¹ M06-2X,¹⁰¹ M06HF,^{102,103} os quais incluem termos que dependem de $\tau(\mathbf{r})$.

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{\text{ocupados}} |\nabla\psi_i^{KS}|^2 \quad (1.75)$$

Um dos problemas que a maioria dos funcionais apresenta é com relação à inclusão da energia de autointeração (não física) que aparece no potencial de Coulomb, que não é

cancelada pela ausência de um termo de troca exato como no método HF. Além disso, como este efeito é não local (a energia da densidade em um ponto envolve uma integral sobre todo o espaço), a energia exata de troca-correlação também deve ser não local para corrigir essa aproximação clássica de Coulomb.^{52,79,91} Uma forma de se fazer isto é introduzindo-se uma fração do funcional de troca exato HF, E_x^{HF} , para compensar este efeito espúrio. Porém ao invés de se utilizar um determinante de Slater contendo orbitais HF, utilizam-se os orbitais de Kohn-Sham. Funcionais que adicionam total ou parcialmente o funcional exato de HF são nomeados funcionais híbridos globais e começaram a ser difundidos após o sucesso dos funcionais B3PW91 e B3LYP, os quais possuem 3 parâmetros de Becke (B3) e possuem a seguinte forma:¹⁰⁴

$$E_{xc}^{\text{B3}} = E_{xc}^{\text{LSDA}} + a(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{LSDA}}) + b(E_x^{\text{B88}} - E_x^{\text{LSDA}}) + c(E_c^{\text{GGA}} - E_x^{\text{LSDA}}) \quad (1.76)$$

onde E_x^{B88} é o funcional de troca de Becke e E_c^{GGA} é algum funcional de correlação, que neste caso pode ser tanto PW91 quanto LYP. Os parâmetros a , b e c foram ajustados contra dados experimentais e possuem os valores $a = 0,20$, $b = 0,72$ e $c = 0,81$.

Outro funcional híbrido bastante utilizado é o PBE0^{97,105} que diferentemente do B3LYP não possui nenhum parâmetro de ajuste. Neste caso utilizaram-se argumentos teóricos baseados na teoria de perturbação e mostrou-se que o percentual de contribuição HF deve ser de aproximadamente 25%, levando ao seguinte funcional:

$$E_{xc}^{\text{PBE0}} = E_{xc}^{\text{PBE}} + 0,25(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{PBE}}) \quad (1.77)$$

Dentro dos funcionais híbridos da densidade existem aqueles que apresentam o operador de Coulomb dividido em dois termos, um de curto alcance (SR - do inglês *short range*) e outro de longo alcance (LR - do inglês *long range*).⁹¹ Os mais comuns são aqueles que apresentam correção de troca 100% HF a longas distâncias e uma fração desta correção para distâncias curtas, os quais são conhecidos como funcionais de correção de longo alcance (LC - do inglês *Long Range Corrected*). Um exemplo é o funcional ω B97X-D, que é um funcional híbrido da densidade com correções de longo alcance e correções empíricas de dispersão átomo-átomo que foi parametrizado para fornecer dados termodinâmicos, cinéticos e de interações não covalentes satisfatórios.¹⁰⁶ De um modo geral, a incorporação de uma fração do funcional de troca exato de HF assim como as correções acima garantem uma exatidão de aproximadamente 2 kcal mol⁻¹.

A energia total calculada por este funcional é dada pela soma da energia total obtida pelo funcional ω B97X,¹⁰⁷ $E_{\omega\text{B97X}}$, e da energia de dispersão átomo-átomo (como

proposto por Grimme,¹⁰⁸ porém sem o fator de escalonamento s_6), E_{disp} :

$$E_{\omega\text{B97X-D}} = E_{\omega\text{B97X}} + E_{\text{disp}} \quad (1.78)$$

$$E_{\text{disp}} = - \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^M \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{\text{amort}}(R_{ij}) \quad (1.79)$$

onde M é o número de átomos do sistema, C_6^{ij} é o coeficiente de dispersão para o par de átomos ij , R_{ij} é a distância interatômica e f_{amort} é uma função de amortecimento:

$$f_{\text{amort}}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + a \left(\frac{R_{ij}}{R_r} \right)^{-12}} \quad (1.80)$$

com R_r sendo a soma dos raios de van der Waals dos átomos i e j e a um parâmetro que controla a força da correção de dispersão. Esta função garante que a energia de dispersão decaia rapidamente a zero para distâncias curtas enquanto que reproduz o comportamento assintótico do potencial de van der Waals.

O funcional de troca-correlação $\omega\text{B97X-D}$ é escrito como:

$$E_{xc}^{\omega\text{B97X}} = E_x^{\text{LR-HF}} + c_x E_x^{\text{SR-HF}} + E_x^{\text{SR-B97}} + E_c^{\text{B97}} \quad (1.81)$$

onde $E_x^{\text{LR-HF}}$ é o funcional de troca exato de HF para longas distâncias, $E_x^{\text{SR-HF}}$ é o funcional de troca exato de HF para curtas distâncias, $E_x^{\text{SR-B97}}$ é o funcional de troca B97¹⁰⁹ utilizado para curtas distâncias, E_c^{B97} é o funcional de correlação B97 e c_x é a fração do funcional de troca exato a ser determinado.

Para separação do operador de Coulomb utiliza-se a função erro para longas distâncias e a função erro complementar para curtas distâncias, as quais serão utilizadas na determinação dos seus respectivos funcionais de troca:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erfc}(\omega r_{12})}{r_{12}} \quad (1.82)$$

onde $r_{12} \equiv |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ e ω é um parâmetro que define o alcance de cada operador. Os valores de a , ω e c_x obtidos por ajuste são, respectivamente, 6,0, 0,2 e 0,22. Para maiores informações a respeito da descrição do funcional e dos métodos de parametrização recomendam-se as referências [106, 107].

A Tabela 11 apresenta alguns funcionais com a descrição de cada metodologia empregada nas suas construções assim como o ano em que foram propostos⁵.

⁵ Para maiores informações a respeito de cada funcional e de como estes foram parametrizados sugere-se a leitura dos artigos originais citados.

Tabela 1 – Descrição dos funcionais da densidade eletrônica quanto à natureza.

	Ano	GGA	Meta-GGA	Híbrido(% HF)	Dispersão	LC
PBE ^{97,105}	1996	X				
BLYP ^{96,98}	1988	X				
B97-D ¹⁰⁸	2006	X			D2 ^c	
M06L ¹⁰⁰	2006		X			
B3LYP ¹⁰⁴	1993			20		
X3LYP ¹¹⁰	2004			22		
PBE0 ^{97,105}	1996			25		
BMK ¹¹¹	2004		X	42		
M06 ¹⁰¹	2008		X	27		
M06-2X ¹⁰¹	2008		X	54		
M06HF ^{102,103}	2006		X	100		
ω B97X-D ¹⁰⁶	2008			22 ^a 100 ^b	D2 ^c	X
CAM-B3LYP ¹¹²	2004			19 ^a 65 ^b		X
LC- ω PBE ¹¹³⁻¹¹⁵	2006			100 ^b		X

^a Para interações de curto alcance. ^b Para interações de longo alcance. ^c Dispersão D2 de Grimme incorporada durante otimização do funcional.

1.4.4 Descritores de Reatividade Química

Como citado por Geerlings,¹¹⁶ a DFT pode ser separada em três ramos: *i*) a chamada “DFT Computacional”, como descrita por Parr e Yang, que serve para o cálculo da energia e propriedades moleculares, *ii*) a “DFT Fundamental” no que se refere aos problemas de N - e v -representabilidade e *iii*) a “DFT Conceitual”, nomeada por Parr, que dá definições exatas para conceitos químicos amplamente empregados como eletronegatividade e dureza química.¹¹⁷⁻¹¹⁹ Deste terceiro ramo surgiu toda uma teoria para descrição da reatividade química de sistemas moleculares em termos de descritores de reatividade tais quais as funções de Fukui (f^+ , f^- e f^0), o descritor dual ($f^{(2)}$), o índice de eletrofilicidade global (ω) e a maciez local (s).¹²⁰⁻¹²³

Considerando-se uma molécula contendo N elétrons com potencial externo v bem definido, a energia eletrônica do estado fundamental é $E[N, v]$ e o potencial químico é dado por $\mu[N, v]$. A energia do sistema possui descontinuidades em suas derivadas primeiras com relação ao número de elétrons para todo N inteiro, levando a três potenciais químicos

distintos:^{79,118}

$$\begin{aligned}\mu^- &= \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v^-, \text{ (remoção de um elétron)} \\ \mu^+ &= \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v^+, \text{ (adição de um elétron)} \\ \mu^0 &= \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v^0 = \frac{1}{2}(\mu^+ + \mu^-) \text{ , (imparcial)}\end{aligned}\tag{1.83}$$

Como a energia e o potencial químico podem ser vistos como funcionais do número de elétrons e do potencial externo, as equações fundamentais para mudanças na energia e no potencial químico podem ser escritas como:

$$dE = \mu dN + \int \rho(\mathbf{r}) dv(\mathbf{r}) d\mathbf{r}\tag{1.84}$$

$$d\mu = 2\eta dN + \int \left(\frac{\delta\mu}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N dv(\mathbf{r}) d\mathbf{r}\tag{1.85}$$

onde utilizou-se a definição de dureza absoluta:¹¹⁷

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\mu}{\partial N} \right)_v\tag{1.86}$$

Da [Equação 1.85](#) define-se uma nova função, $f(\mathbf{r})$, a qual será chamada de função de Fukui:

$$f(\mathbf{r}) \equiv \left(\frac{\delta\mu}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N = \left(\frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_v\tag{1.87}$$

em que utilizou-se uma relação de Maxwell para a [Equação 1.84](#) na última igualdade.⁸⁸ Esta função é uma função local da densidade e serve como uma medida da mudança da densidade eletrônica em um ponto \mathbf{r} quando o número de elétrons muda sob ação de um potencial externo constante, fornecendo diferentes valores em diferentes pontos.^{116,118}

A [Equação 1.85](#) é uma medida da extensão da reação e assume-se que a direção preferencial em que uma segunda molécula se aproxima da primeira é dada onde o valor inicial de $|d\mu|$ é máximo para a primeira molécula. Além disso, como o primeiro termo da [Equação 1.85](#) só envolve quantidades globais e essencialmente não depende da direcionalidade a longas distâncias, é razoável afirmar que a direção preferencial é aquela onde se tem o maior valor de $f(\mathbf{r})$ no sítio de reação. Assim, a reatividade em uma região da molécula é medida pelo valor da [Equação 1.87](#) neste ponto.

Do mesmo modo como a energia, a densidade eletrônica também apresenta discontinuidades nas suas inclinações por ser uma função do número de elétrons. Isto implica em não somente uma, mas três funções de Fukui: a função $f^-(\mathbf{r})$, que indica quais são as regiões que irão sofrer ataque eletrofílico, a função $f^+(\mathbf{r})$, que salienta os sítios passíveis de ataque nucleofílico e a função que governa ataque por radicais, $f^0(\mathbf{r})$. Aplicando-se a aproximação de diferenças finitas é possível expressar as funções de Fukui em termos da diferença da densidade eletrônica do sistema contendo $(N + 1)$, N e $(N - 1)$ elétrons para uma geometria fixa.^{116,124,125}

$$f^-(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_v^- = \rho_N(\mathbf{r}) - \rho_{N-1}(\mathbf{r}) \quad (1.88)$$

$$f^+(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_v^+ = \rho_{N+1}(\mathbf{r}) - \rho_N(\mathbf{r}) \quad (1.89)$$

$$f^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(f^+(\mathbf{r}) + f^-(\mathbf{r})) \quad (1.90)$$

Esta aproximação é exata para cálculos exatos como no método da Interação de Configurações Completa (*full CI* - do inglês *Configuration Interaction*), mas no geral isto não é o caso quando se utilizam métodos que são mais econômicos, como é o caso da DFT.¹²⁴ Alternativamente, outra maneira de se olhar para os índices de reatividade de uma molécula é integrando-se as funções de Fukui sobre regiões atômicas em analogia às técnicas de análise populacional, como introduzido por Yang e Mortier,¹²⁶ onde substitui-se a densidade eletrônica do sistema pela carga parcial do átomo no qual se quer fazer a análise de reatividade. Esta substituição leva aos índices de reatividade condensados de Fukui, que nos casos nucleofílico e eletrofílico ficam, respectivamente:

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad (1.91)$$

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \quad (1.92)$$

com $q_k(N + 1)$, $q_k(N)$ e $q_k(N - 1)$ indicando a carga parcial do k -ésimo átomo do sistema contendo $(N + 1)$, N , e $(N - 1)$ elétrons, respectivamente, para a mesma geometria do sistema de referência.

Apesar da utilização das cargas atômicas parciais no estudo dos índices de Fukui ser uma aproximação da densidade eletrônica total e da função de Fukui, vários estudos mostraram seu sucesso na descrição de diversos sistemas químicos.¹²⁷⁻¹³¹ Contudo, o uso desta aproximação acaba se tornando bastante dependente do método quântico e da base que se emprega no cálculo podendo levar ao surgimento de índices de Fukui negativos, o

que indica que o acréscimo de elétrons no sistema acarreta na diminuição da densidade eletrônica nestes locais.¹³²

Morell e colaboradores,^{133,134} por sua vez, estenderam o conceito das funções de Fukui através da proposta de um novo descritor dual da reatividade que é capaz de dar informações simultaneamente a respeito das regiões do sistema que irão sofrer ataque eletrofílico ou nucleofílico. Este descritor dual pode ser visto como uma função de Fukui de segunda ordem e é expresso como:

$$f^{(2)}(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial N^2} \right)_v = f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r}) \quad (1.93)$$

Para os casos em que tem-se um sistema que pode sofrer ataque nucleofílico e eletrofílico em duas regiões distintas, este descritor é muito mais adequado do que simplesmente utilizar as funções de Fukui,¹³⁵ pois o sinal do descritor dual caracteriza o comportamento nucleofílico ou eletrofílico da molécula.¹²⁷ Para valores positivos de $f^{(2)}$ em um ponto r tem-se uma predominância da função eletrofílica de Fukui em relação à nucleofílica, indicando que neste ponto a molécula tem tendência de aceitar elétrons. Contrariamente, para valores negativos do descritor dual, ou seja, nos pontos onde a função nucleofílica de Fukui é maior do que a eletrofílica, a molécula tem maior probabilidade de doar elétrons. Portanto, temos os dois casos para o descritor dual:

$$f^{(2)} > 0 \quad , \quad \text{Regiões passíveis de ataque nucleofílico}$$

$$f^{(2)} < 0 \quad , \quad \text{Regiões passíveis de ataque eletrofílico}$$

O estudo da reatividade de diversos sistemas empregando-se o descritor dual já foi apresentado na literatura.^{16,125,127,128,135}

1.4.5 Interações Não Covalentes

Utilizando a densidade eletrônica como objeto de estudo, Yang et al.^{136,137} desenvolveram um método que é capaz de identificar interações atrativas e repulsivas em sistemas moleculares assim como distinguir suas forças. Para isso, analisa-se a densidade eletrônica e suas derivadas, utilizando-se a quantidade adimensional conhecida como gradiente reduzido da densidade, s , que é definida por

$$s(\rho(\vec{\mathbf{r}})) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (1.94)$$

e mede o quanto o sistema eletrônico se desvia daquele descrito por uma distribuição homogênea de elétrons.^{33,136} Para distâncias afastadas da molécula, onde a densidade decai exponencialmente, o gradiente reduzido assume valores positivos grandes enquanto

que terá valores aproximando zero em regiões de ligação covalente e de interações não covalentes, conforme ilustrado para o caso de uma molécula diatômica na [Figura 6](#).

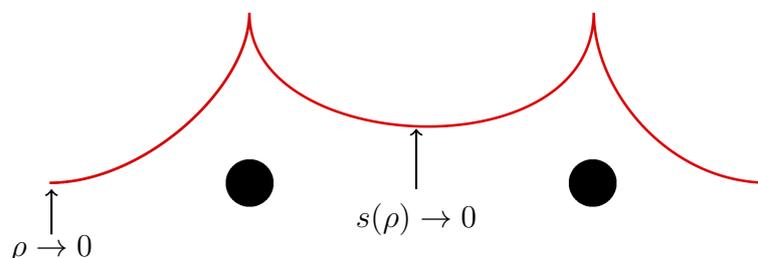


Figura 6 – Representação da densidade eletrônica em função do eixo de ligação para uma molécula diatômica.

O sinal do laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho$, determina se o fluxo do gradiente está entrando ($\nabla^2\rho < 0$) ou saindo ($\nabla^2\rho > 0$) de um elemento de volume infinitesimal no entorno de um ponto de referência, isto é, indica se a densidade eletrônica está concentrada ou reduzida neste ponto em relação às vizinhanças. A distinção entre os diferentes tipos de interação é feita, porém, através da análise da decomposição do laplaciano em uma soma de contribuições ao longo dos três principais eixos de maior variação, uma vez que o sinal do laplaciano diretamente é dominado por contribuições negativas do núcleo. Estes componentes não são nada mais do que os três autovalores da matriz Hessiana da densidade eletrônica, tal que $\nabla^2\rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$, com a propriedade $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$,¹³⁶⁻¹³⁸ onde cada autovalor está associado a um autovetor, os quais são ortogonais entre si. Na região do núcleo todos os autovalores são negativos, enquanto que em regiões internucleares de átomos ligados tem-se $\lambda_1 < 0$, $\lambda_2 < 0$ e $\lambda_3 > 0$. Para regiões internucleares onde há predominância de interações fracas, não covalentes, λ_1 e λ_3 podem assumir tanto valores positivos quanto negativos, porém sempre tem-se $\lambda_2 > 0$. Atenta-se para o fato de que λ_3 varia ao longo da direção internuclear (eixo de maior variação da densidade) enquanto que λ_1 e λ_2 indicam a variação da densidade no plano normal ao autovetor associado a λ_3 . Sendo assim, pode-se utilizar o sinal de λ_2 para determinar se o tipo de interação é ligada ($\lambda_2 < 0$) ou não ligada ($\lambda_2 > 0$).

De um modo geral, emprega-se a densidade eletrônica para distinguir as interações fortes das interações fracas ao passo que o sinal de λ_2 para diferenciar os tipos de interação. $\lambda_2 < 0$ implica em um acúmulo da densidade eletrônica na região perpendicular ao eixo de ligação, ou seja, está associado a interações atrativas fortes, como aquelas de caráter eletrostático. No caso de se ter uma pequena sobreposição das densidades, como para

interações do tipo van der Waals, $\lambda_2 \lesssim 0$. Para sistemas onde o autovalor apresenta valores intermediários, as interações que aparecem são de caráter mais dispersivo do que eletrostático ou uma combinação dos dois. Adicionalmente, as interações repulsivas, como repulsão estérica, são aquelas que dão origem à uma depleção da densidade eletrônica perpendicular ao eixo internuclear, ou seja, $\lambda_2 > 0$. Portanto, do gráfico do gradiente reduzido da densidade em função de $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ é possível extrair informações importantes a respeito de como o sistema molecular está interagindo.¹³⁷

1.5 A DINÂMICA MOLECULAR DE BORN-OPPENHEIMER

Apesar do grande sucesso da dinâmica molecular clássica na descrição de diversos sistemas, o estudo de reações químicas está essencialmente limitado à teoria quântica. Além disso, o potencial ao qual as partículas estão submetidas tem uma forma completamente clássica e para sistemas que apresentam interações quânticas não desprezíveis a descrição será errônea ou poderá levar a resultados inexatos. Deste modo, dependendo do sistema sob estudo é interessante se ter uma maneira de descrever uma trajetória que siga um potencial quântico. Para esta finalidade será apresentada uma das principais abordagens utilizadas para resolução deste problema, onde a ideia consiste em se aproximar o movimento nuclear como sendo aquele dado pelo movimento de partículas clássicas pontuais em um campo quântico médio.

Partindo-se da função de onda nuclear como descrita pela equação de Schrödinger dependente do tempo (Equação 1.27), pode-se expressá-la exatamente em termos de um fator de amplitude, A_k , e de uma fase, S_k , ambos reais:^{81,139,140}

$$f_k(\mathbf{R}; t) = A_k(\mathbf{R}; t) e^{\frac{iS_k(\mathbf{R}; t)}{\hbar}} \quad (1.95)$$

Aplicando-se essa transformação na Equação 1.27 para algum dado estado k e separando-se em uma parte real e outra imaginária, obtém-se o seguinte conjunto de equações para os núcleos:

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} (\nabla_I S_k)^2 + E_k = \hbar^2 \sum_I \frac{1}{2M_I} \frac{\nabla_I^2 A_k}{A_k} \quad (1.96)$$

$$\frac{\partial A_k}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{M_I} (\nabla_I A_k)(\nabla_I S_k) + \sum_I \frac{1}{2M_I} A_k (\nabla_I^2 S_k) = 0 \quad (1.97)$$

Estas equações podem ser utilizadas no lugar da equação de Schrödinger dependente do tempo para resolução do problema das trajetórias nucleares e juntas formam uma representação quântica fluido dinâmica.¹⁴¹

Multiplicando-se a [Equação 1.97](#) por $2A_k$ torna evidente a relação entre os últimos dois termos da equação e pode-se escrever:

$$\frac{\partial A_k^2}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_I (A_k^2 \nabla_I S_k) = 0 \quad (1.98)$$

Pela definição da [Equação 1.95](#), prontamente se identifica que $\rho_k = A_k^2 \equiv |f_k|^2$. Além disso, definindo-se $\mathbf{J}_{k,I} = \frac{A_k^2 \nabla_I S_k}{M_I}$, chega-se na seguinte forma para a [Equação 1.97](#):

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \sum_I \nabla_I \mathbf{J}_{k,I} = 0 \quad (1.99)$$

que é uma equação de continuidade independente de \hbar , ou seja, a probabilidade da partícula, $|f_k|^2$, associada ao núcleo é localmente conservada na presença de um fluxo.⁸¹

A [Equação 1.96](#) que descreve a fase S_k requer um pouco mais de cuidado, pois apresenta um termo que tem dependência explícita em \hbar . Para fazer a remoção deste termo, basta tomar o limite clássico $\hbar \rightarrow 0$, obtendo-se:

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} (\nabla_I S_k)^2 + E_k = 0 \quad (1.100)$$

Da [Equação 1.100](#) fica evidente fazer a identificação de $\nabla_I S_k$ com os *momenta* lineares conjugados, $\mathbf{P}_I \equiv \nabla_I S_k$, de modo que tem-se um isomorfismo com as equações de movimento de Hamilton-Jacobi da mecânica clássica:^{53,81}

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + H_k(\mathbf{R}_I, \mathbf{P}_I) = 0 \quad (1.101)$$

onde o hamiltoniano clássico é dado pela soma usual da energia cinética e da energia potencial

$$H_k(\mathbf{R}_I, \mathbf{P}_I) = T(\mathbf{P}_I) + V_k(\mathbf{R}_I) \quad (1.102)$$

para uma determinada energia conservada no estado k , isto é, $\frac{dE_k^{tot}}{dt} = 0$, donde tem-se que:

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} = -(T + E_k) = -E_k^{tot} = \text{cte.} \quad (1.103)$$

Equivalentemente, as equações de movimento podem ser expressas na forma newtoniana para cada k -ésimo estado eletrônico:

$$\frac{d\mathbf{P}_I}{dt} = -\nabla_I E_k \quad \text{ou} \quad (1.104)$$

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I V_k^{BO}(\mathbf{R}_I(t))$$

Portanto, constata-se que, a partir das aproximações anteriores, extrai-se uma trajetória na qual os núcleos se movem de acordo com as leis da mecânica clássica porém em um potencial efetivo, V_k^{BO} , que é dado pela superfície de energia potencial de Born-Oppenheimer, E_k , obtida através da resolução da equação de Schrödinger independente do tempo para o k -ésimo estado eletrônico (Equação 1.16) para uma dada configuração nuclear no instante de tempo t , $\mathbf{R}_I(t)$. Esta formulação é conhecida como Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer (BOMD - do inglês *Born-Oppenheimer Molecular Dynamics*), pois a energia total para um dado estado eletrônico adiabático fornece diretamente as forças que atuam sobre as partículas.

Na BOMD a dinâmica dos elétrons não é intrinsecamente dependente do tempo, mas é ditada e imposta pela sua dependência paramétrica com a dinâmica clássica dos núcleos aos quais seguem. Sendo assim, para se determinar a dinâmica de um sistema que se encontra no estado fundamental, deve-se encontrar E_0 para cada intervalo de tempo da evolução dos núcleos minimizando-se o hamiltoniano eletrônico, de onde pode-se representar as equações para a BOMD da seguinte maneira:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I \min_{|\Psi_0\rangle} \{ \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle \} \quad (1.105)$$

$$E_0 |\Psi_0\rangle = \mathcal{H}_e |\Psi_0\rangle \quad (1.106)$$

Utilizando-se o formalismo introduzido anteriormente para resolução das equações de Kohn-Sham, a minimização da energia é obtida através da aplicação do princípio variacional para o valor esperado do hamiltoniano eletrônico, $\langle \Psi | \mathcal{H}_e | \Psi \rangle$, utilizando-se um único determinante de Slater para representação exata da função de onda com a restrição de que os orbitais sejam ortogonais. Dentro do formalismo lagrangiano, isto é matematicamente equivalente a fazer a variação não restrita da seguinte função lagrangiana com relação aos orbitais:

$$\mathcal{L} = -\langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i^{KS} | \psi_j^{KS} \rangle - \delta_{ij}) \quad (1.107)$$

onde os Λ_{ij} são os multiplicadores indeterminados de Lagrange, o que leva diretamente às equações de Kohn-Sham:⁸¹

$$\mathcal{H}_e^{KS} |\psi_i^{KS}\rangle = \sum_j \Lambda_{ij} |\psi_j^{KS}\rangle \quad (1.108)$$

as quais podem ser transformadas nas equações canônicas após uma simples transformação unitária com \mathcal{H}_e^{KS} se referindo então ao operador hamiltoniano efetivo de uma partícula.⁷⁹

Então as equações para a dinâmica de Born-Oppenheimer, dentro do formalismo da DFT, podem ser escritas como:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I \min_{\{|\psi_i^{KS}\rangle\}} \{\langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e^{KS} | \Psi_0 \rangle\} \quad (1.109)$$

$$0 = -\mathcal{H}_e^{KS} |\psi_i^{KS}\rangle + \sum_j \Lambda_{ij} |\psi_j^{KS}\rangle \quad (1.110)$$

A inserção da teoria do funcional da densidade no método de Born-Oppenheimer para propagação temporal do sistema mostrou-se bem sucedida no ramo das simulações *ab initio* em fase condensada (mas também em fase gasosa) tanto para o estudo de propriedades de equilíbrio como para processos de interações com superfícies e investigação de mecanismos de reação.^{142–152}

2 METODOLOGIA

Estudou-se o mecanismo da reação de cicloadição do CO₂ em epóxidos através de cálculos quânticos estáticos *via* Teoria do Funcional da Densidade como implementado no programa Gaussian 09¹⁵³ empregando-se o funcional ω B97X-D.¹⁵⁴ Para os átomos de H, C, N, O, Cl e Br utilizou-se o conjunto de base de Pople *split-valence double-zeta* 6-31G(d,p) com uma função de base contendo 6 gaussianas primitivas para descrição dos orbitais internos e duas funções de base compostas por uma combinação linear de três e uma gaussianas primitivas, respectivamente, para descrição dos orbitais de valência.^{155–161} Funções de polarização d foram adicionadas para átomos a partir do segundo período enquanto que funções p foram adicionadas no caso do átomo de hidrogênio. O átomo de iodo foi descrito pela função de base de *Los Alamos National Laboratory*, LanL2DZ, isto é, por um potencial efetivo do cerne para representar os elétrons internos e uma função *double-zeta* de Dunning (D95) para representar os elétrons de valência.^{162,163} Escolheu-se utilizar o funcional ω B97X-D por ser um funcional híbrido da densidade com correção de longo alcance e por incluir correções empíricas de dispersão átomo-átomo segundo o esquema proposto por Grimme.¹⁰⁸

Todos os intermediários encontrados foram otimizados geometricamente e tiveram suas estruturas de mínimo ou estado de transição (TS) testadas através de cálculos de frequência vibracional, sendo um mínimo local representado por frequências todas positivas e um estado de transição por uma única frequência imaginária. Para a otimização geométrica utilizou-se a palavra-chave `Opt=(Tight,CalcFC)` em conjunto com `Int=Ultrafine`, onde `tight` se refere ao uso de um critério mais fino para convergência, `CalcFC` requisita que seja feita uma análise da matriz hessiana no início do cálculo para obter as forças e a opção `Int=Ultrafine` aumenta o número de pontos do *grid* utilizado para o cálculo das integrais. Nos casos onde houve dificuldades de convergência, adicionou-se a opção `SCF=QC` para trabalhar com o método de convergência quadrática envolvendo buscas lineares quando longe da convergência e o método de Newton-Raphson quando perto da convergência.¹⁶⁴

Para garantir a conexão dos estados de transição com seus mínimos adjacentes (pontos estacionários) através do caminho de menor energia, adotou-se o método da coordenada intrínseca de reação (IRC - do inglês *Intrinsic Reaction Coordinate*).^{165–167} Levou-se em consideração a energia de ponto zero, ZPE, para todas as espécies. As energias livres de Gibbs foram calculadas para incluir o termo entrópico na energia do sistema utilizando o padrão do Gaussian G09, isto é, utilizando-se a aproximação de gás ideal e as equações derivadas da termodinâmica estatística.

As cargas do tipo ChelpG (*Charges from Electrostatic Potentials using a Grid-based*

method)¹⁶⁸ foram calculadas para os intermediários e TSs ao longo da coordenada de reação. O cálculo das cargas foi feito de modo que elas reproduzisse o potencial eletrostático e também o momento de dipolo do sistema. Para isso, utilizaram-se a palavra-chave `Pop=(ChelpG,Dipole)`.

Para facilitar a compreensão do texto, algumas notações serão introduzidas neste momento. A Figura 7 apresenta as nomenclaturas assim como as abreviações empregadas para as diferentes moléculas do sistema.

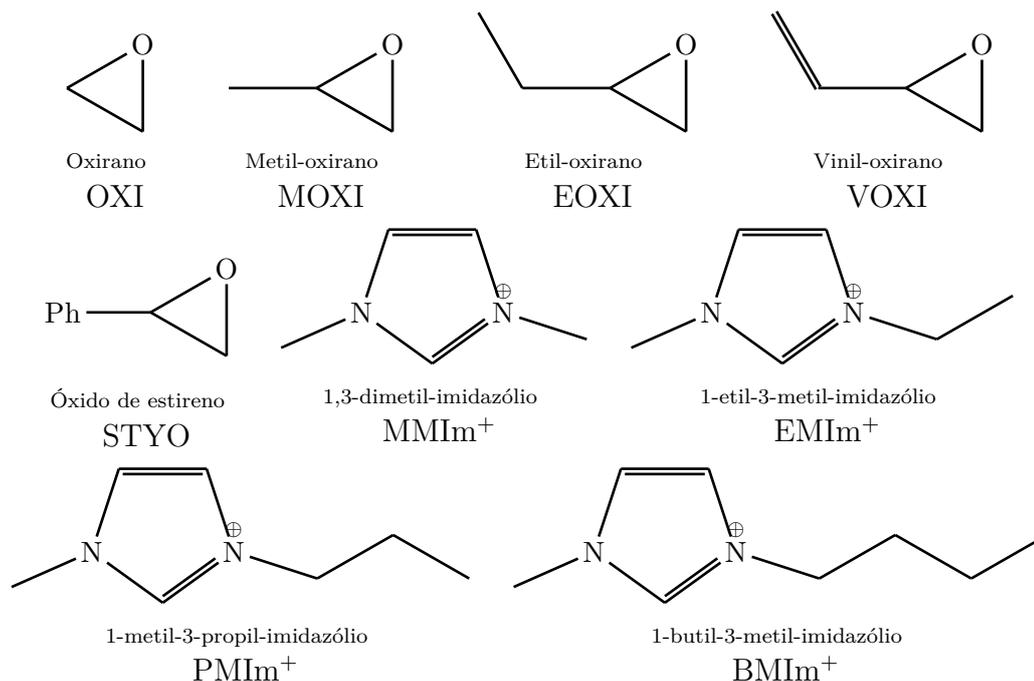


Figura 7 – Nomenclaturas e abreviações associadas às diferentes moléculas de epóxido e cátions derivados do imidazólio utilizadas no estudo do mecanismo de reação.

Como alguns átomos do sistema são essenciais na descrição das reações químicas, a partir deste momento far-se-á referência constante a eles empregando-se a seguinte nomenclatura para os átomos principais (Figura 8):

- C2_I - carbono C2 do anel imidazólio
- H2 - hidrogênio H2 do anel imidazólio
- H4 - hidrogênio H4 do anel imidazólio
- H5 - hidrogênio H5 do anel imidazólio
- C1 - carbono não substituído do anel epóxido
- C2 - carbono substituído do anel epóxido
- OS - oxigênio do anel epóxido

- CO - carbono do CO₂
- OC - oxigênio do CO₂

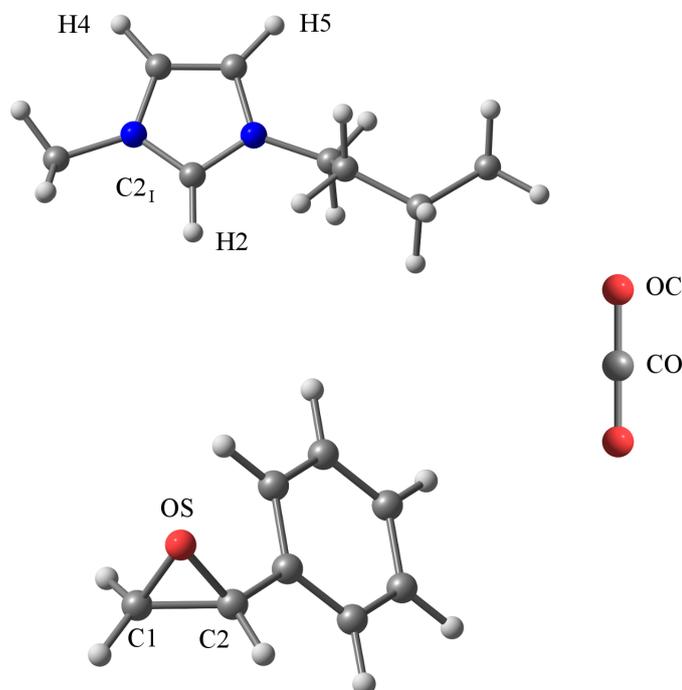


Figura 8 – Símbolos utilizados para os principais átomos do sistema.

Inicialmente o mecanismo em fase gasosa sem a presença de catalisador foi estudado para o substrato óxido de estireno (STYO) enquanto que para a reação catalisada da cicloadição do CO₂ em óxido de estireno utilizaram-se os seguintes catalisadores: cloreto de 1-butil-3-metil-imidazólio (BMIm Cl), brometo de 1-butil-3-metil-imidazólio (BMIm Br) e iodeto de 1-butil-3-metil-imidazólio (BMIm I).

Após a obtenção das diferentes rotas e caminhos reacionais, procedeu-se com o estudo da reatividade química do óxido de estireno calculando-se índices de reatividade para esta molécula assim como para as moléculas OXI e MOXI. Os índices condensados nucleofílico e eletrofílico de Fukui foram calculados para os átomos C1, C2 e OS destas espécies. Primeiramente fez-se a otimização da estrutura neutra através do funcional ω B97X-D e das bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-311+G(d,p),^{169,170} cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ.¹⁷¹⁻¹⁷³ Depois fez-se o cálculo das cargas atômicas parciais empregando-se o método de análise populacional NPA¹⁷⁴ (do inglês *Natural Population Analysis*) utilizando o programa Gaussian 09 através da palavra-chave adicional Pop=NPA. Para a mesma geometria, calcularam-se as cargas atômicas parciais para o caso do epóxido com adição e com remoção de 1 elétron para todas as bases acima citadas. Além disso, imprimiu-se a densidade eletrônica das moléculas para o arquivo de saída para as diferentes

bases através da palavra-chave adicional `Density=Current` e confeccionou-se a isosuperfície do descritor dual. Para o cálculo dos orbitais HOMO (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (do inglês *Highest Unoccupied Molecular Orbital*) acrescentou-se a palavra-chave `Population=Regular`. A superfície de potencial eletrostático foi gerada a partir do programa Molden¹⁷⁵ utilizando o arquivo de potencial eletrostático gerado pelo Gaussian com a palavra-chave `Prop=Potential`.

As interações não covalentes foram calculadas através do programa NCIPLOT^{136,137} a partir das densidades eletrônicas dos estados de transição para as diferentes rotas mecanísticas. Os gráficos bidimensionais do gradiente reduzido da densidade em função de $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ foram criados no Gnuplot¹⁷⁶ e as superfícies de isovalor foram renderizadas pelo VMD.¹⁷⁷⁻¹⁷⁹

Depois de determinadas as possíveis rotas mecanísticas para os sistemas acima, modificaram-se as estruturas dos catalisadores com relação à cadeia lateral substituindo-se o grupo butil pelos grupos metil (MMIm⁺), etil (EMIm⁺) e propil (PMIm⁺) para averiguação do efeito nas energias de ativação da etapa determinante da reação de inserção de CO₂ em STYO. Em seguida, fez-se a análise da reação na presença dos substratos OXI, MOXI, EOXI e VOXI para verificação da influência do grupo substituinte na etapa determinante do mecanismo em conjunto com os catalisadores BMIm X (X = Cl, Br, I).

A reação de hidrólise do 1-fenil-2-bromo-etanol para formação do 1-feniletano-1,2-diol catalisada por cloreto, brometo ou iodeto de 1-butil-3-metil-imidazólio foi estudada na presença de uma molécula de H₂O tanto em fase gasosa quanto em fase condensada utilizando o formalismo integral do modelo do contínuo polarizável (IEFPCM¹⁸⁰⁻¹⁸²) onde utilizou-se a constante dielétrica da água para representar o solvente do meio reacional. Para adição de efeito de solvente adicionou-se a seguinte palavra-chave no arquivo de entrada do Gaussian 09, `SCRF=(IEFPCM,Solvent=Water)`.

Com intuito de verificar a influência da metodologia empregada na predição das energias de ativação da reação de inserção de CO₂ em óxido de estireno procedeu-se com a análise de *benchmark* para um grupo de 14 funcionais de troca-correlação da densidade e para o método perturbativo de Møller Plesset de segunda ordem (MP2).⁸⁰ Os funcionais testados foram: PBE, PBE0, LC- ω PBE, B97-D, ω B97X-D, BLYP, B3LYP, X3LYP, CAM-B3LYP, M06L, M06, M06-2X, M06HF e BMK. Para comparação das energias utilizou-se como referência o método Gaussian-4 com perturbação de segunda ordem (G4MP2),¹⁸³ o qual apresenta desvio absoluto médio de 1,04 kcal mol⁻¹ com relação a um grupo de 454 energias experimentais. O *benchmark* foi realizado para as estruturas do caminho A da **rota I** (subseção 3.1.2) com os catalisadores BMIm Cl e BMIm Br. Para avaliação do efeito da correção de dispersão nos funcionais, adicionaram-se as correções de dispersão átomo-átomo D2,¹⁰⁸ D3¹⁸⁴ e D3BJ propostas por Grimme¹⁸⁵ aos funcionais B3LYP e PBE. Aos funcionais CAM-B3LYP e M06-2X adicionou-se a correção D3 e ao funcional PBE0

as correções D3 e D3BJ. Todas as estruturas foram reotimizadas com os novos funcionais repetindo-se também a análise vibracional.

O estudo dinâmico do sistema em fase condensada foi primeiramente realizado através de cálculos de dinâmica molecular clássica assim como implementados no programa Gromacs.¹⁸⁶ Os potenciais clássicos utilizados para descrição do líquido iônico BMIm Br foram aqueles do campo de força desenvolvido por Canongia Lopes e Pádua (CL&P). As moléculas de CO₂ foram mantidas lineares e com distância $d_{\text{CO-OS}} = 1,160 \text{ \AA}$ por meio de sítios virtuais e as interações intermoleculares foram tratadas através do potencial de Lennard-Jones com parâmetros ϵ e σ extraídos do campo de força TraPPE,¹⁸⁷ os quais foram parametrizados para reproduzir quantitativamente o equilíbrio líquido-vapor do CO₂ puro.

Para a molécula de óxido de estireno, fez-se a parametrização do campo de força intramolecular através do programa Joyce,¹⁸⁸ o qual faz o ajuste das constantes de força de modo a reproduzir os dados obtidos por cálculos quânticos. As otimizações geométricas e os cálculos do perfil torcional e de frequência vibracional foram realizados no Gaussian 09 através do método DFT e do funcional PBE0^{97,105} e base 6-31+G(d,p). Para o cálculo das cargas utilizou-se o método baseado no potencial eletrostático ChelpG (assim como na metodologia empregada para o FF CL&P) restringindo-se o momento de dipolo molecular. Os parâmetros de interação intermolecular utilizados foram extraídos do próprio OPLS e são apresentados juntamente com os parâmetros intramoleculares otimizados na [Apêndice B](#).

Em todas as simulações empregou-se um passo de integração de 2 fs através do integrador *leapfrog* utilizando-se o algoritmo LINCS¹⁸⁹ para manter todas as ligações rígidas. O raio de corte utilizado para tratar as interações de Lennard-Jones assim como as interações eletrostáticas pelo método PME⁷⁵ foi de 1.6 nm. Para as simulações de dinâmica molecular clássica do STYO puro, utilizaram-se 357 moléculas ([Apêndice B](#)) e para o BMIm Br puro foram utilizados 500 pares iônicos (500 cátions BMIm⁺ e 500 ânions Br⁻). A trajetória consistiu em um período de equilibração, realizado em três etapas com temperaturas diferentes para acelerar o processo, e outro de produção, conforme segue:

- i*) 10 ns de equilibração a 423 K e 5 bar;
- ii*) 10 ns de equilibração a 520 K e 5 bar;
- iii*) 10 ns de equilibração a 423 K e 5 bar;
- iv*) 20 ns de produção a 423 K e 5 bar

Durante a equilibração, a temperatura foi mantida constante através do reescalonamento das velocidades com adição de um termo estocástico proposto por Bussi et al.¹⁹⁰ e a pressão foi controlada pelo barostato de acoplamento fraco de Berendsen.¹⁹¹ Para as

simulações de produção o barostato foi mudado para o de Parrinello-Rahman¹⁹² uma vez que o algoritmo de Berendsen depende da compressibilidade isotérmica do sistema e a utilização direta do barostato de Parrinello-Rahman em um sistema que esteja longe da pressão alvo pode levar a instabilidades e problemas de convergência. A temperatura de 423 K e a pressão de 5 bar foram utilizadas para mimetizar as condições experimentais.¹⁶

A configuração inicial da caixa de simulação do sistema bicomponente (composto por 500 pares iônicos BMIm Br e 882 moléculas de STYO) consistiu de um *slab* de líquido iônico centrado na caixa, extraído da simulação anterior para o BMIm Br puro após 50 ns. Partindo-se do sistema puro STYO equilibrado, acrescentaram-se as 882 moléculas de STYO através da ferramenta *genbox* do GROMACS em uma caixa aumentada na dimensão z . Para o sistema tricomponente (composto por 500 pares iônicos BMIm Br, 882 moléculas de STYO e 882 moléculas de CO₂), analogamente, partiu-se do sistema bicomponente equilibrado aumentando-se a caixa de simulação no eixo z e adicionando-se as 882 moléculas de CO₂, as quais tiveram suas posições distribuídas aleatoriamente no sistema. Ambos sistema bi e tricomponente foram equilibrados por um período maior do que no caso dos líquidos puros, sendo cada etapa da simulação como descrito abaixo:

- i*) 10 ns de equilibração a 423 K e 5 bar;
- ii*) 10 ns de equilibração a 520 K e 5 bar;
- iii*) 10 ns de equilibração a 423 K e 100 bar;
- iv*) 10 ns de equilibração a 423 K e 5 bar;
- v*) 20 ns de produção a 423 K e volume constante

Durante o período de produção a pressão foi controlada utilizando-se um barostato semi-isotrópico, onde aplicou-se uma pressão de 5 bar no eixo z enquanto que as dimensões x e y da caixa de simulação foram mantidas incompressíveis.

O estudo do sistema líquido-vapor do líquido iônico BMIm Br foi realizado no *ensemble* NVT construindo-se uma caixa de simulação com dimensões 5 nm x 5 nm x 20 nm contendo um *slab* (termo utilizado para se referir a uma camada de átomos ou moléculas) de 500 pares iônicos centrado na caixa, o qual foi extraído da simulação anterior para o BMIm Br (sistema líquido puro).

Após o estudo clássico do sistema, montou-se uma caixa de simulação contendo 1 molécula de STYO, 34 pares iônicos BMIm Br e 3 moléculas de CO₂ para prosseguir com o estudo da mistura utilizando dinâmica molecular de Born-Oppenheimer. Porém, antes das simulações quânticas, equilibrou-se este sistema durante 10 ns na temperatura alvo de 423 K e pressão de 5 bar e mais 10 ns no *ensemble* NVT através de dinâmica molecular

clássica. Neste caso, os raios de corte para tratar as interações dispersivas e eletrostáticas foram de 0.8 nm.

As simulações com BOMD foram realizadas no programa CP2K-Quickstep¹⁹³ com um passo de integração de 0,5 fs no *ensemble* NVT durante 10 ps (incluindo 5 ps de equilíbrio), onde o termostato utilizado foi do tipo *colored-noise* proposto por Ceriotti et al.^{194,195} O funcional de troca-correlação empregado foi o PBE com correção de dispersão D3 de Grimme^{184,185} (PBE-D3) em conjunto com as funções de base *double- ζ* otimizadas por VandeVondele e Hutter,¹⁹⁶ porém com menos funções primitivas difusas, para representação dos orbitais de Kohn-Sham, e pseudopotenciais de Goedecker-Teter-Hutter (GTH) para os elétrons internos.^{197,198} A expansão em ondas planas foi feita até um *cutoff* de 450 Ry com base em testes de convergência em função do *grid* e o critério para a convergência da função de onda durante o período de equilíbrio foi de 10^{-6} u.a. enquanto que para o cálculo de propriedades utilizou-se 10^{-5} u.a. No [Apêndice E](#) consta um exemplo de arquivo de entrada utilizado nas simulações com BOMD.

Para confecção dos gráficos de função de distribuição radial (RDF - do inglês *Radial Distribution Function*) nas simulações de dinâmica molecular clássica, utilizou-se a ferramenta *g_rdf* disponibilizada pelo pacote GROMACS. No caso das simulações por BOMD, as RDFs foram calculadas com o pacote TRAVIS.¹⁹⁹ Quando as análises envolveram moléculas, tomou-se sempre o centro geométrico para o cálculo das RDFs. As distribuições da densidade numérica e os mapas bidimensionais do número de moléculas foram calculados a partir das ferramentas *g_density* e *g_densmap*.

As análises do perfil da densidade média na interface instantânea ([subseção 3.2.4](#)) para os diferentes sistemas foram feitas a partir da metodologia proposta por Willard e Chandler²⁰⁰ implementada em um programa desenvolvido em FORTRAN 90 pelo autor da presente tese.

Para o cálculo das funções de distribuição de probabilidade dos ângulos ([subseção 3.2.5](#)), utilizou-se um *script* escrito em tcl/tk²⁰¹ em conjunto com o programa VMD.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os dados obtidos a partir de cálculos em fase gasosa utilizando-se o método da DFT para a resolução aproximada da equação de Schrödinger independente do tempo serão apresentados sistematicamente ao longo deste capítulo. O estudo dinâmico do sistema em fase condensada empregando as metodologias de dinâmica molecular clássica e dinâmica molecular quântica é apresentado em seguida.

3.1 CÁLCULOS QUÂNTICOS VIA DFT

3.1.1 Reação de Cicloadição Não Catalisada

Primeiramente procedeu-se com o estudo computacional da reação não catalisada do CO_2 com a molécula de óxido de estireno para formação do carbonato de estireno, conforme ilustrado na Figura 9. Observa-se a formação de um intermediário bimolecular inicial onde a molécula de CO_2 (ácido de Lewis) interage com o STYO (base de Lewis). Essa interação requer $4,43 \text{ kcal mol}^{-1}$ mas é importante para alinhar o CO_2 de forma adequada para que a reação ocorra. Neste intermediário, a molécula de CO_2 encontra-se em um plano perpendicular ao plano do anel de três membros do STYO, onde o primeiro corta a ligação C–C essencialmente ao meio. A conversão dos reagente a produtos ocorre em uma única etapa passando pela formação de dois possíveis estados de transição, TS_{C1} ou TS_{C2} , com barreiras energéticas de $\Delta G^\ddagger = 66,23 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $\Delta G^\ddagger = 54,76 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Tabela 2), respectivamente, mostrando a dificuldade desta reação ocorrer em baixas temperaturas sem a presença de um catalisador.

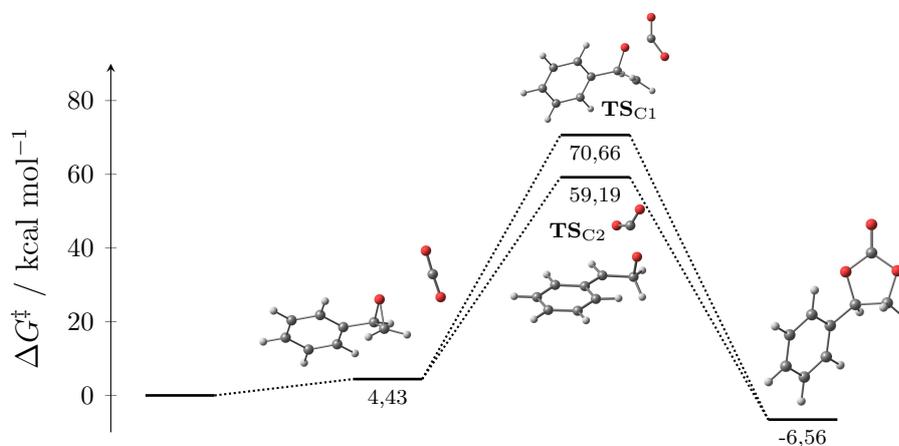


Figura 9 – Perfil da energia de ativação para a reação de inserção de CO_2 em óxido de estireno não catalisada.

Tabela 2 – Energias de ativação (em kcal mol⁻¹) para o mecanismo de inserção de CO₂ em STYO na ausência de catalisador.

	TS _{C1}	TS _{C2}
ΔG^\ddagger	66,23	54,76

Durante a formação do estado de transição a molécula de CO₂ se aproxima da molécula de STYO ativando o anel epóxido e, conseqüentemente, enfraquece a ligação C–O. O rompimento desta ligação irá ocorrer em relação ao C1, levando à formação do TS_{C1}, ou em relação ao C2, levando à formação do TS_{C2}. Através da análise vibracional dos TSs identifica-se que esta reação é do tipo concertada, ou seja, ao mesmo tempo em que o OS ataca o carbono CO um dos OC ataca ou o carbono C1 ou o carbono C2. Na Figura 10 estão indicados alguns parâmetros geométricos importantes envolvidos nos intermediários da reação.

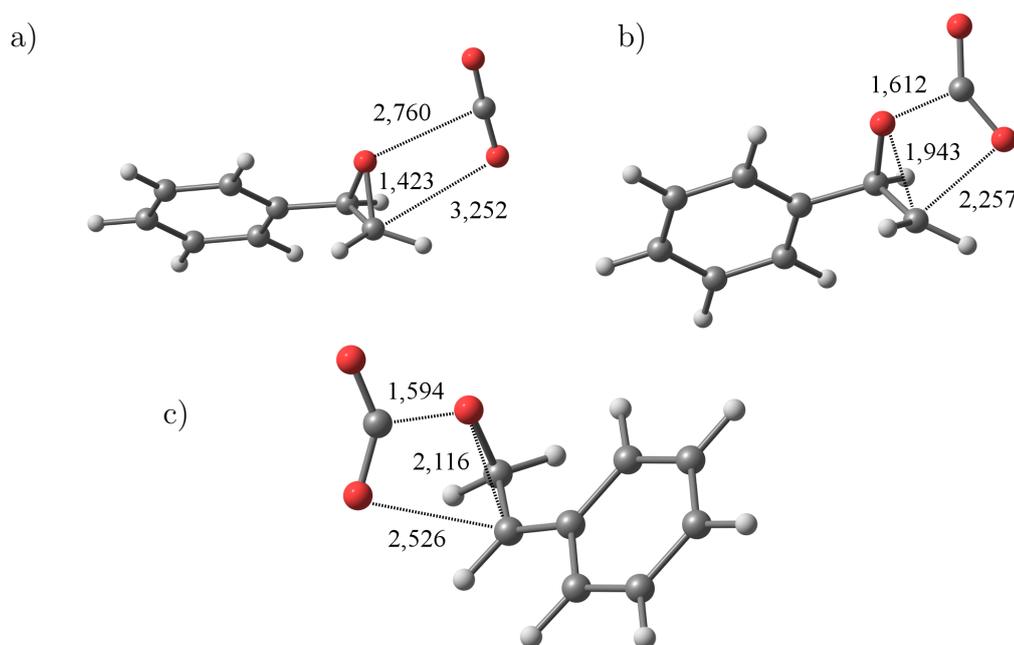


Figura 10 – Geometrias obtidas para o intermediário e estados de transição na cicloadição de CO₂ em STYO sem a presença de catalisador: a) intermediário, b) TS_{C1} e c) TS_{C2}.

Aditivamente, nota-se que há uma grande preferência pela reação onde se passa pela formação do TS_{C2}, isto é, naquela onde ocorre a quebra da ligação OS–C2, pois requer 11,47 kcal mol⁻¹ menos energia. Outros trabalhos teóricos utilizando DFT reportam valores comparáveis para a reação não catalisada de epóxidos.^{35,45,49} Entretanto, como outros funcionais são utilizados e os epóxidos podem ter substituintes diferentes, não há

uma maneira direta de se comparar tais valores. De um modo global, a reação mostrou-se exergônica em $6,56 \text{ kcal mol}^{-1}$.

3.1.2 Reação de Cicloadição Catalisada

Propuseram-se duas rotas mecanísticas prováveis para o mecanismo de cicloadição do CO_2 em STYO catalisado por BMIm Br, as quais serão designadas por **rota I** e **rota II**. Enquanto que a **rota I** apresenta três etapas onde inicialmente ocorre a ativação do anel epóxido pelo catalisador com posterior adição do CO_2 a **rota II** consiste de duas etapas onde há a existência de um intermediário tetramolecular com a ativação simultânea do anel epóxido pelo CO_2 e pelo catalisador. Um esquema reacional dos ciclos catalíticos é apresentado na **Figura 11**. Para cada caso, estudaram-se 2 caminhos reacionais distintos, estes diferindo entre si com relação à posição de ataque ao carbono do anel da molécula de epóxido. Além do mais, a influência dos isômeros enantioméricos do óxido de estireno (*R* e *S*) na energia de ativação foi avaliada.

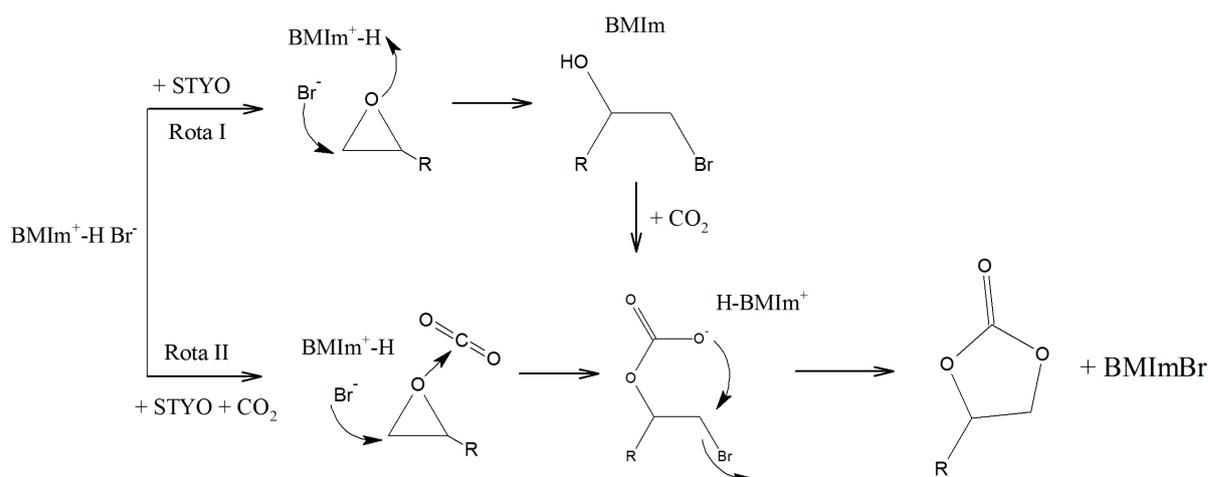


Figura 11 – Esquema das rotas reacionais para a inserção de CO_2 em STYO catalisado por BMIm Br.

3.1.2.1 Inserção de CO_2 em *R*-STYO

A molécula de STYO apresenta dois sítios que podem sofrer ataque nucleofílico: o carbono não substituído C1 e o carbono substituído C2. Serão apresentados os dados relativos à **rota I** em um primeiro momento seguido dos resultados obtidos para a **rota II**.

Rota I

Na **rota I** serão analisados os dois caminhos reacionais, denominados A e B, que irão distinguir entre o ataque nucleofílico do brometo ao carbono C1 e ao carbono C2 do

R-STYO, respectivamente.

Os intermediários e estados de transição encontrados para o caminho A são apresentados na Figura 12. O intermediário a (**Int a**) é formado pela interação entre a molécula de *R*-STYO com o catalisador BMIm Br. O brometo se encontra deslocado de sua posição de equilíbrio frontal ao H2 devido à presença do óxido de estireno e é estabilizado lateralmente por interações com os hidrogênios.

Como indicado pela nova definição de ligações de hidrogênio dada pela IUPAC:

*The hydrogen bond is an attractive interaction between a hydrogen atom from a molecule or a molecular fragment X–H in which X is more electronegative than H, and an atom or a group of atoms in the same or a different molecule, in which there is evidence of bond formation.*²⁰²

o átomo X não se restringe mais somente aos átomos de N, O e F do segundo período da Tabela Periódica. Geralmente uma ligação de hidrogênio pode ser representada pela interação X–H···Y–Z, onde os pontos indicam a ligação e o fragmento X–H atua como doador da ligação de hidrogênio. O acceptor pode ser tanto um ânion quanto um átomo Y ou um fragmento ou molécula Y–Z, onde Y está ligado a Z. Quando mais próximo de 180° o ângulo X–H···Y se aproxima, mais forte é a ligação.

Existe um consenso na literatura de se referir a ligações de hidrogênio não clássicas (LHNCs) como sendo aquelas onde os átomos envolvidos no fragmento X–H não são do tipo N, O ou F, sendo várias as evidências de que fragmentos do tipo C–H podem atuar como doadores de ligações de hidrogênio.^{203–206} De fato, X pode ser qualquer um dos elementos F, N, O, C, P, S, Cl, Se, Br ou I e Y pode ser qualquer um dos elementos anteriores e ainda elétrons π .²⁰⁷

Sendo assim, o **Int a** apresenta ligações de hidrogênio não clássicas que são evidenciadas pelas ligações OS–H2 e OS–H (onde H pertence ao grupo metila), de 2,369 Å e 2,137 Å, respectivamente, que são consideravelmente mais curtas que o valor esperado pela soma dos seus raios de van der Waals, 2,720 Å.²⁰⁸ Adicionalmente, os ângulos formados são de 139,0° e 136,4°, respectivamente. Salienta-se que, apesar destas ligações não serem tão fortes como as ligações de hidrogênio clássicas (LHs), elas podem atuar de maneira decisiva no controle estereoquímico de algumas reações.²⁰⁶ Ademais, Wang et al. apresentaram resultados de que doadores de ligação de hidrogênio são capazes de diminuir as barreiras de ativação da reação em comparação à presença unicamente do catalisador que não interage *via* LH.²⁰⁹

A reação prossegue passando-se pelo estado de transição **TS(a-b)** que está associado a uma barreira de ativação $\Delta G_{\text{TS(a-b)}}^\ddagger = 29,80 \text{ kcal mol}^{-1}$ e é caracterizado pela presença de um número de onda imaginário de $\tilde{\nu} = 490 i \text{ cm}^{-1}$. Nesta etapa o brometo se aproxima do átomo C1 do anel epóxido e o ataca nucleofílicamente acarretando no enfraquecimento da ligação C1–OS do anel, que aumenta de 1,426 Å para 1,834 Å. Como consequência, há um

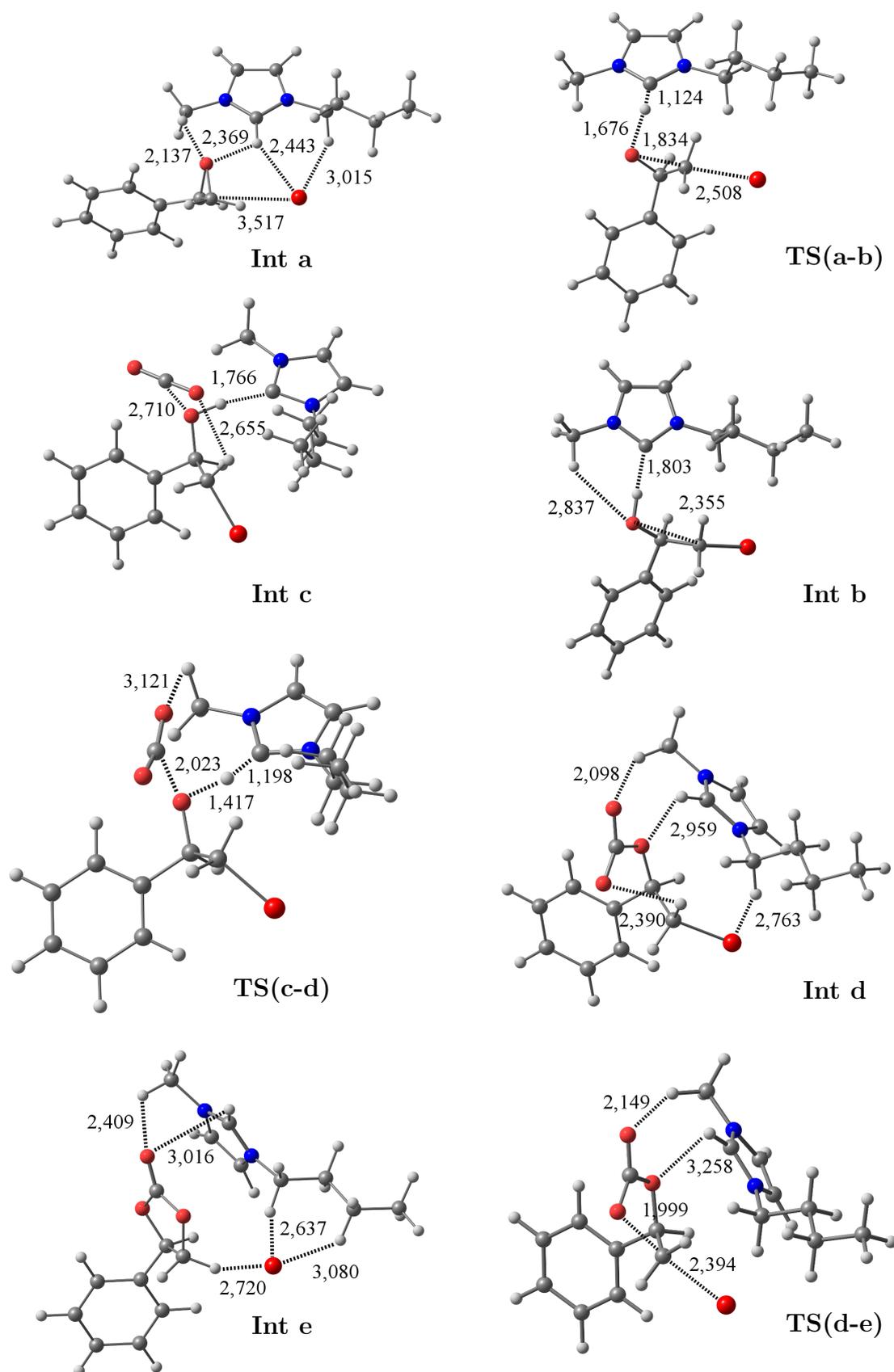


Figura 12 – Geometrias obtidas para os intermediários e estados de transição na cicloadição de CO₂ em *R*-STYO catalisada por BMIm Br na **rota I**, **caminho A**. As coordenadas de todas as estruturas encontram-se no [Apêndice F](#).

Partindo-se dos resultados dos cálculos teóricos, é possível averiguar a importância do hidrogênio H2 e do Br^- na ativação do anel epóxido fazendo-se uma análise da evolução das principais distâncias de ligação envolvidas no caminho A da **rota I** (Figura 14). Fica evidente o rápido decréscimo das distâncias de ligação OS–H2 e C1–Br no início do mecanismo, as quais apresentam praticamente a mesma taxa de variação, indicando a existência de um efeito sinérgico do cátion e do ânion pertencentes ao catalisador no mecanismo da reação, isto é, ao mesmo tempo em que o H2 se aproxima do OS o Br^- se aproxima do C1 e ambos processos enfraquecem a ligação C1–OS, o que acarreta na abertura do anel. Na mesma figura também consegue-se notar a presença de dois regimes lineares da distância OC–C1, onde primeiramente ocorre a aproximação do átomo de oxigênio ao carbono C1 e secundariamente a ligação efetiva deles para fechamento do ciclo, momento a partir do qual a ligação C1–Br aumenta rapidamente assim como a ligação OS–H2.

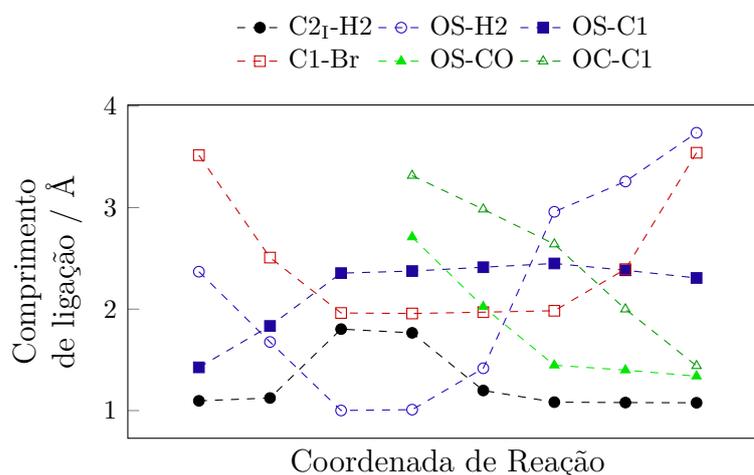


Figura 14 – Distâncias em Å das principais ligações envolvidas no mecanismo de reação da inserção do CO_2 em *R*-STYO catalisada por BMIm Br ao longo da coordenada de reação.

Experimentalmente mostrou-se que a reação do CO_2 com STYO na presença de KI não resulta na formação do carbonato cíclico (conversão $\leq 3\%$), ou seja, a utilização de um ânion nucleofílico isoladamente não é suficiente para ativar a reação.¹⁶ Analogamente, observou-se que as reações envolvendo catalisadores de (salen)Cr(III) não ocorrem sem a presença de um cocatalisador (4-dimetilamino-piridina).⁴² Portanto, conclui-se que para que a reação de inserção do CO_2 ocorra há necessidade da presença de duas espécies para ativação do anel epóxido, um ácido e uma base de Lewis.

Neste ponto é interessante salientar a presença da espécie álcool como intermediário do caminho A da **rota I**. Para compreender a formação desta espécie em fase gasosa, calculou-se a sua estabilidade em relação ao seu sistema conjugado, ou seja, o cátion BMIm⁺ e o alcóxido derivado do álcool. Observou-se que, surpreendentemente, pelo funcional

ω B97X-D o **Int b** é 95,35 kcal mol⁻¹ mais estável. A influência na estabilidade do sistema considerando-se a fase condensada foi verificada através do método de modelo contínuo para representação implícita do solvente. Neste caso, utilizaram-se dois solventes, um com uma alta constante dielétrica (H₂O; $\epsilon = 78,4$) e outro com uma baixa constante dielétrica (metilbenzoato; $\epsilon = 6,7$), sendo feita novamente a otimização geométrica para as estruturas no novo meio. Notou-se que a diferença de energia entre o **Int b** e o seu sistema conjugado diminui com o aumento da constante dielétrica do meio, que passa de 19,77 kcal mol⁻¹ em metilbenzoato para 6,71 kcal mol⁻¹ em H₂O, conforme apresentado na [Tabela 3](#). Considerando-se a energia do **Int b** e do seu sistema conjugado isolados como o zero de energia e definindo-se:

$$\Delta G = G_{\text{Int b}} - G_{\text{conj}}$$

$$\Delta G_{\text{Int b}} = G_{\text{Int b}}^{\text{sol}} - G_{\text{Int b}}^{\text{gas}}$$

$$\Delta G_{\text{conj}} = G_{\text{conj}}^{\text{sol}} - G_{\text{conj}}^{\text{gas}}$$

onde ΔG_i^{sol} é a energia livre do sistema i em solução e ΔG_i^{gas} é a energia livre do sistema i isolado, pode-se notar que o aumento da constante dielétrica influencia muito mais o sistema conjugado, ou seja, ele é mais estável em solventes altamente polares.

Tabela 3 – Energias de estabilização em kcal mol⁻¹ (ω B97X-D) do **Int b** em relação ao seu sistema conjugado.

	Constante dielétrica		
	1,0	6,7	78,4
ΔG	-95,35	-19,77	-6,71
$\Delta G_{\text{Int b}}$	-	-8,22	-10,98
ΔG_{conj}	-	-83,80	-99,62

Em contrapartida, o pK_a de espécies alquilimidazólio em água é aproximadamente 23, conforme reportado por Aymes et al.,²¹⁰ valor acima da faixa de 10-16 tipicamente apresentada para moléculas de álcool.²¹¹⁻²¹³ Sendo assim, a formação de uma espécie alcóxido seria esperada em fase condensada, contrariando os resultados teóricos. Portanto, efeitos de *bulk* ou de interação através de ligações de hidrogênio (que não são descritas pelo modelo de solvente implícito) podem ser importantes na estabilização deste sistema e podem atuar no controle dos intermediários que serão formados. Contudo, a existência desta espécie será utilizada mais adiante para a proposta de um mecanismo de hidrólise ([Apêndice A](#)).

O caminho B possui etapas análogas ao caminho A, diferindo essencialmente no que se refere ao ataque nucleofílico do carbono do *R*-STYO, que neste caso ocorre no

C2, carbono substituído do anel epóxido. As estruturas de seus intermediários e TSs são apresentadas na [Figura 15](#). As energias de ativação referentes às três etapas associadas aos estados de transição **TS(f-g)**, **TS(h-i)** e **TS(i-j)** são de $\Delta G_{\text{TS(f-g)}} = 33,00 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta G_{\text{TS(h-i)}} = 7,74 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $\Delta G_{\text{TS(i-j)}} = 21,08 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente, conforme [Tabela 4](#).

Tabela 4 – Energias livres de ativação para a inserção de CO₂ em STYO catalisado por BMIm Br para os caminhos A, B, C e D da **rota I** e F, G, H e I da **rota II**.

	$\Delta G / \text{kcal mol}^{-1}$							
	<i>R</i> -STYO				<i>S</i> -STYO			
	rota I		rota II		rota I		rota II	
	A	B	C	D	E	F	G	H
<i>E_a</i> 1	29,80	33,00	27,73	29,82	29,04	39,74	28,87	38,05
<i>E_a</i> 2	8,59	7,74	13,23	19,22	5,70	5,65	17,45	22,34
<i>E_a</i> 3	11,30	21,08	-	-	17,22	20,93	-	-

Note que íon brometo no **TS(f-g)** ([Figura 15](#)) se encontra a uma distância maior do C do *R*-STYO (2,540 Å) ao se comparar com o **TS(a-b)** ([Figura 12](#)), onde essa distância é de 2,508 Å. O mesmo ocorre para a distância O–H2 que aumenta de 1,676 Å para 1,813 Å, do **TS(a-b)** para o **TS(f-g)**, respectivamente. Além do mais, as interações entre os átomos de H na cadeia lateral do imidazólio com o Br⁻ são mais fracas no **TS(f-g)**, fazendo com que este estado de transição não seja tão bem estabilizado como no caso anterior para o caminho A. As interações que ocorrem nos TSs serão detalhadas e explicadas posteriormente na análise de interações não covalentes ([subseção 3.1.2.4](#)). Outro ponto a ser acrescentado é o do **Int i** possuir uma ligação de hidrogênio bastante forte, distância OS–H2 de 1,706 Å.

A partir da [Figura 13](#) pode-se fazer uma comparação entre o perfil da energia livre para a reação catalisada pelo BMIm Br dos caminhos A e B. Note que para ambos os caminhos A e B a primeira etapa é a mais energética, conforme explicitado também na [Tabela 4](#), o que torna a abertura do anel a etapa determinante da reação. Portanto, explica-se o fato de que nucleófilos fortes facilitam esse processo, como determinado experimentalmente.¹⁶ Complementarmente, o **TS(a-b)** é 3,53 kcal mol⁻¹ mais estável em relação ao **TS(f-g)**, evidenciando a preferência pelo ataque do nucleófilo (Br⁻) ao carbono não substituído do *R*-STYO.

Comparando-se os resultados obtidos nas [Figuras 9 e 13](#), constata-se que a presença do catalisador faz com que o mecanismo de reação passe de um processo envolvendo uma única etapa para um processo envolvendo várias etapas. Além do mais, o caminho pelo qual há quebra da ligação C1–OS é energeticamente mais favorável na reação catalisada em contraste com a reação não catalisada.

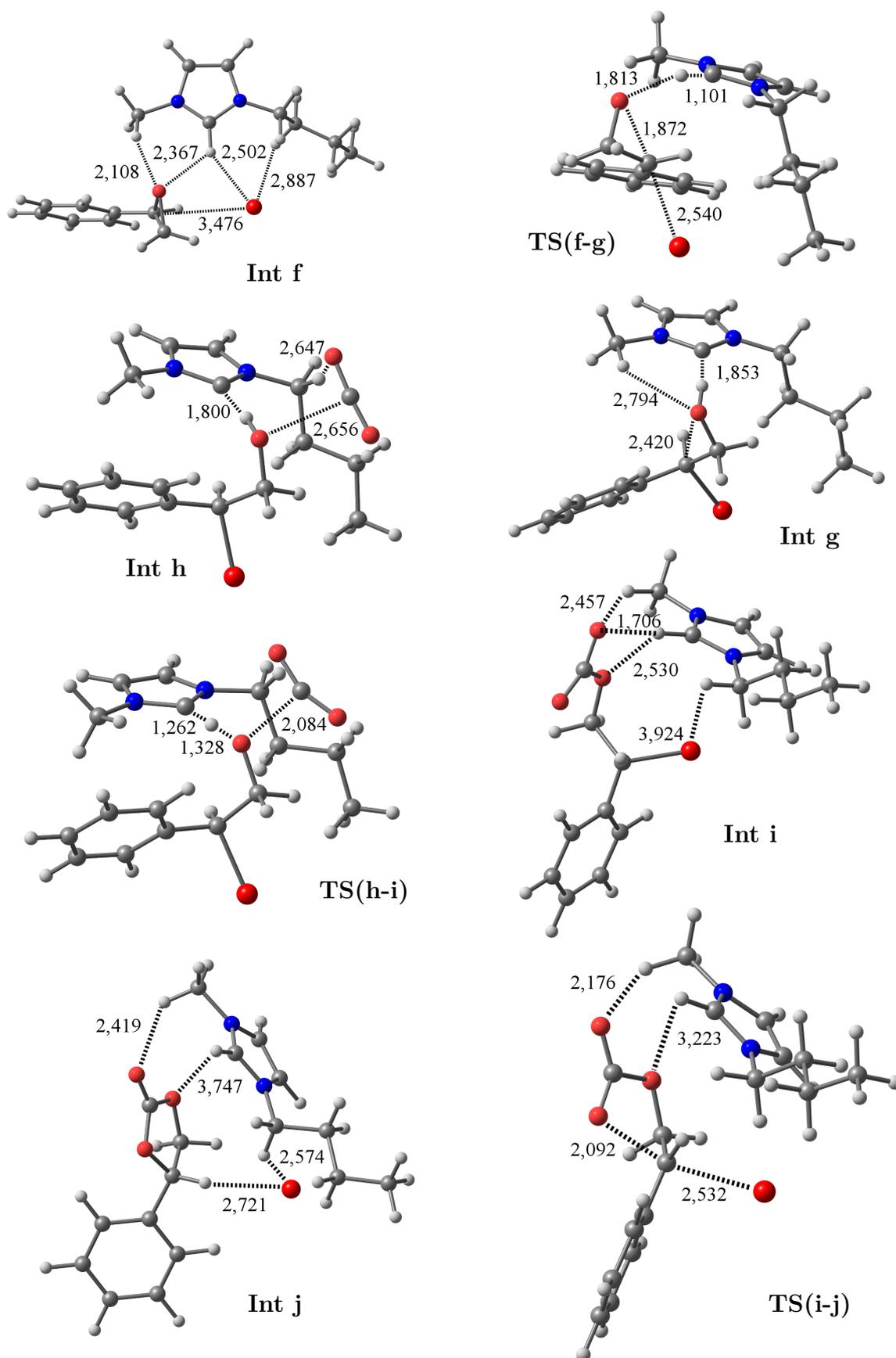


Figura 15 – Geometrias obtidas para os intermediários e estados de transição na cicloadição de CO_2 em *R*-STYO catalisada por BMIm Br na **rota I**, **caminho B**. As coordenadas de todas as estruturas encontram-se no [Apêndice F](#).

Foltran et al.,⁴⁵ Sun e Zhang⁴⁹ e Whiteoak et al.²¹⁴ citam a mesma preferência na cicloadição do CO₂ em óxido de propileno catalisada por sais de amônio e guanidínio, cloreto de alquil-metil-imidazólios e complexos de alumínio. Em contrapartida, para o caso da reação catalisada por complexos de Zn(salen), foi observado que há uma inversão na preferência do ataque ao carbono do anel epóxido do STYO, que é mais favorável no C2.³⁵ Ainda, Liu e colaboradores mostraram que a utilização do grupo funcional hidroxila na cadeia lateral do anel imidazólio (HEBMIm Br) torna o fechamento do carbonato cíclico a etapa mais energética da reação.²¹⁵ Isto posto, conclui-se que tanto a natureza do catalisador quanto seus grupos substituintes assim como os grupos substituintes do anel epóxido influenciam na posição de ataque e etapa determinante da reação.

Complementarmente a isso, os intermediários e estados de transição do caminho A se encontram em um nível de menor energia (Figura 13), só havendo uma inversão entre os intermediários **Int d** e **Int i**, que pode ser explicada pelo fato do **Int i** possuir ligações LHNCs mais fortes (ligações mais curtas). Porém, o estado de maior energia do **Int d** facilita o fechamento do ciclo para a formação do carbonato cíclico, requerendo 9,78 kcal mol⁻¹ a menos para isso, conforme mostra a Tabela 4.

A inserção do CO₂ na molécula de álcool que ocorre na segunda etapa requer praticamente a mesma quantidade de energia para ambos os caminhos, apresentado uma energia ligeiramente menor no caso do caminho B, apenas 0,85 kcal mol⁻¹ a menos, que é menor que a barra de erro do funcional empregado (2 kcal mol⁻¹).¹⁰⁶

Atenta-se para o fato de que o mecanismo de reação proposto aqui por meio de cálculos de DFT estão de acordo com aqueles propostos experimentalmente, por exemplo, por Girad et al.¹⁶ e Anthofer et al.²¹⁶

Rota II

Outra possibilidade para o mecanismo de reação é aquela onde a molécula de CO₂ é inserida já na primeira etapa. Deste modo, cria-se uma rota diferenciada (**rota II**) que apresenta unicamente dois estados de transição e que dá origem a dois caminhos distintos, C e D, correspondendo ao ataque nucleofílico do carbono C1 e C2, respectivamente.

O primeiro intermediário formado no caminho C da **rota II** é um complexo de van der Waals tetramolecular composto pelo cátion derivado imidazólio, pelo ânion brometo, pela molécula de epóxido e pelo CO₂ (**Int aa**), que pode ser observado na Figura 16. Neste intermediário o átomo CO do CO₂ interage diretamente com o OS ($r_{CO-OS} = 2,713 \text{ \AA}$) enquanto que o brometo é estabilizado via interações com a cadeia lateral do imidazólio e por uma ligação LHNC com o hidrogênio lábil H2 ($r_{Br-H2} = 2,289 \text{ \AA}$). A inserção do CO₂ ocorre pelo estado de transição **TS(aa-bb)**, de número de onda $\tilde{\nu} = 490 \text{ i cm}^{-1}$, atravessando uma barreira de $\Delta G_{\text{TS(aa-bb)}} = 27,73 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Figura 13 e Tabela 4). O **TS(aa-bb)** é caracterizado pelo encurtamento das ligações OS-H2 ($\Delta r_{OS-H2} = -1,162 \text{ \AA}$),

OS–CO ($\Delta r_{OS-CO} = -0,118 \text{ \AA}$) e C1–Br ($\Delta r_{C1-Br} = -1,040 \text{ \AA}$). Novamente, ambos H2 e Br⁻ são responsáveis pela ativação do anel epóxido alterando a carga parcial do OS de $-0,18 e$ para $-0,55 e$, o que provoca o ataque ao CO que é altamente positivo ($0,78 e$). Isto leva à formação do ânion carbonato **Int bb** a partir de onde o mecanismo segue essencialmente o mesmo caminho que na **rota I**, apresentado apenas algumas diferenças nos comprimentos de ligação do **TS(bb-cc)** pelo fato das posições relativas das espécies serem ligeiramente diferentes.

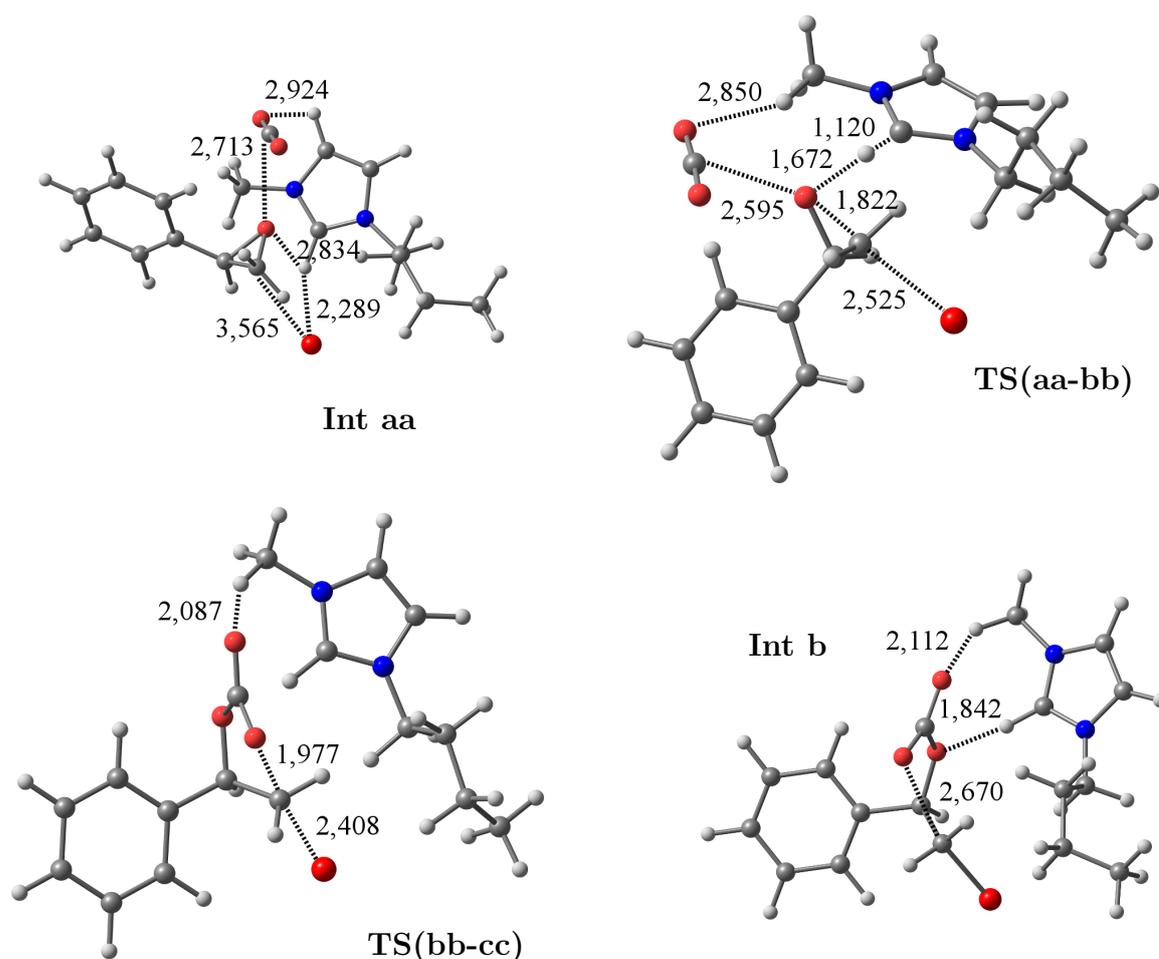


Figura 16 – Geometrias obtidas para os intermediários e estados de transição na cicloadição de CO₂ em *R*-STYO catalisada por BMIm Br na **rota II**, caminho C. As coordenadas de todas as estruturas encontram-se no [Apêndice F](#).

Através da [Figura 13](#), observa-se que o **TS(aa-bb)** se encontra energeticamente bem acima dos TSs dos caminhos A e B, **TS(c-d)** e **TS(h-i)**, onde ocorre a inserção do CO₂. Entretanto, ao se comparar com os TSs da primeira etapa, **TS(a-b)** e **TS(f-g)**, nota-se que ele apresenta energia intermediária aos dois. Aditivamente, a energia de ativação desta etapa é aproximadamente 2 kcal mol⁻¹ menor em comparação à primeira etapa do

caminho A (vide [Tabela 4](#)), valor que se encontra no limite da barra de erro do funcional ω B97X-D,¹⁰⁶ mas pode ser indicativo de uma competição mecanística entre as duas rotas.

Ao atentar-se para o caminho D, onde ocorre o ataque nucleofílico ao carbono substituído C2, percebe-se que o estado de transição **TS(dd-ee)** está 2,92 kcal mol⁻¹ acima do **TS(aa-bb)**. Logo, como no caso da **rota I**, o ataque ao carbono C1 é favorecido requerendo 2,09 kcal mol⁻¹ a menos. Pela análise da [Tabela 4](#) também é possível verificar que a etapa determinante da reação para a **rota II** continua sendo a da abertura do anel epóxido, com a diferença de que desta vez a inserção da molécula de CO₂ ocorre simultaneamente.

Tanto para a **rota I** quanto para a **rota II**, a etapa envolvendo o fechamento do anel de cinco membros para formação do carbonato cíclico é facilitada quando o grupo de saída (Br⁻) se encontra no átomo C1. Além do mais, apesar das energias de ativação associadas a esse processo na **rota II** serem maiores do que na **rota I**, os produtos formados apresentam uma configuração que os tornam mais estáveis.

Diferentemente do averiguado na **rota I**, não ocorre formação de um intermediário álcool na **rota II**. Experimentalmente também não foi isolada nenhuma espécie álcool durante a reação, o que indica duas possibilidades: *i*) ou não há formação desta espécie e o mecanismo de reação que descreve a inserção de CO₂ em STYO catalisada por BMIm Br é aquele descrito pela **rota II ii**) ou a inserção do CO₂ na espécie álcool ocorre prontamente devido à baixa energia de ativação para este processo (< 10 kcal mol⁻¹). Maiores discussões serão feitas a respeito dessas possibilidades nas seções seguintes quando se tratar do mecanismo de hidrólise ([Apêndice A](#)) e da dinâmica do sistema em fase condensada ([Apêndice A](#) e [seção 3.2](#)).

3.1.2.2 Inserção de CO₂ em S-STYO

Partindo-se dos caminhos obtidos anteriormente para o isômero *R*-STYO, procedeu-se com as otimizações geométricas de todos os intermediários e estados de transição substituindo-se o *R*-STYO pelo *S*-STYO. Os perfis de energia livre em função da coordenada de reação obtidos para os caminhos E e F da **rota I**, correspondendo ao ataque nucleofílico nas posições C1 e C2, respectivamente, e para os caminhos G e H da **rota II**, também correspondendo ao ataque nucleofílico nas posições C1 e C2, respectivamente, são expostos na [Figura 17](#).

Constata-se que novamente há uma preferência pelo ataque ao carbono não substituído do epóxido, onde o **TS(k-l)** ($\tilde{\nu} = 462$ i cm⁻¹) é 8,41 kcal mol⁻¹ energeticamente mais estável em relação ao **TS(p-q)** ($\tilde{\nu} = 433$ i cm⁻¹). A energia de ativação para superar a primeira etapa do caminho E, $\Delta G_{\text{TS(k-l)}} = 29,80$ kcal mol⁻¹, é muito menor do que a do caminho F, $\Delta G_{\text{TS(p-q)}} = 39,74$ kcal mol⁻¹, como indicado na [Tabela 4](#). Já a etapa onde ocorre a inserção da molécula de dióxido de carbono exhibe essencialmente a mesma

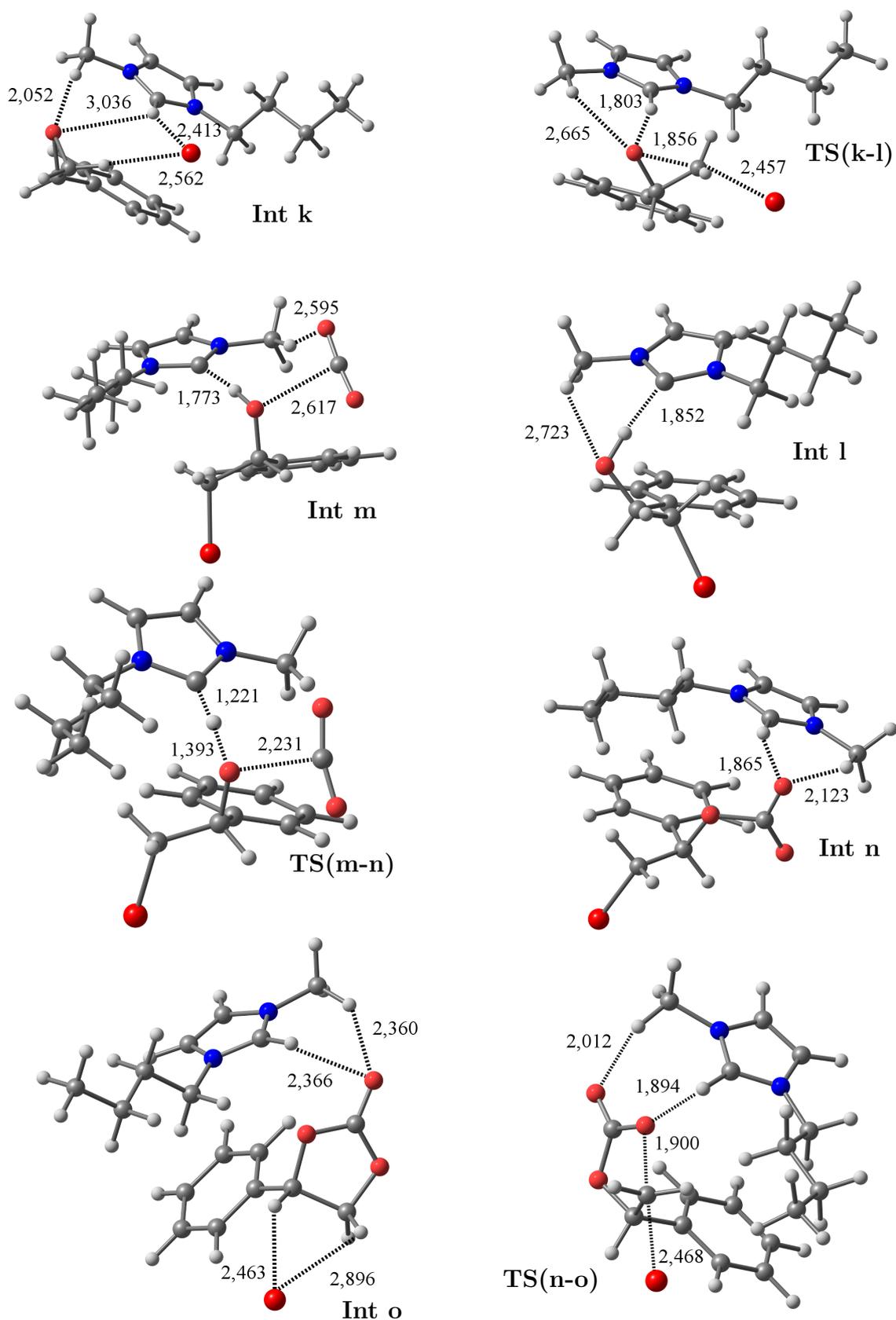


Figura 18 – Geometrias obtidas para os intermediários e estados de transição na cicloadição de CO₂ em *S*-STYO catalisada por BMIm Br na **rota I**, caminho E. As coordenadas de todas as estruturas encontram-se no [Apêndice F](#).

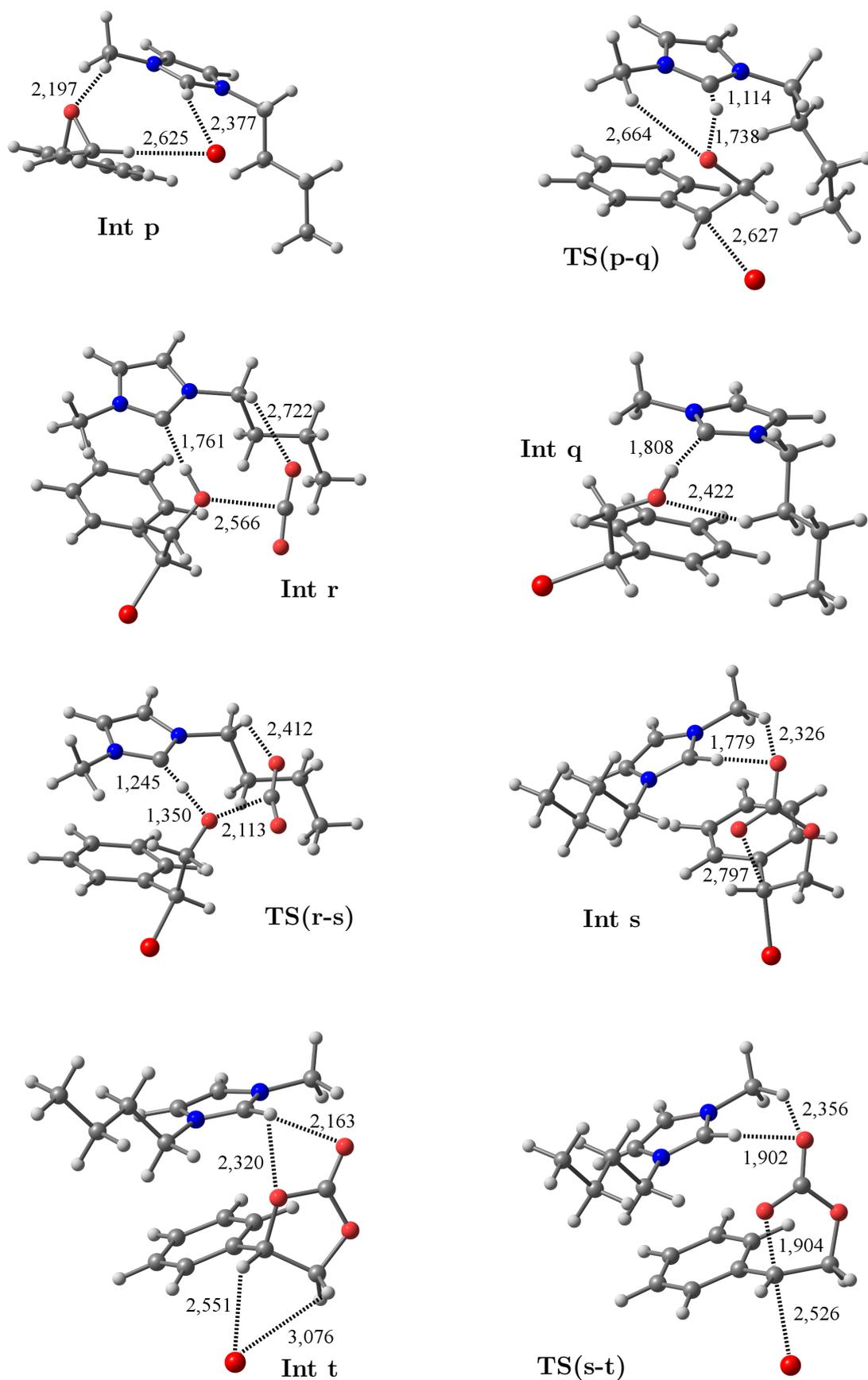


Figura 19 – Geometrias obtidas para os intermediários e estados de transição na cicloadição de CO₂ em *S*-STYO catalisada por BMIm Br na **rota I**, **caminho F**. As coordenadas de todas as estruturas encontram-se no [Apêndice F](#).

Também percebe-se que as distâncias interatômicas OS–H2 e Br–H2 aumentaram 0,127 Å e 0,131 Å comparando-se o **TS(k-1)** do caminho E com o **TS(a-b)** do caminho A ([Figura 12](#)), o que diminuiria a energia de interação devido à menor interação através da ligação LNCH acarretando em um aumento da energia do TS. Contrariamente, o encurtamento da ligação C1–Br no **TS(k-1)** ($\Delta r_{C1-Br} = -0,051$ Å) está associado a um aumento da força de interação eletrostática e a posição da fenila logo abaixo do anel imidazólio permite uma interação não covalente entre estas duas moléculas, conforme explicado posteriormente na [subseção 3.1.2.4](#). Somando estes dois efeitos isto levaria a uma estabilização deste estado de transição, que é confirmado ao atentar-se que o **TS(k-1)** é 1,27 kcal mol⁻¹ mais estável que o **TS(a-b)**. Sendo assim, analisando-se a [Tabela 4](#) e as [Figura 13](#) e [Figura 17](#), onde constam as energias de ativação para os diferentes caminhos e rotas e seus perfis de energia livre, pode-se contemplar a competitividade existente entre os caminhos A e E da **rota I**. Ao passo que a primeira e a segunda etapas são preferenciais para o caminho E por 0,76 kcal mol⁻¹ e 2,89 kcal mol⁻¹, respectivamente, a terceira etapa necessita 5,92 kcal mol⁻¹ a mais para ser cruzada no caminho E. Não obstante, os intermediários resultantes da última etapa (**Int e** e **Int o**) diferenciam-se por 20,52 kcal mol⁻¹, com o **Int e** sendo muito mais estável. Essa grande distinção pode ser explicada com base nas geometrias destes intermediários. Enquanto que no intermediário **Int e** o íon Br⁻ é estabilizado através de interações não covalentes com os hidrogênios do carbonato cíclico e do cátion derivado imidazólio ([Figura 18](#)), no intermediário **Int o** o brometo só é estabilizado através de interações dispersivas com os hidrogênios do carbonato cíclico ([Figura 19](#)).

Para a **rota II** também é possível verificar que o ataque nucleofílico ao carbono C1 (caminho G) é o mais favorável, uma vez que os estados de transição para o caminho H se encontram em um nível energético bastante superior ao se comparar com o outro caminho que segue a mesma rota mecanística, conforme [Figura 17](#). Adicionalmente, a barreira necessária para inserir o CO₂ no caminho G, $\Delta G_{\text{TS}(\text{gg-hh})} = 28,87$ kcal mol⁻¹, é essencialmente a mesma que para a abertura do anel epóxido no caminho E, $\Delta G_{\text{TS}(\text{k-1})} = 29,04$ kcal mol⁻¹ ([Tabela 4](#)), apontando para uma competição termodinâmica entres estes caminhos.

3.1.2.3 Reatividade Química a Partir de Descritores de Reatividade

Para compreender fundamentalmente a origem da reatividade química do sistema, utilizou-se o método desenvolvido por Parr e Yang para o cálculo dos índices de Fukui. Empregando-se cargas derivadas de análise populacional natural, calcularam-se os índices eletrofílico e nucleofílico condensados de Fukui, f_k^+ e f_k^- , respectivamente, para os átomos OS, C1 e C2 das moléculas OXI, MOXI e STYO. A fim de verificar a influência da base nos índices de Fukui, decidiu-se utilizar oito conjuntos de base diferentes: 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-311++G(d,p), cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ.

A Tabela 5 apresenta os índices de Fukui para os átomos principais do anel epóxido para as três moléculas.

Percebe-se que todas as bases descrevem o mesmo comportamento para a região que é mais provável de sofrer ataque eletrofílico, isto é, o átomo OS, conforme indicado pelos valores em negrito dos índices nucleofílicos condensados de Fukui (Tabela 5). Este é um resultado esperado, pois o OS é o átomo mais eletronegativo e possui pares de elétrons isolados. Isto também pode ser confirmado pela superfície de potencial eletrostático (ESP) da molécula de STYO, por exemplo, onde ao redor do OS tem-se uma região altamente negativa (Figura 20). Ademais, a função nucleofílica de Fukui pode ser aproximada pela função de distribuição de probabilidade do HOMO,^{116,124} $|\Psi^{HOMO}(\mathbf{r})|^2$, exposta na Figura 21, da qual se observa que o lobo correspondente a um dos pares de elétrons isolados do OS aponta para fora do anel, região onde ocorre a interação com o H₂.

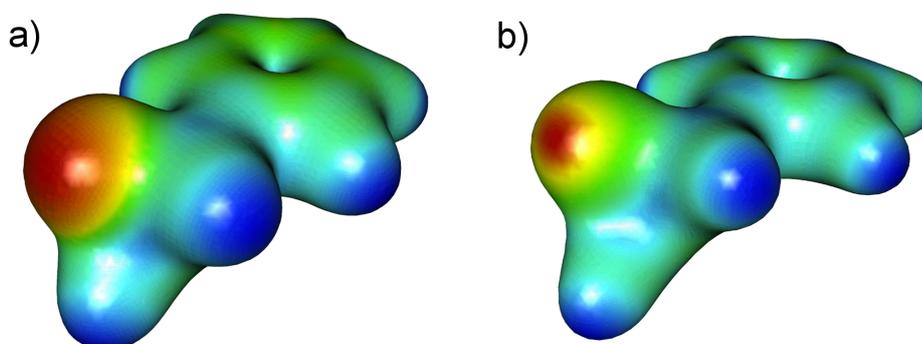


Figura 20 – Superfície de potencial eletrostático da molécula STYO mapeada na densidade eletrônica nos isovalores a) 0,02 u.a. e b) 0,05 u.a. A cor vermelha indica regiões negativas e a cor azul regiões positivas.

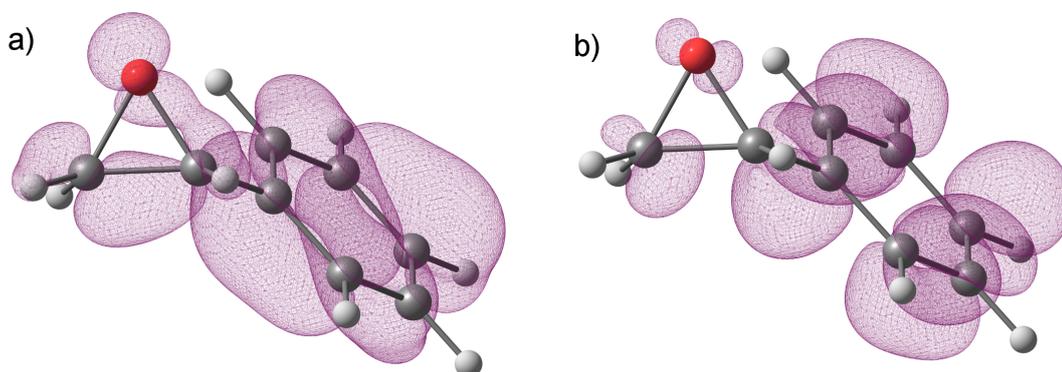


Figura 21 – Funções de distribuição de probabilidade dos orbitais de fronteira do óxido de estireno: a) $|\Psi_{HOMO}|^2$ e b) $|\Psi_{LUMO}|^2$.

Das análises dos perfis de energia livre para o mecanismo de inserção de CO₂ em STYO catalisada por uma espécie nucleofílica apresentadas anteriormente, espera-se que a

Tabela 5 – Índices condensados de Fukui para o oxigênio OS e para os carbonos não substituído (C1) e substituído (C2) do anel das moléculas de OXI, MOXI e STYO. Os valores em negrito indicam as posições preferenciais de ataque e os valores referem-se a cargas NPA.

	6-31G(d,p)	6-31+G(d,p)	6-311++G(d,p)	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
Índice eletrofílico condensado de Fukui - f^+								
O	0,1215	-0,2335	-0,2469	0,0263	0,0259	-	0,0137	-
C1	0,2553	-0,0577	-0,0563	-0,0440	-0,0182	-	-0,0082	-
C2	0,2553	-0,0577	-0,0563	-0,0440	-0,0182	-	-0,0082	-
O	-0,2545	-0,2512	0,0167	-0,2681	-0,2313	-	0,0111	-
C1	-0,0046	0,0272	-0,0086	0,0112	0,0224	-	-0,0035	-
C2	-0,1201	-0,0441	-0,0108	-0,0770	-0,0521	-	-0,0085	-
O	0,0409	0,0416	0,0213	0,0362	0,0466	0,0474	0,0174	0,0144
C1	0,0470	0,0422	0,0044	0,0495	0,0535	0,0506	-0,0071	0,0106
C2	-0,0238	-0,0131	0,0232	-0,0243	-0,0344	-0,0365	0,0383	0,0061
Índice nucleofílico condensado de Fukui - f^-								
O	0,5784	0,9875	1,0154	0,7192	0,7296	-	0,7401	-
C1	-0,0041	0,0304	0,0270	-0,0002	-0,0137	-	-0,0088	-
C2	-0,0041	0,0304	0,0270	-0,0002	-0,0137	-	-0,0088	-
O	0,9787	0,9743	0,7170	0,9807	0,9532	-	0,7134	-
C1	-0,0256	-0,0507	-0,0049	-0,0395	-0,0482	-	-0,0019	-
C2	0,0739	0,0287	-0,0135	0,0501	0,0345	-	-0,0074	-
O	0,0691	0,0725	0,0715	0,0664	0,0740	0,0735	0,0723	0,0741
C1	0,0557	0,0534	0,0581	0,0611	0,0597	0,0596	0,0559	0,0569
C2	-0,0441	-0,0469	-0,0482	-0,0407	-0,0505	-0,0518	-0,0448	-0,0498

posição preferencial de ataque nucleofílico seja no carbono C1. Os índices condensados de Fukui que estão associados ao ataque nucleofílico, f^+ , entretanto, não apresentam um comportamento bem definido para todas as bases. No geral, a base 6-31G(d,p) é capaz de descrever bem os sistemas indicando que a região preferencial de ataque nucleofílico se encontra sobre o átomo C1, salvo no caso da molécula MOXI, para a qual os índices f^+ são todos negativos. Contudo, a base 6-31+G(d,p) descreve corretamente o ataque nucleofílico no carbono C1 para esta molécula. Observe ainda que, para o caso do STYO, somente as bases contendo funções difusas são falhas na descrição da reatividade do sistema, tornando a base 6-31G(d,p) adequada para descrever este sistema.

Para tornar mais clara a preferência pelo ataque nucleofílico na posição C1, a função de distribuição de probabilidade do orbital desocupado de mais baixa energia (LUMO), $|\Psi^{LUMO}(\mathbf{r})|^2$, que está diretamente relacionado com a função eletrofílica de Fukui,¹¹⁶ é exposta na Figura 21. Verifica-se a presença de um lobo pronunciado no átomo C1 em comparação ao átomo C2, que permite a interação com espécies nucleofílicas.

Na Figura 22 está esboçada a superfície de isovalor do descritor dual, $f^{(2)}$, para a molécula de óxido de estireno, onde as regiões em azul claro indicam regiões que podem doar elétrons prontamente atuando como nucleófilos e as regiões em roxo são aquelas onde a molécula pode sofrer ataque nucleofílico, ou seja, que podem aceitar elétrons. Apesar de existir um lobo associado ao caráter nucleofílico da molécula entre os átomos C1 e C2 na função do descritor dual e na função de distribuição de probabilidade do HOMO (Figura 21), que poderia atuar como uma região doadora de elétrons, a análise da superfície de potencial eletrostático (Figura 20) mostra que a região correspondente é positiva, isto é, deficiente eletronicamente.

A função $f^{(2)}$ também fornece indícios de que os carbonos do anel fenila poderiam sofrer ataque nucleofílico, mas isto não ocorre porque o sistema π do anel aromático torna seus carbonos mais negativos do que os carbonos C1 e C2, como apresentado na superfície de potencial eletrostático da Figura 20. Além disso, apesar dos hidrogênios da superfície ESP serem mais positivos, o descritor dual mostra que eles não sofrem ataque nucleofílico. Deste modo, o lobo que se encontra ao redor do C1 (lobo roxo) é mais provável de sofrer ataque nucleofílico pelo Br^- .

3.1.2.4 Análise das Interações Não Covalentes

As interações não covalentes são interações de curto alcance e atuam sobre um sistema de modo atrativo ou repulsivo. Através da análise da densidade eletrônica nos pontos onde o gradiente da densidade reduzida tende a zero é possível identificar as regiões intermoleculares que interagem atrativa ou repulsivamente assim como a intensidade dessas interações.

Na Figura 23 é apresentado o gráfico do gradiente reduzido em função da densidade

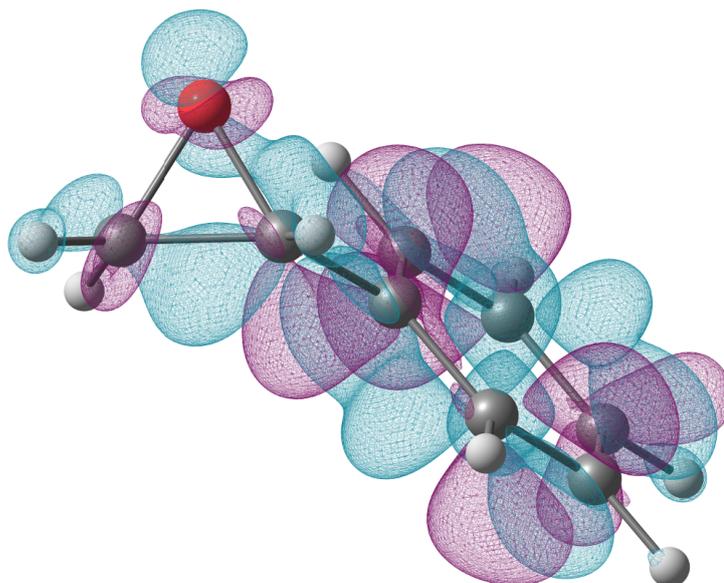


Figura 22 – Superfície de isovalor para o descritor dual do óxido de estireno (0,002 u.a.). Em azul claro estão representadas as regiões nucleofílicas e em roxo as regiões eletrofílicas.

eletrônica para o estado de transição **TS(a-b)**, onde a força da interação varia de fortemente atrativa (azul) para repulsiva (vermelho). Percebe-se que existem interações fortemente atrativas pela presença dos dois poços na região $-0,06 < \text{sign}(\lambda_2)\rho < -0,04$ u.a. Ambos os poços estão associados às interações OS–H2 e C1–Br, conforme indicado na parte inferior esquerda da [Figura 23](#). Note que estas interações estão na região das ligações de hidrogênio que são tipicamente da faixa de $-0,05$ u.a. e têm caráter altamente eletrostático, o que mostra que a ligação LNHC OS–H2 é extremamente importante para a ativação do anel epóxido. Além disso, pela análise NCI consegue-se observar a sinergia do cátion imidazólio através do átomo H2 e do seu contraíon brometo na etapa referente à abertura do anel.

Na parte inferior direita da [Figura 23](#) tem-se a representação das interações com caráter mais dispersivo ($\rho < 0,03$ u.a.), tais quais as interações de van der Waals. Observa-se que o ânion Br^- consegue interagir com os hidrogênios da cadeia lateral do BMIm^+ assim como com um dos hidrogênios da fenila (grupo substituinte do anel epóxido). Analogamente, o átomo OS pode interagir tanto com um hidrogênio do grupo metila do imidazólio quanto com um hidrogênio do grupo fenila. Desta maneira, estes hidrogênios atuam de modo a estabilizar o estado de transição, fato que pode corroborar com os resultados experimentais de que o aumento da cadeia lateral facilita a reação de inserção do CO_2 . Salienta-se que a presença das regiões repulsivas no gráfico (omitidas no caso tridimensional), que são devido essencialmente à repulsão estérica, não implicam no cancelamento dos efeitos atrativos.

Com base nos resultados anteriores é natural se questionar se existe algum efeito devido às interações não covalentes na preferência pelo ataque ao carbono não substituído C1. Sendo assim, na [Figura 24](#) são comparados os resultados da análise NCI para os

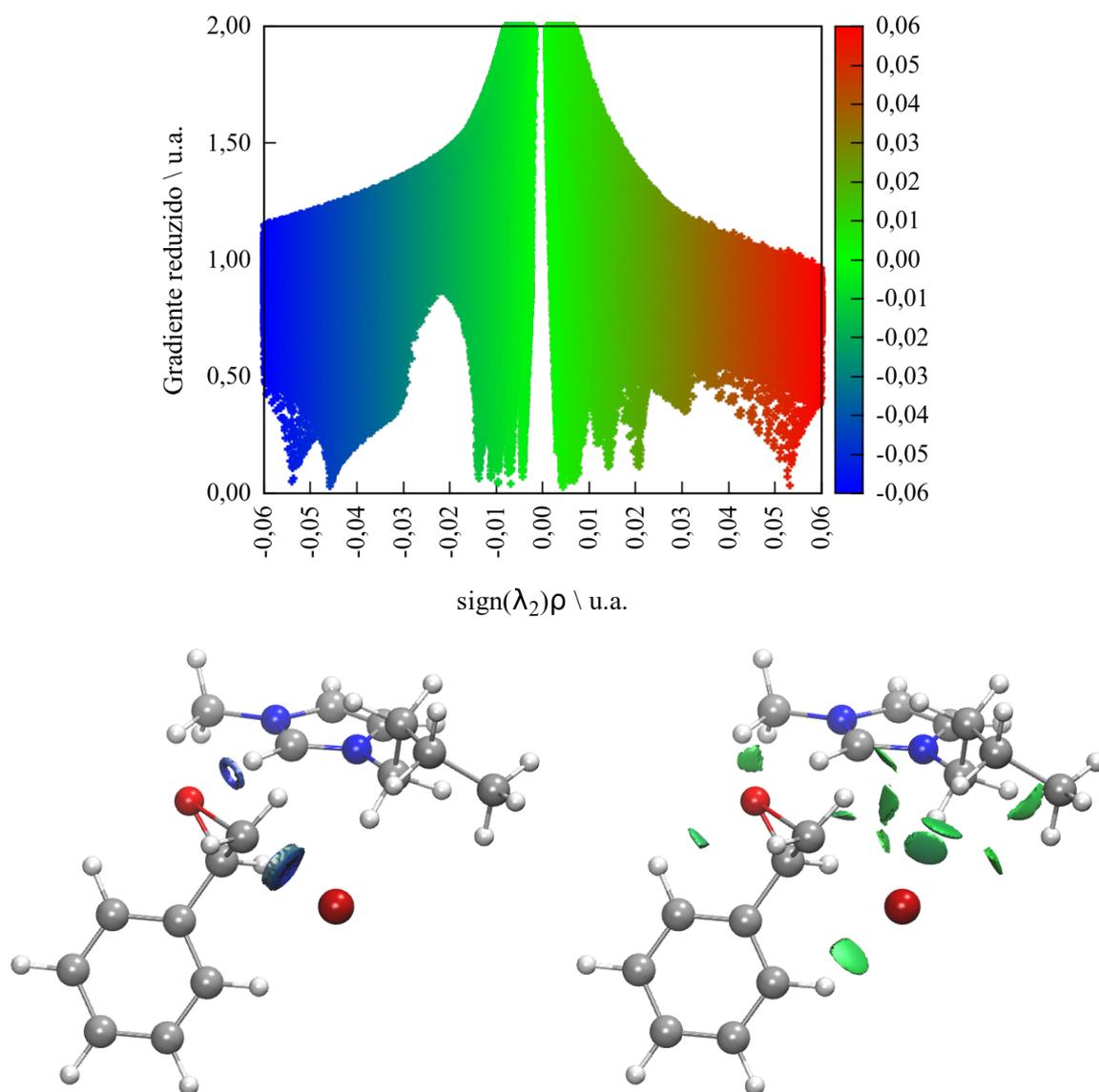


Figura 23 – Gráfico das interações não covalentes do estado de transição **TS(a-b)** juntamente com sua representação tridimensional. A figura abaixo à esquerda apresenta as interações fortes ($-0,006$ a $-0,003$ u.a.) enquanto que a figura à direita apresenta as interações mais dispersivas ($-0,03$ a $0,0$ u.a.).

estados de transição da **rota I** (gráfico a), **TS(a-b)** (cor azul) e **TS(f-g)** (cor vermelha), e para os estados de transição da **rota II** (gráfico b), **TS(aa-bb)** (cor azul) e **TS(dd-ee)** (cor vermelha). Em ambos os casos verifica-se que há um deslocamento dos poços de ρ para valores mais positivos para os TSs associados ao ataque nucleofílico ao carbono substituído C2, **TS(f-g)** e **TS(dd-ee)**, isto é, as interações C2–Br não são tão fortes como no caso das interações C1–Br. Do mesmo modo, as interações OS–H2 também perdem força. Portanto, as interações NCI servem como base para explicar a preferência do ataque nucleofílico ao carbono C1, uma vez que elas atuam de modo a estabilizar os estados de transição associados.

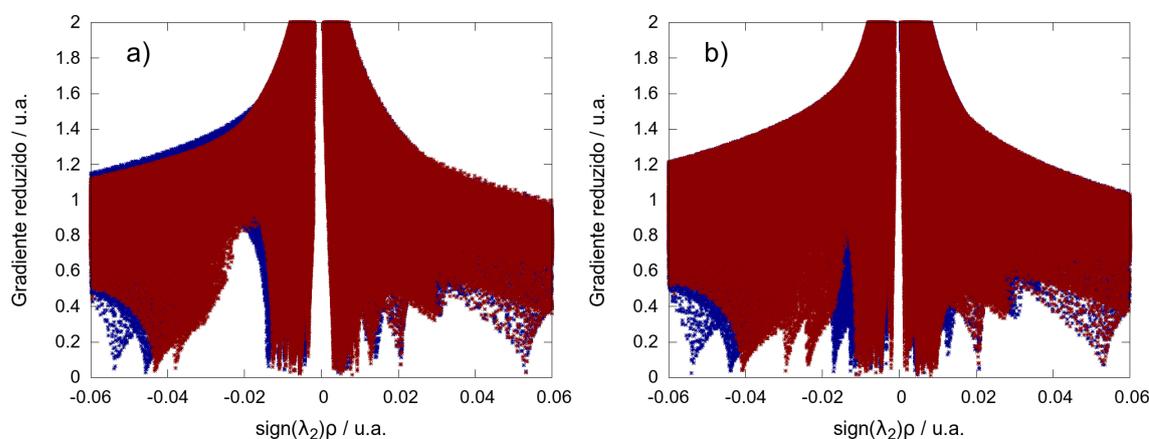


Figura 24 – Comparação dos gráficos de NCI dos estados de transição a) **TS(a-b)** (azul) e **TS(f-g)** (vermelho) e b) **TS(aa-bb)** (azul) e **TS(dd-ee)** (vermelho).

Ao comparar-se as interações não covalentes do primeiro estado de transição do caminho A e do caminho E, ambos da **rota I**, correspondendo aos isômeros *R* e *S* do óxido de estireno, respectivamente, na Figura 25, nota-se que tanto o **TS(a-b)** quanto o **TS(k-l)** possuem poços na região de interações do tipo eletrostática ($\text{sign}(\lambda_2)\rho < -0,03$ u.a.), porém os poços do **TS(k-l)** estão deslocados mais para a direita. Isto poderia implicar que o **TS(a-b)** é mais estável por possuir ligações OS–H2 e C1–Br mais fortes. Contudo, não basta fazer uma análise dos gráficos bidimensionais, pois eles não fornecem informações a respeito das regiões espaciais em que tais interações ocorrem. Por isso, ao examinar-se os gráficos tridimensionais das interações não covalentes para o **TS(a-b)** (Figura 23) e para o **TS(k-l)** (Figura 26), verifica-se que a distribuição destas interações é um tanto quanto diferente.

Ao passo que o primeiro poço do **TS(a-b)** é bastante esparsa e está distribuído entre as ligações OS–H2 e C1–Br em uma região praticamente desprezível, o segundo poço corresponde simultaneamente a estas duas regiões espaciais e é essencialmente responsável por toda a interação atrativa devido a fatores eletrostáticos. Em contrapartida, o estado de transição **TS(k-l)** tem duas regiões bem definidas de interações eletrostáticas atrativas

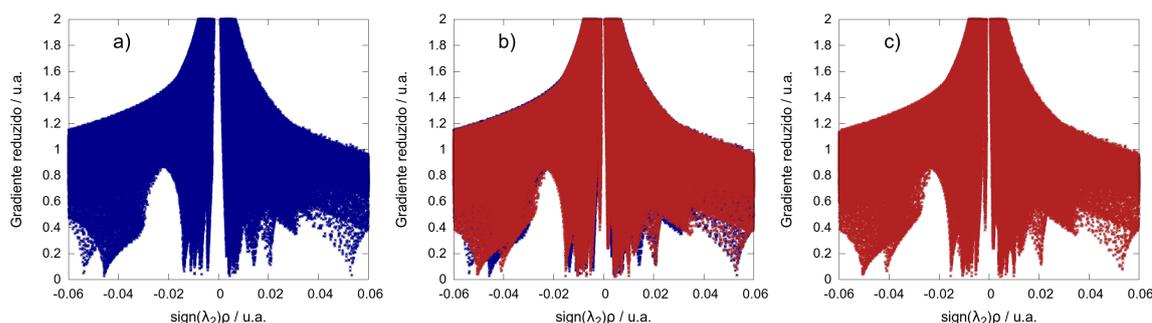


Figura 25 – Gráficos de NCI dos estados de transição a) **TS(a-b)** e c) **TS(k-l)** onde b) é a superposição dos dois.

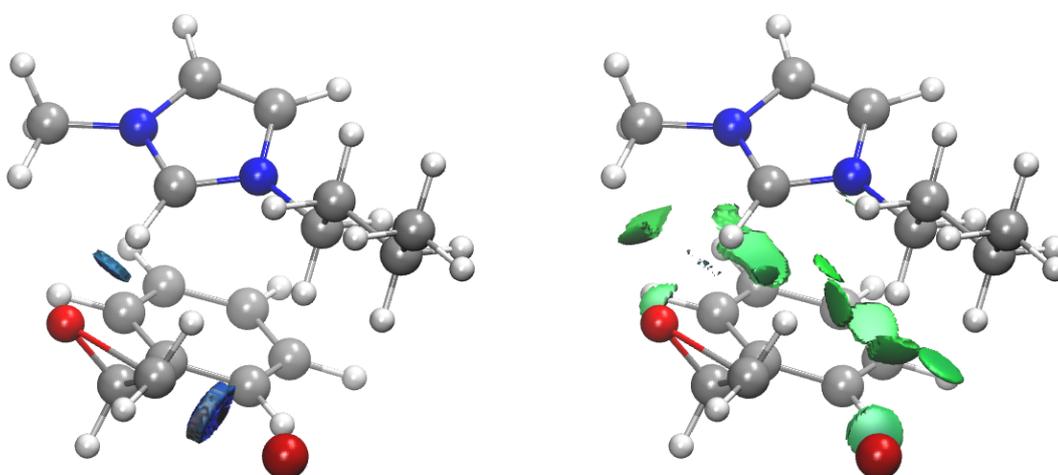


Figura 26 – Representação tridimensional das interações não covalentes do estado de transição **TS(k-l)**. À esquerda são expostas as interações fortes ($-0,06$ a $-0,03$ u.a.) enquanto que à direita são expostas as interações mais dispersivas ($-0,03$ a $0,0$ u.a.).

correspondentes às ligações C1–Br, primeiro poço, e OS–H2, segundo poço. Em vista disso, como o segundo poço do **TS(a-b)** se encontra entre o primeiro e segundo poços do **TS(k-l)**, as interações do tipo eletrostática no **TS(a-b)** não são tão fortes e, conseqüentemente, a estabilização deste TS é menor. Outrossim, a região do gráfico de NCI do **TS(k-l)** que representa as interações do tipo dispersiva (interações de van der Waals) (Figura 25) é mais densa. Este comportamento é prontamente visualizado no gráfico tridimensional das interações NCI do **TS(k-l)** (Figura 26), onde além de haver interações do Br⁻ e do OS com os hidrogênios das cadeias laterais, há interações entre o grupo fenila e o anel imidazólio, o que não é verificado no caso do **TS(a-b)** (Figura 23).

De modo similar, ao se compararem as interações não covalentes entre os estados de transição **TS(aa-bb)** (primeiro TS do caminho C da **rota II**) com o estado de transição **TS(gg-hh)** (primeiro TS do caminho G da **rota II**), verifica-se a presença dos poços correspondentes às interações C–Br e OS–H2 (Figura 27). Enquanto que para o **TS(aa-bb)**

as interações C–Br e OS–H2 apresentam a mesma força, no caso do **TS(gg-hh)** ocorre uma distinção entre elas, com a primeira sendo maior que a segunda. Além disso, a interação C–Br neste caso é maior do que para o **TS(aa-bb)**, o que ajuda a estabilizar mais o estado de transição. Além das interações anteriores, pela presença do CO₂ surge um novo poço em aproximadamente $\rho = 0,02$ u.a. relativo à interação CO–OS. Em contraste com as interações anteriores, esta possui um caráter bem mais dispersivo do que eletrostático. Percebe-se ainda que o grupo fenila do óxido de estireno pode interagir através de forças dispersivas com o anel imidazólio no **TS(gg-hh)** (gráfico 3D das interações NCI na Figura 27) de modo a aumentar ainda mais a estabilidade do TS.

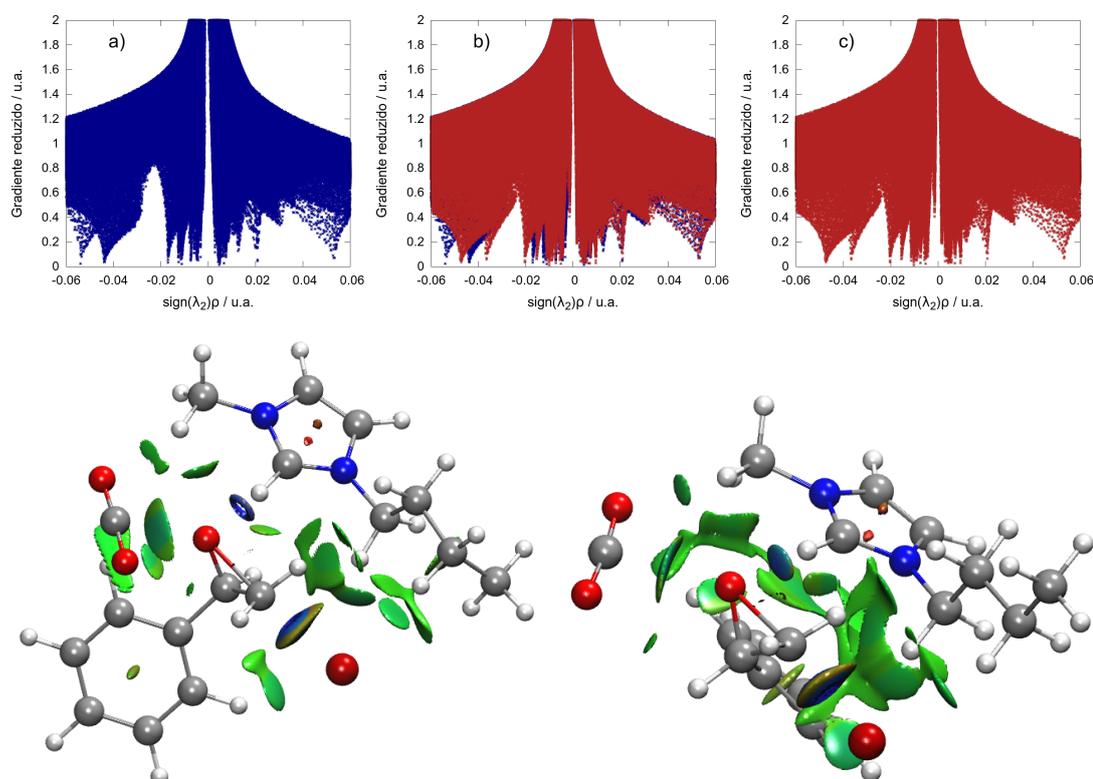


Figura 27 – Gráficos de NCI dos estados de transição a) **TS(aa-bb)** e c) **TS(gg-hh)** onde b) é a superposição dos dois. Os gráficos em 3D são apresentados abaixo onde regiões azuis representam interações eletrostáticas fortes e regiões verdes representam interações de dispersão.

3.1.3 Efeito do Nucleófilo na Energia de Ativação

Girard et al.¹⁶ observaram que o uso de derivados imidazólio contendo os contraíons Cl⁻, Br⁻, I⁻, AcO⁻ (acetato) e HCO₃⁻ (bicarbonato) resultam em rendimentos da conversão de STYO em carbonato cíclico aumentando na seguinte ordem: AcO⁻ < Cl⁻ < HCO₃⁻ < Br⁻ = I⁻. Contrariamente, no caso do uso de MOXI e EOXI como substrato e Bu₄N X (X = Cl, Br, I) como catalisador, onde Bu₄N é o tetrabutilamônio, Wang et al.⁴⁴ verificaram que o rendimento aumenta com I⁻ ≈ Br⁻ < Cl⁻. Luo et al.²¹⁷ reportaram

que a inserção de CO₂ em STYO catalisada por haletos de 1-butil-3-metil-imidazólio na presença de cocatalisador óxido de grafite apresenta rendimentos de 56% para Cl⁻, 88% para Br⁻ e 93% para I⁻. Logo, o contraíon do catalisador influencia diretamente no rendimento da inserção de epóxidos para formação de carbonatos cíclicos e o estudo teórico pode fornecer informações importantes a respeito do modo como eles atuam no mecanismo.

Tomando como base os resultados obtidos para os diferentes caminhos de reação da inserção de CO₂ em STYO catalisado por BMIm Br, quis-se avaliar o efeito de diferentes nucleófilos nas energias de ativação para compreender mais fundamentalmente o sistema. Para tanto, utilizaram-se também os ânions Cl⁻ e I⁻ em adição ao Br⁻. Como a natureza dos ânions é a mesma, não se espera que o mecanismo de reação sofra modificações significativas em termos geométricos. Deste modo, estudou-se somente o ataque nucleofílico pelos íons haleto para os caminhos A e E da **rota I** e os caminhos C e G da **rota II**, aqueles que apresentaram menores energias relativas para os intermediários e menores barreiras energéticas. Além disso, para confirmar o afirmado na frase anterior, no caso do catalisador BMIm Cl também calcularam-se as energias dos intermediários e estados de transição para o caminho B da **rota I** a fim de investigar se o ataque nucleofílico por este ânion se dá no carbono C1 ou C2. Para comparação dos resultados manteve-se o funcional ω B97X-D durante os cálculos por DFT.

Na [Tabela 6](#) encontram-se as energias de ativação obtidas para as três etapas da **rota I** em função do nucleófilo presente no catalisador BMIm X, onde X=Cl, Br ou I, para os caminhos A (isômero *R*-STYO) e E (isômero *S*-STYO). Fica evidente que termodinamicamente a reação pode ocorrer para todos os caminhos utilizando qualquer um dos catalisadores. Adicionalmente, nota-se que para o isômero *R*-STYO a etapa referente à abertura do anel epóxido (etapa determinante da reação) requer pelo menos 2,5 kcal mol⁻¹ mais energia para ocorrer no caso do BMIm Cl do que para os outros catalisadores, o que indica a tendência observada experimentalmente de que o Cl⁻ não é tão efetivo quanto os ânions Br⁻ e I⁻. Em contrapartida, esta diferença cai para apenas 1 kcal mol⁻¹ para o isômero *S*-STYO, valor que é menor do que a barra de erro associada ao funcional, donde não é possível afirmar o mesmo.

Tabela 6 – Energias livres de ativação em kcal mol⁻¹ para a inserção de CO₂ catalisada por BMIm X (X=Cl, Br, I) relativas ao funcional ω B97X-D.

	<i>R</i> -STYO			<i>S</i> -STYO		
	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
ΔG_1^\ddagger	32,33	29,80	29,02	31,09	29,04	29,19
ΔG_2^\ddagger	8,68	8,59	7,99	5,76	5,70	5,08
ΔG_3^\ddagger	14,26	11,30	7,22	20,10	17,22	13,49

A etapa referente ao fechamento do anel de cinco membros para formação do carbonato cíclico, por sua vez, apresenta energia de ativação bastante distinta para todos os casos. A energia de ativação para o BMIm Cl é cerca de 3 kcal mol⁻¹ maior que a para o BMIm Br e aproximadamente 7 kcal mol⁻¹ maior que para o BMIm I. A diferença na energia de ativação da terceira etapa entre o BMIm Br e o BMIm I é de aproximadamente 4 kcal mol⁻¹.

Comparando-se o perfil energético ao longo da coordenada de reação do caminho A no caso dos três catalisadores, conforme exposto na Figura 28, percebe-se que os intermediários e estados de transição, exceto o primeiro, para a reação catalisada por BMIm Br encontram-se energeticamente abaixo dos outros intermediários, considerando-se o zero de energia como sendo o do primeiro intermediário formado. Isto também serve de indicativo para a eficiência deste catalisador. De um modo geral, a reação é exergônica para todos os catalisadores, com $\Delta_r G_{\text{BMIm Cl}} = -8,17$ kcal mol⁻¹, $\Delta_r G_{\text{BMIm Br}} = -12,25$ kcal mol⁻¹ e $\Delta_r G_{\text{BMIm I}} = -10,78$ kcal mol⁻¹.

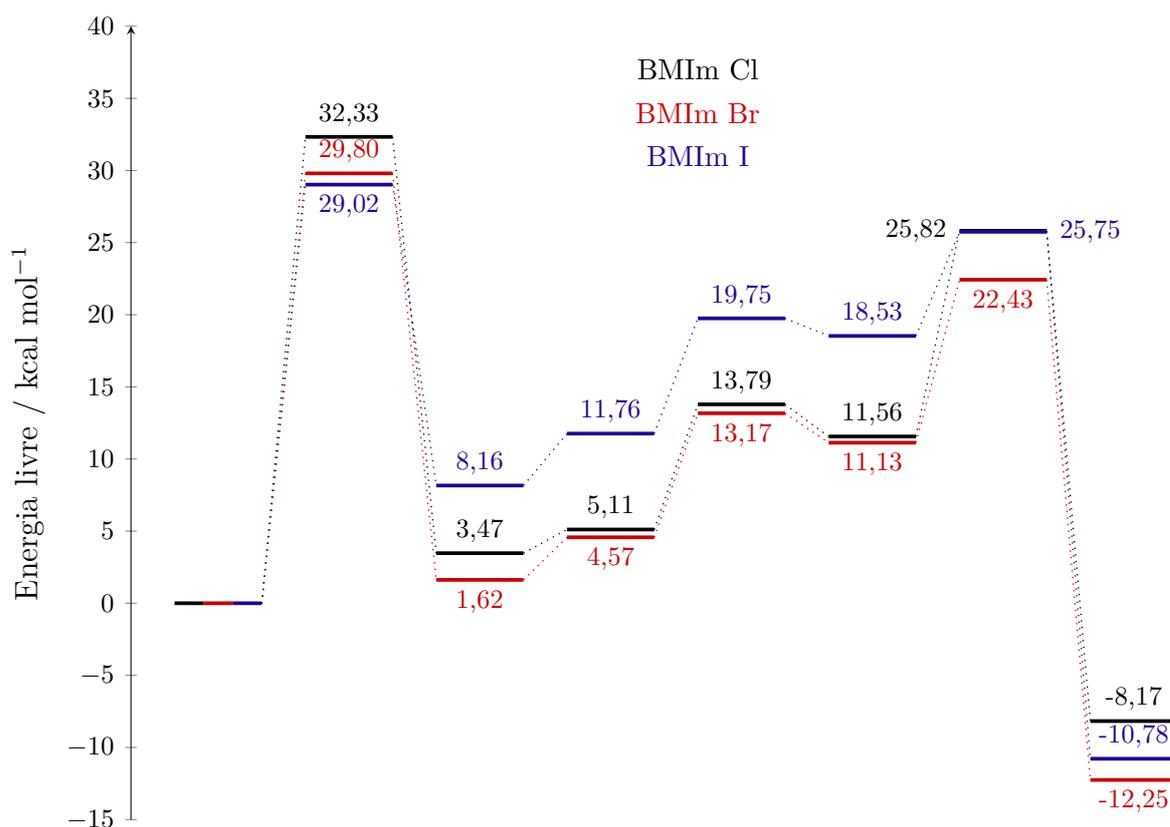


Figura 28 – Energias livres relativas para a inserção de CO₂ em R-STYO para o caminho A da **rota I** catalisada por BMIm Cl, BMIM Br e BMIm I.

Portanto, existem justificativas termodinâmicas para confirmar a tendência da atividade dos catalisadores observada experimentalmente, pelo menos no que se refere ao caso dos caminhos A e E da **rota I**. Contudo, como as reações estudadas envolvem apenas

uma espécie de cada reagente e um único par iônico do catalisador, outros fatores tais quais efeitos de *bulk* ou efeitos entrópicos podem ser importantes no controle da reação e poderiam atuar de forma a modificar o comportamento dos catalisadores.

Com relação ao catalisador BMIm Cl, a diferença de energia necessária para abertura do anel epóxido considerando-se ataque nucleofílico ao carbono C2 é apenas 0,82 kcal mol⁻¹ maior que para o ataque ao carbono C1 quando o substrato é o *R*-STYO, conforme mostrado na Tabela 7. Essa diferença aumenta para 5,63 kcal mol⁻¹ para o outro isômero, *S*-STYO. Portanto, assim como para o catalisador BMIm Br, verifica-se que a preferência pelo ataque ao carbono menos substituído é mantida.

Tabela 7 – Energias livres em kcal mol⁻¹ para a inserção de CO₂ catalisada por BMIm Cl. Ataque nucleofílico as carbonos C1 e C2.

	<i>R</i> -STYO		<i>S</i> -STYO	
	C1	C2	C1	C2
int 1	0,00	0,00	0,00	0,00
ts 1	32,33	33,16	31,09	36,72
int 2	2,60	0,92	2,97	1,73
int 3	4,23	3,80	4,89	2,85
ts 2	12,91	10,77	10,65	9,37
int 4	10,68	1,89	1,81	1,63
ts 3	24,94	23,68	21,91	21,76
int 6	-9,04	-10,28	-6,86	-7,16

Em contraste com os resultados obtidos para a **rota I**, os catalisadores BMIm Cl, BMIm Br e BMIm I tem energias de ativação aumentando nesta ordem no que se refere à cicloadição do CO₂ em *R*-STYO *via* **rota II**. A inserção da molécula de CO₂ com simultânea abertura do anel epóxido requer 1,65 kcal mol⁻¹ mais energia para o catalisador BMIm Br do que para o BMIm Cl. Já a reação catalisada por BMIm I necessita de 2,86 kcal mol⁻¹ adicionais para ocorrer, conforme apresentado na Tabela 8. Ou seja, estes resultados estão em contradição com o esperado experimentalmente. Consequentemente, a junção dos resultados teóricos e experimentais podem apontar que esta é uma rota mecânica com menor probabilidade de ocorrer, pois somado ao fato da energia de ativação aumentar com o uso de ânions mais nucleofílicos, o primeiro estado de transição da **rota II** envolve a presença de quatro espécies simultaneamente para a reação ocorrer e não somente três como na **rota I**. Estes resultados serão complementados na [subseção 3.2.3](#).

Tabela 8 – Energias livres de ativação em kcal mol⁻¹ para a inserção de CO₂ catalisada por BMIm X (X=Cl, Br, I) para o caminho C da **rota II** relativas ao funcional ω B97X-D.

	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
ΔG_1^\ddagger	27,73	29,38	30,59
ΔG_2^\ddagger	13,23	18,32	12,73

3.1.4 Efeito do Cátion na Energia de Ativação

Assim como o nucleófilo pode afetar o rendimento da reação, a cadeia lateral do anel imidazólio também determina a atividade do catalisador e influencia no rendimento da reação. Park et al.²¹⁸ citam o uso de catalisadores de cloreto de alquil-metil-imidazólio (C_nMIm Cl, n=2,4,6) para conversão de éter alil-2,3-epoxipropílico em carbonatos cíclicos. Segundo seus resultados, a conversão a produtos aumenta conforme o aumento da cadeia alquílica. Analogamente, Girard e colaboradores¹⁶ e Anthofer e colaboradores²¹⁶ verificaram que a utilização de diferentes cátions derivados imidazólio modificam o rendimento da reação de inserção de CO₂ em óxido de estireno.

Para averiguar a influência da cadeia alquílica do cátion imidazólio na energia de ativação relativa à abertura do anel epóxido, escolheu-se trabalhar com quatro cátions: MMIm⁺, EMIm⁺, PMIm⁺ e BMIm⁺ juntamente com seus contraíons Cl⁻, Br⁻ e I⁻. Cada cátion foi utilizado no caminho A da **rota I**, onde fez-se a otimização geométrica do intermediário inicial e do estado de transição correspondente. Na [Tabela 9](#) constam os valores de energia livre relativos à primeira etapa do caminho A, ou seja, as energias de ativação referentes à abertura do anel epóxido da molécula de *R*-STYO através do ataque nucleofílico ao carbono C1. O perfil da energia de ativação em função do tamanho da cadeia alquílica pode ser averiguado na [Figura 29](#).

Tabela 9 – Influência do cátion na energia livre de ativação (em kcal mol⁻¹) referente à abertura do anel epóxido. Os dados referem-se ao funcional ω B97X-D e ao ataque ao carbono C1 da rota I.

	ΔG_1^\ddagger		
	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
MMIm ⁺	36,91	35,93	34,80
EMIm ⁺	34,01	33,59	33,00
PMIm ⁺	33,73	30,42	32,97
BMIm ⁺	32,33	29,80	29,02

Através da análise dos dados nota-se que para os catalisadores com ânion Cl⁻ e Br⁻ a energia de ativação para abertura do anel diminui com o aumento da cadeia alquílica do cátion imidazólio, isto é, na ordem metil > etil > propil > butil, estando de acordo com a

tendência geral observada experimentalmente. Embora com o contração I^- a energia de ativação para o $EMIm^+$ e o $PMIm^+$ sejam as mesmas, pode-se dizer que as energias de ativação seguem o mesmo comportamento anterior.

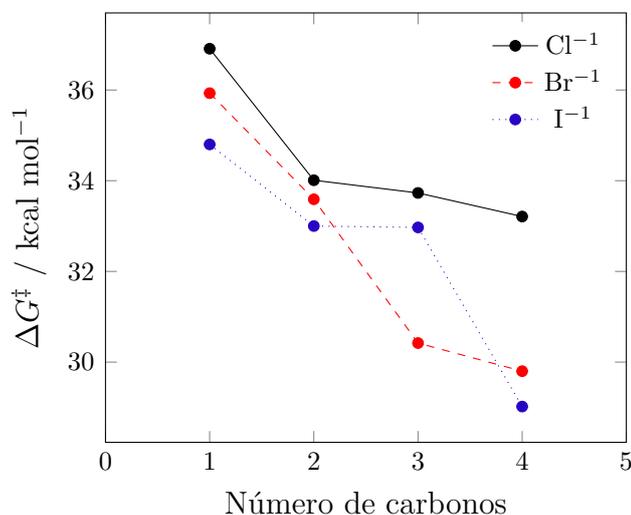


Figura 29 – Efeito do tamanho da cadeia alquílica do catalisador na energia de ativação da abertura do anel do *R*-STYO. Maiores informações encontram-se no texto.

3.1.5 Efeito do Substituinte do Anel Epóxido na Energia de Ativação

Outro fator que poderia influenciar na energia de ativação da reação e determinar a etapa limitante ou o sítio preferencial de ataque é o substituinte do anel epóxido. Taherimehr et al.²¹⁹ comprovaram que o rendimento da reação de conversão de CO_2 catalisada por complexos de $Zn(Salphen)$ é fortemente modificada pelo substrato epóxido utilizado. A reação da cicloadição de CO_2 catalisada por complexos de $Zn(Salphen)$ utilizando diversos substratos também foi investigada por Castro-Gómez et al.³⁵ Conforme o estudo, o tamanho do grupo substituinte afeta a energia necessária para abrir o anel epóxido, aumentando na seguinte ordem: metil < isopropil < *terc*-butil. Ainda, estes grupos substituintes atuam de modo a deixar mais clara a preferência de ataque ao carbono não substituído C1 do epóxido. Em contrapartida, os substituintes vinila e fenila modificaram o comportamento do mecanismo de reação invertendo a preferência da posição de ataque ao anel epóxido para a posição C2.

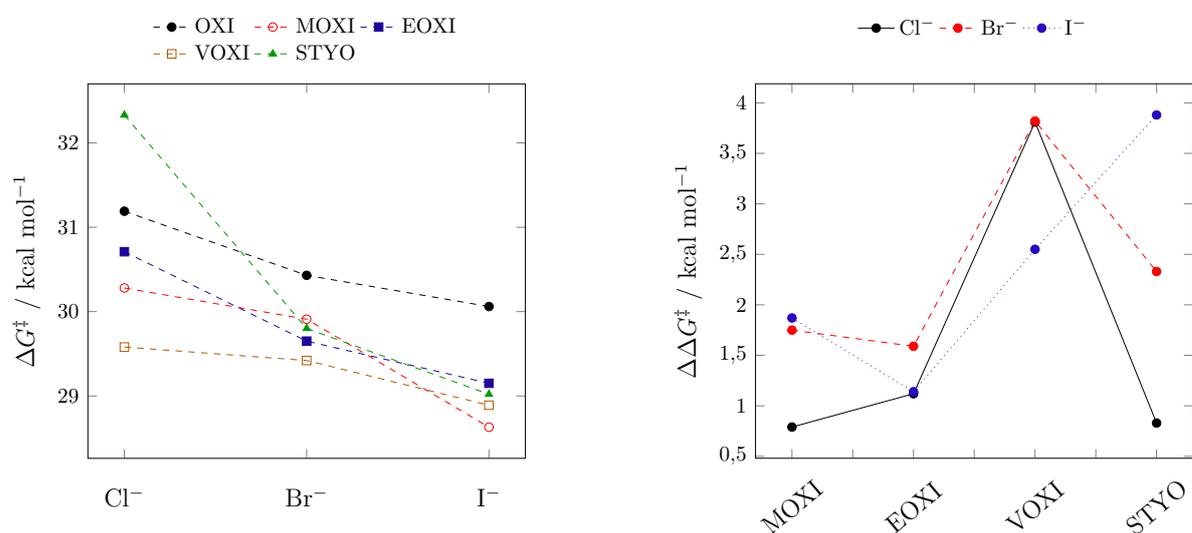
Whiteoak e colaboradores²¹⁴ sintetizaram catalisadores de complexos de alumínio para conversão de diversos epóxidos e verificaram que para mesmas concentrações dos catalisadores e cocatalisadores a conversão a produto foi diferente, indicando a influência do grupo substituinte na reação. Desta forma, neste trabalho utilizaram-se os substratos oxirano, metil-oxirano, etil-oxirano, vinil-oxirano e óxido de estireno para avaliar seus efeitos nas energias de ativação referentes à abertura do anel epóxido e à posição de ataque nucleofílico.

Na [Tabela 10](#) estão indicadas as energias livres de ativação associadas à abertura do anel epóxido para os caminhos A e B da **rota I**, onde comparou-se o comportamento dos diferentes substratos frente aos três catalisadores: BMIm Cl, BMIm Br e BMIm I. Fica evidente que a modificação do substrato altera as energias de ativação da reação de cicloadição do CO₂ para todos os catalisadores. Observa-se que a energia necessária para abertura do anel epóxido decresce em função do nucleófilo com Cl⁻ > Br⁻ > I⁻ para o ataque ao carbono C1, conforme também ilustrado na [Figura 30a](#), sendo mais pronunciada para o STYO. Entretanto, não existe um comportamento bem definido quanto ao ataque ao carbono C2.

Tabela 10 – Energias livres de ativação em kcal mol⁻¹ relativas à primeira etapa da reação da rota I, caminhos A e B. Dados referentes ao funcional ωB97X-D.

	C1			C2		
	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
OXI ^a	31,19	30,43	30,06	-	-	-
MOXI	30,28	29,91	28,63	31,07	31,66	30,50
EOXI	30,71	29,65	29,15	31,83	31,24	30,29
VOXI	29,58	29,42	28,89	33,39	33,24	31,44
STYO	32,33	29,80	29,02	33,16	32,13	32,90

^a As posições C1 e C2 são equivalentes nesta molécula.



(a) Energia de ativação para abertura do anel.

(b) Diferença de energia entre os caminhos B e A.

Figura 30 – Perfil das energias livres para a reação de inserção de CO₂ em diferentes substratos pela **rota I**. a) Energia de ativação para abertura do anel em função do catalisador com ataque nucleofílico ao carbono C1. b) Diferença entre as energias de ataque nucleofílico ao carbono C2 e ao carbono C1 para os diferentes catalisadores.

Em contraste com o resultado apontado anteriormente, os substituintes alquila do anel epóxido não alteram a energia de ativação da primeira etapa do mecanismo de maneira ordenada. Enquanto que para o catalisador BMIm Br a energia de ativação decresce com $OXI > MOXI > EOXI$, existe uma inversão nos casos dos catalisadores BMIm Cl e BMIm I, onde a ordem se torna $OXI > EOXI > MOXI$, estando este fato provavelmente relacionado às diferentes geometrias encontradas. O que se verifica é que a reação com o substrato OXI é a de maior energia para todos os catalisadores comparando-se com o MOXI e o EOXI.

De acordo com Castro-Gómez et al.,³⁵ a reação dos substratos STYO e VOXI com o CO₂ não ocorre tão prontamente na presença de alguns catalisadores. Nota-se que, no presente estudo, para o catalisador BMIm Cl, a reação com o STYO é a mais energética de todas e está de acordo com a tendência anterior. Em contrapartida, a energia de ativação diminui consideravelmente na presença dos catalisadores BMIm Br e BMIm I, e a reação se torna competitiva com aquelas utilizando-se os outros substratos. Isto mostra que o maior caráter nucleofílico dos ânions Br⁻ e I⁻ é capaz de ativar mais prontamente o anel epóxido na presença de cátions derivados do imidazólio.

A reação com VOXI, por sua vez, é a que apresenta a menor energia de ativação para abertura do anel epóxido, exceto para o BMIm I, onde a energia é um pouco maior que para o substrato MOXI (0,52 kcal mol⁻¹), porém dentro da barra de erro do funcional. Sendo assim, este substrato poderia ser um candidato para melhorar a eficiência da reação.

Ao compararem-se as energias necessárias para abertura do anel epóxido em função do ataque ao carbono C2 e ao carbono C1, ou seja, a diferença de energia $\Delta\Delta G^\ddagger = \Delta G_{C2}^\ddagger - \Delta G_{C1}^\ddagger$, percebe-se que para todos os substratos os catalisadores demonstram preferência pelo ataque nucleofílico ao C1. Esta diferença é mais marcante para o caso dos substratos VOXI e STYO, sendo que para o último a diferença aumenta na ordem $Cl^- < Br^- < I^-$.

3.1.6 Comparação entre Funcionais da Densidade para Descrição da Reação de Inserção do CO₂ em STYO

Apesar do grande sucesso da DFT na descrição de vários sistemas químicos, a metodologia utilizada para criação de um funcional, isto é, se o funcional é puro, híbrido, possui correção de longo alcance ou de dispersão, influencia nos resultados obtidos para diferentes propriedades (termoquímica, cinética, interações não covalentes). Vários trabalhos foram publicados sobre o estudo do desempenho de funcionais para diferentes sistemas como interações por ligações de hidrogênio²²⁰ e de halogênio,⁹⁵ interações de van der Waals²²¹ e não covalentes,²²² emissão de luz,²²³ energias de ativação^{224,225} e propriedades moleculares no geral.²²⁶

Com a finalidade de averiguar a influência do funcional na energia de ativação da

reação de inserção de CO₂ em óxido de estireno catalisada pelos líquidos iônicos BMIm Cl e BMIm Br, escolheram-se 14 funcionais dentre eles GGAs, *meta*-GGAs, híbridos, híbridos *meta*-GGAs, com correções de dispersão e com correções de longo alcance (subseção 1.4.3.4). A Tabela 11 apresenta os dados obtidos para as energias de ativação relativas ao caminho A da rota I.

Tabela 11 – Energias de ativação em kcal mol⁻¹ para a conversão de CO₂ em carbonato cíclico catalisado por BMIm Cl e BMIm Br. Caminho A da rota I.

	ΔG_1^\ddagger		ΔG_2^\ddagger		ΔG_3^\ddagger	
	Cl ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Br ⁻
G4-MP2	28,87	28,23	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
MP2	31,14	30,37	12,47	11,56	18,64	11,91
PBE	26,32	24,50	6,97	6,07	15,85	9,06
B97-D	26,78	22,60	10,64	7,94	12,23	5,82
M06L	28,62	26,29	9,41	3,49	12,81	10,24
BLYP	26,38	24,24	11,20	8,69	14,69	8,71
B3LYP	30,34	28,42	10,47	9,44	14,69	11,10
X3LYP	30,23	28,47	9,80	8,85	17,75	10,91
BMK	30,81	29,54	3,19	9,45	20,48	12,68
PBE0	31,48	29,78	9,22	7,97	19,32	12,36
M06	30,21	29,17	9,96	10,95	15,78	11,92
M06-2X	33,68	32,32	10,34	8,95	18,13	11,43
M06HF	31,18	33,34	4,36	4,30	- ^a	7,24
ω B97X-D	32,33	29,80	8,86	8,59	14,26	11,30
CAM-B3LYP	33,06	31,47	9,53	7,84	20,00	13,14
LC- ω PBE	37,48	36,15	11,79	8,83	24,24	17,17

^a Cálculos que não terminaram até a data da defesa.

Observa-se que os funcionais apresentam comportamento diferente frente aos catalisadores BMIm Cl e BMIm Br. Esta diferença fica mais evidente ao se analisar a Figura 31, que apresenta os erros absolutos para cada funcional. No geral, os funcionais que mostraram melhores resultados foram o X3LYP e o B3LYP, com desvio absoluto médio (DAM) de 0,80 e 0,83 kcal mol⁻¹, respectivamente, os quais são ambos híbridos e incorporam 22% e 20% do funcional exato de troca. Nota-se que aumentando a fração de E_x^{HF} (ou removendo-a completamente) no geral acarreta em um aumento nos erros absolutos. Deste modo, a adição de uma pequena fração do funcional de troca HF é importante para descrição destes sistemas.

Os funcionais do tipo GGA, PBE, BLYP e B97-D apresentam desvios absolutos muito maiores para a reação catalisada por BMIm Br, acima de 3,7 kcal mol⁻¹, e em

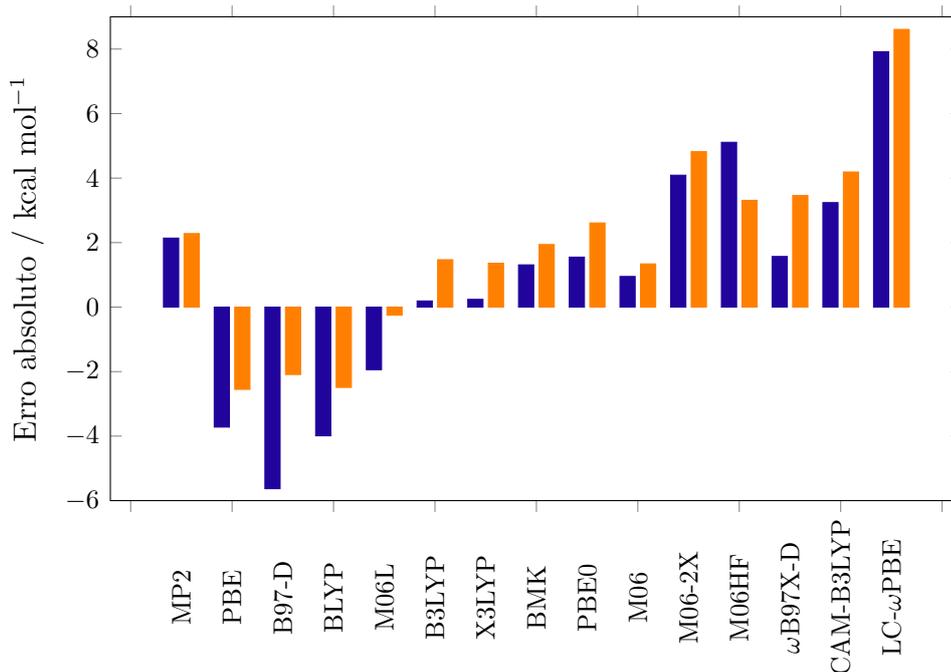


Figura 31 – Erros absolutos para a energia de ativação ΔG_1^\ddagger em comparação ao método G2MP4 em função dos diferentes funcionais empregados. Barras em azul referem-se ao catalisador BIm Br e barras em laranja ao BIm Cl.

média um DAM de 3 kcal mol⁻¹. Estes erros provavelmente estão associados ao fato destes funcionais não considerarem o funcional de troca HF.

Para a família de funcionais de Minnesota, verificou-se que o M06L e o M06 foram os melhores, com o primeiro apresentando erro ligeiramente menor que o segundo, -1,09 kcal mol⁻¹ em comparação a 1,14 kcal mol⁻¹. Ambos funcionais são do tipo *meta*-GGA, porém o M06L não incorpora o funcional de troca HF enquanto que o M06 tem 27% de E_x^{HF} .

Entre os funcionais com correção de longo alcance, o ω B97X-D foi o que apresentou os melhores resultados, com DAM de $2,52 \text{ kcal mol}^{-1}$. O funcional com maior erro foi o LC- ω PBE, $8,27 \text{ kcal mol}^{-1}$, que contém 100% de E_x^{HF} para longas distâncias mas 0% para curtas distâncias, o que reforça a necessidade da adição do funcional de troca HF para distâncias curtas.

Empregou-se também o método MP2, que é um método baseado na função de onda, para comparar as energias de ativação com as obtidas por DFT. Através da Tabela 11 e da Figura 31, observa-se que vários funcionais são superiores ao método MP2, fornecendo erros bem menores, seja pelo sucesso do funcional em descrever o sistema pelas adições de correção ou seja pela sorte da ocorrência de cancelamento de erros. O DAM associado ao método MP2 para estes casos de estudo foi de $2,21 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Para avaliação do efeito da correção de dispersão nos funcionais, adicionaram-se as correções de dispersão átomo-átomo D2,¹⁰⁸ D3¹⁸⁴ e D3BJ propostas por Grimme¹⁸⁵ aos funcionais B3LYP e PBE. Aos funcionais CAM-B3LYP e M06-2X adicionou-se a correção D3 e ao funcional PBE0 as correções D3 e D3BJ. Os resultados obtidos para a energia de ativação para abertura do anel epóxido referente à inserção de CO_2 em *R*-STYO catalisada por BMIm Br com ataque nucleofílico ao carbono não substituído são apresentados na Figura 32.

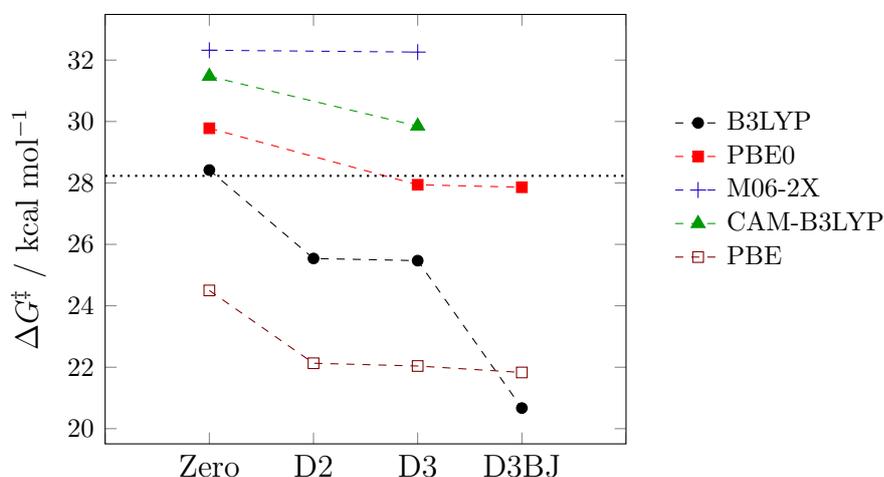


Figura 32 – Efeito das correções de dispersão na energia de ativação relativa à abertura do anel epóxido pelo ataque do Br^- ao carbono C1. A linha pontilhada indica a energia G4MP2.

Analisando-se os dados, constata-se que o funcional menos afetado foi o M06-2X e que a adição de correção de dispersão diminui as energias de ativação. Os erros absolutos diminuíram para o M06-2X-D3, CAM-B3LYP-D3, PBE0-D3 e PBE0-D3BJ, com o PBE0-D3 sendo o menor de todos ($-0,29 \text{ kcal mol}^{-1}$). Em contrapartida, a adição de correção de dispersão para os funcionais PBE e B3LYP aumenta consideravelmente os erros absolutos, crescendo na ordem $\text{D2} < \text{D3} < \text{D3BJ}$.

3.2 CÁLCULOS DE DINÂMICA MOLECULAR CLÁSSICA

A dinâmica molecular clássica foi utilizada para o estudo do sistema de reagentes em solução para entender como as moléculas estão distribuídas em média e como elas interagem analisando-se a estrutura do líquido. Apesar desta metodologia não permitir o estudo da reação química em si, ela pode fornecer dados importantes sobre o sistema pois permite trabalhar com dimensões e escalas de tempo muito maiores em comparação às técnicas empregando cálculos de primeiros princípios.

3.2.1 Dinâmica Molecular do Brometo de 1-Butil-3-Metil-Imidazólio

Inicialmente rodaram-se cálculos de dinâmica molecular clássica do líquido iônico brometo de 1-butil-3-metil-imidazólio puro (500 pares iônicos) no *ensemble* NVT na temperatura de 150°C após equilibração em 5 bar de pressão, conforme as condições experimentais. Apesar de já existirem trabalhos sobre a estrutura do líquido iônico e de suas propriedades termodinâmicas utilizando dinâmica molecular clássica, a simulação nestas condições é bastante específica e pode alterar localmente algumas propriedades. Adicionalmente, ter informações a respeito da função de distribuição radial, $g(r)$, do sistema é importante para fazer uma análise da estruturação e das interações entre os componentes e permite comparar estas propriedades ao se modificar o sistema.

Na [Figura 33](#) são apresentadas as RDFs cátion-cátion, cátion-ânion e ânion-ânion para o BMIm Br considerando-se o centro geométrico da molécula. Nota-se que o líquido iônico é bastante estruturado nestas condições de temperatura e pressão, apresentando dois picos bastante evidentes na RDF e um terceiro mais alargado a distâncias maiores, o que indica que existe uma forte interação entre o cátion e o ânion e ambos influenciam um ao outro dentro de um raio de 25 Å.

A primeira camada cátion-cátion possui um pico em 7,3 Å e a segunda camada em 14,0 Å, onde na primeira encontram-se em média 19 moléculas do cátion BMIm⁺ enquanto que na segunda camada existem 53 moléculas. Com relação à função de distribuição radial ânion-ânion, na primeira esfera tem-se 14 espécies Br⁻ e na segunda este número aumenta para 50 íons, com picos em 7,1 Å e 13,1 Å, respectivamente. Já no caso da RDF cátion-ânion, cada molécula de BMIm⁺ está cercada em média por 6 ânions Br⁻ em uma esfera de raio 7,5 Å e por mais 29 ânions em uma camada mais externa de espessura de 5,8 Å, atingindo um raio total de 13,3 Å.

Para compreender a distribuição e interação do ânion Br⁻ com os hidrogênios lábeis do anel imidazólio H2, H4 e H5, traçou-se o gráfico das funções de distribuição radial entre estes átomos. O resultado obtido é exibido na [Figura 34](#), donde observa-se a presença de um pico estreito e intenso em aproximadamente 2,7 Å para as três curvas. Os números de coordenação médios associados às esferas de distribuição dos ânions brometo no entorno

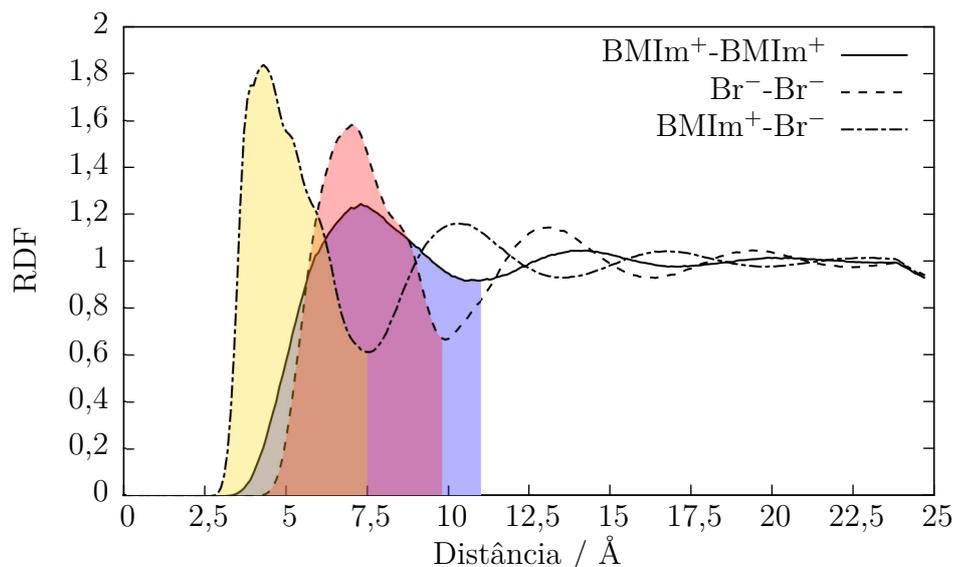


Figura 33 – Funções de distribuição radial $\text{BMIm}^+-\text{BMIm}^+$, $\text{BMIm}^+-\text{Br}^-$ e Br^--Br^- do BMIm Br . $T = 150^\circ\text{C}$.

dos hidrogênios são de 1,5 para o H2-Br^- e 1 para o H4-Br^- e H5-Br^- , ou seja, o hidrogênio H2 (aquele mais lábil) pode interagir com mais de um brometo simultaneamente. Além disso, verifica-se que o Br^- forma uma segunda camada ao redor do H2 que está mais afastada do que no caso dos hidrogênios H4 e H5, com picos em $6,2 \text{ \AA}$, $5,4 \text{ \AA}$ e $5,4 \text{ \AA}$, respectivamente. Ainda, enquanto que para o H2 existe apenas uma segunda esfera de ânions ao seu redor, os hidrogênios H4 e H5 apresentam mais camadas que acabam se sobrepondo, como pode ser visto na região ampliada do gráfico presente na [Figura 34](#). Dito isto, todos os hidrogênios H2, H4 e H5 possuem em média 6 brometos ao seu redor em um raio de $7,3 \text{ \AA}$, valor este que engloba o raio da segunda camada H2-Br^- .

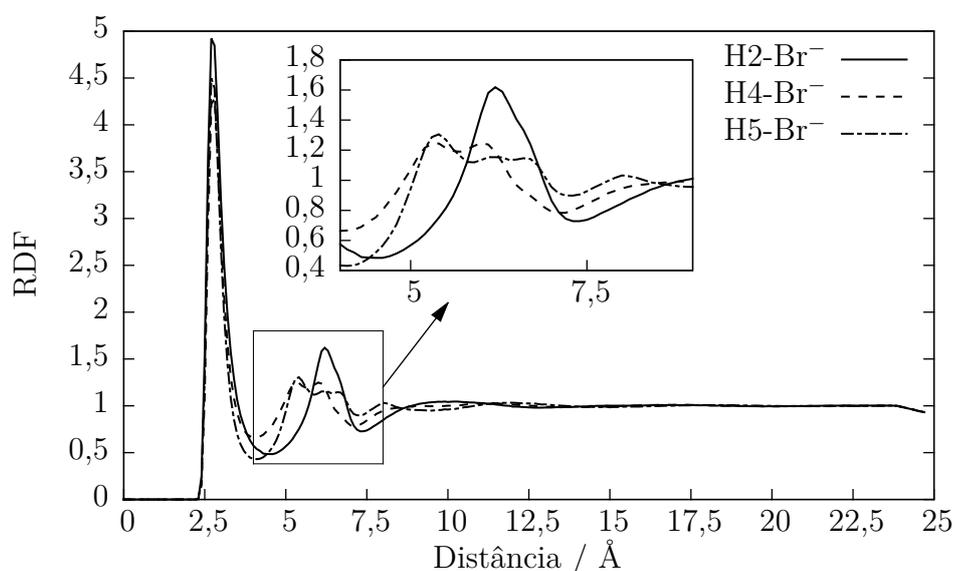


Figura 34 – Funções de distribuição radial H2-Br^- , H4-Br^- e H5-Br^- do BMIm Br . $T = 150^\circ\text{C}$.

3.2.2 Interação Entre Óxido de Estireno e Brometo de 1-Butil-3-Metil-Imidazólio

Após estudo do líquido iônico puro, procedeu-se com o estudo do sistema composto por BMIm Br e STYO. Esta análise é importante pelo fato do sistema não ser miscível, necessitando de agitação mecânica durante a reação. Deste modo, montou-se um modelo para descrição desta mistura heterogênea. Primeiro supôs-se que a agitação mecânica forma gotículas do catalisador BMIm Br que se encontram distribuídas pelo sistema. Todavia, não se sabe qual é o tamanho destas gotículas. Além disso, o tamanho delas provavelmente é muito maior do que aquele acessível computacionalmente se tratando de simulações atomísticas. Sendo assim, criou-se um *slab* de líquido iônico e adicionaram-se 882 moléculas de óxido de estireno ao sistema e replicou-o periodicamente de modo a aproximar a configuração do ambiente químico. Mantiveram-se as mesmas temperatura e pressão a fim de estudar a interação entre estes dois componentes.

Após equilibração do sistema, procedeu-se com mais 20 ns de simulação no *ensemble* NVT para produção e posterior análise das propriedades. Verificou-se que ocorre formação de uma interface BMIm Br/STYO, como esperado em função da imiscibilidade dos componentes, conforme ilustrado na [Figura 35](#). Contudo, algumas moléculas de óxido de estireno são solubilizadas no seio (*bulk*) do líquido iônico. Logo, pode-se inferir que a reação química pode ocorrer em dois locais distintos: *i*) na interface líquido-líquido ou *ii*) no interior da gotícula de catalisador.

A descrição da interface de um sistema é um processo bastante complexo e várias metodologias foram desenvolvidas com este propósito para o estudo de interfaces líquido-vapor e líquido-líquido, o que leva a definições arbitrárias para a escolha ou determinação da posição da interface, não existindo uma maneira definitiva de se determinar a região exata.^{200,227-233} Sendo assim, inicialmente para contornar o problema do cálculo da interface instantânea, definiu-se uma região interfacial para o sistema analisando-se as curvas do número de moléculas por unidade de comprimento na direção perpendicular à superfície formada pelo líquido iônico e o óxido de estireno. Estudando-se estas curvas ([Figura 70](#) e [Figura 71](#) do [Apêndice C](#)) assumiu-se que:

- o início da interface no interior do catalisador é a posição onde o número de cátions BMIm⁺ é igual ao número de moléculas de óxido de estireno;
- a posição que determina o final da interface é aquela onde o número de cátions BMIM⁺ na fase STYO é igual a zero.

A partir da definição anterior, construiu-se o gráfico da densidade numérica em função do eixo z , $\rho_N(\mathbf{z})$, para as espécies BMIm⁺ e STYO para o sistema bicomponente, conforme exposto na [Figura 36](#). A região que satisfaz as condições anteriores estão

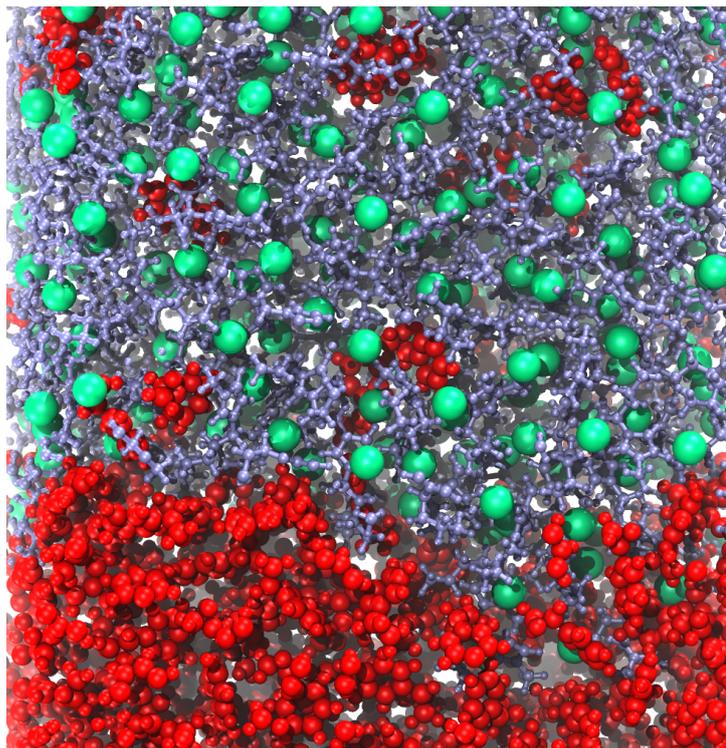


Figura 35 – Vista aproximada da região interfacial do sistema líquido iônico/óxido de estireno, onde as espécies BMIm^+ , Br^- e STYO estão nas cores azul, verde e vermelho, respectivamente.

destacadas pelas áreas coloridas abaixo das curvas da onde verifica-se que a espessura da interface resultante é de aproximadamente $19,0 \text{ \AA}$. Nota-se que a densidade decai rapidamente para ambas as espécies mas não se torna nula para o óxido de estireno no *bulk* do líquido iônico, confirmando o que se observa visualmente na [Figura 35](#).

É possível obter o número médio de moléculas em função da coordenada z , $N(\mathbf{z})$, tomando-se a integral sobre a curva da densidade numérica da seguinte forma:

$$N_i(\mathbf{z}) = \int \int \frac{\rho_{N,i}(\mathbf{z})}{n_i} dx dy \quad (3.1)$$

onde $\rho_{N,i}(\mathbf{z})$ e n_i são a densidade numérica e o número de átomos compondo a i -ésima molécula.

Verificou-se que existem 20 cátions BMIm^+ e 165 moléculas de STYO nesta interface enquanto que distribuídas no interior do *slab* do catalisador encontram-se em média 70 moléculas de óxido de estireno. Por consequência, a razão de catalisador para óxido de estireno na interface é de 0,12 enquanto que no interior do *slab* é de 6,57, isto é, aproximadamente 55 vezes maior. Desta forma, nota-se que o ambiente químico nas duas regiões é extremamente diferente e o modo como a reação ocorreria em cada um deles poderia ser modificado em função disto.

Na [Figura 37](#) constam as projeções do número médio de moléculas de BMIm^+ e

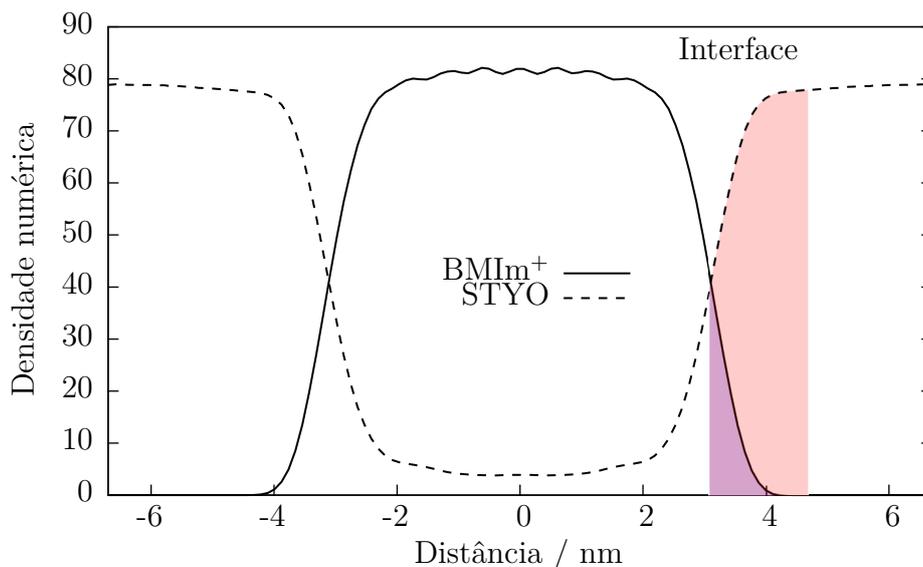


Figura 36 – Densidade numérica das espécies BMIIm^+ , STYO e CO_2 em função da distância do centro de massa para o sistema bicomponente $\text{BMIIm Br} + \text{STYO}$. Uma das interfaces está salientada na faixa colorida.

STYO no plano yz . A região interfacial assim como sua espessura fica evidenciada neste mapa de densidade encontrando-se na região entre aproximadamente 3 e 4 nm a partir do centro de massa do sistema (interior do *bulk* do catalisador). Além disso, a flutuação da interface devido aos efeitos de capilaridade é salientada.

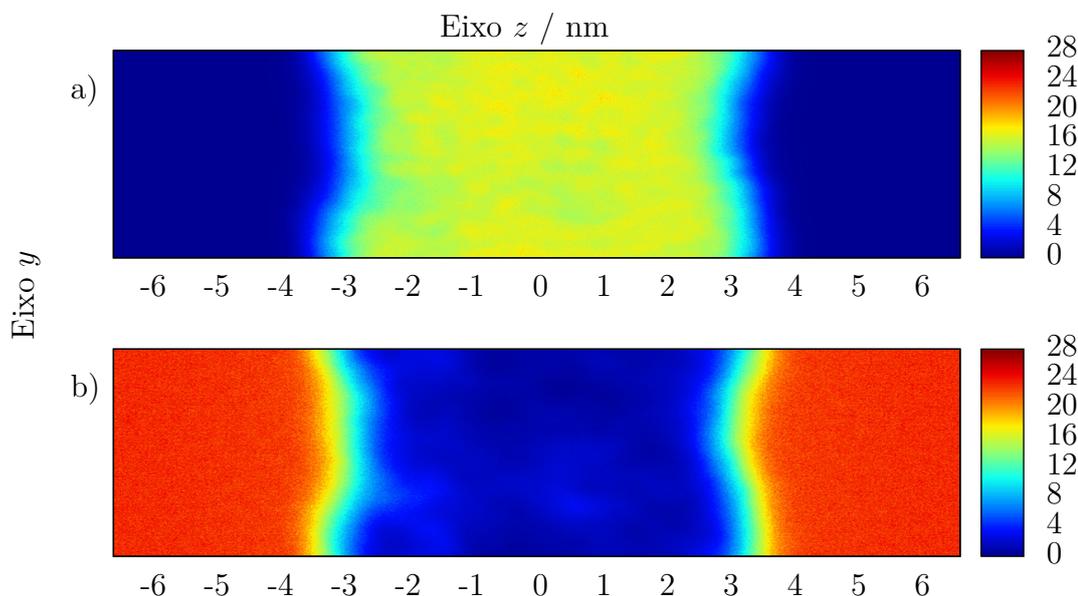


Figura 37 – Mapa bidimensional do número de moléculas por nm^2 das espécies a) BMIIm^+ e b) STYO no sistema bicomponente $\text{BMIIm Br} + \text{STYO}$.

Como nos cálculos quânticos em fase gasosa tem-se apenas a presença de uma única espécie de cada componente do sistema, é difícil fazer uma comparação imediata

com os resultados em fase condensada para identificação do mecanismo de reação em cada uma destas regiões. Contudo, pelo fato de se ter verificado que a etapa determinante da reação é aquela onde ocorre a abertura do anel epóxido e que a interação com o hidrogênio H2 é essencial, isto pode servir como indicativo de que este mecanismo teria preferência de ocorrer no interior do *slab*, onde a concentração de catalisador é maior e o estado de transição tem mais chances de ser estabilizado.

No que diz respeito às funções de distribuição radial cátion-cátion, ânion-ânion e cátion-ânion (Figura 38), nota-se que elas demonstram que a estrutura do líquido iônico não é afetada pela presença do substrato óxido de estireno, o que é plausível em função da baixa miscibilidade entre as duas espécies. Os picos das primeira e segunda camadas para a RDF $\text{BmIm}^+ - \text{BmIm}^+$ ocorrem nos mesmos lugares que para o líquido iônico puro, ou seja, 7,3 Å e 14,0 Å, respectivamente. A diferença se dá com respeito ao número de coordenação, que para este sistema é 17 e 47, para a primeira e segunda esfera, nesta ordem. Analogamente, o número médio de ânions Br^- circundando cada Br^- é de 12 para a primeira camada e 42 para a segunda camada, valores ligeiramente menores do que aqueles observados para o BmIm Br puro. Entretanto, o número de íons Br^- no entorno dos cátions BmIm^+ continua sendo de 6, diminuindo somente na segunda esfera de raio 13,8 Å para 26.

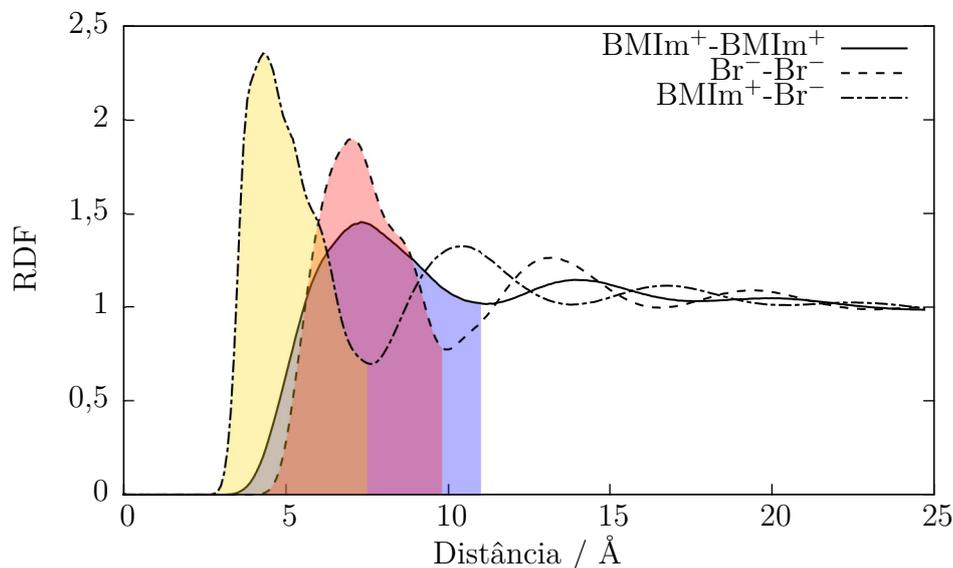


Figura 38 – Funções de distribuição radial $\text{BmIm}^+ - \text{BmIm}^+$, $\text{BmIm}^+ - \text{Br}^-$ e $\text{Br}^- - \text{Br}^-$ do sistema bicomponente STYO + BmIm Br . $T = 150^\circ\text{C}$.

Ainda com relação ao cátion derivado imidazólio, BmIm^+ , constata-se que devido à presença de algumas moléculas de óxido de estireno no interior do catalisador assim como pela formação da interface líquido-líquido, ocorre uma leve estruturação entre estas duas espécies, consoante com o exposto na Figura 39. Na Figura 39 também é apresentada a função de distribuição radial STYO-STYO, onde nota-se que existem em média 12 moléculas do substrato na primeira esfera de raio 9,0 Å. O pico referente a esta camada

se encontra aos 6,5 Å enquanto que o segundo pico da RDF está localizado em 11,3 Å, posições estas que são as mesmas que as encontradas para o líquido puro, conforme consta no [Apêndice B](#). Isto indica que a interação com o líquido iônico não altera a estruturação do óxido de estireno.

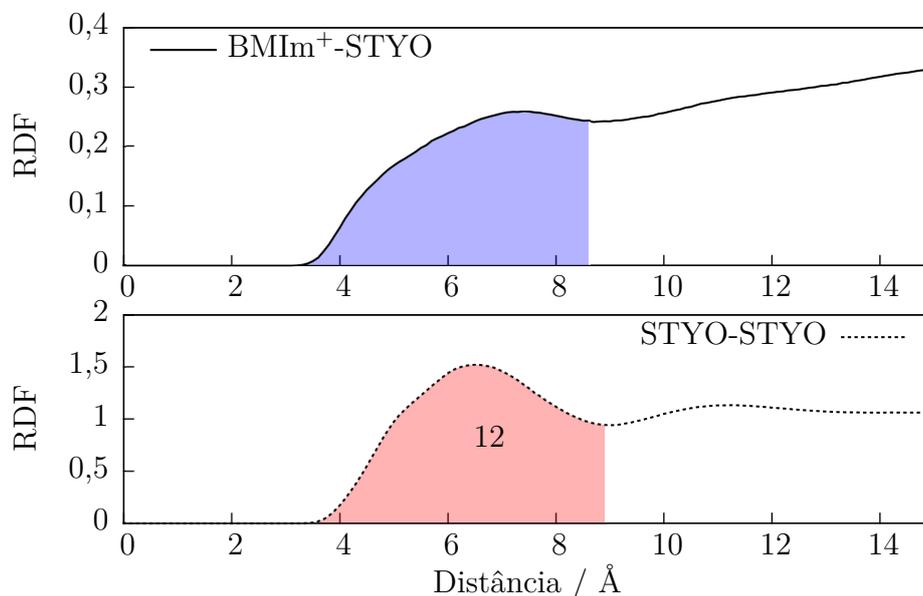


Figura 39 – Funções de distribuição radial BMIm⁺-STYO e STYO-STYO do sistema bicomponente STYO + BMIm Br. T = 150°C.

As funções de distribuição radial ânion-hidrogênio são apresentadas na [Figura 40](#). Fica evidente que todas apresentam a mesma forma que para o líquido iônico puro. Aditivamente, os números de coordenação H2-Br⁻, H4-Br⁻ e H5-Br⁻ também são 1,5, 1 e 1, respectivamente, isto é, a presença do óxido de estireno não altera a distribuição dos ânions ao redor dos átomos lábeis de hidrogênio do anel imidazólio.

Para obter informações a respeito de como o oxigênio do óxido de estireno, OS, se distribui ao redor dos hidrogênios lábeis H2, H4 e H5 do anel imidazólio, calcularam-se as RDFs para estes átomos e construiu-se o gráfico que consta na [Figura 41](#). As curvas resultantes são de difícil interpretação, mas aparentemente existe maior estruturação para o átomos H5 a distâncias mais curtas, entre 2 e 4 Å, enquanto que para os hidrogênios H4 e H2 aparecem picos mais definidos nos intervalos de 4-6 Å e 4,5-8 Å, respectivamente. No entanto, nestes raios o número de coordenação ainda é menor que a unidade, mas aumenta rapidamente após estes valores. Dentro de um raio de 1,0 Å, os números de coordenação OS-H2, OS-H4 e OS-H5 são, respectivamente, 1,4, 1,3 e 1,4. Já em um raio de até 1,5 Å, estes valores passam a 5,8, 5,6 e 5,9.

Através dos dados obtidos pelos cálculos *via* Teoria do Funcional da Densidade, constatou-se que o ataque preferencial ao carbono menos substituído do anel epóxido em fase gasosa estava relacionado com as interações não covalentes brometo-carbono e oxigênio-hidrogênio. Para compreender este efeito em solução, as curvas da função de

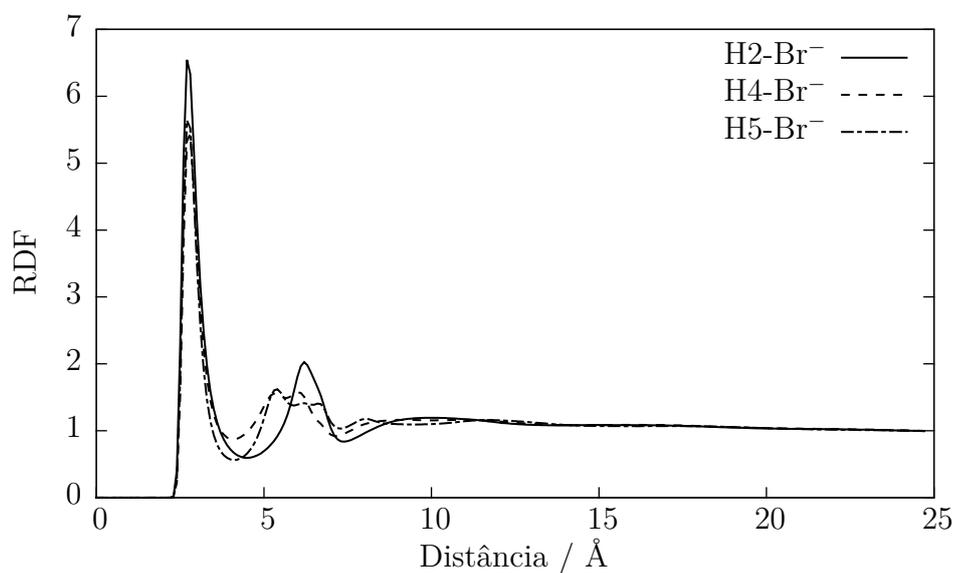


Figura 40 – Funções de distribuição radial H2-Br⁻, H4-Br⁻ e H5-Br⁻ do sistema bicomponente STYO + BMIm Br. T = 150°C.

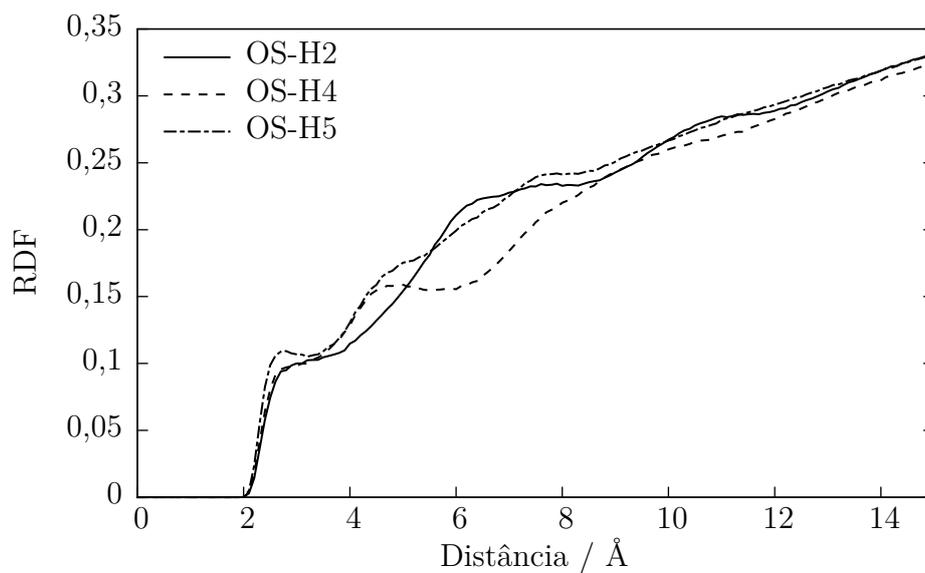


Figura 41 – Funções de distribuição radial OS-H2, OS-H4 e OS-H5 do sistema bicomponente STYO + BMIm Br. T = 150°C.

distribuição radial C1-Br⁻ e C2-Br⁻ são de grande importância e, por isso, são apresentadas na Figura 42.

Percebe-se que há uma estruturação bem definida entre o ânion e os carbonos do anel epóxido. A RDF C1-Br⁻ apresenta um pico inicialmente em 3,8 Å e outro em 8,8 Å. Já no caso da RDF C2-Br⁻, observam-se 3 picos nas posições 3,9 Å, 5,0 Å e 8,8 Å. Além do primeiro pico da função de distribuição radial para o carbono C1 ser mais pronunciado (indicando maior probabilidade de se encontrar um íon brometo nesta região), o número de coordenação associado a este carbono também é maior do que aquele associado ao carbono C2 para raios até 8,0 Å das esferas de coordenação.

Esta análise permite concluir que a interação entre o ânion brometo com o carbono menos substituído do anel epóxido é relativamente maior do que com o carbono substituído. Além do fator de interações não covalentes já citados anteriormente, efeitos de repulsão estérica também podem estar presentes em função do anel fenila poder rotacionar.

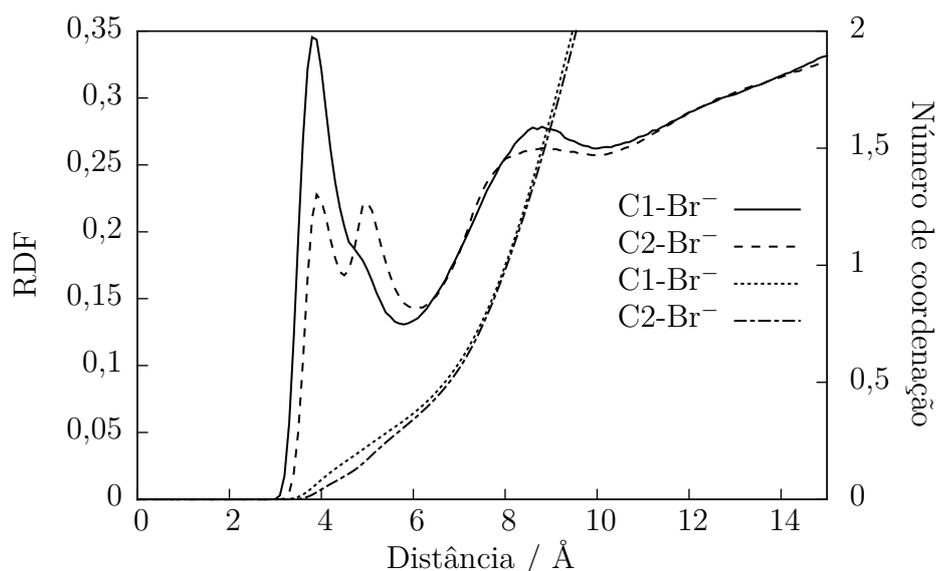


Figura 42 – Funções de distribuição radial e números de coordenação C1-Br⁻ e C2-Br⁻ do sistema bicomponente STYO + BMIm Br. T = 150°C.

3.2.3 Interação Entre Óxido de Estireno, Brometo de 1-Butil-3-Metil-Imidazólio e CO₂

A próxima etapa consiste na análise do sistema completo, ou seja, a mistura do líquido iônicos e dos substratos óxido de estireno e dióxido de carbono. Para estudar este sistema, acrescentaram-se 882 moléculas de CO₂ ao sistema anterior e, após equilibração na pressão de 5 bar, deixou-se o sistema evoluir por 20 ns na temperatura de 150°C e volume fixo, isto é, no *ensemble* NVT. Como para o caso anterior da mistura BMIm Br/STYO, este sistema também mantém uma interface e apresenta moléculas de STYO solubilizadas no interior do *slab* de líquido iônico, como mostrado na Figura 43. Adicionalmente, o CO₂

aparece distribuído por todo o sistema, podendo interagir tanto com o óxido de estireno quanto com o catalisador.

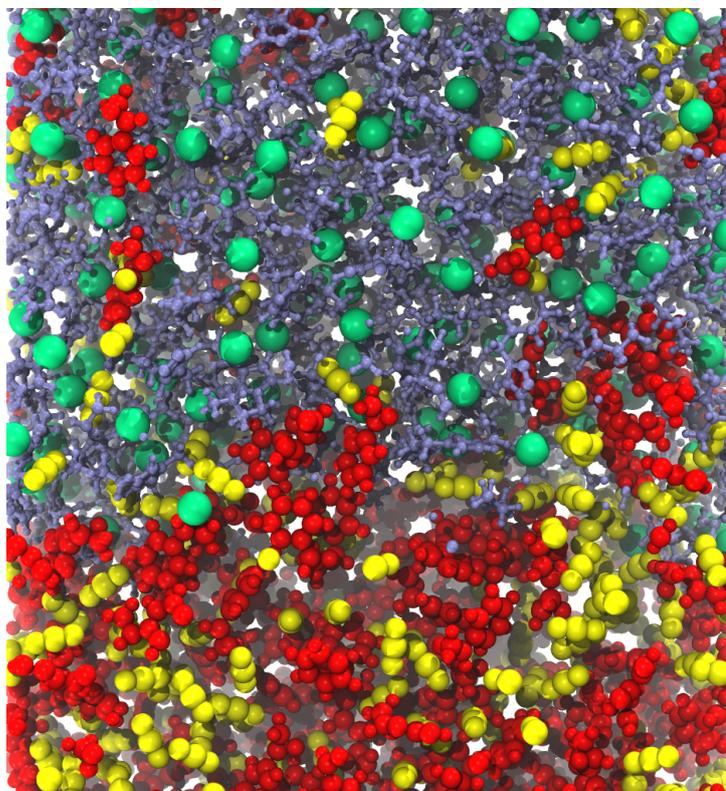


Figura 43 – Vista aproximada da região interfacial do sistema líquido iônico/óxido de estireno/CO₂, onde as espécies BMIm⁺, Br⁻, STYO e CO₂ estão nas cores azul, verde ciano, vermelho e amarelo, respectivamente.

Acrescentando-se CO₂ ao sistema mantém-se uma região interfacial assim como no caso do sistema bicomponente, como retratado na [Figura 44](#). Contudo, constata-se que a presença do CO₂ altera a distribuição do óxido de estireno e do líquido iônico nas diferentes regiões da caixa de simulação e diminui a espessura média da região interfacial para aproximadamente 15,0 Å, o que pode ser verificado na [Figura 71](#) (ver também discussão no [Apêndice C](#)).

O número médio de moléculas de STYO na interface deste sistema tricomponente é de 100 ao passo que é de 72 no interior do *slab* de líquido iônico, ou seja, a diminuição da espessura da região interfacial faz com que a concentração de substrato também diminua. Em consequência disto, a quantidade de cátions na interface diminui para 14 moléculas, ou seja, é 7/10 menor que a quantidade presente no sistema bicomponente. Entretanto, estes fatores em conjunto modificam a razão catalisador/óxido de estireno para 6,55 no *bulk* do *slab* de líquido iônico e 0,14 na interface. Sendo assim, enquanto que ocorre uma diminuição de 0,3% da proporção catalisador/substrato no interior do catalisador, ocorre um aumento substancial desta proporção na região interfacial ($\approx 17\%$). Com relação à distribuição do CO₂, a grande maioria das moléculas se encontram misturadas com o óxido

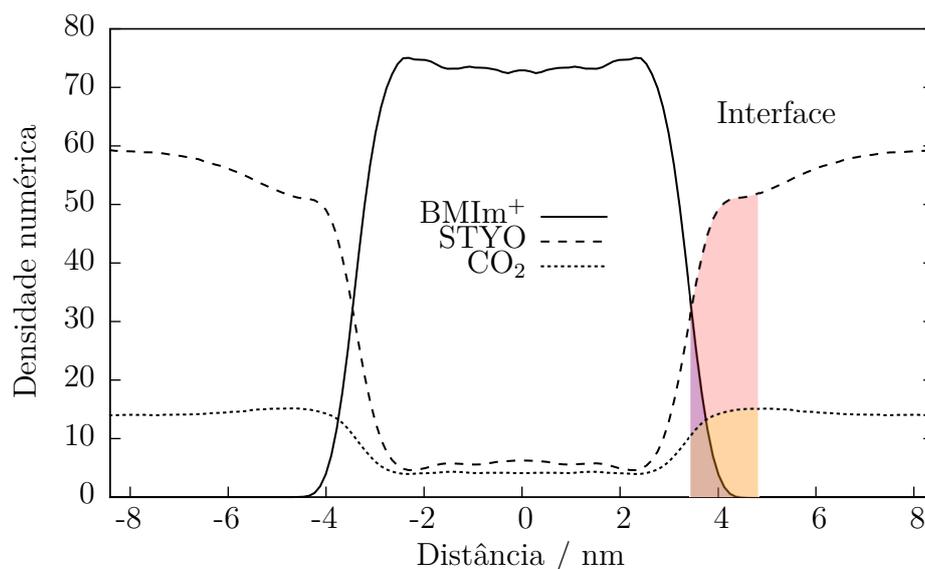


Figura 44 – Densidade numérica das espécies BMIm^+ , STYO e CO_2 em função da distância do centro de massa para o sistema tricomponente $\text{BMIm Br} + \text{STYO} + \text{CO}_2$. Uma das interfaces está salientada na faixa colorida.

de estireno, porém em média 154 moléculas se encontram no interior do *slab* do catalisador e 100 moléculas situam-se na interface. Deste modo, a razão CO_2/STYO na interface é 1,00 e no interior do catalisador esta razão passa para 2,14, isto é, 114% maior.

A região interfacial do sistema tricomponente é prontamente visualizada na [Figura 45](#), onde tem-se o mapa da distribuição das espécies por nm^2 . Pode-se notar ainda a presença de três faixas de concentração, as quais são mais evidentes para o óxido de estireno e o CO_2 , especialmente a partir de 4 nm (ver discussão no [Apêndice C](#)). Apesar de na [Figura 44](#) o perfil da densidade numérica do CO_2 não permitir verificar isto prontamente, ao se analisar como o número de moléculas de óxido de estireno se distribuem ao longo do eixo z ([Figura 71](#)) este comportamento se torna mais pronunciado. Aditivamente, comparando-se os mapas bidimensionais do número de moléculas para o sistema bicomponente e tricomponente é possível distinguir as peculiaridades de cada sistema ([Figura 72](#) e [Figura 73](#) do [Apêndice C](#)).

A análise anterior permite inferir que a probabilidade de uma molécula de CO_2 colidir com uma molécula de óxido de estireno no *bulk* do *slab* do catalisador é maior do que na interface do sistema, dando indícios de que a rota mecanística número **II** para inserção do CO_2 teria mais chances de ocorrer no interior da gotícula do catalisador. Ademais, como a razão catalisador/substrato aumenta na interface deste sistema, a probabilidade da o mecanismo de reação ocorrer através da **rota I** também pode aumentar. As distribuições de probabilidade dos parâmetros geométricos envolvidos na a formação de um estado de transição serão estudadas na [subseção 3.2.5](#) para ambos os sistemas bi e tricomponentes.

Mesmo que a presença das moléculas de CO_2 no sistema modifique a espessura da

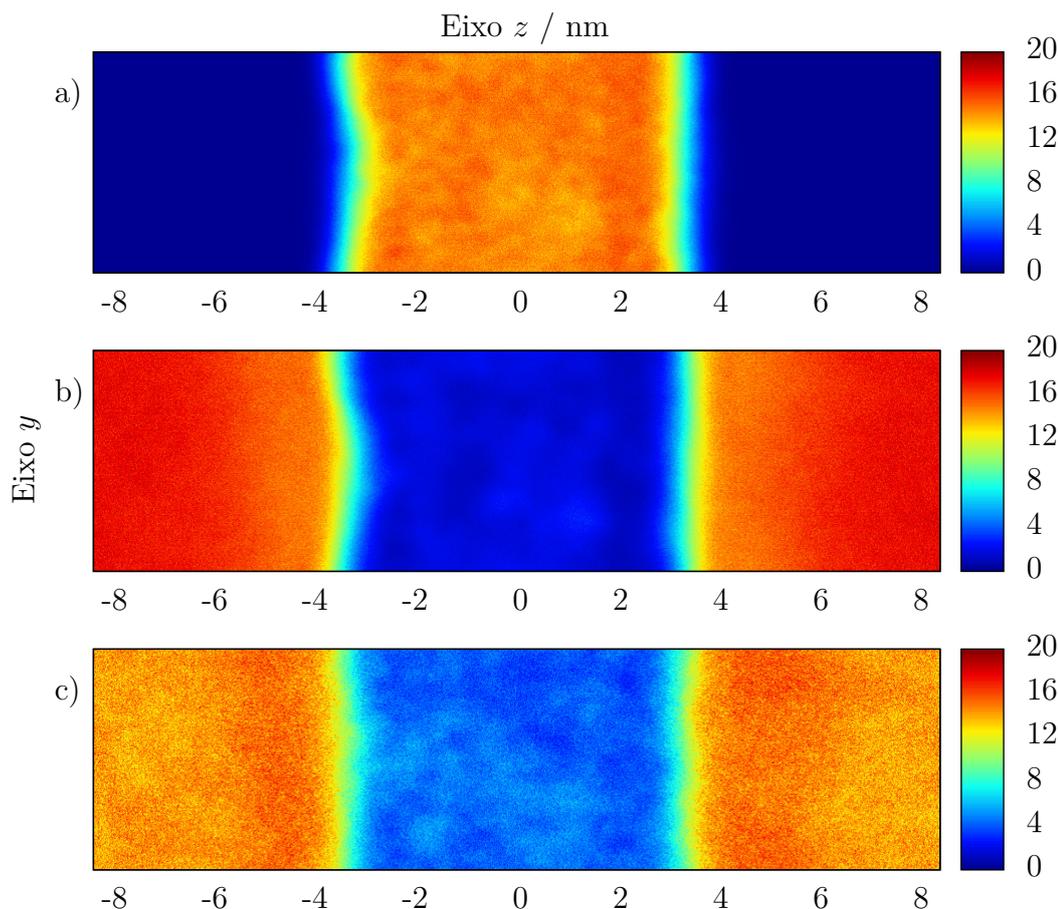


Figura 45 – Mapa bidimensional do número de moléculas por nm^2 das espécies a) BMIm^+ b) STYO e c) CO_2 no sistema tricomponente $\text{BMIm Br} + \text{STYO} + \text{CO}_2$.

interface e a distribuição das espécies, a organização do líquido iônico é mantida, como indicado pelas funções de distribuição radial cátion-cátion, ânion-ânion e cátion-ânion na Figura 46. As posições dos picos nas RDFs se mantêm essencialmente inalterados. Os números de coordenação, por sua vez, são alterados passando para 15 no caso do BMIm^+ - BMIm^+ e 12 no caso do Br^- - Br^- . Já o número de coordenação BMIm^+ - Br^- continua sendo 6.

As funções de distribuição radial para o átomo de oxigênio do anel epóxido com referência aos hidrogênios lábeis são exibidas na Figura 47. Como para as RDFs anteriores, nota-se que a estruturação é mantida na mistura tricomponente. Além disso, a curva do número de coordenação H5-OS encontra-se ligeiramente acima da curva para o H2-OS e para o H4-OS, evidenciando a capacidade destes hidrogênios de atuarem em uma ligação de hidrogênio não clássica com oxigênio, isto é, em termos da distribuição no sistema os três hidrogênios são equiprováveis de participarem da reação de inserção do CO_2 em óxido de estireno.

Atenta-se para o fato de que ocorre uma pequena variação na altura dos picos da

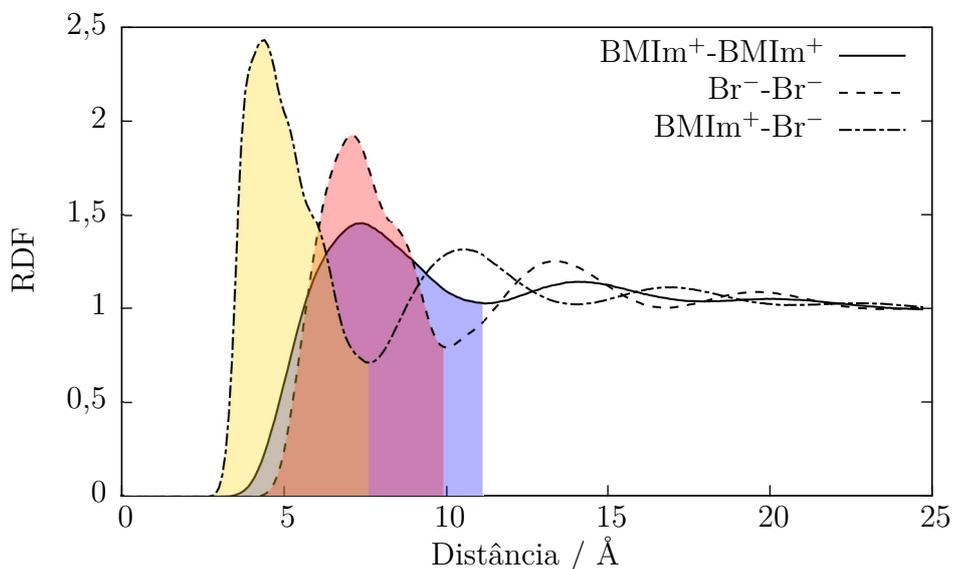


Figura 46 – Funções de distribuição radial $\text{BMIm}^+-\text{BMIm}^+$, $\text{BMIm}^+-\text{Br}^-$ e Br^--Br^- do sistema tricomponente $\text{STYO} + \text{BMIm Br} + \text{CO}_2$. $T = 150^\circ\text{C}$.

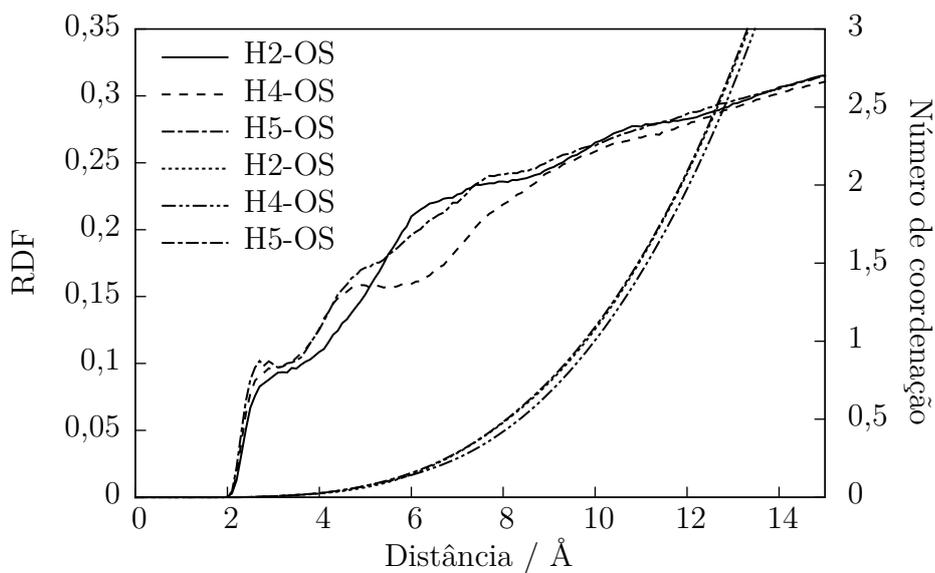


Figura 47 – Funções de distribuição radial e números de coordenação H2-OS, H4-OS e H5-OS do sistema tricomponente $\text{STYO} + \text{BMIm Br} + \text{CO}_2$. $T = 150^\circ\text{C}$.

função de distribuição radial do ânion brometo com relação ao carbono substituído do anel epóxido, C2 (Figura 48). Diferentemente do caso para o sistema BMIm Br + STYO, a presença das moléculas de CO₂ tornam o segundo pico da RDF um pouco mais alto do que o primeiro pico. Adicionalmente, o número de coordenação é igual à unidade quando o raio da esfera considerada com centro no átomo de carbono é de aproximadamente 8,5 Å, tanto para o carbono C1 quanto para o C2, sendo 0,5 Å maior do que o raio da esfera para o sistema bicomponente.

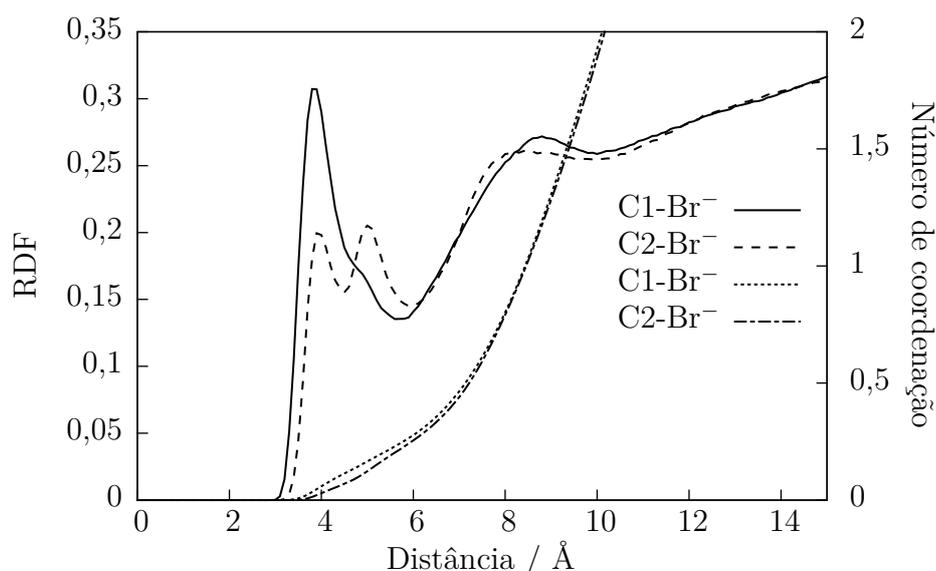


Figura 48 – Funções de distribuição radial e números de coordenação C1-Br⁻ e C2-Br⁻ do sistema tricomponente STYO + BMIm Br + CO₂. T = 150°C.

Dito isto, é interessante verificar se as moléculas de CO₂ estão de alguma forma estruturadas com relação ao catalisador e ao substrato óxido de estireno. Portanto, calcularam-se as funções de distribuição radial BMIm⁺-CO₂, STYO-CO₂ e OS-CO e construiu-se o gráfico exposto na Figura 49.

Nota-se que ambas RDFs BMIm⁺-CO₂ e STYO-CO₂ apresentam primeiros picos bastante alargados, que estão associados às oscilações térmicas do sistema, com posições em 5,6 Å e 5,7 Å, respectivamente. O número médio de moléculas de CO₂ no entorno dos cátions BMIm⁺ é de 1,5 ao passo que este valor é de aproximadamente 8 no entorno das moléculas de óxido de estireno. Contudo, pela análise da função de distribuição radial OS-CO, cada átomo de carbono do CO₂ é compartilhado por dois átomos de oxigênio do óxido de estireno.

3.2.4 Avaliação da Interface Instantânea

Posteriormente ao estudo dos sistemas bicomponente BMIm Br + STYO e tricomponente BMIm Br + STYO + CO₂ no que diz respeito à estruturação e distribuição das espécies na interface média, procedeu-se com o cálculo e análise da interface instantânea

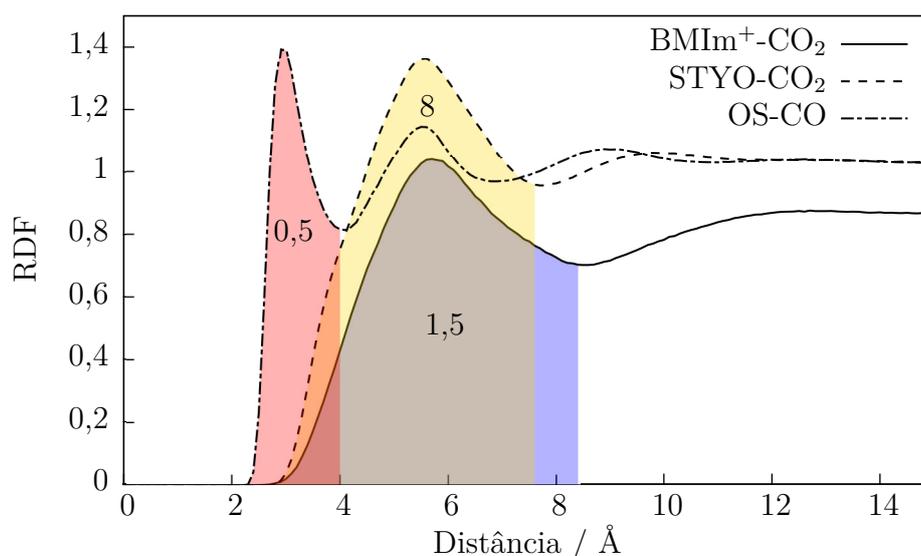


Figura 49 – Funções de distribuição radial $\text{BMIm}^+\text{-CO}_2$, STYO-CO_2 e OS-CO do sistema tricomponente $\text{STYO} + \text{BMIm Br} + \text{CO}_2$. $T = 150^\circ\text{C}$. O número de coordenação associado à cada esfera da RDF é apresentado nas regiões coloridas.

para estes sistemas a fim de verificar o que ocorre nesta região específica. Para tanto, utilizou-se o método desenvolvido por Willard e Chandler,²⁰⁰ do qual obteve-se o perfil da densidade média normalizada, $n(z)/\rho$, para as espécies BMIm^+ , STYO e CO_2 no entorno da interface instantânea, as quais são exibidas na Figura 50 e na Figura 51.

Para compreender como ocorre a interação do óxido de estireno com o líquido iônico na interface instantânea, inicialmente estudou-se como que a interface líquido-vapor do BMIm Br na temperatura de 150°C está estruturada. A simulação para este sistema se deu no *ensemble* NVT considerando-se um *slab* de líquido iônico contendo 500 pares iônicos replicado periodicamente no plano xy e mantendo-se uma região de vácuo no eixo z . Da Figura 50 é possível observar que existe uma estruturação bem pronunciada para o líquido iônico com um pico intenso na região entre 0 e $5,0\text{Å}$ e um segundo pico menos intenso e mais alargado em seguida.

Quando se passa do sistema líquido-vapor do BMIm Br puro para o sistema líquido-líquido $\text{BMIm Br} + \text{STYO}$, nota-se que a presença de óxido de estireno destrói a estruturação da interface instantânea do sistema. Adicionalmente, o decaimento da concentração de BMIm^+ na interface instantânea neste caso é um pouco mais lenta, apontando para uma interação com o óxido de estireno nesta região. Por sua vez, a influência do CO_2 na distribuição dos cátions BMIm^+ na interface instantânea é realçada na Figura 50, onde constata-se que há um aumento da concentração desta espécie nesta região tanto na direção do *bulk* do líquido iônico quanto na direção da fase STYO mesmo a distâncias de $10,0\text{Å}$. Sendo assim, o CO_2 atua como se fosse um surfactante, aumentando a miscibilidade entre o líquido iônico e o óxido de estireno, como pode ser confirmado ao

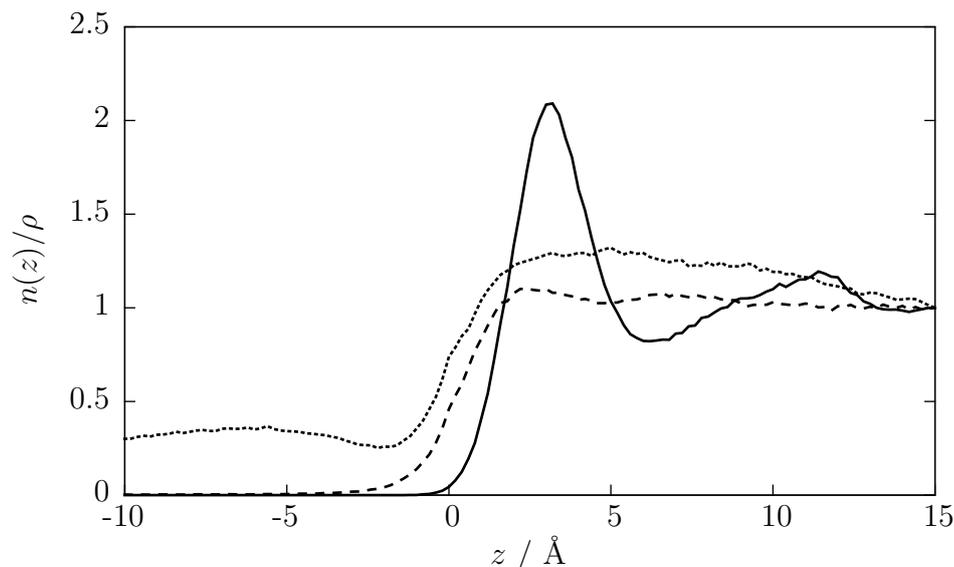


Figura 50 – Perfil da densidade média para o BMIm^+ na interface instantânea. Sistema líquido-vapor (linha sólida), sistema bicomponente $\text{BMIm Br} + \text{STYO}$ (linha tracejada) e sistema tricomponente $\text{BMIm Br} + \text{STYO} + \text{CO}_2$ (linha pontilhada).

analisar-se a [Figura 51](#). No caso do sistema tricomponente, o CO_2 está ligeiramente mais concentrado na região da interface instantânea no lado da fase STYO . Verifica-se também que a concentração do óxido de estireno no sistema tricomponente é relativamente maior do que no caso do sistema bicomponente, confirmando a interferência do CO_2 na interface instantânea líquido-líquido. Estes resultados complementam aqueles obtidos previamente para a interface definida nas subseções [3.2.2](#) e [3.2.3](#).

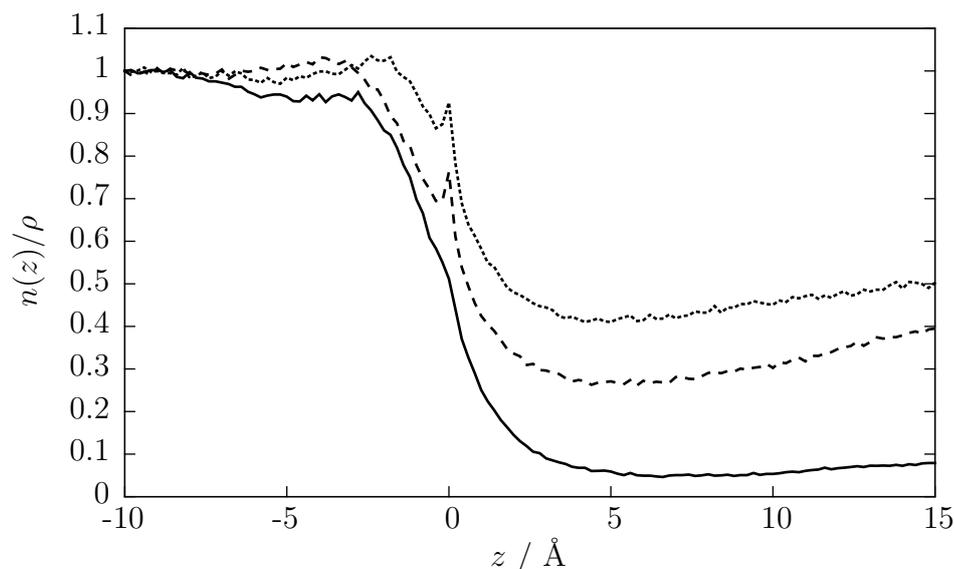


Figura 51 – Perfil da densidade média na interface instantânea para o STYO no sistema bicomponente $\text{BMIm Br} + \text{STYO}$ (linha sólida) e tricomponente $\text{BMIm Br} + \text{STYO} + \text{CO}_2$ (linha tracejada) e para o CO_2 no sistema tricomponente (linha pontilhada).

3.2.5 Critérios para Formação de um Estado de Transição

De acordo com os cálculos obtidos pelo funcional ω B97X-D, alguns parâmetros geométricos podem ser utilizados para descrever razoavelmente bem o primeiro estado de transição para ambas as rotas mecanísticas encontradas. Estes parâmetros geométricos são fornecidos na [Tabela 12](#) para ataque ao carbono C1 do *S*-STYO. Considerou-se apenas o caso de ataque ao carbono C1 do óxido de estireno em função deste ser o sítio mais reativo, como mostrado na [subseção 3.1.2](#).

Tabela 12 – Parâmetros geométricos do primeiro estado de transição para as rotas **I** e **II** com ataque ao carbono C1 do *S*-STYO.

		Rota I	Rota II
A1	\angle C2 _I -H2-OS	157°	158°
A2	\angle C2-C1-Br ⁻	116°	115°
A3	\angle CO-OS-C2	-	114°
D1 ^a	$d_{\text{OS-H2}}$	1,8 Å	1,9 Å
D2 ^b	$d_{\text{Br}^- \text{-C1}}$	2,5 Å	2,5 Å
D3 ^a	$d_{\text{CO-OS}}$	-	2,5 Å

^a 2,5 Å e ^b 3,3 Å para a dinâmica molecular clássica.

As simulações de dinâmica molecular clássica podem ser empregadas para calcular as distribuições de probabilidade para estes ângulos para se extrair informações a respeito da probabilidade de se encontrar um arranjo estrutural passível de formação de um estado de transição. Porém, como os estados de transição precisam respeitar alguns critérios de distância, para o cálculo das distribuições de probabilidade para os ângulos C2_I-H2-OS, C2-C1-Br⁻ e CO-OS-C2 aplicaram-se restrições de busca que satisfizessem as condições independentes $d_{\text{OS-H2}} \leq 2,5 \text{ \AA}$, $d_{\text{Br}^- \text{-C1}} \leq 3,3 \text{ \AA}$ e $d_{\text{CO-OS}} \leq 2,5 \text{ \AA}$, respectivamente. Estas restrições de distância se dão pelos valores médios encontrados para as distâncias mínimas OS-H2, Br⁻-C1 e CO-OS ao longo das simulações.

Na [Figura 52](#) são apresentados os histogramas de frequência e as funções de distribuição de probabilidade para os ângulos C2_I-H2-OS e C2-C1-Br⁻ para os sistemas bicomponente e tricomponente. Verifica-se que para o ângulo C2_I-H2-OS tem-se uma distribuição do tipo gaussiana para ambos os sistemas, com média centrada em $\mu = 126,4$ e com desvio padrão $\sigma = 19,1$ no sistema bicomponente. A média e o desvio padrão praticamente não mudam para o sistema tricomponente, assumindo os valores $\mu = 126,1$ e $\sigma = 19,4$. Considerando-se uma faixa de 20° para mais e para menos para o ângulo A1 e calculando-se o histograma acumulado ([Figura 78](#) e [Figura 79](#) - ver discussão no [Apêndice D](#)), obtém-se que a probabilidade de se encontrar uma estrutura que satisfaça simultaneamente a restrição para a distância D1 e para este ângulo é de 31% no sistema bicomponente e 28% no sistema tricomponente. Portanto, a presença do CO₂ no sistema

faz com que a probabilidade diminua.

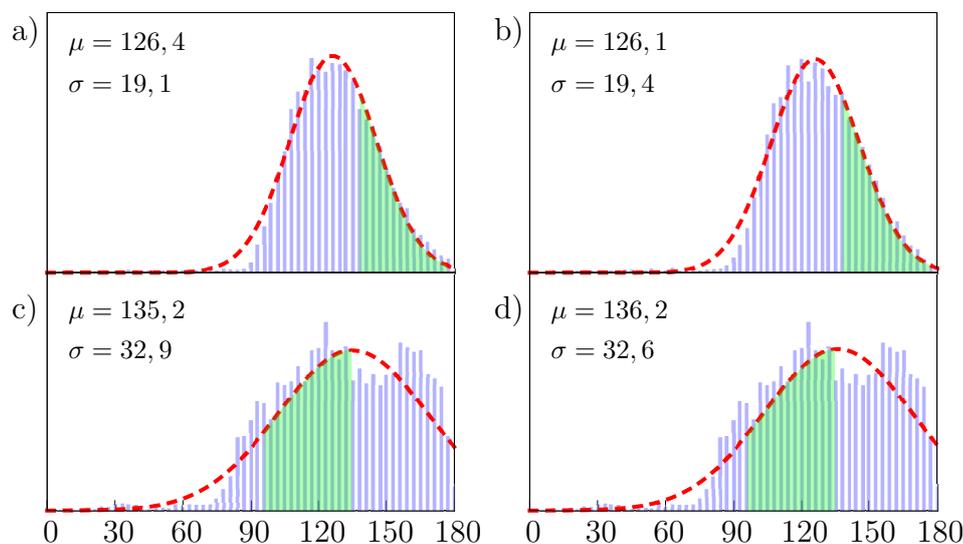


Figura 52 – Função distribuição de probabilidade do ângulo $C2_I-H2-OS$ com distância $d_{OS-H2} \leq 2,5 \text{ \AA}$ para o sistema a) bicomponente e b) tricomponente e do ângulo $C2-C1-Br^-$ com distância $d_{Br^- - C1} \leq 3,3 \text{ \AA}$ para o sistema c) bicomponente e d) tricomponente. Em verde é dada a região de probabilidade para $\theta_{min} \leq \theta \leq \theta_{max}$. Os gráficos ampliados e as funções de distribuição acumulada são fornecidos no [Apêndice D](#).

No caso do ângulo A2, a distribuição resultante desvia daquela ajustada por uma distribuição do tipo gaussiana com $\mu = 135,2$ e $\sigma = 32,9$ para o sistema bicomponente e $\mu = 136,2$ e $\sigma = 32,6$ para o sistema tricomponente. Para o cálculo da probabilidade de se encontrar uma estrutura que satisfaça os critérios geométricos para este ângulo $\pm 20^\circ$ e para a distância D2, utilizaram-se os histogramas acumulados, [Figura 78](#) e [Figura 79](#). Desta análise verificou-se que a probabilidade é essencialmente a mesma para o sistema bicomponente e tricomponente, 43% e 44%, respectivamente.

Já para o ângulo A3 com restrição da distância $D3 \leq 2,5 \text{ \AA}$, a distribuição encontrada também segue a de uma gaussiana com média $\mu = 138,50$ e desvio padrão $\sigma = 22,33$. Analogamente aos casos anteriores, a probabilidade de se encontrar uma estrutura satisfazendo simultaneamente as restrições anteriores foi calculada através do histograma acumulado ([Figura 79](#)) e é de 45%, conforme salientado pela região verde na [Figura 53](#).

Percebe-se que as probabilidades acima calculadas são bastante altas, contudo elas consideram os eventos como sendo independentes, o que não ocorre no caso da formação de um estado de transição, onde todos os parâmetros geométricos devem ser satisfeitos simultaneamente. Deste modo, calculou-se a distribuição para os ângulos A1, A2 e A3 com a condição de que estes satisfizessem simultaneamente os critérios de distância $D1 \leq 2,5 \text{ \AA}$, $D2 \leq 3,3 \text{ \AA}$ e $D3 \leq 2,5 \text{ \AA}$.

Na [Figura 54](#) é apresentado como os ângulos $C2_I-H2-Os$ e $C2-C1-Br^-$ estão cor-

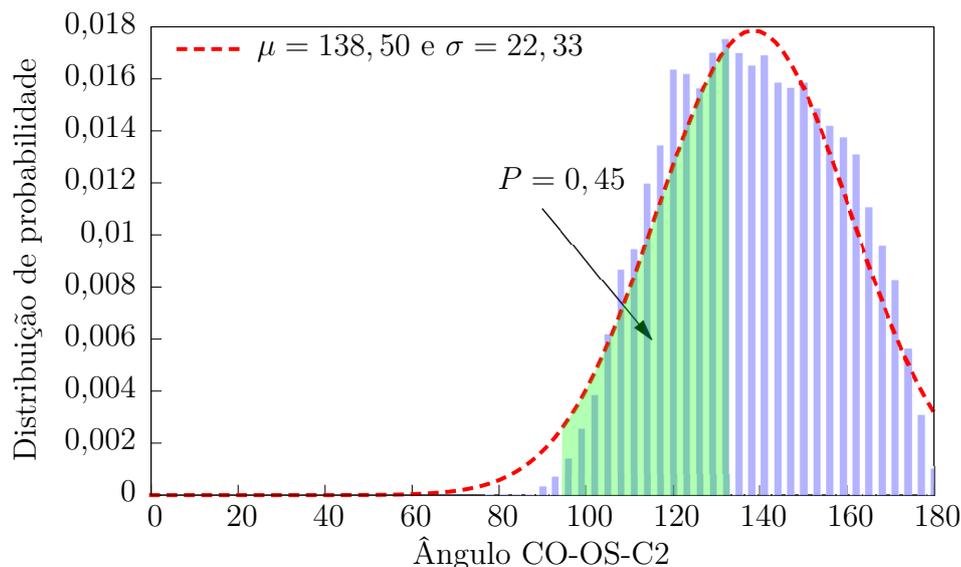


Figura 53 – Função distribuição de probabilidade do ângulo CO-OS-C2 com distância $d_{\text{CO-OS}} \leq 2,5 \text{ \AA}$ para o sistema tricomponente STYO + BMIm Br + CO₂. Em verde é dada a probabilidade $P(94 \leq \theta \leq 134)$.

relacionados no sistema bicomponente e tricomponente, onde observa-se que existe uma maior densidade de pontos na região $100 \leq A1 \leq 160$ e $140 \leq A2 \leq 180$. Além do mais, para o sistema bicomponente, somente 4 pontos correspondem a estruturas que são fortes candidatas à formação de um estado de transição compatível com o observado para o mecanismo de inserção de CO₂ que segue a **rota I**. Este número cai para a metade no caso do sistema tricomponente. Destes dados ainda é possível calcular a probabilidade total de se encontrar uma configuração que possa levar a um estado de transição que é de $\frac{4 \cdot 100}{4648} \approx 0,086\%$ para o sistema bicomponente e $\frac{2 \cdot 100}{4648} \approx 0,043\%$ para o sistema tricomponente.

Para o sistema tricomponente não encontrou-se nenhuma configuração que atendesse todos os critérios geométricos simultaneamente (A1, A2, A3, D1, D2 e D3) para formação de um estado de transição, o que pode servir de indicativo que a reação que segue a **rota II** tem menores chances de ocorrer, já que envolve 4 espécies simultaneamente no TS.

De um modo geral, apesar da dinâmica molecular clássica não fornecer diretamente informações sobre os estados de transição e da reação química em si, é possível obter dados importantes que podem servir de base para cálculos mais complexos que envolvam a dinâmica do sistema. A partir dos cálculos anteriores pode-se tomar como ponto de partida para um estudo através de dinâmica molecular quântica a rota mecanística **I**.

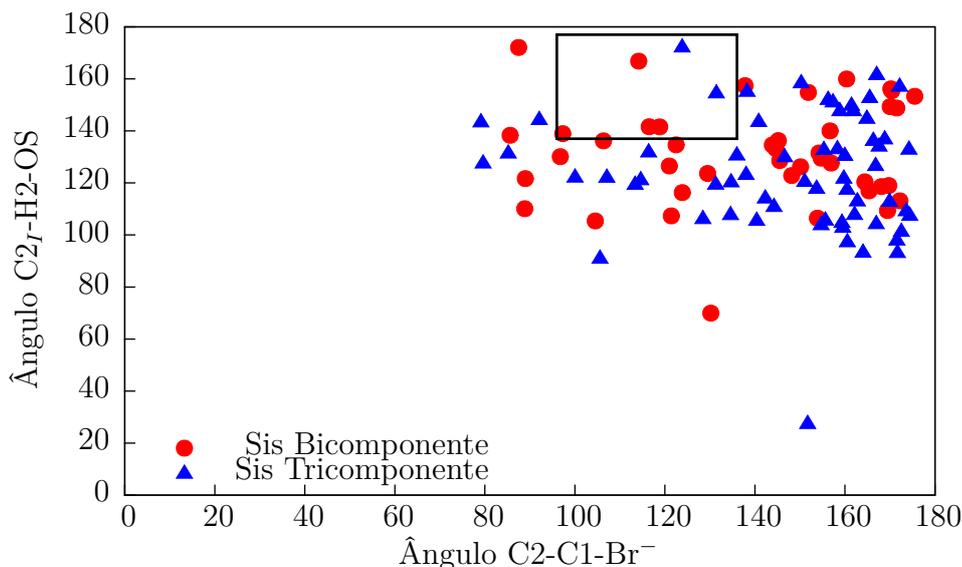


Figura 54 – Distribuição do ângulos $C2-C1-Br^-$ em função do ângulo $C2_I-H2-OS$ satisfazendo os critérios $d_{OS-H2} \leq 2,5 \text{ \AA}$ e $d_{Br^- - C1} \leq 3,3 \text{ \AA}$, simultaneamente. O retângulo interno indica os pontos que satisfazem todas as 4 condições geométricas simultaneamente para possível formação de um estado de transição.

3.3 CÁLCULOS DE DINÂMICA MOLECULAR QUÂNTICA PELO MÉTODO DE BORN-OPPENHEIMER

Após o estudo do sistema tricomponente através do método de dinâmica molecular clássica, partiu-se para o estudo empregando dinâmica molecular de Born-Oppenheimer na temperatura de 150°C no *ensemble* NVT. Devido ao custo computacional deste método, o sistema utilizado foi reduzido para 1 molécula de STYO, 3 moléculas de CO_2 e 34 pares iônicos de BMIm Br para mimetizar o interior do *slab* de líquido iônico, totalizando 910 átomos. O tempo de simulação foi de 10 ps.

Para comparar com os cálculos de dinâmica clássica, calcularam-se funções de distribuição radial BMIm⁺-BMIm⁺, BMIm⁺-Br⁻, Br⁻-Br⁻, H2-Br⁻, H4-Br⁻ e H5-Br⁻, as quais são exibidas nas Figuras 55 e 56. Analisando-se a função de distribuição radial BMIm⁺-BMIm⁺, BMIm⁺-Br⁻ e Br⁻-Br⁻ percebe-se que ambos o campo de força CL&P e a BOMD através do funcional PBE-D3 apresentam qualitativamente o mesmo perfil. Adicionalmente, este sistema reduzido é capaz de reproduzir a primeira camada de estruturação apresentada pelas RDFs BMIm⁺-BMIm⁺, BMIm⁺-Br⁻ e Br⁻-Br⁻, as quais são as mais importantes para descrever as interações e influência das moléculas no ambiente químico. Entretanto, pelo curto tempo de simulação até o momento, observa-se que a amostragem não é suficiente para suavizar as curvas, requerendo uma simulação maior para garantir convergência. A função de distribuição radial H2-H2, por sua vez, apresenta certa divergência entre aquela obtida por BOMD com relação àquela derivada de dinâmica molecular clássica com o campo de força CL&P. Enquanto que para a MD nota-se a presença de uma curva com

pico na faixa de 8 a 9 Å, no caso da BOMD verifica-se o aparecimento de duas regiões distintas, as que aparentemente tornar-se-ão dois picos na RDF. Sendo assim, pela BOMD tem-se uma maior estruturação neste caso.

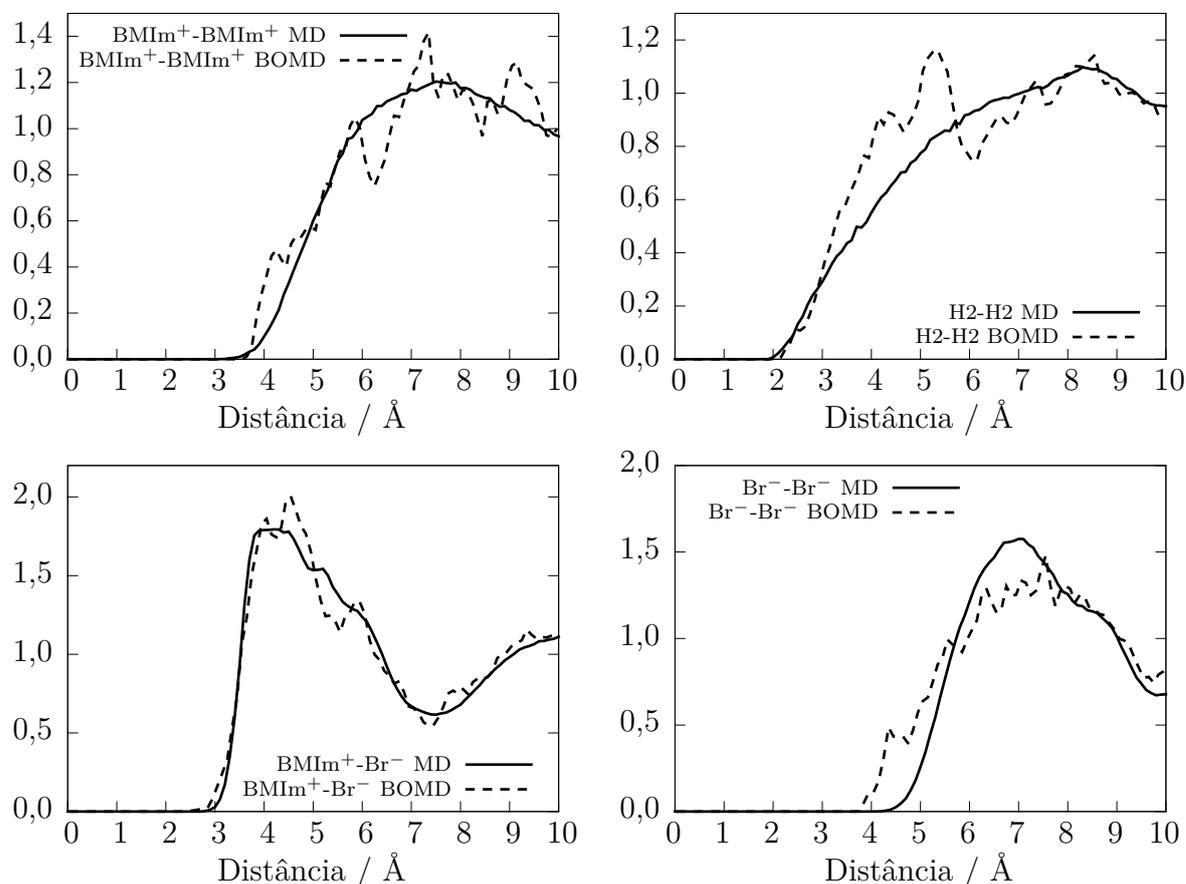


Figura 55 – Funções de distribuição radial $\text{BMIm}^+\text{-Br}^-$, $\text{H}_2\text{-H}_2$, $\text{BMIm}^+\text{-Br}^-$ e $\text{Br}^-\text{-Br}^-$ para o sistema $\text{BMIm Br} + \text{STYO} + \text{CO}_2$ por dinâmica clássica (MD) e de Born-Oppenheimer (BOMD). $T = 150^\circ\text{C}$, NVT.

Quanto às funções de distribuição radial $\text{H}_2\text{-Br}^-$, $\text{H}_4\text{-Br}^-$ e $\text{H}_5\text{-Br}^-$ (Figura 56), verifica-se que qualitativamente elas são iguais para os casos clássico e quântico, porém por BOMD observa-se um deslocamento dos picos para valores menores, o que é indicativo de uma contração do sistema, isto é, as moléculas estão mais próximas umas das outras. Estas diferenças podem se dar tanto em função da descrição quântica do sistema permitir calcular mais adequadamente as interações entre as partículas quanto pelo fato de que as cargas parciais podem flutuar ao longo da simulação de BOMD enquanto que estas estão restritas a um valor fixo nos cálculos de dinâmica clássica. Bhargava e Balasubramanian²³⁴ verificaram um comportamento similar para o caso do líquido iônico cloreto de 1,3-dimetilimidazólio puro ao compararem o FF de CL&P contra uma simulação de Car-Parrinello utilizando o funcional BLYP, entretanto os deslocamentos encontrados foram maiores para este LI.

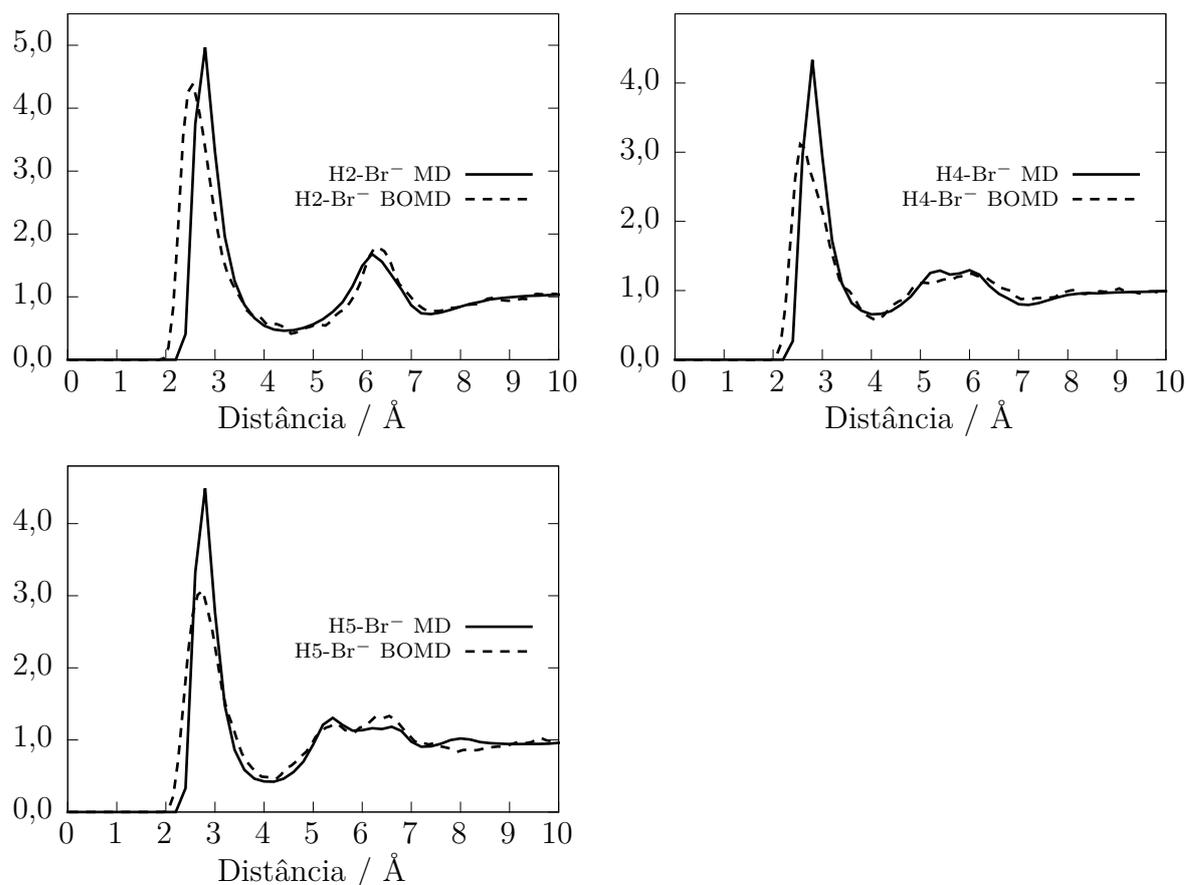


Figura 56 – Funções de distribuição radial H2-Br⁻, H4-Br⁻ e H5-Br⁻ para o sistema BIm Br + STYO + CO₂ por dinâmica clássica (MD) e de Born-Oppenheimer (BOMD). T = 150°C, NVT.

Analisando-se as funções de distribuição combinadas entre as funções de distribuição radial H2-Br⁻ e H4-Br⁻, observa-se que existe uma correlação entre as mesmas, sendo que tem-se um máximo quando as distâncias são aproximadamente 300 e 600 pm (simultaneamente) ou vice-versa, conforme a [Figura 57](#). Isto significa que ao mesmo tempo em que o brometo se aproxima de um dos hidrogênios lábeis do anel imidazólio a probabilidade de outro brometo se aproximar de outro hidrogênio do lado oposto do anel é reduzida. Este comportamento ocorre tanto para o caso clássico quanto para o quântico, com a diferença que os valores são ligeiramente deslocados um em relação ao outro.

As funções de distribuição radial OS-H2, OS-CO, C1-Br⁻ e C2-Br⁻ calculadas na dinâmica de Born-Oppenheimer apresentaram comportamento extremamente distinto dos seus análogos clássicos e verificou-se que este comportamento está associado à pequena amostragem em função da duração da simulação quântica. As distâncias OS-H2, OS-H4, OS-H5, CO-OS, C1-Br⁻, e C2-Br⁻, por sua vez, foram monitoradas ao longo da trajetória para compreender melhor as interações entre estes pares de átomos, pois estes estão (ou podem estar) envolvidos no processo da reação química de inserção do CO₂. A

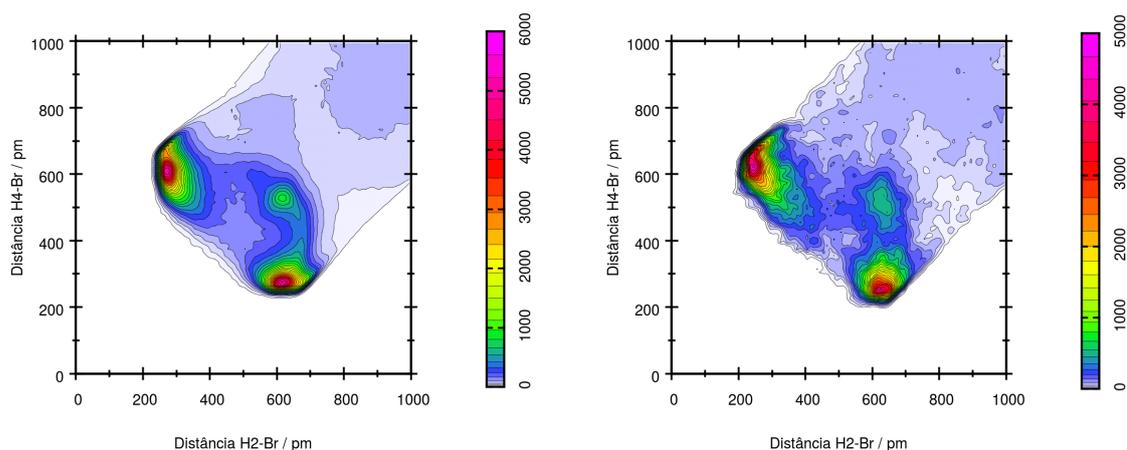


Figura 57 – Funções de distribuição combinada para as RDFs H2-Br⁻ e H4-Br⁻ no caso clássico (figura à esquerda) e quântico (figura à direita).

Figura 58 apresenta a evolução destas distâncias desde o início da simulação (equilíbrio + produção). Observa-se que todas as distâncias flutuam no entorno de um valor médio, salvo o caso da distância CO-OS, que aumentou durante os 5 ps iniciais de equilíbrio. Contudo, este comportamento pode ser oscilatório como verificado no caso clássico.

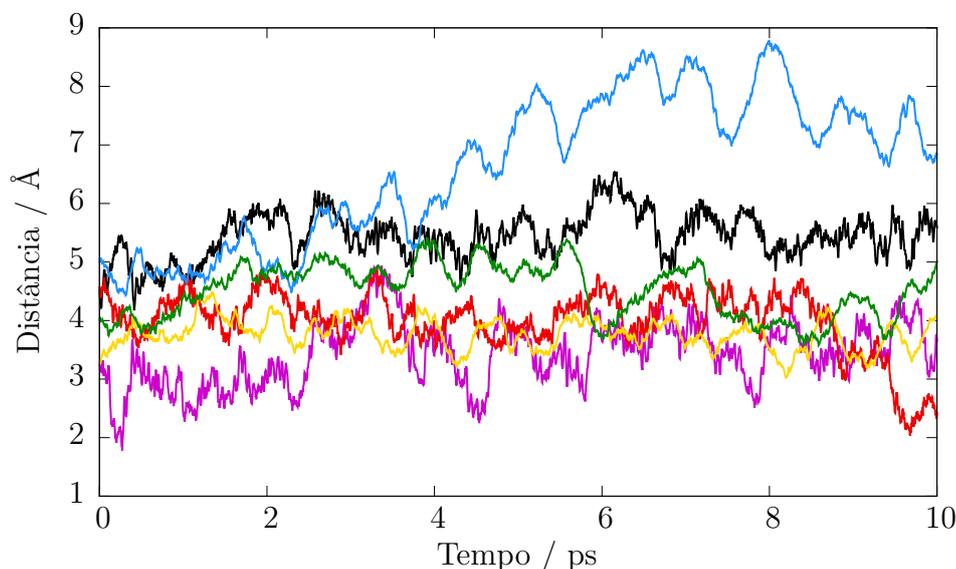


Figura 58 – Distâncias mínimas OS-H2 (preto), OS-H4 (roxo), OS-H5 (vermelho), CO-OS (azul), C1-Br⁻ (amarelo) e C2-Br⁻ (verde) ao longo da simulação de BOMD. T = 150°C, NVT.

É interessante salientar o fato de que as distâncias de interação OS-H4 (curva em roxo) e OS-H5 (curva em vermelho) são menores do que a distância de interação OS-H2 (curva em preto), o que não seria esperado em função da maior labilidade do hidrogênio H2. Todavia, os hidrogênios H4 e H5 apresentam carga parcial média (cargas de Hirshfeld²³⁵) bastante próxima a do H2, 0,056 *e* em comparação a 0,060 *e*. Sendo assim,

torna-se plausível a possibilidade de ocorrência da reação através da ativação do anel epóxido pelos hidrogênios H4 e H5, fato este que está atualmente sob investigação.

Pela [Figura 58](#) também fica evidenciada a preferência de interação do brometo com o carbono não substituído do anel epóxido pois a curva da distância mínima C1-Br⁻ (curva amarela) se encontra abaixo daquela correspondente à distância C2-Br⁻ (curva verde). Ao passo que a distância mínima média encontrada para o C1-Br⁻ foi de 3,76 Å, para o C2-Br⁻ este valor é de 4,51 Å.

Para entender como o ambiente químico ao redor da molécula de óxido de estireno altera as suas propriedades eletrônicas no que se refere à redistribuição da densidade eletrônica, calculou-se a diferença de ρ entre o sistema com e sem a presença do óxido de estireno. Na [Figura 59](#) tem-se as regiões de densidade eletrônica providas da inserção de uma molécula de óxido de estireno em brometo de 1-butil-3-metil-imidazólio conforme resultado com o funcional PBE-D3. Em vermelho estão apresentadas as regiões que acumularam densidade eletrônica enquanto que as regiões onde houve decréscimo da densidade eletrônica são indicadas em azul. Observa-se a presença de alta densidade eletrônica no átomo de oxigênio muito provavelmente devido à presença dos pares de elétrons isolados. Nota-se que os átomos de hidrogênio tanto do óxido de estireno quanto de algumas moléculas do cátion BMIm⁺ perdem densidade eletrônica ao mesmo tempo em que ocorre acumulação desta na região de ligação C-H. É a interação do átomo de oxigênio com os hidrogênios com carga parcial positiva do cátion BMIm⁺, principalmente aqueles mais lábeis (H2, H4 e H5), que leva à esta depleção de densidade eletrônica.

Ambos os carbonos C1 e C2 do anel epóxido apresentam regiões de diminuição da densidade eletrônica (não visíveis na [Figura 59](#)) ao longo da simulação, salientando a possibilidade de ataque pelo ânion nucleofílico brometo, assim como verificado pelos cálculos em fase gasosa. O anel benzênico também apresenta acumulação de densidade eletrônica (elétrons π) que permite a interação com regiões positivas do cátion BMIm⁺ tais quais os hidrogênios das cadeias laterais, por exemplo.

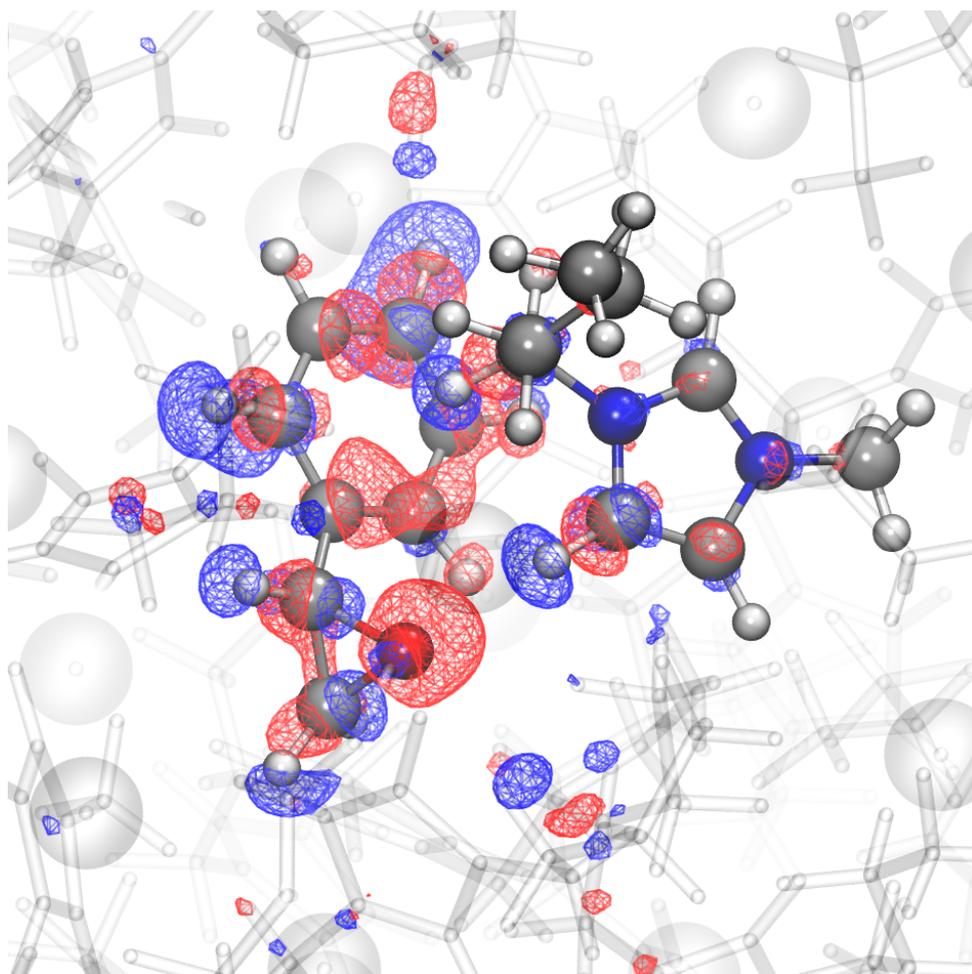


Figura 59 – Mapa da isosuperfície (0,001 u.a.) da diferença de densidade eletrônica entre a molécula de óxido de estireno isolada e em líquido iônico calculada em nível DFT utilizando o funcional PBE-D3. Regiões em azul indicam uma diferença negativa (depleção de densidade eletrônica) e regiões em vermelho indicam uma diferença positiva (acumulação de densidade eletrônica).

4 PERSPECTIVAS

As simulações quânticas em fase condensada serão estendidas para amostrar melhor o sistema e garantir convergência das propriedades estudadas, uma vez que verificou-se alterações nas funções de distribuição radial entre alguns componentes em função do tempo de simulação, como no caso da [Figura 60](#), que apresenta a RDF OS-H2 em função do tempo de simulação.

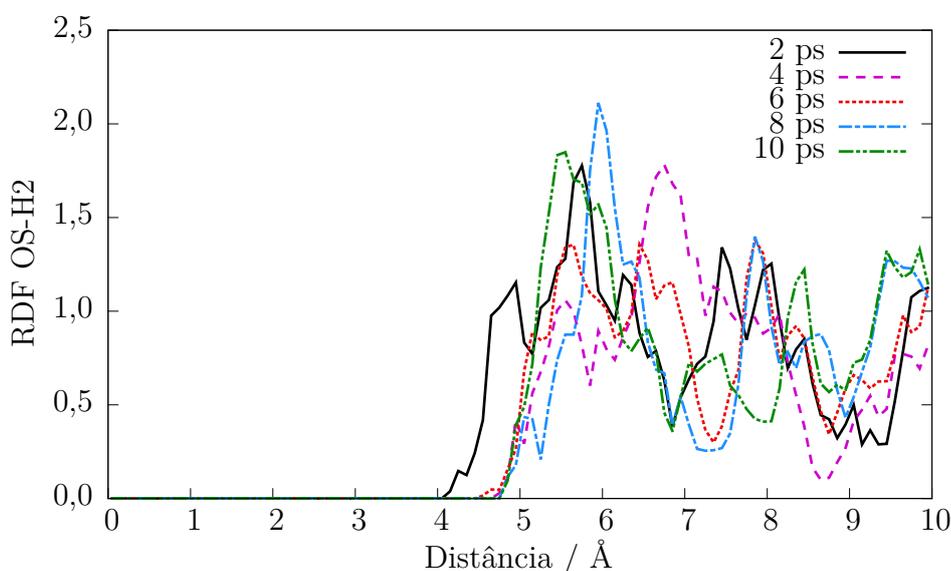


Figura 60 – Função de distribuição radial OS-H2 para a dinâmica de Born-Oppenheimer ao longo do tempo de simulação. $T = 150^{\circ}\text{C}$, NVT.

Ainda, notou-se que no caso da BOMD aparentemente o sistema está tendendo para uma maior estruturação do líquido iônico no que diz respeito ao cátion imidazólio, como apontado na [seção 3.3](#) e como pode ser observado na [Figura 61](#).

Como continuação do trabalho pretende-se estender o estudo do mecanismo de reação em fase gasosa e condensada acoplando-se o método de metadinâmica à dinâmica molecular de Born-Oppenheimer, o qual permitirá explorar eficientemente o espaço de fases do sistema e abrindo a possibilidade para buscar por rotas alternativas àquelas propostas.

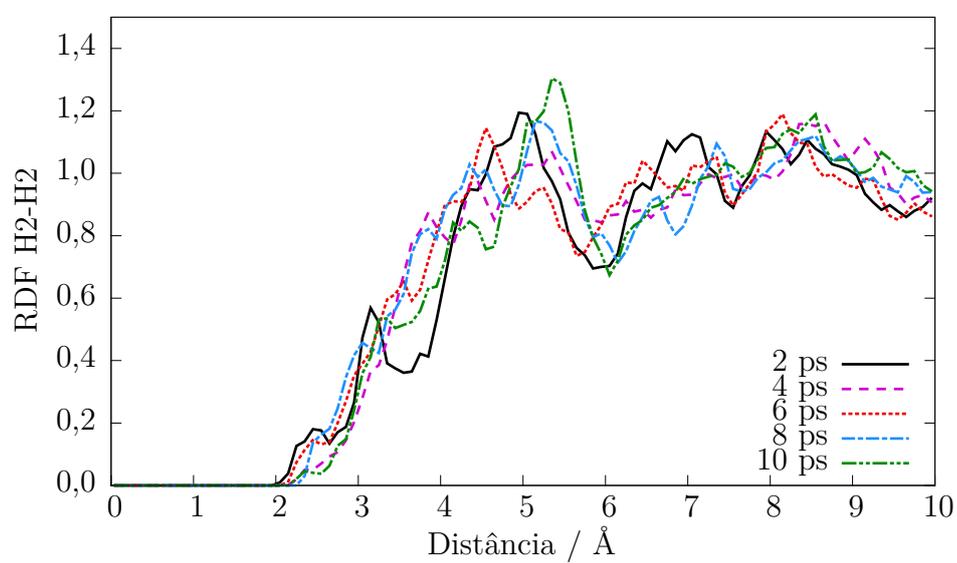


Figura 61 – Função de distribuição radial H2-H2 para a dinâmica de Born-Oppenheimer ao longo do tempo de simulação. $T = 150^{\circ}\text{C}$, NVT.

5 CONCLUSÕES

Por meio de cálculos de DFT foi possível comparar o mecanismo da reação de cicloadição do CO₂ em óxido de estireno na ausência e na presença do catalisador líquido iônico brometo de 1-butil-3-metil-imidazólio. Verificou-se que o catalisador modifica o mecanismo de reação em fase gasosa alterando o sítio preferencial de ataque ao anel epóxido apresentando duas rotas distintas, uma com três etapas, **rota I**, e outra com duas etapas, **rota II**. Mostrou-se a existência de dois caminhos diferentes para cada uma das rotas para cada um dos isômeros enantioméricos do óxido de estireno (*R*-STYO e *S*-STYO). Ainda, notou-se que a etapa determinante da reação é a abertura do anel epóxido com a ação simultânea do cátion e do ânion do catalisador.

A abertura do anel do STYO pode ocorrer de duas maneiras distintas: *i*) pela **rota I**, onde o carbono não substituído C1 do anel sofre ataque nucleofílico pelo ânion brometo enquanto que o epóxido é ativado por ligações não clássicas de hidrogênio com consecutiva transferência de próton do cátion imidazólio para o átomo de oxigênio do substrato STYO, *ii*) e pela **rota II**, onde ocorre a ativação do anel epóxido através de um ataque nucleofílico induzido pelo OS do SYTO no carbono com baixa densidade de carga do CO₂.

Substituindo-se o ânion do catalisador acarreta em uma mudança na energia de ativação para abertura do anel epóxido, diminuindo com Cl > Br > I, confirmando a tendência de espécies nucleofílicas fortes apresentarem melhor desempenho na conversão de CO₂. Adicionalmente, alterar a cadeia lateral do anel imidazólio faz com que a energia de ativação da reação diminua na seguinte ordem: metil > etil > propil > butil.

O grupo substituinte do anel epóxido também modifica a reação no que diz respeito às energias de ativação, porém não apresentam um comportamento bem definido, sendo influenciados também pelo catalisador utilizado.

Análises de reatividade química a partir de descritores de reatividade como os índices de Fukui e o descritor dual foram empregados para explicar as regiões disponíveis para ataque nucleofílico em três epóxidos: OXI, MOXI e STYO. Exceto para o caso do OXI que é simétrico, os outros dois substratos indicam que a região de maior probabilidade de ocorrer ataque nucleofílico é carbono menos substituído.

o *benchmark* de funcionais da densidade mostrou que a incorporação de uma pequena fração do funcional exato de HF é necessário para descrição correta das energias de ativação. Aditivamente, vários funcionais se mostraram superiores ao método de perturbação de segunda ordem (MP2). No que diz respeito a adição de correções de dispersão nos funcionais, os resultados não são conclusivos pois as energias de ativação são modificadas de modo a diminuir o erro absoluto para alguns funcionais porém aumentá-lo para outros.

Partindo-se das rotas mecánísticas encontradas conseguiu-se propor um mecanismo para a reação de hidrólise do 1-fenil-2-bromo-etanol para formação de 1-feniletano-1,2-diol. Constatou-se que a energia de ativação também diminui com a força do nucleófilo, $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, resultando em um comportamento contrário ao observado experimentalmente. Sendo assim, outros efeitos que não são levados em consideração em fase gasosa podem ser importantes para descrição do sistema.

Pelo método de dinâmica molecular clássica mostrou-se que parte do substrato STYO é capaz de se solubilizar no líquido iônico, mesmo havendo formação de uma interface entre as duas fases. Além disso, adicionando-se CO_2 ao sistema faz com que as moléculas se redistribuam porém não altera a estruturação do sistema. Através de análises estatísticas preliminares conseguiu-se observar que a região de maior probabilidade da reação ocorrer é no *bulk* do líquido iônico.

O método de dinâmica molecular de Born-Oppenheimer foi utilizado com intuito de estudar mais fundamentalmente a interação entre o sistema BMIm Br + STYO + CO_2 . As funções de distribuição radial para este método exibiram comportamento qualitativo muito semelhante ao caso clássico para alguns sistemas, porém para alguns casos o perfil apresentado foi completamente diverso. Constatou-se que interações do oxigênio do óxido de estireno com os hidrogênios H4 e H5 do anel imidazólio ocorrem ao longo da simulação e podem levar à ativação do anel epóxido.

De modo geral, este estudo permitiu detalhar os possíveis mecanismos de reação identificando os pontos que podem ser alterados para melhorar a eficiência do catalisador e serviu para melhor compreender a interação entre os componentes participantes da reação.

Bibliografia

- (1) Nagy, T.; Mizsey, P. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 8948–8954.
- (2) Chen, W.-H.; Chen, S.-M.; Hung, C.-I. *Appl. Energy* **2013**, *111*, 731–741.
- (3) CO2Now.org, <http://co2now.org/>. Acessado em junho de 2015.
- (4) Wu, P.; Xia, B.; Wang, X. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *47*, 142–150.
- (5) Discepoli, G.; Cinti, G.; Desideri, U.; PENCHINI, D.; Proietti, S. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2012**, *9*, 372–384.
- (6) ESRL, Carbon Dioxide at NOAA's Mauna Loa Observatory reaches new milestone: Tops 400 ppm, <http://www.esrl.noaa.gov/news/2013/C02400.html>, Acessado em junho de 2015.
- (7) Blath, J.; Deubler, N.; Hirth, T.; Schiestel, T. *Chem. Eng. J.* **2012**, *181-182*, 152–158.
- (8) Pinto, A. M.; Rodríguez, H.; Arce, A.; Soto, A. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2013**, *18*, 296–304.
- (9) Sekizkardes, A. K.; Altarawneh, S.; Kahveci, Z.; İslamoğlu, T.; El-Kaderi, H. M. *Macromolecules* **2014**, *47*, 8328–8334.
- (10) Spigarelli, B. P.; Kawatra, S. K. *J. CO2 Util.* **2013**, *1*, 69–87.
- (11) Spinner, N. S.; Vega, J. a.; Mustain, W. E. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 19.
- (12) Ren, Y.; Meng, T.-T.; Jia, J.; Wu, H.-S. *Comput. Theor. Chem.* **2011**, *978*, 47–56.
- (13) Zhao, Y.; Liu, Y.; Bi, S.; Liu, Y. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *745-746*, 166–172.
- (14) Omae, I. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1384–1405.
- (15) Dai, W.-L.; Jin, B.; Luo, S.-L.; Yin, S.-F.; Luo, X.-B.; Au, C.-T. *J. CO2 Util.* **2013**, *3-4*, 7–13.
- (16) Girard, A.-L.; Simon, N.; Zanatta, M.; Marmitt, S.; Gonçalves, P.; Dupont, J. *Green Chem.* **2014**, *16*, 2815.
- (17) Shen, Y.-M.; Duan, W.-L.; Shi, M. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 337–340.
- (18) He, L.-N.; Yasuda, H.; Sakakura, T. *Green Chem.* **2003**, *5*, 92–94.
- (19) Huang, J.-w.; Shi, M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6705–9.
- (20) Kossev, K.; Koseva, N.; Troev, K. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *194*, 29–37.
- (21) Sibaouih, A.; Ryan, P.; Leskelä, M.; Rieger, B.; Repo, T. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *365*, 194–198.

- (22) Tsutsumi, Y.; Yamakawa, K.; Yoshida, M.; Ema, T.; Sakai, T. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5728–31.
- (23) Dengler, J. E.; Lehenmeier, M. W.; Klaus, S.; Anderson, C. E.; Herdtweck, E.; Rieger, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 336–343.
- (24) Buchard, A.; Kember, M. R.; Sandeman, K. G.; Williams, C. K. *Chem. Commun. (Camb)*. **2011**, *47*, 212–4.
- (25) Kayaki, Y.; Yamamoto, M.; Ikariya, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 4194–7.
- (26) Li, F.; Xiao, L.; Xia, C.; Hu, B. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8307–8310.
- (27) Kim, Y. J.; Varma, R. S. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7882–91.
- (28) Sun, J.; Zhang, S.; Cheng, W.; Ren, J. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3588–3591.
- (29) Zhou, Y.; Hu, S.; Ma, X.; Liang, S.; Jiang, T.; Han, B. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *284*, 52–57.
- (30) Sun, J.; Ren, J.; Zhang, S.; Cheng, W. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 423–426.
- (31) Yang, Z. Z.; He, L. N.; Miao, C. X.; Chanfreau, S. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2233–2240.
- (32) Stevanovic, S.; Podgorsek, a.; Moura, L.; Santini, C.; a.a.H. Padua; Costa Gomes, M. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2013**, *17*, 78–88.
- (33) Hohenberg, P. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- (34) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- (35) Castro-Gómez, F.; Salassa, G.; Kleij, A. W.; Bo, C. *Chemistry* **2013**, *19*, 6289–98.
- (36) Pan, X.; Liu, Z.; Cheng, R.; He, X.; Liu, B. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *775*, 67–75.
- (37) Wang, F.; Xu, C.; Li, Z.; Xia, C.; Chen, J. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, *385*, 133–140.
- (38) Guo, C.-h.; Wu, H.-s.; Zhang, X.-M.; Song, J.-y.; Zhang, X. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6710–6723.
- (39) Guo, C.-H.; Zhang, X.-M.; Jia, J.-F.; Wu, H.-S. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2009**, *916*, 125–134.
- (40) Guo, C. H.; Song, J. Y.; Jia, J. F.; Zhang, X. M.; Wu, H. S. *Organometallics* **2010**, *29*, 2069–2079.
- (41) Wang, T.-t.; Xie, Y.; Deng, W.-q. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 9239–9243.
- (42) Adhikari, D.; Nguyen, S. T.; Baik, M.-H. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2676–8.

- (43) Roshan, K. R.; Kim, B. M.; Kathalikkattil, A. C.; Tharun, J.; Won, Y. S.; Park, D. W. *Chem. Commun. (Camb)*. **2014**, *50*, 13664–13667.
- (44) Wang, J.-Q.; Dong, K.; Cheng, W.-G.; Sun, J.; Zhang, S.-J. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 1480.
- (45) Foltran, S.; Mereau, R.; Tassaing, T. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1585.
- (46) Roshan, K. R.; Kathalikkattil, A. C.; Tharun, J.; Kim, D. W.; Won, Y. S.; Park, D. W. *Dalton Trans.* **2013**, *43*, 2023–31.
- (47) Ajitha, M. J.; Suresh, C. H. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 5403–5406.
- (48) Marmitt, S.; Gonçalves, P. F. B. *J. Comput. Chem.* **2015**, *36*, 1322–1333.
- (49) Sun, H.; Zhang, D. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 8036–43.
- (50) Ramachandran, K. I.; Deepa, G.; Namboori, K., *Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications*; Springer: 2008.
- (51) Lewars, E., *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*; Kluwer Academic Publishers: 2004.
- (52) Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*, 2^a ed.; Ltd, J. W. . S., ed.; Wiley: 2006.
- (53) Goldstein, H.; Poole, C.; Safko, J., *Classical Mechanics*, 3^a ed.; Addison-Wesley: 2001.
- (54) Lemos, N. A., *Mecânica Analítica*, 2^a ed.; Livraria da Física: 2007.
- (55) Allen, M.; Tildesley, D., *Computer Simulation of Liquids*; Oxford: Clarendon Pr: 1987.
- (56) Rapaport, D. C., *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, 2^a ed.; Cambridge: 2005.
- (57) Duan, Y.; Wu, C.; Chowdhury, S.; Lee, M. C.; Xiong, G.; Zhang, W.; Yang, R.; Cieplak, P.; Luo, R.; Lee, T.; Caldwell, J.; Wang, J.; Kollman, P. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1999–2012.
- (58) Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Gould, I. R.; Merz, K. M.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. a. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5179–5197.
- (59) Jorgensen, W. L.; Tirado-Rives, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1657–1666.
- (60) Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11225–11236.
- (61) Scott, W. R. P.; Hünenberger, P. H.; Tironi, I. G.; Mark, A. E.; Billeter, S. R.; Fennen, J.; Torda, A. E.; Huber, T.; Krüger, P.; van Gunsteren, W. F. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3596–3607.

- (62) Schuler, L. D.; Daura, X.; van Gunsteren, W. F. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 1205–1218.
- (63) MacKerell, A. D. J. et al. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3586–616.
- (64) Brooks, B. R. et al. *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 1545–1614.
- (65) De Andrade, J.; Böes, E. S.; Stassen, H. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 13344–13351.
- (66) De Andrade, J.; Böes, E. S.; Stassen, H. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3546–3548.
- (67) De Andrade, J.; Böes, E. S.; Stassen, H. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 8966–8974.
- (68) Canongia Lopes, J. N.; Deschamps, J.; Pádua, A. A. H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2038–2047.
- (69) Lopes, J. N. C.; Pádua, A. a. H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16893–16898.
- (70) Canongia Lopes, J. N.; Padua, A. a. H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19586–92.
- (71) Canongia Lopes, J. N.; Pádua, A. a. H. *Theor. Chem. Acc.* **2012**, *131*, 1129.
- (72) Köddermann, T.; Paschek, D.; Ludwig, R. *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 2464–2470.
- (73) McQuarrie, D. A.; Simon, J. D., *Physical Chemistry: a molecular approach*; University Science Books: 1997.
- (74) Atkins, P.; Jones, L., *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*, 3^a ed.; Bookman: 2006.
- (75) Frenkel, D.; Smit, B., *Understanding Molecular Simulation: from algorithms to applications*; Academic Press: 2002.
- (76) Pauling, L.; Wilson Jr., E. B., *Introduction to Quantum Mechanics: with applications to chemistry*; Dover: 1985.
- (77) Levine, I. N., *Quantum Chemistry*, 5^a ed.; Prentice Hall: 1999.
- (78) Nussenzveig, H. M., *Curso de Física Básica: Ótica, Relatividade, Física Quântica*, 2^a ed.; Blucher: 2008; vol. 4.
- (79) Parr, R. G.; Yang, W., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: 1994.
- (80) Szabo, A.; Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Publications: 1996.
- (81) Marx, D.; Hutter, J., *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*; Cambridge University Press: 2009.
- (82) Born, M.; Huang, K., *Dynamical Theory of Crystal Lattices*; Oxford University Press: 1966.
- (83) Vianna, J. D. M.; Fazzio, A.; Canuto, S., *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*; Livraria da Física: 2004.

- (84) Engel, E.; Dreizler, R. M., *Density Functional Theory: An Advanced Course*; Springer: 2011.
- (85) Koch, W.; Holthausen, M. C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2^a ed.; Willey-VCH: 2001.
- (86) Morgon, N. H., *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*; Livraria da Física: 2007.
- (87) Capelle, K. *Brazilian J. Phys.* **2006**, *36*, 1318–1343.
- (88) Nalewajski, R. F. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 399.
- (89) Levy, M *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1979**, *76*, 6062–5.
- (90) Sousa, S. F.; Fernandes, P. A.; Ramos, M. J. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10439–10452.
- (91) Peverati, R.; Truhlar, D. G. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2012**, *372*, 20120476–20120476.
- (92) Ceperley, D. *Phys. Rev. B* **1978**, *18*, 3126–3138.
- (93) Ceperley, D. M.; Alder, B. J. *Le J. Phys. Colloq.* **1980**, *41*, C7–295–C7–298.
- (94) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- (95) Kozuch, S.; Martin, J. M. L. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 1918–1931.
- (96) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- (97) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (98) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- (99) Peverati, R.; Truhlar, D. G. **2012**.
- (100) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.
- (101) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- (102) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5121–5129.
- (103) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13126–13130.
- (104) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (105) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396–1396.
- (106) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615.
- (107) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084106.
- (108) Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–99.
- (109) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8554.
- (110) Xu, X; Goddard, W. a. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 2673–2677.

- (111) Boese, a. D.; Martin, J. M. L. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3405.
- (112) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.
- (113) Vydrov, O. a.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 234109.
- (114) Vydrov, O. a.; Heyd, J.; Krukau, A. V.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 0–9.
- (115) Vydrov, O. a.; Scuseria, G. E.; Perdew, J. P. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 154109.
- (116) Geerlings, P.; De Proft, F; Langenaeker, W *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1793–1873.
- (117) Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512–7516.
- (118) Parr, R. G.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4049–4050.
- (119) Perdew, J. P.; Parr, R. G.; Levy, M.; Balduz, J. L. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 1691–1694.
- (120) Gazquez, J. L.; Mendez, F. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4591–4593.
- (121) Gázquez, J. L. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4657–4659.
- (122) Parr, R. G.; Szentpály, L. V.; Liu, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1922–1924.
- (123) Chattaraj, P. K.; Giri, S. *Annu. Reports Sect. "C"(Physical Chem.* **2009**, *105*, 13.
- (124) Bultinck, P.; Fias, S.; Van Alsenoy, C.; Ayers, P. W.; Carbó-Dorca, R. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 1–11.
- (125) Cárdenas, C.; Rabi, N.; Ayers, P. W.; Morell, C.; Jaramillo, P.; Fuentealba, P. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8660–8667.
- (126) Yang, W; Mortier, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5708–11.
- (127) Morell, C.; Hocquet, A.; Grand, A.; Jamart-Grégoire, B. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2008**, *849*, 46–51.
- (128) Li, T.; Zhou, P.; Mattei, A. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 6356.
- (129) Roy, R. K.; Krishnamurti, S.; Geerlings, P.; Pal, S. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3746.
- (130) Roos, G.; Geerlings, P.; Messens, J. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 13465.
- (131) Madjarova, G.; Tadjer, A.; Cholakova, T. P.; Dobrev, A. A.; Mineva, T. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 387.
- (132) Merz, K. M.; Faver, J. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 548–559.
- (133) Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 205–212.
- (134) Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *425*, 342–346.
- (135) Glossman-Mitnik, D. *Procedia Comput. Sci.* **2013**, *18*, 816–825.

- (136) Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori Sánchez, P.; Contreras García, J.; Cohen, A. J.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6498–6506.
- (137) Contreras-García, J.; Johnson, E. R.; Keinan, S.; Chaudret, R.; Piquemal, J. P.; Beratan, D. N.; Yang, W. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 625–632.
- (138) Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *5639*, 7314–7323.
- (139) Bohm, D., *Quantum Theory*; Dover Publications: 1989.
- (140) Messiah, A., *Quantum Mechanics*; Dover Publications: 2014.
- (141) Dey, B. K.; Askar, A.; Rabitz, H. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8770.
- (142) Costa Cabral, B. J.; Coutinho, K.; Canuto, S. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *495*, 40–45.
- (143) Barnett, R.; Landman, U. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 2081–2097.
- (144) Sebbari, K.; Domain, C.; Roques, J.; Perron, H.; Simoni, E.; Catalette, H. *Surf. Sci.* **2011**, *605*, 1275–1280.
- (145) Liu, X.; Sprik, M.; Cheng, J. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *563*, 9–14.
- (146) Gross, A.; Wei, C.-M.; Scheffler, M. *Surf. Sci.* **1998**, *416*, L1095–L1100.
- (147) Groß, A. *Surf. Sci. Rep.* **1998**, *32*, 291–340.
- (148) Groß, A. *Surf. Sci.* **2013**, *608*, 249–254.
- (149) Yamamoto, J.-i.; Okabe, Y. *Comput. Theor. Chem.* **2011**, *963*, 24–33.
- (150) Walker, B. G.; Molteni, C.; Marzari, N. *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, S2575–S2596.
- (151) Sherman, D. M. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, *71*, 714–722.
- (152) Yu, F.; Song, L.; Zhou, X. *Comput. Theor. Chem.* **2011**, *977*, 86–91.
- (153) Frisch, M. J. et al. Gaussian 09 Revision D.01., Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- (154) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–20.
- (155) Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *Journal of Chemical Physics* **1971**, *54*, 724.
- (156) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; A., P. J. *Journal of Chemical Physics* **1972**, *56*, 2257.
- (157) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chem. Acc.* **1973**, *28*, 213–222.
- (158) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 209–214.
- (159) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A.; Gordon, M. S. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.
- (160) Rassolov, V. A.; Ratner, M. A.; Pople, J. A.; Redfern, P. C.; Curtiss, L. A. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223–1229.

- (161) Rassolov, V. A.; Ratner, M. A.; Pople, J. A.; Redfern, P. C.; Curtiss, L. A. *J. Comp. Chem.* **2001**, *22*, 976–984.
- (162) Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284–298.
- (163) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.
- (164) Bacskay, G. B. *Chemical Physics* **1981**, *61*, 385–404.
- (165) Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363–368.
- (166) Hratchian, H. P.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 9918–24.
- (167) Hratchian, H. P.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 61–69.
- (168) Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. *Journal of Computational Chemistry* **1990**, *11*, 361–373.
- (169) McLean, A. D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.
- (170) Raghavachari, K.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- (171) Dunning Jr., T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- (172) Kendall, R. A.; Dunning Jr., T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.
- (173) Davidson, E. R. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 514–518.
- (174) Reed85, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
- (175) Schaftenaar, G.; Noordik, J. H. *J. Comput.-Aided Mol. Design* **2000**, *14*, 123–134.
- (176) gnuplot, <http://www.gnuplot.info/>. Acessado em outubro de 2015.
- (177) Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. *Journal of Molecular Graphics* **1996**, *14*, 33–38.
- (178) Stone, J.; Gullingsrud, J.; Grayson, P.; Schulten, K. em, ed. por Hughes, J. F.; Séquin, C. H., ACM SIGGRAPH: New York, 2001, pp. 191–194.
- (179) Stone, J. *An Efficient Library for Parallel Ray Tracing and Animation.*, diss. de mestrado, Computer Science Department, University of Missouri-Rolla, 1998.
- (180) Cancès, E.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032–3041.
- (181) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cancès, E. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1999**, *464*, 211–226.
- (182) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3093.
- (183) Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 124105.
- (184) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*.
- (185) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.

- (186) GROMACS - Groningen Machine for Chemical Simulations, <http://www.gromacs.org/>. Acessado em outubro de 2015.
- (187) Potoff, J. J.; Siepmann, J. I. *AIChE J.* **2001**, *47*, 1676–1682.
- (188) Cacelli, I.; Prampolini, G. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 1803–1817.
- (189) Hess, B.; Bekker, H.; Berendsen, H. J. C.; Fraaije, J. G. E. M. *Journal of Computational Chemistry* **1997**, *18*, 1463–1472.
- (190) Bussi, G.; Donadio, D.; Parrinello, M. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 1–7.
- (191) Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; DiNola, a; Haak, J. R. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3684–3690.
- (192) Parrinello, M. *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*, 7182.
- (193) VandeVondele, J.; Krack, M.; Mohamed, F.; Parrinello, M.; Chassaing, T.; Hutter, J. *Comput. Phys. Commun.* **2005**, *167*, 103–128.
- (194) Ceriotti, M.; Bussi, G.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 020601.
- (195) Ceriotti, M.; Bussi, G.; Parrinello, M. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 1170–1180.
- (196) VandeVondele, J.; Hutter, J. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 114105.
- (197) Goedecker, S; Teter, M; Hutter, J *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 1703–1710.
- (198) Krack, M. *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *114*, 145–152.
- (199) Brehm, M.; Kirchner, B. *J. Chem. Inf. Model.* **2011**, *51*, 2007–2023.
- (200) Willard, A. P.; Chandler, D. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 1954–1958.
- (201) Tcl/Tk, <https://www.tcl.tk/doc/>. Acessado em janeiro de 2016.
- (202) Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. a.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P.; Kjaergaard, H. G.; Legon, A. C.; Mennucci, B.; Nesbitt, D. J. *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1637–1641.
- (203) Garzón-Tovar, L.; Duarte-Ruiz, Á.; Wurst, K. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *32*, 64–67.
- (204) Youm, K. T.; Ko, J.; Jun, M. J. *Polyhedron* **2006**, *25*, 2717–2720.
- (205) Anand, S.; Anbarasu, A.; Sethumadhavan, R. *Int. J. Biol. Macromol.* **2008**, *43*, 468–473.
- (206) Johnston, R. C.; Cheong, P. H.-Y. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 5057–64.
- (207) Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P.; Kjaergaard, H. G.; Legon, A. C.; Mennucci, B.; Nesbitt, D. J. *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1619–1636.
- (208) Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.

- (209) Wang, J.-Q.; Sun, J.; Cheng, W.-G.; Dong, K.; Zhang, X.-P.; Zhang, S.-J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 11021.
- (210) Amyes, T. L.; Diver, S. T.; Richard, J. P.; Rivas, F. M.; Toth, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4366–4374.
- (211) Haszeldine, R. N. *J. Chem. Soc.* **1953**, 1757–1763.
- (212) Ballinger, P.; Long, F. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1050–1053.
- (213) Ballinger, P.; Long, F. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 795–798.
- (214) Whiteoak, C. J.; Kielland, N.; Laserna, V.; Castro-Gómez, F.; Martin, E.; Escudero-Adán, E. C.; Bo, C.; Kleij, A. W. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 2264–2275.
- (215) Liu, M.; Gao, K.; Liang, L.; Wang, F.; Shi, L.; Sheng, L.; Sun, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 5959–5965.
- (216) Anthofer, M. H.; Wilhelm, M. E.; Cokoja, M.; Markovits, I. I. E.; Pöthig, A.; Mínek, J.; Herrmann, W. a.; Kühn, F. E. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, –.
- (217) Luo, R.; Zhou, X.; Fang, Y.; Ji, H. *Carbon N. Y.* **2015**, *82*, 1–11.
- (218) Park, D. W.; Mun, N. Y.; Kim, K. H.; Kim, I.; Park, S. W. *Catal. Today* **2006**, *115*, 130–133.
- (219) Taherimehr, M.; Decortes, A.; Al-Amsyar, S. M.; Lueangchaichaweng, W.; Whiteoak, C. J.; Escudero-Adán, E. C.; Kleij, A. W.; Pescarmona, P. P. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 2231.
- (220) DiLabio, G. A.; Johnson, E. R.; Otero-de-la Roza, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 12821.
- (221) Kolandaivel, P.; Uma Maheswari, D.; Senthilkumar, L. *Comput. Theor. Chem.* **2013**, *1004*, 56–60.
- (222) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 289–300.
- (223) Pinto da Silva, L.; Esteves da Silva, J. C. G. *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 45–51.
- (224) Steinmetz, M.; Grimme, S. *ChemistryOpen* **2013**, *2*, 115–124.
- (225) Kosztyu, R.; Lendvay, G. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2009**, *96*, 233–244.
- (226) Riley, K. E.; Op't Holt, B. T.; Merz, K. M. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 407–433.
- (227) Chacón, E.; Tarazona, P. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 166103.
- (228) Chacón, E.; Tarazona, P.; Alejandre, J. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 014709.
- (229) Jorge, M.; Cordeiro, M. N. D. S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17612–17626.

-
- (230) Jorge, M; Hantal, G; Jedlovszky, P; Cordeiro, M. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18656–18663.
- (231) Tarazona, P; Chacón, E; Bresme, F Intrinsic profiles and the structure of liquid surfaces., 2012.
- (232) Segá, M.; Kantorovich, S. S.; Jedlovszky, P.; Jorge, M. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*.
- (233) Fernández, E. M.; Chacón, E.; Tarazona, P.; Parry, A. O.; Rascón, C. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 1–5.
- (234) Bhargava, B.; Balasubramanian, S. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *417*, 486–491.
- (235) Hirshfeld, F. L. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129–138.

Apêndices

APÊNDICE A – Mecanismo da Reação de Hidrólise

Um dos pontos de interesse do estudo da inserção de CO₂ em STYO é o que está relacionado com a formação de subprodutos em função da presença de água no meio reacional. Observou-se que é possível que ocorra hidrólise da molécula de STYO levando à formação de 1-feniletano-1,2-diol.¹⁶ Entretanto, não se sabe exatamente por meio de qual mecanismo que este processo ocorre, apenas que possivelmente seja com a espécie alcóxido observada experimentalmente. Deste modo, uma análise computacional de possíveis mecanismos de hidrólise pode ser de grande valia para o desenvolvimento de catalisadores que sejam capazes de inibir este processo. Como foi apontado anteriormente na [subseção 3.1.2](#), um dos intermediários que é formado na **rota I** é um álcool (**Int b** - [Figura 12](#)). Esta espécie poderia servir como ponto de partida para a inserção de uma molécula de H₂O levando à formação do produto desejado. Tendo isso em vista, estudou-se este sistema para os casos dos catalisadores BMIm Cl, BMIm Br e BMIm I, onde ao intermediário **Int b** acrescentou-se uma molécula de H₂O. Após otimização geométrica do novo intermediário, buscou-se pelo estado de transição associado que levasse ao produto desejado.

Na [Figura 62](#) são apresentadas as estruturas dos intermediários e estado de transição encontrados para a reação de hidrólise do 1-fenil-2-bromo-etanol para formação do 1-feniletano-1,2-diol na presença do catalisador BMIm Br. Inicialmente a molécula de H₂O se aproxima do álcool e interage através de ligações de hidrogênio com distâncias $r_{OS-H} = 1,834 \text{ \AA}$ e $r_{O-H} = 2,444 \text{ \AA}$. A hidrólise ocorre quando o oxigênio do H₂O ataca o carbono C1 ($1,979 \text{ \AA}$) e simultaneamente o OS ataca um dos átomos de H da água ($1,400 \text{ \AA}$), formando o estado de transição $\text{TS}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Br}}$. Neste instante, o átomo H2 retorna para o anel imidazólio e a ligação C1-Br começa a se romper, $r_{C1-Br} = 2,529 \text{ \AA}$.

Os estados de transição encontrados para a reação de hidrólise catalisada por BMIm Cl, $\text{TS}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Cl}}$, e BMIm I, $\text{TS}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}}$, são apresentados na [Figura 63](#) (As coordenadas destas espécies são fornecidas no [Apêndice F](#)). Pode-se observar que os estado de transição $\text{TS}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Cl}}$ e $\text{TS}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Br}}$ possuem distâncias de interação bastante similares, salvo o caso da distância entre o carbono C1 e o íon haleto. Já o $\text{TS}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}}$ apresenta distâncias OS-H2 e O-C1 de $1,089 \text{ \AA}$ e $1,908 \text{ \AA}$, respectivamente, bem mais curtas do que para os outros TSs.

Para se cruzar o estado de transição formando a molécula de diol são necessárias $\Delta G^\ddagger = 35,00 \text{ kcal mol}^{-1}$ para o catalisador BMIm Cl, $\Delta G^\ddagger = 33,14 \text{ kcal mol}^{-1}$ para o BMIm Br e $\Delta G^\ddagger = 29,13 \text{ kcal mol}^{-1}$ para o BMIm I, conforme indicado na [Figura 64](#), ou

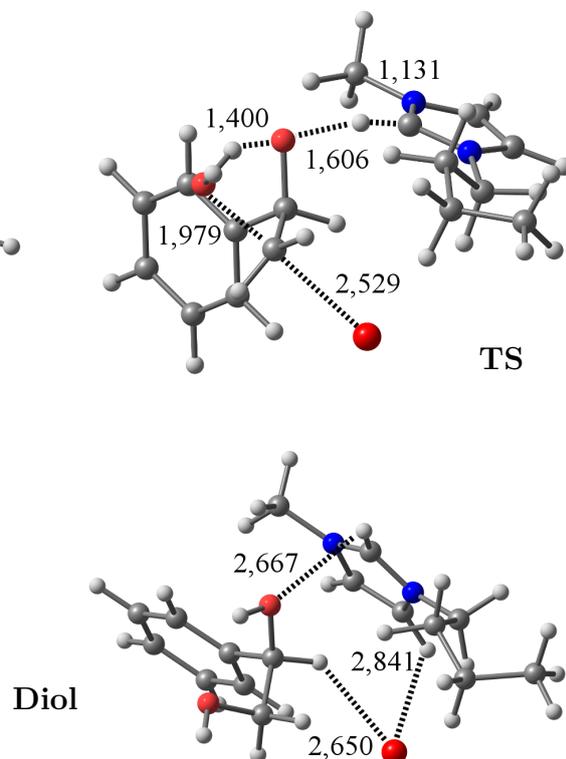


Figura 62 – Intermediários e estado de transição para a reação de hidrólise para formação de diol como subproduto no caminho A da **rota I** na presença do catalisador BMIm Br. As coordenadas são fornecidas no [Apêndice F](#)

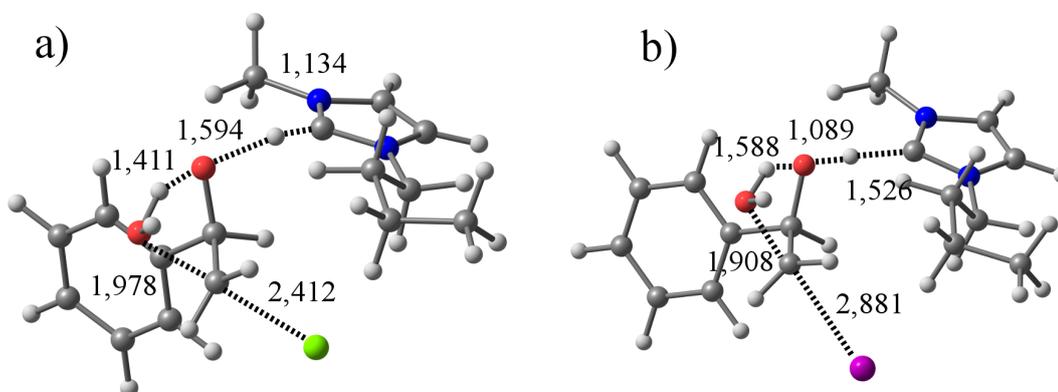


Figura 63 – Estados de transição para a reação de hidrólise catalisada por a) BMIm Cl e b) BMIm I.

seja, a barreira energética para a reação de hidrólise diminui na ordem $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ e, além disso, elas apresentam a mesma magnitude que as energias de ativação para a abertura do anel epóxido. Estes resultados apontam para o fato de que a hidrólise ocorreria com maior dificuldade na presença do catalisador BMIm Cl, entretanto, verificou-se que para este catalisador a reação de hidrólise ocorre mesmo em pequenas quantidades de água.¹⁶ Isto posto, fez-se uma aproximação utilizando-se efeito de solvente implícito pelo modelo de contínuo polarizável. Através deste modelo considerou-se que o ambiente no entorno dos reagentes fosse composto exclusivamente por moléculas de água que são representadas pela sua constante dielétrica. Os resultados obtidos são fornecidos na Figura 64.

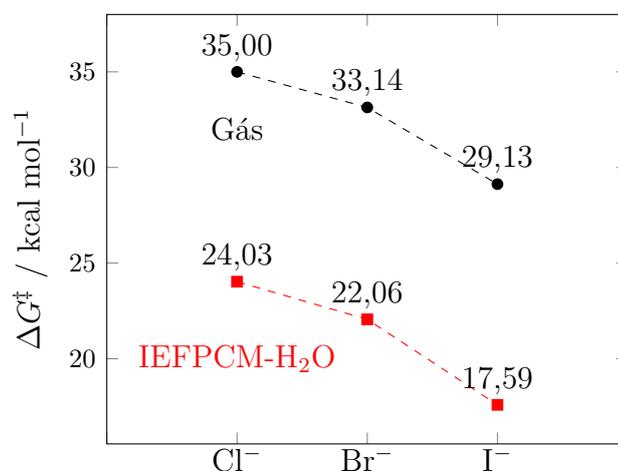


Figura 64 – Energias de ativação relativas ao funcional ω B97X-D para a reação de hidrólise do intermediário **Int b** em função do ânion do catalisador.

Constata-se que a presença da água no ambiente simplesmente diminui as energias de ativação para a reação de hidrólise, porém mantém a mesma tendência energética. Logo, levantam-se algumas possibilidades a respeito do mecanismo: *i*) a reação de hidrólise não ocorre segundo o mecanismo proposto, *ii*) a reação de hidrólise ocorre pela **rota II**, *iii*) as ligações de hidrogênio que não podem ser descritas pelo modelo PCM são fatores importantes na estabilização dos estados de transição e *iv*) a aproximação de que o ambiente químico que cerca as moléculas de reagente é composto principalmente por moléculas de água não é adequado.

No que diz respeito ao ponto *ii*, nenhum estado de transição associado à formação do diol foi encontrado a partir de intermediários da **rota II**. Quanto ao ponto *iii*, uma análise do ambiente químico utilizando solvente explícito seria necessário e este efeito ainda não foi investigado devido à complexidade e custo computacional. Já para o estudo considerando o ponto *iv* seria necessário descrever um meio anisotrópico, ou seja, com constante dielétrica variável, o que é altamente complexo.

APÊNDICE B – Parametrização e Dinâmica Molecular do Óxido de Estireno

Após se fazer a otimização geométrica do STYO, calcularam-se as cargas atômicas parciais derivadas do potencial eletrostático através do método ChelpG, com o funcional PBE e a base 6-31+G(d,p), restringindo-se o momento de dipolo molecular para que as cargas obtidas assim o reproduzissem. A Figura 65 apresenta os valores das cargas atômicas parciais para a molécula de STYO no estado fundamental.

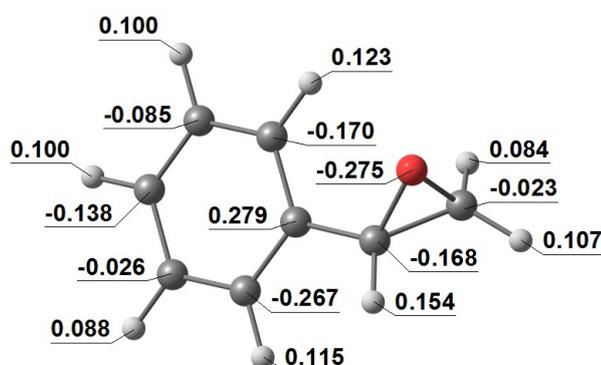


Figura 65 – Cargas ChelpG obtidas por cálculo ω B97X-D/6-31+G(d,p) para a molécula de óxido de estireno.

Conjuntamente com a geometria de equilíbrio, as frequências vibracionais, as cargas atômicas e o perfil torcional, os parâmetros intramoleculares foram ajustados com a ajuda do programa Joyce e são fornecidos abaixo como exemplo de um arquivo de topologia do programa GROMACS.

```
[ defaults ]
; nbfunc comb-rule gen-pairs fudgeLJ fudgeQQ
  1      3          no       0.0   0.0

;-----
;Intermolecular parameters
;-----

[ atomtypes ]
; name  mass      charge  ptype  sigma(nm)  epsilon(kJ/mol)
  C1    12.01100  0.000  A      0.350000   0.276144
  C2    12.01100  0.000  A      0.350000   0.276144
  OS    15.99940  0.000  A      0.290000   0.585760
  CA    12.01100  0.000  A      0.355000   0.292880
  HC     1.00800  0.000  A      0.250000   0.125520
  HA     1.00800  0.000  A      0.242000   0.125520

;-----
```

```

;Intramolecular parameters
;-----

[ moleculetype ]
; name nrexcl
  styo 3

[ atoms ]
; nr  type  resnr  residue  atom  cgnr  charge  mass
  1  C1    1      styo    CS1   1     -0.023  12.01100
  2  C2    1      styo    CS2   2     -0.168  12.01100
  3  OS    1      styo    OS    3     -0.274  15.99940
  4  CA    1      styo    CA    4      0.279  12.01100
  5  CA    1      styo    CA    5     -0.267  12.01100
  6  CA    1      styo    CA    6     -0.026  12.01100
  7  CA    1      styo    CA    7     -0.138  12.01100
  8  CA    1      styo    CA    8     -0.084  12.01100
  9  CA    1      styo    CA    9     -0.170  12.01100
 10  HC    1      styo    HC1   10     0.084   1.00800
 11  HC    1      styo    HC1   11     0.107   1.00800
 12  HC    1      styo    HC2   12     0.154   1.00800
 13  HA    1      styo    HA    13     0.115   1.00800
 14  HA    1      styo    HA    14     0.088   1.00800
 15  HA    1      styo    HA    15     0.100   1.00800
 16  HA    1      styo    HA    16     0.100   1.00800
 17  HA    1      styo    HA    17     0.123   1.00800

; Stretchings
[ bonds ]
  1  2  1  0.1472  277488.256
  1  3  1  0.1420  253525.685
  1 10  1  0.1090  329701.341
  1 11  1  0.1090  329701.341
  2  3  1  0.1422  225792.604
  2  4  1  0.1487  246817.326
  2 12  1  0.1091  324247.804
  4  5  1  0.1397  314134.531
  4  9  1  0.1397  314134.531
  5  6  1  0.1393  314134.531
  6  7  1  0.1394  314134.531
  7  8  1  0.1394  314134.531
  8  9  1  0.1392  314134.531
  5 13  1  0.1088  339070.746
  6 14  1  0.1086  339070.746
  7 15  1  0.1086  339070.746
  8 16  1  0.1087  339070.746
  9 17  1  0.1086  339070.746

; Bendings
[ angles ]
  1  2  4  1  122.00  224.2686
  1  2 12  1  117.00  394.2839
  2  1 10  1  120.00  362.8095
  2  1 11  1  120.00  362.8095
  3  1 10  1  115.00   62.4344
  3  1 11  1  115.00   62.4344
  3  2  4  1  118.00  323.6691
  3  2 12  1  114.00  137.2640
  4  2 12  1  115.00  204.2665
 10  1 11  1  116.00  198.1218

```

2	4	5	1	120.00	741.6780
2	4	9	1	120.00	741.6780
4	5	6	1	120.00	642.5564
4	9	8	1	120.00	642.5564
5	6	7	1	120.00	642.5564
7	8	9	1	120.00	642.5564
5	4	9	1	120.00	642.5564
6	7	8	1	120.00	642.5564
4	5	13	1	120.00	329.9698
6	5	13	1	120.00	329.9698
5	6	14	1	120.00	329.9698
7	6	14	1	120.00	329.9698
6	7	15	1	120.00	329.9698
8	7	15	1	120.00	329.9698
7	8	16	1	120.00	329.9698
9	8	16	1	120.00	329.9698
4	9	17	1	120.00	329.9698
8	9	17	1	120.00	329.9698

; Torsions

[dihedrals]

3	1	2	4	2	105.0	160.160
3	1	2	12	2	-103.0	279.553
10	1	2	3	2	-104.0	308.936
11	1	2	3	2	103.0	308.936
2	4	5	6	2	-179.0	123.269
2	4	9	8	2	179.0	123.269
2	4	5	13	2	1.5	38.032
2	4	9	17	2	-2.5	38.032
4	5	6	7	2	0.0	66.128
7	8	9	4	2	0.0	66.128
5	6	7	8	2	0.0	66.128
6	7	8	9	2	0.0	66.128
5	4	9	8	2	0.0	66.128
9	4	5	6	2	0.0	66.128
9	4	5	13	2	180.0	65.318
13	5	6	7	2	180.0	65.318
4	5	6	14	2	180.0	65.318
14	6	7	8	2	180.0	65.318
5	6	7	15	2	180.0	65.318
15	7	8	9	2	180.0	65.318
6	7	8	16	2	180.0	65.318
16	8	9	4	2	180.0	65.318
7	8	9	17	2	180.0	65.318
5	4	9	17	2	180.0	65.318
13	5	6	14	2	0.0	34.321
14	6	7	15	2	0.0	34.321
15	7	8	16	2	0.0	34.321
16	8	9	17	2	0.0	34.321
4	2	5	9	2	0.0	355.585
13	4	6	5	2	0.0	65.318
14	5	7	6	2	0.0	65.318
15	6	8	7	2	0.0	65.318
16	7	9	8	2	0.0	65.318
17	4	8	9	2	0.0	65.318

;	1	2	4	5	1	0.00	1.434	0
	1	2	4	5	1	0.00	4.342	1
	1	2	4	5	1	0.00	2.234	2
	1	2	4	5	1	0.00	-3.049	3
	1	2	4	5	1	0.00	0.782	4

```
1 2 4 5 1 0.00 -0.543 5
1 2 4 5 1 0.00 0.186 6
1 2 4 5 1 0.00 -0.388 7

; Exclusions from default nonbonded
[ exclusions ]
; ai      aj
1 2
1 3
1 4
1 5
1 6
1 7
1 8
1 9
1 10
1 11
1 12
1 13
1 14
1 15
1 16
1 17
2 3
2 4
2 5
2 6
2 7
2 8
2 9
2 10
2 11
2 12
2 13
2 14
2 15
2 16
2 17
3 4
3 5
3 6
3 7
3 8
3 9
3 10
3 11
3 12
3 13
3 14
3 15
3 16
3 17
4 5
4 6
4 7
4 8
4 9
4 10
4 11
4 12
```

4	13
4	14
4	15
4	16
4	17
5	6
5	7
5	8
5	9
5	10
5	11
5	12
5	13
5	14
5	15
5	16
5	17
6	7
6	8
6	9
6	10
6	11
6	12
6	13
6	14
6	15
6	16
6	17
7	8
7	9
7	10
7	11
7	12
7	13
7	14
7	15
7	16
7	17
8	9
8	10
8	11
8	12
8	13
8	14
8	15
8	16
8	17
9	10
9	11
9	12
9	13
9	14
9	15
9	16
9	17
10	11
10	12
10	13
10	14
10	15

10	16
10	17
11	12
11	13
11	14
11	15
11	16
11	17
12	13
12	14
12	15
12	16
12	17
13	14
13	15
13	16
13	17
14	15
14	16
14	17
15	16
15	17
16	17

O perfil torcional da fenila foi calculado quanticamente para que o mesmo pudesse ser ajustado através da forma funcional dos diedros descrita pelo campo de força. Os dados obtidos quanticamente (MQ) e reproduzidos pelo campo de força (FF) para o diedro C1-C2-C3-C4, conforme explicitado na [Figura 66](#), são apresentados na [Figura 67](#). Constata-se que o campo de força consegue reproduzir o perfil de torção da fenila com grande exatidão, representando os mínimos e máximos corretamente.

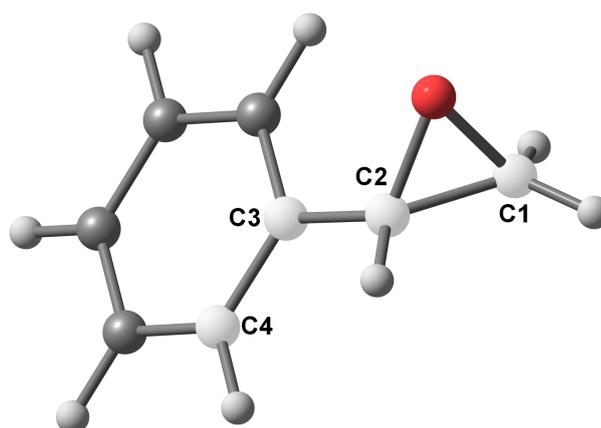


Figura 66 – Geometria de equilíbrio da molécula de óxido de estireno.

A comparação entre as frequências vibracionais resultantes do campo de força e dos cálculos quânticos para os diferentes modos é mostrada na [Figura 68](#). Note que há um bom acordo entre os valores calculados e ajustados, com erros absolutos máximo e mínimo de $211,5 \text{ cm}^{-1}$ e $-0,1 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Entretanto, o desvio padrão das frequências vibracionais foi de $58,62$, indicando que o campo de força é adequado para reproduzir as vibrações moleculares.

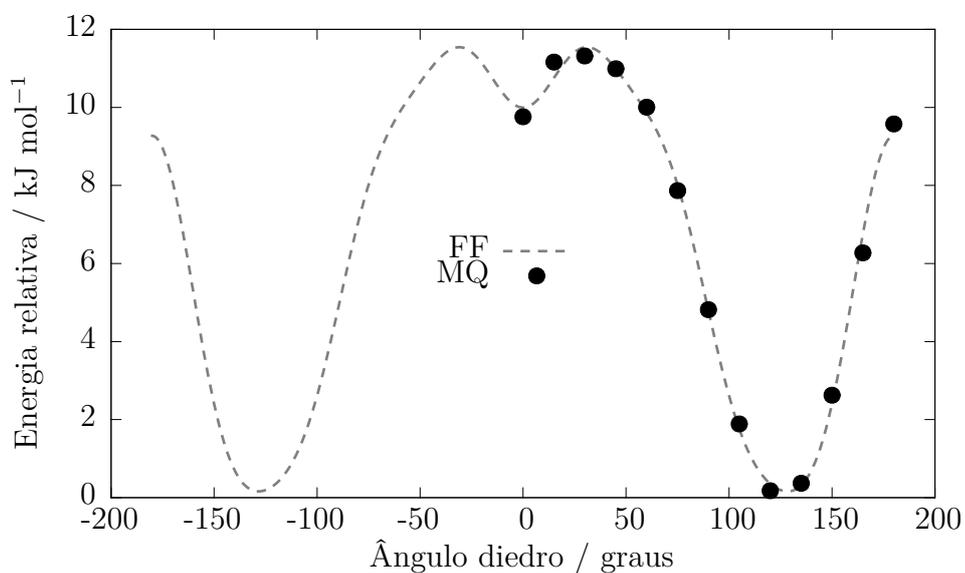


Figura 67 – Perfil torcional da fenila na molécula de STYO. FF - campo de força, MQ - cálculo quântico.

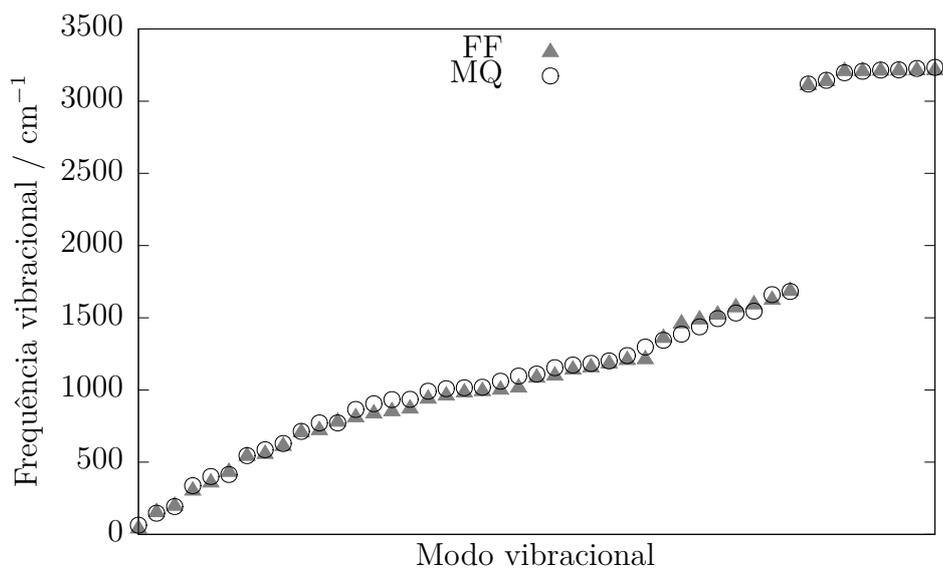


Figura 68 – Frequências vibracionais derivadas do campo de força (FF) e de cálculo quântico (MQ) para o STYO.

Posteriormente a esse processo, simulações de dinâmica molecular clássica foram realizadas para testar o campo de força produzido. Como o único dado experimental encontrado referente ao óxido de estireno foi a sua densidade, compararam-se os valores resultantes da dinâmica molecular após um período de 10 ns com o experimental de $1,051 \text{ g mL}^{-1}$ à 25°C para o enantiômero com pureza de 98%, segundo disponibilizado pela Sigma-Aldrich. Obteve-se o resultado de $1,015 \text{ g mL}^{-1}$ com erro estimado de $0,25 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$, ou seja, a densidade calculada desvia 3,4% da experimental, demonstrando a viabilidade do uso do campo de força com os parâmetros propostos.

A função de distribuição radial, $g(r)$, advinda da dinâmica molecular do líquido STYO à 150°C e 5 bar de pressão, é exibida a seguir na [Figura 69](#). Conforme pode-se notar, o líquido apresenta estruturação bem definida, contendo dois picos na função de distribuição radial STYO-STYO, onde considerou-se o centro geométrico das moléculas, com o primeiro localizado a $6,5 \text{ \AA}$ e o segundo a $11,3 \text{ \AA}$. Cada molécula de STYO está cercada por uma média de 13 outras moléculas de STYO dentro de um raio de $9,0 \text{ \AA}$ enquanto que a segunda camada, entre $9,0 \text{ \AA}$ e $13,6 \text{ \AA}$, compreende 33 moléculas de solvente.

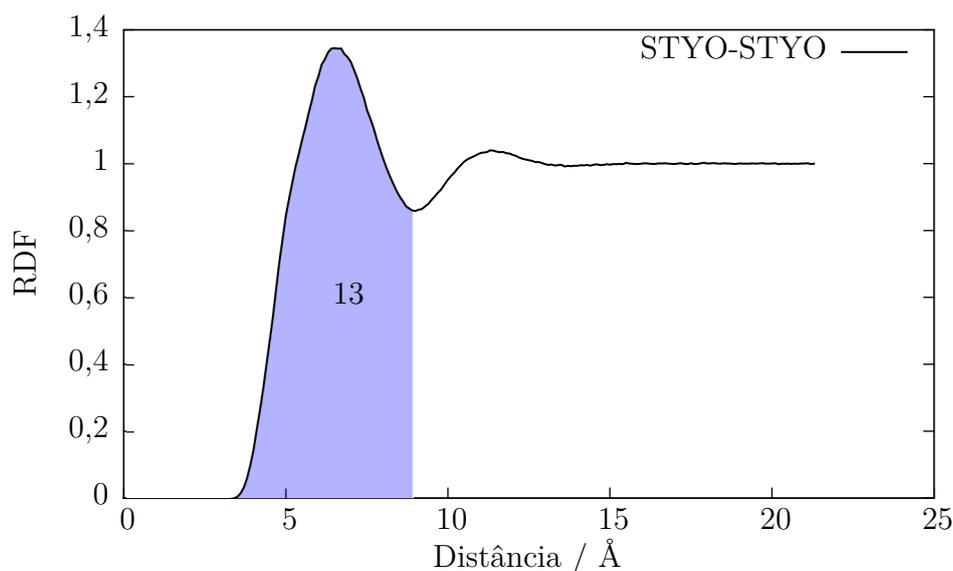


Figura 69 – Função de distribuição radial STYO-STYO para o sistema óxido de estireno puro. $T = 150^\circ\text{C}$ e $p = 5 \text{ bar}$.

APÊNDICE C – Dados da Interface Líquido-Líquido e Líquido-Vapor

A [Figura 70](#) apresenta as curvas do número de moléculas em função da posição relativa ao centro de massa do sistema para o eixo z , ou seja, na direção perpendicular à interface formada entre o sistema BMIm Br e STYO. Analisando-se estas curvas, identifica-se que o número de moléculas de óxido de estireno e de cátions BMIm⁺ é igual em 2,8 nm, posição esta que foi definida como dando início à região interfacial do sistema bicomponente. Observa-se que ambas as curvas apresentam um rápido decaimento, o que faz com que a espessura da interface seja relativamente pequena ($\approx 19 \text{ \AA}$). O final da interface fica definido pela posição na qual o número de cátion BMIm⁺ se torna nulo, ou seja, em 4,7 nm a contar da posição do centro de massa do sistema.

A área abaixo da curva fornece exatamente o número de moléculas em uma fatia da caixa de simulação de espessura Δz . Portanto, verifica-se que a quantidade de moléculas de óxido de estireno na região interfacial é muito maior do que a do catalisador.

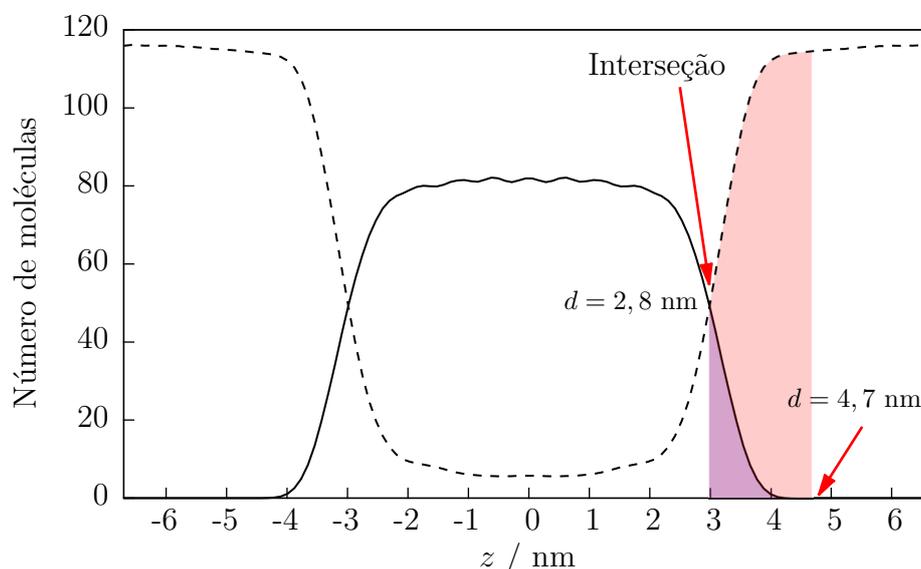


Figura 70 – Número de espécies BMIm⁺ e STYO em função da distância do centro de massa no eixo z para o sistema bicomponente BMIm Br + STYO. As flechas indicam os pontos inicial e final da interface.

Como no caso do sistema bicomponente, a [Figura 71](#) apresenta o número de moléculas das espécies BMIm⁺ e STYO adicionadas da espécie CO₂. Constata-se que na presença do dióxido de carbono o perfil das curvas é levemente alterado. O número de moléculas de óxido de estireno decai mais suavemente até chegar na região interfacial enquanto que o número de moléculas de CO₂ aumenta ligeiramente nesta mesma região

(ver Figura 45 na subseção 3.2.3), o que pode estar associado à interação simultânea desta espécie com o substrato STYO e o catalisador BMIm Br. Adicionalmente, a concentração de BMIm⁺ se torna um pouco maior perto da região interfacial em comparação ao *bulk*. Ainda, o início da interface neste caso é deslocado 5 Å para valores maiores de z enquanto que a posição final da interface se mantém essencialmente a mesma, levando à uma diminuição da espessura média da região interfacial.

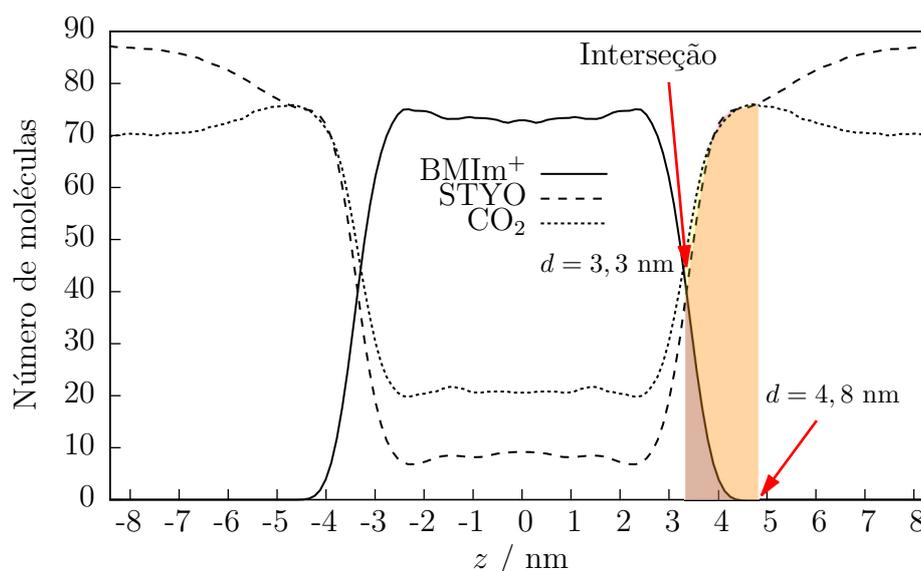


Figura 71 – Número de espécies BMIm⁺, STYO e CO₂ em função da distância do centro de massa no eixo z para o sistema tricomponente BMIm Br + STYO + CO₂. As flechas indicam os pontos inicial e final da interface.

O aparecimento destas regiões de concentrações diferentes no sistema tricomponente fica mais pronunciado ao se comparar os mapas bidimensionais do número de moléculas por nm² de cada uma das espécies nos dois sistemas, como exposto na Figura 72 e na Figura 73 para o BMIm⁺ e o STYO, respectivamente.

Verifica-se que os cátions BMIm⁺ estão mais igualmente distribuídos no sistema bicomponente enquanto que no sistema tricomponente aparece uma faixa de maior concentração perto da região interfacial entre 2 e 3 nm. Quanto ao óxido de estireno, percebe-se que existem essencialmente duas faixas diferentes, uma entre 4 e 6 nm (de menor concentração) indicada pela cor verde e outra a partir de 6 nm (de maior concentração) indicada pela cor amarela. Ainda, nota-se que a adição de CO₂ na pressão de 5 bar faz com que a mistura BMIm Br + STYO absorva as moléculas de CO₂ acarretando em um aumento do volume total do sistema e na redistribuição em especial das moléculas do óxido de estireno.

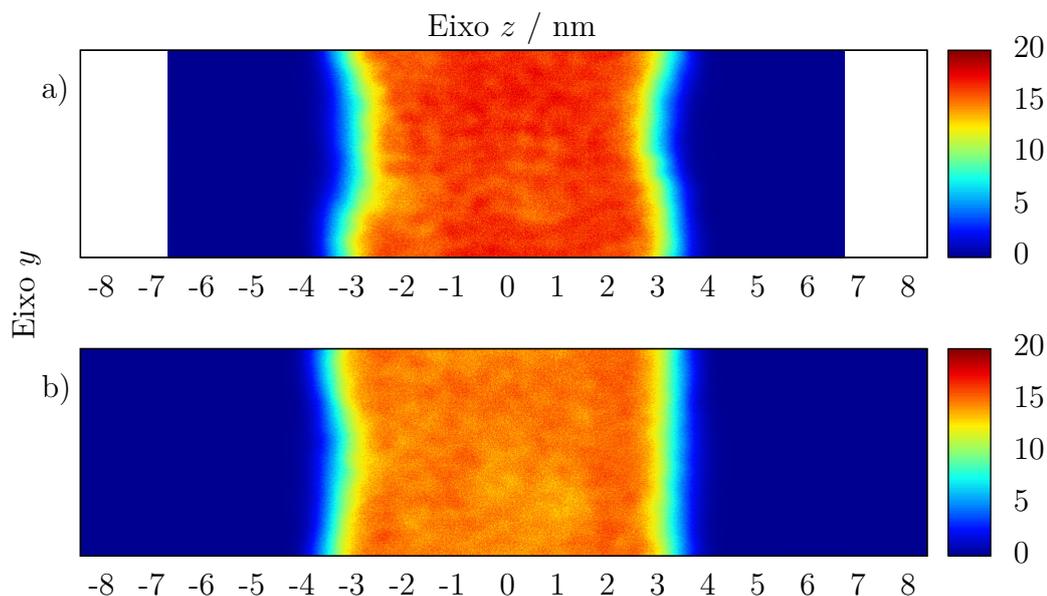


Figura 72 – Mapa bidimensional do número de moléculas por nm^2 da espécie BMIm^+ no sistema a) bicomponente $\text{BMIm Br} + \text{STYO}$ e b) tricomponente $\text{BMIM Br} + \text{STYO} + \text{CO}_2$.

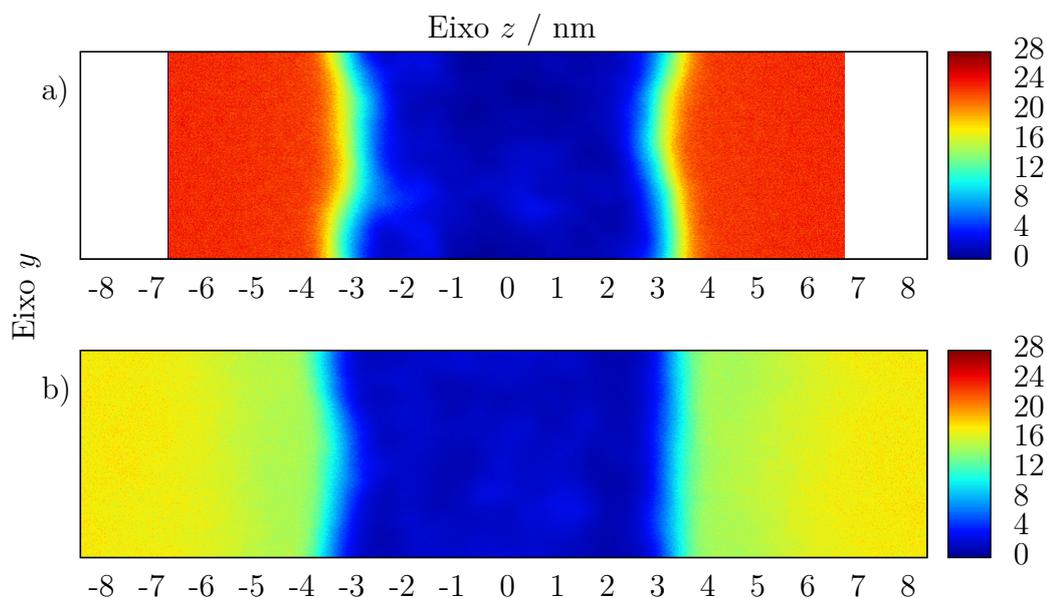


Figura 73 – Mapa bidimensional do número de moléculas por nm^2 da espécie STYO no sistema a) bicomponente $\text{BMIm Br} + \text{STYO}$ e b) tricomponente $\text{BMIM Br} + \text{STYO} + \text{CO}_2$.

APÊNDICE D – Gráficos das Distribuições de Probabilidade

Abaixo, nas Figuras 74, 75, 76 e 77, são apresentados os gráficos para as distribuições de probabilidade dos principais ângulos envolvidos na formação de um estado de transição para abertura do anel epóxido satisfazendo os critérios geométricos encontrados no caminho E da **rota I**. Os gráficos de probabilidade foram construídos a partir da série temporal dos ângulos tomando-se as frequências de cada ângulo dentro de uma faixa de 3° e normalizando-se. Os ângulos só foram medidos para os casos em que os critérios de distâncias interatômicas eram cumpridos, os quais foram obtidos fazendo-se a média da distância mínima átomo-átomo ao longo da trajetória de dinâmica molecular. As distribuições gaussianas (Equação D.1) foram ajustadas com base nos dados dos histogramas.

$$p(x) = \frac{1}{\sigma(2\pi)^{1/2}} \exp \left[-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (\text{D.1})$$

onde μ é a média da amostragem e σ é o desvio padrão associado.

Entretanto, como nem todas as distribuições seguiram àquela gaussiana, principalmente para valores próximos a 180°, confeccionaram-se os gráficos dos histogramas acumulados para o cálculo das probabilidades, conforme disponibilizado nas Figuras 78 e 79. Para o cálculo das probabilidades considerou-se um intervalo de 20° para mais e para menos com relação ao ângulo apresentado pelo estado de transição, isto pelo fato do processo ser cinético e não estático.

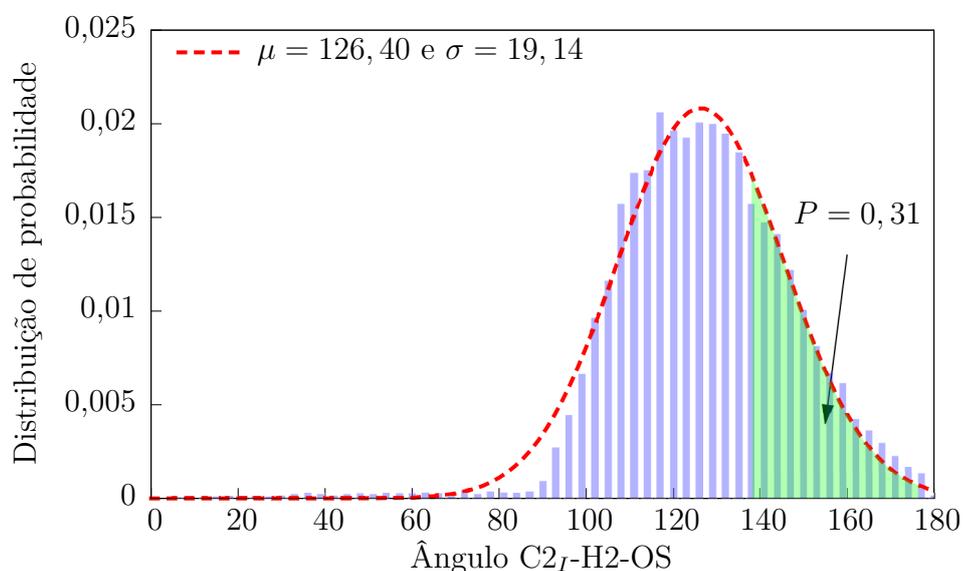


Figura 74 – Função distribuição de probabilidade do ângulo $C2_I-H2-OS$ com distância $d_{OS-H2} \leq 2,5 \text{ \AA}$ para o sistema bicomponente STYO + BMIm Br. Em verde é dada a probabilidade $P(137 \leq \theta \leq 177)$.

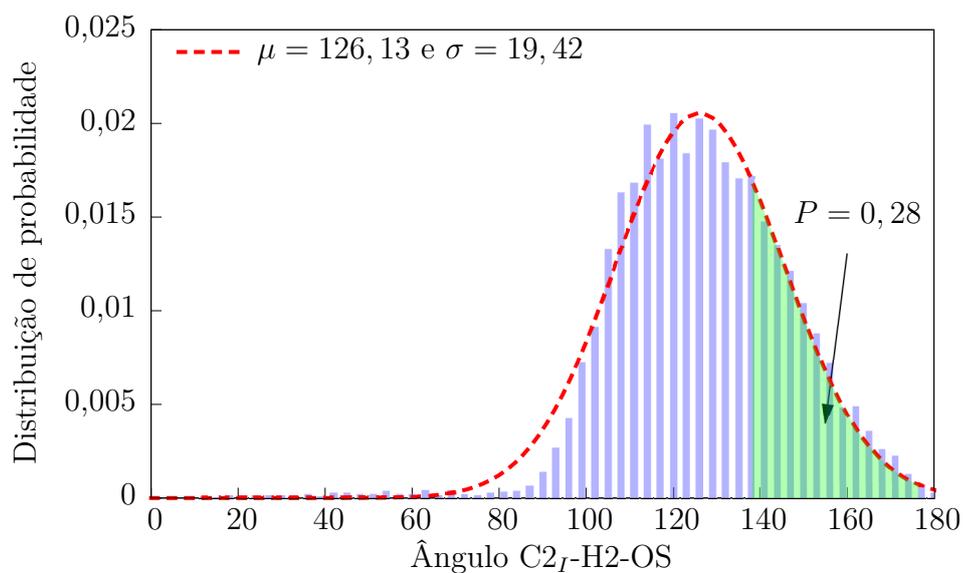


Figura 75 – Função distribuição de probabilidade do ângulo $C2_I-H2-OS$ com distância $d_{OS-H2} \leq 2,5 \text{ \AA}$ para o sistema tricomponente STYO + BMIm Br + CO_2 . Em verde é dada a probabilidade $P(137 \leq \theta \leq 177)$.

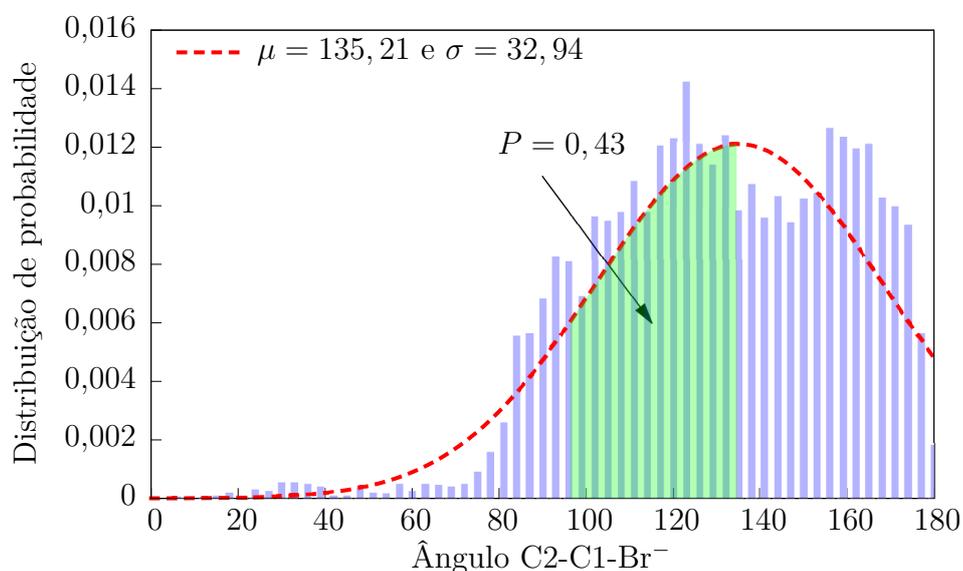


Figura 76 – Função distribuição de probabilidade do ângulo C2-C1-Br⁻ com distância $d_{\text{Br}^- - \text{C1}} \leq 3,3 \text{ \AA}$ para o sistema bicomponente STYO + BMIm Br. Em verde é dada a probabilidade $P(96 \leq \theta \leq 136)$.

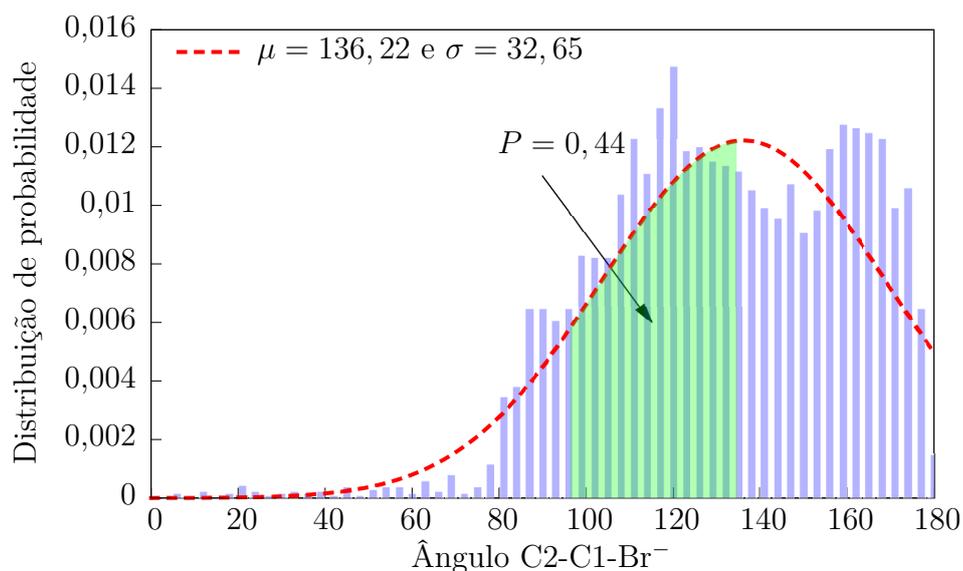


Figura 77 – Função distribuição de probabilidade do ângulo C2-C1-Br⁻ com distância $d_{\text{Br}^- - \text{C1}} \leq 3,3 \text{ \AA}$ para o sistema tricomponente STYO + BMIm Br + CO₂. Em verde é dada a probabilidade $P(96 \leq \theta \leq 136)$.

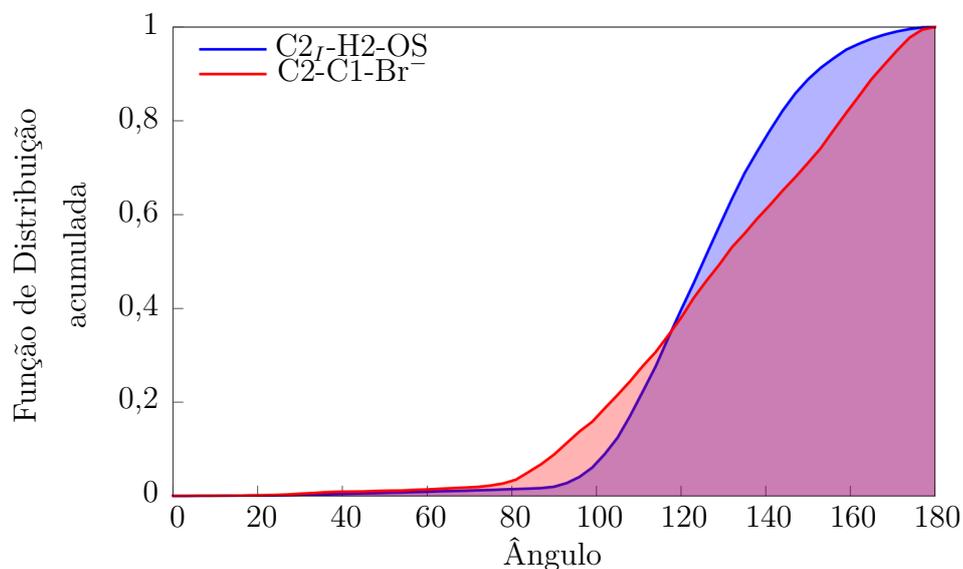


Figura 78 – Função de distribuição acumulada dos ângulos C2_I-H2-OS com distância $d_{OS-H2} \leq 2,5 \text{ \AA}$ e C2-C1-Br⁻ com distância $d_{Br^- - C1} \leq 3,3 \text{ \AA}$ para o sistema bicomponente STYO + BMIm Br.

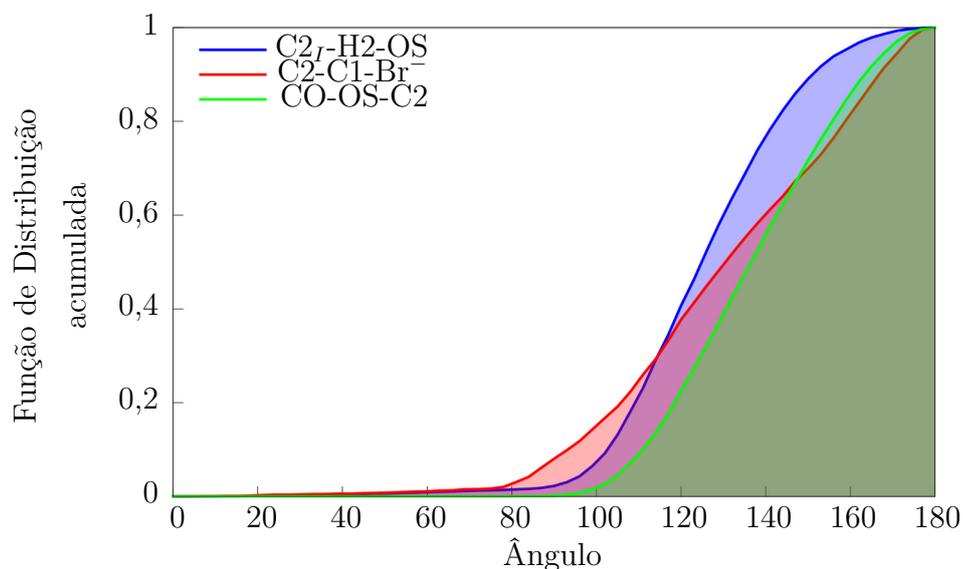


Figura 79 – Função de distribuição acumulada dos ângulos C2_I-H2-OS com distância $d_{OS-H2} \leq 2,5 \text{ \AA}$, C2-C1-Br⁻ com distância $d_{Br^- - C1} \leq 3,3 \text{ \AA}$ e CO-OS-C2 com distância $d_{CO-OS} \leq 2,5 \text{ \AA}$ para o sistema tricomponente STYO + BMIm Br + CO₂.

APÊNDICE E – Arquivo de Entrada Para os Cálculos de BOMD

Abaixo é apresentado um exemplo de um arquivo de entrada utilizado nos cálculos de dinâmica molecular de Born-Oppenheimer no programa CP2K.

```
&GLOBAL
  PROJECT EQUI
  RUN_TYPE MD
  PRINT_LEVEL LOW
&END GLOBAL
&FORCE_EVAL
  METHOD Quickstep
  &DFT
    BASIS_SET_FILE_NAME BASIS_MOLOPT
    POTENTIAL_FILE_NAME POTENTIAL
  &MGRID
    NGRIDS 4
    CUTOFF 450
    REL_CUTOFF 50
  &END MGRID
  &QS
    EPS_DEFAULT 1.0E-10
  &END QS
  &SCF
    SCF_GUESS RESTART
    EPS_SCF 1.0E-6
    MAX_SCF 30
    MAX_DIIS 5
  &OT
    PRECONDITIONER FULL_ALL
    MINIMIZER DIIS
    SAFE_DIIS T
  &END OT
  &OUTER_SCF
    MAX_SCF 10
    EPS_SCF 1.0E-6
  &END
  &PRINT
    &RESTART OFF
  &END
  &END
&END SCF
&XC
  &XC_FUNCTIONAL PBE
  &END XC_FUNCTIONAL
  &VDW_POTENTIAL
    POTENTIAL_TYPE PAIR_POTENTIAL
  &PAIR_POTENTIAL
    PARAMETER_FILE_NAME dftd3.dat
    TYPE DFTD3
    REFERENCE_FUNCTIONAL PBE
```

```
R_CUTOFF [angstrom] 15
&END
&END VDW_POTENTIAL
&XC_GRID
  XC_DERIV      SPLINE2_smooth
  XC_SMOOTH_RHO NN10
&END XC_GRID
&END XC
&END DFT
&SUBSYS
&KIND C
  ELEMENT  C
  BASIS_SET DZVP-MOLOPT-SR-GTH
  POTENTIAL GTH-PBE-q4
&END KIND
&KIND N
  ELEMENT  N
  BASIS_SET DZVP-MOLOPT-SR-GTH
  POTENTIAL GTH-PBE-q5
&END KIND
&KIND O
  ELEMENT  O
  BASIS_SET DZVP-MOLOPT-SR-GTH
  POTENTIAL GTH-PBE-q6
&END KIND
&KIND H
  ELEMENT  H
  BASIS_SET DZVP-MOLOPT-SR-GTH
  POTENTIAL GTH-PBE-q1
&END KIND
&KIND Br
  ELEMENT  Br
  BASIS_SET DZVP-MOLOPT-SR-GTH-q7
  POTENTIAL GTH-PBE-q7
&END KIND
&CELL
  SYMMETRY CUBIC
  ABC 21.3 21.3 21.3
&END CELL
&TOPOLOGY
  COORD_FILE_NAME config_01.xyz
  COORD_FILE_FORMAT XYZ
&END TOPOLOGY
&END SUBSYS
&END FORCE_EVAL
&MOTION
&MD
  ENSEMBLE NVT
  TEMPERATURE [K] 423
  TIMESTEP [fs] 0.5
  STEPS 20000
  # GLE thermostat as generated at http://epfl-cosmo.github.io/gle4md
  # GLE provides an effective NVT sampling.
&THERMOSTAT
  REGION MASSIVE
  TYPE GLE
&GLE
  NDIM 5
  A_SCALE [ps-1] 1.00
  A_LIST 1.859575861256e+2 2.726385349840e-1 1.152610045461e+1 -3.641457826260e+1 2.317337581602e+2
```

```
A_LIST -2.780952471206e-1  8.595159180871e-5  7.218904801765e-1  -1.984453934386e-1  4.240925758342e-1
A_LIST -1.482580813121e+1  -7.218904801765e-1  1.359090212128e+0  5.149889628035e+0  -9.994926845099e+0
A_LIST -1.037218912688e+1  1.984453934386e-1  -5.149889628035e+0  2.666191089117e+1  1.150771549531e+1
A_LIST  2.180134636042e+2  -4.240925758342e-1  9.994926845099e+0  -1.150771549531e+1  3.095839456559e+2
&END GLE
&END THERMOSTAT
&END
&PRINT
&TRAJECTORY
  &EACH
    MD 5
  &END EACH
&END TRAJECTORY
&VELOCITIES OFF
&END VELOCITIES
&FORCES OFF
&END FORCES
&RESTART_HISTORY
  &EACH
    MD 500
  &END EACH
&END RESTART_HISTORY
&RESTART
  BACKUP_COPIES 3
  &EACH
    MD 5
  &END EACH
&END RESTART
&END PRINT
&END MOTION
```

APÊNDICE F – Coordenadas Cartesianas dos Intermediários e Estados de Transição

Abaixo são fornecidas as coordenadas cartesianas para as estruturas encontradas no mecanismo da reação de inserção de CO₂ em *R*-STYO e *S*-STYO catalisada por BMIm Br para as rotas **I** e **II** para os caminhos A, B, C, D, E, F, G e H utilizando-se o funcional ω B97X-D. Também são apresentadas as coordenadas dos intermediários e estado de transição da reação de hidrólise do 1-fenil-2-bromo-etanol catalisada por BMIm Br (e TSs para a reação catalisada por BMIm Cl e BMIm I) para o funcional ω B97X-D.

Int a - Rota I, Caminho A				TS(a-b) - Rota I, Caminho A			
				H	5.04234	-1.28868	1.67402
				C	6.06856	-0.45835	-0.02928
				H	5.88116	-0.17862	-1.07146
C	0.91493	1.29273	-0.00077	H	6.80436	-1.26697	-0.04349
N	0.13343	2.37761	0.03767	H	6.52820	0.40166	0.47205
N	2.14733	1.68312	-0.33183				
C	0.89006	3.48571	-0.27712				
H	0.46657	4.47579	-0.31034				
C	2.15557	3.04771	-0.50247				
H	3.05234	3.58318	-0.76658	C	1.48492	1.94856	0.16443
C	-1.30168	2.37863	0.31204	N	1.63815	3.24672	-0.10506
H	-1.85574	2.08519	-0.58147	N	2.40271	1.27167	-0.52726
H	-1.51147	1.66916	1.11063	C	2.69026	3.40998	-0.98077
H	-1.59366	3.38449	0.61260	H	2.99531	4.37770	-1.34325
C	3.29877	0.77688	-0.48116	C	3.17090	2.16610	-1.24165
H	0.63280	0.24727	0.16554	H	3.97927	1.84090	-1.87576
C	-1.92723	-1.03903	0.30780	C	0.76208	4.27908	0.43894
C	-1.54153	-1.82576	1.48680	H	0.36672	4.88676	-0.37591
H	-2.30823	-2.10004	2.21004	H	-0.05991	3.77638	0.95209
H	-1.28229	-1.17554	-0.56239	H	1.31364	4.90845	1.13914
O	-1.25843	-0.42950	1.42171	C	2.56664	-0.19188	-0.50556
H	-0.66215	-2.46065	1.39529	H	0.66120	1.58459	0.83629
Br	1.31252	-1.98297	-0.56301	C	-1.21185	0.44835	0.36020
C	-3.32000	-0.57998	0.05397	C	-0.61474	-0.53516	1.25547
C	-3.86717	-0.71207	-1.22301	H	-1.23615	-0.98452	2.01767
C	-5.16732	-0.28705	-1.48064	H	-0.63045	0.61881	-0.56551
C	-5.92924	0.28500	-0.46618	O	-0.87367	1.27168	1.43361
C	-5.38466	0.42939	0.80815	H	0.45263	-0.55669	1.39715
C	-4.08805	0.00022	1.06687	Br	-0.20092	-2.61040	-0.08992
H	-3.27009	-1.15463	-2.01567	C	-2.67879	0.34220	0.03203
H	-5.58375	-0.39962	-2.47674	C	-3.12876	-0.59842	-0.89726
H	-6.94201	0.61939	-0.66741	C	-4.48289	-0.67673	-1.20178
H	-5.97308	0.87837	1.60251	C	-5.39278	0.18399	-0.58997
H	-3.65191	0.12080	2.05423	C	-4.94376	1.11762	0.33865
C	3.74788	0.20672	0.86067	C	-3.58880	1.19353	0.65209
H	4.08297	1.35862	-0.97076	H	-2.41572	-1.28721	-1.34121
H	2.97106	-0.04467	-1.12653	H	-4.83095	-1.41631	-1.91644
H	4.12952	1.01235	1.50196	H	-6.44941	0.12080	-0.83235
C	4.78973	-0.89978	0.68186	H	-5.64985	1.78481	0.82441
H	2.87049	-0.23856	1.34025	H	-3.21619	1.90248	1.38399
H	4.30472	-1.71940	0.13953	C	3.35033	-0.64909	0.72440

H	3.08499	-0.45820	-1.42885	C	1.61124	4.09122	-0.47145
H	1.57704	-0.66429	-0.54682	N	2.32484	2.88435	-0.84631
H	4.38225	-0.28103	0.64771	C	1.86977	1.64249	-0.55583
C	3.33306	-2.17235	0.89781	N	2.81150	0.82988	-1.09277
H	2.91269	-0.17953	1.61418	C	3.83285	1.54431	-1.69172
H	2.31509	-2.49128	1.14558	C	3.52336	2.85337	-1.53807
H	3.97745	-2.42079	1.74792	H	4.03794	3.74472	-1.85965
C	3.77715	-2.94121	-0.34550	H	4.67208	1.06873	-2.17400
H	3.01099	-2.88413	-1.12522	C	2.74134	-0.62486	-0.99628
H	3.91139	-4.00024	-0.11235	H	2.19762	4.68182	0.23721
H	4.72545	-2.56306	-0.74720	H	1.39713	4.69736	-1.35516

Int b - Rota I, Caminho A

C	1.63786	1.85285	0.12733	H	0.67282	3.79106	-0.00553
N	1.97444	3.14070	-0.12600	H	0.41235	1.34537	0.39578
N	2.61228	1.14796	-0.49811	C	-1.07071	0.27088	-0.16283
C	3.13200	3.24223	-0.87840	C	-0.75607	-1.15941	0.31920
H	3.55093	4.18745	-1.18492	H	-1.48285	-1.52140	1.04629
C	3.53810	1.97252	-1.11241	H	0.24318	-1.18916	0.74863
H	4.38548	1.59165	-1.66028	C	-2.56248	0.50306	-0.30348
C	1.18076	4.26523	0.33458	H	-0.59124	0.40203	-1.14586
H	0.93074	4.91975	-0.50392	O	-0.51016	1.16144	0.76010
H	0.26105	3.87000	0.76572	Br	-0.73211	-2.46124	-1.14244
H	1.72215	4.83942	1.09116	O	-0.92961	1.47255	3.69206
C	2.67007	-0.30924	-0.48463	C	-0.16751	0.64377	3.39801
H	0.13984	1.50836	1.06944	O	0.60864	-0.20122	3.18527
C	-1.18326	0.30980	0.42522	C	-3.26227	-0.00170	-1.40144
C	-0.80158	-1.03798	1.06880	C	-4.63805	0.17713	-1.50300
H	-1.54710	-1.37974	1.78606	C	-5.32898	0.86585	-0.50996
H	-0.60567	0.40716	-0.50875	C	-4.63460	1.37531	0.58335
O	-0.80393	1.30199	1.33313	C	-3.25829	1.19592	0.68685
H	0.16816	-0.93520	1.55432	H	-2.70785	1.60024	1.52913
Br	-0.56413	-2.48764	-0.23202	H	-5.16573	1.91825	1.35939
C	-2.66013	0.41579	0.09159	H	-6.40222	1.00832	-0.59069
C	-3.21144	-0.30962	-0.96783	H	-5.17019	-0.21814	-2.36288
C	-4.56704	-0.20961	-1.26184	H	-2.72744	-0.54314	-2.17583
C	-5.38824	0.62327	-0.50648	C	3.03041	-1.12167	0.41700
C	-4.84270	1.35370	0.54465	H	3.45705	-1.04282	-1.71079
C	-3.48680	1.25078	0.84207	H	1.74380	-0.94273	-1.31455
H	-2.57628	-0.95870	-1.56227	H	4.05125	-0.83728	0.70232
H	-4.98172	-0.77975	-2.08767	C	2.84501	-2.63339	0.54956
H	-6.44586	0.70440	-0.73786	H	2.35913	-0.60114	1.11059
H	-5.47482	2.01026	1.13539	H	3.56228	-3.14953	-0.10158
H	-3.04692	1.82496	1.64925	H	1.84840	-2.91078	0.18406
C	3.23528	-0.85272	0.82645	C	3.01460	-3.11057	1.98979
H	3.27904	-0.62275	-1.33687	H	4.01291	-2.87011	2.37069
H	1.66016	-0.69531	-0.64866	H	2.87698	-4.19247	2.06807
H	4.27963	-0.53088	0.93068	H	2.28328	-2.62778	2.64563
C	3.13810	-2.37756	0.93195				
H	2.67807	-0.38875	1.64827				
H	2.08352	-2.67434	0.89294				
H	3.51480	-2.67993	1.91504				
C	3.90622	-3.12556	-0.15807				
H	3.46878	-2.95619	-1.14688				
H	3.88673	-4.20386	0.02104				
H	4.95498	-2.81047	-0.19458				

TS(c-d) - Rota I, Caminho A

Int c - Rota I, Caminho A

C	1.53516	3.91346	-0.56806
N	2.34676	2.73456	-0.84736
C	1.88299	1.48926	-0.71132
N	2.89447	0.66290	-1.00041
C	4.02162	1.39640	-1.31506
C	3.67450	2.70548	-1.22288
H	4.24712	3.60214	-1.39451
H	4.95625	0.92963	-1.58022
C	2.81251	-0.79002	-0.84291
H	0.53558	3.56686	-0.30505

H	3.13092	1.11490	0.26066
H	3.80612	1.70798	-1.25542
H	1.61250	-0.40172	-1.19991
C	3.55950	-1.24726	-0.95693
H	2.68660	-0.04464	-2.53917
H	3.51272	-1.28820	0.13909
H	4.60268	-1.02727	-1.21686
C	3.14715	-2.60203	-1.53044
H	2.10215	-2.82561	-1.28713
H	3.76831	-3.40857	-1.13209
H	3.24122	-2.61214	-2.62151
H	-1.57709	4.20474	0.26637
H	-0.33297	-0.44706	-0.79489
O	2.80205	-1.06393	2.91320
C	2.74684	0.10061	2.88821
O	2.78878	1.26567	2.88089

TS(h-i) - Rota I, Caminho B

C	0.80257	1.96489	-0.16119
N	-0.01422	2.92283	-0.62175
N	1.91942	2.04133	-0.90283
C	0.58464	3.60803	-1.66124
H	0.10016	4.42518	-2.17023
C	1.80755	3.04770	-1.83865
H	2.59819	3.28182	-2.53285
C	-1.35265	3.16504	-0.10092
H	-2.10608	2.79069	-0.79711
H	-1.45392	2.62801	0.84055
C	3.03890	1.11038	-0.73174
H	0.59025	1.09075	0.72444
C	-0.82315	-1.03277	-0.02638
C	0.08170	-1.11585	1.20894
H	-0.45794	-1.68403	1.98547
O	0.44104	0.14566	1.64586
H	0.95448	-1.73661	0.94438
Br	-1.13269	-2.87925	-0.67421
C	-2.13320	-0.30796	0.14846
C	-2.93212	-0.05082	-0.97041
C	-4.11771	0.66375	-0.85150
C	-4.52421	1.13452	0.39620
C	-3.73692	0.88180	1.51457
C	-2.54730	0.16614	1.39449
H	-2.62510	-0.43628	-1.93913
H	-4.72839	0.84812	-1.72997
H	-5.45102	1.69109	0.49420
H	-4.04480	1.24645	2.48963
H	-1.90874	0.02576	2.25857
C	2.68831	-0.27791	-1.26397
H	3.26153	1.07887	0.33650
H	3.90633	1.53653	-1.24188
H	1.66362	-0.50287	-0.95963
C	3.58231	-1.39211	-0.72564
H	2.69595	-0.26865	-2.36092
H	3.53175	-1.38297	0.36979
H	4.62935	-1.20971	-0.99869
C	3.13250	-2.75728	-1.24490
H	2.07731	-2.93706	-1.00871
H	3.72016	-3.56347	-0.79869

H	3.24301	-2.82165	-2.33277
H	-1.49180	4.23421	0.06678
H	-0.28518	-0.58303	-0.86306
O	2.47364	-0.95905	2.84188
C	2.26630	0.18607	2.65169
O	2.45825	1.35237	2.64548

Int i - Rota I, Caminho B

C	2.84134	-0.44164	1.80731
C	2.49850	-1.73011	2.06257
N	2.09264	-2.27982	0.86644
C	2.17241	-1.35628	-0.08783
N	2.63796	-0.23415	0.45813
C	2.72867	1.04493	-0.24496
C	1.55656	-3.61848	0.64022
H	3.19467	0.33695	2.46244
H	2.50732	-2.29388	2.98061
H	1.83741	-1.55003	-1.12979
H	2.40432	0.85606	-1.27107
C	4.13381	1.63231	-0.21816
H	1.99445	1.71756	0.20936
H	0.65427	-3.74576	1.23835
H	2.30696	-4.36318	0.91081
H	1.29058	-3.68656	-0.41589
O	-1.02241	-1.18174	-2.87030
O	0.91438	-2.25732	-2.37827
C	-0.23243	-1.79937	-2.16230
O	-0.62263	-2.03629	-0.79702
C	-1.84925	-1.47306	-0.42533
C	-1.76839	0.04092	-0.23773
Br	-0.55069	0.44009	1.27635
H	-2.16635	-1.94965	0.50804
C	-3.12543	0.66350	-0.05429
H	-1.26186	0.46542	-1.10255
H	4.45327	1.78913	0.82018
C	4.20147	2.95941	-0.97445
H	4.83320	0.91251	-0.65929
H	3.48208	3.66287	-0.53751
H	3.88566	2.79977	-2.01238
C	5.59940	3.57236	-0.95152
H	5.92561	3.77187	0.07448
H	5.62423	4.51733	-1.50005
H	6.33125	2.89959	-1.40979
H	-2.60351	-1.64812	-1.19985
C	-3.78019	0.72701	1.17532
C	-5.07539	1.22772	1.25543
C	-5.73098	1.66364	0.10760
C	-5.08581	1.59378	-1.12378
C	-3.78966	1.09658	-1.20465
H	-3.26298	0.40143	2.07237
H	-5.57301	1.27916	2.21882
H	-6.74067	2.05662	0.17277
H	-5.59079	1.92828	-2.02438
H	-3.28860	1.02081	-2.16590

TS(i-j) - Rota I, Caminho B

C	2.32581	-0.30875	1.38906
---	---------	----------	---------

H	-3.15528	4.61151	1.48050	N	2.85597	0.81564	-0.43665
H	-4.37235	3.33802	1.62832	C	2.43227	2.97427	-0.42167
C	0.29781	-1.58216	1.20918	H	2.37682	4.03486	-0.24505
O	0.78683	-0.85458	2.06836	C	3.26419	2.02627	0.07880
O	-0.47619	-2.54921	1.23235	H	4.09349	2.10473	0.76170

TS(bb-cc) - Rota II, Caminho C

C	2.11068	1.55993	-0.59474
N	2.69853	2.75521	-0.62723
N	3.05338	0.61874	-0.59692
C	4.06281	2.57375	-0.65236
H	4.74844	3.40437	-0.68121
C	4.28612	1.23335	-0.62745
H	5.20382	0.66879	-0.62275
C	1.97695	4.02942	-0.61718
H	1.79425	4.35660	-1.64191
H	1.04106	3.87931	-0.06700
H	2.58939	4.76469	-0.09581
C	2.81711	-0.82361	-0.43043
H	1.03294	1.40650	-0.57135
C	-1.42337	0.25456	-0.28261
C	-0.85772	-0.64531	0.80917
H	-1.50201	-1.20833	1.46463
H	-1.09922	-0.11703	-1.25556
O	-0.81477	1.53205	-0.14208
H	0.19896	-0.65392	1.01761
Br	-0.44722	-2.60091	-0.53383
C	-2.94035	0.32620	-0.25064
C	-3.68356	-0.84801	-0.39694
C	-5.07255	-0.80190	-0.38020
C	-5.73260	0.41393	-0.22019
C	-4.99367	1.58357	-0.08129
C	-3.60201	1.54169	-0.09858
H	-3.16554	-1.79392	-0.52959
H	-5.64040	-1.72009	-0.49358
H	-6.81750	0.44841	-0.20566
H	-5.49968	2.53580	0.04405
H	-3.02903	2.45644	0.00445
C	3.12843	-1.25754	1.00323
H	3.44988	-1.34038	-1.15534
H	1.77638	-1.04086	-0.69421
H	4.20085	-1.11362	1.19209
C	2.73802	-2.71189	1.28929
H	2.59485	-0.59189	1.69254
H	1.64777	-2.80406	1.26682
H	3.06599	-2.94955	2.30654
C	3.32231	-3.71782	0.29912
H	2.83554	-3.62997	-0.67748
H	3.15203	-4.73966	0.64643
H	4.40299	-3.58418	0.16788
C	-0.60748	1.86290	1.21673
O	-0.93406	0.92940	2.00164
O	-0.09706	2.95624	1.41942

Int cc - Rota II, Caminho C

C	1.80025	1.01643	-1.22189
N	1.52860	2.32354	-1.23413

C	2.85597	0.81564	-0.43665
C	2.43227	2.97427	-0.42167
H	2.37682	4.03486	-0.24505
C	3.26419	2.02627	0.07880
H	4.09349	2.10473	0.76170
C	0.43763	2.95397	-1.96925
H	-0.22226	2.17430	-2.34794
H	-0.11884	3.59350	-1.28356
H	0.83885	3.53389	-2.80191
C	3.38235	-0.51053	-0.08484
H	1.23064	0.20207	-1.68312
C	-1.68598	0.41323	0.17760
C	-0.86564	-0.03883	1.38509
H	-1.48186	-0.23019	2.26799
H	-1.15764	0.11627	-0.73525
O	-1.62293	1.85083	0.29457
H	-0.24467	-0.89798	1.12294
Br	0.42752	-1.99543	-1.25984
C	-3.09367	-0.10457	0.14871
C	-3.31026	-1.37225	-0.39568
C	-4.58989	-1.91665	-0.38564
C	-5.65348	-1.19958	0.15677
C	-5.43467	0.06540	0.69490
C	-4.15504	0.61239	0.69736
H	-2.46840	-1.91838	-0.81759
H	-4.75606	-2.90214	-0.80861
H	-6.65225	-1.62472	0.15739
H	-6.26210	0.62927	1.11412
H	-3.98057	1.60091	1.10961
C	3.02097	-0.88344	1.35329
H	4.46119	-0.49364	-0.25725
H	2.90930	-1.21743	-0.77211
H	3.68157	-0.36089	2.05761
C	3.07897	-2.39681	1.57398
H	2.00435	-0.52962	1.54500
H	2.33359	-2.85472	0.91301
H	2.76749	-2.60579	2.60314
C	4.45822	-3.00608	1.32590
H	4.76167	-2.90867	0.27817
H	4.46030	-4.07340	1.56197
H	5.22457	-2.52495	1.94472
C	-0.57521	2.18627	1.06631
O	-0.03087	1.10417	1.64534
O	-0.16126	3.30771	1.18837

Int dd - Rota II, Caminho D

C	-0.35297	1.47455	-1.36418
N	-1.09524	0.67783	-2.13478
N	0.78314	0.85277	-1.07489
C	-0.40302	-0.49716	-2.33565
H	-0.83240	-1.32078	-2.88075
C	0.77547	-0.39259	-1.66790
H	1.54724	-1.11773	-1.42498
C	-2.43389	0.97026	-2.62048
H	-3.10837	0.18147	-2.28291
H	-2.75795	1.92370	-2.20487
C	1.83148	1.36637	-0.18050
H	-0.65053	2.44417	-1.00149

H	3.67815	5.08869	0.24615
H	2.19423	6.05089	0.22383
H	2.66214	5.11200	-1.20009
C	-1.09142	-1.35763	0.22381
C	-0.51529	-2.63227	0.21835
C	0.15493	-3.12060	1.33063
C	0.25783	-2.34036	2.48130
C	-0.33375	-1.08413	2.50768
C	-1.00846	-0.59740	1.38844
H	-0.57038	-3.22455	-0.69022
H	0.60336	-4.10927	1.30142
H	0.78710	-2.71535	3.35164
H	-0.27505	-0.47320	3.40361
H	-1.47433	0.38074	1.44094

H	-2.32645	-0.34509	-3.27110
H	-4.60264	-0.49310	-2.28802
H	-4.95668	0.15709	0.08429
H	-3.05038	0.94670	1.44643

TS(m-n) - Rota I, Caminho E

Int m - Rota I, Caminho E

C	-1.73968	-2.92883	-0.06847
N	-0.41460	-2.82998	-0.65436
C	0.51693	-1.95019	-0.21984
N	1.55867	-2.15419	-1.06510
C	1.27673	-3.12619	-2.01014
C	0.02042	-3.55581	-1.74754
H	-0.58309	-4.30998	-2.22707
H	1.98423	-3.42924	-2.76570
C	2.78250	-1.35797	-1.04575
H	2.61745	-0.44108	-1.62637
C	3.24666	-1.00882	0.36327
H	3.55702	-1.92877	-1.56820
H	-1.97479	-3.97147	0.15819
H	-1.74330	-2.34974	0.85347
H	-2.48707	-2.51705	-0.75125
H	0.18855	-0.69715	0.99110
C	-0.46465	1.15097	0.79541
C	0.76255	1.72820	0.09283
H	1.20062	1.01646	-0.60704
H	1.50701	2.00348	0.83799
C	-1.60653	0.73668	-0.12701
H	-0.85007	1.91825	1.47674
O	-0.02713	0.08078	1.59871
Br	0.36526	3.34169	-0.92929
O	-1.47342	-1.73762	3.36117
C	-1.64866	-0.59860	3.53736
O	-1.89211	0.51473	3.78311
H	3.49255	-1.93318	0.89903
H	2.42551	-0.54126	0.91473
C	4.45037	-0.06789	0.34316
H	5.27899	-0.53164	-0.20768
C	4.91292	0.30792	1.74879
H	4.18579	0.84354	-0.20914
H	5.21057	-0.58043	2.31514
H	4.10840	0.80024	2.30456
H	5.76760	0.98913	1.71803
C	-1.42164	0.37204	-1.46141
C	-2.49120	-0.07055	-2.23378
C	-3.76716	-0.15490	-1.68299
C	-3.96475	0.20908	-0.35373
C	-2.89189	0.65260	0.41242
H	-0.43847	0.43478	-1.91603

C	3.53394	0.23045	0.36166
N	2.76951	1.20781	-0.40243
C	1.46738	1.44136	-0.20647
N	1.09427	2.32214	-1.14754
C	2.17076	2.64015	-1.95167
C	3.22894	1.93452	-1.48090
H	4.25539	1.89722	-1.80710
H	2.09405	3.33859	-2.76893
C	-0.28624	2.77301	-1.34740
H	-0.82049	1.98886	-1.89630
C	-1.00257	3.08790	-0.03918
H	-0.24558	3.65386	-1.99470
H	4.54936	0.60210	0.50612
H	3.05165	0.10394	1.32968
H	3.54764	-0.72190	-0.17238
H	0.72862	0.87428	0.58333
C	-0.73554	-0.90944	0.84151
C	-1.97473	-0.47188	0.05831
H	-1.72645	0.22019	-0.74804
H	-2.67692	0.00991	0.73685
C	0.30262	-1.66419	0.00752
H	-1.08133	-1.60560	1.62490
O	-0.18481	0.22357	1.40981
Br	-2.93281	-1.95742	-0.78392
O	1.69466	0.68846	3.21152
C	0.88736	-0.15921	3.32882
O	0.25505	-1.06330	3.72488
H	-0.50431	3.93365	0.44946
H	-0.92449	2.22768	0.63685
C	-2.47850	3.40544	-0.27736
H	-2.57771	4.26441	-0.95393
C	-3.21847	3.68552	1.02830
H	-2.95064	2.55431	-0.78550
H	-2.78733	4.54725	1.54794
H	-3.15310	2.82520	1.70159
H	-4.27602	3.89567	0.84792
C	0.55019	-1.38688	-1.33896
C	1.59339	-2.00821	-2.02001
C	2.40365	-2.93378	-1.36631
C	2.16207	-3.22692	-0.02598
C	1.12454	-2.59271	0.65058
H	-0.08401	-0.68648	-1.87603
H	1.76373	-1.78123	-3.06834
H	3.20763	-3.43092	-1.90042
H	2.77989	-3.95452	0.49186
H	0.94026	-2.81702	1.69786

Int n - Rota I, Caminho E

C	3.74799	-2.47711	0.09854
N	3.57289	-1.04322	-0.14534
C	2.78716	-0.24497	0.57858

H	2.83997	-1.88685	-1.38045
H	2.48269	-2.51073	0.25366
H	1.82090	0.07061	-0.73645
C	0.79636	-0.58366	1.05038
C	1.53039	0.27680	1.87317
C	1.12282	0.49231	3.18647
C	-0.00449	-0.14961	3.69429
C	-0.72315	-1.02288	2.88301
C	-0.32397	-1.23884	1.56690
H	2.43358	0.73504	1.46600
H	1.69732	1.16226	3.81832
H	-0.31337	0.01894	4.72148
H	-1.59323	-1.54152	3.27538
H	-0.89790	-1.91985	0.94294
H	-2.58622	3.30679	0.20685
H	-2.69387	2.95964	-1.51726
C	-0.91763	4.05929	-0.94056
H	-0.21947	4.08580	-0.09584
C	-1.50370	5.44970	-1.17078
H	-0.32819	3.75649	-1.81375
H	-2.07010	5.78949	-0.29747
H	-2.17983	5.45610	-2.03185
H	-0.71313	6.17940	-1.36087

H	2.06083	-0.29612	0.92554
C	4.19119	-0.26777	0.79817
H	2.78943	-1.92733	0.96580
H	4.15998	0.73848	0.36500
H	5.00333	-0.81812	0.30459
C	4.46382	-0.16704	2.29624
H	3.68304	0.42197	2.78713
H	4.48879	-1.15652	2.76641
H	-2.52892	-1.24681	-2.97795
H	5.42255	0.32106	2.49098

TS(p-q) - Rota I, Caminho F

Int p - Rota I, Caminho F

C	0.19377	-0.69248	-1.54827
N	-0.89065	-1.45522	-1.69059
N	1.23274	-1.48789	-1.28895
C	-0.53795	-2.77274	-1.50001
H	-1.26099	-3.56916	-1.55757
C	0.79568	-2.79246	-1.24622
H	1.46652	-3.61117	-1.04472
C	-2.24037	-0.97334	-1.96130
H	-2.91990	-1.42473	-1.23746
H	-2.27980	0.11015	-1.83112
C	2.59576	-1.01994	-0.99433
H	0.26461	0.40178	-1.53413
C	-3.06547	1.78186	0.54402
C	-2.21385	2.80495	-0.06975
H	-2.55479	3.83864	-0.03218
H	-4.01248	2.11231	0.97431
C	-2.57965	0.47422	1.08198
O	-3.02274	1.94670	-0.88139
H	-1.13676	2.66868	-0.17233
Br	1.42474	2.15149	-0.41942
C	-3.53163	-0.50791	1.37452
C	-3.14436	-1.77384	1.80161
C	-1.79112	-2.06763	1.95461
C	-0.83984	-1.08700	1.68976
C	-1.22473	0.18016	1.25606
H	-4.58743	-0.27775	1.25469
H	-3.89608	-2.52579	2.02133
H	-1.48150	-3.05151	2.29387
H	0.21569	-1.30427	1.82131
H	-0.45741	0.91960	1.02991
C	2.84745	-0.93137	0.50516
H	2.68222	-0.01976	-1.42494
H	3.28811	-1.70322	-1.49445

C	1.94464	0.71893	-1.10054
N	3.03431	0.18696	-0.54791
N	1.74682	1.91905	-0.55069
C	3.53971	1.05672	0.39155
H	4.41713	0.82791	0.97315
C	2.73016	2.14626	0.39043
H	2.76220	3.05112	0.97446
C	3.54657	-1.13515	-0.89039
H	4.48319	-1.03879	-1.44234
H	3.69348	-1.70534	0.02615
C	0.60473	2.80418	-0.81490
H	1.31977	0.13873	-1.81718
C	-0.86371	-1.61659	-1.10893
C	-0.85773	-0.53717	-2.06957
H	-1.66225	-0.55590	-2.81071
H	-1.25663	-2.56221	-1.45853
C	-0.03134	-1.63946	0.12066
O	0.33837	-1.16201	-2.42314
H	-0.77791	0.47309	-1.64056
Br	-3.12883	-0.90457	0.01427
C	0.76906	-2.75228	0.38121
C	1.61165	-2.77745	1.49077
C	1.67280	-1.68118	2.34590
C	0.85619	-0.57558	2.10499
C	-0.00093	-0.56522	1.01303
H	0.73811	-3.59855	-0.29859
H	2.21915	-3.65618	1.68646
H	2.32494	-1.70078	3.21391
H	0.86210	0.26485	2.79321
H	-0.71716	0.23331	0.86465
C	-0.32524	2.94721	0.40526
H	0.07254	2.36736	-1.66140
H	1.00602	3.76669	-1.14168
H	-0.04137	2.19859	1.15125
C	-1.80685	2.76692	0.05704
H	-0.16912	3.92422	0.87687
H	-1.96671	1.79930	-0.43451
H	-2.11146	3.54696	-0.65223
C	-2.69913	2.79291	1.29316
H	-2.45894	1.95265	1.95203
H	-2.59292	3.72675	1.85706
H	2.79256	-1.63358	-1.50043
H	-3.74611	2.67530	1.00679

Int q - Rota I, Caminho F

H	-5.45181	3.87872	-0.25144
H	-5.03390	3.53199	-1.93490
H	-4.51347	5.04766	-1.18918

Int t - Rota I, Caminho F

C	-3.04338	-0.21123	1.34531
C	-3.29437	-1.54543	1.35213
N	-2.84041	-2.04384	0.14998
C	-2.33226	-1.03976	-0.56223
N	-2.44679	0.08294	0.14078
C	-1.92034	1.39237	-0.26434
C	-2.84128	-3.44085	-0.27566
H	-3.19828	0.53987	2.10154
H	-3.72881	-2.17918	2.10714
H	-1.89803	-1.15097	-1.54658
H	-1.26906	1.21160	-1.12162
H	-1.28452	1.74203	0.55341
C	-3.02844	2.38401	-0.59430
H	-3.85455	-3.75260	-0.53296
H	-2.45774	-4.05733	0.53797
H	-2.18231	-3.53392	-1.14030
O	0.36248	-0.63324	-1.59939
O	-0.48886	-2.51551	-2.45838
C	0.43548	-1.92795	-1.93701
O	1.59810	-2.46089	-1.59704
C	2.47582	-1.41083	-1.08746
C	1.49351	-0.29454	-0.73121
Br	4.20168	1.14229	-0.04241
H	3.17196	-1.10779	-1.86903
H	3.02365	-1.79667	-0.23252
H	1.89879	0.66863	-1.03239
C	1.00690	-0.27363	0.69991
C	1.16177	0.87887	1.47154
C	0.66136	0.92031	2.77085
C	0.02202	-0.18946	3.31792
C	-0.10416	-1.35293	2.56338
C	0.38107	-1.39153	1.25975
H	1.75023	1.69755	1.06526
H	0.79952	1.81644	3.36756
H	-0.34866	-0.15842	4.33814
H	-0.57003	-2.23466	2.99385
H	0.29494	-2.31317	0.68869
H	-3.68377	2.51111	0.27697
H	-3.65013	1.97891	-1.40196
C	-2.45393	3.74016	-1.00643
H	-1.82266	4.12732	-0.19775
C	-3.54367	4.75536	-1.34103
H	-1.79533	3.60558	-1.87256
H	-4.19668	4.93194	-0.48015
H	-4.16839	4.40496	-2.16886
H	-3.10886	5.71429	-1.63293

Int gg - Rota II, Caminho G

C	-0.67107	-0.83984	0.83903
N	0.24122	-1.65156	1.37409
N	-1.70409	-1.57988	0.43563
C	-0.22286	-2.94757	1.31040

H	0.35640	-3.77869	1.67656
C	-1.44614	-2.89982	0.72273
H	-2.14381	-3.68311	0.47682
C	1.51862	-1.22655	1.93564
H	2.30433	-1.88485	1.56581
H	1.73649	-0.21210	1.59729
H	1.47493	-1.26877	3.02542
C	-2.90189	-1.03381	-0.21864
C	-3.87579	-0.42786	0.78374
H	-2.55525	-0.24586	-0.89390
H	-3.35051	-1.84998	-0.79153
H	-0.63465	0.24997	0.71004
C	2.65957	1.18297	-0.92902
C	2.03056	2.37361	-0.35213
H	2.57381	3.31522	-0.40076
H	3.65953	1.30217	-1.35083
O	2.64020	1.38740	0.49353
H	0.94446	2.44058	-0.26874
Br	-1.64914	2.16931	-0.25047
H	-4.26435	-1.20320	1.45727
C	-5.01098	0.29866	0.06456
H	-3.32431	0.30764	1.37975
H	-5.52779	-0.39023	-0.61723
H	-4.55971	1.09132	-0.54320
C	-6.01164	0.91082	1.04057
H	-6.47389	0.14513	1.67360
H	-6.81104	1.43429	0.50913
H	-5.51499	1.63511	1.69344
C	1.90493	-0.00328	-1.43628
C	2.50348	-1.26335	-1.32619
C	1.83393	-2.40590	-1.74648
C	0.56008	-2.29628	-2.30306
C	-0.03218	-1.04451	-2.42946
C	0.63204	0.10249	-1.99615
H	3.49668	-1.34482	-0.89131
H	2.30599	-3.37889	-1.64964
H	0.03599	-3.18539	-2.64039
H	-1.02425	-0.95011	-2.86052
H	0.12027	1.05935	-2.03486
C	5.12483	0.69674	1.25198
O	4.71046	-0.33530	1.60584
O	5.59464	1.70169	0.90173

TS(gg-hh) - Rota II, Caminho G

C	-0.67719	-1.49316	-0.85020
N	-1.73064	-2.30164	-0.96306
N	0.30407	-2.16466	-0.24623
C	-1.42193	-3.52516	-0.41059
H	-2.12976	-4.33655	-0.37807
C	-0.14238	-3.43834	0.03346
H	0.48520	-4.16342	0.52449
C	-3.02420	-1.87878	-1.48466
H	-3.78015	-1.99755	-0.70679
H	-2.96058	-0.82468	-1.75743
H	-3.28671	-2.47819	-2.35757
C	1.65503	-1.65320	0.03433
C	2.52421	-1.62688	-1.21832
H	1.57748	-0.65579	0.47719

H	1.64104	-4.30173	1.10227
H	2.05238	-2.78920	3.03167
H	0.88145	-0.59639	3.13644
H	-0.72085	0.03053	1.36651
C	-0.25852	2.94742	0.59951
H	0.83041	2.89359	-1.26610
H	1.46054	4.09937	-0.12294
H	-0.45039	1.87813	0.71502
C	-1.47178	3.59870	-0.06375
H	-0.12194	3.35211	1.60993
H	-1.54574	3.23765	-1.09725
H	-1.32786	4.68478	-0.12215
C	-2.76572	3.27156	0.68202
H	-2.96419	2.19302	0.68870
H	-2.71651	3.61262	1.72165
H	3.38571	-1.13010	-1.31622
H	-3.62016	3.76337	0.21034
C	0.66178	-0.60942	-2.47376
O	1.79608	-0.40003	-2.90608
O	0.02581	-1.70090	-2.35933
H	-1.90549	-2.06752	-1.37662

Int II - Rota II, Caminho H

C	0.05700	2.31532	-0.83216
N	-0.99983	1.87101	-1.51651
N	0.96580	1.34869	-0.77573
C	-0.74727	0.57391	-1.90818
H	-1.48388	-0.01675	-2.42840
C	0.48239	0.24081	-1.43857
H	1.00414	-0.70926	-1.37682
C	-2.23468	2.60700	-1.75022
H	-2.17487	3.17048	-2.68309
H	-3.04906	1.88407	-1.80538
C	2.20077	1.37377	0.02076
H	0.11832	3.27008	-0.33664
C	-2.14119	-0.49914	1.88825
C	-0.67929	-0.20905	2.24232
H	-0.51434	-0.24821	3.32236
C	-2.40674	-1.10577	0.52135
O	-0.53566	1.16010	1.82006
H	0.07744	-0.81080	1.72554
Br	1.98883	-2.01604	0.54933
C	-3.52197	-0.68864	-0.21091
C	-3.80765	-1.26135	-1.44713
C	-2.98196	-2.25963	-1.96158
C	-1.87117	-2.67478	-1.23262
C	-1.58286	-2.10729	0.00619
H	-4.16592	0.08643	0.19137
H	-4.68200	-0.93531	-2.00258
H	-3.20501	-2.71075	-2.92350
H	-1.20751	-3.43784	-1.62603
H	-0.67439	-2.42049	0.51631
C	3.43133	1.02112	-0.80190
H	2.07201	0.61905	0.80259
H	2.27442	2.36863	0.46716
H	3.24068	0.07798	-1.32467
C	4.63852	0.81000	0.11151
H	3.62883	1.79799	-1.55162

H	4.39637	-0.02117	0.78387
H	4.80246	1.70162	0.73134
C	5.90614	0.48465	-0.67300
H	5.76990	-0.42730	-1.26258
H	6.17087	1.29548	-1.36079
H	-2.41357	3.26975	-0.90354
H	6.75426	0.32356	-0.00202
C	-1.74390	1.72464	1.71890
O	-1.93195	2.87914	1.43914
O	-2.71535	0.82487	1.95111
H	-2.63092	-1.08996	2.66557

Complexo da reação de hidrólise em BMIm Br

C	1.52104	1.88948	-0.21398
N	1.84380	3.17271	-0.50145
N	2.56684	1.18212	-0.70174
C	3.06427	3.26986	-1.14654
H	3.48794	4.21040	-1.46043
C	3.52329	2.00213	-1.27029
H	4.42915	1.61897	-1.71257
C	0.98596	4.29594	-0.17340
H	0.71202	4.84466	-1.07786
H	0.08416	3.90086	0.29367
H	1.48832	4.97415	0.52114
C	2.66354	-0.27201	-0.59594
H	0.16332	1.38960	0.69673
C	-1.22615	0.12618	0.22981
C	-0.87760	-1.30813	0.68870
H	-1.68471	-1.78278	1.24524
H	-0.74663	0.28419	-0.74922
O	-0.68604	1.04433	1.14512
H	0.03037	-1.29933	1.28955
Br	-0.49015	-2.49804	-0.82126
C	-2.72464	0.33589	0.06677
C	-3.46969	-0.48265	-0.78772
C	-4.83749	-0.28540	-0.93856
C	-5.48134	0.73092	-0.23709
C	-4.74477	1.54726	0.61432
C	-3.37401	1.35214	0.76407
H	-2.97647	-1.27915	-1.33673
H	-5.40195	-0.92821	-1.60714
H	-6.54961	0.88408	-0.35468
H	-5.23809	2.34086	1.16762
H	-2.79064	1.98189	1.42511
C	2.98695	-0.72840	0.82461
H	3.43028	-0.59745	-1.30438
H	1.71402	-0.70429	-0.92415
H	3.96377	-0.32123	1.11873
C	2.98669	-2.25245	0.97160
H	2.24132	-0.30788	1.50809
H	2.01212	-2.64365	0.65517
H	3.08280	-2.49035	2.03580
C	4.09285	-2.95795	0.18699
H	3.96625	-2.83884	-0.89415
H	4.09588	-4.03158	0.39425
H	5.07958	-2.56297	0.45395
O	0.66037	-0.07542	3.30911
H	1.28731	0.60164	3.57320

H	0.07233	0.37608	2.67550	H	1.04799	1.17303	-2.45890
				C	-1.95357	2.88078	0.63913
TS da reação de hidrólise em BMIm Br				H	-2.81514	2.44687	0.13231
				H	-1.90954	2.46177	1.64436
C	0.86648	2.10177	0.31515	H	-2.03361	3.96918	0.66621
N	0.26267	3.20494	-0.13195	C	2.65478	1.34007	-0.19611
N	1.97030	1.91474	-0.40880	H	0.66207	2.41660	1.53538
C	1.00187	3.74456	-1.16321	C	-0.76117	-0.65438	1.00396
H	0.70662	4.64472	-1.67649	C	-0.38581	-2.08200	1.38396
C	2.07372	2.92863	-1.33827	H	-0.60019	-2.75758	0.54990
H	2.88777	2.97586	-2.04267	H	-0.00709	-0.34806	0.27440
C	-1.02495	3.66121	0.38065	O	-0.64656	0.17725	2.15671
H	-1.71090	3.81654	-0.45280	H	0.69450	-2.12040	1.57713
H	-1.41563	2.87101	1.02536	Br	1.46520	-1.50306	-1.60267
H	-0.90227	4.58853	0.94293	C	-2.12482	-0.54697	0.34836
C	2.79999	0.69814	-0.36268	C	-2.23216	-0.79947	-1.02337
H	0.40589	1.44360	1.11105	C	-3.46155	-0.67385	-1.66223
C	-0.92755	-0.31368	0.63950	C	-4.59558	-0.30210	-0.94128
C	-0.44370	-1.75069	0.92250	C	-4.49493	-0.06854	0.42739
H	-1.03582	-2.62497	0.70205	C	-3.26391	-0.19278	1.06811
H	-0.32019	0.02150	-0.21601	H	-1.33455	-1.08142	-1.57425
O	-0.69038	0.46483	1.75933	H	-3.53466	-0.86809	-2.72819
H	0.55468	-1.89142	1.30592	H	-5.55379	-0.20371	-1.44237
Br	0.73819	-2.18777	-1.27076	H	-5.37643	0.20785	0.99857
C	-2.38119	-0.29732	0.17255	H	-3.18033	0.00267	2.13230
C	-2.74778	-0.90730	-1.03070	C	2.82547	0.71513	1.19036
C	-4.06858	-0.86311	-1.46298	H	3.34011	2.17477	-0.36576
C	-5.03627	-0.21033	-0.70123	H	2.80130	0.56258	-0.95318
C	-4.67385	0.39608	0.49722	H	3.05084	1.48868	1.93727
C	-3.35084	0.35217	0.93122	C	3.92058	-0.35525	1.17877
H	-1.98627	-1.41281	-1.61994	H	1.88297	0.24358	1.48548
H	-4.34384	-1.33948	-2.39927	H	3.59627	-1.13859	0.48321
H	-6.06724	-0.17735	-1.04071	H	3.97361	-0.80537	2.17635
H	-5.42411	0.90042	1.09965	C	5.29832	0.17337	0.78389
H	-3.04786	0.81317	1.86542	H	5.30592	0.54807	-0.24502
C	2.93428	0.14209	1.05111	H	6.05046	-0.61778	0.84248
H	3.77204	0.96861	-0.78128	H	5.61775	0.98952	1.44254
H	2.31900	-0.05130	-1.00411	O	-1.13682	-2.39137	2.55368
H	3.48610	0.85410	1.67830	H	-0.81893	-3.22348	2.90904
C	3.62071	-1.22831	1.05350	H	-0.87995	-0.39879	2.89843
H	1.93631	0.03120	1.48968				
H	3.00565	-1.91997	0.46526	TS da reação de hidrólise em BMIm Cl			
H	3.62896	-1.59911	2.08456	C	1.06427	1.75131	0.44149
C	5.04973	-1.21376	0.51214	N	0.53692	2.95183	0.19190
H	5.07623	-0.97984	-0.55696	N	2.14577	1.61049	-0.32548
H	5.51993	-2.19277	0.63556	C	1.30373	3.60121	-0.75251
H	5.66849	-0.47608	1.03612	H	1.06868	4.59134	-1.10657
O	-1.16878	-1.63842	2.76001	C	2.31341	2.75339	-1.07938
H	-0.47944	-1.98357	3.33501	H	3.12271	2.85942	-1.78287
H	-0.98072	-0.59866	2.62175	C	-0.71019	3.40641	0.79697
Diol formado na reação de hidrólise em BMIm Br				H	-1.38921	3.74581	0.01398
				H	-1.15339	2.55096	1.31078
C	0.44441	2.28959	0.48892	H	-0.51686	4.21675	1.50206
N	-0.74977	2.47408	-0.07232	C	2.89363	0.35120	-0.48485
N	1.28215	1.81716	-0.42851	H	0.56643	0.99680	1.12562
C	-0.66964	2.10342	-1.39780	C	-0.87311	-0.56941	0.38684
H	-1.53473	2.10680	-2.03874	C	-0.44753	-2.04865	0.36315
C	0.60188	1.68178	-1.61925	H	-1.08853	-2.83763	0.00193

H	-0.29124	-0.10132	-0.42340	H	4.00472	2.44062	-1.80262
O	-0.54814	-0.03062	1.62003	C	-0.03301	4.37492	-0.62751
H	0.55260	-2.30194	0.67734	H	0.24882	5.30896	-0.13506
Cl	0.60485	-2.09155	-1.80697	H	-0.44509	4.59511	-1.61484
C	-2.34432	-0.40721	0.01309	H	-0.78753	3.86169	-0.03138
C	-2.80170	-0.78558	-1.25213	C	2.88144	0.47552	-0.12729
C	-4.13769	-0.60785	-1.59479	H	0.14008	1.73657	0.81771
C	-5.02921	-0.04869	-0.68076	C	-1.15038	0.23247	0.54026
C	-4.57576	0.32929	0.57898	C	-0.77144	-1.08898	1.22104
C	-3.23775	0.15056	0.92307	H	-1.44678	-1.93055	1.25346
H	-2.10009	-1.21718	-1.96239	H	-0.61342	0.25386	-0.41587
H	-4.48478	-0.90524	-2.57990	O	-0.69229	1.28336	1.35364
H	-6.07202	0.08926	-0.95045	H	0.26397	-1.25293	1.48182
H	-5.26649	0.75968	1.29857	I	0.28017	-2.53082	-1.04112
H	-2.86230	0.43144	1.90152	C	-2.64467	0.31981	0.27173
C	3.01151	-0.41985	0.82564	C	-3.25910	-0.61680	-0.56426
H	3.87604	0.62221	-0.87847	C	-4.62369	-0.53645	-0.81877
H	2.35969	-0.26007	-1.22369	C	-5.38713	0.47783	-0.24406
H	3.60996	0.15707	1.54247	C	-4.77609	1.41346	0.58421
C	3.62370	-1.80720	0.60657	C	-3.40881	1.33589	0.83996
H	2.01405	-0.54227	1.26198	H	-2.66262	-1.40260	-1.02183
H	2.98091	-2.36593	-0.08439	H	-5.09093	-1.26727	-1.47149
H	3.60514	-2.33922	1.56425	H	-6.45259	0.53839	-0.44380
C	5.05637	-1.78209	0.07433	H	-5.36419	2.20713	1.03547
H	5.10615	-1.37595	-0.94095	H	-2.92217	2.06141	1.48222
H	5.47234	-2.79211	0.03437	C	2.84899	0.25573	1.38308
H	5.70818	-1.17599	0.71392	H	3.90112	0.38864	-0.51039
O	-1.10731	-2.26905	2.21496	H	2.26825	-0.27936	-0.63306
H	-0.42197	-2.75307	2.68495	H	3.52203	0.97255	1.87072
H	-0.86996	-1.23630	2.27868	C	3.22524	-1.17804	1.77112
				H	1.83866	0.47975	1.74282
				H	2.52641	-1.87671	1.29301
				H	3.09680	-1.28548	2.85484
				C	4.65428	-1.57028	1.39479
				H	4.78756	-1.61407	0.30964
				H	4.90114	-2.55995	1.78785
				H	5.38101	-0.85621	1.79878
				O	-1.24895	-0.46429	2.95921
				H	-0.58186	-0.79309	3.57075
				H	-0.98247	0.46565	2.68319
TS da reação de hidrólise em BMIm I							
C	1.20517	2.30542	-0.11504				
N	1.11549	3.49418	-0.74946				
N	2.39710	1.80587	-0.50516				
C	2.23200	3.74121	-1.52636				
H	2.35037	4.63958	-2.11057				
C	3.04249	2.66649	-1.37167				