



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**EFEITOS DE MODIFICAÇÕES NAS FUNÇÕES DE ONDA
EMPREGADAS NOS CÁLCULOS DE
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DE
ACETILENOS E ETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS (C_2HX e
 C_2H_3X): UM ESTUDO QUIMIOMÉTRICO**

KELSON CARVALHO LOPES

SAPIENTIA ÆDIFICAT

***João Pessoa – PB - Brasil
Setembro/2008***



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**EFEITOS DE MODIFICAÇÕES NAS FUNÇÕES DE ONDA EMPREGADAS
NOS CÁLCULOS DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E
VIBRACIONAIS DE ACETILENOS E ETILENOS MONO-
SUBSTITUÍDOS (C_2HX e C_2H_3X): UM ESTUDO QUIMIOMÉTRICO**

KELSON CARVALHO LOPES*

**Tese de Doutorado apresentada
como requisito para obtenção do
título de Doutor em Química pela
Universidade Federal da Paraíba**

Orientador: Prof. Dr. Mozart Neves Ramos

2ª Orientadora: Profa. Dra. Regiane C.M.U de Araujo

***Bolsista CNPq**

**João Pessoa – PB - Brasil
Setembro/2008**

Aprovada pela banca examinadora:

Prof. Dr. Mozart Neves Ramos
Departamento de Química Fundamental/CCEN/UFPE – Recife – PE - Brasil
(Orientador)

Profa. Dra. Regiane C.M.U de Araujo
Departamento de Química/CCEN/UFPB-Campus I – João Pessoa – Paraíba - Brasil
(2ª Orientadora)

Prof. Dr. João Bosco Paraíso da Silva
Departamento de Química Fundamental/CCEN/UFPE – Recife – PE - Brasil
(Membro Titular Externo)

Profa. Dra. Maria Fernanda Pimentel Avelar
Departamento de Química Industrial/Engenharia Química/CT/UFPE
Recife – PE – Brasil
(Membro Titular Externo)

Prof. Dr. Sidney Ramos de Santana
Departamento de Química/CCEN/UFPB-Campus I – João Pessoa – Paraíba - Brasil
(Membro Titular Interno)

Prof. Dr. Edvan Cirino da Silva
Departamento de Química/CCEN/UFPB-Campus I – João Pessoa – Paraíba - Brasil
(Membro Titular Interno)

Dedicatória

Aos Meus Pais(Moaci e Isabel), Irmãos (Kennedy, Kleyton e Klebson).

Agradecimentos

- *Ao Prof. Dr. Mozart Neves Ramos, primeiramente pela orientação e, depois, como o ser humano que me ajudou em um dos momentos mais difíceis de minha vida. Meu muito obrigado pelo convívio e oportunidade de aprendizado no período do doutorado. Sou e, sempre serei, grato por tudo que fez por mim.*
- *À Profª. Dra. Regiane de Cássia Maritan Ugulino de Araujo, que nestes quase 10 anos de convivência entre iniciação científica, mestrado e doutorado, veio me orientando nas questões acadêmicas e pessoais.*
- *Aos Profªs. Drs. Mário César Ugulino de Araújo, Elizete Ventura do Monte, Silmar Andrade do Monte, Cláudia de Figueiredo Braga, Sidney Santana e Gerd Bruno da Rocha por ajudarem no crescimento do grupo de Química Teórica do LQOC.*
- *A Prof. Dr. Antonio Bezerra de Carvalho, sempre atencioso e prestativo em sanar as minhas dúvidas de Química Orgânica.*
- *Ao Prof. Juracy Régis de Lucena Júnior, pela amizade, paciência em comprar os componentes eletrônicos que precisei, quando de sua estadia em Portugal, apesar de seu tempo escasso para isso.*
- *Ao Arquimedes Mariano Pereira, pela amizade e solidariedade, sempre disposto a ajudar quando precisei.*
- *A Tarsila Gabriel Castro, pela amizade e por deixar que a transformasse numa “sacoleira de luxo” para satisfazer meus caprichos, trazendo de Portugal meus componentes eletrônicos.*
- *A Isabelle, Vanessa Medeiros e Liana, pela amizade e convívio que temos no laboratório.*
- *A Lucy, Aline, Vanessa, Alana, Luis, Higo, Ítalo, e os outros IC's que chegaram agora e já estão vestindo a camisa do laboratório, auxiliando o grupo a crescer.*
- *Ao CNPq pela bolsa concedida.*

RESUMO

Este trabalho retrata um estudo quimiométrico dos efeitos de modificações de funções de onda sobre propriedades estruturais e vibracionais calculadas de acetilenos e etilenos mono-substituídos. Para realizar o estudo quimiométrico foram empregadas as técnicas estatísticas multivariadas de Planejamento Fatorial de Dois Níveis e de Análise de Componentes Principais com os objetivos de determinar os efeitos mais significativos que acompanham as modificações decorrentes dos seguintes fatores: (a) aumento da camada valência no conjunto de base (Efeito Val), (b) a inclusão ou não de funções difusas (Efeito Dif), (c) a inclusão ou não de funções de polarização (Efeito Pol), e (d) a inclusão ou não de correlação eletrônica na função de onda (Efeito Corr). Estes efeitos principais e suas correspondentes interações foram analisados por estas duas técnicas multivariadas no estudo das distâncias de ligação, freqüências e intensidades de estiramentos no infravermelho dos osciladores HC e CC em acetilenos e etilenos mono-substituídos, ou seja, C_2HX e C_2H_3X com $X = H, CH_3, CCH, Cl, F$ e CN .

Os resultados revelaram que, em geral, para essas propriedades, os efeitos principais Val, Dif, Pol e Corr são significativos, assim como alguns poucos efeitos de interação de segunda ordem, especialmente Val-Pol e Pol-Corr, para construir modelos algébricos para as distâncias e freqüências vibracionais HC e CC. Estes modelos podem ser úteis, por sua vez, para prever estas propriedades de outras moléculas não integrantes do conjunto de treinamento. Para as intensidades vibracionais, não foi possível construir tais modelos, em função dos elevados valores dos desvios-padrão com relação aos valores médios destes efeitos, revelando que estes efeitos dependem fortemente da natureza eletrônica do substituinte. Gráficos normais de probabilidade foram usados na identificação da significância estatística destes efeitos. De todos, o de correlação eletrônica foi de longe o mais significativo.

A análise de componentes principais foi útil para escolher as melhores funções de onda para descrever as distâncias e freqüências de estiramento HC e CC para esses sistemas moleculares levando em conta seus correspondentes valores experimentais. Para as propriedades estudadas, a primeira componente principal já foi capaz, em geral, de explicar mais de 97% da variância total dos dados originais.

Palavras-chave: *Ab initio*; DFT, Planejamento Fatorial; Análise de Componentes Principais; acetilenos mono-substituídos, etilenos mono-substituídos.

ABSTRACT

This work presents a chemometric study to analyze the effect of wave function modifications on calculated properties in mono-substituted acetylenes and ethylenes. In this sense, we have employed multivariate statistical techniques of two-level factorial design and principal component analysis to determine the more significant effects that explain these modifications to taking into account the following factors: (a) the use of a 6-31G or a 6-311G valence basis set (Effect Val), (b) the presence or absence of diffuse functions (Effect Dif), (c) the presence or absence of polarization functions (Effect Pol) and finally, (d) the inclusion or not of the electron correlation by using B3LYP density functional or MP2 second-order Møller-Plesset perturbation corrections to the Hartree-Fock level of calculation. These principal effects as well as their corresponding interactions have been analyzed using these two statistical techniques in order to study to following properties: bond lengths and infrared stretching frequencies and intensities for the HC and CC oscillators in C_2HX and C_2H_3X with $X = H, CH_3, F, Cl, CN$ and CCH .

In general, our results reveal that the Val, Dif, Pol and Corr principal effects are significant as well as some order-second interaction effects, especially the Val-Pol and Pol-Corr effects to explain how these wave function modifications affect these calculated properties and thus, to build algebraic models to predict these properties of molecules not participating the original training set. Unfortunately, it is not possible to build these models to infrared intensities. For these latter, the standard deviations of the average effects are relatively large indicating a strong dependency with the substituent electronic nature in C_2HX and C_2H_3X . By far, the Corr principal effect is the most important one on the HC and CC distance and frequency values.

The principal component analyses have revealed that, in general, these calculated properties in terms of HC and CC distances and frequencies can be adequately described by a single principal component. Furthermore, these analyses have been useful to determine the wave functions that better reproduce their experimental values.

Keywords: *Ab initio*; DFT; Factorial Design; Principal Component Analysis; monosubstituted acetylenes; monosubstituted ethylenes.

SUMARIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS	5
RESUMO	6
ABSTRACT	7
PUBLICAÇÕES	15
I. ÍNDICE DE ABREVIATURAS	16
II. ÍNDICE DE FIGURAS	18
III. ÍNDICE DE TABELAS	25
I. INTRODUÇÃO	1
I.A. ACETILENO	7
I.A.1. PRINCIPAIS REAÇÕES DO ACETILENO	8
I.A.2. QUÍMICA DE REPPE	9
I.A.3. APLICAÇÕES	11
I.B. ETILENO	12
I.B.1. ESTRUTURA	12
I.B.2. HISTÓRICO	13
I.B.3. PRODUÇÃO	14
I.B.4. EMPREGO	15
I.B.5. PREPARAÇÃO EM LABORATÓRIO	16
I.B.6. PRINCIPAIS REAÇÕES QUÍMICAS	16
I.B.7. ADIÇÕES À LIGAÇÃO DUPLA	17
I.B.8. ETILENO COMO UM HORMÔNIO PARA AS PLANTAS	17
I.B.9. BIOSÍNTESE DO ETILENO NAS PLANTAS	18
I.C. SUBSTITUINTES X	21

II. MÉTODOS QUÂNTICOS E FUNÇÕES DE ONDA	23
II.A. MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA	23
II.A.1. HARTREE—FOCK	25
II.A.1.1. O Método Hartree—Fock	26
II.A.1.2. O Método de Hartree—Fock—Roothaan	32
II.A.2. A CORRELAÇÃO ELETRÔNICA	35
II.A.3. MÉTODO MØLLER-PLESSET	37
II.A.4. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)	40
II.B.1. FUNÇÕES DE BASE	49
II.B.2. BASES DE VALÊNCIA DESDOBRADA	52
II.B.2.1. Funções de Polarização	53
II.B.2.2. Funções Difusas	55
II.B.3. BASES DE DUNNING	56
III. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL E MÉTODO DE WILSON	59
III.A. ESPECTROSCOPIA	59
III.A.1. MÉTODOS DE ESPECTROSCOPIA	60
III.A.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	61
III.A.2.1. Análise Experimental dos Modos Fundamentais	62
III.A.2.2. Análise das Coordenadas Normais	63
III.A.2.3. cálculo de Constantes de Força e Análise Vibracional usando Dados Experimentais	64
III.A.2.4. Método de Wilson	65
IV. TÉCNICAS ESTATÍSTICAS MULTIVARIADAS	71
IV.A. PLANEJAMENTO FATORIAL (FD) DE DOIS NÍVEIS.	71
IV.B. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)	75
V. PROCEDIMENTOS	79
V.A. OTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA MOLECULAR.	79
V.A.1. ALGORITMO “STEEPEST-DESCENT” – MINIMIZAÇÃO DE ENERGIA	80

V.A.2. MÉTODO DOS GRADIENTES CONJUGADOS, ALGORITMO “BERNY”.	82
V.B. FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS.	83
V.C. PLANEJAMENTO FATORIAL (FD) 2⁴	84
V.C.1. COEFICIENTES DE CONTRASTE	85
V.C.2. EFEITOS SIGNIFICATIVOS	86
V.D. ANALISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).	86
V.E. OBJETIVOS	87
<u>VI. COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO H-C, C=C E C≡C</u>	<u>89</u>
VI.A. DISTÂNCIA DE LIGAÇÃO H-C EM H-C≡C-X.	89
VI.A.1. PLANEJAMENTO FATORIAL (FD) 2 ⁴ DA LIGAÇÃO H-C EM H-C≡C-X.	89
VI. (a) O Efeito Principal, 4 .	94
VI. (b) O Efeito Principal, 1 .	95
VI. (c) O Efeito Principal, 2 .	95
VI. (d) O Efeito Principal, 3 .	95
VI. (e) O Efeito de Interação, 34 .	96
VI. (f) O Efeito de Interação, 13 .	98
VI. (g) B3LYP ou MP2.	99
VI.A.2. ANALISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).	100
VI.A.3. MÉTODOS POS-HARTREE-FOCK.	102
VI.B. DISTÂNCIA DE LIGAÇÃO C≡C NOS ACETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS .	104
VI.B.1. PLANEJAMENTO FATORIAL (FD) 2 ⁴ DA LIGAÇÃO C≡C NOS ACETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	104
VI. (a) O Efeito Principal, 4 .	109
VI. (b) O Efeito Principal, 1 .	110
VI. (c) O Efeito de Interação, 13 .	110
VI. (d) O Efeito de Interação, 34 .	113
VI. (e) O Efeito de Interação, 14 .	114
VI. (f) B3LYP ou MP2.	115
VI.B.2. ANALISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).	117
VI.B.3. ERRO DA MÉDIA QUADRÁTICA (RMS)	118
VI.B.4. MÉTODOS POS-HARTREE-FOCK.	119
VI.C. DISTÂNCIA DE LIGAÇÃO H-C NOS ETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	120
VI.C.1. PLANEJAMENTO FATORIAL (FD) 2 ⁴ DA LIGAÇÃO H-C NOS ETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	120

VI. (a) O Efeito Principal, 4 .	125
VI. (b) O Efeito Principal, 3 .	126
VI. (c) O Efeito de Interação, 34 .	126
VI. (d) O Efeito de Interação, 13 .	128
VI. (e) O Efeito de Interação, 14 .	130
VI. (f) O Efeito de Interação, 134 .	131
VI. (g) B3LYP ou MP2.	132
VI.C.2. ANALISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).	134
VI.C.3. MÉTODOS POS-HARTREE-FOCK.	136
VI.D. DISTÂNCIA DE LIGAÇÃO C=C NOS ETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	137
VI.D.1. PLANEJAMENTO FATORIAL (FD) 2 ⁴ DA LIGAÇÃO C=C NOS ETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	137
VI. (a) O Efeito Principal, 4 .	142
VI. (b) O Efeito Principal, 3 .	143
VI. (c) O Efeito Principal, 2 .	143
VI. (d) O Efeito Principal, 1 .	143
VI. (e) O Efeito de Interação, 13 .	143
VI. (f) O Efeito de Interação, 12 .	145
VI. (g) O Efeito de Interação, 34 .	146
VI. (h) O Efeito de Interação, 134 .	147
VI. (i) O Efeito de Interação, 14 .	148
VI. (j) B3LYP ou MP2.	149
VI.D.2. ANALISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).	151
VI.D.3. ERRO DA MÉDIA QUADRÁTICA (<i>RMS</i>),	152
VI.D.4. MÉTODOS POS-HARTREE-FOCK.	153
VII. FREQUÊNCIAS DE ESTIRAMENTO H-C, C=C E C≡C	155
VII.A. FREQUÊNCIA DE ESTIRAMENTO H-C NOS ACETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	155
VII.A.1. PLANEJAMENTO FATORIAL (FD) 2 ⁴ , FREQUÊNCIA DE ESTIRAMENTO H-C NOS ACETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	155
VII. (a) O Efeito Principal, 4 .	159
VII. (b) O Efeito Principal, 1 e 2 .	160
VII. (c) O Efeito Principal, 3 .	160
VII. (d) O Efeito de Interação, 34 .	161

VII. (e) O Efeito de Interação, 13 .	162
VII. (f) O Efeito de Interação, 14 e 13 .	163
VII. (g) B3LYP ou MP2.	165
VII.A.2. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).	166
VII.A.3. MÉTODOS POS-HARTREE-FOCK.	168
VII.B. FREQUÊNCIA DE ESTIRAMENTO C≡C NOS ACETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	169
VII.B.1. PLANEJAMENTO FATORIAL (FD) 2 ⁴ , FREQUÊNCIA DE ESTIRAMENTO C≡C NOS ACETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	169
VII. (a) O Efeito Principal, 4 .	173
VII. (b) O Efeito Principal, 3 .	174
VII. (c) O Efeito Principal, 1 e 2 .	175
VII. (d) O Efeito de Interação, 12 .	175
VII. (e) O Efeito de Interação, 34 .	178
VII. (f) B3LYP ou MP2.	179
VII.B.2. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).	180
VII.B.3. ERRO DA MÉDIA QUADRÁTICA (<i>RMS</i>),	181
VII.B.4. MÉTODOS POS-HARTREE-FOCK.	182
VII.C. FREQUÊNCIA DE ESTIRAMENTO H-C NOS ETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	183
VII.C.1. PLANEJAMENTO FATORIAL (FD) 2 ⁴ , FREQUÊNCIAS DE ESTIRAMENTO H-C NOS ETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	183
VII. (a) O Efeito Principal, 4 .	187
VII. (b) O Efeito Principal, 1 .	188
VII. (c) O Efeito Principal, 2 .	188
VII. (d) O Efeito Principal, 3 .	189
VII. (e) O Efeito de Interação, 34 .	189
VII. (f) B3LYP ou MP2.	191
VII.C.2. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).	192
VII.C.3. MÉTODOS POS-HARTREE-FOCK.	194
VII.D. FREQUÊNCIA DE ESTIRAMENTO C=C NOS ETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	195
VII.D.1. PLANEJAMENTO FATORIAL (FD) 2 ⁴ , FREQUÊNCIAS DE ESTIRAMENTO C=C NOS ETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	195
VII. (a) O Efeito Principal, 4 .	199
VII. (b) Os Efeitos Principais, 1, 2 e 3 .	200
VII. (c) O Efeito de Interação, 34 .	200

XII

VII. (d) B3LYP ou MP2.	202
VII.D.2. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).	203
VII.D.3. ERRO DA MÉDIA QUADRÁTICA (<i>RMS</i>),	204
VII.D.4. MÉTODOS POS-HARTREE-FOCK.	205
VIII. INTENSIDADES DE ESTIRAMENTO H-C, C=C E C≡C	207
VIII.A. INTENSIDADES DE ESTIRAMENTO NO INFRAVERMELHO H-C NOS ACETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	207
VIII.A.1. PLANEJAMENTO FATORIAL (FD) 2 ⁴ , DAS INTENSIDADES DE ESTIRAMENTO NO INFRAVERMELHO H-C NOS ACETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	207
VIII. (a) O Efeito de Interação, 34 .	212
VIII.A.2. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).	213
VIII.B. INTENSIDADE DE ESTIRAMENTO NO INFRAVERMELHO C≡C NOS ACETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	214
VIII.B.1. PLANEJAMENTO FATORIAL (FD) 2 ⁴ , DAS INTENSIDADES DE ESTIRAMENTO C≡C NOS ACETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	214
VIII.B.2. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).	218
VIII.C. INTENSIDADES DE ESTIRAMENTO NO INFRAVERMELHO H-C NOS ETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	220
VIII.C.1. PLANEJAMENTO FATORIAL (FD) 2 ⁴ , DAS INTENSIDADES DE ESTIRAMENTO NO INFRAVERMELHO H-C NOS ETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	220
VIII. (a) O Efeito de Interação, 13 .	225
VIII.C.2. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).	226
IX. ANÁLISE GLOBAL DOS RESULTADOS E COMPARAÇÃO.	229
IX.A. DISTÂNCIA DE LIGAÇÃO H-C EM H-C≡C-X.	229
IX.A.1. RESULTADO DO PLANEJAMENTO FATORIAL (FD) 2 ⁴ DA LIGAÇÃO H-C NOS ACETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	229
IX.B. DISTÂNCIA DE LIGAÇÃO C≡C EM H-C≡C-X.	233
IX.B.1. RESULTADO DO PLANEJAMENTO FATORIAL (FD) 2 ⁴ DA LIGAÇÃO C≡C NOS ACETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	233
IX.C. DISTÂNCIA DE LIGAÇÃO H-C EM H₂C=CXH.	236
IX.C.1. RESULTADO DO PLANEJAMENTO FATORIAL (FD) 2 ⁴ DA LIGAÇÃO H-C NOS ETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	236
IX.D. DISTÂNCIA DE LIGAÇÃO C=C EM H₂C=CXH.	239
	XIII

IX.D.1. RESULTADO PLANEJAMENTO FATORIAL (FD) 2 ⁴ DA LIGAÇÃO C=C NOS ETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	239
IX.E. FREQUÊNCIA DE ESTIRAMENTO H-C NOS ACETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	244
IX.E.1. RESULTADO DO PLANEJAMENTO FATORIAL (FD) 2 ⁴ PARA A FREQUÊNCIA DE ESTIRAMENTO H-C NOS ACETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	244
IX.F. FREQUÊNCIA DE ESTIRAMENTO C≡C NOS ACETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	247
IX.F.1. RESULTADO DO PLANEJAMENTO FATORIAL (FD) 2 ⁴ PARA A FREQUÊNCIA DE ESTIRAMENTO C≡C NOS ACETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	247
IX.G. FREQUÊNCIA DE ESTIRAMENTO H-C NOS ETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	250
IX.G.1. RESULTADO DO PLANEJAMENTO FATORIAL (FD) 2 ⁴ PARA A FREQUÊNCIA DE ESTIRAMENTO H-C NOS ETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	250
IX.H. FREQUÊNCIA DE ESTIRAMENTO C=C NOS ETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	253
IX.H.1. RESULTADO DO PLANEJAMENTO FATORIAL (FD) 2 ⁴ PARA A FREQUÊNCIA DE ESTIRAMENTO C=C NOS ETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	253
<u>X. CONCLUSÕES.</u>	<u>259</u>
X.A. COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO NOS ACETILENOS E ETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	259
X.B. FREQUÊNCIAS DE ESTIRAMENTO EM ACETILENOS E ETILENOS MONO-SUBSTITUÍDOS.	261
<u>XI. PERSPECTIVAS FUTURAS.</u>	<u>264</u>
<u>XII. BIBLIOGRAFIA</u>	<u>266</u>
<u>XIII. APÊNDICE A:</u>	<u>279</u>
XIII.A. REGRAS DE SELEÇÃO	279
<u>XIV. APÊNDICE B:</u>	<u>284</u>
XIV.A. ANÁLISE POR MEIO DE GRÁFICOS NORMAIS	284

Publicações

Artigos completos publicados em periódicos decorrentes deste trabalho.

1. **Lopes, Kelson C.**, Fragoso, Wallace D., RAMOS, Mozart N., Pereira, Arquimedes M., ARAÚJO, Regiane C. M. U.
Effects of wave function modifications on calculated H-C and C≡C stretching frequencies.
International Journal of Quantum Chemistry. , v.108, p.2374 - 2385, 2008.
2. **LOPES KC**, RAMOS, Mozart N., TAVARES, Alessandra M., ARAÚJO, Regiane C. M. U.
Effects of wave function modifications on calculated carbon-carbon triple bond lengths.
Journal of Molecular Structure. Theochem. , v.758, p.253 - 258, 2006.
3. **LOPES KC**, RAMOS, Mozart N., VENTURA, Elizete, ARAÚJO, Regiane C. M. U.
Effects of wave function modifications on calculated carbon-hydrogen bond lengths.
Journal of Molecular Structure. Theochem. , v.760, p.21 - 27, 2006.

Congressos

1. **LOPES, K**, ARAUJO, R, RUSU, V, RAMOS, M
THE USE OF 24 FACTORIAL DESIGN TO STUDY THE EFFECTS OF WAVE FUNCTION MODIFICATIONS ON CALCULATED HC AND CC STRETCHING FREQUENCIES IN H₂C=CHX AND HC≡C In: XXIV European Congress on Molecular Spectroscopy, **Croácia**
XXIV European Congress on Molecular Spectroscopy. , 2008.
2. ARAÚJO, Regiane C. M. U., **LOPES KC**, RAMOS, M. N.
Effects of Wave Function Modifications on Calculated H-C and CC Stretching Frequencies.
In: XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2007, **Poços de Caldas.**
XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica. , 2007. p.108 – 108

I. ÍNDICE DE ABREVIATURAS

AM1 – Austin **M**odel **1**

AUG – **A**ugmented

CASSCF – **C**omplete **A**ctive **S**pace **S**elf-**C**onsistent **F**ield

CC – **C**oupled **C**luster

CC-pv5Z – **C**orrelation **C**onsistent **P**olarized **V**alence **Q**uintuple-**Z**eta

CC-pv6Z – **C**orrelation **C**onsistent **P**olarized **V**alence **S**extuple-**Z**eta

CC-pvDZ – **C**orrelation **C**onsistent **P**olarized **V**alence **D**ouble-**Z**eta

CC-pvQZ – **C**orrelation **C**onsistent **P**olarized **V**alence **Q**uadruple-**Z**eta

CC-pvTZ – **C**orrelation **C**onsistent **P**olarized **V**alence **T**riple-**Z**eta

CGTO – **C**ontracted **G**aussian-**T**ype **O**rbitals

CI – **C**onfiguration **I**nteractions

CID – **C**onfiguration **I**nteraction with all **D**ouble Substitutions

CISD – **C**onfiguration **I**nteraction with all **S**ingle and **D**ouble Substitutions

CT – **C**harge **T**ransfer

DFT – **D**ensity **F**unctional **T**heory

DZ – **D**ouble **Z**eta

FD – **F**actorial **D**esign

GGA – **G**eneralized **G**radient **A**pproximation

GTO – **G**aussian **T**ype **O**rbitals

HB – **H**ydrogen **B**ond

HF – **H**artree-**F**ock

HK – **H**ohenberg-**K**ohn

KS – **K**ohn-**S**ham

KS-SCF – **K**ohn **S**ham-**S**elf **C**onsistent **F**ield

LDA – **L**ocal **D**ensity **A**pproximation

MBPT – **M**any **B**ody **P**erturbation **T**heory

MPPT – **M**øller-**P**lesset **P**erturbation **T**heory

OMT – **O**rbital **M**olecular **T**heory

PC – **P**rincipal **C**omponent

PCA – **P**rincipal **C**omponent **A**nalysis
PM3 – **P**arameterized **M**odel number **3**
QTAIM – **Q**uantum **T**heory **A**toms in **M**olecules
RHF – **R**estricted **H**artree-**F**ock
RMS – **R**oot **M**ean **S**quare Error
ROHF – **R**estricted **O**pen-Shell **H**artree-**F**ock
SCF – **S**elf **C**onsistent **F**ield
STO – **S**later **T**ype **O**rbitals
STO-3G - **S**later-**T**ype-**O**rbitals simulated by **3** **G**aussians
TZ – **T**riple **Z**eta
UHF - **U**nrestricted **H**artree-**F**ock

II. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I-1 Formação dos orbitais moleculares “ σ ” (sigma) e “ π ” (pi) na molécula de acetileno. Adaptado da Ref.(30)	7
Figura I-2 Formação dos orbitais moleculares “ σ ”(sigma) e “ π ”(pi) na molécula do etileno. Adaptado da Ref.(42)	13
Figura I-3 Biossíntese do etileno nas plantas	19
Figura II-1: Representação esquemática do orbital 1s para funções de base STO e GTO.	50
Figura II-2. Esquema de uma base de valência desdobrada:	52
Figura II-3. O OM formado pela interação entre a combinação anti-simétrica do orbital 1s do H e o orbital p_x do oxigênio. As interações da ligação são realçadas misturando-se uma pequena quantidade do caráter d_{xz} do oxigênio no OM.	54
Figura III-1. Esquema de absorção no infravermelho de ligações químicas características, ν em cm^{-1} . 63	
Figura IV-1. Representação esquemática dos fatores empregados nos cálculos versus as respostas (propriedades estruturais e vibracionais dos acetilenos e etilenos mono-substituídos).	72
Figura IV-2. Projeção dos pontos \boxtimes e \boxplus em referência às variáveis X_1 e X_2 na Componente Principal, PC1 e PC2 são ortogonais.....	76
Figura V-1. Representação do caminho do algoritmo “steepest-descent” em uma dimensão.	81
Figura VI-1. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a distância de ligação H-C no $\text{H}-\text{C}\equiv\text{CCl}$, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica.....	92
Figura VI-2. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a distância de ligação H-C no $\text{H}-\text{C}\equiv\text{CCl}$, quando a correção MP2 é aplicada para incluir a correlação eletrônica.	93
Figura VI-3. Variação da resposta, interação 34, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação H-C no $\text{H}-\text{C}\equiv\text{CCH}_3$, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å	96
Figura VI-4. Variação da resposta, interação 34, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação H-C no $\text{H}-\text{C}\equiv\text{CCH}_3$, quando a correção MP2 é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å	97
Figura VI-5. Variação da resposta, interação 13, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação H-C no $\text{H}-\text{C}\equiv\text{CCH}_3$, quando a correção MP2 é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å	98
Figura VI-6. Variação da resposta com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação H-C no $\text{H}-\text{C}\equiv\text{CCH}_3$, quando B3LYP e MP2 são utilizados para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å	99
Figura VI-7. Gráfico da componente principal, PC1, para a distância H-C em $\text{HC}\equiv\text{CHX}$ com $X = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{CN}, \text{CCH}$ e CH_3	100

Figura VI-8. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a distância de ligação C≡C no H-C≡CH, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica.....	107
Figura VI-9. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a distância de ligação C≡C no H-C≡CH, quando a correção MP2 é aplicada para incluir a correlação eletrônica.	108
Figura VI-10. Variação da resposta, interação 13, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação C≡C no H-C≡CCH ₃ , quando a correção MP2 é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.	111
Figura VI-11. Variação da resposta, interação 13, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação C≡C no H-C≡CCH ₃ , quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.....	112
Figura VI-12. Variação da resposta, interação 34, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação C≡C no H-C≡CCH ₃ , quando a correção MP2 é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.	114
Figura VI-13. Variação da resposta, interação 14, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação C≡C no H-C≡CCH ₃ , quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.....	115
Figura VI-14. Variação da resposta com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação C≡C no H-C≡CCH ₃ , quando B3LYP e MP2 são utilizados para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.....	116
Figura VI-15. Gráfico da componente principal, PC1, para a distância C≡C em HC≡CHX com X= H, F, Cl, CN, CCH e CH ₃	117
Figura VI-16. Gráfico rms distância H-C versus distância C≡C em HC≡CHX com X= H, F, Cl, CN, CCH e CH ₃	118
Figura VI-17. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a distância de ligação H-C no H ₂ C=CH-F, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica.	123
Figura VI-18. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a distância de ligação H-C no H ₂ C=CH-CH ₃ , quando a correção MP2 é aplicada para incluir a correlação eletrônica.	124
Figura VI-19. Variação da resposta, interação 34, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação H-C no H ₂ C=CH-CH ₃ , quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.....	127
Figura VI-20. Variação da resposta, interação 34, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação H-C no H ₂ C=CH-CH ₃ , quando a correção MP2 é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.	128
Figura VI-21. Variação da resposta, interação 13, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação H-C no H ₂ C=CH-CH ₃ , quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.....	129

Figura VI-22. Variação da resposta, interação 13, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação H-C no $H_2C=CH-CH_3$, quando a correção MP2 é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å	130
Figura VI-23. Variação da resposta, interação 14, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação H-C no $H_2C=CH-CH_3$, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å	131
Figura VI-24. Variação da resposta, interação 134, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação H-C no $H_2C=CH-CH_3$, quando a correção MP2 é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å	132
Figura VI-25. Variação da resposta com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação H-C no $H_2C=CH-CH_3$, quando B3LYP e MP2 são utilizados para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å	133
Figura VI-26. Gráfico da componente principal, PC1, para a distância H-C em $H_2C=CHX$ com X= H, F, Cl, CN e CH_3	134
Figura VI-27. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a distância de ligação C=C no $H_2C=CH-CH_3$, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica.	140
Figura VI-28. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a distância de ligação C=C no $H_2C=CH-H$, quando a correção MP2 é aplicada para incluir a correlação eletrônica	141
Figura VI-29. Variação da resposta, interação 13, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação C=C no $H_2C=CH-CH_3$, quando a correção MP2 é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å	144
Figura VI-30. Variação da resposta, interação 12, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação C=C no $H_2C=CH-CH_3$, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å	145
Figura VI-31. Variação da resposta, interação 34, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação C=C no $H_2C=CH-CH_3$, quando a correção MP2 é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å	146
Figura VI-32. Variação da resposta, interação 134, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação C=C no $H_2C=CH-CH_3$, quando a correção MP2 é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å	147
Figura VI-33. Variação da resposta, interação 14, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação C=C no $H_2C=CH-CH_3$, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å	148
Figura VI-34. Variação da resposta com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação C=C no $H_2C=CH-CH_3$, quando B3LYP e MP2 são utilizados para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å	150

Figura VI-35. Gráfico da componente principal, PC1, para a distância C=C em $H_2C=CHX$ com $X=H, F, Cl, CN$ e CH_3 .	151
Figura VI-36. Gráfico rms distância H-C versus distância C=C em $H_2C=CHX$ com $X=H, F, Cl, CN$ e CH_3 .	152
Figura VII-1. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a frequência de estiramento H-C no $H-C\equiv CF$, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica.	158
Figura VII-2. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a frequência de estiramento H-C no $H-C\equiv CF$, quando a correção MP2 é aplicada para incluir a correlação eletrônica.	159
Figura VII-3. Variação da resposta, interação 34, com os níveis dos três fatores, para a frequência de estiramento H-C no $H-C\equiv CCH_3$, quando a correção MP2 é utilizada para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em cm^{-1} .	161
Figura VII-4. Variação da resposta, interação 13, com os níveis dos três fatores, para a frequência de estiramento H-C no $H-C\equiv CCH_3$, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em cm^{-1} .	163
Figura VII-5. Variação da resposta, interação 14, com os níveis dos três fatores, para a frequência de estiramento H-C no $H-C\equiv CCH_3$, quando a correção MP2 é utilizada para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em cm^{-1} .	164
Figura VII-6. Variação da resposta com os níveis dos três fatores, para a frequência de estiramento H-C no $H-C\equiv CCH_3$, quando B3LYP e MP2 são utilizados para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em cm^{-1} .	165
Figura VII-7. Gráfico da componente principal, PC1, para a frequência de estiramento H-C em $HC\equiv CHX$ com $X=H, F, Cl, CN, CCH$ e CH_3 .	166
Figura VII-8. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a frequência de estiramento $C\equiv C$ no $H-C\equiv CF$, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica.	172
Figura VII-9. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a frequência de estiramento $C\equiv C$ no $H-C\equiv CF$, quando a correção MP2 é aplicada para incluir a correlação eletrônica.	173
Figura VII-10. Variação da resposta, interação 12, com os níveis dos três fatores, para a frequência de estiramento $C\equiv C$ no $H-C\equiv CCH_3$, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em cm^{-1} .	176
Figura VII-11. Variação da resposta, interação 12, com os níveis dos três fatores, para a frequência de estiramento $C\equiv C$ no $H-C\equiv CCH_3$, quando a correção MP2 é utilizada para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em cm^{-1} .	177
Figura VII-12. Variação da resposta, interação 34, com os níveis dos três fatores, para a frequência de estiramento $C\equiv C$ no $H-C\equiv CCH_3$, quando a correção MP2 é utilizada para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em cm^{-1} .	178

Figura VII-13. Variação da resposta com os níveis dos três fatores, para a frequência de estiramento a distância da ligação C=C no H-C≡CCH ₃ , quando B3LYP e MP2 são utilizados para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em cm ⁻¹	179
Figura VII-14. Gráfico da componente principal, PC1, para a frequência de estiramento C=C em HC≡CHX com X= H, F, Cl, CN, CCH e CH ₃	180
Figura VII-15. Gráfico rms frequência de estiramento H-C versus frequência de estiramento C=C em HC≡CHX com X= H, F, Cl, CN, CCH e CH ₃	181
Figura VII-16. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a frequência de estiramento H-C no H ₂ -CCH-F, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica.	186
Figura VII-17. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a frequência de estiramento H-C no H ₂ -CCH-F, quando a correcao MP2 é aplicada para incluir a correlação eletrônica.	187
Figura VII-18. Variação da resposta, interação 34, com os níveis dos três fatores, para a frequência de estiramento H-C no H ₂ -CCH-CH ₃ , quando a correção MP2 é utilizada para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em cm ⁻¹	190
Figura VII-19. Variação da resposta com os níveis dos três fatores, para a frequência de estiramento H-C no H ₂ -CCH-CH ₃ quando B3LYP e MP2 são utilizados para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em cm ⁻¹	191
Figura VII-20. Gráfico da componente principal, PC1, para a frequência de a frequência de estiramento H-C em H ₂ C=CHX com X= H, F, Cl, CN e CH ₃	192
Figura VII-21. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a frequência de estiramento C=C no H ₂ -C=CH-H, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica.	198
Figura VII-22. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a frequência de estiramento C=C no H ₂ -C=CH-H, quando a correcao MP2 é aplicada para incluir a correlação eletrônica.	199
Figura VII-23. Variação da resposta, interação 34, com os níveis dos três fatores, para a frequência de estiramento C=C no H ₂ -C=CH-CH ₃ , quando a correção MP2 é utilizada para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em cm ⁻¹	201
Figura VII-24. Variação da resposta com os níveis dos três fatores, para a frequência de estiramento C=C no H ₂ -C=CH-CH ₃ , quando B3LYP e MP2 são utilizados para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em cm ⁻¹	202
Figura VII-25. Gráfico da componente principal, PC1 para a frequência de estiramento C=C em H ₂ C=CHX com X= H, F, Cl, CN e CH ₃	203
Figura VII-26. Gráfico rms frequência de estiramento H-C versus frequência de estiramento C=C em H ₂ C=CHX com X= H, F, Cl, CN e CH ₃	204
Figura VIII-1. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a intensidade de estiramento H-C no H-C≡CCH ₃ , quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica.	210

Figura VIII-2. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a intensidade de estiramento H-C no $H-C\equiv CCH_3$, quando a correção MP2 é aplicada para incluir a correlação eletrônica.....	211
Figura VIII-3. Variação da resposta, interação 34, com os níveis dos três fatores, para a intensidade de estiramento H-C no $H-C\equiv C-F$. Os números são dados em km/mol.....	212
Figura VIII-4. Gráfico da componente principal, PC1, para a intensidade de estiramento H-C em $HC\equiv CHX$ com $X=H, F, Cl, CN, CCH$ e CH_3	213
Figura VIII-5. Gráfico da componente principal, PC1 e PC2, auto-escalonada para a intensidade de estiramento $C\equiv C$ em $HC\equiv CHX$ com $X=H, F, Cl, CN, CCH$ e CH_3	218
Figura VIII-6. Gráfico da componente principal, PC1 e PC2, para a intensidade de estiramento $C\equiv C$ em $HC\equiv CHX$ com $X=H, F, Cl, CN, CCH$ e CH_3	219
Figura VIII-7. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a intensidade de estiramento H-C no H_2CCH-H , quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica.	223
Figura VIII-8. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a intensidade de estiramento H-C no H_2CCH-H , quando a correção MP2 é aplicada para incluir a correlação eletrônica.....	224
Figura VIII-9. Variação da resposta, interação 13, com os níveis dos três fatores, para a intensidade de estiramento H-C no $H_2C=CH-H$. Os números são dados em km/mol.....	225
Figura VIII-10. Gráfico da componente principal, PC1 e PC2, auto-escalonada para a intensidade de estiramento H-C em $H_2C=CHX$ com $X=H, F, Cl, CN$ e CH_3	226
Figura VIII-11. Gráfico da componente principal, PC1, para a intensidade de a intensidade de estiramento H-C em $H_2C=CHX$ com $X=H, F, Cl, CN$ e CH_3	227
Figura IX-1. Gráfico da distância de estiramento H-C prevista pelas equações IX-3 e IX-4 contra os correspondentes valores calculados para HCN. Ambos os valores calculado e previsto são mostrados na Tabela IX-1. O coeficiente de correlação (R^2) é 0,9548. Os números são dados em Å.....	232
Figura IX-2. Gráfico da distância de estiramento $C\equiv C$ prevista pelas equações IX-7 e IX-8 contra os correspondentes valores calculados para $CH_3C\equiv CCH_3$. Ambos os valores calculado e previsto são mostrados na Tabela IX-2. O coeficiente de correlação (R^2) é 0,9961. Os números são dados em Å.....	235
Figura IX-3. Gráfico da distância de estiramento H-C prevista pelas equações IX-11 e IX-12 contra os correspondentes valores calculados para $H_2-CCHOH$. Ambos os valores calculado e previsto são mostrados na Tabela IX-3. O coeficiente de correlação (R^2) é 0,9888. Os números são dados em Å.....	238
Figura IX-4. Gráfico da distância de estiramento $C=C$ prevista pelas equações IX-15 e IX-16 contra os correspondentes valores calculados para $H_2C=CHOH$. Ambos os valores calculado e previsto são mostrados na Tabela IX-4. O coeficiente de correlação (R^2) é 0,9843. Os números são dados em Å.....	241
Figura IX-5. Gráfico das frequências de estiramento H-C prevista pelas equações IX-19 e IX-20 contra os correspondentes valores calculados para HCN. Ambos os valores calculado e previsto são mostrados na Tabela IX-5. O coeficiente de correlação (R^2) é 0,9945. Os números são dados em cm^{-1}	246

- Figura IX-6. Gráfico das frequências de estiramento $C\equiv C$ prevista pelas equações IX-23 e IX-24 contra os correspondentes valores calculados para $CH_3C\equiv CCH_3$. Ambos os valores calculado e previsto são mostrados na Tabela IX-6. O coeficiente de correlação (R^2) é 0,9926. Os números são dados em cm^{-1}249
- Figura IX-7. Gráfico das frequências de estiramento H-C prevista pelas equações IX-27 e IX-28 contra os correspondentes valores calculados para H_2-C_2HOH . Ambos os valores calculado e previsto são mostrados na Tabela IX-7. O coeficiente de correlação (R^2) é 0,9928. Os números são dados em cm^{-1}252
- Figura IX-8. Gráfico das frequências de estiramento C=C prevista pelas equações IX-31 e IX-32 contra os correspondentes valores calculados para $H_2C=CHOH$. Ambos os valores calculado e previsto são mostrados na Tabela IX-8. O coeficiente de correlação (R^2) é 0,9934. Os números são dados em cm^{-1}255
- Figura XIV-1. (a) Gráfico da densidade de probabilidade numa distribuição normal padronizada. A probabilidade acumulada correspondente a um valor x_1 é a área sob a curva à esquerda de x_1 . (b) Probabilidade acumulada na escala cartesiana usual. (c) O gráfico da Figura (b), num eixo de probabilidade normal. Note que a escala da probabilidade acumulada não é mais linear. O ponto correspondente à probabilidade acumulada de x_1 (0,25) não está no ponto intermediário entre 0,0 e 0,5, e sim muito mais próximo de 0,5.285
- Figura XIV-2. Amostragem aleatória de dez elementos numa distribuição normal padronizada. Cada elemento representa uma região cuja área é igual a 1/10 da área total sob a curva.287
- Figura XIV-3. (a) Probabilidades acumuladas para uma amostra de dez elementos, extraídos aleatoriamente de uma população normal padronizada, numa escala cartesiana comum. (b) Os mesmos pontos, num gráfico de probabilidade normal.288

III. ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela I-1. Funções de base e métodos quânticos utilizados para descrever uma variedade de investigações a respeito de moléculas de acetileno e etileno e de seus derivados.</i>	2
<i>Tabela II-1: Composição em termos de funções de base primitivas e contraídas para o conjunto de base correlacionada e consistente.</i>	57
<i>Tabela IV-1. Fatores e níveis usados no planejamento fatorial 2^4 dos acetilenos/etilenos mono-substituídos.</i>	73
<i>Tabela V-1. Funções de onda usadas no Planejamento Fatorial 2^4 para obtenção de propriedades de interesse dos acetilenos e etilenos mono-substituídos.</i>	84
<i>Tabela V-2. Coeficientes de contraste para um planejamento fatorial 2^4.</i>	85
<i>Tabela VI-1. Valores calculados das distâncias H-C para as moléculas do conjunto de treinamento em \AA.</i>	89
<i>Tabela VI-2 Resultados dos efeitos principais e de interação (\AA) para a distância H-C nas moléculas do conjunto de treinamento usando o funcional B3LYP. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1, sendo que aqueles representados por mais de um número se referem aos efeitos de interação.</i>	90
<i>Tabela VI-3 Resultados dos efeitos principais e de interação (\AA) para a distância H-C nas moléculas do conjunto de treinamento usando o tratamento MP2. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1, sendo que aqueles representados por mais de um número se referem aos efeitos de interação.</i>	91
<i>Tabela VI-4. Comparação entre o método e o conjunto de base (em azul) que melhor descreveram os dados experimentais e métodos pos-hartree-fock e as bases de Dunning, para a distância da ligação H-C em acetilenos mono-substituídos. Os números são dados em \AA.</i>	103
<i>Tabela VI-5. Distâncias $\text{C}\equiv\text{C}$ para os acetilenos mono-substituídos. Os números são dados em \AA.</i>	104
<i>Tabela VI-6 – Efeitos principais e de interação (\AA) para a distância $\text{C}\equiv\text{C}$ nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo B3LYP como correlação eletrônica.</i>	105
<i>Tabela VI-7 – Efeitos principais e de interação (\AA) para a distância $\text{C}\equiv\text{C}$ nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo MP2 como correlação eletrônica.</i>	106
<i>Tabela VI-8. Comparação entre o método e o conjunto de base (em azul) que melhor descreveram os dados experimentais e métodos pos-hartree-fock e as bases de Dunning, para a distância da ligação $\text{C}\equiv\text{C}$ em acetilenos mono-substituídos. Os números são dados em \AA.</i>	119
<i>Tabela VI-9. Distâncias H-C para os etilenos mono-substituídos. Os números são dados em \AA.</i>	120
<i>Tabela VI-10 Efeitos principais e de interação (\AA) para a distância H-C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo B3LYP como correlação eletrônica.</i>	121
<i>Tabela VI-11 Efeitos principais e de interação (\AA) para a distância H-C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo MP2 como correlação eletrônica.</i>	122

Tabela VI-12. Comparação entre o método e o conjunto de base (em azul) que melhor descreveram os dados experimentais e métodos pos-hartree-fock e as bases de Dunning, para a distância da ligação H-C em etilenos mono-substituídos. Os números são dados em Å.....	136
Tabela VI-13. Distâncias C=C para os etilenos mono-substituídos. Os números são dados em Å.....	137
Tabela VI-14 – Efeitos principais e de interação (Å) para a distância C=C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo B3LYP como correlação eletrônica.....	138
Tabela VI-15 – Efeitos principais e de interação (Å) para a distância C=C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo MP2 como correlação eletrônica.....	139
Tabela VI-16. Comparação entre o método e o conjunto de base (em azul) que melhor descreveram os dados experimentais e métodos pos-hartree-fock e as bases de Dunning, para a distância da ligação C=C em etilenos mono-substituídos. Os números são dados em Å.....	153
Tabela VII-1. Freqüência de estiramento H-C para os acetilenos mono-substituídos. Os números são dados em cm^{-1}	155
Tabela VII-2 Efeitos principais e de interação (cm^{-1}) para a freqüência de estiramento H-C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo B3LYP como correlação eletrônica.....	156
Tabela VII-3 Efeitos principais e de interação (cm^{-1}) para a freqüência de estiramento H-C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo MP2 como correlação eletrônica.....	157
Tabela VII-4. Comparação entre o método e o conjunto de base (em azul) que melhor descreveram os dados experimentais e métodos pos-hartree-fock e as bases de Dunning, para as freqüências de estiramento H-C em acetilenos mono-substituídos. Os números são dados em cm^{-1}	168
Tabela VII-5. Freqüência de estiramento C≡C para os acetilenos mono-substituídos. Os números são dados em cm^{-1}	169
Tabela VII-6 – Efeitos principais e de interação (cm^{-1}) para a freqüência de estiramento C≡C nos acetilenos mono-substituídos. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo B3LYP como correlação eletrônica.....	170
Tabela VII-7 – Efeitos principais e de interação (cm^{-1}) para a freqüência de estiramento C≡C nos acetilenos mono-substituídos. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo MP2 como correlação eletrônica.....	171
Tabela VII-8. Comparação entre o método e o conjunto de base (em azul) que melhor descreveram os dados experimentais e métodos pos-hartree-fock e as bases de Dunning, para as freqüências de estiramento C≡C em acetilenos mono-substituídos. Os números são dados em cm^{-1}	182
Tabela VII-9. Freqüência de estiramento H–C para os etilenos mono-substituídos. Os números são dados em cm^{-1}	183

Tabela VII-10 Efeitos principais e de interação (cm^{-1}) para a frequência de estiramento H-C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo B3LYP como correlação eletrônica.	184
Tabela VII-11 Efeitos principais e de interação (cm^{-1}) para a frequência de estiramento H-C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo MP2 como correlação eletrônica.	185
Tabela VII-12. Comparação entre o método e o conjunto de base (em azul) que melhor descreveram os dados experimentais e métodos pos-hartree-fock e as bases de Dunning, para as frequências de estiramento H-C em etilenos mono-substituídos. Os números são dados em cm^{-1}	194
Tabela VII-13. Frequências de estiramento C=C para os etilenos mono-substituídos. Os números são dados em cm^{-1}	195
Tabela VII-14 – Efeitos principais e de interação (cm^{-1}) para a frequência de estiramento C=C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo B3LYP como correlação eletrônica.	196
Tabela VII-15 – Efeitos principais e de interação (cm^{-1}) para a frequência de estiramento C=C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo MP2 como correlação eletrônica.	197
Tabela VII-16. Comparação entre o método e o conjunto de base (em azul) que melhor descreveram os dados experimentais e métodos pos-hartree-fock e as bases de Dunning, para as frequências de estiramento C=C em etilenos mono-substituídos. Os números são dados em cm^{-1}	205
Tabela VIII-1. Intensidade de estiramento H-C para os acetilenos mono-substituídos. Os números são dados em Km.mol^{-1}	207
Tabela VIII-2 Efeitos principais e de interação (Km.mol^{-1}) para a intensidade de estiramento H-C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo B3LYP como correlação eletrônica.	208
Tabela VIII-3 Efeitos principais e de interação (Km.mol^{-1}) para a intensidade de estiramento H-C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo MP2 como correlação eletrônica.	209
Tabela VIII-4. Intensidade de estiramento C=C para os acetilenos mono-substituídos. Os números são dados em Km.mol^{-1}	214
Tabela VIII-5 – Efeitos principais e de interação (Km.mol^{-1}) para a intensidade de estiramento C=C nos acetilenos mono-substituídos. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo B3LYP como correlação eletrônica.	215
Tabela VIII-6 – Efeitos principais e de interação (Km.mol^{-1}) para a intensidade de estiramento C=C nos acetilenos mono-substituídos. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo MP2 como correlação eletrônica.	216

Tabela VIII-7. Intensidade de estiramento H–C para os etilenos mono-substituídos. Os números são dados em Km.mol^{-1}	220
Tabela VIII-8 Efeitos principais e de interação (Km.mol^{-1}) para a intensidade de estiramento H-C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo B3LYP como correlação eletrônica.....	221
Tabela VIII-9 Efeitos principais e de interação (Km.mol^{-1}) para a intensidade de estiramento H-C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo MP2 como correlação eletrônica.	222
Tabela IX-1. Valores calculados e previstos para as distâncias de estiramento H-C na molécula HCN. Os valores previstos foram obtidos das equações IX-3 e IX-4. Unidades em Å.	231
Tabela IX-2. Valores calculados e previstos para as distâncias de estiramento $\text{C}\equiv\text{C}$ na molécula $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$. Os valores previstos foram obtidos das equações IX-7 e IX-8. Unidades em Å.....	234
Tabela IX-3. Valores calculados e previstos para as distâncias de estiramento H-C em $\text{H}_2\text{-CCHOH}$. Os valores previstos foram obtidos das equações IX-11 e IX-12. Unidades em Å.....	237
Tabela IX-4. Valores calculados e previstos para as distâncias de estiramento $\text{C}=\text{C}$ na molécula $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOH}$. Os valores previstos foram obtidos das equações IX-15 e IX-16. Unidades em Å.....	240
Tabela IX-5. Valores calculados e previstos para as frequências de estiramento H-C na molécula HCN. Os valores previstos foram obtidos das equações IX-19 e IX-20. Unidades em Å.....	245
Tabela IX-6. Valores calculados e previstos para as frequências de estiramento $\text{C}\equiv\text{C}$ na molécula $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$. Os valores previstos foram obtidos das equações IX-23 e IX-24. Unidades em Å.....	248
Tabela IX-7. Valores calculados e previstos para as frequências de estiramento H-C na molécula $\text{H}_2\text{-C}_2\text{HOH}$. Os valores previstos foram obtidos das equações IX-27 e IX-28. Unidades em Å.....	251
Tabela IX-8. Valores calculados e previstos para as frequências de estiramento $\text{C}=\text{C}$ na molécula $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOH}$. Os valores previstos foram obtidos das equações IX-31 e IX-32. Unidades em Å.....	254
Tabela X-1. Resumo dos resultados do Planejamento Fatorial 2^4 (FD) e da Análise de Componentes Principais (PCA) para os Comprimentos de Ligação nos Acetilenos (em azul) e nos Etilenos (em vermelho) Mono-substituídos. O “o” indica que o efeito é significativo para aquela propriedade.....	259
Tabela X-2. Resumo dos resultados do Planejamento Fatorial 2^4 (FD) e da Análise de Componentes Principais (PCA) para os valores de Frequência de Estiramento nos Acetilenos (em azul) e nos Etilenos (em vermelho) Mono-substituídos. . O “o” indica que o efeito é significativo para aquela propriedade.....	261

- Capítulo I: Introdução



I. Introdução

A Química procura explicar a forma como os átomos se combinam a fim de formar as moléculas e, como predizer suas reatividades a partir de propriedades estruturais, eletrônicas e espectroscópicas inerentes a essas moléculas. Isto tem permitido, por exemplo, o desenvolvimento de novos materiais com uma infinidade de aplicações, além do planejamento racional de novos fármacos^[1,2]. Nesse contexto, os métodos de estrutura eletrônica Químico Quânticos têm se apresentado como uma ferramenta útil no estudo de propriedades dos mais variados sistemas moleculares. O interesse por esses métodos vem crescendo, não só pelos resultados confiáveis e cada vez mais precisos das propriedades calculadas, como também, pelo crescente avanço de desempenho dos computadores nas últimas décadas, tanto no contexto do desenvolvimento de *hardware*, bem como, de *softwares* específicos para essa área.

Os métodos de Química Computacional podem ser divididos em duas principais categorias: Métodos de Campo de Força¹ e Métodos Quânticos², sendo estes últimos compreendidos pelos métodos semi-empíricos, *ab initio* e teoria do funcional da densidade (DFT-*Density Functional Theory*). Os métodos de campo de força são fundamentados na mecânica clássica, onde a ligação química é representada por modelos simples do tipo massa-mola e a estrutura eletrônica é desconsiderada. Já os métodos quânticos, baseados na Teoria dos Orbitais Moleculares (OMT-*Orbital Molecular Theory*), tratam com rigor a estrutura eletrônica das moléculas, empregando funções de onda em diferentes níveis de cálculos.

¹ Baseados em Mecânica Molecular

² Baseados na Teoria dos Orbitais Moleculares

A Tabela I-1 ilustra a utilização de diversas funções de base, bem como, os respectivos métodos quânticos empregados para descrever diferentes propriedades envolvendo os dois tipos de hidrocarbonetos investigados nesse trabalho, o acetileno, o etileno e alguns de seus derivados mono-substituídos, durante os últimos quinze anos.

Estes estudos não somente revelam o grande potencial desses métodos para a obtenção com relativa precisão de diferentes propriedades moleculares, como também, o grande número de artigos dedicados às moléculas de interesse neste trabalho. Aqui podemos destacar os estudos relativos às propriedades vibracionais, às densidades eletrônicas originárias de cálculos usando a Teoria Quântica AIM (*QTAIM-Quantum Theory of Atoms in Molecules*) e a interpretação das Ligações de Hidrogênio (*HB-Hydrogen Bond*) envolvendo essas moléculas, incluindo o processo de Transferência de Carga intermolecular (*CT-Charge Transfer*).

Tabela I-1. Funções de base e métodos quânticos utilizados para descrever uma variedade de investigações a respeito de moléculas de acetileno e etileno e de seus derivados.

Referência	Tipos de investigação	Sistemas	Método/Base
[3]	Mecanismo de reação via cálculos quânticos	Reação de adição de ozônio com acetileno e etileno	CCSD, CCSD(T), CCSDT e CCSDT(Q)/cc-pVDZ
[4]	Densidade eletrônica via QTAIM, Espectroscopia IV com isolamento em matriz	Acetileno---furano	CCSD(T), DFT-SAPT, MP2/6-31G(d,p) MP2/6-311++G(d,p) cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ e cc-pVTZ
[5]	Espectroscopia IV harmônica, Ligação de hidrogênio, Espectroscopia IV com isolamento em matriz	1,2-dimetoxietano	B3LYP e MP2/6-31++G**
[6]	Espectroscopia IV harmônica, Ligação de hidrogênio, Cargas NBO	Fenol---acetileno	B3LYP, PW1PW91, PBE1PBE/631++G(d,p) MP2/6-31++G(d,p)

Continuação da Tabela I-1

Referência	Tipo de Investigação	Sistemas	Método/Base
[7]	Densidade eletrônica via QTAIM, Ligação de hidrogênio	$C_2H_2 \cdots 2(HF)$	B3LYP/6-311++G(d,p)
[8]	Cálculos quânticos para obter propriedades estruturais (geométrias)	$XCH=CH_2$ (X = F, Cl, Br, CH_3 , CH_2CH_3 , CH_2F , CHO).	RHF/6-311G(d) MP2/6-311G(d)
[9]	Polimerização	Metil-acetileno, Metil-diacetileno, Metil-triacetileno Dimetil-diacetileno	MP2/cc-pVDZ, MP2/cc-pVTZ
[10]	Estudo quântico da Reação de ciclo-adição	Dicloro-alquil-idenesilileno e etileno	MP2/6-31G*, B3LYP/6-31G*, CCSD(T)//MP2/6-31G* CCSD(T)//B3LYP/6-31G*
[11]	Estudo quântico da polarizabilidade e 1° hiperpolarizabilidade, ótica não-linear	$HC=C-X$ (X = F, Cl, Br, OH, SH, BH_2 , NH_2 , CH_3 , e SiH_3)	B3LYP e MP2, AUG-cc-pVDZ
[12]	Estudo quântico das Ligações de hidrogênio em <i>clusters</i>	$HCCH \cdots (H_2)_n$ $n = 1$ a 6	full CI/AUG-cc-pVTZ
[13]	Estudo quântico de Ligações de hidrogênio, e dos espectros rotacionais	Etileno---HX (X = F, Cl, Br)	MP2/6-311++G(2d,2p)
[14]	Estudo quântico da Entalpia de dissociação, complexos de hidrogênio, espectros IV harmônicos	$C_2H_2 \cdots HCl$ $C_2H_4 \cdots HCl$	Hartree Fock, DFT/B3LYP 6-311G(3df,3pd) 6-311++G(3df,3pd)
[15]	Estudo quântico de Ligação de hidrogênio, Espectroscopia IV com isolamento em matriz	Complexo $C_2H_2 \cdots C_2H_4$	HF, MP2 e B3LYP com 6-31G(d,p), 6-311++G(2d,2p).
[16]	Estrutura eletrônica	Cátion do etileno	CCSD(T)/cc-pVTZ
[17]	Estudo quântico do efeito cooperativo em <i>clusters</i> , Energia de decomposição	$HCCH \cdots (CH_3Cl)_2$, $HCCH \cdots (CH_2Cl_2)_2$, $HCCH \cdots (CHCl_3)_2$	MP2/6-311+G(df,pd) //MP2/6-31G(d,p)
[18]	Estudo quântico da transferência de carga, Ligação de hidrogênio	Acetileno---HX	MP2/6-311++G**
[19]	Estudo quântico de propriedades estruturais, energéticas e vibracionais de complexos de hidrogênio	Acetileno---HF ou HCl	HF/6-311G, HF/6-311G**, HF/6-311++G**, MP2/6-311G** e MP2/6-311++G**
[20]	Estudo quântico da Reação de ciclo-adição	Etileno e o 4H-pirazol	B3LYP, B3P86/6-31G*
[21]	Estudo quântico de freqüências harmônicas, Efeito da anarmonicidade	Etileno	MP2/6-31G

Como pode ser visto, as funções de onda (níveis de cálculo e conjuntos de base) empregadas nos estudos ilustrados na Tabela I-1 são bem diversificadas em tamanho. Um aspecto importante que deve ser chamado a atenção, e que nos motiva neste trabalho, é o fato de que a energia pode ser gradualmente melhorada para funções de base mais elaboradas, mas que por outro lado isto não assegura que outras propriedades moleculares sejam gradualmente melhoradas. Além disso, observa-se algumas vezes que a simples mudança no conjunto de base provoca mudanças significativas nos valores de propriedades calculadas, para um determinado nível de cálculo. Naturalmente, isto também se aplica para diferentes níveis de cálculo para um determinado conjunto de base. Esta flutuação, tanto pode ocorrer no cálculo de uma mesma propriedade, como também para um conjunto de propriedades de interesse. Outro aspecto interessante refere-se ao fato de que funções de base que fornecem boas estimativas para as frequências vibracionais de um determinado oscilador em um grupo funcional, não fornecem, necessariamente, valores igualmente bons para suas respectivas intensidades no infravermelho.

Pensando assim, podemos dizer que o cálculo de propriedades moleculares usando diferentes funções de base pode ser tratado como um problema estatístico multivariado. Em outras palavras, os efeitos de diversas características da função de onda, tais como, a inclusão ou não de funções de polarização e/ou de funções difusas, assim como, a inclusão ou não de correlação eletrônica no nível de cálculo, podem ser tratados a partir de análises estatísticas multivariadas. Já há alguns anos, Bruns e colaboradores^[22,23] têm sido bem sucedidos ao tratar este tipo de problema usando preferencialmente duas técnicas estatísticas multivariadas: o Planejamento Fatorial (FD-*Factorial Design*)^[24,25] e a Análise de Componentes Principais (PCA-*Principal Component Analysis*)^[24,26,27]. Estas técnicas têm sido aplicadas para estudar o efeito

de mudanças das funções de base e dos níveis de cálculos sobre os valores das freqüências vibracionais e intensidades no infravermelho das espécies isoméricas *cis*- e *trans*-difluoro e dicloroetilenos. Por exemplo, esses resultados mostraram que as freqüências de estiramento das ligações H-C dos *cis*- e *trans*-difluoro e dicloroetilenos seguem modelos fatoriais quase idênticos^[23]. Além disso, considerando as 16 diferentes funções de base usadas no Planejamento Fatorial desses trabalhos, foi verificado que a função de onda que melhor descreve as freqüências de estiramento H-C, para todas as espécies consideradas, é exatamente a mesma ao considerar os valores experimentais disponíveis na literatura. Por outro lado, as respectivas intensidades de estiramento H-C no infravermelho seguem modelos fatoriais diferentes para cada uma das espécies moleculares. Uma situação análoga, também ocorre para os modos de deformação H-C no plano e fora do plano molecular dos sistemas investigados. As freqüências de deformação H-C calculadas variam com as modificações da função de onda de maneira muito similar porém, isto não se aplica às correspondentes intensidades calculadas. Uma análise semelhante também foi realizada para os osciladores C-F e C-Cl^[23].

Nesses trabalhos, Bruns e colaboradores mostraram um importante caminho para compreender, de forma racional, o efeito das modificações das funções de base empregadas nos cálculos de freqüências e intensidades vibracionais, ao aplicar conjuntamente as duas técnicas estatísticas multivariadas supracitadas. Eles também mostraram como determinar as melhores funções de base que podem, simultaneamente, descrever um conjunto de propriedades moleculares.

Nesse contexto, fica cada vez mais evidente que o planejamento estatístico é importante de forma que, um número mínimo de cálculos seja realizado para obter os melhores resultados. A análise multivariada, por componentes principais, dos resultados obtidos via cálculos

empregando a Teoria de Orbitais Moleculares pode levar também a uma considerável simplificação na interpretação desses resultados, especialmente se existir correlação entre os parâmetros calculados.

Este trabalho tem como foco principal compreender como as modificações nas funções de base afetam o cálculo de propriedades moleculares do acetileno, etileno e de seus derivados mono-substituídos, ou seja, C_2HX e C_2H_3X , com $X=H, F, Cl, CCH, CN$ e CH_3 . Particularmente, o estudo tem como propriedades centrais as distâncias de ligação e as frequências de estiramento das ligações $C\equiv C$, $C=C$ e $H-C$ presentes nessas moléculas. Nesse sentido, quatro fatores associados às funções de base serão considerados:

- (i) **O uso do conjunto de base com aumento nas funções que descrevem as camadas de valência dos átomos, ou seja, a mudança de 6-31G para 6-311G,**
- (ii) **A presença ou não de funções difusas no conjunto de base, (++)**
- (iii) **A presença ou não de funções de polarização, (d,p) e**
- (iv) **A inclusão ou não de correlação eletrônica, com MP2 e DFT/B3LYP.**

Por conseguinte, estamos diante de um problema multivariado, o Planejamento Fatorial 2^4 de dois níveis destes quatro fatores, gera dezesseis funções de base, formando todas as combinações possíveis^[24,25].

Entretanto, antes de entrar no problema propriamente dito, acreditamos que seja interessante fazer uma breve revisão da química do acetileno e etileno, assim como do efeito de cada um dos substituintes X nos acetilenos e etilenos mono-substituídos, onde $X= H, F, Cl, CCH, CN$ e CH_3 , procurando expressar a influência de cada X sobre as ligações $C\equiv C$, $C=C$ e $H-C$ presentes nas moléculas sob análise nesse trabalho.

I.A. ACETILENO

O acetileno foi descoberto em 1836 por Edmund Davy^[28] que o identificou como um "novo carbureto de hidrogênio". Foi redescoberto em 1860 pelo químico francês Marcellin Berthelot^[29], que o denominou de "acetileno". O Prêmio Nobel Nils Gustaf Dalé³ ficou cego devido a uma explosão do acetileno.

Com relação às propriedades do acetileno⁴, ele é o composto orgânico mais simples pertencente ao grupo dos hidrocarbonetos insaturados, os alcinos⁵, apresentando, portanto, uma ligação tripla entre os dois átomos de carbono, conforme pode ser visualizado na Figura I-1.

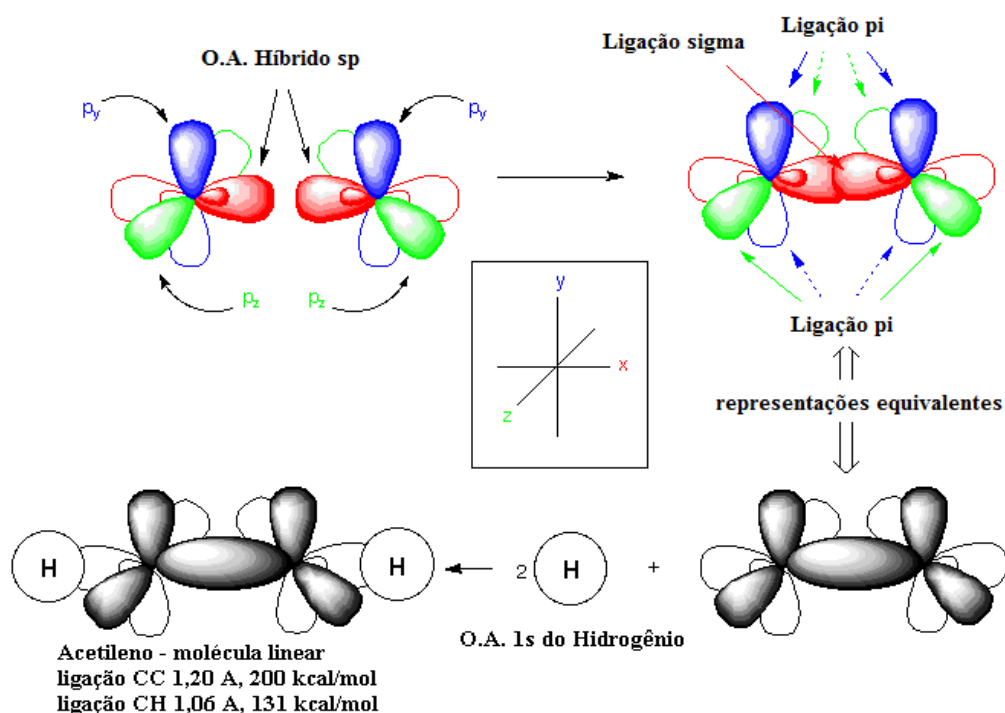


Figura I-1 Formação dos orbitais moleculares " σ " (*sigma*) e " π " (*pi*) na molécula de acetileno. Adaptado da Ref. ^[30]

³ Nils Gustaf Dalén (30 de Novembro de 1869 - 9 de Dezembro de 1937) foi um físico sueco e fundador da AGA (American Gas Association). Recebeu em 1912 o prêmio Nobel da Física pela invenção de reguladores automáticos para reservatórios de gás de iluminação.

⁴ Nome IUPAC: etino, C_2H_2

⁵ Hidrocarbonetos acíclicos que contêm uma tripla ligação.

I.A.1. Principais Reações do Acetileno

- Acima de 400 °C (673 K) começa a pirólise⁶ do acetileno, que é uma temperatura relativamente baixa quando se trata de um hidrocarboneto⁷. Os produtos principais são o dímero vinil acetileno⁸ e benzeno. Em temperaturas acima de 900 °C (1173 K), o produto principal será fuligem.
- Usando o acetileno, Berthelot foi o primeiro a mostrar que um composto alifático poderia dar origem a um composto aromático, ao aquecer o acetileno em um tubo de vidro para produzir o benzeno acrescido de certa quantidade de tolueno. Berthelot oxidou o acetileno para produzir o ácido acético⁹ e o ácido oxálico¹⁰. Ele mostrou que o acetileno poderia ser reduzido ao etileno e ao etano.
- A polimerização do acetileno com catalisadores de Ziegler-Natta¹¹ produz películas de poliacetileno¹².
- Na reação de Kutscheroff^{13[31]}, o acetileno é hidratado ao acetaldeído¹⁴ na presença de um sal de mercúrio como o brometo de mercúrio(II)¹⁵. Antes do advento do processo de Wacker^[32] esta reação era conduzida em uma escala industrial^[33].

⁶ Processo onde ocorre uma ruptura da estrutura molecular original de um determinado composto pela ação do calor.

⁷ Normalmente, a temperatura de combustão adiabática (do grego *adiabáticos impenetrável* sem perda de calor) para o carvão mineral é por volta de 1500°C, cerca de 2000°C para o óleo e 2200°C para o gás natural.

⁸ C₄H₄

⁹ Nome IUPAC: Ácido etanóico, CH₃COOH

¹⁰ Nome IUPAC: Ácido etanodióico, C₂H₂O₄ (anidro)

¹¹ Tipicamente baseados em cloretos de titânio e compostos organometálicos de alquil alumínio (C₂H₅)₃Al.

¹² Nome IUPAC: polietileno, (C₂H₂)_nO. Poliacetileno é uma "corrente" de moléculas de carbono alternando ligações duplas e simples, foi o primeiro semicondutor orgânico a ser descoberto; a reação com iodo produz um material extremamente condutor.

¹³ Criada em 1881, pelo químico russo Mikhail Kutscheroff.

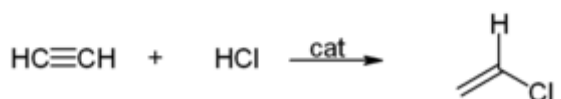
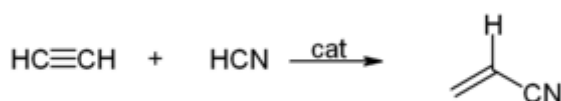
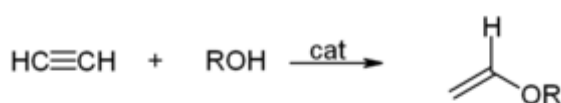
¹⁴ Nome IUPAC: Etanal, C₂H₄O

¹⁵ HgBr₂

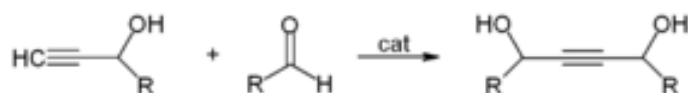
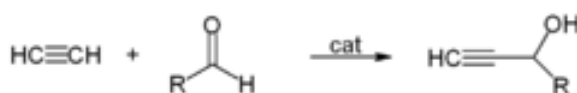
I.A.2. Química de Reppe

Walter Reppe^[34] descobriu que o acetileno poderia reagir sob altas pressões empregando os catalisadores de metais pesados para fornecer industrialmente produtos químicos significativos:

- O Acetileno pode reagir com o álcool, o cianeto de hidrogênio, o cloreto de hidrogênio, ou os ácidos carboxílicos¹⁶ para gerar compostos de vinila^{17[35-37]}:



- O acetileno pode também reagir com os aldeídos¹⁸, ligado a um radical alifático ou aromático para fornecer um etino diol^{19[35-37]}:



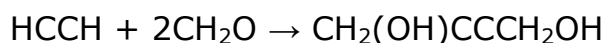
¹⁶ Ácidos orgânicos caracterizados pela presença do grupo carboxila (grupo orgânico COOH , presente em ácidos carboxílicos, derivado da união do grupo carbonila, presente em aldeídos e cetonas, com o grupo hidroxila presente nas funções álcool e fenol).

¹⁷ Radical derivado do hidrocarboneto eteno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) pela retirada de um átomo de hidrogênio.

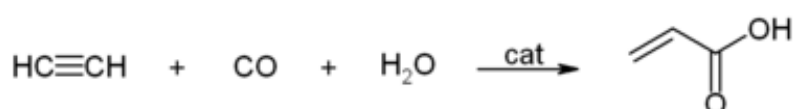
¹⁸ Um composto químico orgânico que se caracteriza pela presença, em sua estrutura, do grupo $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ (formila ou formilo).

¹⁹ Radical derivado do hidrocarboneto eteno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) pela retirada de um átomo de hidrogênio.

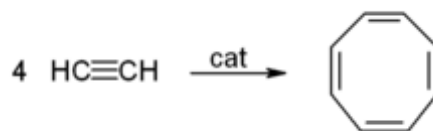
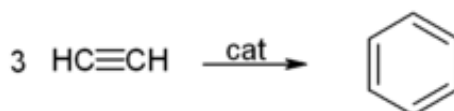
- Uma aplicação industrial importante consiste em produzir 1,4-butanodiol²⁰ a partir da reação do acetileno com o formaldeído²¹:



- O acetileno reagindo com o monóxido de carbono, em presença de água, pode formar o ácido acrílico²², ou ésteres acrílicos, que podem ser usados para produzir o acrílico^{23[35-37]}:



- A ciclização do acetileno pode fornecer o benzeno e o 1,3,5,7-ciclooctatetraeno^{24[35,38]}:



²⁰ Nome IUPAC: But-2-ino-1,4-diol, C₄H₆O₂

²¹ Nome IUPAC: metanal, CH₂O

²² Nome IUPAC: Ácido propenóico, C₃H₄O₂

²³ Nome IUPAC: Acrílico ou polimetil-metacrilato (PMMA), (C₅O₂H₈)_n é um material termoplástico rígido e transparente; também pode ser considerado um dos polímeros (plásticos) mais modernos e com maior qualidade do mercado, por sua facilidade de adquirir formas, por sua leveza e alta resistência. É também chamado vidro acrílico.

²⁴ C₈H₈

I.A.3. Aplicações

Aproximadamente 80% do acetileno produzido anualmente nos Estados Unidos são usados em síntese química. Os 20% restantes são usados primeiramente para a soldagem usando oxicorte²⁵ devido à alta temperatura da chama. É importante ressaltar que a combustão do acetileno com oxigênio produz uma chama de 3.300 °C, liberando 11,8 kJ/g^[39].

Antigamente, algumas cidades usavam o acetileno para a iluminação, incluindo Tata na Hungria onde foi instalado em 24 de julho 1897, e North Petherton, Inglaterra em 1898.

Atualmente, o acetileno é usado na carbonação²⁶ do aço quando o objeto é demasiadamente grande para entrar em uma caldeira^[39].

O acetileno é usado também para volatilizar o carbono na "*datação*" do carbono radioativo. O material carbonado na amostra arqueológica reage em uma pequena caldeira com o metal lítio para formar carbeto de lítio. O carbeto pode então reagir com água, como é usual, para formar o gás acetileno a ser alimentado no espectrômetro de massa para classificar a relação isotópica entre o carbono 14 e o carbono 12.

²⁵ Técnica auxiliar à soldagem, uma aplicação de corte recomendada na preparação das bordas das partes a soldar. Extensamente usada quando são de espessura considerável.

²⁶ Isto é, endurecimento.

I.B. ETILENO

O etileno²⁷ é extremamente importante na indústria, exercendo papel semelhante no contexto da biologia onde atua como um hormônio^{28[40]}. O etileno é o composto orgânico mais produzido no mundo, uma vez que, a produção global de etileno passou de 75 milhões de toneladas por ano em 2005^[41].

I.B.1. Estrutura

Este hidrocarboneto apresenta quatro átomos de hidrogênio ligados a um par de átomos de carbono unidos através de uma ligação dupla. Todos os seis átomos que compreendem o etileno são coplanares. O ângulo H-C-H é de 117°, próximo de 120° que é o valor do ângulo para carbonos com hibridização sp^2 . Essa molécula é relativamente rígida, a rotação sobre a ligação C=C é um processo de alta energia que exige o rompimento da ligação- π , mantendo a ligação- σ entre os átomos de carbono. A ligação dupla constitui uma região de alta densidade eletrônica, e a maioria das reações envolvendo tanto o etileno quanto o acetileno, ocorre nesta posição. Na Figura I-2 são ilustrados os orbitais moleculares da molécula de etileno.

²⁷ (nome IUPAC eteno) é um composto químico com a fórmula C_2H_4 . É o alceno mais simples. Porque contém uma ligação dupla. O etileno é chamado de um hidrocarboneto insaturado ou uma olefina.

²⁸ É uma substância química específica fabricada pelo sistema endócrino ou por neurônios altamente especializados. Esta substância é segregada em quantidades muito pequenas na corrente sanguínea ou em outros fluidos corporais. Sendo assim, podem ser produzidas por um órgão ou em determinadas células do mesmo. É libertada e transportada diretamente pelo sangue ou por outros fluidos corporais. A sua função é exercer uma ação reguladora (indutora ou inibidora) em outros órgãos ou regiões do corpo. Em geral trabalham devagar e agem por muito tempo, regulando o crescimento, o desenvolvimento, a reprodução e as funções de muitos tecidos, bem como os processos metabólicos do organismo.

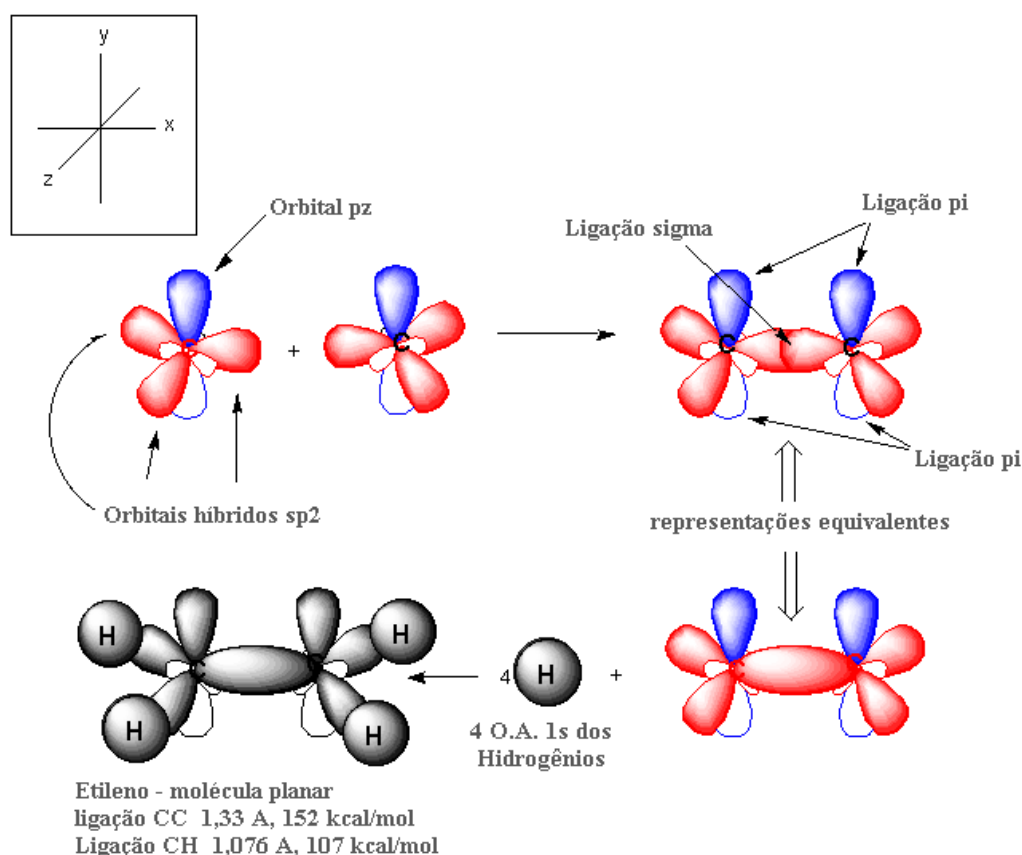


Figura I-2 Formação dos orbitais moleculares “ σ ” (*sigma*) e “ π ” (*pi*) na molécula do etileno. Adaptado da Ref. ^[42]

I.B.2. Histórico

Em 1795, o etileno foi referido como um gás olefinico²⁹, porque combinado com o cloro produz o “óleo de Dutch”³⁰. O etileno foi sintetizado primeiramente em 1795 por uma colaboração de quatro químicos holandeses³¹.

No meio do século 19, o sufixo -ene (que em grego significa “filha de”) era amplamente usado para se referir a uma molécula ou parte dele

²⁹ Alcenos também conhecidos como alquenos ou olefinas são hidrocarbonetos insaturados por apresentar uma ligação dupla na molécula. Os alcenos mais simples, que apresentam apenas uma ligação dupla, formam uma série homóloga, os alcenos com fórmula geral C_nH_{2n} .

³⁰ 1,2-dicloroetano

³¹ Gezelschap der Hollandsche Scheikundigen (Sociedade de Farmacêuticos Holandeses) que contava com o médico Jan Rudolph Deiman, o comerciante Adriaan Paets van Troostwijk, do químico Anthoni Lauwerenburg e do botânico Nicolaas Bondt.

que continha um átomo de hidrogênio a menos do que a molécula modificada. Assim, o etileno (C_2H_4) era a “filha do etil” (C_2H_5). O nome etileno foi usado neste sentido até 1852.

Em 1866, o químico alemão August Wilhelm Von Hofmann³² propôs um sistema de nomenclatura do hidrocarboneto em que os sufixos -ane, -ene, -ine, -one, e -une foram utilizados para designar os hidrocarbonetos com 0, 2, 4, 6 e 8 hidrogênios a menos do que seu pai alcano^[43]. Neste sistema, o etileno transformou-se em eteno. O sistema de Hofmann transformou-se eventualmente na base para a nomenclatura de Genebra aprovada pelo Congresso Internacional dos Químicos em 1892, que continua a ser o núcleo da nomenclatura IUPAC. No entanto, a essa altura, o nome etileno já estava solidificado e, ele permanece em grande uso até os dias de hoje, especialmente nas Indústrias Químicas.

Em 1976 a IUPAC abriu uma exceção à sua regra, para que se mantivesse o nome etileno^[44], no entanto, esta decisão foi revista em 1993^[45], de modo que, a designação correta agora é eteno.

I.B.3. Produção

O etileno é produzido na indústria petroquímica pelo craqueamento³³ do vapor. Neste processo, os hidrocarbonetos líquidos ou gasosos são aquecidos entre 750–950 °C, induzindo a numerosas reações de radicais livres seguidas por imediato resfriamento das reações. Este processo converte hidrocarbonetos de cadeias grandes em hidrocarbonetos de cadeias menores, introduzindo a insaturação. O etileno é separado da complexa mistura resultante pela compressão e pela destilação repetidas vezes^[46].

³² *A maioria de seus trabalhos refere-se aos compostos de alcatrão da hulha, seus derivados e reações. Em particular, sua escola estudava a anilina e suas reações. Esse estudo foi estendido às alcoilaminas, e foi Hofmann quem descobriu os sais de amônio quaternários. Dedicou-se então à classificação de todas as aminas, considerando-as derivados formais da amônia, na qual um ou mais átomos de hidrogênio eram substituídos por radicais compostos.*

³³ *É como se denominam vários processos químicos na indústria, principalmente na indústria do petróleo, onde um composto é dividido em partes menores pela ação do calor e/ou catalisador.*

I.B.4. Emprego

Aproximadamente 80% do etileno usado nos Estados Unidos e na Europa são usados para criar o óxido de etileno³⁴, o dicloreto de etileno³⁵, e o polietileno^{36[47]}. Em quantidades menores, o etileno é usado como um agente anestésico (em uma relação de 85% de oxigênio e 15% de etileno), para acelerar o amadurecimento das frutas, assim como um gás de soldagem^[47,48].

Polietilenos de várias densidades representam mais de 50% da demanda mundial de etileno. A principal utilização diz respeito às películas de polietileno usadas em embalagens, sacos para transporte e sacos de lixo. Outras aplicações incluem isolamento de fios e cabos elétricos.

Os derivados do etileno incluem: óxido de etileno, monômero do estireno³⁷ via (etilbenzeno³⁸) e olefinas^{39[47]}.

O óxido de etileno é a matéria-prima principal na produção de surfactantes⁴⁰ e de detergentes⁴¹. É usado também para fabricar o etileno glicol⁴².

³⁴ Nome IUPAC = epoxietano ou óxido de etileno, C_2H_4O

³⁵ Nome IUPAC = 1,2-dicloroetano, comumente conhecido pelo nome antigo dicloreto de etileno (EDC), $C_2H_4Cl_2$

³⁶ O polietileno (ou polieteno, de acordo com a denominação oficial da IUPAC) é quimicamente o polímero mais simples. É representado pela cadeia: $(CH_2-CH_2)_n$. Devido à sua alta produção mundial, é também o mais barato, sendo um dos tipos de plástico mais comum. É quimicamente inerte. Obtém-se pela polimerização do etileno (de fórmula química $CH_2=CH_2$, e chamado de eteno pela IUPAC), de que deriva seu nome.

³⁷ Hidrocarboneto aromático não saturado, em condições ambientes é líquido, incolor, polimerizável com facilidade. Sua fórmula química é $C_6H_5CHCH_2$

³⁸ C_8H_{10}

³⁹ Alcenos também conhecidos como alquenos ou olefinas são hidrocarbonetos insaturados por apresentar uma ligação dupla na molécula. Os alcenos mais simples, que apresentam apenas uma ligação dupla, formam uma série homóloga, os alcenos com fórmula geral C_nH_{2n} .

⁴⁰ Os tensoativos, também chamados de surfactantes, são substâncias que diminuem a tensão superficial ou influenciam a superfície de contato entre dois líquidos.

⁴¹ Substâncias que têm a propriedade química de dissolver a sujeira ou as impurezas de um objeto sem corrosão, ou seja, são produtos que limpam quimicamente.

⁴² Monoetileno glicol (MEG, nome IUPAC: etano-1, 2-diol) é um álcool com dois grupos - OH (um diol), um composto químico largamente utilizado como um anticongelante automotivo. Na sua forma pura, é um composto inodoro, incolor, xaroposo líquido com um sabor doce. Etileno glicol é tóxico, e sua ingestão deve ser considerada uma emergência médica.

I.B.5. Preparação em laboratório

O etileno pode ser convenientemente produzido em laboratório pela destilação do etanol⁴³ absoluto com um excesso de ácido sulfúrico⁴⁴ concentrado e lavando o destilado com fluxo de vapor em uma solução aquosa de hidróxido de sódio para remover o dióxido de enxofre⁴⁵ contaminante^[49].

I.B.6. Principais Reações Químicas

O etileno é um composto extremamente importante na indústria petroquímica^[46], podendo ser submetido a vários tipos de reações de forma a fornecer importantes produtos químicos. Uma lista de alguns dos principais tipos de reações envolvendo o acetileno inclui 1) polimerização⁴⁶, 2) oxidação, 3) halogenação⁴⁷ e hidrohalogenação, 4) alquilação⁴⁸, 5) hidratação, 6) oligomerização⁴⁹, 7) hidroformilação⁵⁰, e 8) um agente para a maturação dos frutos e verduras.

⁴³ CH₃CH₂OH

⁴⁴ H₂SO₄

⁴⁵ SO₂

⁴⁶ Polimerização é a reação química que dá origem aos polímeros. As unidades estruturais que dão origem às macromoléculas polímeros são denominados monômeros.

⁴⁷ Halogenação é uma reação química onde um átomo de hidrogênio é substituído por um átomo de halogênio. Uma descrição mais específica pode ser feita de acordo com o halogênio substituído: fluoração, cloração, bromação e iodação.

⁴⁸ Alquilação é a transferência de um grupo alquila de uma molécula para outra. O grupo alquila pode ser transferido como um carbocátion alquílico, um radical livre, um carbânion ou um carbeno (ou seus equivalentes).

⁴⁹ Em química, um oligômero consiste de um finito número de unidades de monômeros (ολιγο, ou oligos, é a palavra grega para "uns poucos"), em contraste a um polímero o qual, ao menos em princípio, consiste de um número não limitado de monômeros. Muitos óleos são oligômeros, tal como querosene e também encontram uso em plastificantes. Eles podem ser feitos de monômeros por ligarem-se juntos, ou por separação das mais altas frações de petróleo.

⁵⁰ Chamada também "processo oxo" ou "oxo síntese" é a reação que resulta em um aldeído, a partir de um alqueno, monóxido de carbono e hidrogênio. O processo consiste na ruptura da própria ligação por ataque nucleófilo ao átomo de carbono do monóxido e pelo acréscimo de um átomo de hidrogênio. A reação em geral é conduzida a alta pressão (10 - 100 atm) em presença de catalisador metálico (em geral ródio, rutênio, cobalto, platina) ou seus complexos. A temperatura de reação se situa em torno de 40 a 300°C.

I.B.7. Adições à ligação dupla

Como a maioria dos hidrocarbonetos insaturados, tanto o etileno, quanto o acetileno, reagem com os halogênios para produzir hidrocarbonetos halogenados. O etileno também pode reagir com a água para produzir etanol, mas a velocidade dessa reação é muito lenta, a menos que catalisadores adequados, tais como o ácido sulfúrico ou fosfórico, sejam utilizados. Sob alta pressão, e, na presença de um catalisador metálico (platina, ródio, níquel), o hidrogênio irá reagir com etileno para formar o etano^[46].

O etileno é o mais reativo dos alcenos devido a duas razões principais:

(i) tem uma ligação dupla, sendo uma ligação- π e uma ligação- σ , onde a ligação- π é fraca e a ligação- σ é forte. A presença da ligação- π faz com que essa molécula tenha uma energia mais alta do que na molécula de um alcano.

(ii) a alta densidade eletrônica na ligação dupla faz com que o etileno sofra reações mais rápidas, onde a ligação- π é rompida em reações de adição para produzir muitos produtos úteis^[46].

I.B.8. Etileno como um hormônio para as plantas

O etileno atua fisiologicamente como um hormônio nas plantas^[50,51]. Existe como um gás e atua a níveis de traço durante toda a vida da planta estimulando ou regulando o amadurecimento da fruta, a abertura das flores e a queda (ou perda) das folhas. Sua biossíntese começa da metionina⁵¹, Figura I-3, tendo o 1-aminociclopropano-1-ácido carboxílico (ACC) como um dos principais intermediários.

⁵¹ Ácido 2-amino-3-metiltio-n-butírico $C_5H_{11}NO_2S$ é um dos aminoácidos codificados pelo código genético, sendo, portanto um dos componentes das proteínas dos seres vivos.

I.B.9. Biossíntese do etileno nas plantas

Foi demonstrado que o etileno é produzido a partir de todas as partes das plantas, incluindo folhas, caules e raízes, flores, frutos e tubérculos, e mudas^[52].

A produção de etileno é regulada por uma variedade de fatores ambientais e de desenvolvimento. Durante a vida da planta, a produção de etileno é induzida durante certas fases do crescimento, como a germinação, amadurecimento de frutas, queda de folhas, e a senescência⁵² das flores. A produção de etileno pode também ser induzida por uma variedade de aspectos externos, como o ferimento mecânico, stress ambientais, e determinados produtos químicos compreendendo a auxina⁵³ e outros reguladores^[52].

⁵² Senescência é o processo de envelhecimento dos seres vivos - quando as células deixam de se dividir para substituírem outras células que, por alguma razão, deixaram de metabolizar.

⁵³ A Auxina é um hormônio vegetal, que têm a função de alongar as células e promover o crescimento de alguma parte da planta.

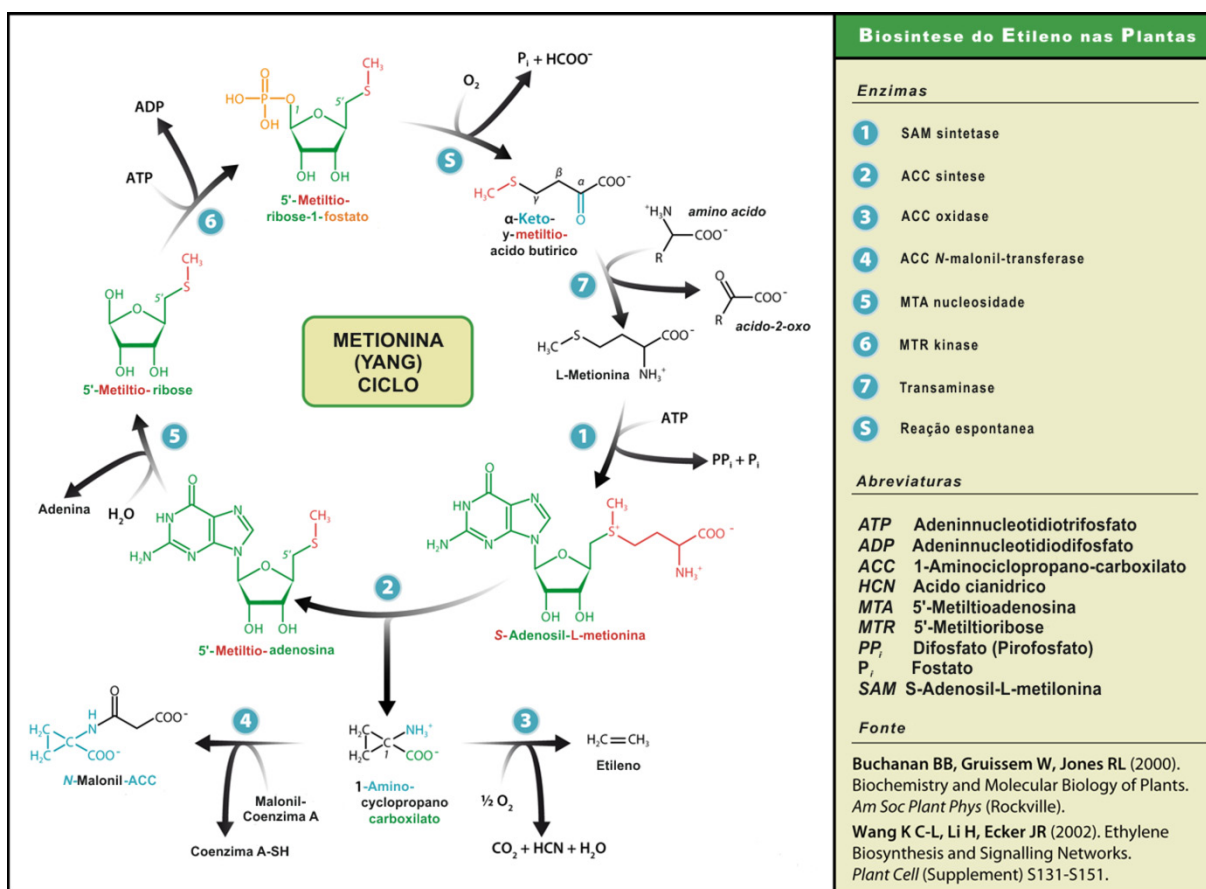


Figura I-3 Biossíntese do etileno nas plantas

A biossíntese do hormônio começa com a conversão do aminoácido metionina para S-Adenosilmetionina⁵⁴[53] (SAM, também chamado Adomet, formado a partir da adenosina tri-fosfato⁵⁵) pela enzima Met Adenosiltransferase. SAM é então convertido para 1-aminociclopropano-1-acido carboxílico (ACC) pela síntese da enzima ACC (ACS); a atividade de ACS é a etapa limitante na produção do etileno, por isso o controle desta enzima é essencial para a biossíntese do etileno. A última etapa requer oxigênio e envolve a ação da enzima ACC-oxidase (ACO), conhecida anteriormente como o etileno que dá forma à enzima (EFE). A biossíntese

⁵⁴ (C₁₅H₂₃N₆O₅S⁺ A S-adenosilmetionina (SAM) é um cofator enzimático envolvido na transferência de grupos metilo. a SAM foi descoberta em 1952.

⁵⁵ (C₁₀H₁₆N₅O₁₃P₃, 5-(6-aminopurin-9-il)-3,4-dihidroxi-oxolan-2-il, Trifosfato de adenosina, adenosina trifosfato ou simplesmente ATP, é um nucleotídeo responsável pelo armazenamento de energia em suas ligações químicas. A transmetilação, a transulfuração e a aminopropilação, são as vias metabólicas que fazem uso da SAM. Apesar de estas reações anabólicas ocorrerem por todo o corpo, a maioria da SAM é produzida e consumida no fígado)

do etileno pode ser induzida por etilenos endógenos ou exógenos⁵⁶.pode ser induzido pela biossíntese endógena ou exógena do etileno. A síntese ACC aumenta com os altos níveis das auxinas^{57[54]}, especialmente ácido indolacético⁵⁸ (IAA), e as citoquininas⁵⁹. A síntese ACC é inibida pelo Ácido abscísico^{60[52]}.

⁵⁶ Exógenas (das palavras gregas "exo" e "genes", significando "fora" e "produção") refere-se a uma ação ou objeto provenientes de fora de um sistema. É o oposto do endógeno, gerado a partir de qualquer coisa dentro do sistema.

⁵⁷ A Auxina é um hormônio vegetal, que têm a função de alongar as células e promover o crescimento de alguma parte da planta. De acordo com Sorace e col. (2007), as auxinas são hormônios vegetais reguladores com maior propriedade de crescimento, podendo ser usadas isoladamente com auxílio de processos de indução de raízes, por exemplo, em concentrações diferentes, de acordo com cada espécie.

⁵⁸ 2-(1H-indol-3-il) ácido acético, C₁₀H₉NO₂

⁵⁹ As citoquininas constituem um grupo de hormônios vegetais que promovem a divisão e a diferenciação celular. A Zeatina é uma citoquinina natural. Nome iupac (E)-2-metil-4-(7H-purin-6-ilamino) but-2-en-1-ol, C₁₀H₁₃N₅O.

⁶⁰ Nome IUPAC S-(Z, E)]-5-(1-Hidroxy-2, 6,6-trimetil-4-oxo-2-ciclohexen-1-il)-3-metil-2,4-pentanedienoico ácido, C₁₅H₂₀O₄. O Ácido abscísico é uma hormônio vegetal que tem como função a regulação de vários aspectos ligados à fisiologia das plantas, tais como respostas ao estresse hídrico, estímulo da abscisão, inibição da germinação de sementes e o desenvolvimento dos gomos. Estes compostos ajudam as plantas no crescimento e desenvolvimento do caule.

I.C. SUBSTITUINTES X

Os substituintes $-X$, utilizados nesse trabalho, com $X = H, F, Cl, CCH, CN$ e CH_3 , apresentam efeitos distintos sobre as ligações sob investigação $C\equiv C, C=C$ e $H-C$ presentes nos acetilenos e etilenos mono-substituídos. Por exemplo, os substituintes H, CCH e CH_3 são denominados de “doadores eletrônicos indutivos”, transferindo carga para as ligações $C\equiv C, C=C$ e $C-H$, deixando-as mais susceptíveis ao ataque de agentes eletrofílico. Por sua vez, os substituintes F, Cl e CN , chamados de “retiradores de elétrons” tendem a retirar carga das ligações $C\equiv C, C=C$ e $C-H$, tornando-as menos susceptíveis ao ataque eletrofílico.

Investigar de que forma os grupos substituintes afetam os modelos obtidos a partir dos planejamentos fatoriais e, como os acetilenos e etilenos mono-substituídos se agrupam nos gráficos dos escores nas análises de componentes principais também constituem um aspecto de interesse neste trabalho.

Capítulo II: Métodos Quânticos e Funções de Onda



II. Métodos Quânticos e Funções de Onda

II.A. Métodos de Estrutura Eletrônica

Os Métodos de Orbitais Moleculares têm por objetivo resolver a equação de Schrödinger não-relativística, independente do tempo, para um sistema multieletrônico usando diversas aproximações. A mais fundamental delas é a *Aproximação de Born-Oppenheimer* que desacopla os movimentos eletrônicos e nucleares^[55]. Com isso, a função de onda total passa a ser escrita como um produto das funções de onda eletrônica e nuclear ($\psi_{total} = \psi_{eletrônica} \times \psi_{nuclear}$), sendo $\psi_{eletrônica}$ obtida através da solução da parte eletrônica da equação de Schrödinger. Essas soluções podem ser parametrizadas, usando alguns resultados experimentais como calor de formação, potencial de ionização, geometria, etc, dando origem aos chamados Métodos de Orbitais Moleculares Semi-empíricos, tais como o AM1^[56-65] e PM3^[66-69]. Por outro lado, para os métodos *ab initio*, apenas constantes fundamentais como, a massa e a carga do elétron, a constante de Planck, etc, são usadas para resolver a equação de Schrödinger^[70].

De um modo geral, existem dois tipos de métodos de estrutura eletrônica *ab initio*: os Variacionais e os Perturbativos^[1,2]. Os primeiros são baseados no Princípio Variacional, onde a energia é minimizada em função dos coeficientes, usando técnicas de multiplicadores indeterminados de Lagrange, sendo esta sempre maior ou igual ao resultado exato^{61[55]}. Os principais métodos de estrutura eletrônica variacional são: os métodos baseados no método Hartree-Fock (RHF⁶², UHF⁶³ e ROHF⁶⁴)^[71-73], os métodos de Interação de Configuração, CI^{65[74-}

⁶¹ Obtido para um conjunto de base infinito

⁶² RHF, usado quando o sistema de interesse possuir um número par de elétrons e o estado eletrônico for de camada fechada, é conveniente fazer a restrição de que cada orbital espacial seja associado a dois elétrons, um com spin α e outro com spin β .

⁶³ UHF, se nenhuma restrição for feita aos orbitais moleculares em geral é conveniente para sistemas de camada aberta.

⁶⁴ ROHF, sistemas de camada aberta também podem ser descritos por uma função de onda do tipo restrita, onde as partes espaciais dos spin-orbitais duplamente ocupados são forçadas a serem as mesmas.

⁶⁵ Configuration Interactions

^{77]} e o método CASSCF^{66[78-90]}. Já os métodos perturbativos são fundamentados na Teoria de Perturbação de Muitos Corpos, MBPT^{67[91-97]} que consiste em particionar o operador Hamiltoniano do sistema em duas partes: uma perturbada e outra não-perturbada obtendo assim, através do método SCF, soluções para cada uma das partes. Os principais métodos baseados na teoria MBPT são: MP n ⁶⁸ e os métodos CC^{69[98-103]}. Além desses, existem também os métodos da Teoria do Funcional da Densidade, DFT^{70[104-123]}, cuja fundamentação não é baseada na função de onda e sim na existência de *funcionais*^{71[124-126]} que descrevem a densidade eletrônica.

⁶⁶ Complete Active Space Self-Consistent Field

⁶⁷ Many Body Perturbation Theory

⁶⁸ Métodos de Moller-Plessed onde n é a ordem da perturbação

⁶⁹ Coupled Cluster

⁷⁰ Density Function of Theory

⁷¹ Uma função cujo domínio é um conjunto de funções

II.A.1. Hartree—Fock

A descrição adequada das funções de onda para átomos multieletrônicos é de fundamental importância dentro da Química Quântica. Nestes sistemas a repulsão entre os elétrons acaba por correlacionar seus movimentos, criando um problema de muitos corpos. Problemas de muitos corpos não são, em geral, tratáveis de forma exata e, com isso não é possível resolver a equação de onda desses sistemas sem recorrer às aproximações. A aproximação fundamental para tratar sistemas multieletrônicos é a aproximação de Hartree—Fock. Em linhas gerais, essa aproximação substitui a interação simultânea entre todos os elétrons de um átomo ou molécula pela interação de um elétron e um campo médio criado pelos elétrons restantes, reduzindo assim o problema de muitos corpos a vários problemas de um corpo. Devido à sua importância neste trabalho, a aproximação de Hartree—Fock e o método de Hartree—Fock—Roothaan são brevemente discutidos. Por questões de espaço e clareza serão discutido apenas os casos de camada fechada para estas metodologias, e ao leitor serão indicadas referências que tratem dos casos de camada aberta.

II.A.1.1. O Método Hartree—Fock

O método Hartree—Fock baseia-se nas seguintes premissas:

(a) a utilização de um determinante de Slater como função de onda total aproximada;

(b) a utilização do método variacional para obter uma função de onda total que minimize a energia total, e

(c) a substituição das repulsões eletrônicas sofridas por cada elétron, por um campo médio criado pelos outros elétrons do sistema.

A primeira destas premissas, a descrição da função de onda total do sistema por um determinante de Slater, tem como objetivo garantir que o Princípio de Pauli seja satisfeito e, portanto, que a função de onda total seja antissimétrica em relação à troca de dois elétrons. O determinante de Slater para um sistema de N elétrons tem a forma

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \psi_3(\mathbf{x}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \psi_3(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \psi_3(\mathbf{x}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad \text{II-1}$$

em que X_N representa as coordenadas espaciais e de *spin* do N -ésimo elétron e o termo $(N!)^{-1/2}$ é um fator de normalização. Cada elétron é descrito por uma função de onda ψ denominada *spin-orbital*, dada pelo produto de uma função espacial $\chi(r_1)$ denominada orbital e uma função de *spin* $s(\eta)$:

$$\psi_a(1) = \psi_a(\mathbf{x}_1) = \psi_a(\mathbf{r}_1, \eta) = \chi_a(\mathbf{r}_1) s_a(\eta) \quad \text{II-2}$$

Aqui (\mathbf{r}_1) denota as coordenadas espaciais de um elétron e η a coordenada de *spin* (*alfa* ou *beta*). Pela teoria de determinantes,^[127,128] se as linhas ou colunas de um determinante forem linearmente dependentes, este determinante é nulo. Essa propriedade obriga as *spin*-orbitais a serem pelo menos linearmente independentes pois, caso contrário, teríamos a situação absurda de representar um sistema físico por uma função nula. Os *spin*-orbitais são usualmente adotados como ortogonais e, uma vez que, as funções de *spin* são ortogonais por definição, a ortogonalidade das *spin*-orbitais é consequência direta da ortogonalidade das funções espaciais.

O valor médio para a energia de um sistema descrito por uma função de onda do tipo da equação II-1 é obtido com o auxílio das regras de Condon—Slater^[129-131], que determinam o efeito de operadores de um e dois elétrons sobre os determinantes de Slater. Utilizando estas regras, a energia é dada em termos de *spin*-orbitais através da expressão

$$E = \langle \Psi | H_e | \Psi \rangle = \sum_{a=1}^N \langle \psi_a | h(1) | \psi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle \psi_a \psi_b | r_{12}^{-1} | \psi_a \psi_b \rangle - \langle \psi_a \psi_b | r_{12}^{-1} | \psi_b \psi_a \rangle) \quad \text{II-3}$$

em que, Ψ é a função de onda aproximada para o estado fundamental e H_e é o Hamiltoniano atômico não relativístico,

$$\begin{aligned} H_e &= T_e + V_{Ne} + V_{ee} \\ &= - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z_k}{r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \\ &= h(1) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}, \end{aligned} \quad \text{II-4}$$

O qual reúne os operadores de energia cinética para os elétrons (T_e), o operador de atração entre o núcleo e os elétrons (V_{Ne}) e o operador de

repulsão intereletrônica (V_{ee}). Os dois primeiros operadores podem ser representados em conjunto pelo operador de um elétron $h(1)$.

A função de onda aproximada deve ser escolhida de modo a fornecer a melhor aproximação possível para a energia do estado fundamental. Uma maneira de determinar essa função ótima consiste em partir de uma função contendo parâmetros que possam ser modificados e variar estes parâmetros até que um mínimo de energia seja encontrado. Este princípio é denominado Variacional, e possui a importante propriedade de garantir que a função de onda aproximada sempre fornecerá uma energia maior ou igual à da função de onda exata. Além disso, supõe-se que, se a energia é a menor possível, a função de onda pode ser considerada a melhor aproximação possível para a função exata e, desse modo, o princípio variacional é utilizado para determinar tanto energias quanto funções de onda aproximadas para o estado fundamental.

A minimização da energia deve conservar a condição de ortogonalidade entre as *spin*-orbitais,

$$\langle \psi_a | \psi_b \rangle = \delta_{ab} \quad \Rightarrow \quad \langle \psi_a | \psi_b \rangle - \delta_{ab} = 0, \quad \text{II-5}$$

com δ_{ab} , sendo denominado *delta* de Kronecker. Uma maneira de fazer essa otimização com restrições é através do método da variação funcional utilizando multiplicadores de Lagrange (representado pelos coeficientes ϵ_{ba})^[132]. Neste método cria-se um *funcional*⁷² em termos das *spin*-orbitais, estabelecendo uma relação entre a energia total, dada pela equação II-3, e a condição de ortogonalidade, dada pela equação II-5, envolvendo todas as *spin*-orbitais

⁷² Uma função cujo domínio é um conjunto de funções

$$\begin{aligned}
 F(\{\psi\}) &= E(\{\psi\}) - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} (\langle \psi_a | \psi_b \rangle - \delta_{ab}) \\
 &= \sum_{a=1}^N \langle \psi_a | h(1) | \psi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\langle \psi_a \psi_b | r_{12}^{-1} | \psi_a \psi_b \rangle - \langle \psi_a \psi_b | r_{12}^{-1} | \psi_b \psi_a \rangle - 2\epsilon_{ba} (\langle \psi_a | \psi_b \rangle - \delta_{ab})]
 \end{aligned}
 \tag{II-6}$$

Variando as *spin*-orbitais de forma infinitesimal ($\psi \equiv \psi + \delta\psi$) obtemos a variação

$$\delta F(\{\psi\}) = \delta E(\{\psi\}) - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \delta (\langle \psi_a | \psi_b \rangle - \delta_{ab})
 \tag{II-7}$$

de primeira ordem do funcional (II-6). Igualando-se esta variação a zero e calculando-se as variações $\delta E(\{\psi\})$ e $\delta (\langle \psi_a | \psi_b \rangle - \delta_{ab})$ chegamos à equação (ver Szabo e Ostlund^[55])

$$\begin{aligned}
 \delta F(\{\psi\}) &= \sum_{a=1}^N \int d\mathbf{x}_1 \delta\psi_a^*(1) \{ h(1)\psi_a(1) + \sum_{b=1}^N (\langle \psi_b | r_{12}^{-1} | \psi_b(2) \rangle - \langle \psi_b | r_{12}^{-1} | \psi_a(2) \rangle) \psi_a - \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \psi_b(1) \} \\
 &+ \text{complexo conjugado} = 0
 \end{aligned}
 \tag{II-8}$$

para variações arbitrárias de $\delta\psi_a^*(1)$. A equação (II-8) só pode ser igual a zero para variações arbitrárias de $\delta\psi_a^*(1)$ se, o termo entre chaves for nulo; caso contrário, para qualquer variação $\delta\psi_a^*(1) \neq 0$, a igualdade em (II-8) não seria verdadeira. O termo entre chaves é denominado equação de Hartree–Fock,

$$\left[h(1) + \sum_{b=1}^N J_b(1) - K_b(1) \right] \psi_a = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \psi_b(1), \quad a = 1, 2, \dots, N
 \tag{II-9}$$

e determina o conjunto de *spin*-orbitais que minimiza (II-6). Os termos $J_b(1)$ e $K_b(1)$ são os operadores de Coulomb e de troca, definidos por sua ação em uma *spin*-orbital arbitrária. O operador de Coulomb,

$$J_b(1)\psi_a(1) = \langle \psi_b | r_{12}^{-1} | \psi_b(2) \rangle \psi_a(1)
 \tag{II-10}$$

representa o potencial médio em \mathbf{x}_1 devido ao elétron no *spin*-orbital ψ_b e o operador de troca,

$$K_b(1)\psi_a(1) = \langle \psi_b | r_{12}^{-1} | \psi_a(2) \rangle \psi_a(1) \quad \text{II-11}$$

que representa a troca de elétrons entre os orbitais a e b . O termo entre chaves na equação (II-9) é o operador de Fock, denotado por $F(1)$. Este operador é composto pelo operador de um elétron $h(1)$ e pelo potencial de Hartree–Fock, definido como

$$v^{HF} = \sum_{b=1}^N [J_b(1) - K_b(1)]. \quad \text{II-12}$$

Como os operadores de Coulomb e de troca dependem dos próprios *spin*-orbitais, à medida que os *spin*-orbitais são determinadas, o potencial Hartree-Fock vai mudando, criando uma situação em que o potencial inicial, utilizado para determinar $\{\psi_1, \dots, \psi_N\}$, não é necessariamente igual ao potencial após a determinação de $\{\psi_1, \dots, \psi_N\}$. Com isso, o potencial de Hartree-Fock deve ser determinado de forma iterativa, refinando progressivamente os orbitais e o potencial até que este último não varie (ou varie menos do que um valor arbitrário) entre duas iterações subseqüentes. A esse método dá-se o nome de auto-consistente, e o processo iterativo é conhecido como procedimento SCF (do inglês *Self-Consistent Field*)^[133].

A equação (II-9) expressa a *spin*-orbital ψ_a em termos de todas as outras. Pode-se transformar (II-9) em uma equação de autovalores, que é de resolução mais simples, através de uma transformação unitária, sem que a energia total seja alterada. A equação resultante desta transformação é denominada equação canônica de Hartree-Fock e é escrita como

$$f(1)\psi_a = \epsilon_a\psi_a, \quad a = 1, 2, \dots, N \quad \text{II-13}$$

A equação canônica também ilustra a transformação do problema original de muitos corpos em um conjunto de problemas de um corpo movendo-se no potencial de Hartree-Fock.

Até agora, a forma das *spin*-orbitais não foi considerada. No caso de camada fechada, em que temos N elétrons ocupando $N/2$ orbitais, uma alternativa é considerar que pares de *spin*-orbitais têm a mesma função espacial, ou seja,

$$\psi_{2n-1}(\mathbf{r}_1, \eta) = \chi_n(\mathbf{r}_1)s(\eta_a) \quad \text{II-14}$$

$$\psi_{2n}(\mathbf{r}_1, \eta) = \chi_n(\mathbf{r}_1)s(\eta_b), \quad \text{II-15}$$

com, $n = 1, 2, \dots, N/2$. A esse tipo de arranjo de *spin*-orbitais dá-se o nome de método Hartree-Fock restrito (RHF). Uma vez que as *spin*-orbitais estão definidas, pode-se integrar as variáveis de *spin* e manter apenas as funções espaciais. Nesse caso, o operador de Fock pode ser reescrito como:

$$f(1) \equiv f(\mathbf{r}_1) = h(\mathbf{r}_1) + \sum_b^{N/2} [2J_b(\mathbf{r}_1) - K_b(\mathbf{r}_1)] \quad \text{II-16}$$

e a equação (II-9) pode ser reescrita como:

$$f(1)\chi_a(\mathbf{r}_1) = \epsilon_a\chi_a(\mathbf{r}_1), \quad a = 1, 2, \dots, N. \quad \text{II-17}$$

II.A.1.2. O Método de Hartree—Fock—Roothaan

Para resolver a equação (II-17) precisamos da função espacial $\chi_a(\mathbf{r}_1)$, cuja forma é desconhecida. Sabemos, no entanto, que uma função arbitrária pode ser expressa em termos de um conjunto completo de funções ortogonais^[134] através de

$$\chi_a(\mathbf{r}_1) = \sum_{l=1}^{\infty} c_{la} \phi_l(\mathbf{r}_1) \quad \text{II-18}$$

Como uma expansão infinita não pode ser utilizada em cálculos computacionais, Roothaan^[73] sugeriu que $\chi_i(r_1)$ não fosse escrita exatamente como em (II-18), mas aproximada por uma soma finita,

$$\chi_a(\mathbf{r}_1) \simeq \tilde{\chi}_a(\mathbf{r}_1) = \sum_{l=1}^M c_{la} \phi_l(\mathbf{r}_1) \quad \text{II-19}$$

em que, o conjunto $\{\phi_i(r_1)\}$ é denominado conjunto de base e $\{c_{la}\}$ o conjunto de coeficientes de combinação linear, associados ao orbital $\chi_a(r_1)$ e à função de base $\phi_i(r_1)$. Se as funções de base forem adequadas, à medida que o conjunto de base tiver seu tamanho aumentado, o erro associado à representação finita tenderá a diminuir e, o valor calculado da energia tenderá ao valor calculado com a soma infinita. Este limite é denominado o limite Hartree—Fock.

Desse modo, a escolha dos conjuntos de base deve ser bastante criteriosa, visando minimizar o erro oriundo da utilização de uma base finita. Detalhes sobre a construção de conjuntos de base podem ser encontrados, por exemplo, na extensiva revisão de Davidson e Feller^[135] e no livro de Jensen^[1]. A escolha das funções de base também é influenciada por aspectos computacionais. Devido a esses fatores, as funções de base utilizadas atualmente são funções

gaussianas que, embora não tenham comportamento assintótico correto nas regiões nuclear e de valência, conforme ocorre com as funções de Slater⁷³, permitem o cálculo de integrais de dois elétrons com maior facilidade. As funções de base gaussianas são do tipo

$$\phi_l(\mathbf{r}_1) = N_l \exp(-\alpha_l \mathbf{r}_1^2) \quad \text{II-20}$$

em que, N_i é um fator de normalização da função gaussiana e α_i seu expoente. Como os expoentes são usualmente determinados *a priori* e mantidos fixos, os coeficientes de combinação linear determinam a forma do orbital.

Outro aspecto importante da abordagem de Roothaan é que, se substituirmos (II-19) em (II-17) e multiplicarmos a equação resultante à esquerda por ϕ_k^* e integrarmos em \mathbf{r}_1 , podemos expressar as equações na forma matricial do tipo

$$\sum_{l=1}^M [F_{kl} - \epsilon_a S_{kl}] c_{la} = 0, \quad a = 1, 2, \dots, M \quad \text{II-21}$$

ou, simbolicamente, como

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad \text{II-22}$$

onde, \mathbf{F} , \mathbf{S} , \mathbf{C} e \mathbf{E} são matrizes $M \times M$. Os elementos da matriz \mathbf{C} são os membros do conjunto $\{c_{la}\}_i$, e a matriz \mathbf{E} é diagonal e contém os autovalores. Na matriz \mathbf{S} , o elemento genérico é da forma

$$S_{kl} = \int \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \phi_l(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \quad \text{II-23}$$

⁷³ No caso de núcleos pontuais, pois se estes forem modelados como distribuições de carga esse comportamento se inverte, e as gaussianas passam a exibir o comportamento correto

Enquanto que, na matriz \mathbf{F} o elemento genérico é dado por

$$\begin{aligned} F_{kl} &= \int \phi_k^*(\mathbf{r}_1) f(1) \phi_l(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\ &= H_{kl} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[j_{kl,\sigma\lambda}(1,2) - \frac{1}{2} k_{kl,\sigma\lambda}(1,2) \right] \end{aligned} \quad \text{II-24}$$

em que, H_{kl} é um elemento da matriz que reúne as integrais envolvendo os operadores de um elétron de $h(1)$, $P_{\lambda\sigma}$ é um elemento da matriz densidade,

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_b^{N/2} c_{\lambda b} c_{\sigma b}^*, \quad \text{II-25}$$

e $j_{kl,\sigma\lambda}(1,2)$ e $k_{kl,\sigma\lambda}(1,2)$ são as integrais

$$j_{kl,\sigma\lambda}(1,2) = \iint \phi_k(\mathbf{r}_1) \phi_l(\mathbf{r}_1) r_{12}^{-1} \phi_{\sigma}(\mathbf{r}_2) \phi_{\lambda}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad \text{II-26}$$

$$k_{kl,\sigma\lambda}(1,2) = \iint \phi_k(\mathbf{r}_1) \phi_{\lambda}(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \phi_{\sigma}(\mathbf{r}_2) \phi_l(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad \text{II-27}$$

Maiores detalhes sobre o método RHF podem ser encontrados na referência original^[73] e em diversos livros tais como o de Cook^[136] e o de Szabo e Ostlund^[55]. A derivação do método HF restrito de camada aberta (ROHF) é um pouco mais complexa e, poucas vezes é tratada em livros-texto. O trabalho de Roothaan^[137] e, mais recentemente, as revisões de Krebs^[138] e Almlöf^[139] fornecem uma boa introdução a este método. Além dos métodos restritos existe ainda o método HF não restrito (UHF), desenvolvido por Pople e Nesbet^[72], onde os orbitais para spins alfa e beta são diferentes. Detalhes computacionais deste método podem ser obtidos nos livros de Cook e Szabo e Ostlund.

II.A.2. A Correlação Eletrônica

A suposição fundamental da teoria Hartree-Fock, “*substituir a interação simultânea entre todos os elétrons de um átomo ou molécula pela interação de um elétron e um campo médio criado pelos elétrons restantes*”, permitiu um progresso considerável na execução de cálculos de orbitais moleculares (OM) porém, revelou-se limitado para descrever alguns fenômenos como a dissociação molecular e algumas propriedades como a energia de ionização. Essas limitações estão diretamente associadas à substituição da interação eletrostática por um campo médio. A posição de cada elétron tem um vínculo local com a posição dos demais elétrons, fato que o modelo do campo médio não reproduz. Essa dependência da posição dos elétrons é conhecida como **correlação eletrônica**, que muitas vezes é fundamental para a previsão da reatividade molecular. Por isso, a sua descrição se tornou um dos problemas centrais da Química Quântica.

Como uma alternativa, o desenvolvimento da Teoria Semi-empírica foi motivada, em parte, pela esperança de que as parametrizações poderiam compensar esta característica da teoria Hartree-Fock. Os colaboradores mais recentes da teoria *Hartree-Fock*, assim chamada “*ab initio*” (do latim “do começo”), entretanto, tenderam a se focar menos no caráter preditivo, a curto prazo, e se preocuparam mais com o desenvolvimento, a longo prazo, de uma metodologia rigorosa. Naturalmente, o rigor final é a resolução da equação de Schrödinger, mas essa equação tem solução exata apenas para sistemas monoelétrônicos.

Assim, a teoria Hartree-Fock, apesar de sua razoável suposição fundamental ser significativa, foi adotada como útil na filosofia *ab initio* porque fornece um caminho muito bom para uso em teorias mais sofisticadas (isto é, teorias que vêm mais próximas da solução exata da equação de Schrödinger). A essa extensão, uma quantidade enorme de esforços foi dedicada em técnicas matemáticas e computacionais para

alcançar o limite Hartree-Fock, que significa resolver as equações Hartree-Fock com o conjunto de base infinito, sem aproximações adicionais. Se o limite Hartree-Fock é conseguido, então o erro da energia associada com a aproximação Hartree-Fock para um dado sistema, a assim chamada energia de correlação eletrônica $E_{\text{corr}}^{[55]}$, pode ser determinado como

$$E_{\text{corr}} = E - E_{\text{Hartree-Fock}}$$

onde E é a energia exata e $E_{\text{Hartree-Fock}}$ é a energia do sistema no limite Hartree-Fock.

Ao longo do tempo tornou-se mais claro que, talvez surpreendentemente, as energias Hartree-Fock poderiam ser quimicamente úteis. Tipicamente sua utilidade era manifesta para as situações onde o erro associado com o fato de ignorarmos a energia de correlação poderia ser feito sem problemas em virtude de compararmos dois ou mais sistemas similares onde os erros pudessem ser cancelados.

Existem vários métodos para se tratar o problema da correlação eletrônica, como a teoria de perturbação de Møller-Plesset de ordem n (MP n), Interação de Configurações (CI) e o método *coupled cluster*.

No método CI^[55] a correlação eletrônica é considerada fazendo uma combinação linear da função de onda do estado fundamental com um grande número de configurações excitadas. Os coeficientes são determinados usando o princípio variacional até encontrar aqueles que minimizem a energia do sistema. No entanto, esse método não é muito utilizado devido ao grande número de configurações geradas, sendo limitado para sistemas pequenos. Entre as variantes do método CI temos: o full CI⁷⁴, CIS, CISD⁷⁵, CISDTQ. O full CI corresponde a uma solução exata da equação de Schrödinger para certo conjunto de funções de base,

⁷⁴ Configuration Interactions

⁷⁵ Configuration Interaction with all Double Substitutions

mas é muito caro computacionalmente, o que inviabiliza a sua utilização em sistemas com muitos átomos.

II.A.3. Método Møller-Plesset

A Teoria da Perturbação de Muitos Corpos para sistemas eletrônicos, normalmente utiliza a aproximação de Møller-Plesset^[97] e, portanto, é normalmente chamada também Teoria da Perturbação de Møller-Plesset (MPPT- *Møller-Plesset Perturbation Theory* ou MPn). Ela baseia-se na teoria de Rayleigh-Schödinger^[55,140].

A MPn^[55,140] procura, fundamentalmente, obter uma auto-função, aperfeiçoando os auto-vetores e os autovalores conhecidos de uma auto-função (referência⁷⁶) de um sistema semelhante ao sistema que se quer resolver.

A auto-função para um dado Hamiltoniano H , com auto-vetores ϕ_i é:

$$H|\phi_i\rangle = (H_0 + \lambda V)|\phi_i\rangle = \varepsilon_i|\phi_i\rangle \quad \text{II-28}$$

O símbolo λ é o parâmetro de perturbação, H_0 e Ψ_j são o Hamiltoniano e a função de onda de uma equação de autovalor e autovetor solucionada:

$$H_0|\Psi_j\rangle = E_j|\Psi_j\rangle \quad \text{II-29}$$

Expandindo os auto-vetores e os autovalores da equação II-28 em uma série de Taylor, são obtidas as equações:

$$\varepsilon_i = E_j + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots, \quad \text{II-30}$$

$$|\phi_i\rangle = |\Psi_j\rangle + \lambda|\Psi_1\rangle + \lambda^2|\Psi_2\rangle + \dots, \quad \text{II-31}$$

⁷⁶ Função de onda Hartree-Fock

em que E_1 é a correção de primeira ordem para a energia ($E=E_j+E_1$), E_2 de segunda ordem ($E=E_j+E_1+E_2$) e, assim, sucessivamente. Fazendo a normalização de ϕ_i , tal que, $\langle \Psi_j | \phi_i \rangle = 1$, substituindo estas expressões na equação II-28 e separando os termos com os mesmos coeficientes λ^n , são encontradas as expressões para as n -ésimas energias:

$$E_j = \langle \Psi_j | H_0 | \Psi_j \rangle,$$

$$E_1 = \langle \Psi_j | V | \Psi_j \rangle, \quad \text{II-32}$$

$$E_2 = \langle \Psi_j | V | \Psi_1 \rangle.$$

Expandindo a função Ψ_1 em termos dos auto-vetores de H_0 (Ψ_n), a energia de segunda ordem fica dependente apenas dos auto-vetores conhecidos de H_0 :

$$E_2 = \sum_n \frac{|\langle \Psi_j | V | \Psi_n \rangle|^2}{E_j - E_n} \quad \text{II-33}$$

Dessa maneira, os termos da perturbação podem ser calculados pelo método SCF.

Um cálculo Møller-Plesset para correção de segunda ordem na energia é chamado cálculo MP2, e as correções de maiores ordens são MP4, MP5, e.t.c.

Para maiores detalhes dos métodos empregados para se incluir a energia de correlação nos cálculos de estrutura eletrônica, bem como uma análise comparativa dos métodos podem ser encontrados no livro texto de Szabo e Ostlund^[55].

Estas técnicas (Hartree-Fock e Teoria da Perturbação) se tornaram populares e, em geral, essa combinação fornece bons resultados para a energia do sistema sob investigação, sendo, entretanto, inviáveis para sistemas multieletrônicos muito grandes, como, por exemplo, proteínas, polímeros, dentre outros.

II.A.4. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Dentre os principais objetivos da Química Quântica estão:

- i. *A capacidade de prever propriedades moleculares quantitativa e qualitativamente;*
- ii. *Explicar a natureza da ligação química.*

Neste contexto, considerando esses interesses, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) surgiu como uma alternativa aos tradicionais métodos *ab initio* e semi-empíricos no estudo de propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares^[141]. A principal vantagem da DFT sobre os métodos *ab initio* está no ganho em velocidade computacional e espaço em memória. O esforço computacional empregado na DFT aumenta por um termo de n^3 , sendo n o número de funções de base), enquanto que para os métodos Pós-Hartree-Fock aumenta em n^4 ou n^5 para métodos de interação de configuração. Essa comparação pode ser feita, uma vez que, na DFT a correlação eletrônica é tratada de forma implícita nos *funcionais*⁷⁷ de correlação. Nas derivações das equações dessa metodologia, nenhum parâmetro, em princípio, necessita ser ajustado ou determinado empiricamente. Dessa forma, a DFT poderia ser considerada como uma teoria de natureza *ab initio*^[141].

Na DFT, a entidade básica é a densidade eletrônica $\rho(r)$, a qual descreve a distribuição da carga eletrônica na molécula. Muitos cientistas são defensores dessa teoria, pois consideram que $\rho(r)$ é uma "observável" mecânico-quântico e, isso possibilita uma formulação conceitual mais acessível em termos de química descritiva.

⁷⁷ **Diferença entre funcional e função:** Uma função f representa a correspondência entre dois conjuntos de números ($f: R \rightarrow R'$), onde um número do conjunto R tem um ou mais correspondentes no conjunto R' . A notação usual para representar uma função é, por exemplo, $f(x) = y$. Por outro lado, um funcional F representa a correspondência entre um conjunto de funções com um número ($F: f(x) \rightarrow R$). A notação usual para representar um funcional é, por exemplo, $F[f(x)] = y$.

A primeira tentativa de se usar a densidade eletrônica como variável básica para a descrição de um sistema eletrônico, deve-se a Drude e a sua teoria aplicada aos metais^[142,143]. Entretanto, essa teoria foi extremamente precoce, haja vista a descoberta do elétron por Thompson em 1897 ter ocorrido apenas três anos antes das proposições de Drude. Drude aplicou a teoria cinética dos gases a um metal, considerado-o como um gás de elétrons homogêneo, para desenvolver a sua teoria sob condução térmica e elétrica. Da mesma forma que na teoria cinética dos gases, as interações elétron-elétron e elétron-íon eram desprezadas^[144].

Mais tarde, na década de 20, o modelo do gás de elétrons de Fermi-Dirac^[145,146] foi capaz de fornecer uma melhor concordância experimental na investigação de propriedades de metais, proporcionando uma sensível melhora em relação ao modelo de Drude. Nesse novo modelo, os elétrons foram tratados como constituintes de um gás homogêneo e se encontravam distribuídos uniformemente no espaço. Dessa forma, a partir da distribuição de Fermi-Dirac, um modelo atômico pôde ser elaborado em termos da densidade eletrônica, o “Modelo Atômico de Thomas-Fermi”^[123,145]. Porém, só em 1964, com a publicação de dois teoremas por Hohenberg e Kohn^[123], foi que o uso da densidade eletrônica como variável básica foi rigorosamente legitimado.

Eles forneceram os fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT-*Density Functional Theory*) moderna e mostraram que os modelos baseados nos funcionais de energia devem ser considerados como uma aproximação mais exata. Os dois teoremas mostram que existe um funcional de energia exato da densidade eletrônica, $E(\rho)$, e um princípio variacional exato para esse funcional.

De acordo com o primeiro teorema de Hohenberg e Kohn^[123], o estado fundamental (não degenerado) de um sistema de N elétrons é determinado pela densidade eletrônica e a correspondente energia desse

estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental, então, seus componentes individuais também devem ser, ou seja:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad \text{II-34}$$

onde o funcional da energia é descrito como uma soma dos funcionais da energia cinética, $T[\rho_0]$, do potencial de repulsão elétron-elétron, $E_{ee}[\rho_0]$, e do potencial de atração núcleo-elétron, $E_{Ne}[\rho_0]$.

Se separarmos o potencial atrativo $E_{Ne}[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r}$ que depende do sistema, dos termos "universais" teremos o funcional de Hohenberg-Kohn (HK):

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} + T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] \quad \text{II-35}$$

onde, o segundo termo é um termo universalmente válido. Reorganizando os termos teremos:

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0] \quad \text{II-36}$$

Em outras palavras, o funcional de Hohenberg-Kohn fornece o valor esperado da função de onda:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle \quad \text{II-37}$$

Embora o funcional HK contenha os funcionais da energia cinética e do potencial de repulsão eletrônica, suas formas analíticas são desconhecidas. O máximo de informação que se pode ter a respeito do potencial é a parte clássica de Coulomb, dada por:

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl}[\rho] \quad \text{II-38}$$

onde, $E_{ncl}[\rho]$ contém as contribuições não clássicas para a interação elétron-elétron, tais como correção de auto-interação, troca e correlação.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que o funcional $F_{HK}[\rho]$ (o funcional que estabelece a energia do estado fundamental do sistema) só levará à energia mínima se, e somente se, a densidade eletrônica for a verdadeira densidade ρ do estado fundamental. Em outras palavras, trata-se do princípio variacional, que neste contexto pode ser escrito como:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] \quad \text{II-39}$$

Os termos da equação II-39 implicam que, para qualquer densidade tentativa $\tilde{\rho}(\vec{r})$, satisfaça as condições de contorno necessárias (\mathbf{V} e \mathbf{N} , representa que, a densidade encontrada deve representar ambos, potencial e número total de elétrons), a energia obtida a partir do funcional dado na equação II-34 deve ser igual à verdadeira energia do estado fundamental.

Para conectar o Princípio Variacional e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), uma busca deve ser feita por todas as funções de onda de N elétrons e, então, a que produzir o menor valor esperado do operador Hamiltoniano é a função de onda do estado fundamental.

$$E_0 = \min_{\psi \rightarrow N} \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle \quad \text{II-40}$$

Porém, tal busca é feita em duas etapas distintas: (i) primeiro procura-se por todo sub-conjunto de funções Ψ^X , que produzem uma densidade particular ρ_x (sob a restrição de que esta densidade integrada

reproduza corretamente o número de elétrons), sendo o resultado dessa busca uma função de onda Ψ_{min}^X , que produz a menor energia para a dada densidade ρ_x ; (ii) o segundo passo consiste em estender a busca por todas as densidades, até se identificar, dentre todas aquela para a qual a função de onda caracterizada no primeiro passo produza a menor de todas as energias. Este procedimento ficou conhecido como busca restrita de Levi^[147] que pode ser escrita como:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(\min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle \right) \quad \text{II-41}$$

onde, obviamente, faz-se primeiro a minimização interna ao parênteses e em seguida a externa. Introduzindo o funcional universal, temos:

$$F[\rho] = \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle \quad \text{II-42}$$

que resulta em:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \right) \quad \text{II-43}$$

Portanto, dada uma densidade qualquer, o funcional HK produzirá a correspondente energia, que sob condições de minimização reproduz a densidade e a energia do estado fundamental.

Em 1965, Kohn e Sham propuseram uma metodologia que ficou conhecida com o Método de Kohn-Sham (KS)^[122]. Esse método baseou-se em um conjunto alternativo de equações análogas às equações do método de Hartree-Fock, e que segundo esses cientistas, apesar desse método tratar a correlação eletrônica implicitamente, essas equações não apresentavam maior complexidade.

O ponto de partida de KS foi um sistema referencial de elétrons não interagentes, com um Hamiltoniano que tenha um potencial local efetivo, $v_{ef}(r)$:

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r) \quad \text{II-44}$$

no qual, não existe o termo de repulsão elétron-elétron e para o qual a densidade eletrônica é exatamente ρ ; para este sistema existe uma função de onda exata:

$$\psi^{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N] \quad \text{II-45}$$

Os orbitais de Kohn-Sham, ψ_i^{KS} , podem ser obtidos a partir da equação:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}\right)\psi_i^{KS} = \varepsilon_i \psi_i^{KS} \quad \text{II-46}$$

A energia cinética dos elétrons não interagentes, $T_s[\rho]$, tem, então, a seguinte forma:

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \left\langle \psi_i^{KS} \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right| \psi_i^{KS} \right\rangle \quad \text{II-47}$$

O potencial efetivo, por sua vez, é obtido de acordo com a expressão^[122]:

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r-r_1|} dr_1 + v_{xc}(r) \quad \text{II-48}$$

em que,

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad \text{II-49}$$

onde, E_{xc} é a energia de troca-correlação, que contém a diferença entre a energia cinética do sistema não interagente e o sistema interagente (T e T_s), a qual é presumivelmente pequena e, a parte não clássica do potencial de repulsão elétron-elétron (V_{ee}).

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad \text{II-50}$$

As Eqs. (II-46), (II-48) e (II-49) representam o esquema Kohn-Sham auto-consistente - KS-SC (*Kohn Sham–Self Consistent Field*). Como o potencial efetivo, $v_{ef}(r)$, depende da densidade eletrônica, $\rho(r)$, as equações de Kohn-Sham são resolvidas por meio de um procedimento auto-consistente. A densidade eletrônica exata do estado fundamental de um sistema de elétrons que interagem é gerada a partir da solução de um problema auxiliar do sistema de elétrons que não interagentes definido para fornecer a mesma densidade do estado fundamental. As equações KS, assim como as equações de Hartree-Fock, geram equações de um elétron que descrevem sistemas multieletrônicos. Além disso, as equações KS, em princípio, são exatas, uma vez que, incorporam totalmente os efeitos da correlação eletrônica - troca e correlação - e as soluções delas equivalem, formalmente, à resolução exata do problema variacional da DFT.

Como mostrado anteriormente, a incorporação da correlação eletrônica nas equações de Kohn-Sham faz surgir um potencial de troca-correlação desconhecido. Com relação a esse fato, é importante mencionar os notáveis trabalhos desenvolvidos por Becke, Perdew, Lee, Parr e muitos outros no tratamento do potencial de troca correlação^[148]. Esses funcionais constituem-se em aproximações e a elaboração de novos

funcionais é ainda uma área de pesquisa de grande interesse dos pesquisadores^[149].

De acordo com Ziegler^[150], os funcionais de troca-correlação foram classificados em três gerações. A primeira geração é de funcionais baseados na Aproximação da Densidade Local (*LDA-Local Density Approximation*). Essa aproximação envolve o funcional de troca de Dirac baseado no modelo atômico de Thomas-Fermi-Dirac^[146]. Para a energia de correlação, algumas parametrizações foram propostas no início da década de 70. Porém, só as fórmulas propostas na década de 80 são consideradas importantes nesse nível de aproximação^[151,152]. O método $X\alpha$ se enquadra nesse contexto e, ele é equivalente ao método LDA, porém sem a correlação eletrônica.

A segunda geração de funcionais faz uso da densidade eletrônica e de seu gradiente. Essa aproximação é usualmente denominada Aproximação do Gradiente Generalizada (*GGA-Generalized Gradient Approximation*). Os mais populares funcionais de uso corrente são aqueles desenvolvidos por Becke para a troca^[153], Perdew para a correlação^[154], Lee et al. para correlação^[126], Perdew e Wang para funcionais de troca e correlação^[155].

A terceira geração faz uso de funcionais híbridos que contém em sua formulação funcionais GGA de troca e correlação que inclui uma contribuição vinda do método Hartree-Fock. Como referência, podemos citar um dos funcionais híbridos mais utilizados em cálculos DFT, que é funcional B3LYP. Esse funcional contém um termo de troca desenvolvido por Becke (indicado pela letra B), e um termo de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr (indicado pela sigla LYP) e ainda possui três parâmetros empíricos escolhidos para otimizar sua performance (indicado pelo número 3).

Os funcionais da energia de troca e correlação são modelados usando considerações teóricas do comportamento da densidade em várias situações extremas e, freqüentemente, algum parâmetro empírico é introduzido. Alguns funcionais de troca, com a densidade corrigida pelo gradiente, de uso comum são: os funcionais de Perdew e Wang de 1986^[155], os quais não contêm parâmetros experimentais e são designados por PW86 ou PWx86, o funcional de Becke de 1988 denotados por B88, Bx88, Becke88 ou B e o funcional PWx91. A forma explícita do funcional de troca B88 é dada por:

$$E_X^{B88} = E_X^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^4 \chi_\sigma^2}{1 + 6b \chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma} dr, \quad \text{II-51}$$

onde, $\chi_\sigma \equiv |\nabla_\rho^\sigma|/(\rho^\sigma)^{4/3}$, $\sinh^{-1} = \ln[x+(x^2+1)^{1/2}]$, b é um parâmetro semi-empírico cujo valor de 0,0042 u.a. foi ajustado usando a energia de troca conhecida de cálculos HF para vários átomos e,

$$E_X^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \left[(\rho^\alpha)^{\frac{4}{3}} + (\rho^\beta)^{\frac{4}{3}} \right] dr. \quad \text{II-52}$$

Os funcionais de correlação corrigidos pelo gradiente de uso mais comum incluem o de Lee-Yang-Parr (LYP), o funcional de correlação de Perdew (P86 ou Pc86), o funcional de correlação de Perdew-Wang 1991 (PW91 ou PWc91) e os funcionais de Becke conhecidos como Bc95 ou B96^[155].

II.B.1. Funções de Base

Uma das aproximações mais importantes para cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica consiste no emprego de funções de base para descrever os orbitais moleculares (OM). Os OM são descritos por um conjunto de funções conhecidas como funções de base. Se a base forma um conjunto completo, a expansão é denominada "exata". Contudo, para a base ser exata é necessário um número infinito de funções, o que é impraticável mesmo para sistemas simples. Portanto, a escolha da função de base é imprescindível para uma correta descrição da função de onda molecular. Nesta seção descreveremos algumas características importantes das funções de base.

As funções de base são baseadas em dois tipos de orbitais: Orbitais do tipo Slater STO⁷⁸ e Orbitais do tipo Gaussianas GTO⁷⁹, que são representados pelas equações abaixo:

Funções do tipo Slater- STO:

$$X_{Z,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{e,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-Zr} \quad \text{II-53}$$

Funções do tipo Gaussianas-GTO:

$$\chi_{ijk} = Nx^i y^j z^k e^{-\xi_{ijk} r^2} \quad \text{II-54}$$

com, N sendo a constante de normalização e os índices i , j e k são inteiros positivos ou zero. O termo ξ_{ijk} representa o expoente do orbital. Como exemplo, quando $i+j+k=0$ a eq. (II-54) representa um orbital atômico (OA) do tipo s e, quando $i+j+k=1$ a função GTO descreve um orbital do tipo p .

⁷⁸ Slater Type Orbitals

⁷⁹ Gaussian Type Orbitals

As funções do tipo Slater diferem das funções do tipo Gaussianas, principalmente, na dependência da parte exponencial com respeito ao parâmetro r ^[156]. Essa dependência ocasiona algumas vantagens e desvantagens; por exemplo, as STO têm a vantagem de possuir uma representação correta para a densidade eletrônica no núcleo (a função tem um *cúspide*^{80[157]} para $r=0$, conforme mostrado na Figura II-1. Por outro lado, a principal desvantagem consiste em não possuir fórmulas analíticas para calcular as integrais de 3 e 4 centros. Já para as GTO, as integrais de 3 e 4 centros são calculadas mais facilmente, em contrapartida essas funções representam incorretamente a densidade eletrônica no núcleo. Então, surge a pergunta: "Qual a função de base apropriada para descrever os orbitais moleculares?".

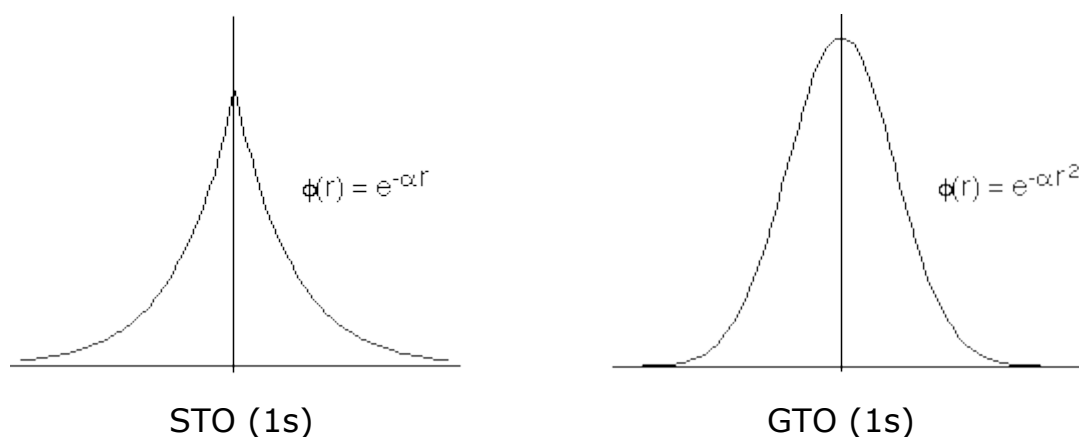


Figura II-1: Representação esquemática do orbital 1s para funções de base STO e GTO.

Como as funções GTO são fisicamente menos realísticas, quando comparadas com as STO, a descrição dos OA é feita através de combinações lineares de GTO, denominadas funções contraídas (CGTO – *Contracted Gaussian-Type Orbital*).

⁸⁰ Descontinuidade na derivada primeira da função de onda quando duas partículas (colisão núcleo-elétron) estão sobrepostas.

$$\chi_{\mu} = \sum_i a_{\mu i} g_{\mu}$$

II-55

Os coeficientes da expansão (II-55) são ajustados de forma a minimizar as energias de sistemas atômicos e moleculares. As funções g_{μ} representam as GTO originais e são denominadas de "**funções primitivas**".

Existem diversos tipos de conjuntos de funções de base. Em geral, de acordo com o número de funções, é possível firmar uma seqüência hierárquica crescente a partir de um conjunto mínimo de funções de base denominado STO-3G⁸¹[158,159]. A sigla STO-3G indica que os STO foram representados pela combinação de três funções gaussianas primitivas. Um conjunto de funções é caracterizado como sendo mínimo pelo fato de conter o menor número de funções necessárias à descrição dos orbitais ocupados em um átomo.

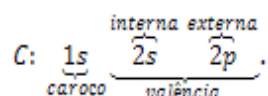
Os conjuntos de base são nomeados conforme o número de funções de base para cada orbital atômico. Uma base com apenas uma função para cada orbital atômico é denominada de "base mínima". Uma base com duas funções ou dois conjuntos contraídos para cada orbital é denominada de "duplo-zeta" (DZ - *double zeta*). Uma base com três funções ou três conjuntos contraídos é denominada "triplo-zeta" (TZ - *triple-zeta*) e, assim por diante. Na prática, como forma de simplificação, normalmente se usa um conjunto de funções de base que apresenta duplicação apenas nas funções que descrevem a "camada de valência". Tais funções são denominadas de "conjunto de funções *split-valence*"^[160].

A seguir são descritas as funções de base empregadas nesse trabalho.

⁸¹ Slater-Type-Orbitals simulated by 3 Gaussians

II.B.2. Bases de Valência Desdobrada

As bases de valência desdobrada, também chamadas de bases de Pople^[161-164], descrevem os orbitais mais internos (orbitais de caroço) usando funções contraídas cujos coeficientes não são otimizados e, os orbitais de valência, por sua vez, são desdobrados em dois conjuntos: orbitais de valência interna e externa. Por exemplo, para o átomo de carbono os orbitais são separados da seguinte forma:



Os coeficientes dos orbitais de valência, diferentemente daqueles internos são devidamente otimizados, de modo a reproduzir melhor o orbital de Slater. A Figura II-2 mostra, esquematicamente, o exemplo de uma base de valência desdobrada^[160-162,165-170]:

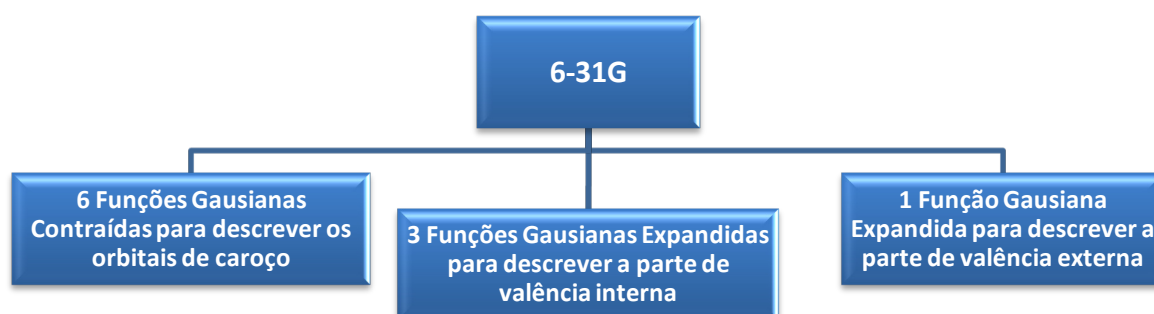


Figura II-2. Esquema de uma base de valência desdobrada:

II.B.2.1. Funções de Polarização

O conceito de polarização pode ser entendido considerando que: se um átomo de hidrogênio for colocado em um campo elétrico uniforme, sua nuvem eletrônica será deformada, o que é evidenciado pela distribuição assimétrica de cargas ao redor do núcleo. Pode-se dizer, então, que ocorreu polarização. Em uma molécula qualquer, o átomo de hidrogênio sofre um efeito similar, produzido por um campo elétrico não uniforme oriundo da distribuição não esférica de cargas^[55]. Logo, a adição de funções de polarização no conjunto de funções de base vai descrever o sistema molecular com uma qualidade relativamente superior, quando comparado com a qualidade descrita sem a adição de tais funções.

A distinção entre orbitais atômicos e funções de base no contexto dos cálculos de orbitais moleculares tem sido enfatizada diversas vezes. Um exemplo ilustrativo de por quê estes dois conceitos não devem, necessariamente, ser pensados como sendo equivalentes pode ser visualizado na molécula de amônia, NH_3 . Para a barreira de interconversão entre mínimos piramidais equivalentes na molécula de amônia, a energia encontrada equivale a $5,8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Entretanto, um cálculo Hartree-Fock com conjuntos de base centrados em funções s e p dos átomos prevê uma geometria planar para a amônia, como sendo a estrutura de energia mínima.

O problema com o cálculo é que as funções s e p centradas nos átomos não fornecem flexibilidade matemática suficiente para descrever adequadamente a função de onda para a geometria piramidal. Isto é verdadeiro mesmo que os átomos de nitrogênio e hidrogênio possam, individualmente, ser razoavelmente bem descritos por funções s e p . Os orbitais moleculares, que são funções próprias da equação de Schrödinger que envolve os núcleos em várias posições no espaço, exigem uma maior flexibilidade matemática, o que não é possível em se tratando dos átomos.

Por causa da utilidade dos OA tipo GTOs, esta flexibilidade é adicionada quase sempre sob a forma das funções de base que apresentem um momento angular mais elevado do que os orbitais de valência. Assim, para um heteroátomo, as funções de polarização mais utilizadas são as funções d e, para o átomo de hidrogênio as funções p . A Figura II-3 ilustra como uma função d no oxigênio pode polarizar uma função p para melhorar a descrição das ligações O-H na molécula de água. Adicionar funções d ao conjunto de base do nitrogênio faz com que a teoria Hartree-Fock descreva corretamente um mínimo piramidal para a amônia, embora algum erro na predição da barreira de inter-conversão ainda exista devido à não inclusão de correlação eletrônica.

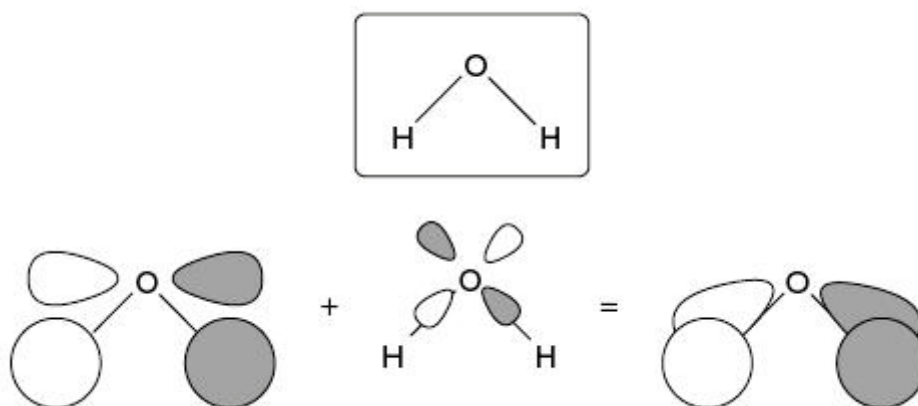


Figura II-3. O OM formado pela interação entre a combinação anti-simétrica do orbital $1s$ do H e o orbital p_x do oxigênio. As interações da ligação são realçadas misturando-se uma pequena quantidade do caráter d_{xz} do oxigênio no OM.

Devido ao custo associado à adição de funções de polarização, o número total de funções começa a crescer, levando os cálculos mais recentes a empregar tipicamente um único conjunto. Pople e colaboradores^[171-173] introduziram um esquema simples da nomenclatura para indicar a presença destas funções, o "*" (pronuncia-se "estrela" ou "star"). Assim, 6-31G* implica um conjunto de funções d adicionadas para heteroátomos. Uma segunda estrela, "**", implica funções p nos átomos

de H e de He, por exemplo, 6-31G** (Krishnan, Frisch, e Pople 1980) [171-173].

Reconhecendo a tendência de se usar mais de um conjunto de funções da polarização em cálculos recentes, a nomenclatura padrão para os conjuntos de base de Pople agora inclui tipicamente uma enumeração explícita dessas funções em vez da nomenclatura "estrela". Assim, 6-31G(d) é preferível a 6-31G*, porque o anterior generaliza, obviamente para permitir nomes como 6-31G(3d2fg,2pd), que implica átomos pesados polarizados por três conjuntos de funções *d*, dois conjuntos de funções *f* e um conjunto de funções *g* e, os átomos de hidrogênio por dois conjuntos de funções *p* e por uma função *d*. Assim, nesse tipo de notação, "*" e "**" são equivalentes à (d) e (d,p), respectivamente.

II.B.2.2. Funções Difusas

O OM de energia mais elevada de ânions, de estados eletrônicos altamente excitados e de complexos supermoleculares tende a ser espacialmente mais difuso do que as outras variedades de OM. Quando um conjunto de base não tem a flexibilidade necessária para descrever densidades de carga afastadas dos núcleos, erros significativos nas energias e outras propriedades moleculares podem ocorrer. Para corrigir esta limitação, conjuntos de base são freqüentemente "aumentados" com funções de base difusas quando a sua utilização se justifica.

Para Pople e colaboradores, os conjuntos de base de átomos contendo funções difusas são indicados por um "+" no nome do conjunto de base. Assim, 6-31+G indica que os heteroátomos foram aumentados com um orbital do tipo *s* adicional e um conjunto de funções. Um segundo "+" indica a presença de funções difusas *s* no átomo de hidrogênio, por exemplo, 6-311++G. [171-173]

II.B.3. Bases de Dunning

Dunning e co-autores^[174-179] propuseram um conjunto de base correlacionado e consistente (cc)⁸², cujo objetivo é a recuperação da energia de correlação dos elétrons de valência. O termo correlacionado e consistente refere-se ao fato de que o conjunto de base foi construído de forma que, as funções que contribuem para quantidades similares da energia de correlação estão incluídas no mesmo estágio, independente do tipo de função. Por exemplo, a inclusão de orbitais d contribui para a diminuição da energia, mas a contribuição de uma segunda função d tem resultado semelhante ao da inclusão de uma primeira função f .

A redução de energia de uma terceira função d é semelhante aquela da segunda função f e da primeira função g . A adição das funções de polarização deve, portanto, ser feito na ordem: 1d, 2d1f e 3d2f1g. Uma característica adicional do conjunto de funções de base cc é que o erro na energia da base sp deve ser comparável com (ou, pelo menos, não poderá exceder) o erro de correlação decorrente do espaço incompleto da polarização, e a base sp deste modo também aumenta, à medida que o espaço de polarização é estendido.

Os expoentes do conjunto de base s e p são otimizados em nível Hartree-Fock para os átomos, enquanto os expoentes de polarização são otimizados em nível CISD^{83[181-182]}, e as funções primitivas são contraídas por um sistema geral de contração utilizando coeficientes de orbitais naturais. Vários tamanhos diferentes de conjuntos de base do tipo cc estão disponíveis em termos do número final de funções contraídas. Estes conjuntos de base são conhecidos por suas siglas: cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z e cc-pV6Z (valência polarizada correlacionada e consistente duplo / triplo / quádruplo / quintuplo / sêxtuplo zeta). A

⁸² do inglês *correlation consistent*

⁸³ interação de configuração simples e duplas do inglês *configuration interaction singly doubly*

composição em termos de funções contraídas e primitivas é apresentada na Tabela II-1

Tabela II-1: Composição em termos de funções de base primitivas e contraídas para o conjunto de base correlacionada e consistente

Base	Hidrogênio		Primeiro período da tabela periódica		Segundo período da tabela periódica	
	Contraída	Primitiva	Contraída	Primitiva	Contraída	Primitiva
	cc-pVDZ	2s1p	4s	3s2p1d	9s4p	4s3p2d
cc-pVTZ	3s2p1d	5s	4s3p2d1f	10s5p	5s4p3d1f	15s9p
cc-pVQZ	4s3p2d1f	6s	5s4p3d2f1g	12s6p	6s5p4d2f1g	16s11p
cc-pV5Z	5s4p3d2f1g	8s	6s5p4d3f2g1h	14s8p	7s6p5d3f2g1h	20s12p
cc-pV6Z	6s5p4d3f2g1g	10s	7s5p5d4f3g2h1i	16s10p	8s7p6d4f3g2h1i	21s14p

Um aspecto que deve ser levado em consideração é o aumento em termos de qualidade das funções de base que ocorre com o aumento da ordem de polarização das mesmas. Para sistemas com átomos do segundo período da Tabela Periódica foram observados resultados significativamente melhores a partir da adição de uma função d extra.^[183]

A energia otimizada do conjunto de base cc pode ser melhorada com funções difusas, indicadas pela adição do prefixo “aug”^{84[178,179]} na notação da função de base. O acréscimo consiste em adicionar uma função extra com um expoente pequeno para cada momento angular, isto é, o conjunto de base aug-cc-pVDZ tem adição de uma função s , uma função p e uma função d para cada momento angular. Por sua vez, o conjunto de base aug-cc-pVTZ tem 1s1p1d1f extra para heteroátomos e, assim por diante.

É importante destacar que o conjunto de base tem um número finito de termos e, portanto, é incompleto. A imperfeição do conjunto de base produz o erro de truncamento do conjunto de base.

⁸⁴ do inglês *augmented*

Capítulo III: Espectroscopia Vibracional e Método de Wilson



III. Espectroscopia Vibracional e Método de Wilson

III.A. Espectroscopia

Em Química e Física o termo **espectroscopia** é a designação para toda técnica de levantamento de dados físico-químicos através da transmissão, absorção ou reflexão da energia radiante incidente em uma amostra. Por extensão, o termo espectroscopia ainda é usado na técnica de espectroscopia de massas, onde íons moleculares monovalentes são defletidos por um campo magnético.

O resultado gráfico de uma técnica espectroscópica qualquer é chamado **espectro**. Sua impressão gráfica pode ser chamada **espectrograma** ou, por comodidade, simplesmente *espectro*.

É chamado de espectroscopia o método utilizado para análise de elementos simples, da estrutura química de compostos inorgânicos ou grupos funcionais de uma substância orgânica utilizando radiação electromagnética. O exame pode ser destrutivo ou não destrutivo; os exames mais interessantes são os que não destroem as amostras, e dos quais resultem dados precisos.^[184]

Sempre quando se excita uma substância com uma fonte de energia, esta pode emitir como absorver radiação em determinado comprimento de onda, desta forma permitindo uma *observação* do comportamento do corpo de prova. Os resultados da análise espectroscópica de uma amostra providenciam dados sobre a estrutura do analito, tais como geometria de ligação, natureza química de ligandos de um dado átomo, comprimentos de ligações químicas, etc.. A base da espectroscopia é a natureza ondulatória das radiações eletromagnéticas, cuja variável é a frequência fundamental. Esta determina o número de oscilações realizadas pela onda por unidade de tempo, e o comprimento

de onda, distância percorrida pela onda durante um período de tempo correspondente a uma unidade de frequência, sendo o produto destas definido como a velocidade de propagação da onda. ^[185]

III.A.1. Métodos de espectroscopia

Existem diversos métodos de análises espectroscópicas, tanto molecular quanto atômica. Para cada um deles os instrumentos de medida sofrem variações. Os métodos são:

- Espectroscopia de microondas
- **Espectroscopia no infravermelho**
- Espectroscopia Raman
- Espectroscopia no visível
- Espectroscopia ultravioleta
- Espectroscopia de fluorescência ou *fluorometria*
- Espectroscopia de raios-X
- Espectroscopia de plasma ICP
- Espectroscopia fotoacústica
- Espectroscopia de absorção atômica
- Espectroscopia de absorção molecular
- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
- Espectroscopia de ressonância magnética eletrônica ou de Ressonância paramagnética eletrônica
- Espectroscopia de Mössbauer
- Espectroscopia de Mössbahh

III.A.2. Espectroscopia no Infravermelho

A absorção de radiações eletromagnéticas por átomos ou moléculas exige que estas radiações tenham energia apropriada e, que haja um mecanismo de interação que permita transferência de energia, capaz de promover a mudança de um estado de mais baixa energia para um estado de mais alta energia. O mecanismo apropriado para a excitação vibracional é proporcionado pela mudança do dipolo elétrico da molécula durante as vibrações; a transferência de energia ocorre por interação destes dipolos oscilatórios com o campo elétrico oscilatório da radiação infravermelha, desde que a frequência com que ambos variam seja a mesma^[186].

Por exemplo, as moléculas diatômicas homonucleares, como H₂, N₂, O₂, Cl₂, etc, são apolares e, qualquer que seja a respectiva energia vibracional, estas moléculas não apresentam modos vibracionais ativos. Por isso, das moléculas diatômicas, somente as heteronucleares como HCl, CO, etc., têm espectros de absorção vibracional. No caso das moléculas poliatômicas apolares, como por exemplo, CO₂, o modo vibracional de estiramento simétrico é inativo na região do infravermelho. Em regra, as vibrações com variação angular, as chamadas "deformações no plano" e "deformações fora do plano" são ativas e exigem menor energia do que a de vibrações com variação do comprimento de ligação, denominadas de "estiramento"^[187,188].

O movimento dos átomos nas moléculas resulta em rotações e vibrações moleculares. Conseqüentemente, além das transições entre níveis eletrônicos, se deve levar em consideração também as transições devido às rotações e vibrações. Todavia, como as energias envolvidas nas diferentes formas de rotação são muito semelhantes (a diferença entre dois níveis rotacionais é tipicamente algo em torno de $5,0 \times 10^{-5}$ eV), apenas as vibrações são, geralmente, consideradas, a não ser que se tenha disponível um equipamento de

alta resolução, capaz de registrar as bandas vibracionais preenchidas pelas linhas das transições rotacionais.

Basicamente, as vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial (*stretching*) e de deformação angular (*bending*). As deformações axiais, ou estiramento são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos, enquanto as deformações angulares envolvem variações dos ângulos entre as ligações ou, como no modo de deformação assimétrica fora do plano, alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência.

Quando as vibrações moleculares resultam em alterações de momento de dipolo, em consequência da variação da distribuição eletrônica ao redor das ligações, podem ser induzidas transições entre os níveis vibracionais. Isto é feito com a aplicação de campos elétricos com frequências adequadas. Quando o dipolo oscilante se encontra em fase com o campo elétrico incidente, ocorre a transferência de energia da radiação para a molécula, resultando em uma transição. Para um grande número de moléculas, as energias associadas aos níveis vibracionais se encontram na região do infravermelho do espectro eletromagnético.^[183] (maiores detalhes encontram-se no **Apêndice A**:).

III.A.2.1. Análise Experimental dos Modos Fundamentais

As atribuições experimentais dos modos fundamentais baseiam-se nas vibrações características de elementos estruturais conhecidos, tais como agrupamentos CH₃, CH₂, NH₂ e, vibrações características de ligações químicas localizadas, por exemplo, C=O, O-H, C=C, C≡C, C-H benzílico, C=N, e outras, conforme ilustrado na Figura III-1. Tais informações podem ser encontradas nos textos clássicos de Nakanishi,^[189] Bellamy,^[190,191] e Colthup^[192].

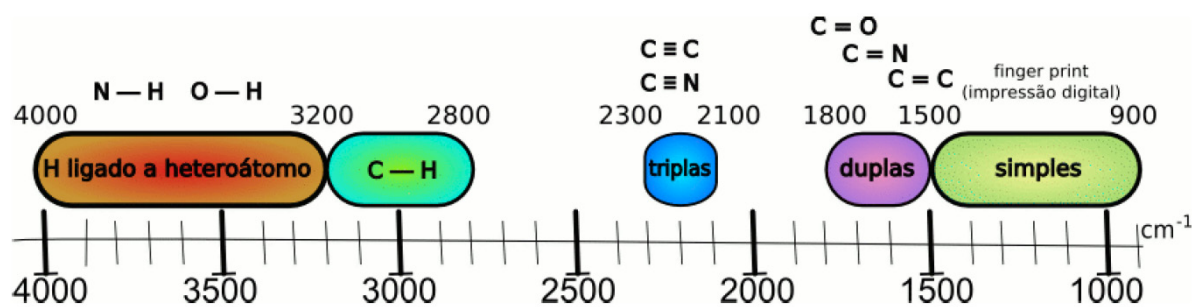


Figura III-1. Esquema de absorção no infravermelho de ligações químicas características, ν em cm^{-1} .

III.A.2.2. Análise das Coordenadas Normais

Os trabalhos experimentais têm sido realizados com a finalidade de se calcular constantes de força de substâncias considerando o espectro anarmônico. Por sua vez, na maioria das vezes, os estudos teóricos apresentam a determinação do campo de potencial na aproximação harmônica.

Muitos artigos de revisão reportam-se aos cálculos de constante de forças. Na revista científica *Annual Reviews of Physical Chemistry* são feitas algumas menções^[193-195], entre as quais merece destaque o artigo de Shimanouchi e Nakagawa^[195] por ser o mais completo.

Entre os livros textos científicos de maior importância que tratam de estudos sobre vibrações moleculares, podem ser destacados os de Wilson, Decius e Cross^[196], Woodward^[197], Barchewitz^[198], Brandmüller e Moser^[199], Decius e Hexter^[200] e Sverdlov, Kovner e Krainov^[201] entre outros.

O cálculo de constantes de forças realiza-se comumente usando os procedimentos iterativos, que minimizam a somatória dos pesos quadrados dos erros entre os dados de frequências observadas e

calculadas. A descrição destes procedimentos pode ser encontrada nos trabalhos de Shimanouchi^[195], Aldous e Mills^[202] e Overend e Scherer^[203]. Em particular, neste último trabalho, os cálculos computacionais foram efetuados com base nos programas para análise de coordenadas normais descritas por Hase e Sala.^[204]

III.A.2.3. cálculo de Constantes de Força e Análise Vibracional usando Dados Experimentais

O ponto de partida para a determinação das constantes de força de moléculas poliatômicas é a matriz dos coeficientes cinemáticos⁸⁵, **G**, ou matriz de energia cinética inversa. O cálculo desta matriz se realiza através do formalismo dos vetores **s**, de Wilson^[196] que definem as coordenadas internas vibracionais.

Vários programas computacionais, que permitem o cálculo da matriz **G**, são disponíveis^[204-206]. Estes programas requerem uma organização cuidadosa dos dados: número de coordenadas internas, números de coordenadas de estiramento, de variação angular, torções, massas atômicas, coordenadas cartesianas, etc, através das quais se introduzem os parâmetros estruturais das moléculas, i.e, comprimento das ligações e ângulos entre as ligações^[207].

Os dados experimentais comumente utilizados são as frequências vibracionais obtidas dos espectros de infravermelhos. Estes dados de frequência são extensivos para compostos isótopo-substituídos, com o intuito de calcular as constantes de força exatas para moléculas, cujo determinante secular seja de segunda ordem.

$$| GF - \lambda E | = 0 \quad \text{III-1}$$

O procedimento matemático que envolve equações matriciais é descrito a seguir.

⁸⁵ do Grego. *Kinematikós*, que se refere aos movimentos mecânicos.

III.A.2.4. Método de Wilson

As equações seculares para as frequências vibracionais de uma molécula poliatômica podem estabelecer-se de acordo com o método desenvolvido por E. B. Wilson^[196,208,209].

Utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer e o modelo do oscilador harmônico, a equação de Schrödinger vibracional para sistema com N átomos torna o problema de 3N-6 equações de onda separadas em cada uma das 3N-6 vibrações normais. Portanto, a função de onda vibracional $j(Q_k)$ correspondente à vibração normal Q_k é a solução da equação de Schrödinger unidimensional

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \frac{d^2\varphi(Q_k)}{dQ_k^2} + \frac{1}{2}\lambda_k Q_k^2 \varphi(Q_k) = \varepsilon(Q_k)\varphi(Q_k). \quad \text{III-2}$$

A coordenada normal pode ser expressa pela função estacionária

$$Q_k = A_k \sin(2\pi c \tilde{\nu}_k t + \delta) \quad \text{III-3}$$

e a energia deste modo vibracional é dada pela equação

$$\varepsilon(Q_k) = hc\tilde{\nu}_k \left(n_k + \frac{1}{2}\right), \quad \text{III-4}$$

onde h é a constante de Planck e n_k é o número quântico vibracional da vibração normal Q_k . A frequência $\tilde{\nu}_k$, em cm^{-1} , é relacionada com o parâmetro de frequência l_k pela fórmula

$$\tilde{\nu}_k = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\lambda_k}. \quad \text{III-5}$$

Esta frequência vibracional pode ser observada experimentalmente nos espectros, através da espectroscopia de absorção no infravermelho ou do espalhamento Raman.

Classicamente, segundo o método da matriz **GF** de Wilson¹, as energias vibracionais cinética (T) e potencial (V) da molécula são escritas, em termos de coordenadas normais (**Q**), nas formas de

$$T = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{Q}} \mathbf{E} \dot{\mathbf{Q}} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2 \quad \text{e} \quad V = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{Q}} \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_{kk} Q_k^2, \quad \text{III-6}$$

respectivamente, onde **E** é a matriz identidade e **Λ**, a matriz diagonal composta pelos parâmetros de frequência. Por outro lado, as energias vibracionais podem ser expressas, de modo geral, usando um vetor de coordenadas de base **Y** apropriado, pelas equações

$$T = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{Y}} \mathbf{G} \dot{\mathbf{Y}} \quad \text{e} \quad V = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{Y}} \mathbf{F} \mathbf{Y}, \quad \text{III-7}$$

onde **G** é a matriz de energia cinética e **F**, a matriz de energia potencial. A transformação linear de coordenadas **Y** para as coordenadas normais **Q** é sempre garantida quando escolhermos devidamente uma matriz **L** tal que

$$\mathbf{Y} = \mathbf{L} \mathbf{Q}. \quad \text{III-8}$$

Baseando-se nas relações acima definidas, a equação secular é simbolicamente escrita por

$$\mathbf{G} \mathbf{F} \mathbf{L} = \mathbf{L} \mathbf{E} \lambda \quad \text{ou} \quad |\mathbf{G} \mathbf{F} - \mathbf{E} \lambda| = 0. \quad \text{III-9}$$

Logo, a análise de coordenadas normais é equivalente à diagonalização da matriz produto **GF**, procurando uma matriz de transformação **L** adequada. Os parâmetros de frequência, obtidos como os autovalores, são posteriormente transferidos às frequências vibracionais e a matriz **L** dará informação sobre os modos vibracionais, ou seja, a atribuição das bandas vibracionais.

Quando se utilizam deslocamentos atômicos cartesianos, como coordenadas bases para a construção da matriz **G** no processo, obtém-se uma matriz diagonal **M**⁻¹ (**M** é uma matriz diagonal das massas

atômicas de ordem $3N$). Em termos gerais, se \mathbf{G} é diagonal, pode então ser escrita como:

$$\mathbf{G} = \mathbf{G}^{1/2} \mathbf{G}^{1/2}, \quad \text{III-10}$$

onde

$$\mathbf{G}^{1/2} \mathbf{G}^{-1/2} = \mathbf{E} \quad \text{III-11}$$

$\mathbf{G}^{1/2}$ é a matriz diagonal de elementos $m_{\alpha}^{-1/2}$ de ordem $3N$.

Para resolver a equação (III-9), $\mathbf{GFL}=\mathbf{L}\Lambda$, é necessário diagonalizar a matriz \mathbf{G} . Seguindo a sugestão de Miyazawa^[210], a matriz \mathbf{G} é diagonalizada mediante uma matriz ortogonal \mathbf{A} , da seguinte forma:

$$\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{G}\mathbf{A} = \mathbf{D}\mathbf{D}, \quad \mathbf{G} = \mathbf{A}\mathbf{D}\tilde{\mathbf{A}}, \quad \text{III-12}$$

onde \mathbf{A} é ortogonal e \mathbf{D} é uma matriz diagonal cujos elementos são as raízes quadradas dos valores próprios de \mathbf{G} . Se \mathbf{G} é definido positivo, os elementos de \mathbf{D} são reais.

As equações (III-12) podem ser escritas como:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{A}}/\mathbf{G} &= \mathbf{A}\mathbf{D}\tilde{\mathbf{A}} \\ \tilde{\mathbf{A}}\mathbf{G} &= \tilde{\mathbf{A}}\mathbf{A}\mathbf{D}\tilde{\mathbf{A}} \\ \tilde{\mathbf{A}}\mathbf{G} &= \mathbf{D}\tilde{\mathbf{A}} / \mathbf{A} \\ \tilde{\mathbf{A}}\mathbf{G}\mathbf{A} &= \mathbf{D}\mathbf{D} / \mathbf{D}^{-1} \\ \mathbf{D}^{-1}/\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{G}\mathbf{A}\mathbf{D}^{-1} &= \mathbf{D} \\ \mathbf{D}^{-1}\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{G}\mathbf{A}\mathbf{D}^{-1} &= \mathbf{E}. \end{aligned} \quad \text{III-13}$$

de posse desta definição a equação $\mathbf{GFL}=\mathbf{L}\Lambda$ pode ser escrita como:

$$\mathbf{C}^t [\mathbf{D}^{-1}\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{G}\mathbf{A}\mathbf{D}^{-1}\tilde{\mathbf{D}}\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{F}\mathbf{A}\mathbf{D}] \mathbf{C} = \Lambda, \quad \text{III-14}$$

onde

$$\begin{aligned} \mathbf{L} &= \mathbf{ADC} \\ \mathbf{L}^{-1} &= \mathbf{C}^t \mathbf{D}^{-1} \tilde{\mathbf{A}}, \end{aligned} \quad \text{III-15}$$

então a equação (III-14) em forma mais simplificada é expressa por:

$$\mathbf{C}^t [\mathbf{D}^{-1} \tilde{\mathbf{A}} \mathbf{G} \mathbf{F} \mathbf{A} \mathbf{D}] \mathbf{C} = \Lambda, \quad \text{daqui:} \quad \text{III-16}$$

$$\mathbf{C}^t \mathbf{H} \mathbf{C} = \Lambda, \quad \text{III-17}$$

dessa forma, o produto matricial \mathbf{GF} é transformado em uma matriz similar e os valores próprios de \mathbf{GF} se encontram em três etapas:

- 1) \mathbf{G} é diagonalizada.
- 2) \mathbf{F} é transformada em \mathbf{H} .
- 3) \mathbf{H} é diagonalizada.

A determinação de um conjunto apropriado de constantes de força a partir das freqüências observadas tem início invariavelmente com um campo de força estimado inicial, \mathbf{F}^0 . Conhecida a geometria molecular, e a matriz dos coeficientes cinemáticos, \mathbf{G} , os valores próprios de \mathbf{GF}^0 correspondem às freqüências calculadas $\lambda_i^2(\text{calc}) = 4\pi^2 \nu_i^2(\text{calc})$. Comumente, os valores de freqüência, ν , calculados não estão de acordo com os valores experimentais, portanto, as constantes de força devem ser definidas por iteração até que a diferença $\Delta\lambda = \lambda(\text{calc}) - \lambda(\text{obs})$ seja desprezível. Se \mathbf{F}^0 é bem escolhida, os $\Delta\lambda$ serão pequenos e a Teoria de Perturbação de Primeira Ordem, proporcionará as necessidades de correção para a matriz \mathbf{F} . Assim:

$$\mathbf{G}(\mathbf{F}^0 + \Delta\mathbf{F})\mathbf{L}^0 \approx \mathbf{L}^0 \Lambda_{\text{obs}}. \quad \text{III-18}$$

ou

$$\mathbf{G}(\Delta\mathbf{F})\mathbf{L}^0 \approx \mathbf{L}^0 (\Lambda_{\text{cal}} - \Lambda_{\text{obs}}) = \mathbf{L}^0 (\Delta\Lambda) \quad \text{III-19}$$

Já que $\mathbf{L}^0 \mathbf{L}^{0t} = \mathbf{G}$, a equação (III-19) pode ser escrita na forma:

$$\mathbf{L}^0 (\Delta\mathbf{F}) \mathbf{L}^0 \approx \Delta\lambda \quad \text{III-20}$$

Vemos que os coeficientes dos elementos de $\Delta\mathbf{F}$ são simplesmente os elementos da matriz Jacobiana de Λ com relação a \mathbf{F} . Então a equação (III-20) pode ser reescrita como:

$$\mathbf{J}(\Delta\mathbf{F}) \approx \Delta\lambda \quad \text{III-21}$$

Esta equação é a base do método iterativo, porém, já que os elementos de \mathbf{F} não são sempre independentes, é mais conveniente trabalhar com uma matriz Φ de constantes de força independentes definida por:

$$\mathbf{F} = \mathbf{Z}\Phi \quad \text{III-22}$$

Substituindo a equação (III-22) em (III-21), obtemos:

$$\mathbf{JZ}(\Delta\Phi) = \Delta\lambda \quad \text{III-23}$$

As dimensões da matriz \mathbf{JZ} são $(3N-6) \times \phi$, onde ϕ é o número de constantes de força independentes. Se $\phi > 3N - 6$, a equação (III-23) não pode ser resolvida, a não ser que aceite a introdução de restrições para reduzir o número de colunas em \mathbf{JZ} , ou, pela adição de freqüências de outras espécies isotópicas de forma a incrementar o número de linhas. Se com $\phi < 3N - 6$, o problema está indeterminado, então, se costuma introduzir o critério de mínimos quadrados para o ajuste das freqüências. Definindo uma matriz de pesos diagonal, \mathbf{P} , obtêm-se a expressão:

$$(\mathbf{JZ})^t \mathbf{P}(\mathbf{JZ})(\Delta\Phi) = (\mathbf{JZ})^t \mathbf{P}(\Delta\lambda), \quad \text{III-24}$$

cujas soluções $\Delta\Phi$, constituem o conjunto de correções por mínimos quadrados às constantes de força. A matriz de pesos se toma como $\mathbf{P} = \Lambda^{-1}\mathbf{obs}$

Nota: Nas equações, as matrizes transpostas foram denotadas pelo sobrescrito (^t) ou pelo til (~) sobre a matriz.

Capítulo IV:
Técnicas Estadísticas Multivariadas



IV. Técnicas Estatísticas Multivariadas

IV.A. Planejamento Fatorial (FD) de Dois Níveis.

Um dos objetivos do nosso trabalho é determinar a influência *quantitativa* dos vários fatores da função de onda nos valores calculados de propriedades dos dois grupos de moléculas aqui investigados, ou seja, os acetilenos e etilenos mono-substituídos.

Os fatores considerados para as modificações nas funções de onda que serão empregadas nos cálculos são:

- I. Aumentar ou não as funções de base da camada de valência, Fator **1**;
- II. Incluir ou não funções difusas, Fator **2**;
- III. Incluir ou não funções de polarização, Fator **3** e
- IV. Incluir ou não correlação eletrônica, Fator **4**.

A Figura IV-1, apresenta um desenho esquemático^[25] do problema proposto onde, uma determinada molécula, por exemplo, o acetileno, é analisado a partir da combinação dos níveis de quatro fatores e as respostas correspondem, por exemplo, aos valores calculados da frequência de estiramento assimétrico H-C do acetileno.

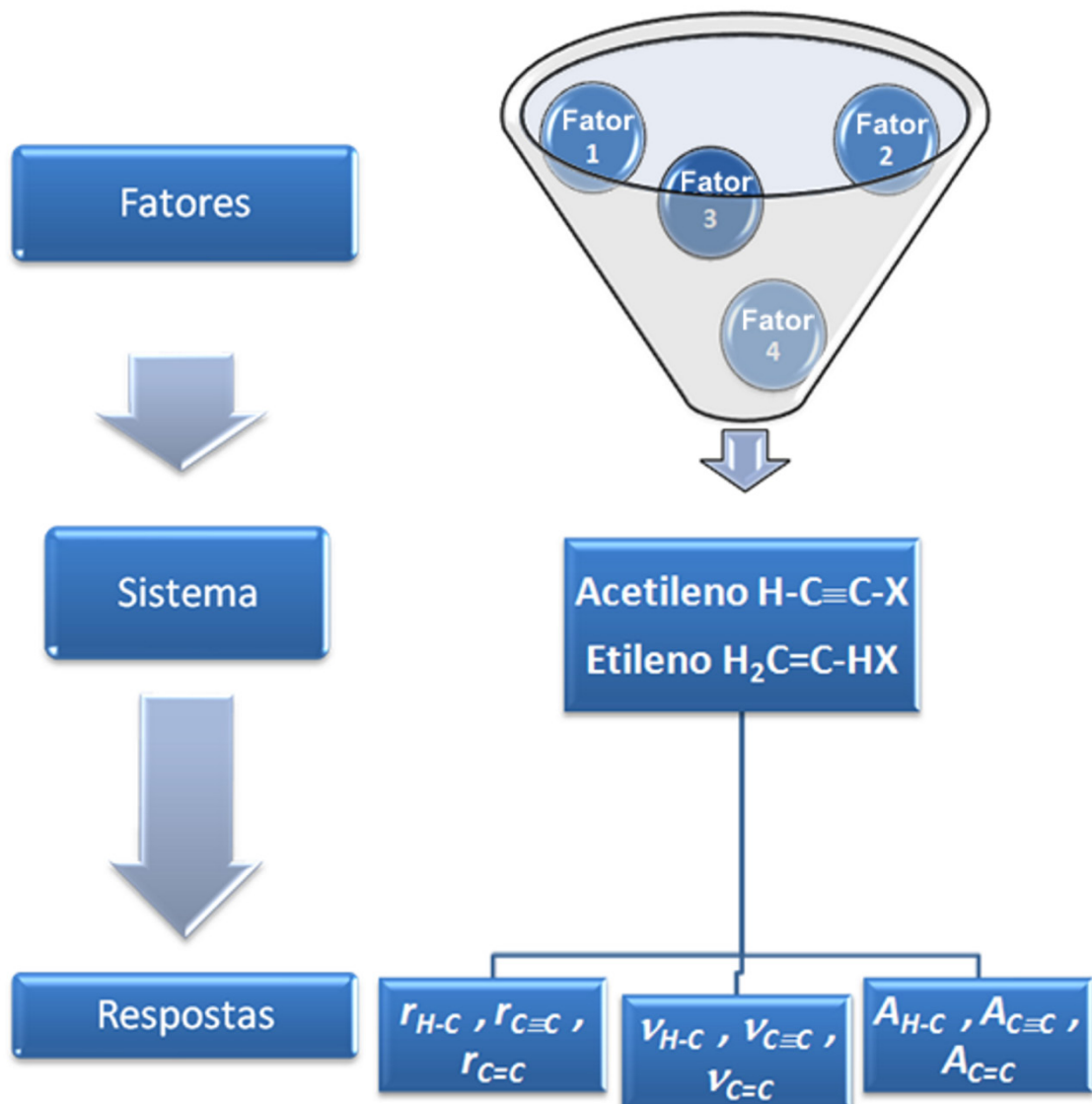


Figura IV-1. Representação esquemática dos fatores empregados nos cálculos versus as respostas (propriedades estruturais e vibracionais dos acetilenos e etilenos mono-substituídos).

Para investigar a influência de qualquer fator sobre uma resposta é preciso fazer este fator variar e observar o resultado dessa variação. Isso implica, por exemplo, na realização de cálculos em pelo menos dois níveis.

Como são quatro fatores neste trabalho, o efeito de um fator pode depender do nível de outro fator, torna-se, assim, necessário variar todos os fatores simultaneamente, gerando um total de dezesseis cálculos teóricos para cada uma das moléculas estudadas ou 2^4 .

Todas as possíveis combinações dos quatro fatores, que estão detalhadas na Tabela IV-1, fazem parte do planejamento fatorial 2^4 e representam os dezesseis tipos de cálculos que serão empregados na obtenção de propriedades das moléculas orgânicas estudadas, como já dito anteriormente. Os sinais (-) e (+) para os níveis dos quatro fatores significam, respectivamente, nível inferior (não inclui o fator) e nível superior (inclui o fator):

Tabela IV-1. Fatores e níveis usados no planejamento fatorial 2^4 dos acetilenos/etilenos mono-substituídos.

Fator	Nível	
	-	+
1 – Funções de valência duplo-zeta ($D-\xi$) ou triplo-zeta ($T-\xi$)	6-31G	6-311G
2 – Funções difusa	Não	Sim ^a
3 – Funções de polarização	Não	Sim ^b
4 – Correlação eletrônica	Não ^c	Sim ^d

^a Indicado pelo ++ na descrição da função de onda.

^b Indicado pelo (d,p) na descrição da função de onda.

^c cálculos Hartree-Fock (HF).

^d cálculos com correlação eletrônica MP2 ou DFT/B3LYP;

Os dezesseis resultados obtidos a partir dos cálculos teóricos podem ser usados para calcular:

- I. A média global, **I**
- II. Quatro efeitos principais: **1, 2, 3 e 4**;
- III. Seis efeitos de interação de dois fatores: **12, 13, 14, 23, 24 e 34**;
- IV. Quatro efeitos de interação de três fatores: **123, 124, 134 e 234**;
- V. Efeito de interação de quatro fatores: **1234**.

A média global e os efeitos principais e de interação foram obtidos com o programa computacional STATISTICA^[211]. Este programa

também fornece o gráfico normal das estimativas destes efeitos, que é útil na identificação dos efeitos estatisticamente significativos para uma determinada propriedade calculada.

O efeito principal para cada uma das variáveis ou fatores é definido como a diferença entre duas médias, de acordo com a equação IV-1

$$\text{Efeito Principal} = [\text{média dos efeitos no nível (+)}] - [\text{média dos efeitos no nível (-)}] \quad \mathbf{IV-1}$$

Onde, $[\text{média dos efeitos no nível (+)}]$ é a resposta média para resultados no nível superior do fator em questão e $[\text{média dos efeitos no nível (-)}]$ é a resposta média para os resultados no nível inferior do mesmo fator.

Os efeitos de interação são calculados a partir de expressões semelhantes a equação IV-1, pela multiplicação dos sinais das colunas dos fatores envolvidos na interação. Por sua vez, a média global, I , de uma dada propriedade é obtida pela média aritmética dos resultados do planejamento fatorial para uma propriedade em questão, por exemplo, para o comprimento de ligação H-C, r_{H-C} , que pode ser expressa pela equação IV-2:

$$I = \frac{1}{16} \sum r_{H-C} \quad \mathbf{IV-2}$$

IV.B. Análise de Componentes Principais (PCA)

Na Análise de Componentes Principais (PCA-*Principal Components Analysis*), o conjunto de dados é colocado na forma de uma matriz \mathbf{P} , como expressa na equação IV-3:

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} P_{11} & P_{12} & \cdots & \cdots & P_{1p} \\ P_{21} & P_{22} & \cdots & \cdots & P_{2p} \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ P_{n1} & P_{n2} & \cdots & \cdots & P_{np} \end{bmatrix} \quad \text{IV-3}$$

onde, cada um dos n objetos descritos por um conjunto de p variáveis pode ser representado como um ponto no espaço p -dimensional. A PCA é processada a partir da diagonalização da matriz de covariância (\mathbf{K}), a qual é obtida multiplicando-se a matriz de dados pela sua transposta $\mathbf{P}^t\mathbf{P}$, conforme a equação IV-4.

$$\mathbf{K} = \mathbf{P}^t\mathbf{P} \quad \text{IV-4}$$

A nossa matriz de dados, \mathbf{P} , tem dimensão de 24 por 6; as 24 linhas representam os valores calculados a partir das funções de onda, apresentadas na Tabela IV-1, para uma determinada propriedade molecular e as seis colunas representam o número de substituintes em cada hidrocarboneto insaturado. Esta matriz é representada geometricamente em um espaço multidimensional, onde cada eixo representa um sistema insaturado e cada ponto corresponde ao resultado de um cálculo teórico realizado com uma das vinte e quatro funções de onda. Portanto, trabalhar na busca de racionalização de resultados num espaço em 6 dimensões não é uma tarefa trivial, o que exige o emprego de técnicas que levem à redução de dimensionalidade, preservando o máximo da informação original. A diagonalização da matriz de covariância permite a projeção de um espaço de p variáveis em um outro de ordem

inferior, em geral, de duas ou três dimensões, sendo, portanto, descrita conforme a equação IV-5:

$$\mathbf{P} = \mathbf{v} \cdot \Theta$$

IV-5

onde, os auto-vetores contidos nas matrizes \mathbf{v} e Θ são chamados, respectivamente de "scores" e "loadings", ou seja, valores das variáveis das P_n amostras, após a transformação espacial descrita pelos auto-vetores. As matrizes \mathbf{v} e Θ representam, respectivamente, as projeções e o ângulo dos pontos na componente principal (PC-Principal Component), Figura IV-2(a), referente às correspondentes variáveis, predizendo o número de componentes principais que determina a estrutura dos dados da matriz \mathbf{P} , sendo este aspecto considerado como o mais importante do ponto de vista estatístico, como pode ser observado na Figura IV-2.

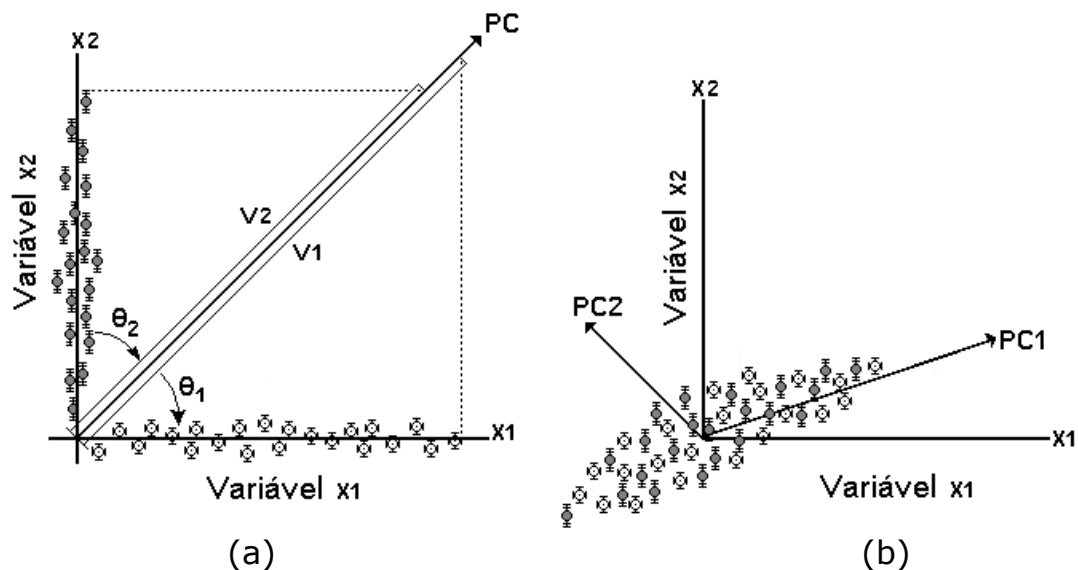


Figura IV-2. Projeção dos pontos \odot e \ominus em referência às variáveis X_1 e X_2 na Componente Principal, PC1 e PC2 são ortogonais.

Esta figura ainda ilustra as componentes principais auto-escaladas, o que significa que os valores são centrados na média partindo do zero e divididos pelo desvio padrão, para determinar a máxima variância da primeira componente (θ_1), com posterior ortogonalização da segunda (θ_2).

Desta forma, na modelagem das componentes principais, a primeira reta obtida (Θ_1) contém o máximo da variância dos dados, ou seja, o máximo de informação estatística, conforme a equação IV-6:

$$\mathbf{P} = \mathbf{v}_1 \Theta_1 + \mathbf{e}_1 \quad \text{IV-6}$$

Se Θ_1 não descrever toda variância dos dados, a parte não descrita estará contida na matriz dos resíduos \mathbf{e}_1 , a qual é modelada fazendo Θ_2 ortogonal a Θ_1 e, gerando \mathbf{e}_2 e os dois novos vetores Θ_2 e \mathbf{v}_2 , conforme a equação IV-7:

$$\mathbf{P} = \mathbf{v}_1 \Theta_1 + \mathbf{v}_2 \Theta_2 + \mathbf{e}_2 \quad \text{IV-7}$$

Cada matriz correspondendo aos 16 cálculos teóricos dispostos nas 6 colunas, representado geometricamente em um espaço multidimensional de $\mathbf{P}^t\mathbf{P}$ interpretado como informação estatística explicada pela primeira componente principal (Θ_1) direcionada na máxima variância para o conjunto de dados investigados, e a segunda componente explica a máxima variância acumulada residual da Θ_1 ^[212]. Os cálculos das componentes principais são realizados usando o pacote computacional STATISTICA^[211].

Capítulo V:
Procedimentos e Objetivos



V. Procedimentos

V.A. Otimização da Geometria Molecular.

Calculando-se a energia para diversos valores de coordenadas de um dado sistema molecular, dependendo do campo de força ao qual está submetido, pode-se explorar a superfície de energia potencial para o mesmo. Dependendo das dimensões e características do sistema, a superfície apresentará um grande número de mínimos locais de energia, que correspondem a pontos no espaço de configurações onde, todas as forças sobre os átomos do sistema são balanceadas. Por exemplo, devido ao elevado número de graus de liberdade das macromoléculas biológicas, uma exploração completa da superfície multidimensional de energia é praticamente impossível. Uma maneira de explorar tal superfície se dá pela minimização da energia potencial molecular.

A otimização de geometria é uma técnica que visa encontrar um conjunto de coordenadas que minimizem a energia potencial do sistema de interesse. O procedimento básico consiste em caminhar sobre a superfície de potencial na direção em que a energia decresce, de maneira que o sistema é levado a um mínimo de energia local próximo. Geralmente, a configuração final após este processo não difere muito da inicial. A minimização da energia faz uso somente de uma pequena parte do espaço de configurações. Porém, pelos ajustes nas posições atômicas, ela relaxa as distorções nas ligações químicas, nos ângulos entre ligações e nas ligações de hidrogênio.^[213,214]

A minimização da energia, ou otimização de geometria, é um processo iterativo que, em coordenadas cartesianas, pode ser representado por:

$$\mathbf{r}_{i,n+1} = \mathbf{r}_{i,n} + \Delta\mathbf{r}_{i,n} \quad (i=1,2, \dots N_{\text{at}}), \quad \mathbf{V-1}$$

na qual n é o número de iterações e $(\Delta\mathbf{r}_{i,n})$ é o n -ésimo incremento nas coordenadas do átomo i . Existem diferentes maneiras de determinar o módulo e a direção do passo $(\Delta\mathbf{r}_{i,n})$: os métodos mais comuns usam a primeira derivada da função energia potencial, métodos divergentes, enquanto métodos mais sofisticados usam também a segunda derivada para melhorar a taxa de convergência.

V.A.1. Algoritmo "steepest-descent" – minimização de energia

O método "steepest-descent" (Wiberg, 1965), que é um método de primeira derivada, converge lentamente nas proximidades do mínimo mas é poderoso para configurações distantes de um mínimo de energia. Com este algoritmo é possível construir pequenas moléculas, como aminoácidos, a partir de coordenadas atômicas aleatórias com relativamente poucos passos de otimização e posteriormente conectá-los para formar cadeias peptídicas. De um modo geral, com o algoritmo "steepest-descent" é possível melhorar estruturas cristalográficas pouco refinadas, otimizar as construídas graficamente ou construir estruturas a partir de informações de NMR ou por homologia a estruturas conhecidas.

A força resultante sobre um átomo \mathbf{i} é obtida pelo gradiente da energia potencial em \mathbf{i} :

$$\mathbf{F}_i = - \nabla V(\{\mathbf{r}_i\}). \quad \mathbf{V-2}$$

No método "steepest-descent" o passo ou incremento nas coordenadas $(\Delta\mathbf{r}_{i,n})$ de um átomo \mathbf{i} , é dado na direção e sentido da força resultante sobre este átomo:

$$\Delta \mathbf{r}_{i,n} = k_n (\mathbf{F}_{i,n} / |\mathbf{F}_{i,n}|), \quad \mathbf{V-3}$$

em que k_n é um parâmetro de ajuste do tamanho do passo e $(\mathbf{F}_{i,n} / |\mathbf{F}_{i,n}|)$ é o vetor unitário na direção e sentido da força resultante sobre \mathbf{i} no passo n . O algoritmo para minimização de energia é então descrito por:

$$\mathbf{r}_{i,n+1} = \mathbf{r}_{i,n} + k_n (\mathbf{F}_{i,n} / |\mathbf{F}_{i,n}|) \quad \mathbf{V-4}$$

em que k_n é ajustado para acelerar a minimização. Partindo de um valor típico $k_0 = 0.1 \text{ \AA}$, o valor de cada passo em cada direção x , y ou z será definido pela respectiva componente do vetor unitário na equação acima. Se o potencial total no passo n , $V_n(\{\mathbf{r}_i\})$ diminui com relação a $V_{n-1}(\{\mathbf{r}_i\})$, no passo seguinte k_{n+1} é aumentado fazendo-se por exemplo:

$$k_{n+1} = k_n * 1.2 \quad \mathbf{V-5}$$

Se $V_n(\{\mathbf{r}_i\})$ aumenta, o sistema está se afastando do mínimo, k_n pode estar tão grande que o sistema pode ter passado pelo mínimo e estar escalando o outro lado do poço de potencial. No passo seguinte k_{n+1} é diminuído fazendo-se por exemplo:

$$k_{n+1} = k_n * 0.5 \quad \mathbf{V-6}$$

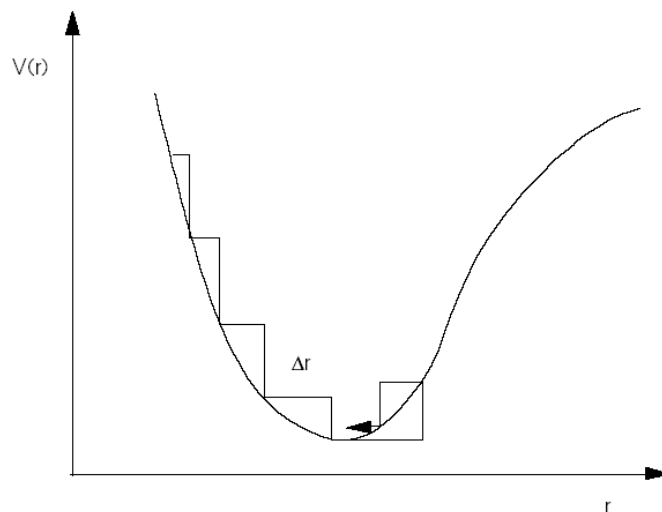


Figura V-1. Representação do caminho do algoritmo “steepest-descent” em uma dimensão.

Em cada passo verifica-se a diferença entre os valores de $V_{n-1}(\{\mathbf{r}_i\})$ e $V_n(\{\mathbf{r}_i\})$. Se a mesma for menor que um fator de convergência ΔV estipulado, o processo é interrompido, ou seja, utiliza-se um critério de convergência.

V.A.2. Método dos Gradientes Conjugados, Algoritmo "Bergy".

Um método mais sofisticado de busca de um mínimo da função energia, além de utilizar a informação sobre a primeira derivada (gradiente), leva em conta o caminho já percorrido na busca do mínimo é denominado de "Gradientes Conjugados".^[213,214] O método dos gradientes conjugados utiliza para a determinação do passo seguinte, além do valor do gradiente no ponto atual, o valor do gradiente obtido no passo anterior. Neste método o deslocamento das coordenadas $\Delta \mathbf{r}_{i,n}$ é dado por :

$$\Delta \mathbf{r}_{i,n} = \alpha_n \delta_{i,n} \quad \mathbf{V-7}$$

Onde,

$$\delta_{i,n} = (\mathbf{F}_{i,n} / |\mathbf{F}_{i,n}|) + \delta_{i,n-1} (|\mathbf{F}_{i,n}|^2 / |\mathbf{F}_{i,n-1}|^2) \quad \mathbf{V-8}$$

e α_n é um parâmetro ajustável a cada passo. O valor ideal de α_n é obtido por um processo de minimização do potencial.

A vantagem da utilização do gradiente conjugado vem do fato de que, a expressão matemática acima garante que a direção do gradiente no novo ponto ($\mathbf{r}_{i,n+1} = \mathbf{r}_{i,n} + \Delta \mathbf{r}_{i,n}$) será sempre ortogonal ao gradiente do ponto anterior ($\mathbf{r}_{i,n}$), e, conseqüentemente, a todos os anteriores e, ainda, que a direção $\delta_{i,n}$ será "conjugada" a todas as direções anteriores. Esta propriedade determina um caminho mais direto ao fundo do poço de potencial, evitando o retorno sobre caminhos já percorridos.

Os sistemas estudados neste trabalho, os acetilenos e etilenos mono-substituídos, $\text{H-C}\equiv\text{C-X}$ e $\text{H}_2\text{C}=\text{CH-X}$, com $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{CCH}, \text{CN}$ e CH_3 , foram otimizados, considerando o grupo pontual de cada uma delas, para a estrutura de menor energia destas moléculas. Os cálculos teóricos foram realizados com o programa Gaussian 98W.^[207]

V.B. Freqüências Vibracionais.

Após a otimização dos sistemas estudados, foram realizados os cálculos para obtenção dos espectros vibracionais, visando avaliar as freqüências e intensidades harmônicas dos modos de estiramento das ligações H-C , C=C e $\text{C}\equiv\text{C}$, utilizando o programa Gaussian 98W^[207]. Nenhuma freqüência imaginária foi encontrada.

V.C. Planejamento Fatorial (FD) 2⁴

As 16 funções de onda que definem todas as possíveis combinações de um planejamento fatorial (FD) de dois níveis completo, têm os fatores e níveis apresentados na Tabela V-1.

Tabela V-1. Funções de onda usadas no Planejamento Fatorial 2⁴ para obtenção de propriedades de interesse dos acetilenos e etilenos mono-substituídos.

Função de Onda		Fatores			
		1 val	2 Dif	3 Pol	4 Corr
1	HF/6-31G	-	-	-	-
2	HF/6-311G	+	-	-	-
3	HF/6-31++G	-	+	-	-
4	HF/6-311++G	+	+	-	-
5	HF/6-31G(d,p)	-	-	+	-
6	HF/6-311G(d,p)	+	-	+	-
7	HF/6-31++G(d,p)	-	+	+	-
8	HF/6-311++G(d,p)	+	+	+	-
9	CE/6-31G	-	-	-	+
10	CE/6-311G	+	-	-	+
11	CE/6-31++G	-	+	-	+
12	CE/6-311++G	+	+	-	+
13	CE/6-31G(d,p)	-	-	+	+
14	CE/6-311G(d,p)	+	-	+	+
15	CE/6-31++G(d,p)	-	+	+	+
16	CE/6-311++G(d,p)	+	+	+	+
1.	Conjunto de base (val):	(-) 6-31G / (+) 6-311G;			
2.	Funções Difusa (Dif):	(-) Ausente / (+) Presente;			
3.	Funções de Polarização (Pol):	(-) Ausente / (+) Presente;			
4.	Correlação Eletrônica (Corr):	(-) Hartree-Fock (HF) / (+) Correlação Eletrônica (CE), onde CE= MP2 ou B3LYP;			

Na concepção empregada neste trabalho, oito tipos de cálculos foram baseados em uma função de onda Hartree-Fock e, nos oito restantes foi incluída correlação eletrônica. Desde que seis moléculas foram estudadas, utilizando-se dois tipos de correlação eletrônica (B3LYP ou MP2), um total de 144 cálculos foram realizados. Conforme já mencionado, a série considerada para o estudo são os acetilenos e

etilenos mono-substituídos com X= H, F, Cl, CH₃, CN e CCH, sendo que a molécula H₂C=CH-CCH⁸⁶ foi excluída do estudo.

V.C.1. Coeficientes de contraste

A partir da matriz de planejamento, Tabela V-1, podemos formar a tabela de coeficientes de contraste, multiplicando-se os sinais das colunas apropriadas para obter as colunas correspondentes às interações.

Tabela V-2. Coeficientes de contraste para um planejamento fatorial 2⁴.

M	1	2	3	4	12	13	14	23	24	34	123	124	134	234	1234
+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+
+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-
+	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	-	+	-
+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	+	+	+
+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	+	-
+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	+	+
+	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	+
+	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-
+	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-
+	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+
+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+
+	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-
+	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+
+	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	+	-	-
+	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	-
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

⁸⁶CAS: 689-97-4, encontrei apenas os valores experimentais para as distancias H-C e C=C, na ref. (227). Como também necessitamos dos modos vibracionais que não foram encontrados ao pesquisar nos sites: 1) <http://webbook.nist.gov/chemistry/cas-ser.html> e 2) <http://cccbdb.nist.gov/> essa molécula teve que ser excluída do estudo.

Temos agora, além dos quatro efeitos principais **1** (aumento da camada de valência), **2** (funções difusas), **3** (funções de polarização) e **4** (correlação eletrônica), seis interações de dois fatores **12, 13, 14, 23, 24, 34**, quatro interações de três fatores **123, 124, 134, 234** e uma interação de quatro fatores **1234**.

V.C.2. Efeitos Significativos

Para calcular os efeitos, as propriedades calculadas foram agrupadas em dois planejamentos fatoriais 2^4 , diferindo apenas pelo tipo de correlação eletrônica. Na ausência de uma medida de erro, a significância estatística dos efeitos calculados foi avaliada por um gráfico normal de probabilidade^[215], (maiores detalhes encontram-se no **Apêndice B:**). Todas as análises estatísticas e gráficas foram feitas com o *software* STATISTICA^[211].

V.D. Análise de Componentes Principais (PCA).

As propriedades aqui investigadas são adequadamente representadas por duas componentes principais PC1 e PC2 e, não mais as seis originais para os acetilenos mono-substituídos ou, cinco no caso dos etilenos mono-substituídos.

Devemos esclarecer que, nos casos onde PC1 representar quase que a totalidade dos dados originais, a PCA será representada apenas pela equação referente a esta componente principal.

V.E. Objetivos

- I. Avaliar como os efeitos do aumento da camada de valência (Efeito Val), da inclusão ou não de funções difusas (Efeito Dif), da inclusão ou não de funções de polarização (Efeito Pol) e da inclusão de correlação eletrônica (Efeito Corr), e suas interações, afetam as propriedades dos acetilenos (C_2HX) e etilenos (C_2H_3X) mono-substituídos discriminadas a seguir:
 1. Comprimento de ligação H-C;
 2. Comprimento de ligação $C\equiv C$ ou $C=C$;
 3. Freqüência de estiramento assimétrica H-C;
 4. Freqüência de estiramento $C\equiv C$ ou $C=C$;
 5. Intensidade de estiramento assimétrica H-C;
 6. Intensidade de estiramento $C\equiv C$ ou $C=C$.
- II. Avaliar como a mudança de hibridização no carbono afeta na determinação dos efeitos mais significativos para cada uma dessas propriedades.
- III. Avaliar o efeito indutivo dos substituintes nas propriedades de interesse citadas acima.

Capítulo VI:
Comprimentos de Ligação H-C, C=C E C≡C



VI. Comprimentos de ligação H-C, C=C e C≡C

VI.A. Distância de ligação H-C em H-C≡C-X.

VI.A.1. Planejamento Fatorial (FD) 2⁴ da Ligação H-C em H-C≡C-X.

Os resultados químicos quânticos para as distâncias H-C são dados na Tabela VI-1, incluindo seus correspondentes valores experimentais, cujas técnicas utilizadas encontram-se na Ref. [216].

Tabela VI-1. Valores calculados das distâncias H-C para as moléculas do conjunto de treinamento em Å.

Tipo de cálculo	Conjunto de base	H-CCCH ₃	H-CCH	H-CCCI	H-CCCCH	H-CCF	H-CCCN	rms ^a
HF	6-31G	1,053	1,053	1,053	1,053	1,051	1,055	0,0043
	6-311G	1,050	1,051	1,050	1,051	1,049	1,052	0,0069
	6-31++G	1,054	1,054	1,053	1,054	1,052	1,056	0,0036
	6-311++G	1,051	1,051	1,051	1,051	1,049	1,053	0,0063
	6-31G(d,p)	1,057	1,057	1,056	1,057	1,055	1,058	0,0015
	6-311G(d,p)	1,055	1,056	1,055	1,055	1,054	1,057	0,0023
	6-31++G(d,p)	1,057	1,057	1,057	1,057	1,055	1,059	0,0014
	6-311++G(d,p)	1,055	1,056	1,055	1,056	1,054	1,057	0,0022
B3LYP	6-31G	1,064	1,065	1,064	1,065	1,063	1,066	0,0074
	6-311G	1,061	1,061	1,060	1,061	1,059	1,062	0,0040
	6-31++G	1,065	1,066	1,065	1,066	1,064	1,067	0,0083
	6-311++G	1,061	1,062	1,061	1,062	1,060	1,063	0,0045
	6-31G(d,p)	1,065	1,066	1,065	1,066	1,063	1,067	0,0083
	6-311G(d,p)	1,062	1,063	1,062	1,063	1,061	1,063	0,0054
	6-31++G(d,p)	1,066	1,067	1,066	1,066	1,065	1,067	0,0092
	6-311++G(d,p)	1,062	1,063	1,062	1,063	1,061	1,064	0,0056
MP2	6-31G	1,069	1,069	1,069	1,070	1,067	1,071	0,0122
	6-311G	1,066	1,066	1,065	1,067	1,064	1,067	0,0090
	6-31++G	1,071	1,070	1,070	1,072	1,069	1,072	0,0136
	6-311++G	1,067	1,067	1,066	1,068	1,065	1,068	0,0098
	6-31G(d,p)	1,062	1,063	1,062	1,063	1,060	1,064	0,0054
	6-311G(d,p)	1,064	1,064	1,063	1,065	1,062	1,066	0,0072
	6-31++G(d,p)	1,064	1,064	1,063	1,065	1,062	1,065	0,0067
	6-311++G(d,p)	1,065	1,065	1,064	1,065	1,062	1,066	0,0076
Exp.		1,056 ^{d(iii)}	1,060 ^{b(i)}	1,055 ^{d(iii)}	1,058 ^{c(ii)}	1,055 ^{d(iii)}	1,058 ^{d(iii)}	

^a rms⁸⁷ = $[\sum(r_{\text{H-C calc}} - r_{\text{H-C exp}})^2/n]^{1/2}$; n=6.

^{b(i)}, ^{c(ii)}, ^{d(iii)}, Ref. [216]

⁸⁷ Root mean square error

Os efeitos calculados, tendo como correlação eletrônica o funcional B3LYP, para cada molécula são apresentados na Tabela VI-2, até as interações de terceira ordem, enquanto os correspondentes efeitos para o nível de cálculo MP2 são dados em Tabela VI-3

Tabela VI-2 Resultados dos efeitos principais e de interação (Å) para a distância H-C nas moléculas do conjunto de treinamento usando o funcional B3LYP. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1, sendo que aqueles representados por mais de um número se referem aos efeitos de interação.

Efeito	H-CCCH ₃	H-CCH	H-CCCI	H-CCCCH	H-CCF	H-CCCN	Média (εr)	Desvio Padrão
<i>I</i> ⁸⁸	1,0586	1,0591	1,0583	1,0590	1,0571	1,0602	1,0587	0,00102
1	-0,0029	-0,0027	-0,0029	-0,0029	-0,0027	-0,0030	-0,0028	0,00012
2	0,0006	0,0005	0,0005	0,0007	0,0007	0,0006	0,0006	0,00009
3	0,0026	0,0028	0,0026	0,0025	0,0026	0,0025	0,0026	0,00011
4	0,0093	0,0097	0,0095	0,0095	0,0097	0,0091	0,0094	0,00023
12	-0,0002	-0,0002	-0,0001	-0,0002	-0,0004	-0,0002	-0,0002	0,00009
13	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0005	0,0003	0,0004	0,00006
14	-0,0007	-0,0007	-0,0007	-0,0006	-0,0006	-0,0007	-0,0007	0,00005
23	-0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0002	-0,0002	-0,0001	-0,0001	0,00003
24	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,00003
34	-0,0015	-0,0015	-0,0015	-0,0014	-0,0015	-0,0015	-0,0015	0,00006
123	0,0000	-0,0001	-0,0001	0,0000	-0,0001	0,0000	0,0000	0,00003
124	-0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0001	0,00001
134	-0,0002	-0,0002	-0,0002	-0,0002	-0,0002	-0,0002	-0,0002	0,00003
234	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,00002

⁸⁸ Média global

Tabela VI-3 Resultados dos efeitos principais e de interação (Å) para a distância H-C nas moléculas do conjunto de treinamento usando o tratamento MP2. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1, sendo que aqueles representados por mais de um número se referem aos efeitos de interação.

Efeito	H-CCCH ₃	H-CCH	H-CCCI	H-CCCCH	H-CCF	H-CCCN	Média (εr)	Desvio Padrão
<i>I</i> ⁸⁹	1,0599	1,0601	1,0594	1,0605	1,0580	1,0616	1,0599	0,00120
1	-0,0017	-0,0014	-0,0016	-0,0017	-0,0016	-0,0018	-0,0016	0,00012
2	0,0008	0,0007	0,0007	0,0008	0,0009	0,0008	0,0008	0,00009
3	-0,0003	0,0000	-0,0002	-0,0004	-0,0002	-0,0002	-0,0002	0,00015
4	0,0119	0,0118	0,0116	0,0125	0,0114	0,0118	0,0118	0,00040
12	-0,0002	-0,0002	-0,0001	-0,0003	-0,0004	-0,0002	-0,0002	0,00010
13	0,0015	0,0015	0,0015	0,0016	0,0015	0,0015	0,0015	0,00003
14	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0005	0,0005	0,0006	0,00002
23	-0,0002	-0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0002	-0,0002	-0,0001	0,00003
24	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003	0,0002	0,0002	0,00005
34	-0,0044	-0,0043	-0,0043	-0,0043	-0,0043	-0,0041	-0,0043	0,00009
123	-0,0001	-0,0001	-0,0001	0,0000	-0,0001	0,0000	0,0000	0,00004
124	-0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0002	-0,0001	-0,0001	0,00002
134	0,0010	0,0009	0,0009	0,0010	0,0008	0,0010	0,0009	0,00008
234	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,00003

⁸⁹ Média global

Para auxiliar na determinação dos efeitos mais significativos, nós apresentamos nas Figura VI-1 e Figura VI-2 os gráficos normais de probabilidade relativos à molécula H-C≡C-Cl para os níveis B3LYP e MP2, respectivamente.

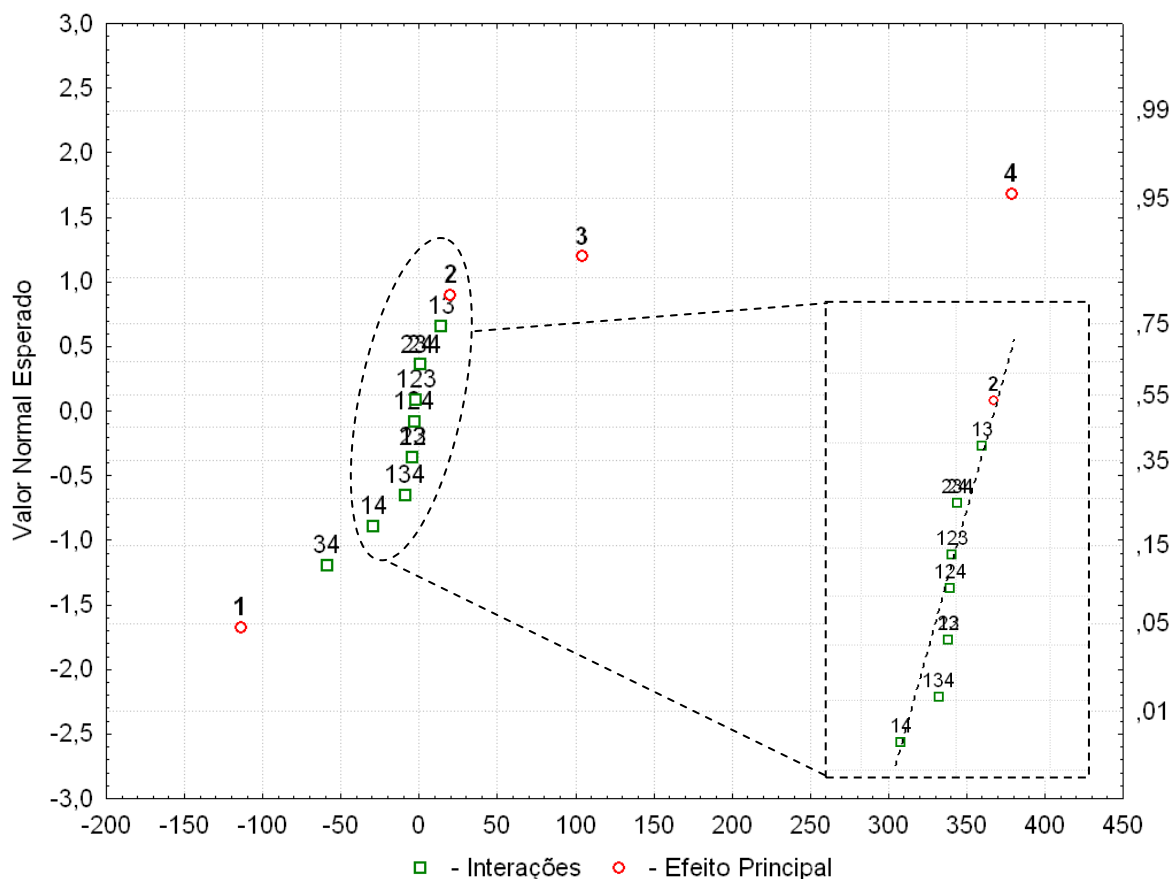


Figura VI-1. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a distância de ligação H-C no H-C≡CCl, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica.

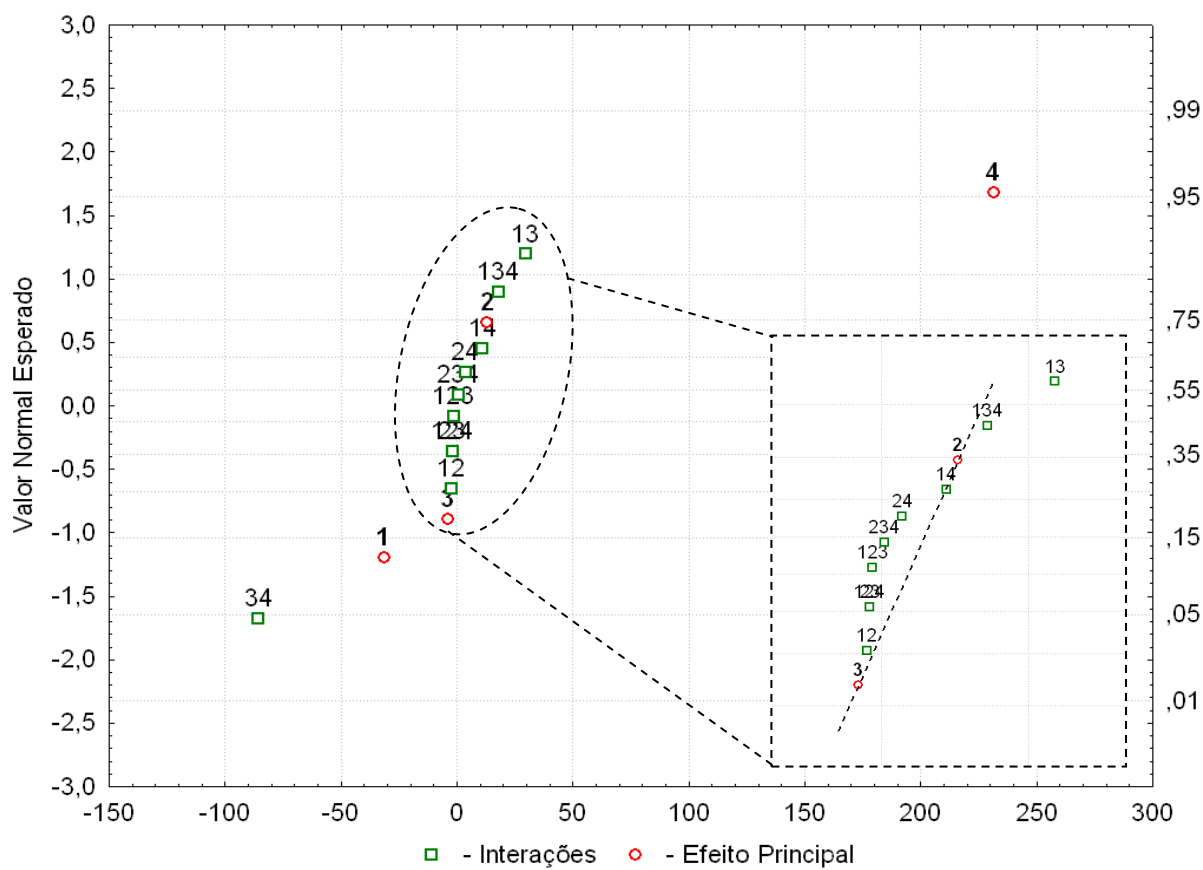


Figura VI-2. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a distância de ligação H-C no H-C≡CCl, quando a correção MP2 é aplicada para incluir a correlação eletrônica.

Quando o funcional da densidade B3LYP é usado os efeitos principais significativos são o fator **4** (inclusão da correção da correlação eletrônica), que se destaca dos restantes, o fator **1** (aumento da camada de valência do conjunto de base 6-31G para 6-311G) e o fator **3** (presença de funções de polarização), como vemos na Tabela VI-2. O outro efeito principal **2**, olhando para o gráfico normal, Figura VI-1, não parece ser estatisticamente significativo. Os efeitos **4** e **3** são positivos, assim o aumento dos níveis dos correspondentes fatores conduz para aumentar, e conseqüentemente melhorar, no caso do efeito **3** o efeito **4** superestimou, a distância calculada da ligação H-C. vale mencionar que sendo o efeito **1** negativo em $-0,0027 \text{ \AA}$, por exemplo quando o substituinte for H, com os

outros substituintes o comportamento é o mesmo, ele quase se cancela com o efeito **3** que vale 0,0028 Å.

Quando a correção é feita com a perturbação Møller-Plesset de segunda ordem, o padrão é ligeiramente modificado. O efeito **4** continua a ser significativo e positivo, mas há um efeito negativo associado com o fator **1** (aumento da camada de valência do conjunto de base 6-31G para 6-311G), como mostra a Tabela VI-3. Há uma interação significativa positiva entre os fatores **1** e **3** e negativa entre os fatores **3** e **4**. Isto significa que nos cálculos MP2 para a distância H-C nos acetilenos mono-substituídos é preferível não adicionar funções difusas, já que não trará contribuição alguma. A interação negativa **34** faz com que o efeito positivo e superestimado, não desejável, do fator **4** diminua se as funções de polarização são incluídas.

A partir dos valores dados na Tabela VI-2 e na Tabela VI-3, assim como as representações das Figuras acima para os gráficos normais em H-C≡C-Cl, podemos verificar que:

VI. (a) *O Efeito Principal, 4.*

O efeito principal Corr, representado nas Tabelas pelo número 4, é de longe o mais importante e produz, quando empregado, um aumento na distância H-C em H-C≡C-X. O aumento médio quando o funcional B3LYP é empregado é de $0,0118 \pm 0,0002$ Å, um pouco menor do que aquele verificado para o tratamento MP2 de $0,0118 \pm 0,0004$ Å. Os desvios-padrões relativamente pequenos para o efeito Corr indicam que este valor médio é praticamente igual aos valores da distância H-C para cada uma das moléculas do conjunto de treinamento. Isto indica, por sua vez, que o efeito da correlação eletrônica B3LYP ou MP2 para a distância H-C praticamente não depende da natureza eletrônica do substituinte.

VI. (b) *O Efeito Principal, 1.*

O efeito principal Val quando em seu nível mais alto na função de base, por exemplo, 6-311G em vez de 6-31G, produz uma redução no comprimento da distância H-C de $-0,0028 \pm 0,0001$ Å para B3LYP e de $-0,0016 \pm 0,0001$ Å para MP2. Mais uma vez os desvios-padrões são muito pequenos, indicando que este efeito essencialmente não depende da natureza eletrônica do substituinte.

VI. (c) *O Efeito Principal, 2.*

Nossos resultados para os valores médios para o efeito principal 2, ou seja, relativo a inclusão ou não de funções difusas na função de onda, revelam que este efeito praticamente não afeta o comprimento da distância H-C, seja usando o funcional B3LYP ou o tratamento MP2, e também não depende da natureza eletrônica do substituinte.

VI. (d) *O Efeito Principal, 3.*

O efeito principal 3, relativo à inclusão ou não de funções de polarização, é apenas importante quando o efeito Corr é representado pelo funcional B3LYP. Neste caso, a inclusão de funções de polarização produz um aumento médio de $0,0026 \pm 0,0001$ Å na distância H-C. Novamente o desvio-padrão muito pequeno mostra que também este efeito independe da natureza eletrônica do substituinte, o que é naturalmente importante para a construção de modelos algébricos para prever distâncias H-C em moléculas do tipo H-C≡C-X.

Por outro lado, é interessante observar que quando os efeitos 1 e 3 estiverem nos seus níveis mais altos descrevendo a função de base, por exemplo 6-311G(d,p), há um cancelamento nas

suas respectivas contribuições para a distância H-C, uma vez que suas contribuições médias são: $-0,0028\text{\AA}$ e $+0,0026\text{\AA}$, respectivamente.

No que se refere aos efeitos de interação podemos destacar o seguinte:

VI. (e) *O Efeito de Interação, 34.*

O efeito de interação 34 (POL/CORR) é igualmente importante seja para B3LYP como para MP2 quando representando o efeito de correlação eletrônica. E mais, independe da natureza eletrônica do substituinte em considerando os seus pequenos desvios-padrões, ou seja, $-0,0043 \pm 0,0001\text{\AA}$ para MP2 e $-0,0015 \pm 0,0000\text{\AA}$ para B3LYP. O sinal negativo indica que ele produz uma redução no comprimento da distância H-C.

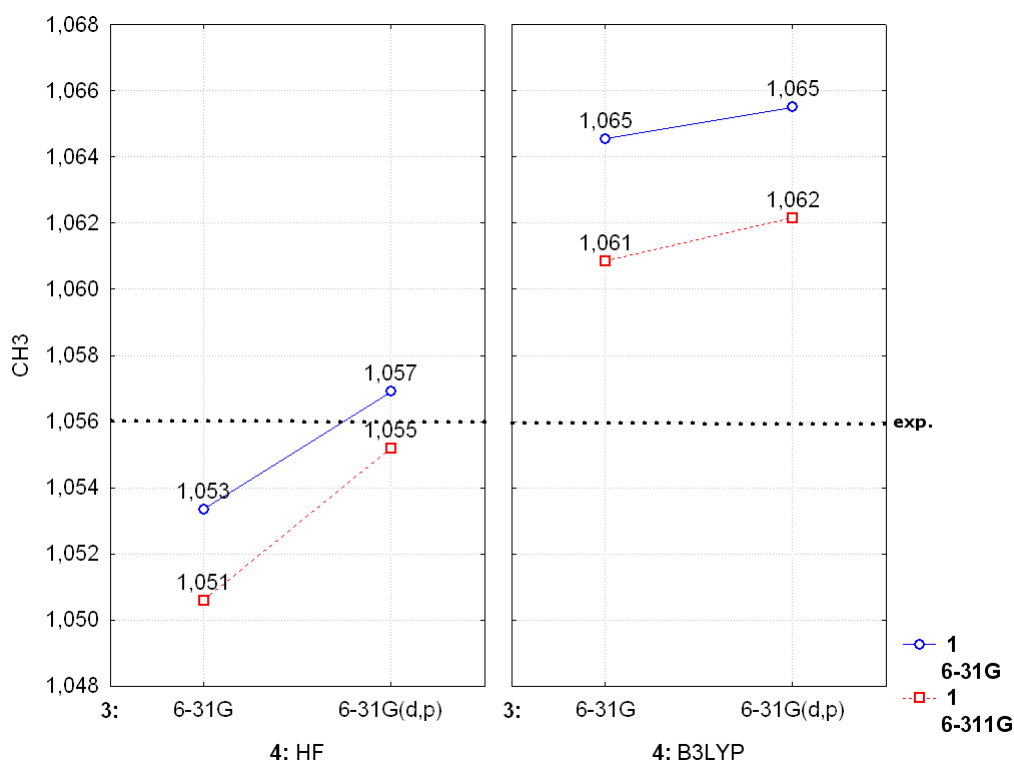


Figura VI-3. Variação da resposta, interação 34, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação H-C no H-C≡CCH₃, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.

A Figura VI-3 nos mostra que a inclusão de funções de polarização, **3**, sempre leva a um aumento da distância da ligação H-C, este aumento é menos acentuado quando incluímos a correlação eletrônica B3LYP, **4**, no cálculo de distância. Quando a correlação eletrônica é MP2, a inclusão de funções de polarização diminui a distância da ligação H-C, Figura VI-4. O aumento da camada de valência, **1**, independente do método usado (Hartree-Fock, B3LYP ou MP2) quase sempre diminui a distância da ligação H-C, ver a Figura VI-3 e a Figura VI-4.

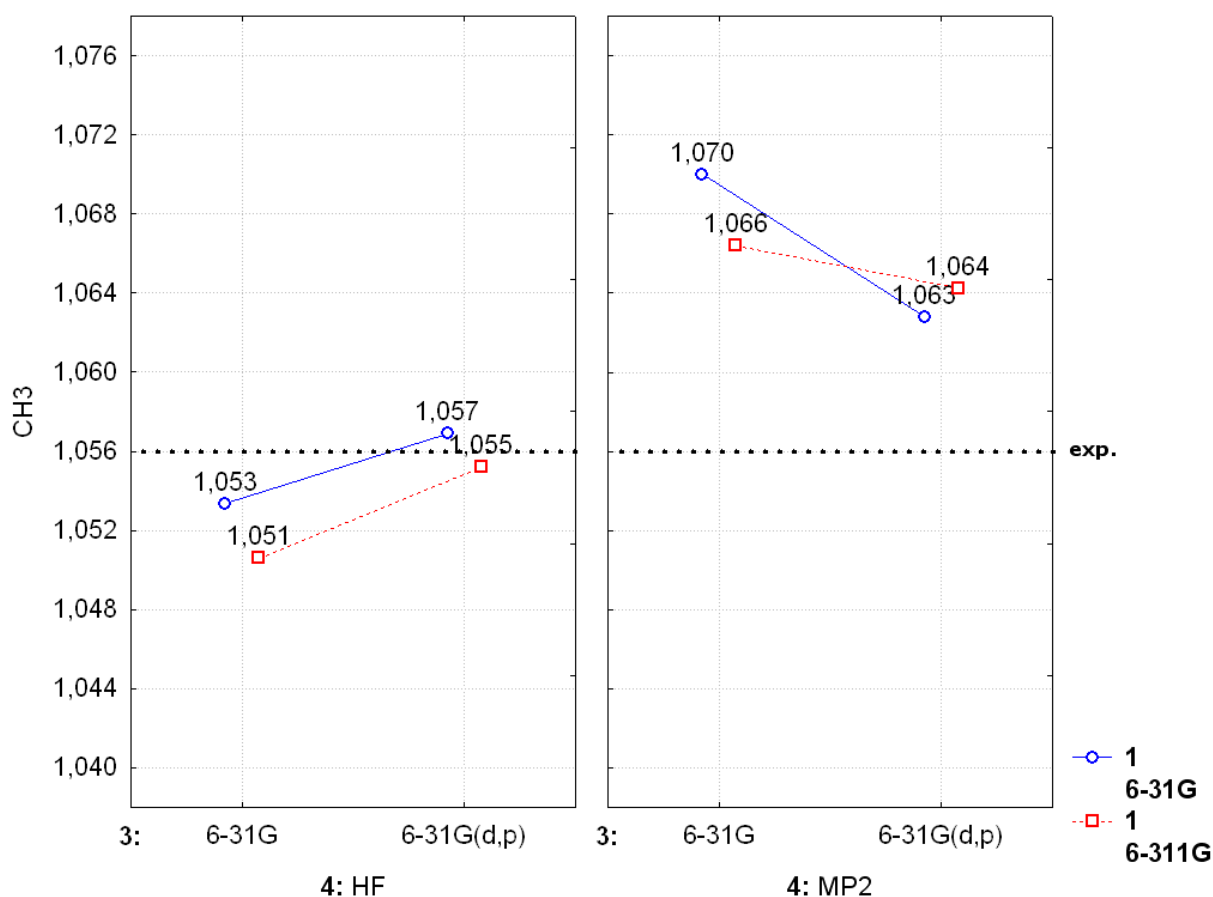


Figura VI-4. Variação da resposta, interação **34, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação H-C no H-C≡CCH₃, quando a correção MP2 é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.**

VI. (f) O Efeito de Interação, **13**.

O efeito de interação 13 (VAL/POL) é apenas importante quando o efeito de correlação eletrônica é dado pelo tratamento MP2. Ele produz um aumento médio na distância H-C por $0,0015 \pm 0,0000 \text{ \AA}$ independente do substituinte X em $\text{H-C}\equiv\text{C-X}$.

Na Figura VI-5, o aumento da camada de valência, **1**, leva quase sempre, a uma diminuição da distância da ligação H-C, esta diminuição é um pouco menor quando incluímos funções de polarização, **3**, no conjunto de base. A inclusão de correlação eletrônica MP2, **4**, nos cálculos tendem a aumentar a distância da ligação H-C.

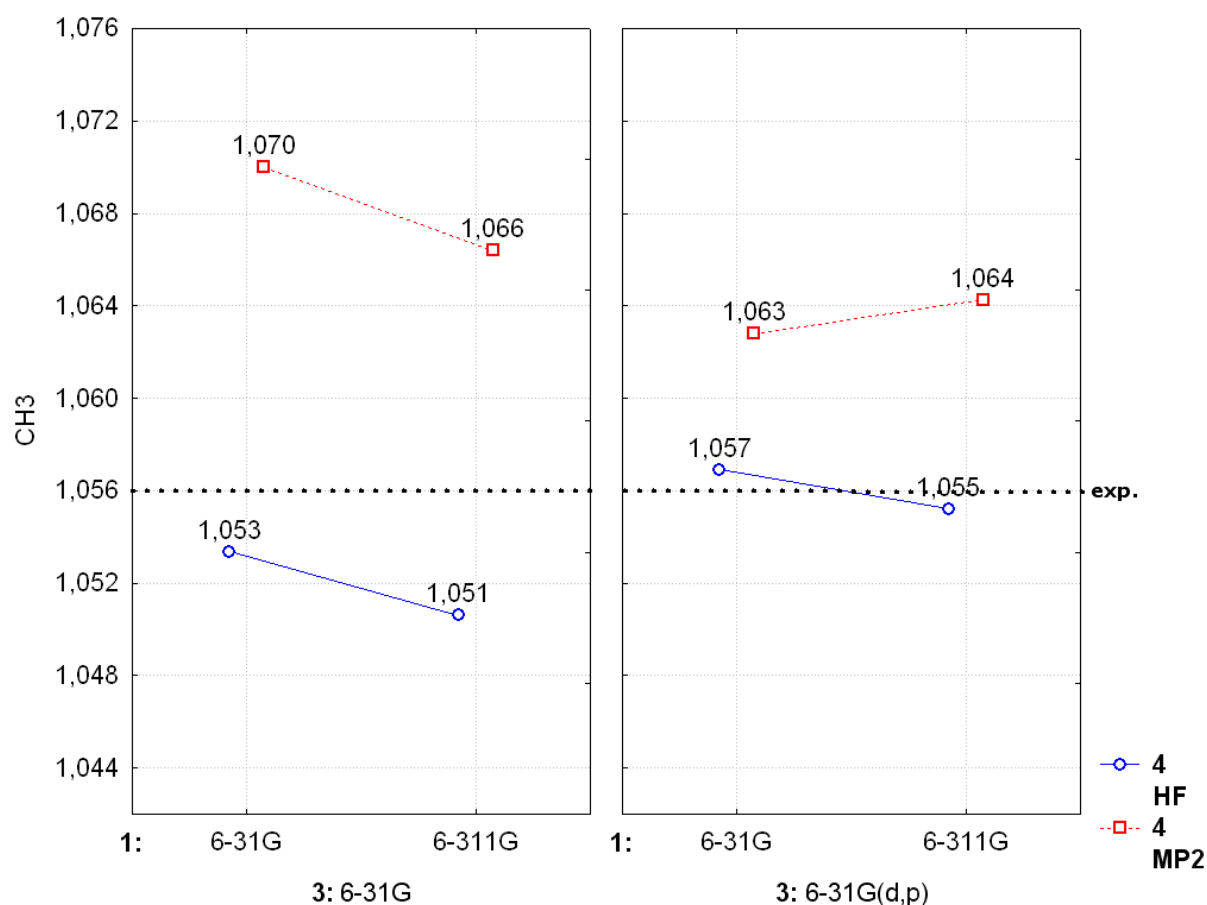


Figura VI-5. Variação da resposta, interação 13, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação H-C no $\text{H-C}\equiv\text{CCH}_3$, quando a correção MP2 é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.

VI. (g) B3LYP ou MP2.

Ao se fazer um planejamento fatorial 2^4 , com os dois métodos de correlação eletrônica, B3LYP e MP2, como vemos na Figura VI-6, as conclusões são semelhantes às daquelas das figuras anteriores. O aumento da camada de valência, **1**, em três dos quatro casos diminui as distâncias da ligação H-C. A inclusão ou não de funções de polarização, **3**, não influencia o efeito do aumento da camada de valência. A Figura VI-6, mostra que o uso do método B3LYP aumenta menos a distância da ligação H-C quando comparado ao método MP2.

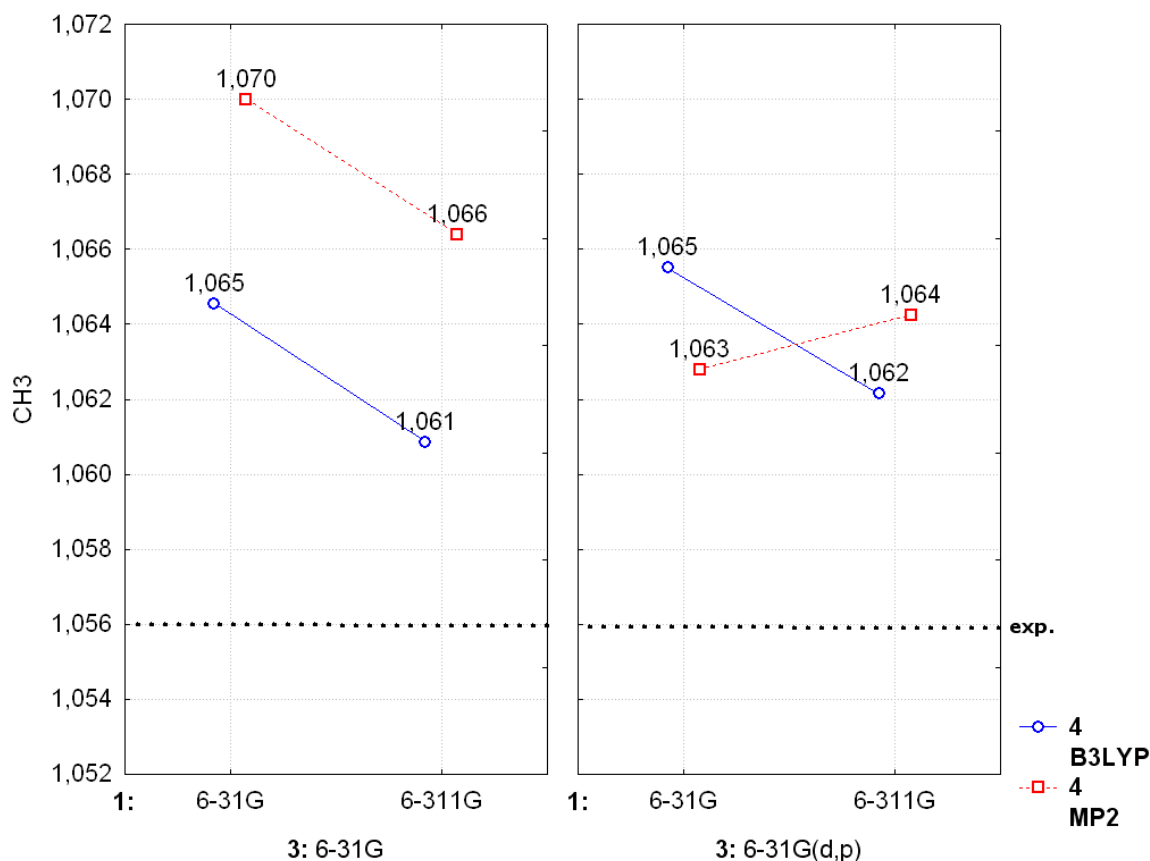


Figura VI-6. Variação da resposta com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação H-C no $\text{H-C}\equiv\text{CCH}_3$, quando B3LYP e MP2 são utilizados para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.

VI.A.2. Análise de Componentes Principais (PCA).

A distância da ligação H-C em H-C≡C-X é adequadamente representado por duas componentes principais PC1 e PC2, sendo que apenas PC1 já é capaz de explicar 99,85%, enquanto PC2 responde por apenas 0,11% da variância total dos dados.

PC1 representa quase que a totalidade dos dados originais. Esta componente é essencialmente uma média de todas as seis moléculas aqui estudadas uma vez que todos os seus pesos ou "loadings" são idênticos⁹⁰. Assim, a PCA será dada apenas por PC1 cuja equação pode ser representada pela equação VI-1:

$$\begin{aligned} \mathbf{PC1} = & -0,4084 \cdot r_{H-C}^{H-C \equiv C-CH_3} - 0,4083 \cdot r_{H-C}^{H-C \equiv C-H} - 0,4084 \cdot r_{H-C}^{H-C \equiv C-Cl} \\ & - 0,4081 \cdot r_{H-C}^{H-C \equiv C-CCH} - 0,4079 \cdot r_{H-C}^{H-C \equiv C-F} - 0,4083 \cdot r_{H-C}^{H-C \equiv C-CN} \end{aligned} \quad \mathbf{VI-1}$$

As dependências dos valores das distâncias com as modificações da função de onda são mostradas na Figura VI-7.

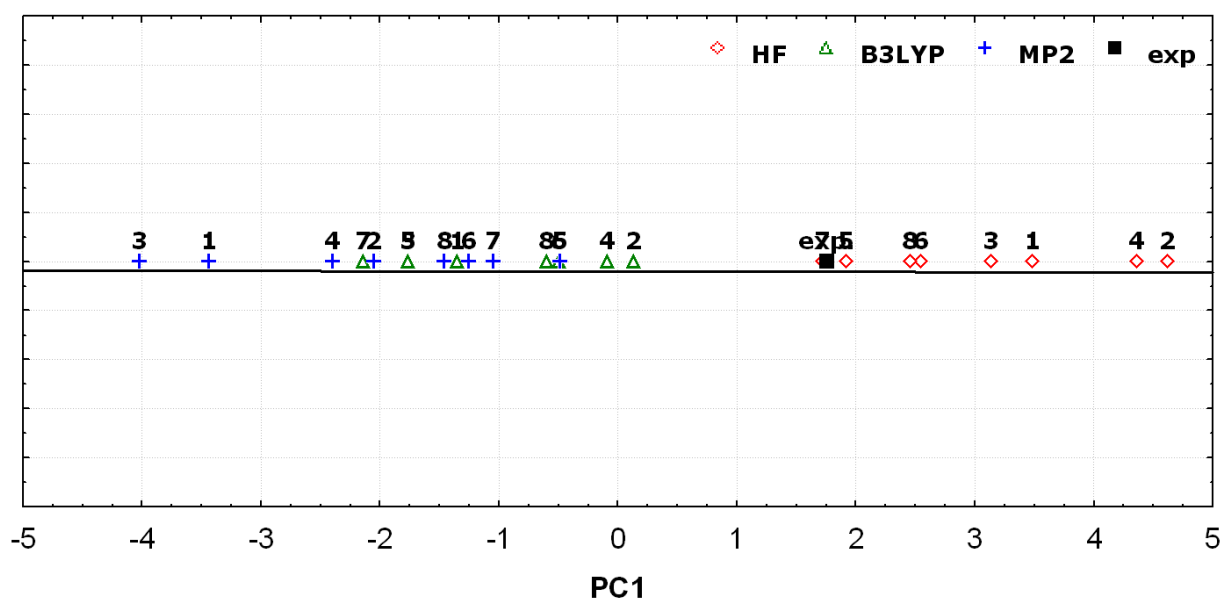


Figura VI-7. Gráfico da componente principal, PC1, para a distância H-C em HC≡CHX com X= H, F, Cl, CN, CCH e CH₃.

⁹⁰ Duas casas decimais

Nela, podemos identificar dois grupos: cálculos incluindo correlação eletrônica MP2 e B3LYP localizados à esquerda e os Hartree-Fock (HF) à direita. Em PC1 encontram-se os valores experimentais para as distâncias da ligação H-C nesses acetilenos mono-substituídos. Vale, entretanto, mencionar que estes dados experimentais não fizeram parte do cálculo das componentes principais, foram auto-escalados e apenas plotados no gráfico.

Os cálculos **HF/6-31++G(d,p)**, losângulo vermelho de N° 7, e **HF/6-31G(d,p)**, losângulo vermelho de N° 5, na Figura VI-7, são aqueles que mais próximos dos valores experimentais.

Este resultado da PCA está em concordância com o que foi verificado para os resultados químicos quânticos referente as distâncias H-C apresentadas na Tabela VI-1 incluindo seus correspondentes valores experimentais. Nela é possível verificar que estas funções de onda apresentam os menores valores para o erro da média quadrática (*rms*) com valores de 0,0014 Å para HF/6-31++G(d,p) e 0,0015 Å para HF/6-31G(d,p).

VI.A.3. Métodos Pos-Hartree-Fock.

Apenas para fins de comparação, nós realizamos vários outros cálculos pós-Hartree-Fock com outras funções de base de Dunning, os quais são mostrados na Tabela abaixo. E claramente se percebe que mesmo para essas novas funções de onda, as funções previamente escolhidas HF/6-31++G(d,p) e HF/6-31G(d,p) são aquelas que melhor reproduzem os valores experimentais das distâncias H-C em H-C≡C-X. Pelo contribuição dos efeitos principais revelados pelo nosso estudo de planejamento fatorial, a introdução de correlação eletrônica só faz aumentar a diferença entre o valor calculado e aquele experimental. E isto também se aplica, como pode ser visto abaixo, para outros níveis de cálculo e de funções de base. Contudo, é interessante verificar que o cálculo CID/cc-pVTZ é melhor que os dois acima, mas com um tempo computacional extremamente elevado, conforme registramos no roda-pé da Tabela VI-4. **Isto se aplica também para as demais Tabelas apresentadas neste capítulo e no capítulo VII.**

Os cálculos para os substituintes indicados por “###” na Tabela VI-4, evidencia mais ainda o trabalho realizado nesta tese, em dois aspectos;

- i. Para as propriedades aqui estudadas, mostradas inicialmente na Tabela VI-4 e ao longo dos capítulos VI, VII e VIII, vemos que cálculos mais sofisticados e que demandam mais tempo computacional, necessariamente, não apresentam resultados melhores.
- ii. Especificamente para as moléculas presentes nesta tese, os cálculos estavam levando mais de 30 dias para serem concluídos, como não apresentariam resultados melhores comparados com cálculos utilizando as bases de Pople e os métodos Hartree-Fock, DFT e MP2. Assim estes foram cancelados.

Tabela VI-4. Comparação entre o método e o conjunto de base (em azul) que melhor descreveram os dados experimentais e métodos pos-hartree-fock e as bases de Dunning, para a distância da ligação H-C em acetilenos mono-substituídos. Os números são dados em Å.

Função de Onda	H-CCCH3	H-CCH	H-CCCI	H-CCCCH	H-CCF	H-CCCN	rmsa
QCISD/AUG-cc-pVTZ	###	1,062	1,061	###	1,060	###	0,7477
CCD/AUG-cc-pVTZ	###	1,062	1,061	###	1,060	###	0,7477
CID/AUG-cc-pVTZ	###	1,058	1,055	###	1,054	###	0,7476
QCISD/cc-pVDZ	1,077	1,078	1,076	1,078	1,075	1,079	0,0201
CCD/cc-pVDZ	1,077	1,077	1,076	1,078	1,075	1,078	0,0198
QCISD/AUG-cc-pVTZ	###	1,062	1,061	###	1,060	###	0,7477
QCISD/AUG-cc-pVDZ	1,075	1,077	1,075	1,076	1,074	1,077	0,0187
CCD/AUG-cc-pVDZ	1,075	1,077	1,074	1,076	1,074	1,077	0,0184
MP2/cc-pVDZ	1,075	1,076	1,075	1,076	1,073	1,077	0,0182
MP2/AUG-cc-pVDZ	1,074	1,075	1,073	1,075	1,072	1,075	0,0171
B3LYP/cc-pVDZ	1,072	1,072	1,071	1,072	1,070	1,073	0,0150
CID/cc-pVDZ	1,072	1,074	1,071	1,071	1,069	1,072	0,0144
B3LYP/AUG-cc-pVDZ	1,069	1,071	1,069	1,070	1,069	1,071	0,0127
CID/AUG-cc-pVDZ	1,069	1,073	1,069	1,069	1,068	1,070	0,0127
QCISD/cc-pVTZ	1,061	1,062	1,061	1,062	1,059	1,063	0,0046
MP2/AUG-cc-pVTZ	1,062	1,062	1,061	1,062	1,059	1,063	0,0046
CCD/cc-pVTZ	1,061	1,062	1,061	1,062	1,059	1,062	0,0044
B3LYP/AUG-cc-pVTZ	1,061	1,061	1,061	1,061	1,060	1,063	0,0043
B3LYP/cc-pVTZ	1,061	1,061	1,061	1,061	1,060	1,062	0,0041
MP2/cc-pVTZ	1,061	1,062	1,060	1,062	1,059	1,063	0,0041
HF/6-31G(d,p)	1,057	1,057	1,056	1,057	1,055	1,058	0,0015
HF/6-31++G(d,p)^f	1,057	1,057	1,057	1,057	1,055	1,059	0,0014
CID/cc-pVTZ ^e	1,056	1,058	1,055	1,056	1,054	1,057	0,0012
exp.	1,056 ^{d(iii)}	1,060 ^{b(i)}	1,055 ^{d(iii)}	1,058 ^{c(ii)}	1,055 ^{d(iii)}	1,058 ^{d(iii)}	

$$^a \text{rms}^{91} = [\sum (r_{\text{H-C calc}} - r_{\text{H-C exp}})^2 / n]^{1/2}; n=6.$$

^{b(i)}, ^{c(ii)}, ^{d(iii)}, Ref. [216]

^eOPT = 0 days 5 hours 45 minutes 5.4 seconds. + FREQ = 2 days 3 hours 24 minutes 32.8 seconds.

^fOPT = 0 days 0 hours 1 minutes 56.2 seconds. + FREQ = 0 days 0 hours 1 minutes 17.9 seconds.

###, Indica que o cálculo não otimizou/convergiu, para aquele substituinte.

⁹¹ Root mean square error

VI.B. Distância de Ligação C≡C nos Acetilenos Mono-substituídos .

VI.B.1. Planejamento Fatorial (FD) 2⁴ da Ligação C≡C nos acetilenos Mono-substituídos.

Os resultados para as distâncias C≡C são apresentados na Tabela VI-5. Assim como os correspondentes valores experimentais.

Tabela VI-5. Distâncias C≡C para os acetilenos mono-substituídos. Os números são dados em Å.

Tipo de cálculo	Conjunto de base	HC≡CCH ₃	HC≡CH	HC≡CCI	HC≡CCCH	HC≡CF	HC≡CCN	rms ^a
HF	6-31G	1,195	1,194	1,189	1,196	1,184	1,193	0,0132
	6-311G	1,189	1,187	1,180	1,189	1,175	1,186	0,0204
	6-31++G	1,197	1,196	1,190	1,197	1,185	1,194	0,0116
	6-311++G	1,190	1,188	1,182	1,190	1,176	1,187	0,0196
	6-31G(d,p)	1,187	1,186	1,183	1,188	1,178	1,185	0,0200
	6-311G(d,p)	1,184	1,182	1,180	1,185	1,174	1,182	0,0235
	6-31++G(d,p)	1,190	1,189	1,185	1,190	1,180	1,187	0,0179
	6-311++G(d,p)	1,185	1,183	1,181	1,185	1,174	1,182	0,0227
B3LYP	6-31G	1,213	1,211	1,209	1,218	1,205	1,215	0,0081
	6-311G	1,206	1,203	1,200	1,210	1,196	1,207	0,0041
	6-31++G	1,215	1,213	1,211	1,219	1,206	1,216	0,0097
	6-311++G	1,207	1,204	1,201	1,211	1,196	1,208	0,0040
	6-31G(d,p)	1,207	1,205	1,206	1,213	1,201	1,210	0,0041
	6-311G(d,p)	1,201	1,198	1,199	1,206	1,193	1,203	0,0054
	6-31++G(d,p)	1,210	1,208	1,208	1,214	1,202	1,211	0,0055
	6-311++G(d,p)	1,202	1,199	1,200	1,207	1,194	1,204	0,0047
MP2	6-31G	1,233	1,232	1,229	1,237	1,224	1,235	0,0277
	6-311G	1,225	1,223	1,219	1,229	1,214	1,227	0,0188
	6-31++G	1,236	1,235	1,231	1,239	1,226	1,237	0,0297
	6-311++G	1,226	1,224	1,220	1,230	1,215	1,227	0,0196
	6-31G(d,p)	1,220	1,219	1,218	1,225	1,212	1,224	0,0156
	6-311G(d,p)	1,217	1,215	1,216	1,223	1,208	1,221	0,0131
	6-31++G(d,p)	1,222	1,221	1,220	1,227	1,214	1,225	0,0176
	6-311++G(d,p)	1,219	1,216	1,217	1,224	1,209	1,222	0,0140
Exp.		1,207 ^{d(iii)}	1,203 ^{b(i)}	1,203 ^{d(iii)}	1,205 ^{c(ii)}	1,203 ^{d(iii)}	1,205 ^{d(iii)}	

^a rms⁹² = $[\sum(r_{C=C \text{ calc}} - r_{C=C \text{ exp}})^2/n]^{1/2}$; n=6.

^{b(i), c(ii), d(iii), Ref. [216]}

⁹² Root mean square error

Os efeitos calculados, tendo como correlação eletrônica o funcional B3LYP, para cada molécula são apresentados na Tabela VI-6, até as interações de terceira ordem.

Tabela VI-6 – Efeitos principais e de interação (Å) para a distância C≡C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo B3LYP como correlação eletrônica.

Efeito	HC≡CCH ₃	HC≡CH	HC≡CCI	HC≡CCCH	HC≡CF	HC≡CCN	Média (εr)	Desvio Padrão
<i>I</i> ⁹³	1,1986	1,1968	1,1939	1,2011	1,1886	1,1981	1,1962	0,00441
1	-0,0066	-0,0073	-0,0071	-0,0063	-0,0076	-0,0066	-0,0069	0,00052
2	0,0019	0,0019	0,0016	0,0012	0,0011	0,0008	0,0014	0,00045
3	-0,0055	-0,0056	-0,0023	-0,0053	-0,0034	-0,0052	-0,0045	0,00136
4	0,0180	0,0171	0,0203	0,0225	0,0210	0,0223	0,0202	0,00222
12	-0,0007	-0,0007	-0,0004	-0,0005	-0,0005	-0,0003	-0,0005	0,00017
13	0,0009	0,0010	0,0018	0,0011	0,0013	0,0010	0,0012	0,00031
14	-0,0010	-0,0011	-0,0010	-0,0008	-0,0009	-0,0010	-0,0010	0,00008
23	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,00003
24	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	-0,0001	-0,0001	0,0000	0,00005
34	0,0006	0,0005	0,0006	0,0009	0,0003	0,0008	0,0006	0,00022
123	0,0000	-0,0001	-0,0002	0,0000	0,0000	-0,0001	-0,0001	0,00006
124	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00001
134	-0,0006	-0,0006	-0,0006	-0,0006	-0,0007	-0,0006	-0,0006	0,00005
234	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00003

⁹³ Média global

Os efeitos principais e de interação para a distância C≡C nos acetilenos mono-substituídos, tendo MP2 como correlação eletrônica é apresentado na Tabela VI-7.

Tabela VI-7 – Efeitos principais e de interação (Å) para a distância C≡C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo MP2 como correlação eletrônica.

Efeito	HC≡CCH ₃	HC≡CH	HC≡CCI	HC≡CCCH	HC≡CF	HC≡CCN	Média (εr)	Desvio Padrão
<i>I</i> ⁹⁴	1,2071	1,2057	1,2024	1,2096	1,1966	1,2070	1,2047	0,00462
1	-0,0059	-0,0066	-0,0063	-0,0056	-0,0071	-0,0058	-0,0062	0,00057
2	0,0018	0,0018	0,0016	0,0013	0,0012	0,0009	0,0014	0,00036
3	-0,0081	-0,0085	-0,0049	-0,0075	-0,0064	-0,0073	-0,0071	0,00130
4	0,0350	0,0349	0,0372	0,0395	0,0371	0,0401	0,0373	0,00217
12	-0,0007	-0,0007	-0,0004	-0,0006	-0,0005	-0,0004	-0,0005	0,00014
13	0,0023	0,0022	0,0031	0,0025	0,0026	0,0023	0,0025	0,00034
14	-0,0003	-0,0004	-0,0002	-0,0002	-0,0004	-0,0002	-0,0003	0,00012
23	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,00003
24	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,00008
34	-0,0020	-0,0024	-0,0019	-0,0013	-0,0028	-0,0014	-0,0020	0,00057
123	0,0000	-0,0001	-0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0001	0,00007
124	0,0001	0,0000	0,0000	-0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,00004
134	0,0008	0,0007	0,0008	0,0008	0,0006	0,0007	0,0007	0,00008
234	-0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00002

⁹⁴ Média global

Os gráficos normais das probabilidades, Figura VI-8 e Figura VI-9, nos mostram claramente os efeitos mais significativos.

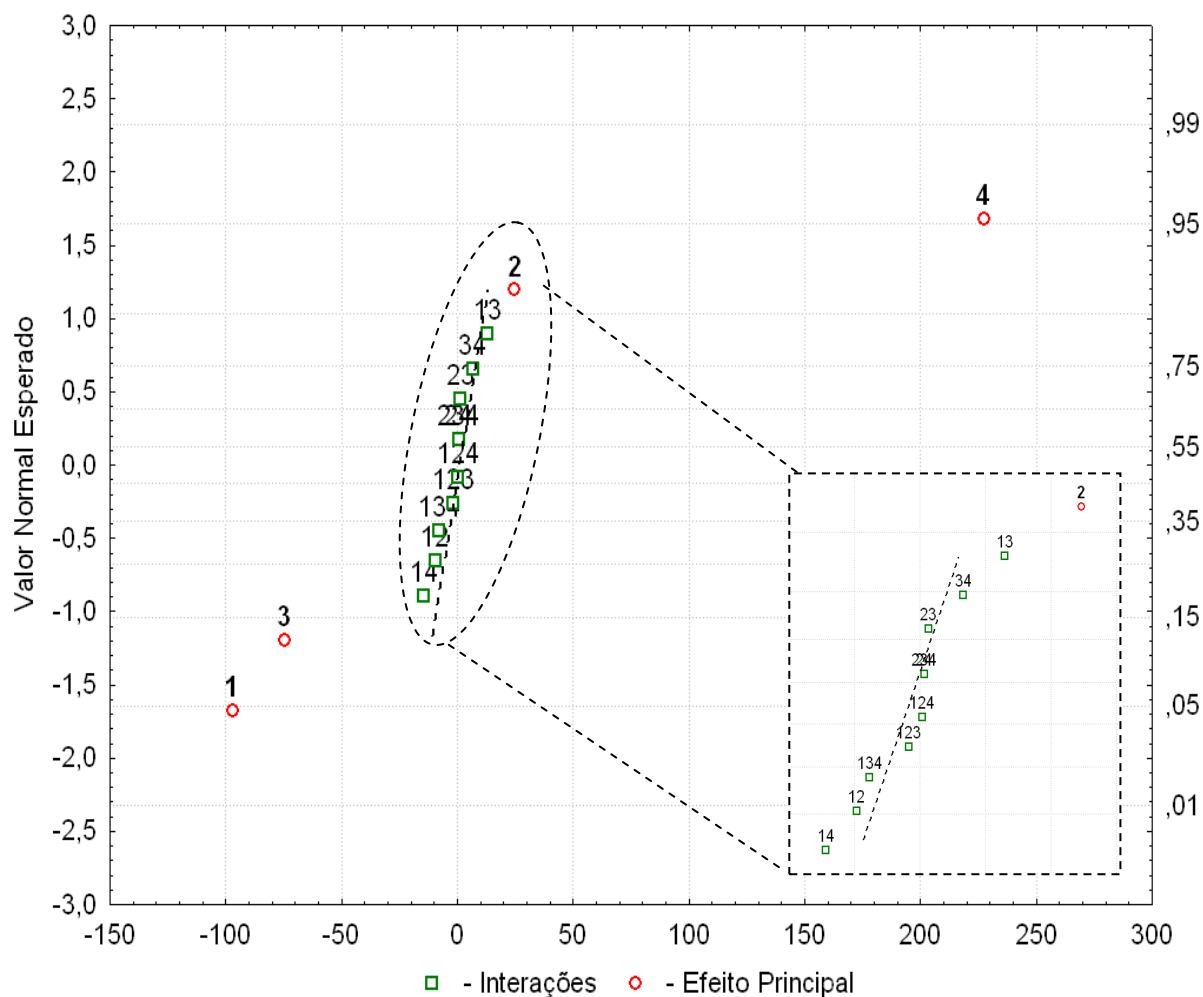


Figura VI-8. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a distância de ligação C≡C no H-C≡CH, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica.

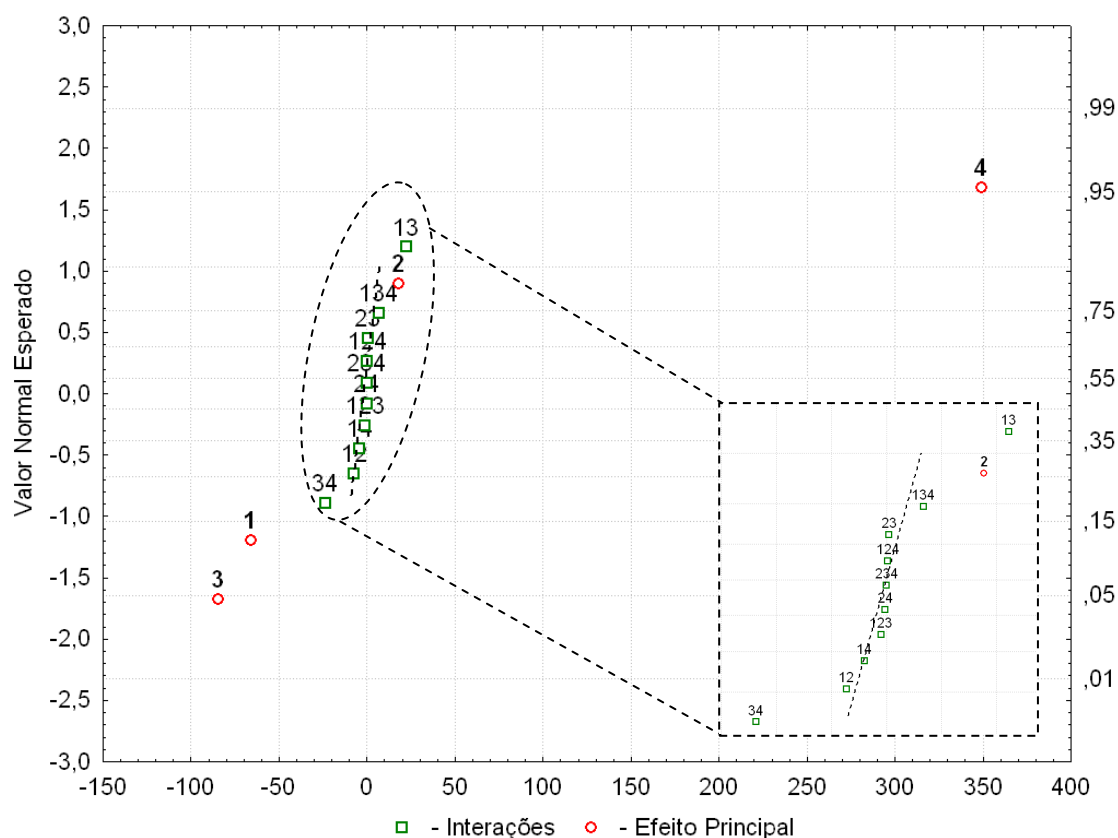


Figura VI-9. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a distância de ligação C≡C no H-C≡CH, quando a correção MP2 é aplicada para incluir a correlação eletrônica.

Quando o funcional da densidade B3LYP é usado para incluir a correlação eletrônica, os quatro efeitos principais são significativos, o fator **4**, que se destaca dos restantes, o fator **1**, o fator **2** e o fator **3**. A Tabela VI-6, nos mostra que os efeitos **4** e **2** são positivos e assim aumentam a distância calculada da ligação C≡C, enquanto que os outros dois efeitos principais fator **1** e fator **3** são negativos.

Há ainda interações significativas entre os fatores **1** e **3** (**positiva**) e entre os fatores **1** e **4** (**negativa**). A interação negativa **14** faz com que o efeito positivo do fator **4** diminua se as funções de valência são incluídas, como podemos ver na Tabela VI-6.

Quando a inclusão da correção eletrônica é feita com a perturbação Møller-Plesset de segunda ordem, o padrão se mantém em sua maioria, a não ser pela substituição do efeito de interação **14** no B3LYP pelo **34** no MP2. O efeito principal **4**, positivo, continua a ser o fator mais significativo, assim como no planejamento fatorial 2^4 tendo o funcional B3LYP, ver Figura VI-8, os outros três efeitos principais, fator **1**, fator **2** e fator **3**, ver Figura VI-9, seguem o mesmo comportamento, do encontrado para o funcional B3LYP. Há também uma interação significativa e positiva entre os fatores **1** e **3** e negativa entre os fatores **3** e **4**. A interação negativa **34** faz com que o efeito positivo do fator **4** diminua se as funções de polarização são incluídas.

VI. (a) *O Efeito Principal, 4.*

A média, sobre as seis moléculas, para a correção da correlação está aumentando a distância C≡C em 0,0373 Å com uma correção MP2, Tabela VI-7, mas somente 0,0202 Å quando o funcional da densidade B3LYP é usado, Tabela VI-6. O inverso acontece, por menor que seja, com o efeito do aumento da camada de valência. A diminuição média da distância C≡C é de -0,0069 Å com o funcional da densidade B3LYP, e somente de -0,0062 Å com a correção MP2.

Como esperado, nós podemos verificar na Tabela VI-6 e na Tabela VI-7 que o efeito principal **4** para a correlação eletrônica é claramente o mais importante de todos. Os cálculos para a distância C≡C aumentam na média em $0,0373 \pm 0,0022$ Å devido à inclusão do tratamento MP2, Enquanto que o valor correspondente usando o funcional da densidade B3LYP é de $0,0202 \pm 0,0022$ Å.

É interessante observar que este efeito médio principal, **4**, usando o tratamento MP2 ($0,0373 \pm 0,0022$ Å) em acetilenos

mono-substituídos tem a mesma magnitude que os efeitos individuais de correlação eletrônica. Os desvios pequenos destes valores médios indicam que estes efeitos de correlação eletrônica são similares dentro da distância de ligação H-C nas seis moléculas. Por exemplo, a distância C≡C no H-C≡CCl aumenta em 0,0372 Å quando o cálculo MP2 é usado, que é quase o mesmo encontrado para o H-C≡CF (0,0371 Å).

VI. (b) *O Efeito Principal, 1.*

O comportamento que se verifica para o efeito principal de valência **1**, mostra que ele diminui a distância C≡C nos acetilenos mono-substituídos quando o tratamento MP2 ou o funcional da densidade B3LYP são utilizados. Além disso, as reduções médias e seus respectivos desvios padrão nestes valores calculados são praticamente as mesmas quando os cálculos MP2 ou B3LYP são usados, como podemos ver na última coluna da Tabela VI-6 e da Tabela VI-7. Por exemplo, eles reduzem a distância H-C calculada na média perto de $-0,0062 \pm 0,00057$ Å quando o tratamento MP2 é usado, sendo seu valor correspondente B3LYP de $-0,0069 \pm 0,00052$ Å. Aqui novamente os desvios padrão da média destes valores são muito pequenos e muito próximos um do outro.

VI. (c) *O Efeito de Interação, 13.*

O efeito da interação da função valência-polarização **13** é igualmente importante para explicar os efeitos das modificações na função de onda dos valores calculados para a distância C≡C, especialmente quando o tratamento da perturbação MP2 é usada. Este efeito de interação **13** aumenta em média em $0,0025 \pm 0,00034$ Å. Mas do que ocorre com as distâncias calculadas C≡C nos acetilenos mono-substituídos que em média

aumentam em $0,0012 \pm 0,00031 \text{ \AA}$ quando do uso da correlação eletrônica B3LYP.

Na Figura VI-10, o aumento da camada de valência, **1**, leva sempre, a uma diminuição da distância da ligação C≡C. Esta diminuição é um pouco mais acentuada quando não incluímos funções de polarização, **3**, no conjunto de base. A inclusão de correlação eletrônica MP2, **4**, nos cálculos tende a aumentar a distância da ligação C≡C.

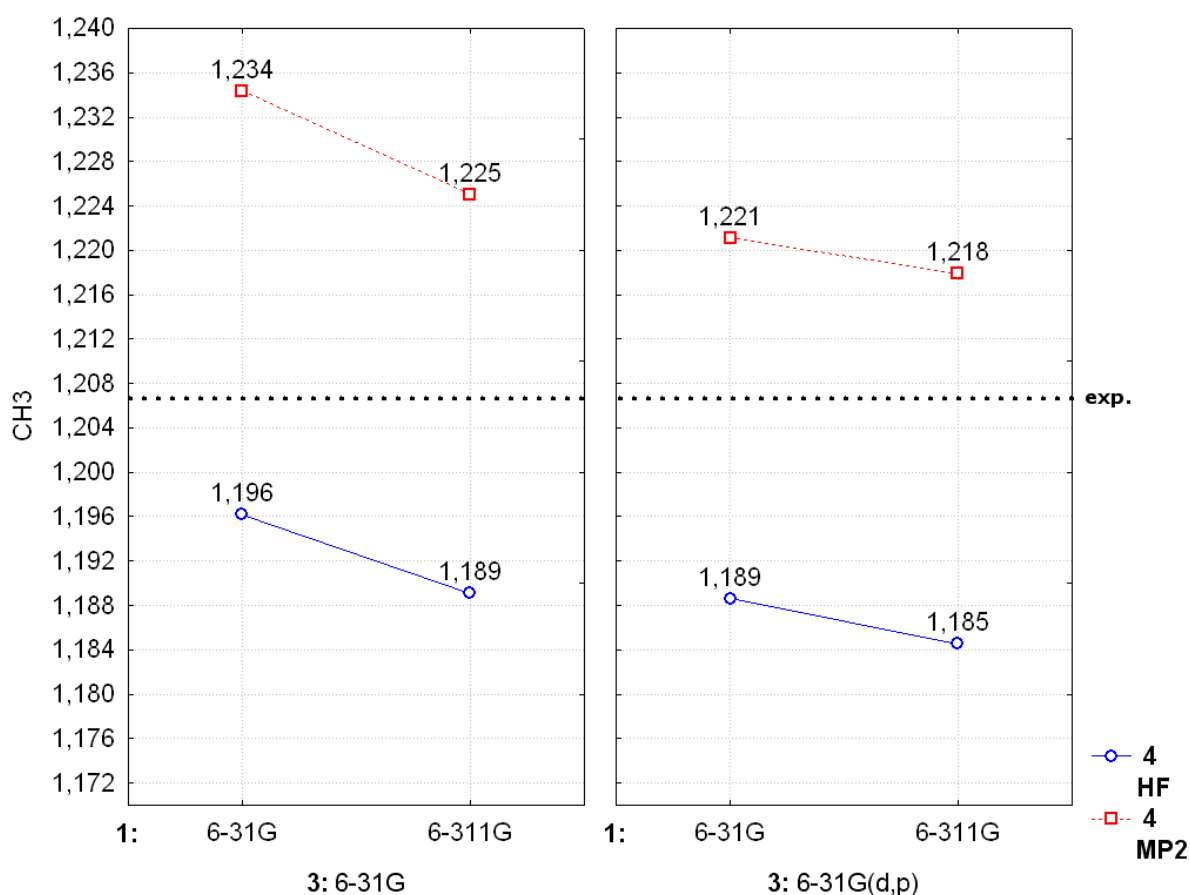


Figura VI-10. Variação da resposta, interação **13**, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação C≡C no H-C≡C-CH₃, quando a correção MP2 é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.

Quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica, Figura VI-11, o comportamento é parecido ao encontrado na Figura VI-10. O aumento da camada de

valência, **1**, leva a uma diminuição da distância da ligação C≡C, esta diminuição é um pouco menor quando incluímos funções de polarização, **3**, no conjunto de base. A inclusão do funcional da densidade B3LYP, **4**, nos cálculos aumenta a distância da ligação C≡C.

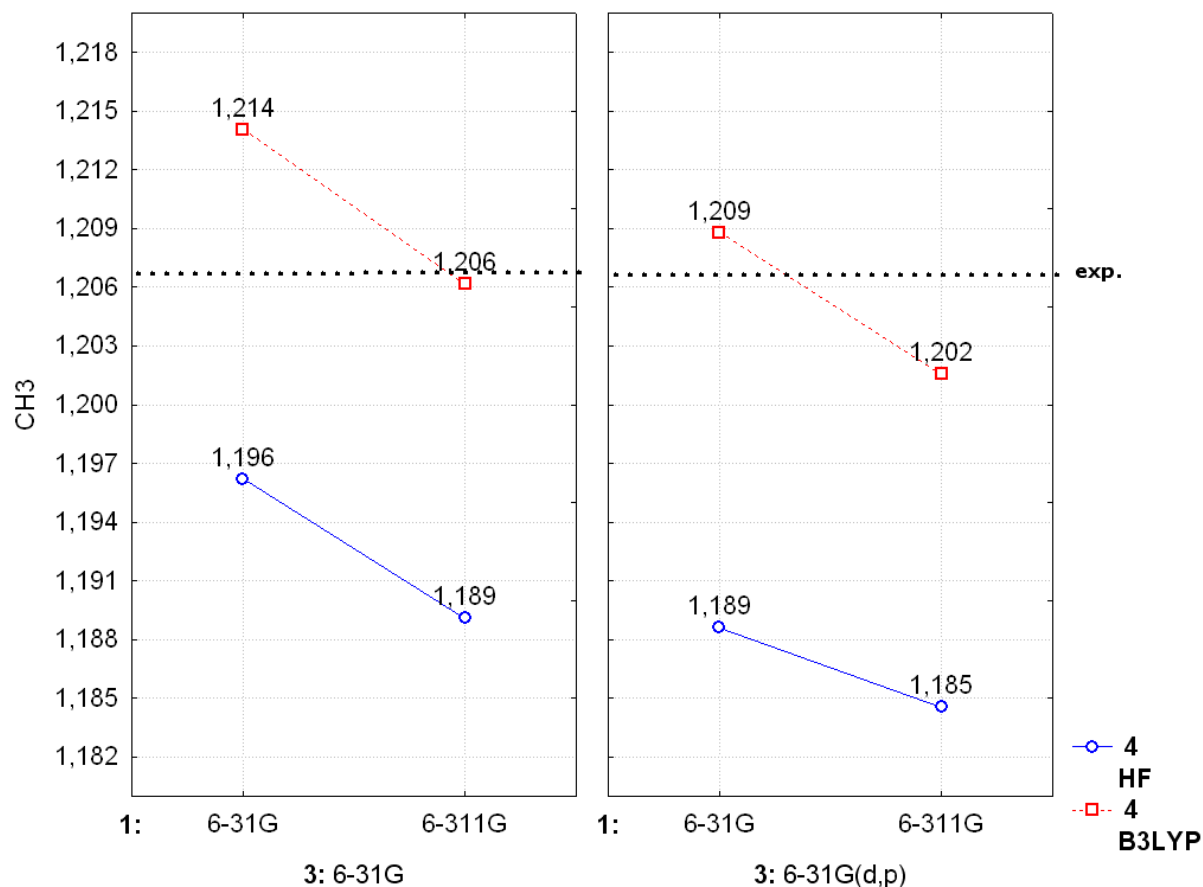


Figura VI-11. Variação da resposta, interação **13**, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação C≡C no H-C≡CCH₃, quando o funcional da densidade **B3LYP** é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.

VI. (d) O Efeito de Interação, **34**.

O efeito médio da interação da função polarização-correlação eletrônica **34** é somente importante para o tratamento MP2 ($-0,0020 \pm 0,00057 \text{ \AA}$) mas não para B3LYP ($0,0006 \pm 0,00022 \text{ \AA}$). O efeito médio da interação **34** ($-0,0020 \pm 0,00057 \text{ \AA}$) no tratamento MP2 com o efeito principal médio da função difusa **2** ($0,0014 \pm 0,00036 \text{ \AA}$), que tem efeito contrario, quase se cancelam indicando que o uso de funções difusas não teria utilidade alguma em cálculos onde a correlação eletrônica seja a perturbação Møller-Plesset de segunda ordem. Ao olharmos individualmente dentro das moléculas estudadas, isso fica mais evidente. Vejamos para a molécula H-C≡CH₃ [**34** ($-0,0020 \text{ \AA}$) / **2** ($0,0018 \text{ \AA}$)], para H-C≡CCl [**34** ($-0,0019 \text{ \AA}$) / **2** ($0,0016 \text{ \AA}$)] para H-C≡CCCH [**34** ($-0,0013 \text{ \AA}$) / **2** ($0,0013 \text{ \AA}$)].

A Figura VI-12, mostra que a inclusão de funções de polarização, **3**, sempre leva a uma diminuição da distância da ligação C≡C, incluir ou não correlação eletrônica não influencia o efeito de se acrescentar ou não polarização. O aumento da camada de valência, **1**, independente do método usado (Hartree-Fock ou MP2) sempre diminui a distância da ligação C≡C.

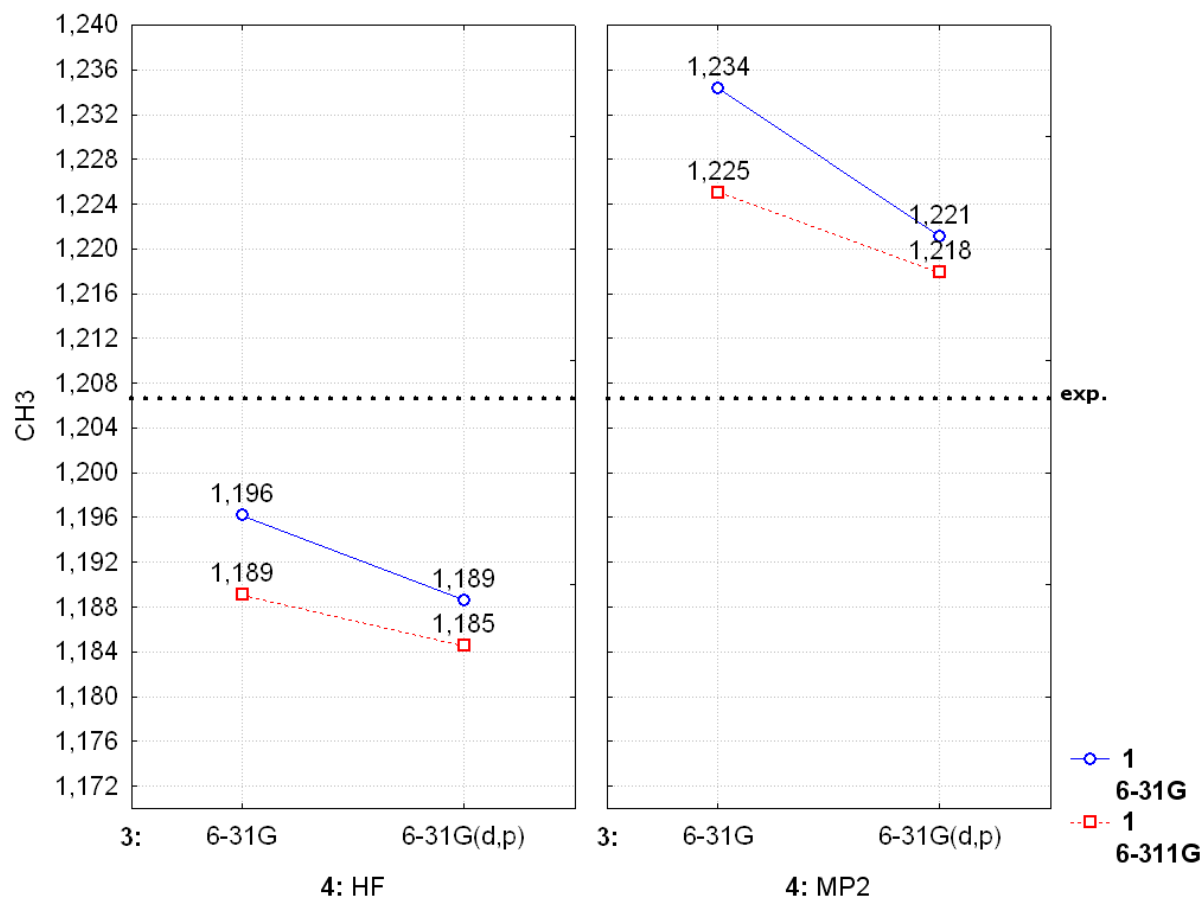


Figura VI-12. Variação da resposta, interação **34**, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação C≡C no H-C≡CCH₃, quando a correção **MP2** é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.

VI. (e) O Efeito de Interação, **14**.

Algo similar acontece com o efeito médio negativo da interação **14** ($-0,0010 \pm 0,00008$ Å) no tratamento B3LYP com o efeito principal médio da função difusa **2** ($0,0014 \pm 0,00045$ Å), que tem efeito contrario, eles se cancelam indicando que o uso de funções difusas não traria benefício algum em cálculos onde a correlação eletrônica seja o funcional da densidade B3LYP. Ao vermos individualmente as moléculas estudadas, isso fica mais claro. Para a molécula H-C≡CCCH [**14** ($-0,0008$ Å) / **2** ($0,0012$ Å)], para H-C≡CF [**14** ($-0,0009$ Å) / **2** ($0,0011$ Å)] para H-C≡CCN [**14** ($-0,0010$ Å) / **2** ($0,0008$ Å)].

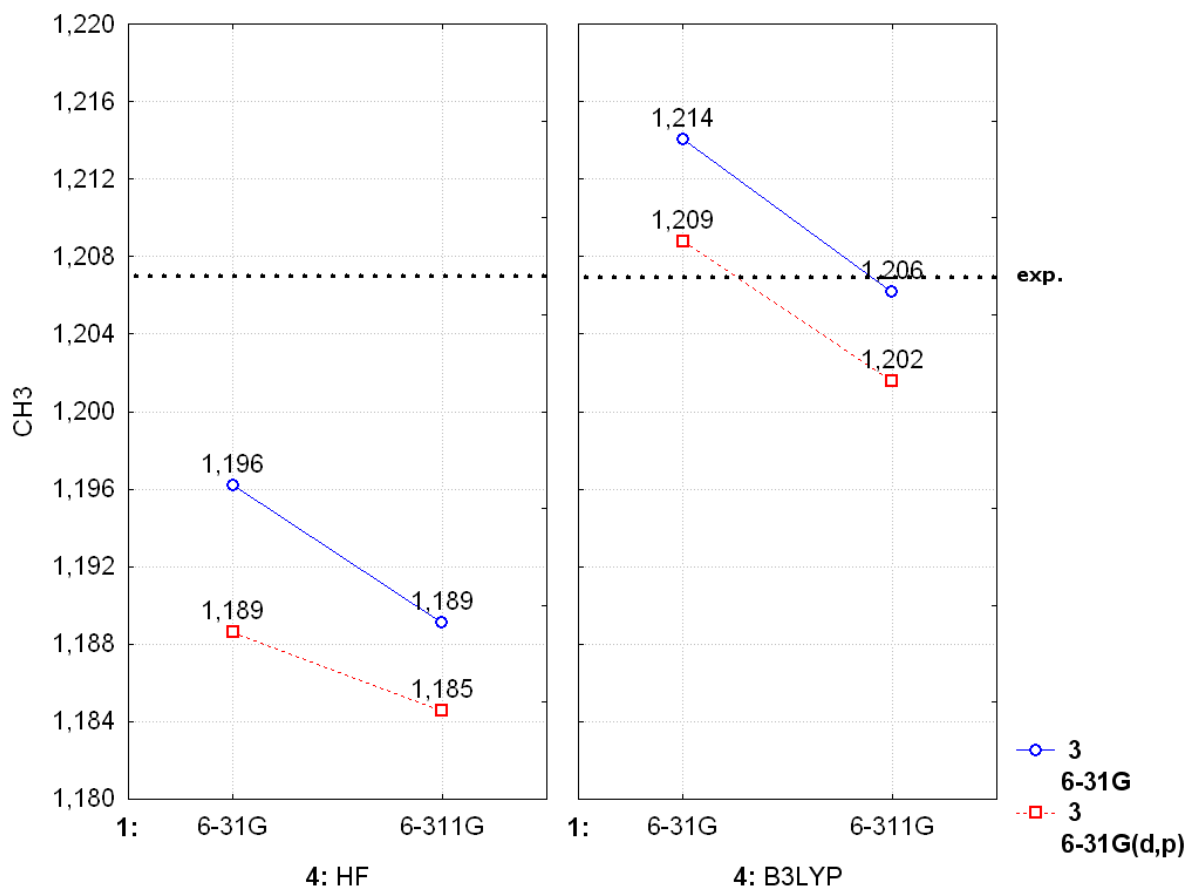


Figura VI-13. Variação da resposta, interação **14**, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação C≡C no H-C≡CCH₃, quando o funcional da densidade **B3LYP** é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.

Na Figura VI-13, o aumento da camada de valência, **1**, leva a uma diminuição da distância da ligação C≡C, esta diminuição é um pouco maior quando usamos o método B3LYP. A inclusão de funções de polarização, **3**, no conjunto de base sempre diminui a distância da ligação C≡C.

VI. (f) *B3LYP* ou *MP2*.

Com um planejamento fatorial 2^4 , onde o efeito **4** de correlação eletrônica em seu nível inferior é o funcional da densidade B3LYP. A Figura VI-14, nos permite tirar conclusões semelhantes às daquelas da Figura VI-10 e da Figura VI-11. O aumento da camada de valência, **1**, sempre diminui as distâncias da ligação

C≡C. Esta diminuição é um pouco menos acentuada quando da inclusão de funções de polarização, **3**.

A Figura VI-14 ainda mostra que o uso da teoria do funcional da densidade, B3LYP, aumenta menos a distância da ligação C≡C quando comparado ao método MP2. Como nossa intenção com o planejamento fatorial é encontrar o conjunto de base que melhor descreva os dados experimentais. A Figura VI-14, nos mostra que deveríamos aumentar a camada de valência, **1**, não incluir funções de polarização, **3**, e em relação ao método o uso do funcional da densidade, B3LYP, mostra-se melhor em descrever a distância da ligação C≡C para os acetilenos mono-substituídos.

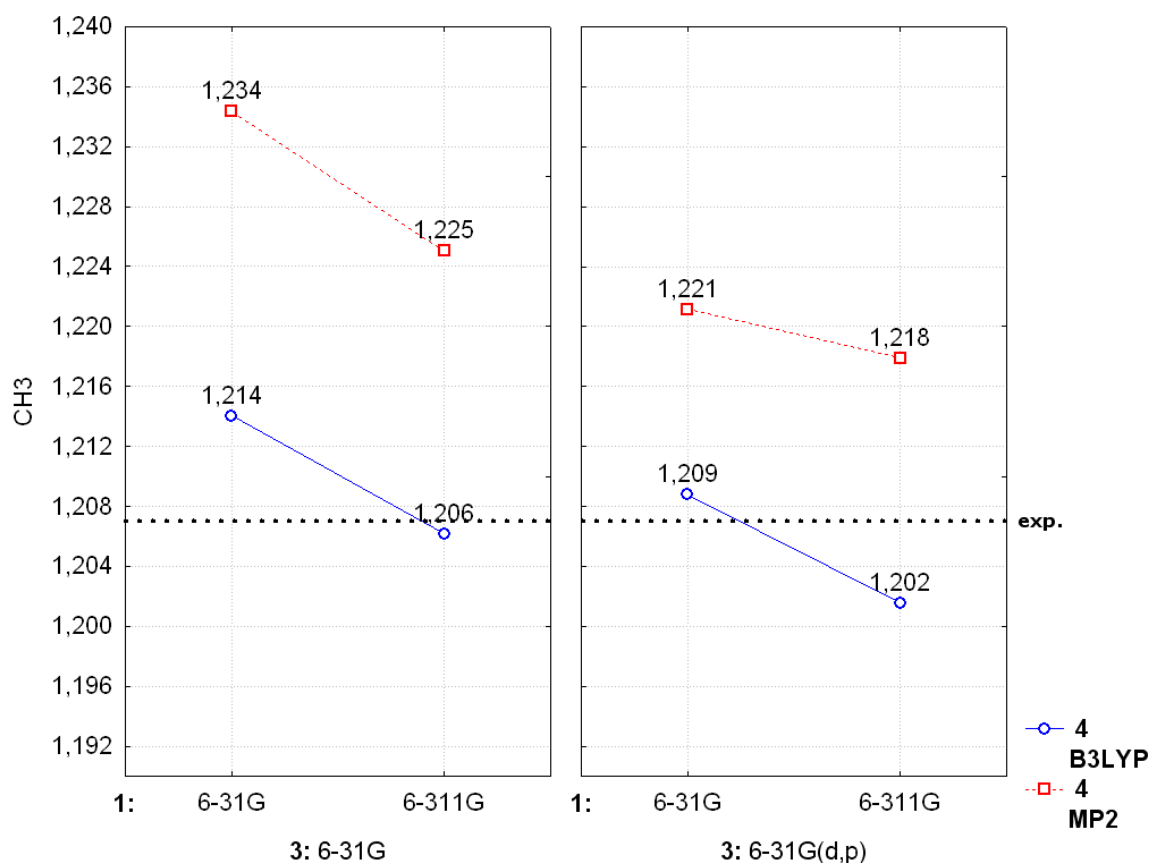


Figura VI-14. Variação da resposta com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação C≡C no H-C≡CCH₃, quando B3LYP e MP2 são utilizados para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.

VI.B.2. Análise de Componentes Principais (PCA).

A distância da ligação C≡C nos acetilenos mono-substituídos é adequadamente representado por duas componentes principais PC1 e PC2 e não mais as seis originais, PC1 explica 99,62% e PC2 0,25% da variância total dos dados. PC1 representa quase que a totalidade dos dados originais. Assim, a PCA será representada apenas por PC1 cuja equação pode ser representada pela equação VI-2:

$$\begin{aligned} \mathbf{PC1} = & -0,4084 \cdot r_{C\equiv C}^{H-C\equiv C-CH_3} - 0,4076 \cdot r_{C\equiv C}^{H-C\equiv C-H} - 0,4079 \cdot r_{C\equiv C}^{H-C\equiv C-Cl} \\ & - 0,4085 \cdot r_{C\equiv C}^{H-C\equiv C-CCH} - 0,4085 \cdot r_{C\equiv C}^{H-C\equiv C-F} - 0,4086 \cdot r_{C\equiv C}^{H-C\equiv C-CN} \end{aligned} \quad \mathbf{VI-2}$$

As dependências dos valores das distâncias com as modificações da função de onda são mostradas na Figura VI-15.

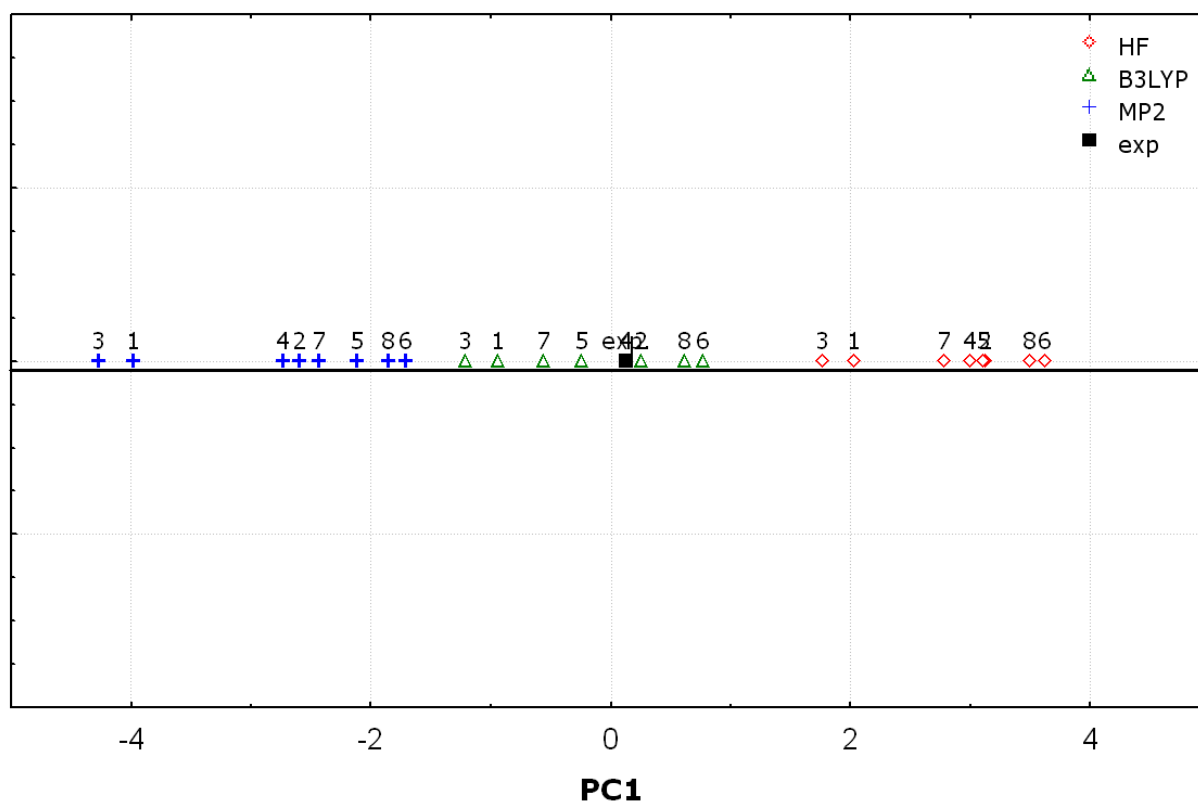


Figura VI-15. Gráfico da componente principal, PC1, para a distância C≡C em HC≡CHX com X= H, F, Cl, CN, CCH e CH₃.

Nele, podemos identificar dois grupos: cálculos (incluindo correlação eletrônica) MP2 e B3LYP localizados à esquerda, em sua maioria, e à direita HF. Em PC1 encontram-se os valores experimentais para as distâncias de ligação nos acetilenos mono-substituídos. Os cálculos **B3LYP/6-31G(d,p)**, triângulo verde de N° 5, **B3LYP/6-311++G**, triângulo verde de N° 4 e **B3LYP/6-311G**, triângulo verde de N° 2, na Figura VI-15, mostram-se os mais próximos aos valores experimentais.

Este resultado da PCA, só vem reafirmar com o que verificamos na Tabela VI-5, que mostrava estas três bases, como as de menor erro da média quadrática (*rms*) cujos valores são 0,0041 Å, 0,0040 Å e 0,0041 Å, respectivamente.

VI.B.3. Erro da média quadrática (*rms*)

O *rms* para as distâncias de ligação H-C e C≡C podem ser melhor vistos através da Figura VI-16.

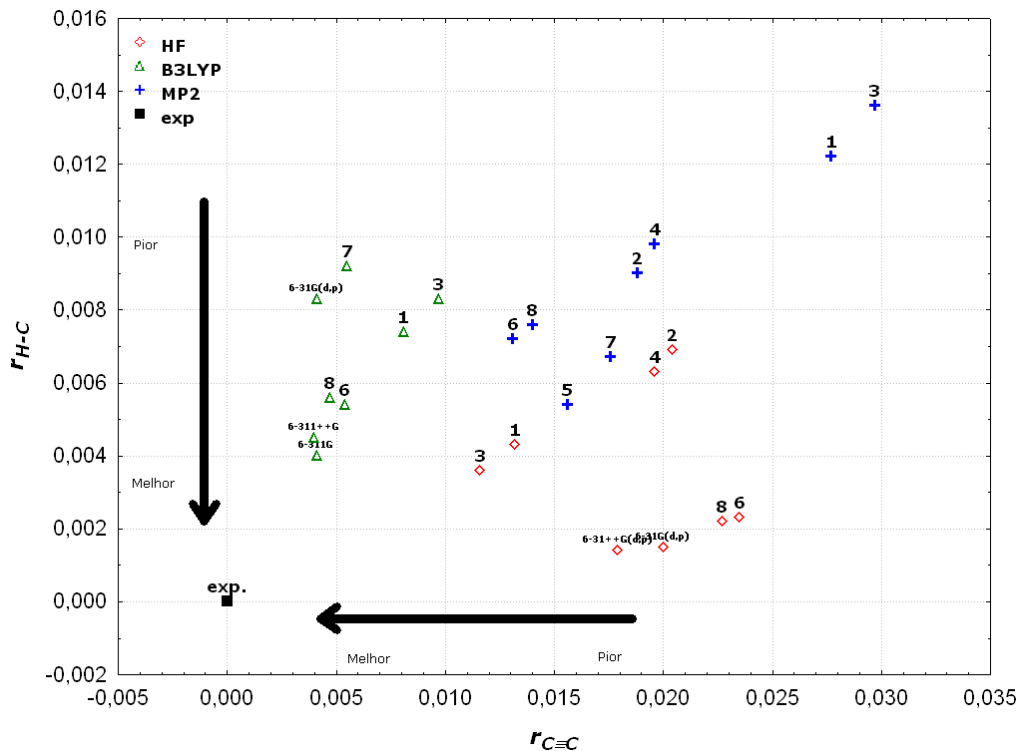


Figura VI-16. Gráfico *rms* distância H-C versus distância C≡C em HC≡CHX com X= H, F, Cl, CN, CCH e CH₃.

VI.B.4. Métodos Pos-Hartree-Fock.

Comparação entre o melhor método (B3LYP) e os três conjuntos de base (6-31G(d,p), 6-311++G e 6-311G,) que descreveram os dados experimentais para a distância da ligação C-C em acetilenos mono-substituídos, eles serão comparados com métodos pos-hartree-fock e as bases de Dunning, como mostra a Tabela VI-8.

Tabela VI-8. Comparação entre o método e o conjunto de base (em azul) que melhor descreveram os dados experimentais e métodos pos-hartree-fock e as bases de Dunning, para a distância da ligação C-C em acetilenos mono-substituídos. Os números são dados em Å.

Função de Onda	H-CCCH ₃	H-CCH	H-CCCI	H-CCCCH	H-CCF	H-CCCN	rms ^a
CID/AUG-cc-pVTZ	###	1,195	1,191	###	1,184	###	0,8526
CCD/AUG-cc-pVTZ	###	1,202	1,201	###	1,194	###	0,8525
QCISD/AUG-cc-pVTZ	###	1,205	1,203	###	1,197	###	0,8525
MP2/AUG-cc-pVDZ	1,234	1,232	1,231	1,239	1,224	1,236	0,0285
MP2/cc-pVDZ	1,231	1,230	1,229	1,237	1,222	1,235	0,0267
QCISD/AUG-cc-pVDZ	1,225	1,225	1,222	1,227	1,217	1,224	0,0192
QCISD/cc-pVDZ	1,224	1,224	1,221	1,227	1,216	1,224	0,0185
CCD/AUG-cc-pVDZ	1,223	1,222	1,219	1,225	1,214	1,222	0,0165
CCD/cc-pVDZ	1,221	1,221	1,218	1,224	1,213	1,221	0,0155
CID/cc-pVTZ	1,193	1,195	1,191	1,194	1,184	1,191	0,0135
MP2/AUG-cc-pVTZ	1,215	1,212	1,214	1,220	1,205	1,218	0,0104
MP2/cc-pVTZ	1,214	1,211	1,213	1,220	1,205	1,217	0,0098
B3LYP/cc-pVDZ	1,212	1,210	1,211	1,218	1,205	1,214	0,0080
B3LYP/AUG-cc-pVDZ	1,213	1,210	1,210	1,217	1,204	1,214	0,0077
B3LYP/cc-pVTZ	1,199	1,196	1,198	1,204	1,192	1,201	0,0070
B3LYP/AUG-cc-pVTZ	1,199	1,196	1,198	1,204	1,192	1,201	0,0069
CID/AUG-cc-pVDZ	1,212	1,214	1,208	1,212	1,203	1,209	0,0065
CID/cc-pVDZ	1,211	1,213	1,208	1,212	1,203	1,209	0,0060
CCD/cc-pVTZ	1,202	1,201	1,200	1,205	1,194	1,202	0,0045
B3LYP/6-311G	1,206	1,203	1,200	1,210	1,196	1,207	0,0041
B3LYP/6-31G(d,p)	1,207	1,205	1,206	1,213	1,201	1,210	0,0041
B3LYP/6-311++G^f	1,207	1,204	1,201	1,211	1,196	1,208	0,0040
QCISD/cc-pVTZ ^e	1,205	1,204	1,203	1,208	1,197	1,205	0,0028

exp. 1,207^{d(iii)} 1,203^{b(i)} 1,203^{d(iii)} 1,205^{c(ii)} 1,203^{d(iii)} 1,205^{d(iii)}

^arms⁹⁵ = $[\sum(r_{H-C}^{calc} - r_{H-C}^{exp})^2/n]^{1/2}$; n=6.

^{b(i)}, ^{c(ii)}, ^{d(iii)}, Ref. [216]

^eOPT = 0 days 2 hours 54 minutes 51.7 seconds. + FREQ = 1 days 1 hours 6 minutes 46.4 seconds.

^fOPT = 0 days 0 hours 1 minutes 38.9 seconds. + FREQ = 0 days 0 hours 1 minutes 22.5 seconds.

###, Indica que o cálculo não otimizou/convergiu, para aquele substituinte.

⁹⁵ Root mean square error

VI.C. Distância de Ligação H-C nos Etilenos Mono-substituídos.

VI.C.1. Planejamento Fatorial (FD) 2⁴ da Ligação H-C nos Etilenos Mono-substituídos.

Os resultados para as distâncias H-C são dados na Tabela VI-9. Assim como os correspondentes valores experimentais.

Tabela VI-9. Distâncias H-C para os etilenos mono-substituídos. Os números são dados em Å.

Tipo de cálculo	Conjunto de base	H ₂ C=CHCH ₃	H ₂ C=CHH	H ₂ C=CHCl	H ₂ C=CHF	H ₂ C=CHCN	rms ^a
HF	6-31G	1,0751	1,0741	1,0712	1,0708	1,0723	0,0241
	6-311G	1,0737	1,0725	1,0697	1,0695	1,0708	0,0253
	6-31++G	1,0754	1,0743	1,0717	1,0713	1,0727	0,0237
	6-311++G	1,0741	1,0728	1,0701	1,0698	1,0712	0,0250
	6-31G(d,p)	1,0774	1,0766	1,0740	1,0739	1,0746	0,0220
	6-311G(d,p)	1,0778	1,0767	1,0742	1,0742	1,0749	0,0218
	6-31++G(d,p)	1,0775	1,0766	1,0742	1,0740	1,0747	0,0219
	6-311++G(d,p)	1,0778	1,0766	1,0743	1,0743	1,0750	0,0217
B3LYP	6-31G	1,0879	1,0869	1,0839	1,0834	1,0849	0,0146
	6-311G	1,0846	1,0834	1,0804	1,0800	1,0814	0,0168
	6-31++G	1,0884	1,0873	1,0845	1,0839	1,0853	0,0144
	6-311++G	1,0848	1,0836	1,0807	1,0803	1,0817	0,0166
	6-31G(d,p)	1,0878	1,0867	1,0842	1,0838	1,0847	0,0147
	6-311G(d,p)	1,0863	1,0851	1,0826	1,0823	1,0832	0,0156
	6-31++G(d,p)	1,0882	1,0870	1,0848	1,0842	1,0852	0,0145
	6-311++G(d,p)	1,0864	1,0851	1,0827	1,0823	1,0833	0,0156
MP2	6-31G	1,0912	1,0893	1,0870	1,0860	1,0890	0,0127
	6-311G	1,0880	1,0864	1,0836	1,0826	1,0853	0,0144
	6-31++G	1,0920	1,0899	1,0877	1,0869	1,0895	0,0125
	6-311++G	1,0887	1,0869	1,0842	1,0833	1,0860	0,0140
	6-31G(d,p)	1,0822	1,0810	1,0792	1,0781	1,0802	0,0179
	6-311G(d,p)	1,0867	1,0852	1,0834	1,0824	1,0845	0,0150
	6-31++G(d,p)	1,0830	1,0817	1,0800	1,0788	1,0808	0,0174
	6-311++G(d,p)	1,0870	1,0854	1,0838	1,0827	1,0848	0,0148
Exp.		1,100 ^{c,d}	1,086 ^{c,d}	1,090 ^{c,d}	1,077 ^{c,d}	1,114 ^{c,d}	

^a rms⁹⁶ = $[\sum(r_{\text{H-C calc}} - r_{\text{H-C exp}})^2/n]^{1/2}$; n=5.

b(i), c(ii), d(iii), Ref. [216]

⁹⁶ Root mean square error

Os efeitos calculados, tendo como correlação eletrônica o funcional B3LYP, para cada molécula são apresentados na Tabela VI-10, até as interações de terceira ordem.

Tabela VI-10 Efeitos principais e de interação (Å) para a distância H-C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo B3LYP como correlação eletrônica.

Efeito	H ₂ C=CHCH ₃	H ₂ C=CHH	H ₂ C=CHCl	H ₂ C=CHF	H ₂ C=CHCN	Média (εr)	Desvio Padrão
<i>I</i> ⁹⁷	1,0815	1,0803	1,0777	1,0774	1,0785	1,0791	0,00176
1	-0,0015	-0,0017	-0,0017	-0,0016	-0,0016	-0,0016	0,00009
2	0,0002	0,0002	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,00007
3	0,0019	0,0019	0,0024	0,0025	0,0019	0,0021	0,00028
4	0,0107	0,0106	0,0106	0,0103	0,0104	0,0105	0,00016
12	-0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0001	0,00003
13	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009	0,00002
14	-0,0010	-0,0010	-0,0010	-0,0010	-0,0010	-0,0010	0,00003
23	-0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0001	0,00001
24	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00001
34	-0,0011	-0,0013	-0,0011	-0,0013	-0,0011	-0,0012	0,00006
123	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00002
124	-0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0001	0,00001
134	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00002
234	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,00001

⁹⁷ Média global

Os efeitos principais e de interação para a distância H-C nos etilenos mono-substituídos, tendo MP2 como correlação eletrônica é apresentado na Tabela VI-11.

Tabela VI-11 Efeitos principais e de interação (Å) para a distância H-C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo MP2 como correlação eletrônica.

Efeito	H ₂ C=CHCH ₃	H ₂ C=CHH	H ₂ C=CHCl	H ₂ C=CHF	H ₂ C=CHCN	Média (εr)	Desvio Padrão
<i>I</i> ⁹⁸	1,0817	1,0804	1,0780	1,0774	1,0791	1,0793	0,00175
1	0,0000	-0,0001	-0,0002	-0,0001	-0,0002	-0,0001	0,00008
2	0,0004	0,0003	0,0005	0,0004	0,0004	0,0004	0,00007
3	-0,0011	-0,0008	-0,0003	-0,0002	-0,0009	-0,0007	0,00040
4	0,0113	0,0107	0,0112	0,0104	0,0117	0,0111	0,00053
12	-0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0001	0,0000	-0,0001	0,00003
13	0,0023	0,0021	0,0023	0,0023	0,0024	0,0023	0,00010
14	0,0005	0,0006	0,0005	0,0004	0,0004	0,0005	0,00008
23	-0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0002	-0,0001	-0,0001	0,00002
24	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002	0,00003
34	-0,0042	-0,0040	-0,0038	-0,0040	-0,0040	-0,0040	0,00014
123	-0,0001	-0,0001	0,0000	0,0000	-0,0001	0,0000	0,00003
124	-0,0001	-0,0001	0,0000	-0,0001	0,0000	0,0000	0,00003
134	0,0014	0,0013	0,0014	0,0015	0,0015	0,0014	0,00006
234	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,00002

⁹⁸ Média global

Os gráficos normais das probabilidades, Figura VI-17 e Figura VI-18, nos mostram quais os efeitos considerar significativos.

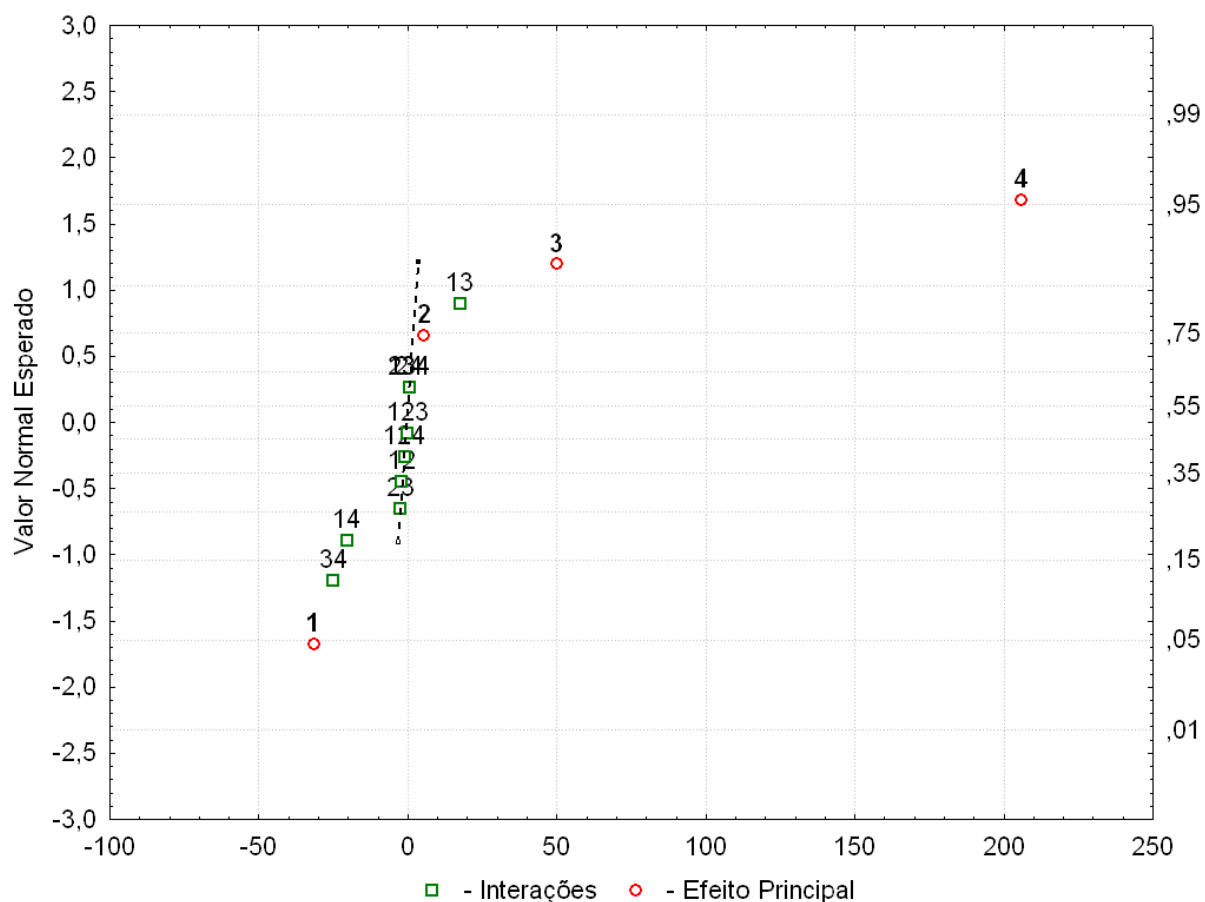


Figura VI-17. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a distância de ligação H-C no $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{F}$, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica.

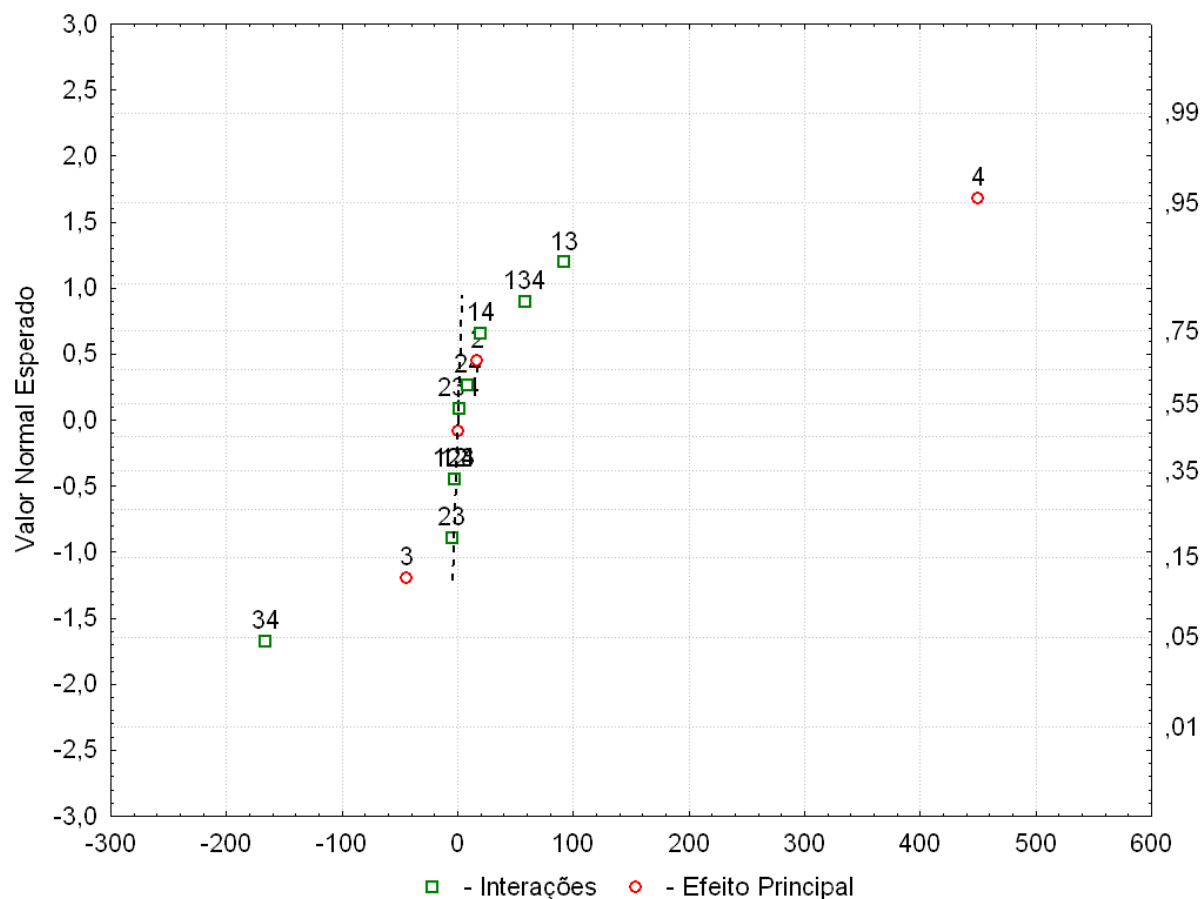


Figura VI-18. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a distância de ligação H-C no $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$, quando a correção MP2 é aplicada para incluir a correlação eletrônica.

Quando o funcional da densidade B3LYP é usado para corrigir a correlação, os efeitos principais significativos são o fator **4**, que é o maior entre eles, o fator **1** e o fator **3**, como podemos ver na Tabela VI-10. O outro efeito principal **2**, olhando para o gráfico normal, Figura VI-17, não se mostrou estatisticamente significativo. Na Tabela VI-10, os efeitos **4** e **3** são positivos, assim o aumento dos níveis dos correspondentes fatores conduzem para aumentar a distância calculada da ligação H-C. vale mencionar que sendo o efeito **1** negativo em $-0,0017 \text{ \AA}$, por exemplo quando o substituinte for H, com os outros substituintes o comportamento é o mesmo e quase se cancela com o efeito **3** que vale $0,0019 \text{ \AA}$.

A Tabela VI-11, mostra quando a correção é feita com a perturbação Møller-Plesset de segunda ordem. O efeito **4** continua a ser significativo e positivo, mas há um efeito negativo associado com o fator **3**. Há uma interação significativa positiva entre os fatores **1** e **3** e negativa entre os fatores **3** e **4**. Isto significa que nos cálculos MP2 para a distância H-C nos etilenos mono-substituídos é preferível não adicionar funções difusas, já que não trará contribuição alguma. Uma interação de três fatores **134** mostrou-se significativa.

VI. (a) *O Efeito Principal, 4.*

A média, sobre as cinco moléculas, para a inclusão da correlação eletrônica está aumentando a distância em 0,0111 Å para o tratamento MP2, Tabela VI-11, e 0,0105 Å para o funcional da densidade B3LYP, Tabela VI-10. O inverso acontece com o efeito do aumento da camada de valência. A diminuição média da distância H-C é de -0,0016 Å com o funcional da densidade B3LYP, e somente de -0,0001 Å com a correção MP2, como mostra a Tabela VI-10 e a Tabela VI-11.

Como esperado, nós podemos verificar na Tabela VI-10 e na Tabela VI-11 que o efeito principal **4** para a correlação eletrônica é claramente o mais significativo de todos. Os cálculos para a distância H-C aumentam na média em $0,0111 \pm 0,00053$ Å devido à inclusão do tratamento MP2, Enquanto que o valor correspondente usando o funcional da densidade B3LYP é de $0,0105 \pm 0,00016$ Å.

Ao observar que este efeito médio principal, **4**, usando o tratamento MP2 ($0,0111 \pm 0,00053$ Å), ver Tabela VI-11, possuem desvios pequenos de seus valores médios, podemos considerar que estes efeitos de correlação eletrônica são similares dentro da distância de ligação H-C nas cinco moléculas.

Por exemplo, a distância H-C no $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ aumenta em 0,0113 Å quando o cálculo MP2 é usado, que é próximo ao encontrado para o $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$.

VI. (b) *O Efeito Principal, 3.*

O efeito principal de polarização **3** é significativo para as distâncias H-C calculadas em etilenos mono-substituídos quando o efeito da correlação MP2 é usado, ver Tabela VI-11, pois o valor médio é negativo em $-0,0007 \pm 0,00040$ Å. Em contraste com o que se verifica quando o efeito da correlação B3LYP é usado, seu valor médio é positivo em $0,0021 \pm 0,00028$ Å, ver Tabela VI-10.

VI. (c) *O Efeito de Interação, 34.*

O efeito da interação da função polarização-correlação eletrônica **34** é igualmente importante para explicar os efeitos das modificações na função de onda dos valores calculados para a distância H-C, quando o tratamento da perturbação MP2 é usada. Este efeito da interação **34** diminui em média em $-0,0040 \pm 0,00014$ Å. Mas do que ocorre com as distâncias calculadas H-C nos etilenos mono-substituídos que na média diminuem em $-0,0012 \pm 0,00006$ Å quando do uso da correlação eletrônica B3LYP, como mostra a Tabela VI-10 e a Tabela VI-11.

A Figura VI-19, mostra que a inclusão de funções de polarização aumenta a distância de ligação H-C, este aumento é menor quando usamos o método B3LYP nos nossos cálculos. O aumento da camada de valência sempre diminui as distância de ligação H-C.

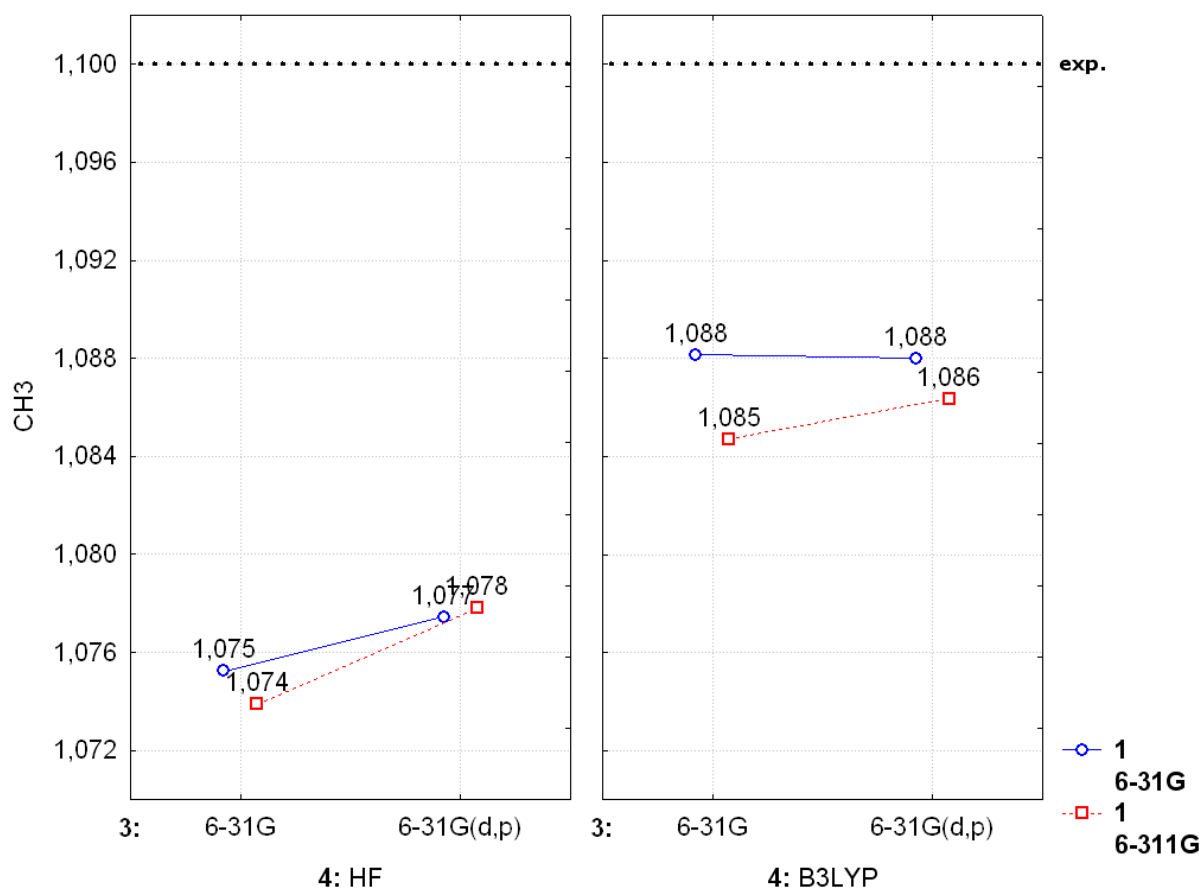


Figura VI-19. Variação da resposta, interação 34, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação H-C no $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$, quando o funcional da densidade **B3LYP** é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.

Na Figura VI-20, observa-se um comportamento diferente do que vimos na Figura VI-19, a inclusão de funções de polarização, aumenta quando estamos no nível inferior do efeito de correlação eletrônica e diminui quando este efeito está em seu nível superior. Com o aumento da camada de valência algo similar acontece, diminui para o planejamento fatorial Hartree-Fock/MP2 (desde que não se incluam funções de polarização).

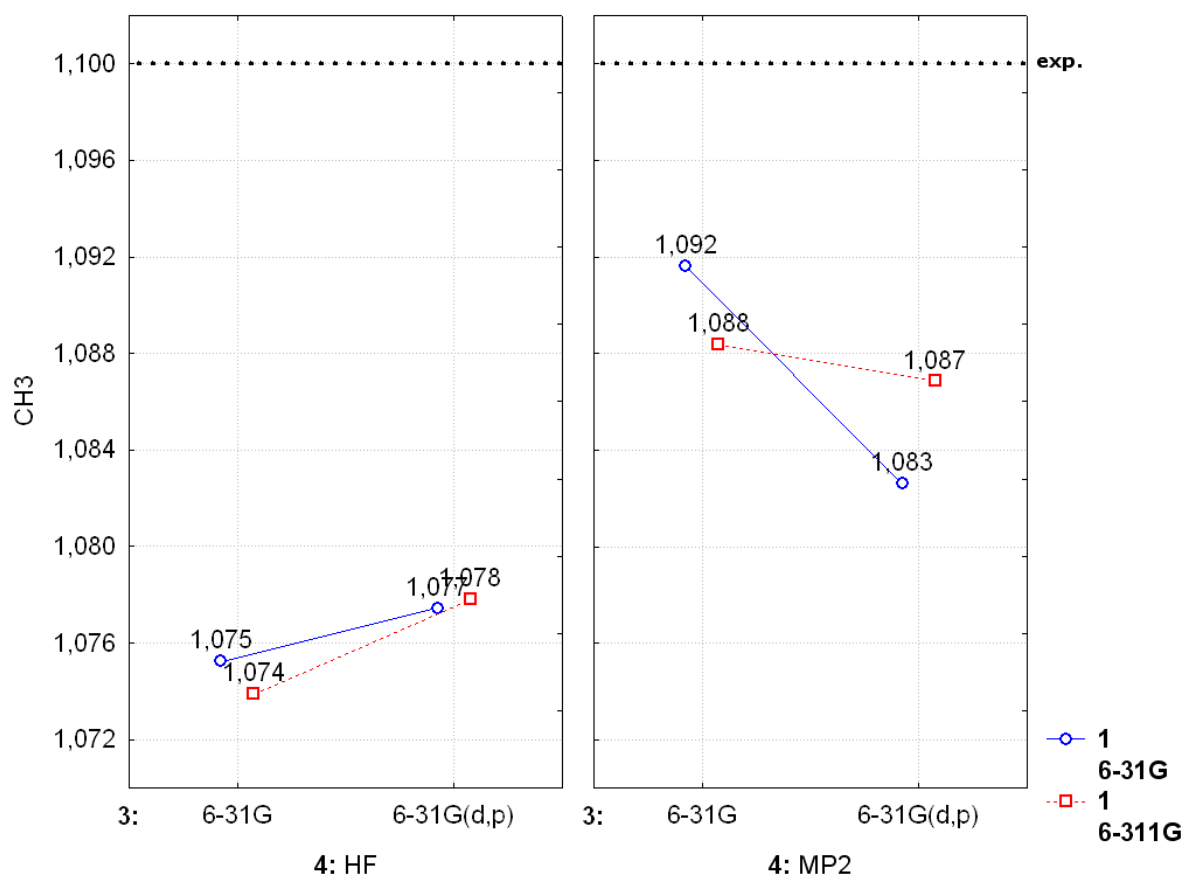


Figura VI-20. Variação da resposta, interação **34**, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação H-C no $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$, quando a correção **MP2** é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.

VI. (d) O Efeito de Interação, **13**.

Na média o efeito da interação da função valência-polarização **13** para o tratamento MP2 vale ($0,0023 \pm 0,00010$ Å) e para B3LYP ($0,0009 \pm 0,00002$ Å) quando comparamos a Tabela VI-10 e a Tabela VI-11.

Na Figura VI-21, o aumento da camada de valência, **1**, leva quase sempre, a uma diminuição da distância da ligação H-C, esta diminuição é um pouco menor quando incluímos funções de polarização, **3**, no conjunto de base. A inclusão de correlação eletrônica B3LYP, **4**, nos cálculos tendem a aumentar a distância da ligação H-C.

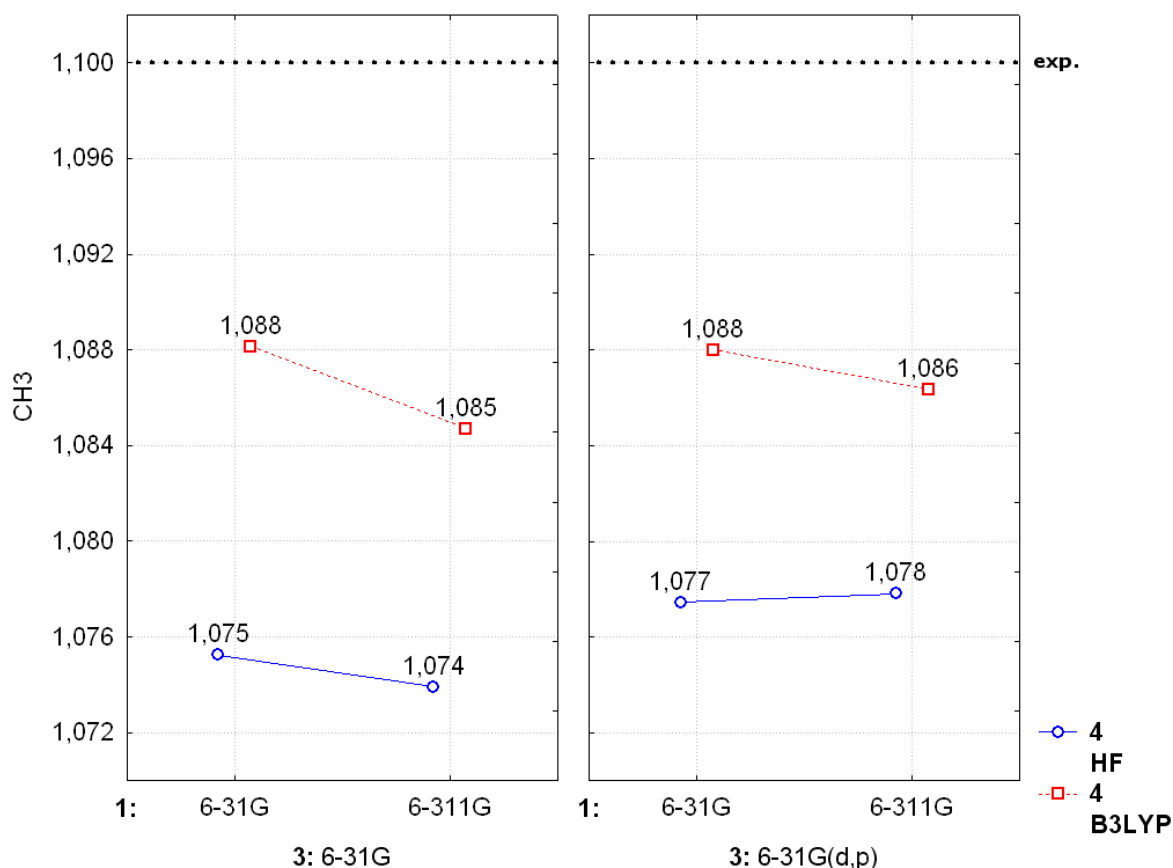


Figura VI-21. Variação da resposta, interação **13**, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação H-C no $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$, quando o funcional da densidade **B3LYP** é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.

O comportamento do aumento da camada de valência quando usamos o método MP2, Figura VI-22, mostra porque a interação **13**, é significativa e o efeito principal do aumento da camada de valência, **1**, não. O efeito principal, **1**, termina praticamente se anulando, não porque não exista de fato, mas por ser a média desses dois pares de efeitos contrários.

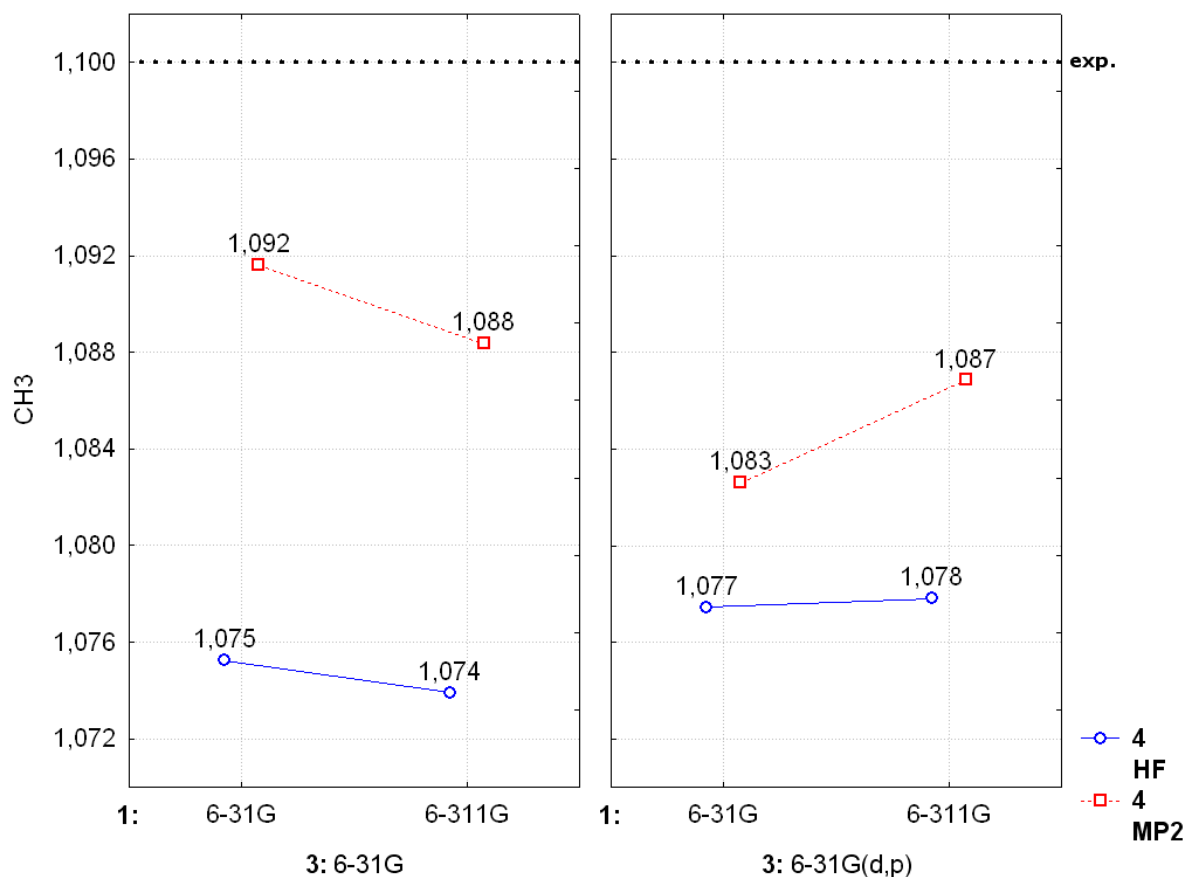


Figura VI-22. Variação da resposta, interação **13**, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação H-C no $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$, quando a correção **MP2** é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.

VI. (e) *O Efeito de Interação, 14.*

A Figura VI-23, mostra que o aumento da camada de valência, em sua maioria diminui a distância de ligação H-C em etilenos mono-substituídos, esta diminuição é maior quando usamos o método do funcional da densidade B3LYP, na Figura VI-23 podemos ver que a inclusão de funções de polarização aumenta a distância da ligação H-C.

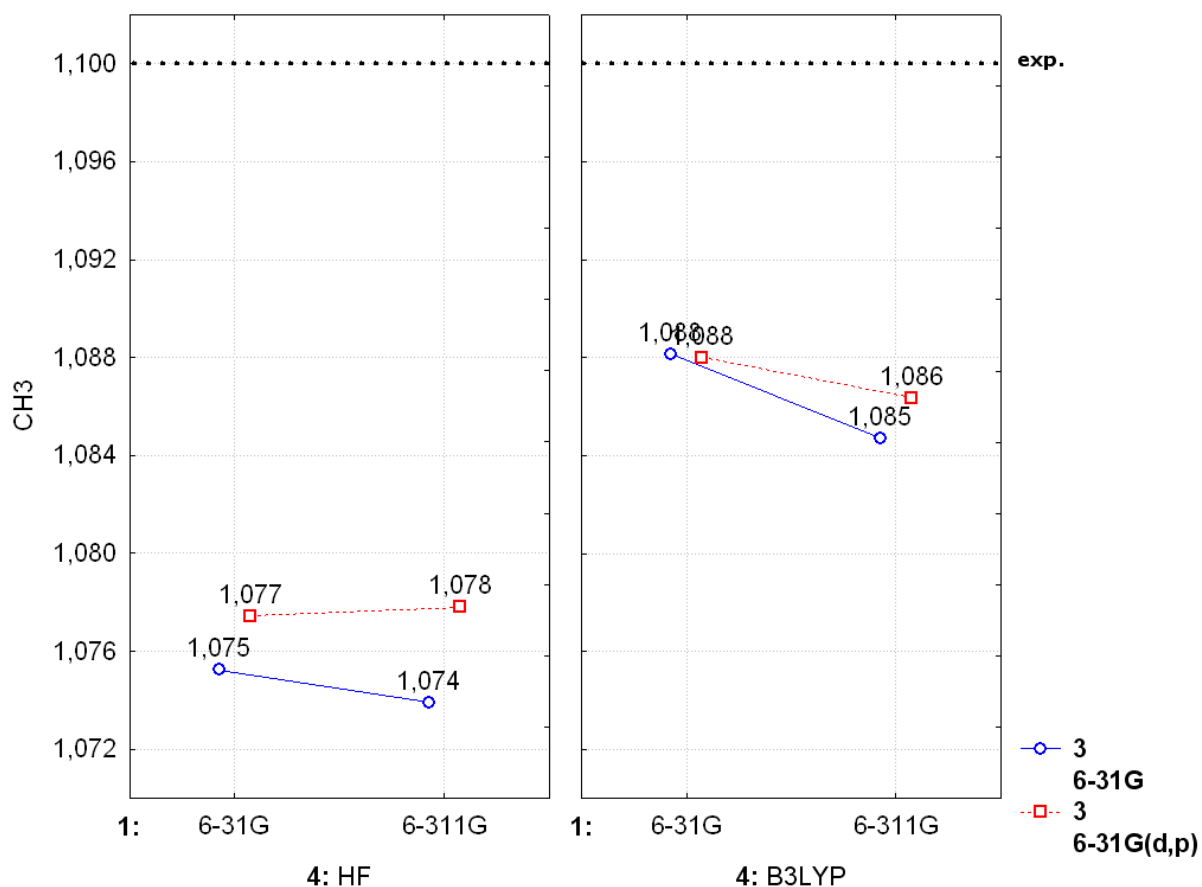


Figura VI-23. Variação da resposta, interação **14**, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação H-C no $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$, quando o funcional da densidade **B3LYP** é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.

VI. (f) *O Efeito de Interação, 134.*

Na Figura VI-24, o aumento da camada de valência, em três dos quatro casos tende a diminuir a distância de ligação H-C em etilenos mono-substituídos, à inclusão de funções de polarização aumenta a distância da ligação H-C. Em cálculos MP2 e estando no nível superior do efeito principal, **1**, diminuimos a distância de ligação H-C e aumenta quando incluímos funções de polarização em nossos cálculos.

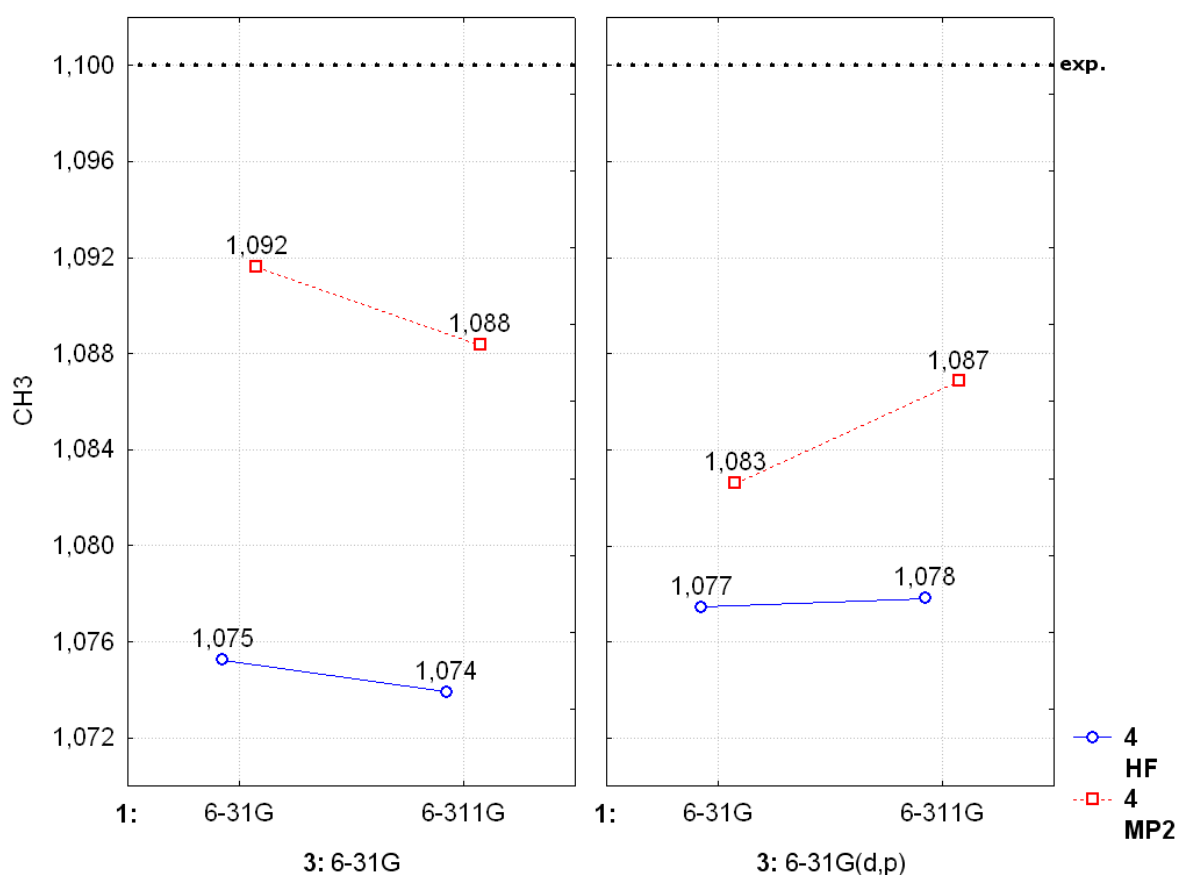


Figura VI-24. Variação da resposta, interação 134, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação H-C no $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$, quando a correção MP2 é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.

VI. (g) B3LYP ou MP2.

Fazendo-se um planejamento fatorial 2^4 , onde o efeito 4 de correlação eletrônica em seu nível inferior é o funcional da densidade B3LYP, como mostra a Figura VI-25, vemos que a inclusão de funções difusa no conjunto de base, 2, aumenta as distâncias da ligação H-C. A inclusão ou não de funções de polarização, 3, não influencia o efeito de incluir funções difusas.

A Figura VI-25, mostra que para reproduzirmos melhor os dados experimentais devemos incluir funções difusas pra a distância H-C em etilenos mono-substituídos, não incluir funções de

polarização no conjunto de base e fazer uso do método MP2 em nossos cálculos.

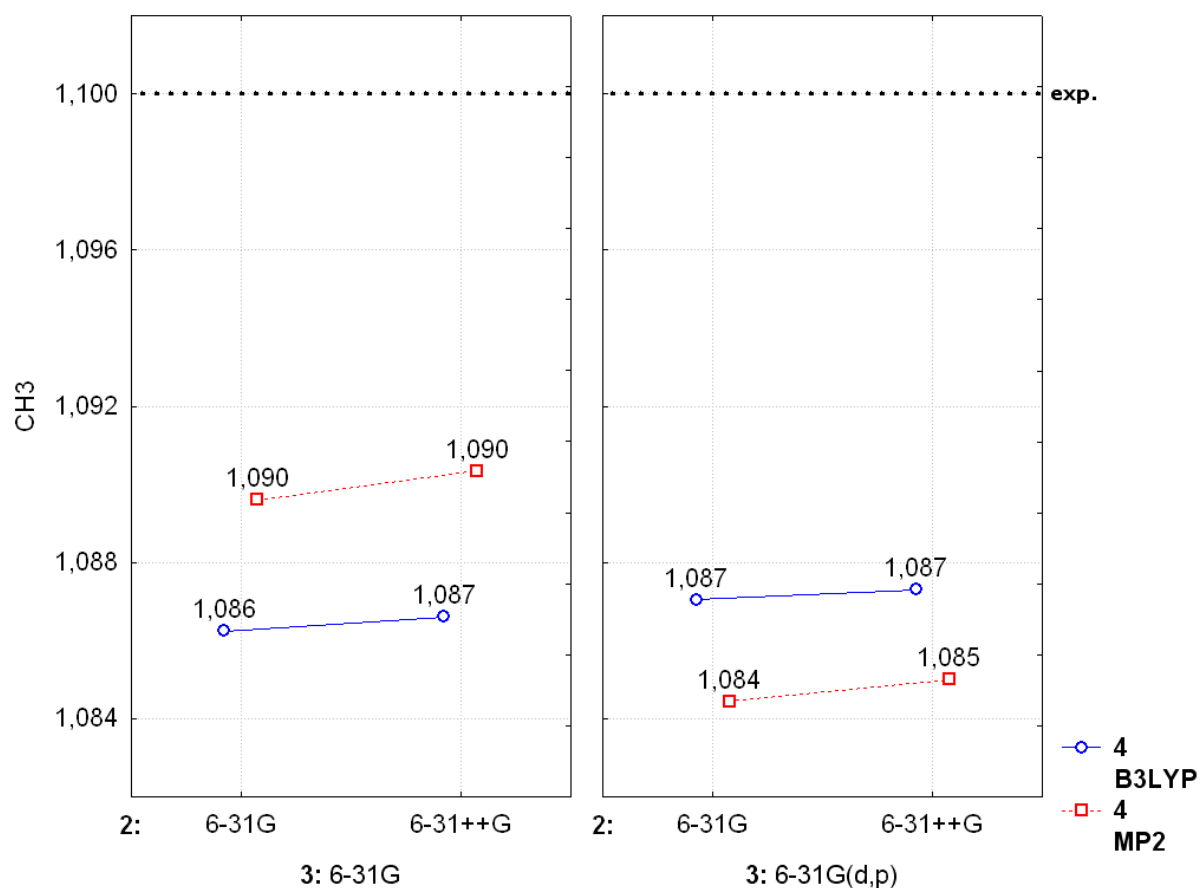


Figura VI-25. Variação da resposta com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação H-C no $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$, quando **B3LYP** e **MP2** são utilizados para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.

VI.C.2. Análise de Componentes Principais (PCA).

A distância da ligação H-C no etileno mono-substituído é adequadamente representado por duas componentes principais PC1 e PC2, PC1 explica 99,78% e PC2 0,13% da variância total dos dados. PC1 representa quase que a totalidade dos dados originais. Esta componente é essencialmente uma média de todas as seis moléculas aqui estudadas. Assim, a PCA será representada apenas por PC1 cuja equação pode ser representada pela equação VI-3:

$$\begin{aligned} \mathbf{PC1} = & -0,4474 \cdot r_{H-C}^{H_2-C=CH-CH_3} - 0,4473 \cdot r_{H-C}^{H_2-C=CH-H} - 0,4474 \cdot r_{H-C}^{H_2-C=CH-Cl} \\ & - 0,4471 \cdot r_{H-C}^{H_2-C=CH-F} - 0,4469 \cdot r_{H-C}^{H_2-C=CH-CN} \end{aligned} \quad \mathbf{VI-3}$$

As dependências dos valores das distâncias com as modificações da função de onda são mostradas na Figura VI-26.

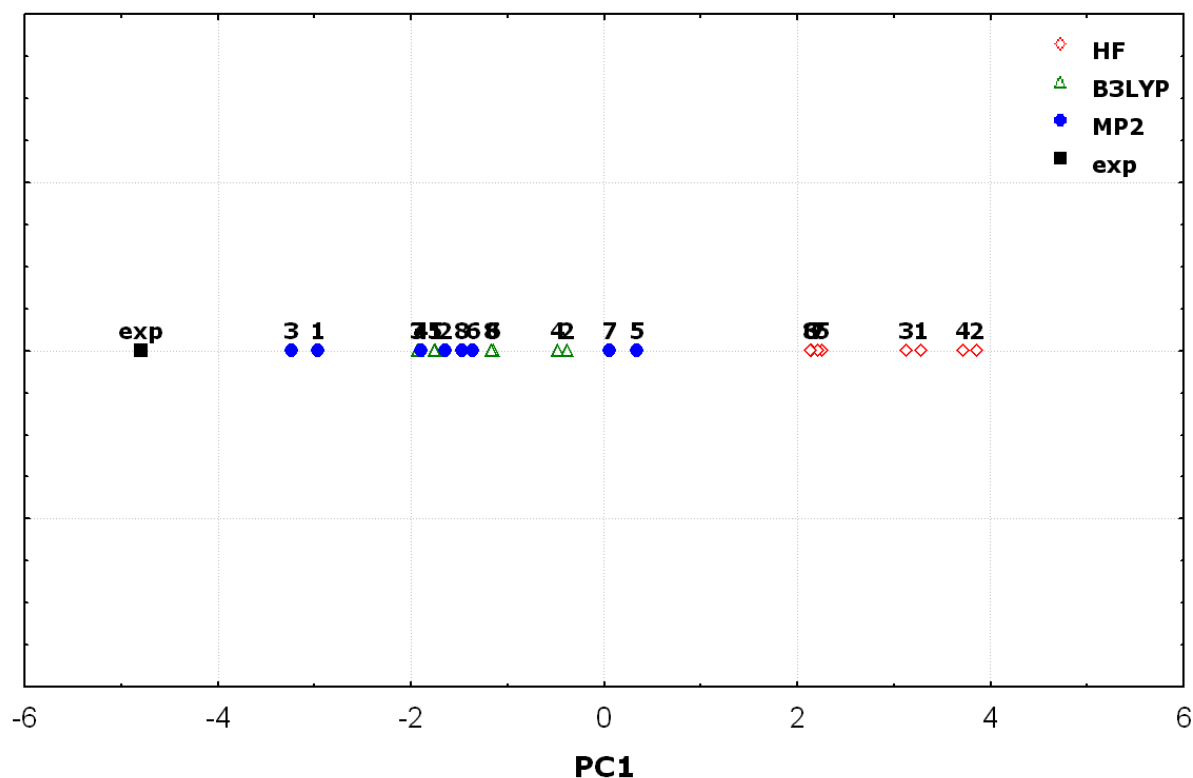


Figura VI-26. Gráfico da componente principal, PC1, para a distância H-C em $H_2C=CHX$ com $X = H, F, Cl, CN$ e CH_3 .

Na Figura VI-26 podemos identificar dois grupos: cálculos (incluindo correlação eletrônica) MP2 e B3LYP localizados à esquerda e à direita HF. Em PC1 encontram-se os valores experimentais para as distâncias da ligação no etileno mono-substituído.

Os cálculos **MP2/6-31++G**, círculo azul N° 3, e **MP2/6-31G**, círculo azul N° 1 mostram ser os mais próximos aos valores experimentais.

Este resultado da PCA corrobora o que foi apresentado na Tabela VI-9, que mostrava estas duas bases, como as de menor erro da média quadrática (*rms*) cujos valores são 0,0125 Å e 0,0127 Å, respectivamente.

VI.C.3. Métodos Pos-Hartree-Fock.

Na Tabela VI-12, temos comparações entre o método (MP2) e os dois conjuntos de base (6-31++G e 6-31G) que melhor descreveram os dados experimentais para a distância da ligação H-C em etilenos mono-substituídos, eles serão comparados com métodos pos-hartree-fock e as bases de Dunning.

Tabela VI-12. Comparação entre o método e o conjunto de base (em azul) que melhor descreveram os dados experimentais e métodos pos-hartree-fock e as bases de Dunning, para a distância da ligação H-C em etilenos mono-substituídos. Os números são dados em Å.

Função de Onda	H ₂ C=CHCH ₃	H ₂ C=CHH	H ₂ C=CHCl	H ₂ C=CHF	H ₂ C=CHCN	rms ^a
CCD/AUG-cc-pVTZ	###	###	###	###	###	1,0935
CID/AUG-cc-pVTZ	###	###	###	###	###	1,0935
QCISD/AUG-cc-pVTZ	###	###	###	###	###	1,0935
CID/cc-pVTZ	1,077	1,077	1,074	1,073	1,074	0,0224
MP2/cc-pVTZ	1,082	1,081	1,079	1,078	1,080	0,0182
CCD/cc-pVTZ	1,083	1,081	1,079	1,079	1,080	0,0178
MP2/AUG-cc-pVTZ	1,083	1,081	1,079	1,079	1,080	0,0177
QCISD/cc-pVTZ	1,083	1,082	1,080	1,079	1,081	0,0175
B3LYP/AUG-cc-pVTZ	1,084	1,083	1,080	1,080	1,081	0,0172
B3LYP/cc-pVTZ	1,084	1,083	1,080	1,080	1,081	0,0171
CID/AUG-cc-pVDZ	1,090	1,090	1,087	1,086	1,086	0,0140
CID/cc-pVDZ	1,092	1,093	1,089	1,088	1,089	0,0133
B3LYP/AUG-cc-pVDZ	1,093	1,092	1,089	1,089	1,090	0,0128
MP2/6-31G	1,091	1,089	1,087	1,086	1,089	0,0127
QCISD/cc-pVDZ	1,098	1,097	1,095	1,094	1,096	0,0126
CCD/cc-pVDZ	1,098	1,097	1,095	1,094	1,095	0,0125
B3LYP/cc-pVDZ	1,095	1,094	1,092	1,092	1,092	0,0125
MP2/6-31++G^g	1,092	1,090	1,088	1,087	1,090	0,0125
CCD/AUG-cc-pVDZ ^f	1,096	1,095	1,093	1,092	1,093	0,0123
QCISD/AUG-cc-pVDZ ^e	1,097	1,095	1,093	1,093	1,094	0,0123
MP2/cc-pVDZ	1,096	1,095	1,093	1,092	1,094	0,0122
MP2/AUG-cc-pVDZ	1,095	1,093	1,091	1,090	1,092	0,0121
exp.	1,100 ^{c,d}	1,086 ^{c,d}	1,090 ^{c,d}	1,077 ^{c,d}	1,114 ^{c,d}	

$$^a \text{rms}^{99} = [\sum (r_{\text{H-C calc}} - r_{\text{H-C exp}})^2 / n]^{1/2}; n=6.$$

^{b(i), c(ii), d(iii)}, Ref. [216]

^eOPT = 0 days 1 hours 34 minutes 19.3 seconds. + FREQ = 0 days 23 hours 25 minutes 54.5 seconds.

^fOPT = 0 days 1 hours 31 minutes 0.2 seconds. + FREQ = 0 days 22 hours 2 minutes 9.8 seconds.

^gOPT = 0 days 0 hours 16 minutes 23.8 seconds. + FREQ = 0 days 0 hours 9 minutes 6.3 seconds.

###, Indica que o cálculo não otimizou/convergiu, para aquele substituinte.

⁹⁹ Root mean square error

VI.D. Distância de ligação C=C nos Etilenos Mono-substituídos.

VI.D.1. Planejamento Fatorial (FD) 2⁴ da Ligação C=C nos Etilenos Mono-substituídos.

Os resultados para as distâncias C=C são apresentados na Tabela VI-13. Assim como os correspondentes valores experimentais.

Tabela VI-13. Distâncias C=C para os etilenos mono-substituídos. Os números são dados em Å.

Tipo de cálculo	Conjunto de base	H ₂ C=CHCH ₃	H ₂ C=CHH	H ₂ C=CHCl	H ₂ C=CHF	H ₂ C=CHCN	rms ^a
HF	6-31G	1,323	1,322	1,312	1,310	1,326	0,0234
	6-311G	1,322	1,320	1,309	1,307	1,323	0,0260
	6-31++G	1,327	1,326	1,314	1,312	1,328	0,0208
	6-311++G	1,323	1,322	1,310	1,308	1,324	0,0247
	6-31G(d,p)	1,318	1,317	1,311	1,308	1,320	0,0270
	6-311G(d,p)	1,318	1,316	1,310	1,307	1,319	0,0278
	6-31++G(d,p)	1,322	1,321	1,314	1,311	1,322	0,0238
	6-311++G(d,p)	1,320	1,318	1,311	1,309	1,320	0,0263
B3LYP	6-31G	1,338	1,336	1,327	1,326	1,343	0,0097
	6-311G	1,334	1,331	1,321	1,320	1,339	0,0140
	6-31++G	1,342	1,339	1,329	1,327	1,345	0,0080
	6-311++G	1,335	1,333	1,322	1,320	1,339	0,0130
	6-31G(d,p)	1,333	1,330	1,327	1,324	1,338	0,0124
	6-311G(d,p)	1,329	1,327	1,322	1,320	1,334	0,0159
	6-31++G(d,p)	1,336	1,334	1,329	1,325	1,340	0,0098
	6-311++G(d,p)	1,331	1,329	1,324	1,320	1,335	0,0145
MP2	6-31G	1,352	1,351	1,341	1,339	1,356	0,0090
	6-311G	1,347	1,346	1,336	1,332	1,350	0,0061
	6-31++G	1,356	1,355	1,344	1,340	1,358	0,0111
	6-311++G	1,349	1,348	1,337	1,333	1,351	0,0063
	6-31G(d,p)	1,337	1,335	1,332	1,328	1,341	0,0085
	6-311G(d,p)	1,339	1,337	1,334	1,329	1,343	0,0073
	6-31++G(d,p)	1,341	1,339	1,335	1,330	1,344	0,0061
	6-311++G(d,p)	1,341	1,339	1,335	1,330	1,344	0,0062
Exp.		1,353 ^{c,d}	1,339 ^{c,d}	1,342 ^{c,d}	1,329 ^{c,d}	1,343 ^{c,d}	

^a rms¹⁰⁰ = $[\sum(r_{C=C \text{ calc}} - r_{C=C \text{ exp}})^2/n]^{1/2}$; n=5.

^b(i), c(ii), d(iii), Ref. [216]

Os efeitos calculados, tendo como correlação eletrônica o funcional B3LYP, para cada molécula são apresentados na Tabela VI-14, até as interações de terceira ordem.

Tabela VI-14 – Efeitos principais e de interação (Å) para a distância C=C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo B3LYP como correlação eletrônica.

Efeito	H ₂ C=CHCH ₃	H ₂ C=CHH	H ₂ C=CHCl	H ₂ C=CHF	H ₂ C=CHCN	Média (εr)	Desvio Padrão
<i>I</i> ¹⁰¹	1,3281	1,3263	1,3182	1,3159	1,3309	1,3239	0,0065
1	-0,0034	-0,0035	-0,0042	-0,0042	-0,0037	-0,0038	0,0004
2	0,0027	0,0029	0,0019	0,0010	0,0015	0,0020	0,0008
3	-0,0047	-0,0046	0,0007	-0,0005	-0,0047	-0,0028	0,0027
4	0,0133	0,0120	0,0138	0,0139	0,0167	0,0139	0,0017
12	-0,0010	-0,0010	-0,0005	-0,0005	-0,0007	-0,0007	0,0003
13	0,0005	0,0007	0,0007	0,0011	0,0005	0,0007	0,0002
14	-0,0013	-0,0013	-0,0015	-0,0013	-0,0012	-0,0013	0,0001
23	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003	0,0001	0,0002	0,0001
24	-0,0001	-0,0001	0,0000	-0,0006	-0,0001	-0,0002	0,0002
34	-0,0002	-0,0001	0,0002	-0,0001	0,0001	0,0000	0,0001
123	0,0000	-0,0001	-0,0001	-0,0001	0,0000	-0,0001	0,0000
124	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000
134	-0,0001	-0,0002	-0,0001	-0,0002	-0,0002	-0,0001	0,0000
234	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

¹⁰¹ Média global

Os efeitos principais e de interação para a distância C=C nos etilenos mono-substituídos, tendo MP2 como correlação eletrônica é apresentado na Tabela VI-15.

Tabela VI-15 – Efeitos principais e de interação (Å) para a distância C=C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo MP2 como correlação eletrônica.

Efeito	H ₂ C=CHCH ₃	H ₂ C=CHH	H ₂ C=CHCl	H ₂ C=CHF	H ₂ C=CHCN	Média (εr)	Desvio Padrão
<i>I</i> ¹⁰²	1,3334	1,3321	1,3240	1,3207	1,3355	1,3291	0,0064
1	-0,0024	-0,0024	-0,0028	-0,0030	-0,0027	-0,0026	0,0002
2	0,0029	0,0030	0,0020	0,0012	0,0018	0,0022	0,0007
3	-0,0080	-0,0084	-0,0024	-0,0036	-0,0077	-0,0060	0,0028
4	0,0239	0,0236	0,0255	0,0236	0,0259	0,0245	0,0011
12	-0,0009	-0,0010	-0,0005	-0,0005	-0,0007	-0,0007	0,0002
13	0,0021	0,0021	0,0021	0,0027	0,0022	0,0023	0,0002
14	-0,0003	-0,0001	0,0000	-0,0001	-0,0001	-0,0002	0,0001
23	0,0001	0,0001	0,0002	0,0003	0,0001	0,0002	0,0001
24	0,0001	0,0000	0,0001	-0,0003	0,0002	0,0000	0,0002
34	-0,0035	-0,0038	-0,0029	-0,0033	-0,0028	-0,0033	0,0004
123	0,0000	-0,0001	-0,0001	-0,0001	0,0000	-0,0001	0,0000
124	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	-0,0001	0,0000	0,0001
134	0,0015	0,0012	0,0013	0,0014	0,0015	0,0014	0,0001
234	-0,0001	-0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001

¹⁰² Média global

Os gráficos normais das probabilidades, Figura VI-27 e Figura VI-28, nos permitiram à escolha dos efeitos significativos.

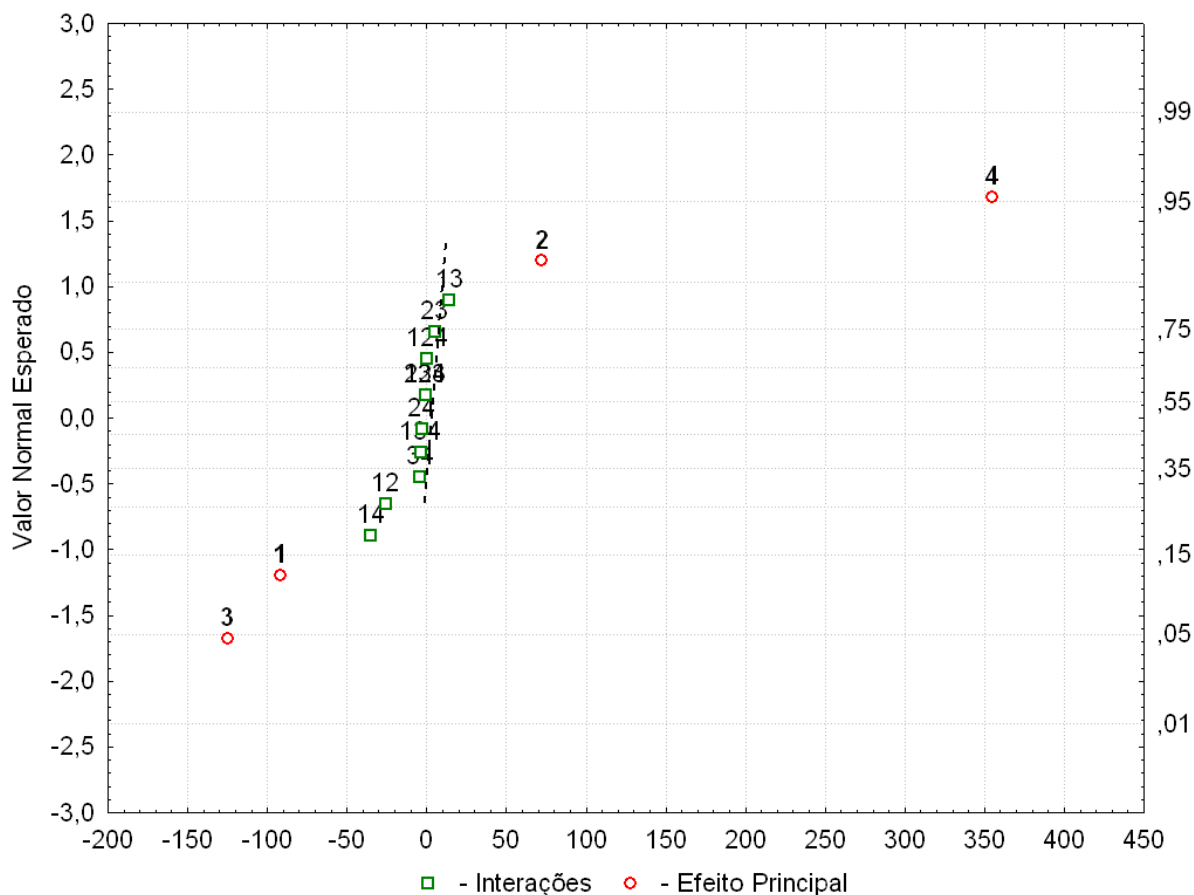


Figura VI-27. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a distância de ligação C=C no $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica.

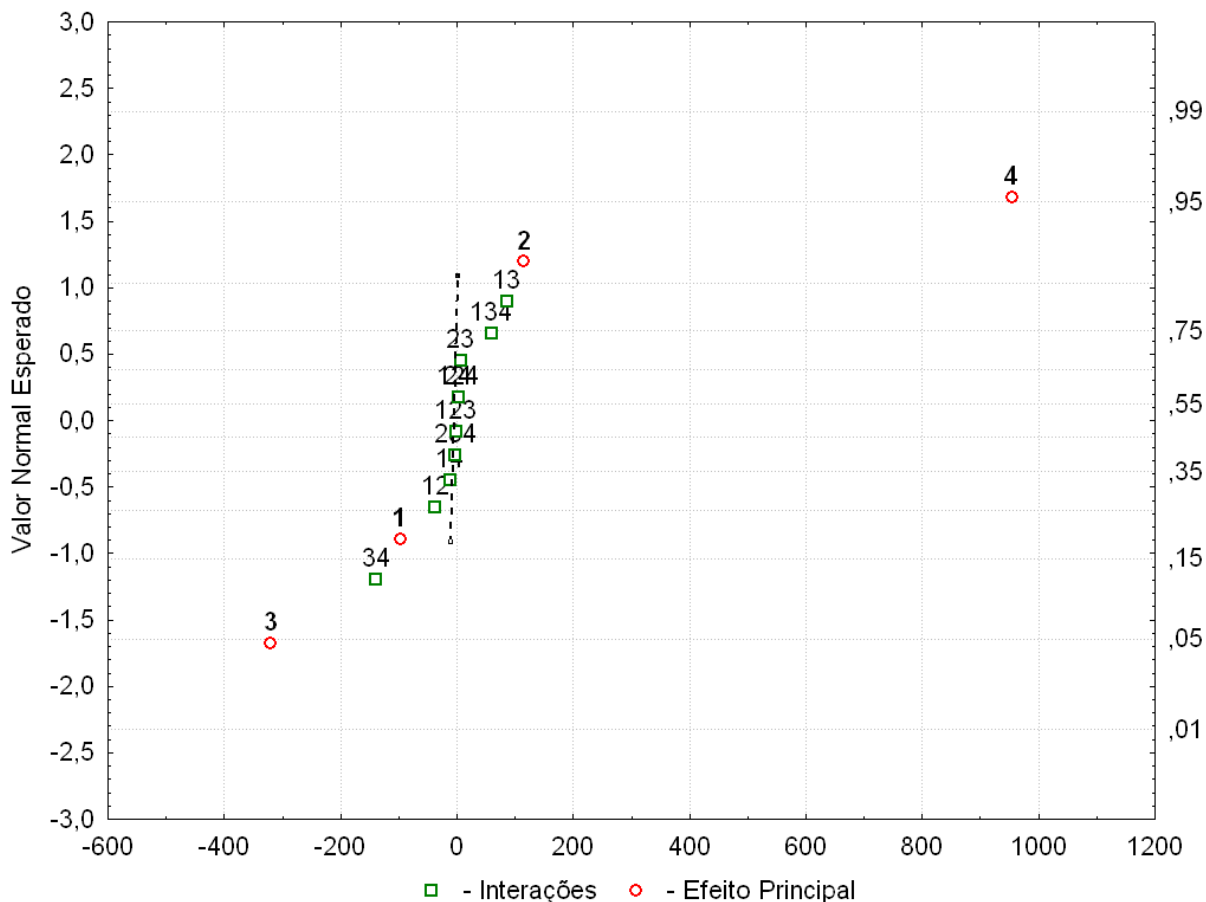


Figura VI-28. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a distância de ligação C=C no H₂C=CH-H, quando a correção MP2 é aplicada para incluir a correlação eletrônica.

Quando o funcional da densidade B3LYP é usado para incluir a correlação eletrônica, os quatro efeitos principais são significativos, o fator **4**, o fator **1**, o fator **2** e o fator **3**. A Tabela VI-14, nos mostra que os efeitos **4** e **2** são positivos, assim estes fatores tendem a aumentar, e conseqüentemente melhorar, a distância calculada da ligação C=C, enquanto que os outros dois efeitos principais fator **1** e fator **3** são negativos. Há ainda interações significativas e negativas entre os fatores **1** e **2** e **1** e **4**.

Na Tabela VI-15, temos os efeitos quando a correção é feita com a perturbação Møller-Plesset de segunda ordem. O efeito **4**, positivo, continua a ser o fator mais significativo, assim como no planejamento

fatorial 2^4 tendo o funcional B3LYP como a correção da correlação, ver Figura VI-27, os outros três efeitos principais, efeito **1**, efeito **2** e efeito **3**, ver Figura VI-28, seguem o mesmo comportamento, do encontrado para o funcional B3LYP, em relação as interações temos às interações positivas **13** e **134**, assim como a interação negativa **34**.

VI. (a) *O Efeito Principal, 4.*

Na Tabela VI-14 e na Tabela VI-15 temos que a média, sobre as cinco moléculas, para a correção da correlação está aumentando a distância C=C em 0,0245 Å com uma correção MP2, mas somente 0,0139 Å quando o funcional da densidade B3LYP é usado. O inverso acontece, por menor que seja, com o efeito do aumento da camada de valência. A diminuição média da distância C=C é de -0,0038 Å com o funcional da densidade B3LYP, e somente de -0,0026 Å com a correção MP2.

Verifica-se na Tabela VI-14 e na Tabela VI-15 que o efeito principal **4** para a correlação eletrônica é o mais importante de todos. Os cálculos para a distância C=C aumentam na média em $0,0245 \pm 0,0011$ Å devido à inclusão do tratamento MP2, Enquanto que o valor correspondente usando o funcional da densidade B3LYP é de $0,0139 \pm 0,0017$ Å.

O efeito médio principal, **4**, usando o tratamento MP2 ($0,0245 \pm 0,0011$ Å) em etilenos mono-substituídos tem em seus desvios pequenos uma indicativa que estes efeitos de correlação eletrônica são similares dentro da distância de ligação H-C nas cinco moléculas. Por exemplo, a distância C=C no $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{H}$ aumenta em 0,0236 Å quando o cálculo MP2 é usado, que é o mesmo encontrado para o $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{F}$ (0,0236 Å), ver Tabela VI-15.

VI. (b) *O Efeito Principal, 3.*

O efeito negativo médio de se incluir funções de polarização, **3**, e maior com o método MP2 ($-0,0060 \pm 0,0028 \text{ \AA}$) do que quando usamos o método do funcional da densidade B3LYP ($-0,0028 \pm 0,0027 \text{ \AA}$).

VI. (c) *O Efeito Principal, 2.*

Em relação ao efeito médio de se incluir funções difusas, **2**, no conjunto de base, tanto B3LYP quanto MP2, possuem valores próximos ($0,0020 \pm 0,0008 \text{ \AA}$) e ($0,0022 \pm 0,0007 \text{ \AA}$) respectivamente.

VI. (d) *O Efeito Principal, 1.*

O comportamento que é verificado no efeito principal **1**. Mostra que ele diminui a distância C=C nos etilenos mono-substituídos quando o tratamento MP2 ou o funcional da densidade B3LYP são empregados. Os desvios pequenos é um indicativo de que este efeito tem quase a mesma magnitude que os outros substituintes, como se pode ver na última coluna da Tabela VI-14 e da Tabela VI-15. Por exemplo, eles reduzem a distância H-C calculada na média perto de $-0,0024 \text{ \AA}$ quando o tratamento MP2 é usado, seja para o substituinte $-\text{CH}_3$ ou o $-\text{H}$ sendo seu valor correspondente B3LYP de $-0,0034$ e $-0,0035$, respectivamente.

VI. (e) *O Efeito de Interação, 13.*

O efeito da interação da função valência-polarização **13** é igualmente importante para explicar os efeitos das modificações na função de onda dos valores calculados para a distância C=C, especialmente quando o tratamento da perturbação MP2 é

usada. Este efeito de interação **13** aumenta em média em $0,0023 \pm 0,0002 \text{ \AA}$. Mas não quando do uso da correlação eletrônica B3LYP $0,0007 \pm 0,0002 \text{ \AA}$.

Na Figura VI-29, o aumento da camada de valência, **1**, leva quase sempre, a uma diminuição da distância da ligação C=C, esta diminuição é mais acentuada quando não incluímos funções de polarização, **3**, no conjunto de base. A inclusão de funções difusas, **2**, nos cálculos tendem a aumentar a distância da ligação C=C em etilenos mono-substituídos.

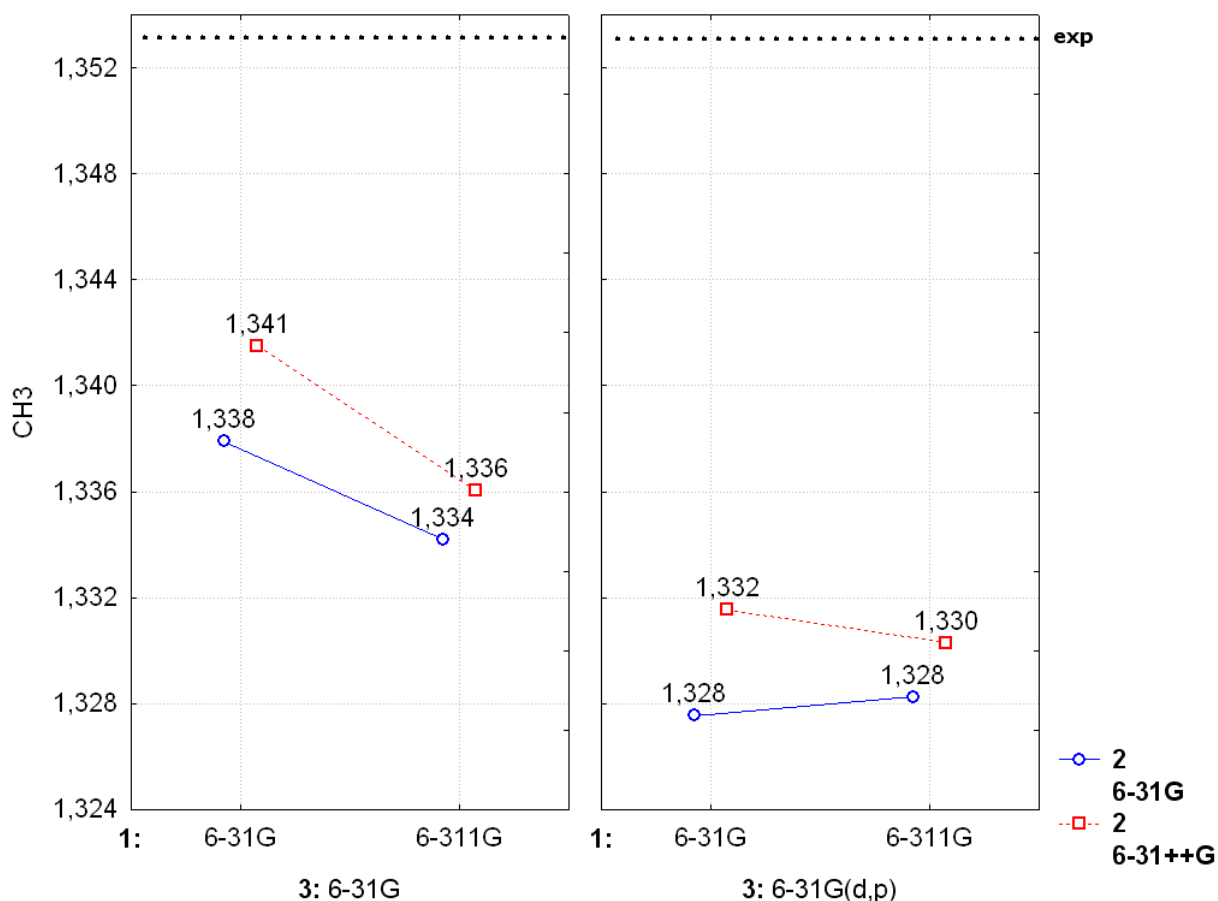


Figura VI-29. Variação da resposta, interação **13, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação C=C no $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$, quando a correção MP2 é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.**

VI. (f) O Efeito de Interação, **12**.

Quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica, Figura VI-30, o comportamento é parecido ao encontrado na Figura VI-29. O aumento da camada de valência, **1**, leva a uma diminuição da distância da ligação C=C, esta diminuição é maior quando incluímos funções difusa, **2**, no conjunto de base. A inclusão de funções de polarização, **3**, tende a diminuir a distância da ligação C=C em etilenos mono-substituídos.

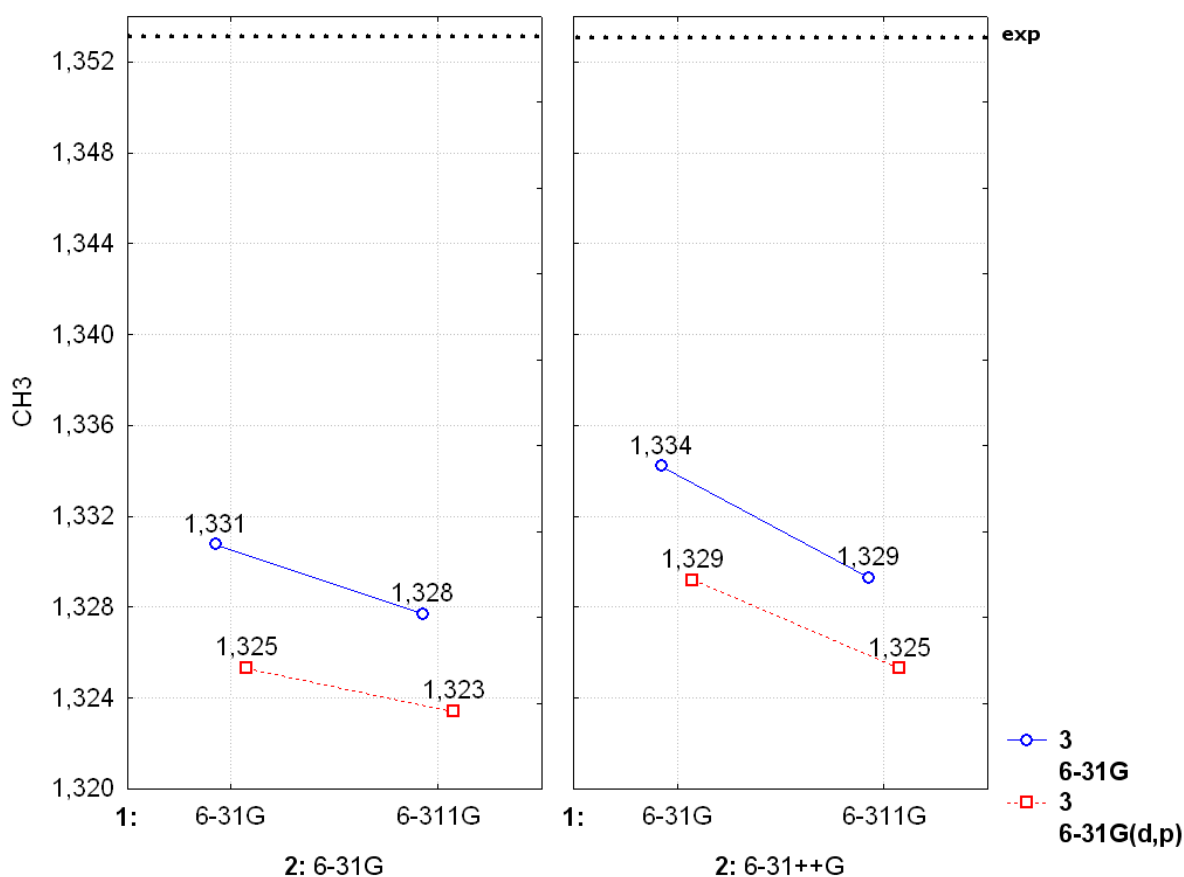


Figura VI-30. Variação da resposta, interação **12**, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação C=C no $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.

VI. (g) O Efeito de Interação, **34**.

O efeito médio da interação da função polarização-correlação eletrônica **34** é somente importante para o tratamento MP2 ($-0,0033 \pm 0,0004 \text{ \AA}$) mas não para B3LYP ($0,0000 \pm 0,0001 \text{ \AA}$).

A Figura VI-31, mostra que a inclusão de funções de polarização, **3**, sempre leva a uma diminuição da distância da ligação C=C, quando estamos no nível superior do efeito de correlação eletrônica, **4**, esta diminuição é mais acentuada. A inclusão de funções difusas, **2**, leva a um aumento da distância da ligação C=C.

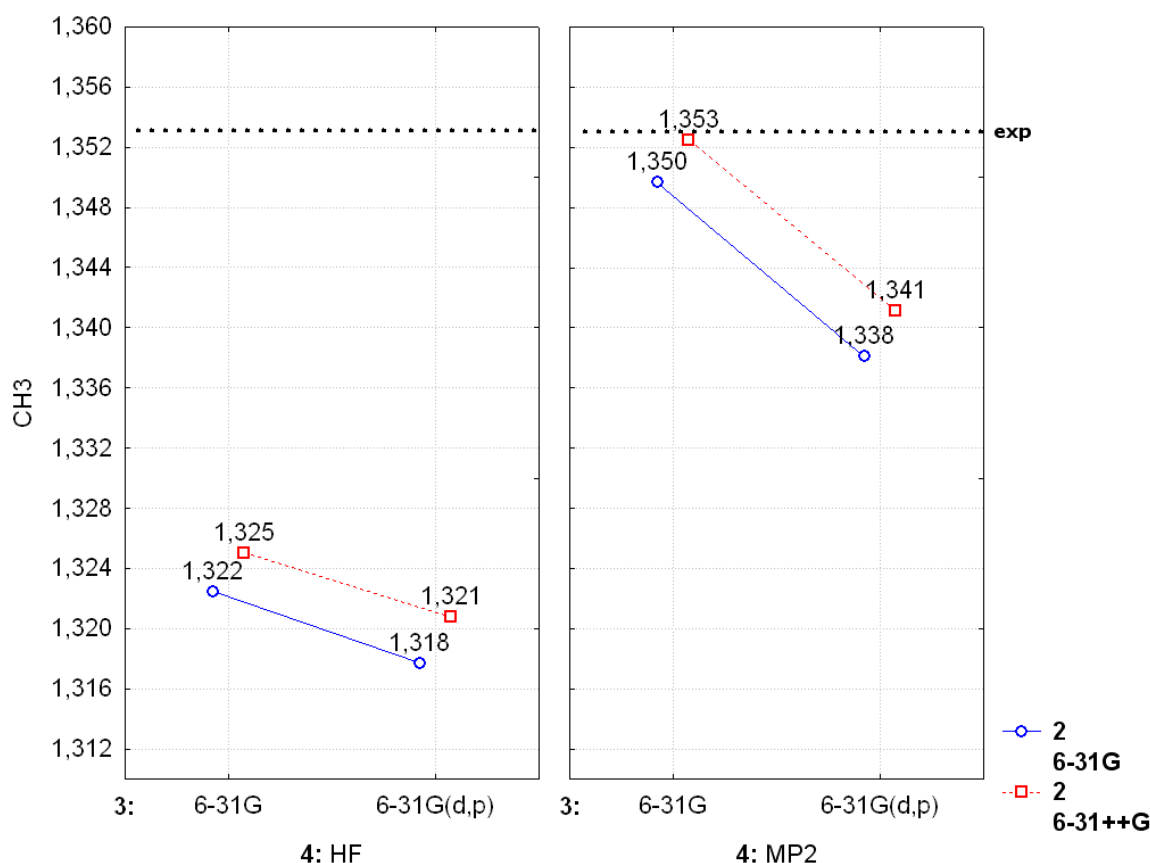


Figura VI-31. Variação da resposta, interação **34, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação C=C no $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$, quando a correção MP2 é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.**

VI. (h) O Efeito de Interação, **134**.

Da Figura VI-32, tiramos as seguintes conclusões; o aumento da camada de valência, **1**, leva em sua maioria a uma diminuição da distância da ligação C=C, esta diminuição é mais acentuada quando não incluímos funções de polarização **3**, em um cálculo MP2. cálculos MP2 aumentam a distância da ligação C=C em etilenos mono-substituídos.

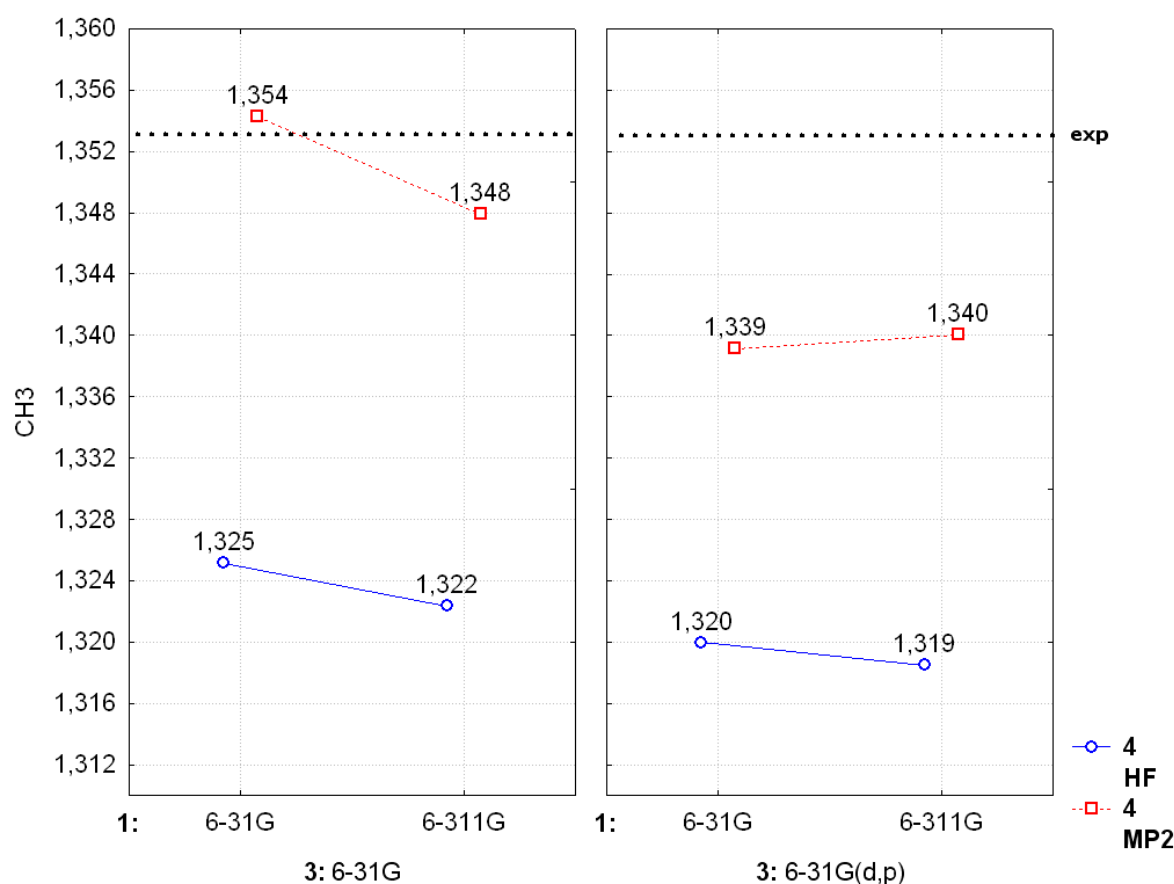


Figura VI-32. Variação da resposta, interação **134**, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação C=C no $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$, quando a correção **MP2** é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.

VI. (i) O Efeito de Interação, **14**.

O efeito negativo da interação **14** ($-0,0013 \pm 0,0001 \text{ \AA}$) no tratamento B3LYP quase se cancela com o efeito principal médio da função difusa **2** ($0,0020 \pm 0,0008 \text{ \AA}$), indicando que o uso de funções difusas não traria benefício algum em cálculos onde a correlação eletrônica seja a do funcional da densidade B3LYP. Ao vermos individualmente as moléculas estudadas, isso fica mais claro. Para a molécula $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{F}$ [**14** ($-0,0013 \text{ \AA}$) / **2** ($0,0010 \text{ \AA}$)], para $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$ [**14** ($-0,0012 \text{ \AA}$) / **2** ($0,0015 \text{ \AA}$)].

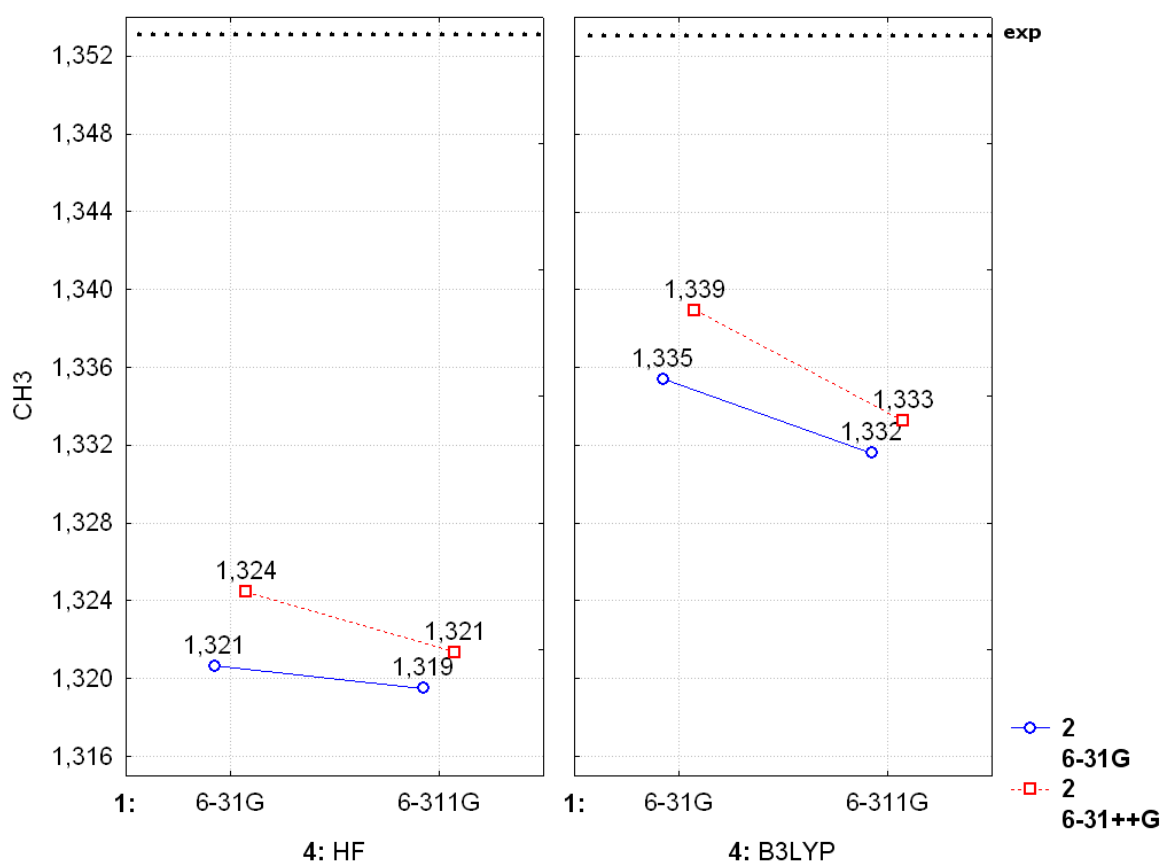


Figura VI-33. Variação da resposta, interação **14**, com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação C=C no $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$, quando o funcional da densidade **B3LYP** é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.

Na Figura VI-33, o aumento da camada de valência, **1**, leva a uma diminuição da distância da ligação C=C, esta diminuição é maior quando usamos o método B3LYP. A inclusão de funções difusas, **2**, no conjunto de base sempre aumenta a distância da ligação C=C.

VI. (j) *B3LYP ou MP2.*

Com um planejamento fatorial 2^4 , onde o efeito **4** de correlação eletrônica em seu nível inferior, é o funcional da densidade B3LYP. A Figura VI-34, nos permite tirar conclusões semelhantes às daquelas da Figura VI-32 e da Figura VI-33. O aumento da camada de valência, **1**, sempre diminui as distâncias da ligação C=C. Esta diminuição é mais acentuada quando da inclusão de funções difusas, **2**.

A Figura VI-34 ainda mostra que para descrever bem os dados experimentais, o conjunto de base não precisa ter o aumento da camada de valência, precisa incluir funções difusas e o método para inclusão da correlação eletrônica deve ser Møller-Plesset de segunda ordem, para reproduzir melhor a distância C=C em etilenos mono-substituídos.

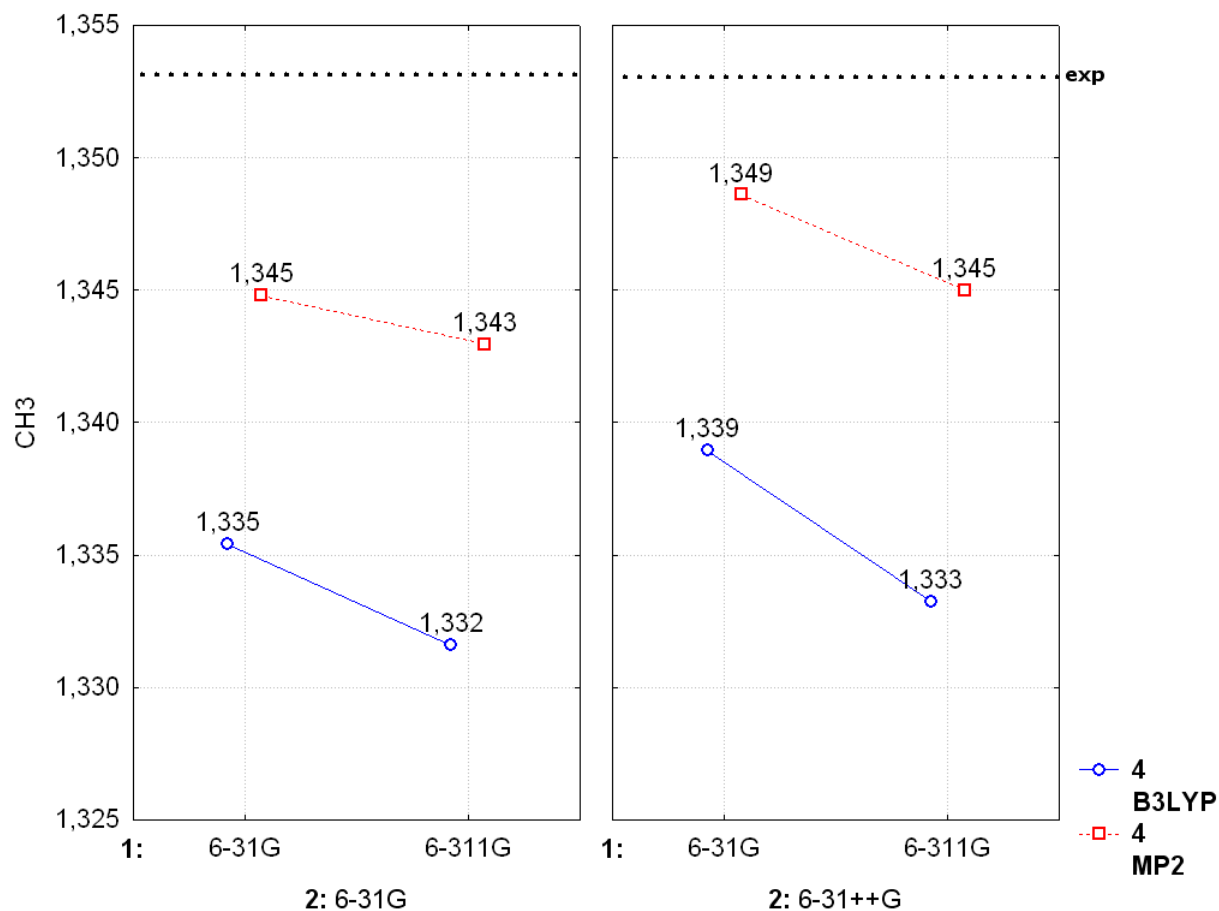


Figura VI-34. Variação da resposta com os níveis dos três fatores, para a distância da ligação C=C no $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$, quando **B3LYP** e **MP2** são utilizados para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em Å.

VI.D.2. Análise de Componentes Principais (PCA).

A distância da ligação C=C no etileno mono-substituído é adequadamente representado por duas componentes principais PC1 e PC2 e não mais as seis originais, PC1 explica 98,25% e PC2 1,39% da variância total dos dados. PC1 representa quase que a totalidade dos dados originais. Assim, a PCA será representada apenas por PC1 cuja equação pode ser representada pela equação VI-4:

$$\begin{aligned} \mathbf{PC1} = & -0,4486.r_{C=C}^{H_2C=CH-CH_3} - 0,4469.r_{C=C}^{H_2C=CH-H} - 0,4442.r_{C=C}^{H_2C=CH-Cl} \\ & - 0,4478.r_{C=C}^{H_2C=CH-F} - 0,4485.r_{C=C}^{H_2C=CH-CN} \end{aligned} \quad \mathbf{VI-4}$$

As dependências dos valores das distâncias com as modificações da função de onda são mostradas na Figura VI-35.

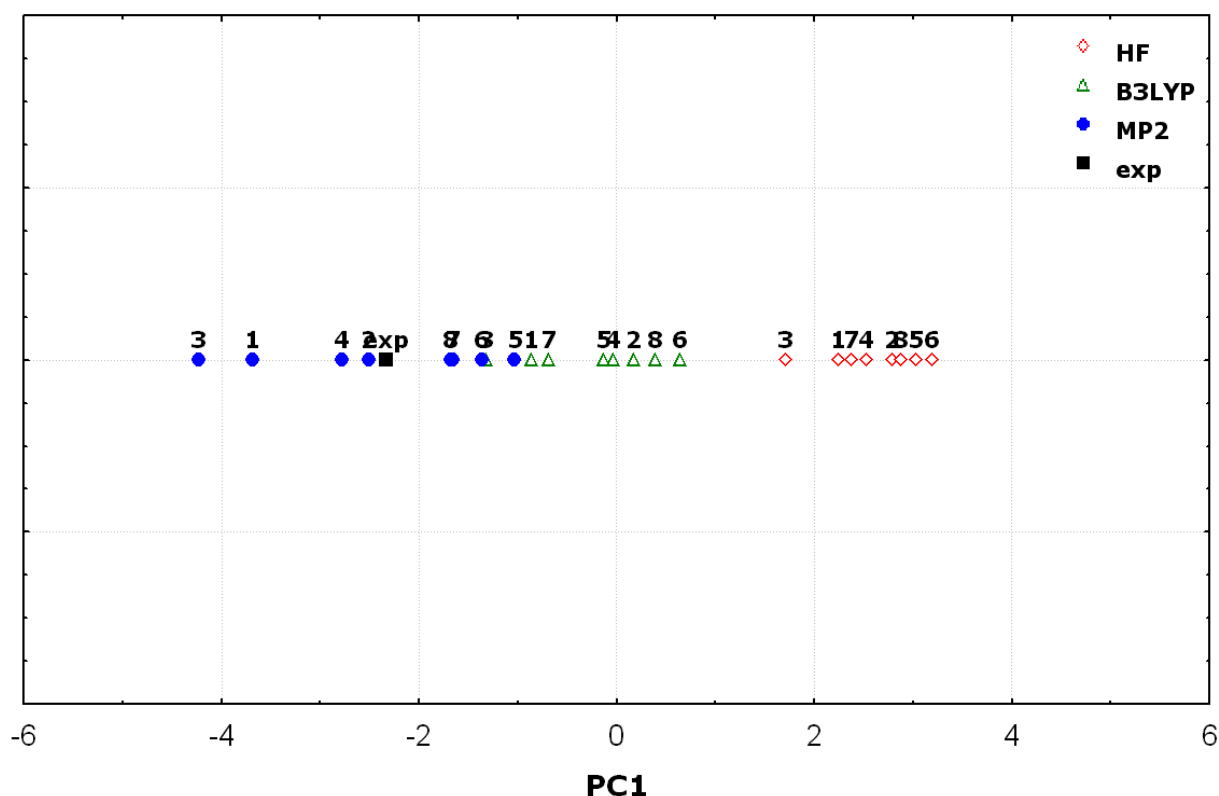


Figura VI-35. Gráfico da componente principal, PC1, para a distância C=C em H₂C=CHX com X= H, F, Cl, CN e CH₃.

Na Figura VI-35, podemos identificar dois grupos: cálculos (incluindo correlação eletrônica) MP2 e B3LYP localizados à esquerda, em sua maioria, e à direita HF. Em PC1 encontram-se os valores experimentais para as distâncias de ligação no etileno mono-substituído.

Os cálculos **MP2/6-311G**, círculo azul de N° 2, **MP2/6-311++G**, círculo azul de N° 4, na Figura VI-35, mostram serem os mais próximos aos valores experimentais.

Este resultado da PCA, confirma o que vimos na Tabela VI-13, que mostrava estas duas bases, como as de menor erro da média quadrática (*rms*) cujos valores são 0,0061 Å e 0,0063 Å, respectivamente .

VI.D.3. Erro da média quadrática (*rms*),

O *rms* para as distâncias H-C e C=C em etilenos mono-substituídos pode ser melhor visto através da Figura VI-36.

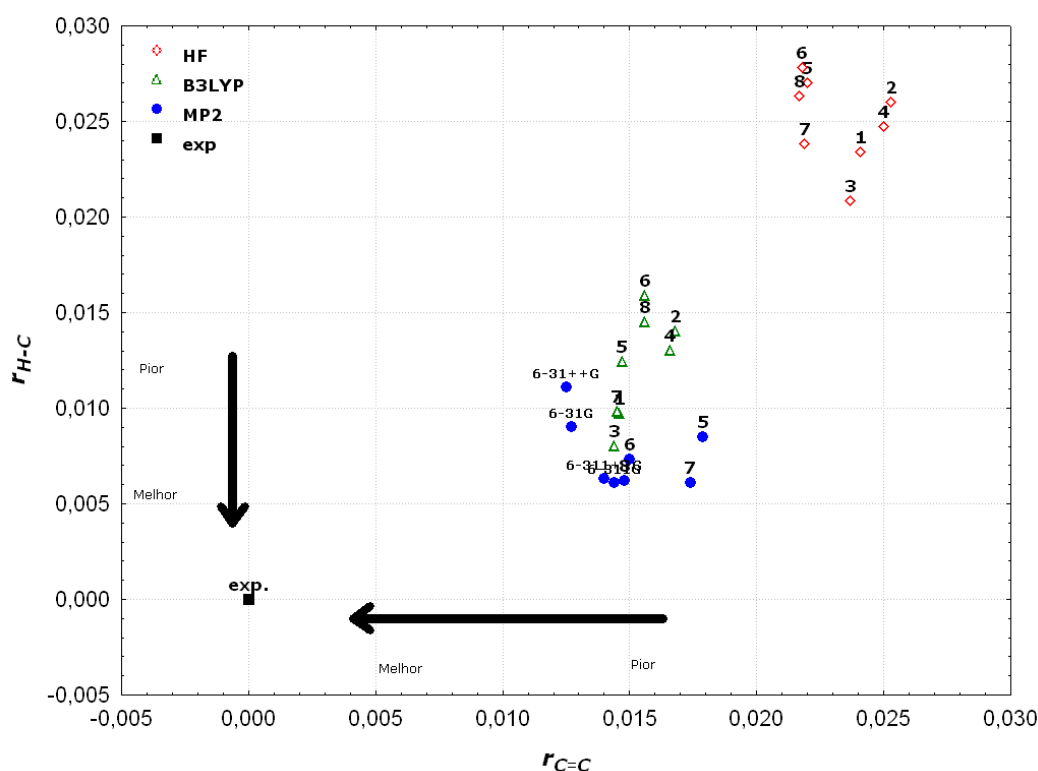


Figura VI-36. Gráfico *rms* distância H-C versus distância C=C em $H_2C=CHX$ com X= H, F, Cl, CN e CH_3 .

VI.D.4. Métodos Pos-Hartree-Fock.

Comparação entre o melhor método (MP2) e os dois conjuntos de base (6-311G e 6-311++G) para descrever os dados experimentais para a distância da ligação C=C em etilenos mono-substituídos, ele será comparado com métodos pos-hartree-fock e as bases de Dunning, como mostra a Tabela VI-16.

Tabela VI-16. Comparação entre o método e o conjunto de base (em azul) que melhor descreveram os dados experimentais e métodos pos-hartree-fock e as bases de Dunning, para a distância da ligação C=C em etilenos mono-substituídos. Os números são dados em Å.

Função de Onda	H ₂ C=CHCH ₃	H ₂ C=CHH	H ₂ C=CHCl	H ₂ C=CHF	H ₂ C=CHCN	rms ^a
CCD/AUG-cc-pVTZ	###	###	###	###	###	1,3412
CID/AUG-cc-pVTZ	###	###	###	###	###	1,3412
QCISD/AUG-cc-pVTZ	###	###	###	###	###	1,3412
CID/cc-pVTZ	1,321	1,323	1,315	1,312	1,322	0,0236
B3LYP/cc-pVTZ	1,326	1,324	1,320	1,317	1,331	0,0184
B3LYP/AUG-cc-pVTZ	1,327	1,325	1,320	1,317	1,331	0,0181
CCD/cc-pVTZ	1,330	1,329	1,324	1,321	1,332	0,0151
QCISD/cc-pVTZ	1,332	1,332	1,327	1,323	1,335	0,0128
MP2/cc-pVTZ	1,334	1,332	1,329	1,324	1,337	0,0114
MP2/AUG-cc-pVTZ	1,335	1,333	1,329	1,324	1,338	0,0106
CID/cc-pVDZ	1,335	1,337	1,330	1,326	1,336	0,0102
B3LYP/cc-pVDZ	1,336	1,333	1,330	1,327	1,341	0,0098
B3LYP/AUG-cc-pVDZ	1,337	1,335	1,330	1,327	1,341	0,0091
CID/AUG-cc-pVDZ	1,337	1,340	1,331	1,327	1,337	0,0090
MP2/AUG-cc-pVDZ	1,351	1,349	1,345	1,339	1,353	0,0082
QCISD/AUG-cc-pVDZ	1,350	1,350	1,343	1,339	1,351	0,0077
QCISD/cc-pVDZ	1,348	1,347	1,342	1,338	1,350	0,0066
MP2/cc-pVDZ	1,347	1,346	1,343	1,338	1,351	0,0066
MP2/6-311++G	1,349	1,348	1,337	1,333	1,351	0,0063
CCD/AUG-cc-pVDZ	1,347	1,347	1,341	1,337	1,349	0,0062
MP2/6-311G^e	1,347	1,346	1,336	1,332	1,350	0,0061
CCD/cc-pVDZ ^d	1,345	1,344	1,340	1,336	1,347	0,0056
exp.	1,353 ^{b,c}	1,339 ^{b,c}	1,342 ^{b,c}	1,329 ^{b,c}	1,343 ^{b,c}	

$$^a \text{rms}^{103} = [\sum (r_{\text{H-C calc}} - r_{\text{H-C exp}})^2 / n]^{1/2}; n=5.$$

^{b(ii), c(iii)}, Ref. [216]

^dOPT = 0 days 0 hours 9 minutes 35.6 seconds. + FREQ = 0 days 3 hours 4 minutes 28.0 seconds.

^eOPT = 0 days 0 hours 15 minutes 17.8 seconds. + FREQ = 0 days 0 hours 8 minutes 53.2 seconds.

###, Indica que o cálculo não otimizou/convergiu, para aquele substituinte.

Capítulo VII:
Frequências de Estiramento H-C, C=C E C≡C



VII. Frequências de Estiramento H-C, C=C e C≡C

VII.A. Frequência de Estiramento H-C nos Acetilenos Mono-substituídos.

VII.A.1. Planejamento Fatorial (FD) 2⁴, Frequência de Estiramento H-C nos Acetilenos Mono-substituídos.

Os resultados para as frequências de estiramento H-C são mostrados na Tabela VII-1, assim como os correspondentes valores experimentais.

Tabela VII-1. Frequência de estiramento H-C para os acetilenos mono-substituídos. Os números são dados em cm⁻¹.

Tipo de cálculo	Conjunto de base	H-CCCH ₃	H-CCH	H-CCCI	H-CCCCH	H-CCF	H-CCCN	rms ^a
HF	6-31G	3675	3613	3684	3670	3701	3668	340
	6-311G	3649	3585	3653	3649	3672	3646	313
	6-31++G	3665	3606	3677	3659	3688	3657	330
	6-311++G	3638	3576	3645	3638	3661	3635	303
	6-31G(d,p)	3644	3587	3650	3643	3667	3638	309
	6-311G(d,p)	3624	3563	3630	3624	3641	3619	288
	6-31++G(d,p)	3639	3583	3645	3637	3657	3632	303
	6-311++G(d,p)	3624	3561	3628	3623	3640	3618	287
B3LYP	6-31G	3511	3450	3513	3510	3531	3502	174
	6-311G	3477	3417	3475	3478	3495	3471	140
	6-31++G	3501	3443	3505	3498	3518	3492	164
	6-311++G	3470	3411	3470	3470	3486	3463	133
	6-31G(d,p)	3492	3436	3492	3491	3509	3482	155
	6-311G(d,p)	3479	3426	3480	3478	3496	3470	143
	6-31++G(d,p)	3484	3430	3485	3482	3497	3474	146
	6-311++G(d,p)	3479	3425	3478	3477	3494	3469	141
MP2	6-31G	3483	3437	3493	3475	3514	3473	150
	6-311G	3444	3395	3449	3440	3470	3436	110
	6-31++G	3467	3424	3480	3457	3493	3456	134
	6-311++G	3430	3385	3438	3425	3457	3424	97
	6-31G(d,p)	3547	3500	3553	3539	3575	3531	212
	6-311G(d,p)	3510	3461	3517	3501	3536	3495	175
	6-31++G(d,p)	3532	3486	3540	3524	3556	3518	197
	6-311++G(d,p)	3506	3457	3512	3497	3532	3492	170
Exp.		3334 ^b	3289 ^b	3340 ^b	3329 ^b	3355 ^b	3327 ^b	

^a rms¹⁰⁴ = $[\sum(v_{H-C} \text{ calc} - v_{H-C} \text{ exp})^2/n]^{1/2}$; n=6.

^b Ref. [217]

¹⁰⁴ Root mean square error

Os efeitos calculados, tendo correlação eletrônica o funcional B3LYP, para cada molécula são apresentados na Tabela VII-2, até as interações de terceira ordem.

Tabela VII-2 Efeitos principais e de interação (cm^{-1}) para a frequência de estiramento H-C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo B3LYP como correlação eletrônica.

Efeito	H-CCCH ₃	H-CCH	H-CCCI	H-CCCCH	H-CCF	H-CCCN	Média (eV)	Desvio Padrão
<i>I</i> ¹⁰⁵	3565,7	3507,0	3569,4	3564,2	3584,5	3558,5	3558,2	26,6
1	-21,3	-23,0	-24,1	-19,1	-22,8	-19,4	-21,6	2,0
2	-6,4	-5,3	-5,8	-7,4	-8,9	-7,0	-6,8	1,3
3	-15,0	-11,3	-17,0	-14,6	-18,6	-16,6	-15,5	2,5
4	-158,2	-154,8	-164,1	-157,4	-162,7	-161,1	-159,7	3,5
12	1,8	1,1	1,3	2,1	3,1	1,9	1,9	0,7
13	8,1	7,8	10,0	6,4	8,3	6,8	7,9	1,3
14	0,7	3,0	0,9	-0,4	1,9	-0,1	1,0	1,3
23	2,7	1,8	1,6	3,1	2,7	2,7	2,4	0,6
24	0,1	0,2	0,1	-0,1	-0,2	0,2	0,0	0,2
34	8,8	10,3	9,6	7,6	10,4	8,3	9,2	1,1
123	1,3	1,0	0,7	1,1	1,4	1,2	1,1	0,2
124	0,8	0,7	0,8	0,9	0,4	0,6	0,7	0,2
134	3,8	4,6	3,4	4,1	5,0	3,9	4,1	0,6
234	-0,6	-0,5	-0,4	-0,6	-0,6	-0,6	-0,6	0,1

Os efeitos principais e de interação para a frequência de estiramento H-C nos acetilenos mono-substituídos, tendo MP2 como correlação eletrônica são, por sua vez, apresentados na Tabela VII-3.

¹⁰⁵ Média global

Tabela VII-3 Efeitos principais e de interação (cm^{-1}) para a frequência de estiramento H-C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo MP2 como correlação eletrônica.

Efeito	H-CCCH ₃	H-CCH	H-CCCI	H-CCCCH	H-CCF	H-CCCN	Média (eV)	Desvio Padrão
<i>I</i> ¹⁰⁶	3567,3	3513,7	3574,7	3562,6	3591,3	3558,5	3561,3	26,0
1	-28,3	-31,7	-31,3	-25,9	-30,4	-25,9	-28,9	2,6
2	-9,4	-8,0	-8,2	-10,1	-11,6	-9,2	-9,4	1,3
3	21,9	22,1	19,6	21,9	18,5	18,5	20,4	1,8
4	-154,9	-141,5	-153,5	-160,6	-149,1	-161,1	-153,5	7,4
12	2,3	1,8	1,7	2,4	4,2	2,4	2,5	0,9
13	3,9	3,3	6,2	1,4	3,8	2,4	3,5	1,6
14	-6,3	-5,7	-6,3	-7,1	-5,6	-6,6	-6,3	0,6
23	3,1	1,8	1,7	3,6	2,8	3,2	2,7	0,8
24	-2,9	-2,5	-2,3	-2,9	-2,8	-2,1	-2,6	0,3
34	45,8	43,7	46,2	44,1	47,4	43,4	45,1	1,6
123	1,6	1,3	1,1	1,6	1,5	1,4	1,4	0,2
124	1,3	1,5	1,1	1,1	1,6	1,1	1,3	0,2
134	-0,4	0,1	-0,4	-0,9	0,5	-0,4	-0,3	0,5
234	-0,2	-0,4	-0,4	-0,1	-0,4	0,0	-0,3	0,2

Os gráficos normais de probabilidades para o substituinte F em $\text{HC}\equiv\text{CX}$ são mostrados na Figura VII-1 e na Figura VII-2, indicando claramente os efeitos mais significativos.

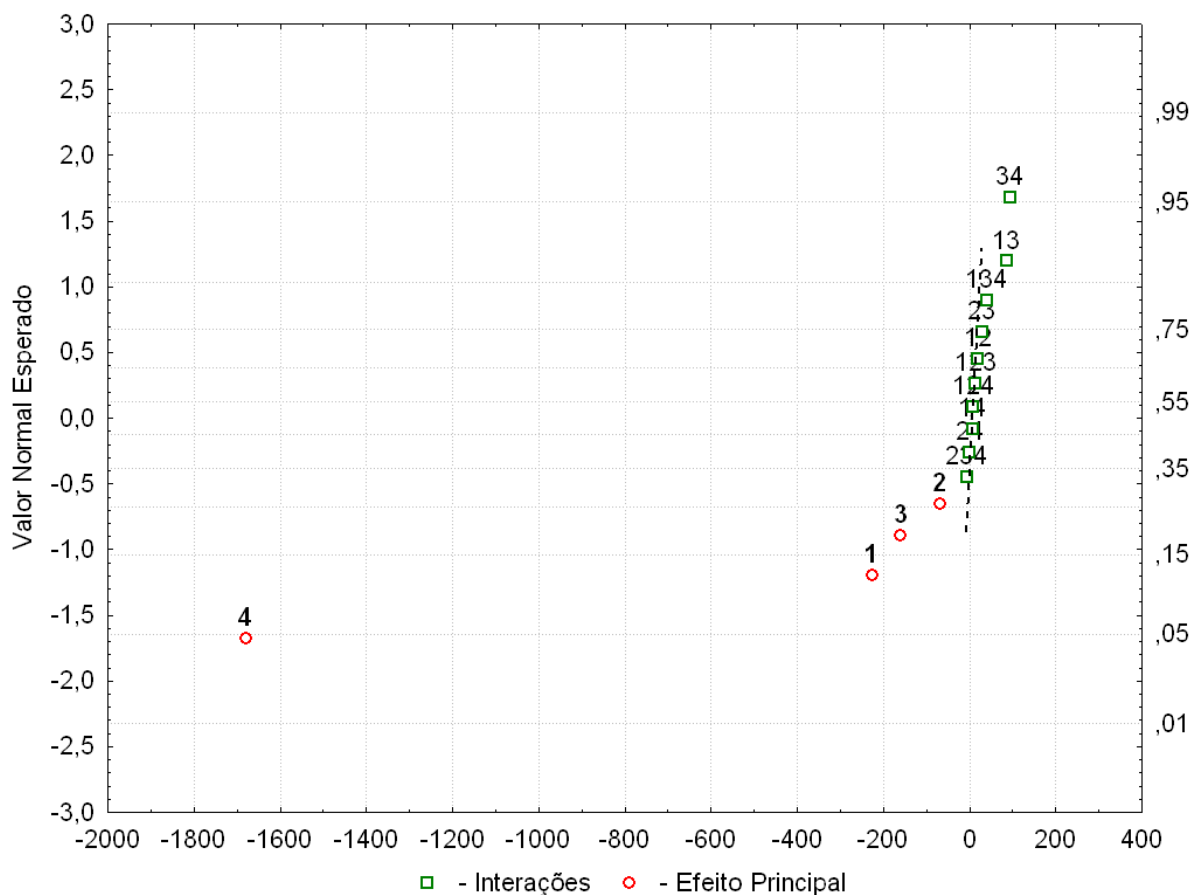


Figura VII-1. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a frequência de estiramento H-C no $\text{H-C}\equiv\text{CF}$, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica.

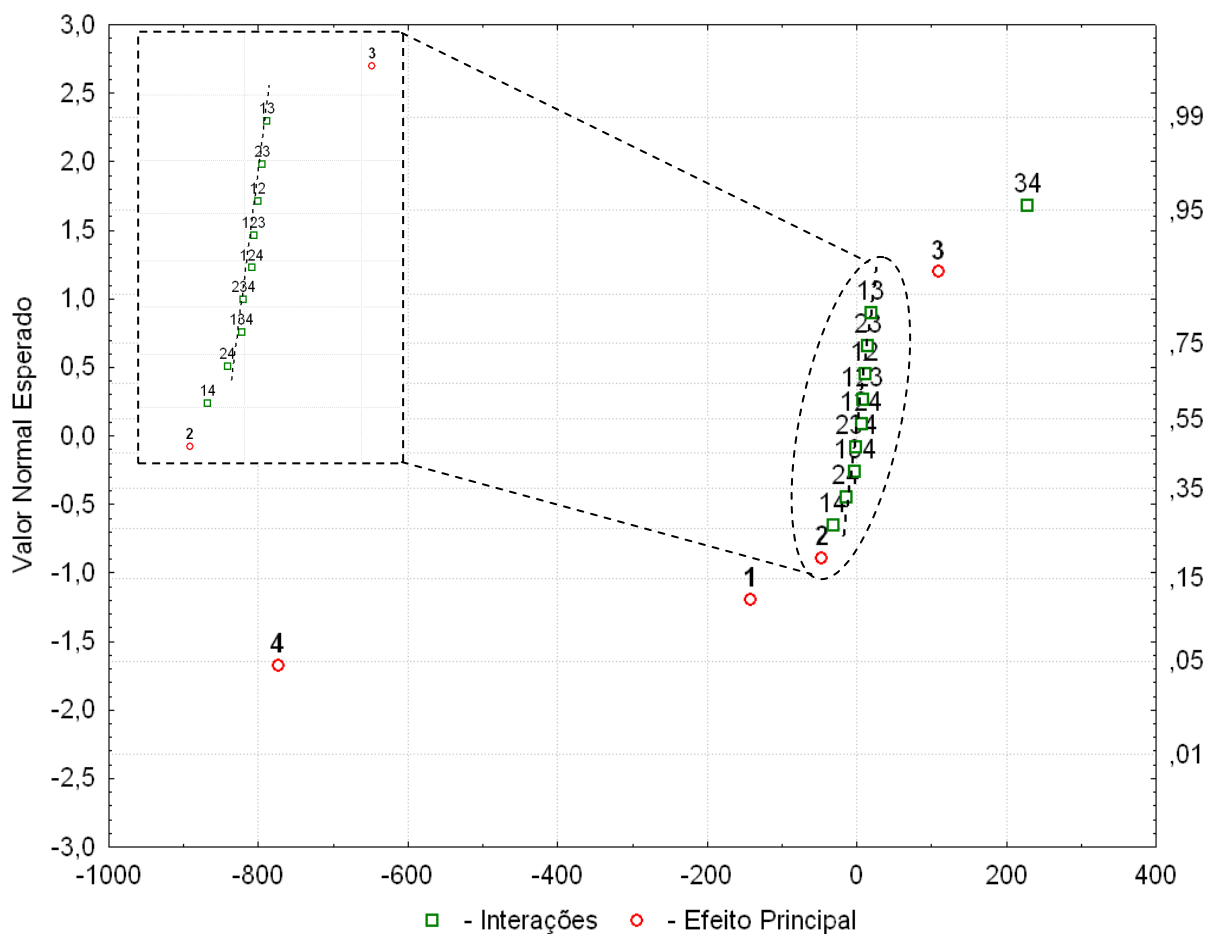


Figura VII-2. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a frequência de estiramento H-C no H-C≡CF, quando a correção MP2 é aplicada para incluir a correlação eletrônica.

VII. (a) O Efeito Principal, **4**.

Inicialmente, é interessante verificar na Tabela VII-2 e na Tabela VII-3 que o tratamento MP2 e o funcional da densidade B3LYP produzem praticamente o mesmo efeito principal de correlação eletrônica **4** sobre os valores calculados da frequência de estiramento H-C. Este efeito é claramente o mais importante de todos eles. A redução média nas frequências de estiramento calculadas H-C usando o tratamento MP2 é de $-153,5 \pm 7,4 \text{ cm}^{-1}$, conforme mostra a Tabela VII-3, muito similar, portanto, ao valor correspondente quando o efeito de correlação eletrônica é

representado pelo funcional B3LYP, cujo valor é $-159,7 \pm 3,5$ cm^{-1} . Além disso, é interessante verificar que o efeito principal da correlação eletrônica **4** utilizando o tratamento MP2 ($-153,5 \pm 7,4$ cm^{-1}) é próximo ao encontrado no calculado da frequência de estiramento H-C da molécula *cis*- e *trans*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{X}_2$ (X = F ou Cl) ($-146,4 \pm 2,4$ cm^{-1})(218), quando o átomo de hidrogênio está ligado a um carbono sp^2 .

Os pequenos desvios-padrões associados a este efeito de correlação, tanto para MP2 como para B3LYP, indicam que seus valores individuais são muito similares para cada uma das seis moléculas do conjunto de treinamento.

VII. (b) O Efeito Principal, **1 e 2**.

Comportamento análogo também é verificado para os efeitos principais de valência **1** e difusa **2**. Ambos diminuem os valores das frequências de estiramento H-C quando o tratamento MP2 ou o funcional da densidade B3LYP são empregados. Além disso, as reduções médias e seus respectivos desvios nestes valores calculados para um determinado efeito **1** ou **2** são praticamente os mesmos quando MP2 ou B3LYP são utilizados, como pode ser visto na Tabela VII-2 e na Tabela VII-3. Por exemplo, o efeito principal médio **1** reduz o cálculo da frequência de estiramento H-C em $-28,9 \pm 2,6$ cm^{-1} quando o tratamento MP2 é empregado. Este valor é muito semelhante ao que se verifica quando é utilizado o funcional B3LYP, ou seja, $-21,6 \pm 2,0$ cm^{-1} .

VII. (c) O Efeito Principal, **3**.

Por outro lado, as mais importantes diferenças entre os cálculos MP2 e B3LYP são verificados para o efeito principal da polarização **3** e os efeitos de interação apresentados na Tabela

VII-2 e na Tabela VII-3. O efeito principal **3** aumenta os valores médios das freqüências de estiramento H-C em $+20,4 \pm 1,8 \text{ cm}^{-1}$ para o tratamento MP2. No entanto, ela produz um efeito oposto quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado, ou seja, reduz na média em $-15,5 \pm 2,5 \text{ cm}^{-1}$.

VII. (d) O Efeito de Interação, **34**.

O efeito de interação polarização-correlação eletrônica **34** é importante também para explicar os efeitos das modificações nos cálculos das funções de onda nos valores das freqüências de estiramento H-C. Este efeito de interação **34** aumenta na média em $+45,1 \pm 1,6 \text{ cm}^{-1}$ quando usamos o nível MP2, mas este aumento é de apenas $+9,2 \pm 1,1 \text{ cm}^{-1}$ para o funcional B3LYP.

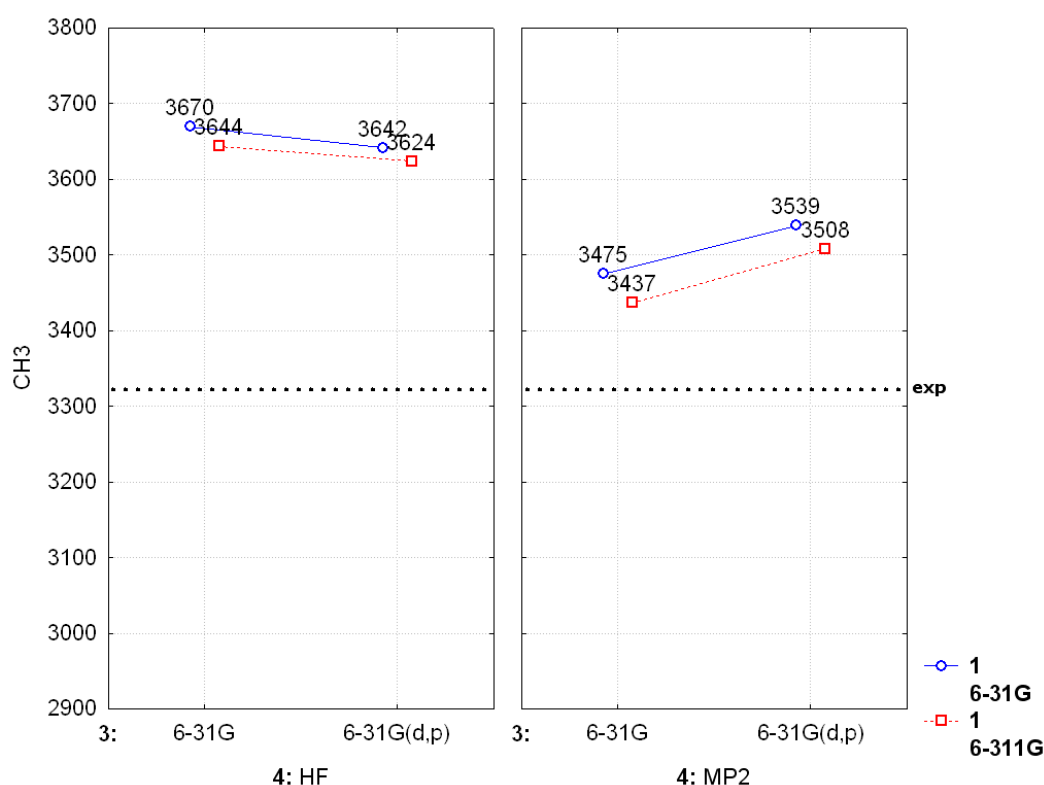


Figura VII-3. Variação da resposta, interação **34, com os níveis dos três fatores, para a freqüência de estiramento H-C no H-C≡CCH₃, quando a correção MP2 é utilizada para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em cm⁻¹.**

A Figura VII-3, mostra que a inclusão de funções de polarização, **3**, no conjunto de base para o cálculo das frequências de estiramento assimétrica H-C em acetilenos mono-substituídos, varia de acordo com o nível do efeito principal, **4**, quando o método for Hartree-Fock a inclusão da polarização diminui as frequências de estiramento, enquanto que quando estamos no nível superior (MP2) do efeito principal, **4**, a inclusão de funções de polarização aumentam e este aumento é mais pronunciado do que a diminuição quando usamos o método Hartree-Fock.

A Figura VII-3, mostra ainda que o aumento da camada de valência, **1**, sempre leva a uma diminuição da frequência de estiramento assimétrica H-C em acetilenos mono-substituídos.

VII. (e) *O Efeito de Interação, 13.*

A Figura VII-4, que trata do efeito da interação valência-polarização **13**, utilizando o funcional da densidade B3LYP, mostra que o aumento da camada de valência, **13**, sempre leva a uma diminuição da frequência de estiramento. Esta diminuição, por outro lado, é ainda maior quando não incluímos funções de polarização, **3**, no conjunto de base. A inclusão da correlação eletrônica, **4**, nos cálculos, como já foi dito anteriormente, leva a diminuição das frequências de estiramento assimétrica H-C em acetilenos mono-substituídos.

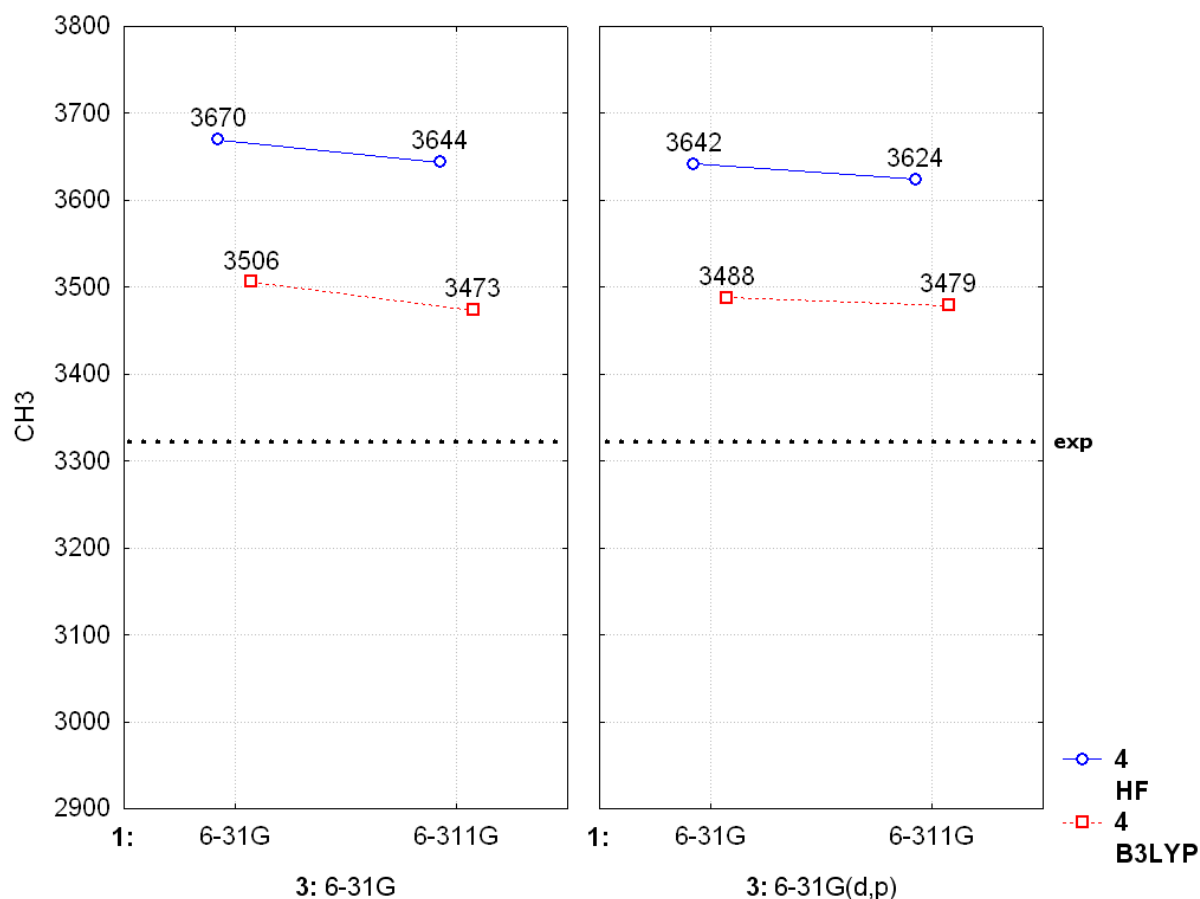


Figura VII-4. Variação da resposta, interação **13**, com os níveis dos três fatores, para a frequência de estiramento H-C no H-C≡CCH₃, quando o funcional da densidade **B3LYP** é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em cm⁻¹.

VII. (f) *O Efeito de Interação, 14 e 13.*

O efeito de interação da função de valência-correlação eletrônica **14** é somente importante para o tratamento MP2 ($-6,3 \pm 0,6$ cm⁻¹), mas não para B3LYP. Por outro lado, o efeito da interação da função de valência-polarização **13** é somente importante para o cálculo B3LYP, isto é, aumenta a frequência de estiramento H-C em $+7,9 \pm 1,3$ cm⁻¹.

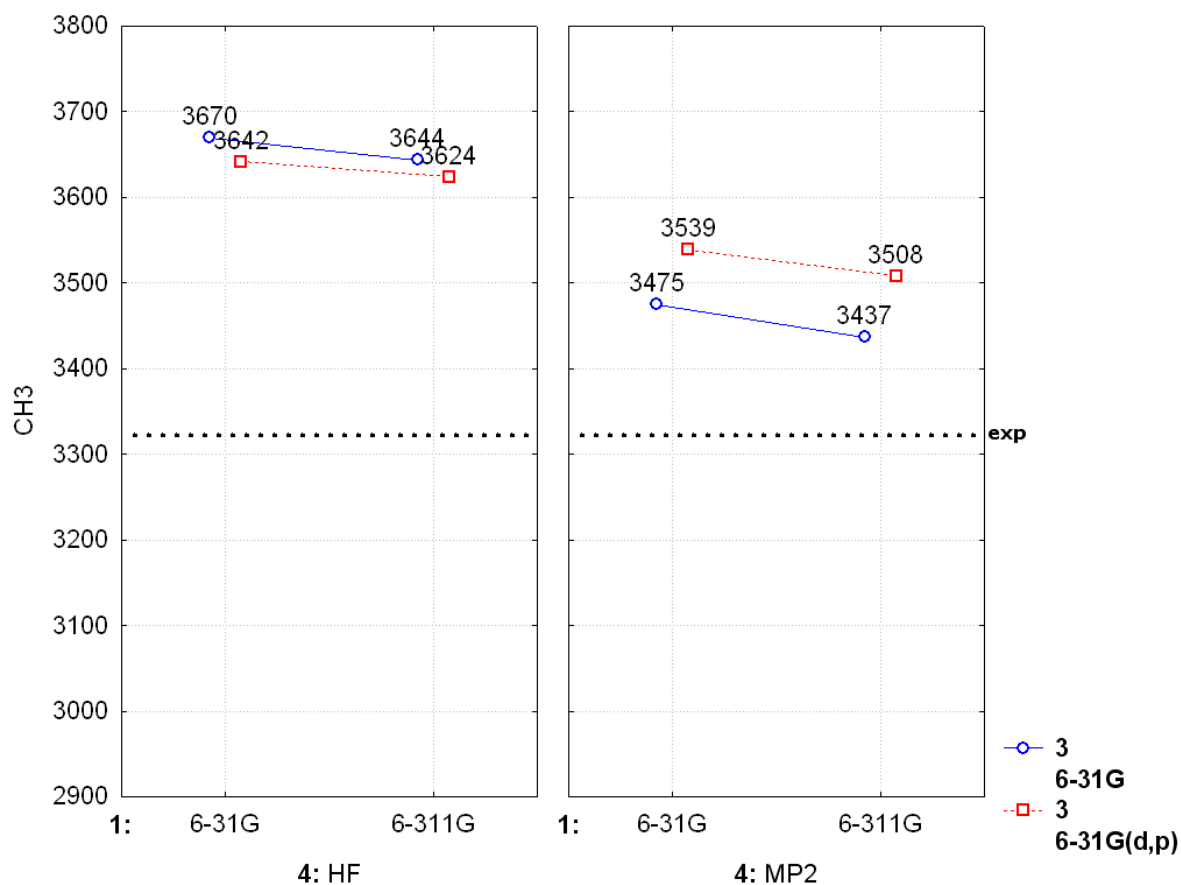


Figura VII-5. Variação da resposta, interação **14**, com os níveis dos três fatores, para a frequência de estiramento H-C no H-C≡CCH₃, quando a correção **MP2** é utilizada para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em cm⁻¹.

Da Figura VII-5, o aumento da camada de valência, **1**, independente do nível do efeito principal, **4**, leva a uma diminuição da frequência de estiramento H-C, esta diminuição é maior quando usamos o método MP2 em nossos cálculos. A inclusão de funções de polarização, **3**, depende do nível do efeito **4**. Por exemplo, esta inclusão aumenta a frequência de estiramento H-C quando o tratamento MP2 é empregado, tendo efeito contrário quando o método HF é usado.

VII. (g) B3LYP ou MP2.

Ao fazer um planejamento fatorial 2^4 com os métodos B3LYP e MP2, observamos que o aumento da camada de valência, **1**, leva a uma diminuição da frequência de estiramento H-C assimétrica em acetilenos mono-substituídos. Entretanto, esta diminuição é menos acentuada quando funções difusas, **2**, são incluídas. Em relação ao melhor método para descrever as frequências de estiramento H-C experimentais, tanto B3LYP quanto MP2, mostraram-se próximos a estes valores.

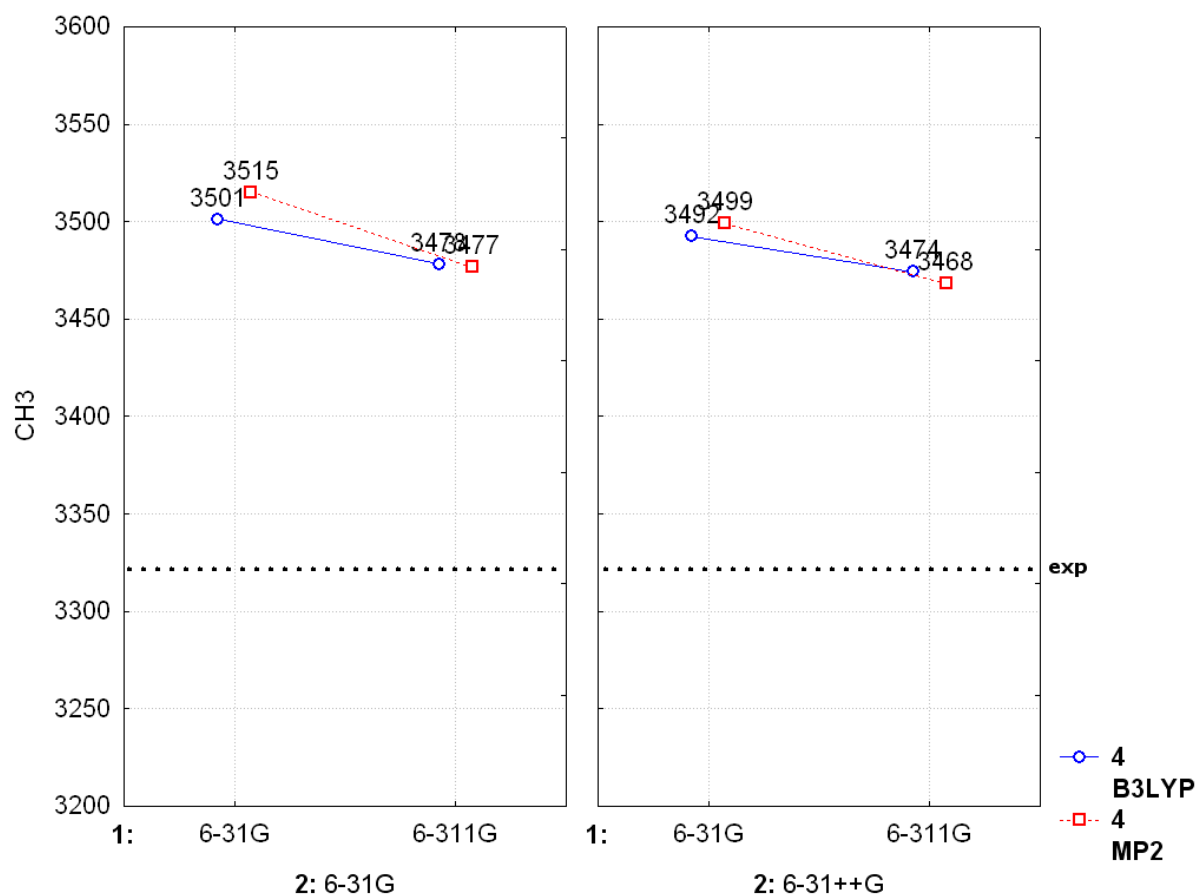


Figura VII-6. Variação da resposta com os níveis dos três fatores, para a frequência de estiramento H-C no $\text{H-C}\equiv\text{CCH}_3$, quando B3LYP e MP2 são utilizados para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em cm^{-1} .

VII.A.2. Análise de Componentes Principais (PCA).

A frequência de estiramento H-C nos acetilenos mono-substituídos é adequadamente representada por duas componentes principais PC1 e PC2, PC1 explica 99,81% e PC2 0,16% da variância total dos dados. PC1 representa quase que a totalidade dos dados originais. Assim, a PCA será representada apenas por PC1 cuja equação pode ser representada pela equação VII-1:

$$\begin{aligned} \mathbf{PC1} = & -0,4086. \nu_{H-C}^{H-C\equiv C-CH_3} - 0,4080. \nu_{H-C}^{H-C\equiv C-H} - 0,4084. \nu_{H-C}^{H-C\equiv C-Cl} \\ & - 0,4080. \nu_{H-C}^{H-C\equiv C-CCH} - 0,4082. \nu_{H-C}^{H-C\equiv C-F} - 0,4082. \nu_{H-C}^{H-C\equiv C-CN} \end{aligned} \quad \mathbf{VII-1}$$

As dependências dos valores das frequências de estiramento com as modificações da função de onda são mostradas na Figura VII-7.

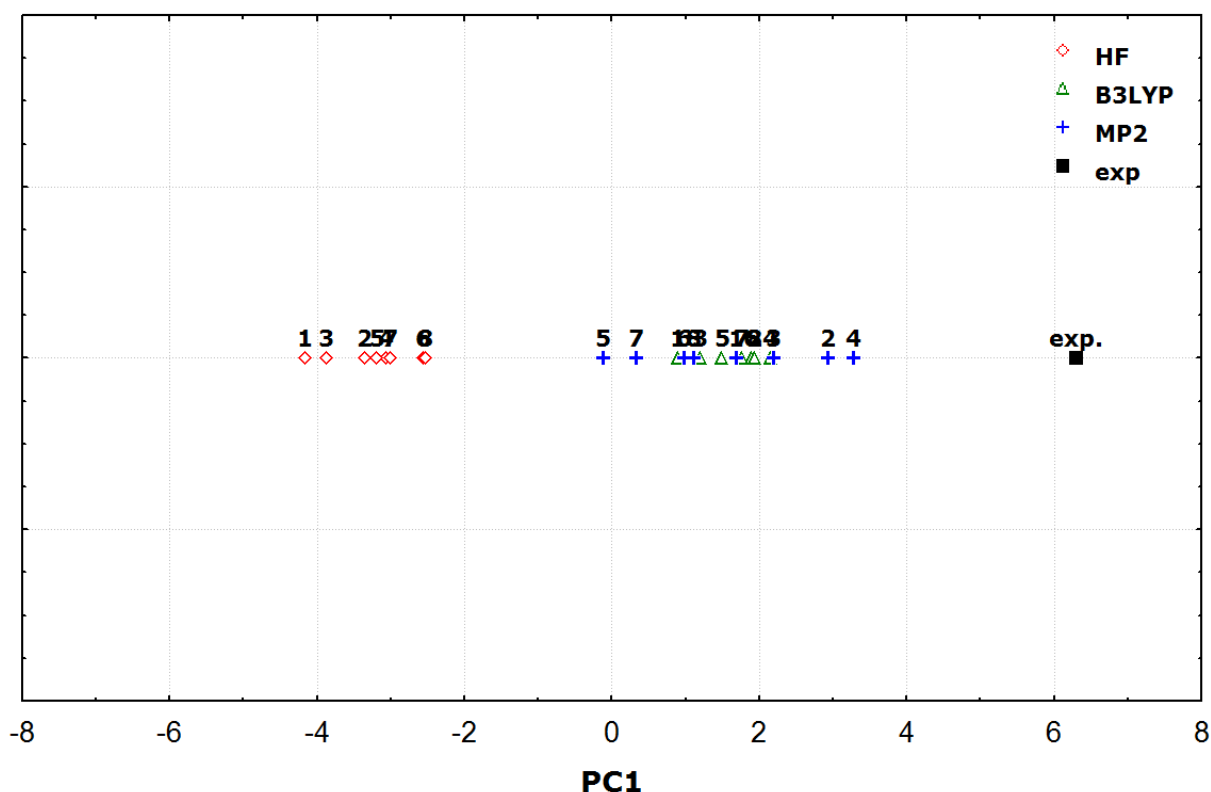


Figura VII-7. Gráfico da componente principal, PC1, para a frequência de estiramento H-C em HC≡CHX com X= H, F, Cl, CN, CCH e CH₃.

Nele, podemos identificar dois grupos: cálculos incluindo correlação eletrônica (MP2 ou B3LYP), situados à direita do gráfico, e aqueles HF à esquerda. O cálculo **MP2/6-311++G**, cruz azul de N° 4, na Figura VII-7, mostra-se mais próximo dos valores experimentais.

Este resultado da PCA, só vem a corroborar com o que verificamos na Tabela VII-1, que claramente mostra que esta função de onda é a que apresenta o menor erro da média quadrática (*rms*) cujo valor é 97 cm⁻¹.

VII.A.3. Métodos Pos-Hartree-Fock.

Na Tabela VII-4, fazemos uma comparação dos resultados obtidos por esta função de onda (MP2/6-311++G) para as frequências de estiramento H-C assimétrica em acetilenos mono-substituídos, com aqueles obtidos usando métodos pos-hartree-fock e as bases de Dunning.

Tabela VII-4. Comparação entre o método e o conjunto de base (em azul) que melhor descreveram os dados experimentais e métodos pos-hartree-fock e as bases de Dunning, para as frequências de estiramento H-C em acetilenos mono-substituídos. Os números são dados em cm^{-1} .

Função de Onda	H-CCCH ₃	H-CCH	H-CCCI	H-CCCCH	H-CCF	H-CCCN	rms ^a
CID/AUG-cc-pVTZ	###	3470	3570	###	3585	###	2359
CCD/AUG-cc-pVTZ	###	3420	3493	###	3510	###	2356
QCISD/AUG-cc-pVTZ	###	3415	3486	###	3503	###	2356
CID/cc-pVTZ	3568	3482	3576	3562	3593	3569	221
CID/cc-pVDZ	3553	3478	3563	3559	3579	3557	210
CID/AUG-cc-pVDZ	3546	3459	3552	3551	3558	3548	199
MP2/cc-pVDZ	3501	3455	3510	3491	3529	3487	155
MP2/cc-pVTZ	3502	3446	3508	3483	3528	3485	153
CCD/cc-pVTZ	3500	3435	3502	3488	3522	3490	151
QCISD/cc-pVTZ	3492	3429	3494	3479	3515	3482	144
CCD/cc-pVDZ	3486	3433	3497	3482	3512	3480	143
MP2/AUG-cc-pVTZ	3487	3431	3499	3476	3516	3473	142
MP2/AUG-cc-pVDZ	3488	3431	3494	3477	3503	3473	139
B3LYP/cc-pVDZ	3482	3427	3489	3479	3504	3473	137
B3LYP/AUG-cc-pVDZ	3487	3418	3489	3481	3491	3474	136
QCISD/cc-pVDZ	3477	3426	3489	3473	3503	3471	135
B3LYP/cc-pVTZ	3475	3420	3479	3472	3491	3464	128
CCD/AUG-cc-pVDZ	3475	3410	3483	3469	3486	3467	128
B3LYP/AUG-cc-pVTZ	3471	3417	3478	3470	3488	3460	126
QCISD/AUG-cc-pVDZ	3467	3404	3475	3461	3478	3458	120
MP2/6-311++G	3430	3385	3438	3425	3457	3424	89
exp.	3334 ^b	3374 ^b	3340 ^b	3329 ^b	3355 ^b	3327 ^b	

^a rms¹⁰⁷ = $[\sum(r_{\text{H-C calc}} - r_{\text{H-C exp}})^2/n]^{1/2}$; n=6.

^b Ref. [217]

###, Indica que o cálculo não otimizou/convergiu, para aquele substituinte.

¹⁰⁷ Root mean square error

VII.B. Frequência de Estiramento C≡C nos Acetilenos Mono-substituídos.

VII.B.1. Planejamento Fatorial (FD) 2⁴, Frequência de Estiramento C≡C nos Acetilenos Mono-substituídos.

Os resultados para as frequências de estiramento C≡C são dados na Tabela VII-5, assim como os correspondentes valores experimentais.

Tabela VII-5. Frequência de estiramento C≡C para os acetilenos mono-substituídos. Os números são dados em cm⁻¹.

Tipo de cálculo	Conjunto de base	HC≡CCH ₃	HC≡CH	HC≡CCI	HC≡CCCH	HC≡CF	HC≡CCN	rms ^a
HF	6-31G	2394	2211	2389	2270	2494	2347	236
	6-311G	2368	2182	2373	2252	2472	2320	214
	6-31++G	2374	2191	2372	2253	2469	2333	218
	6-311++G	2359	2174	2364	2244	2463	2316	206
	6-31G(d,p)	2416	2243	2411	2310	2532	2386	266
	6-311G(d,p)	2391	2214	2383	2285	2509	2364	242
	6-31++G(d,p)	2393	2222	2390	2292	2508	2372	247
	6-311++G(d,p)	2381	2207	2373	2277	2501	2359	234
B3LYP	6-31G	2241	2071	2221	2110	2321	2158	89
	6-311G	2212	2043	2200	2088	2289	2131	72
	6-31++G	2212	2053	2204	2095	2292	2146	75
	6-311++G	2204	2037	2191	2082	2279	2129	68
	6-31G(d,p)	2247	2086	2223	2127	2347	2185	100
	6-311G(d,p)	2231	2070	2206	2111	2330	2172	88
	6-31++G(d,p)	2227	2069	2205	2111	2320	2174	86
	6-311++G(d,p)	2222	2062	2197	2104	2320	2169	82
MP2	6-31G	2126	1943	2099	1977	2199	1969	99
	6-311G	2103	1917	2082	1959	2172	1940	117
	6-31++G	2109	1928	2084	1963	2167	1954	112
	6-311++G	2095	1910	2073	1951	2161	1938	123
	6-31G(d,p)	2179	1999	2154	2032	2285	2052	69
	6-311G(d,p)	2151	1970	2123	2002	2266	2029	77
	6-31++G(d,p)	2162	1985	2138	2019	2258	2040	71
	6-311++G(d,p)	2144	1963	2115	1997	2257	2025	79
Exp.		2142 ^b	1974 ^b	2110 ^b	2184 ^b	2255 ^b	2077 ^b	

^a rms¹⁰⁸ = $[\sum(v_{C=C \text{ calc}} - v_{C=C \text{ exp}})^2/n]^{1/2}$; n=6.

^b Ref. [217]

Os efeitos calculados, tendo como correlação eletrônica o funcional B3LYP, para cada molécula são apresentados na Tabela VII-6, até as interações de terceira ordem.

Tabela VII-6 – Efeitos principais e de interação (cm^{-1}) para a frequência de estiramento C≡C nos acetilenos mono-substituídos. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo B3LYP como correlação eletrônica.

Efeito	HC≡CCH ₃	HC≡CH	HC≡CCI	HC≡CCCH	HC≡CF	HC≡CCN	Média (εv)	Desvio Padrão
<i>I</i> ¹⁰⁹	2304,5	2133,4	2293,9	2188,3	2402,9	2253,8	2262,8	94,5
1	-17,0	-19,6	-16,0	-15,9	-15,0	-17,6	-16,9	1,6
2	-16,0	-13,1	-13,8	-11,7	-17,8	-8,1	-13,4	3,4
3	18,0	26,4	9,2	27,9	36,0	37,6	25,9	10,8
4	-160,0	-144,1	-176,0	-169,6	-181,3	-191,6	-170,4	16,7
12	7,0	5,9	4,5	4,8	8,5	4,6	5,9	1,6
13	2,5	2,9	-1,5	0,0	3,3	4,4	1,9	2,2
14	2,5	2,9	1,3	1,1	-0,5	2,1	1,6	1,2
23	0,5	-0,1	-0,8	-0,2	0,5	-0,1	0,0	0,5
24	-0,5	0,9	0,5	1,0	-1,2	1,1	0,3	1,0
34	-3,5	-5,6	-5,5	-8,2	-2,0	-3,6	-4,7	2,2
123	-1,0	-0,1	0,5	0,2	-0,3	-0,4	-0,2	0,5
124	1,0	-0,6	-0,2	-0,3	0,5	-0,1	0,0	0,6
134	1,5	2,4	3,8	3,2	3,7	2,1	2,8	0,9
234	1,5	-0,1	0,5	0,1	0,0	0,1	0,4	0,6

¹⁰⁹ Média global

Os efeitos principais e de interação para a frequência de estiramento C≡C nos acetilenos mono-substituídos, tendo MP2 como correlação eletrônica são apresentados na Tabela VII-7.

Tabela VII-7 – Efeitos principais e de interação (cm⁻¹) para a frequência de estiramento C≡C nos acetilenos mono-substituídos. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo MP2 como correlação eletrônica.

Efeito	HC≡CCH ₃	HC≡CH	HC≡CCI	HC≡CCCH	HC≡CF	HC≡CCN	Média (εv)	Desvio Padrão
<i>I</i> ¹¹⁰	2259,1	2078,7	2245,2	2130,4	2357,1	2171,5	2207,0	100,3
1	-20,1	-23,1	-18,9	-18,6	-13,9	-20,3	-19,1	3,0
2	-13,9	-12,4	-13,1	-11,5	-18,1	-8,8	-13,0	3,1
3	36,1	43,4	31,4	43,1	64,9	63,8	47,1	14,1
4	-250,9	-253,6	-273,4	-285,4	-272,9	-356,3	-282,1	38,6
12	5,4	5,1	4,1	4,5	8,9	5,0	5,5	1,7
13	-0,6	-0,6	-5,9	-4,2	1,4	2,0	-1,3	3,1
14	-0,6	-0,6	-1,6	-1,6	0,6	-0,5	-0,7	0,8
23	-0,4	0,1	-0,6	0,4	1,1	0,0	0,1	0,6
24	1,6	1,6	1,1	1,2	-1,6	0,5	0,7	1,2
34	14,6	11,4	16,6	6,9	26,9	22,5	16,5	7,3
123	0,4	0,1	0,6	0,5	-0,4	-0,7	0,1	0,5
124	-0,6	-1,4	-0,6	-0,7	0,9	0,3	-0,4	0,8
134	-1,6	-1,1	-0,6	-1,1	1,9	-0,3	-0,5	1,2
234	0,6	0,1	0,6	0,7	0,6	0,3	0,5	0,2

¹¹⁰ Média global

O gráfico normal das probabilidades para o substituinte F é empregado para representar os efeitos mais significativos para todas as demais moléculas do conjunto de treinamento, como pode ser visto na Figura VII-8 e na Figura VII-9.

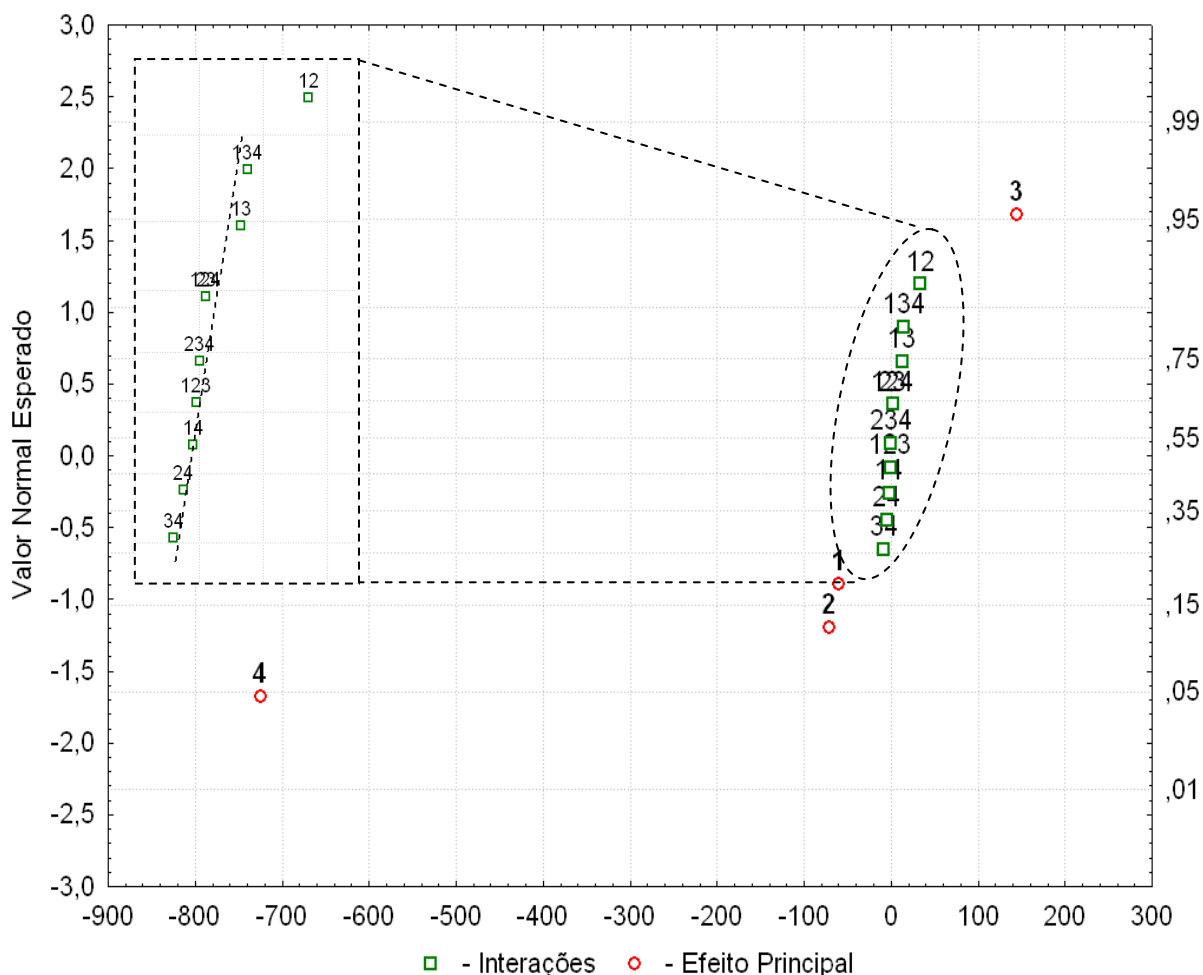


Figura VII-8. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a frequência de estiramento C≡C no H-C≡CF, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica.

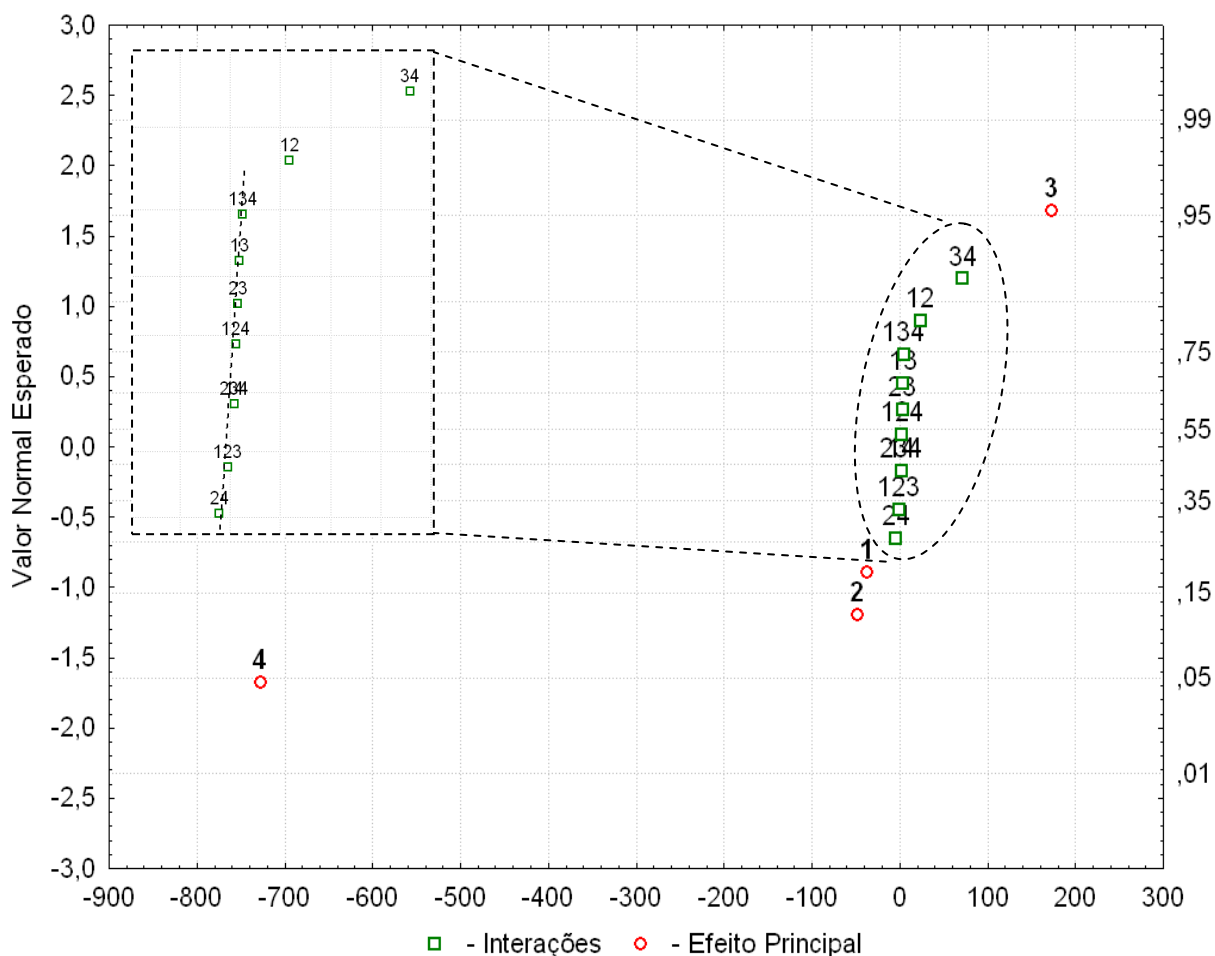


Figura VII-9. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a frequência de estiramento C≡C no H-C≡CF, quando a correção MP2 é aplicada para incluir a correlação eletrônica.

VII. (a) O Efeito Principal, **4**.

A inclusão da correlação eletrônica (MP2 ou B3LYP) é o mais importante efeito nos cálculos da frequência de estiramento C≡C, assim como vimos para a frequência de estiramento H-C. Este efeito quando empregado reduz, em média, os valores dessas frequências em $-282,1 \pm 38,6 \text{ cm}^{-1}$ para o tratamento MP2 e de $-170,4 \pm 16,7 \text{ cm}^{-1}$ para o funcional B3LYP, como pode ser visto na Tabela VII-6 e na Tabela VII-7. Assim, quando a correlação eletrônica MP2, efeito **4**, é empregado o efeito da redução é de aproximadamente 110 cm^{-1} superior àquela para o funcional

B3LYP. Aqui, no entanto, dois aspectos devem ser considerados, em comparação com os resultados obtidos para as frequências de estiramento H-C:

- *A magnitude desta redução é diferente agora se MP2 ou B3LYP são utilizados,*
- *Os desvios em relação aos valores médios não são pequenos, ou seja, um pouco mais elevado que 10%.*

VII. (b) *O Efeito Principal, 3.*

Na Tabela VII-6 e na Tabela VII-7 podemos verificar que outros efeitos também são importantes, especialmente o efeito principal de polarização **3**. Ele aumenta os valores das frequências de estiramento em $+47,1 \pm 14,1 \text{ cm}^{-1}$ para MP2 e $+25,9 \pm 10,8 \text{ cm}^{-1}$ para B3LYP. Quando o tratamento MP2 é empregado, o efeito **3** é duas vezes maior do que o encontrado no B3LYP. Mais uma vez os desvios são relativamente maiores do que os encontrados para os cálculos das frequências de estiramento H-C. Por exemplo, o efeito **3** é de apenas $18,0 \text{ cm}^{-1}$ no $\text{H-C}\equiv\text{CCH}_3$ enquanto o correspondente no $\text{H-C}\equiv\text{CCN}$ é de $37,6 \text{ cm}^{-1}$ quando a correlação eletrônica B3LYP é introduzida na função de onda. Uma vez que as funções de polarização são importantes para descrever a ligação tripla, a diferença no efeito da polarização no que diz respeito as frequência de estiramento C=C nestas moléculas pode ser atribuída ao efeito indutivo contrário em $\text{H-C}\equiv\text{CCH}_3$ e $\text{H-C}\equiv\text{CCN}$. Também podemos ressaltar que o efeito principal **3** aumenta os valores das frequências C=C enquanto que diminui os valores da frequência H-C quando o funcional B3LYP é usado.

VII. (c) *O Efeito Principal, 1 e 2.*

Na Tabela VII-6 e na Tabela VII-7 tanto o efeito principal **1**, quanto o **2**, diminuem as freqüências calculadas. Além disso, as reduções médias e seus respectivos desvios sobre os valores calculados para um determinado efeito **1** ou **2** são muito semelhantes, quando ambos os níveis de correlação eletrônica (MP2 e B3LYP) são empregados, analogamente ao que foi encontrado para as freqüências de estiramento H-C. Por exemplo, o efeito principal **2** reduz as freqüências C≡C calculadas em $-13,0 \pm 3,1 \text{ cm}^{-1}$ quando o tratamento MP2 é empregado, que é muito semelhante quando usamos o funcional B3LYP $-13,4 \pm 3,4 \text{ cm}^{-1}$.

VII. (d) *O Efeito de Interação, 12.*

O mesmo comportamento é também encontrado para a interação **12**. No entanto, este aumenta o cálculo das freqüências de estiramento C≡C, independente do método utilizado (B3LYP ou MP2). A Tabela VII-6 e a Tabela VII-7 mostram que, se a função de valência e a função difusa são alteradas ao mesmo tempo, do nível mais baixo (6-31G) para o mais alto (6-311++G) estes valores calculados aumentam, em média, por um valor de 6 cm^{-1} .

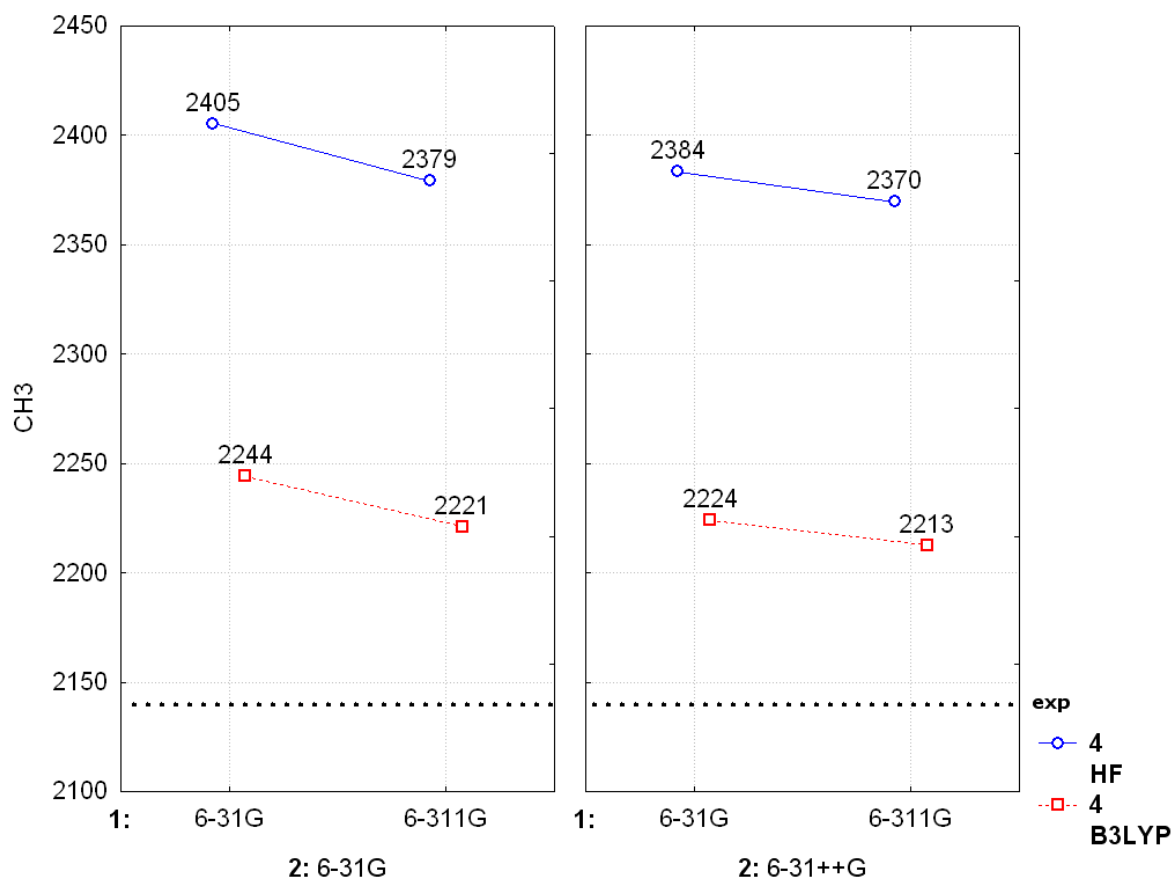


Figura VII-10. Variação da resposta, interação **12**, com os níveis dos três fatores, para a frequência de estiramento C≡C no H-C≡CCH₃, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em cm⁻¹.

A Figura VII-10, mostra que o aumento da camada de valência, **1**, sempre diminui as frequências de estiramento C≡C. Entretanto, esta diminuição é menor quando acrescentamos funções difusas, **2**, no conjunto de base. Quando a correlação eletrônica, **4**, é o funcional densidade B3LYP este diminui as frequências de estiramento C≡C em acetilenos mono-substituídos.

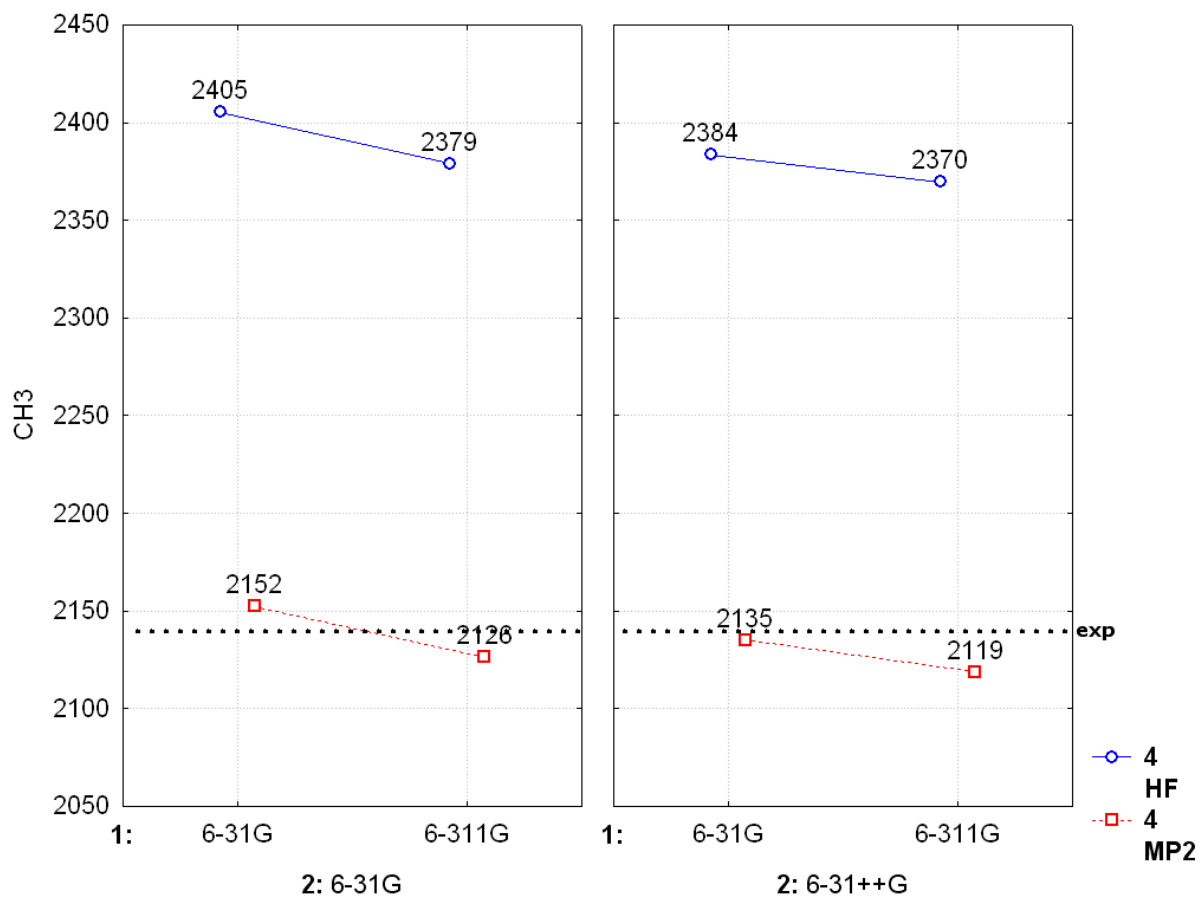


Figura VII-11. Variação da resposta, interação **12**, com os níveis dos três fatores, para a frequência de estiramento C≡C no H-C≡CCH₃, quando a correção **MP2** é utilizada para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em cm⁻¹.

Quando a correlação eletrônica, **4**, não é mais o funcional densidade B3LYP é sim o método MP2, Figura VII-11, o comportamento é o mesmo descrito para a Figura VII-10.

VII. (e) O Efeito de Interação, **34**.

Especificamente para o tratamento MP2 o efeito de interação **34** aumenta, em média, o cálculo da freqüência C≡C em $+16,5 \pm 7,3 \text{ cm}^{-1}$. No entanto, os desvios são relativamente altos. Este efeito varia de $+11,4 \text{ cm}^{-1}$ no H-C≡CH para $+26,9 \text{ cm}^{-1}$ no H-C≡CF.

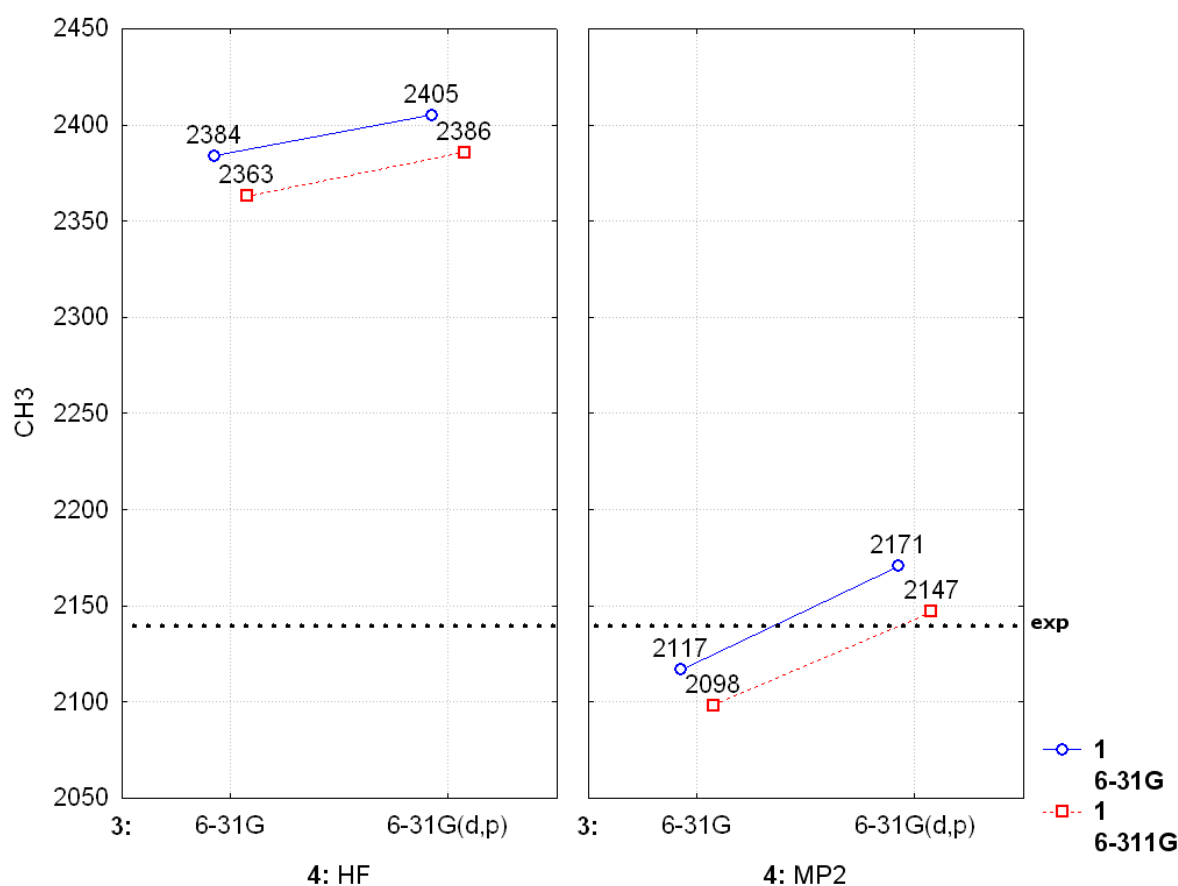


Figura VII-12. Variação da resposta, interação **34**, com os níveis dos três fatores, para a freqüência de estiramento C≡C no H-C≡CCH₃, quando a correção MP2 é utilizada para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em cm⁻¹.

A inclusão de funções de polarização, **3**, Figura VII-12, sempre aumenta as freqüências de estiramento C≡C, este aumento é maior quando incluímos o método de correlação eletrônica, **4**, MP2 em nossos cálculos. O aumento da camada de valência, **1**,

sempre diminui as frequências de estiramento C≡C em acetilenos mono-substituídos.

VII. (f) B3LYP ou MP2.

A inclusão de funções difusas, **2**, Figura VII-13, sempre diminui as frequências de estiramento C≡C, a inclusão ou não de funções de polarização, **3**, parece não afetar o efeito principal **1**. Com o intuito de encontrar o conjunto de base que melhor descreva os dados experimentais para as frequências de estiramento C≡C em acetilenos mono-substituídos, devemos utilizar o método do funcional densidade B3LYP, incluir funções difusas e de polarização.

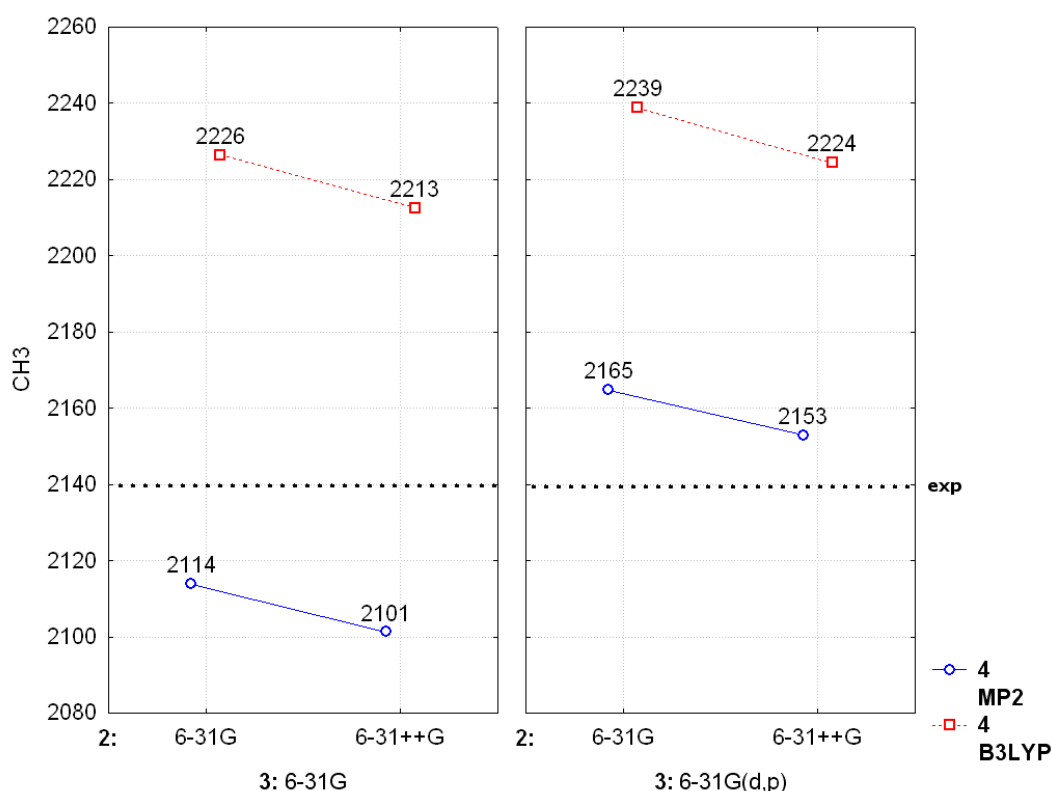


Figura VII-13. Variação da resposta com os níveis dos três fatores, para a frequência de estiramento a distância da ligação C≡C no H-C≡CCH₃, quando B3LYP e MP2 são utilizados para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em cm⁻¹.

VII.B.2. Análise de Componentes Principais (PCA).

A frequência de estiramento C≡C nos acetilenos mono-substituídos é adequadamente representada por duas componentes principais PC1 e PC2 e não mais as seis originais, PC1 explica 99,46% e PC2 0,29% da variância total dos dados. PC1 representa quase que a totalidade dos dados originais. Assim, a PCA será representada apenas por PC1, conforme equação VII-2:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{PC1} = & -0,4089 \cdot \nu_{C\equiv C}^{H-C\equiv C-CH_3} - 0,4088 \cdot \nu_{C\equiv C}^{H-C\equiv C-H} - 0,4081 \cdot \nu_{C\equiv C}^{H-C\equiv C-Cl} \\
 & - 0,4090 \cdot \nu_{C\equiv C}^{H-C\equiv C-CCH} - 0,4069 \cdot \nu_{C\equiv C}^{H-C\equiv C-F} - 0,4078 \cdot \nu_{C\equiv C}^{H-C\equiv C-CN}
 \end{aligned}
 \tag{VII-2}$$

As dependências dos valores das frequências de estiramento com as modificações da função de onda são mostradas na Figura VII-14.

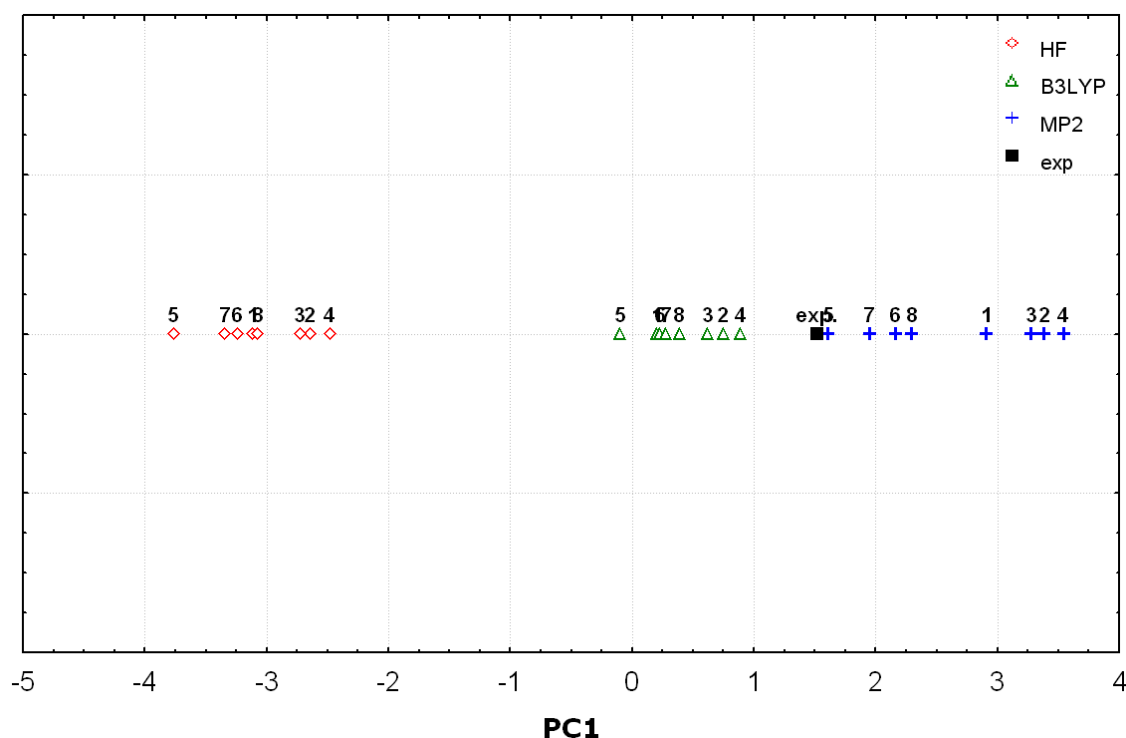


Figura VII-14. Gráfico da componente principal, PC1, para a frequência de estiramento C≡C em HC≡CHX com X= H, F, Cl, CN, CCH e CH₃.

Nela, podemos identificar dois grupos: cálculos (incluindo correlação eletrônica) MP2 e B3LYP localizados à direita, e à esquerda HF. Em PC1

encontram-se os valores experimentais para as freqüências de estiramento $\text{C}\equiv\text{C}$ nos acetilenos mono-substituídos. Mais uma vez vale ressaltar que estes dados experimentais não fizeram parte do cálculo das componentes principais, foram apenas plotados no gráfico da PCA. O cálculo **MP2/6-31G(d,p)**, cruz azul de N° 5, na Figura VII-14, mostra ser o mais próximo aos valores experimentais.

Aqui, como na freqüência de estiramento H-C, este resultado PCA mostra concordância com aquele verificado na Tabela VII-5 relativo ao menor erro da quadrática (*rms*) cujo valor é 69 cm^{-1} .

VII.B.3. Erro da média quadrática (*rms*),

Os *rms* para as freqüências de estiramento H-C e $\text{C}\equiv\text{C}$ em acetilenos mono-substituídos podem ser melhor visualizados através da Figura VII-15.

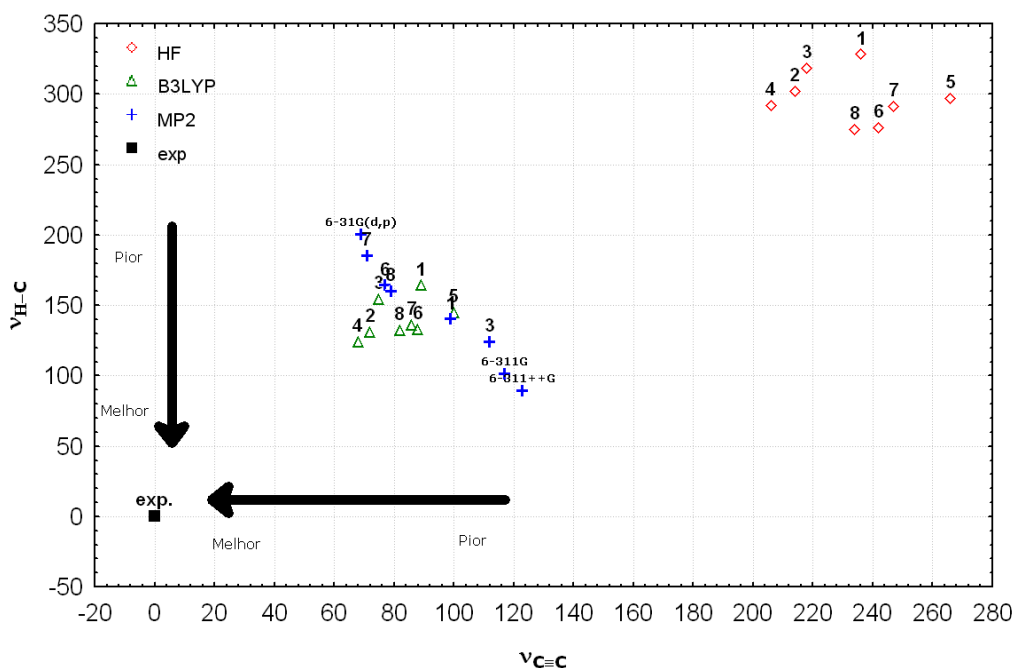


Figura VII-15. Gráfico *rms* freqüência de estiramento H-C versus freqüência de estiramento $\text{C}\equiv\text{C}$ em $\text{HC}\equiv\text{CHX}$ com $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{CN}, \text{CCH}$ e CH_3 .

VII.B.4. Métodos Pos-Hartree-Fock.

Na Tabela VII-8, fazemos uma comparação dos resultados obtidos por esta função de onda (MP2/6-31G(d,p)) que melhor descreveu os dados experimentais para as frequências de estiramento C≡C em acetilenos mono-substituídos, com aqueles obtidos usando métodos pos-hartree-fock e as bases de Dunning.

Tabela VII-8. Comparação entre o método e o conjunto de base (em azul) que melhor descreveram os dados experimentais e métodos pos-hartree-fock e as bases de Dunning, para as frequências de estiramento C≡C em acetilenos mono-substituídos. Os números são dados em cm^{-1} .

Função de Onda	H-CCCH ₃	H-CCH	H-CCCI	H-CCCCH	H-CCF	H-CCCN	rms ^a
CID/AUG-cc-pVTZ	###	2109	2285	###	2409	###	1514
CCD/AUG-cc-pVTZ	###	2058	2213	###	2337	###	1511
QCISD/AUG-cc-pVTZ	###	2035	2192	###	2313	###	1510
CID/cc-pVTZ	2308	2114	2290	2202	2416	2271	155
CID/cc-pVDZ	2298	2099	2280	2185	2397	2253	141
CID/AUG-cc-pVDZ	2280	2084	2267	2173	2375	2241	127
CCD/cc-pVTZ	2241	2064	2219	2123	2346	2185	94
B3LYP/cc-pVDZ	2238	2075	2211	2115	2332	2176	91
MP2/AUG-cc-pVDZ	2123	1946	2098	1980	2221	2001	91
B3LYP/cc-pVTZ	2229	2073	2201	2113	2324	2175	87
B3LYP/AUG-cc-pVTZ	2225	2070	2197	2111	2319	2173	84
CCD/cc-pVDZ	2228	2046	2209	2103	2327	2163	83
B3LYP/AUG-cc-pVDZ	2223	2062	2199	2105	2319	2167	82
MP2/cc-pVDZ	2146	1965	2120	1998	2253	2020	80
MP2/AUG-cc-pVTZ	2141	1968	2109	2000	2251	2029	78
QCISD/cc-pVTZ	2219	2040	2198	2100	2322	2158	78
MP2/cc-pVTZ	2151	1975	2118	2008	2263	2036	74
CCD/AUG-cc-pVDZ	2209	2030	2193	2090	2300	2149	71
MP2/6-31G(d,p)^e	2179	1999	2154	2032	2285	2052	69
QCISD/cc-pVDZ ^d	2204	2021	2186	2079	2303	2136	69
QCISD/AUG-cc-pVDZ ^c	2187	2007	2172	2068	2277	2124	62
exp.	2142 ^b	1974 ^b	2110 ^b	2184 ^b	2255 ^b	2077 ^b	

^a rms¹¹¹ = $[\sum(r_{\text{H-C calc}} - r_{\text{H-C exp}})^2/n]^{1/2}$; n=6.

^b Ref. [217]

^c OPT = 0 days 0 hours 23 minutes 28.8 seconds. + FREQ = 0 days 1 hours 56 minutes 52.8 seconds.

^d OPT = 0 days 0 hours 33 minutes 46.5 seconds. + FREQ = 0 days 5 hours 0 minutes 10.4 seconds.

^e OPT = 0 days 0 hours 1 minutes 47.0 seconds. + FREQ = 0 days 0 hours 1 minutes 43.1 seconds.

###, Indica que o cálculo não otimizou/convergiu, para aquele substituinte.

¹¹¹ Root mean square error

VII.C. Frequência de Estiramento H-C nos Etilenos Mono-substituídos.

VII.C.1. Planejamento Fatorial (FD) 2⁴, Frequências de Estiramento H-C nos Etilenos Mono-substituídos.

Os resultados para as frequências de estiramento são mostrados na Tabela VII-9, assim como os correspondentes valores experimentais.

Tabela VII-9. Frequência de estiramento H-C para os etilenos mono-substituídos. Os números são dados em cm⁻¹.

Tipo de cálculo	Conjunto de base	H ₂ -CCHCH ₃	H ₂ -CCHH	H ₂ -CCHCl	H ₂ -CCHF	H ₂ -CCHCN	rms ^a
HF	6-31G	3403	3419	3461	3466	3445	328
	6-311G	3363	3381	3425	3427	3404	289
	6-31++G	3400	3418	3458	3467	3442	326
	6-311++G	3361	3379	3416	3423	3401	285
	6-31G(d,p)	3387	3400	3426	3438	3427	304
	6-311G(d,p)	3357	3373	3397	3410	3398	276
	6-31++G(d,p)	3387	3403	3425	3439	3428	305
	6-311++G(d,p)	3359	3375	3396	3410	3398	276
B3LYP	6-31G	3244	3257	3283	3298	3283	162
	6-311G	3205	3219	3248	3258	3243	123
	6-31++G	3239	3254	3279	3292	3279	157
	6-311++G	3202	3217	3242	3255	3241	121
	6-31G(d,p)	3233	3246	3269	3284	3272	150
	6-311G(d,p)	3207	3221	3241	3258	3246	124
	6-31++G(d,p)	3230	3244	3264	3280	3269	146
	6-311++G(d,p)	3208	3222	3240	3258	3246	124
MP2	6-31G	3258	3279	3297	3316	3286	176
	6-311G	3209	3225	3246	3267	3239	126
	6-31++G	3246	3270	3287	3304	3278	166
	6-311++G	3202	3221	3239	3259	3232	120
	6-31G(d,p)	3339	3354	3369	3390	3364	252
	6-311G(d,p)	3276	3294	3306	3329	3303	191
	6-31++G(d,p)	3329	3346	3360	3381	3357	243
	6-311++G(d,p)	3273	3291	3303	3325	3300	187
Exp.		3090 ^b	3106 ^b	3121 ^b	3115 ^b	3125 ^b	3090 ^b

^a rms¹¹² = $[\sum(\nu_{\text{H-C calc}} - \nu_{\text{H-C exp}})^2/n]^{1/2}$; n=5.

^b, Ref. [217]

¹¹² Root mean square error

Os efeitos calculados, tendo como correlação eletrônica o funcional B3LYP, para cada molécula são apresentados na Tabela VII-10, até as interações de terceira ordem.

Tabela VII-10 Efeitos principais e de interação (cm^{-1}) para a frequência de estiramento H-C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo B3LYP como correlação eletrônica.

Efeito	H ₂ -CCHCH ₃	H ₂ -CCHH	H ₂ -CCHCI	H ₂ -CCHF	H ₂ -CCHCN	Média (εr)	Desvio Padrão
<i>I</i> ¹¹³	3299,1	3314,3	3341,9	3353,9	3338,9	3329,6	22,3
1	-32,6	-31,8	-32,5	-33,1	-33,5	-32,7	0,7
2	-1,6	-0,5	-3,8	-1,9	-1,7	-1,9	1,2
3	-6,1	-7,5	-19,2	-13,6	-6,7	-10,6	5,7
4	-156,1	-158,5	-167,3	-162,1	-158,0	-160,4	4,4
12	1,1	0,3	-0,5	0,1	0,5	0,3	0,6
13	6,1	6,2	5,0	6,9	6,5	6,1	0,7
14	1,6	1,3	1,5	1,9	1,8	1,6	0,2
23	1,6	1,5	1,7	1,1	1,2	1,4	0,3
24	-0,9	-1,0	-0,2	-1,4	-0,5	-0,8	0,4
34	3,1	4,0	9,8	7,9	3,5	5,7	3,0
123	0,4	0,3	1,5	0,6	0,0	0,5	0,6
124	0,4	0,8	1,0	1,6	0,7	0,9	0,5
134	0,9	0,8	0,0	0,4	0,7	0,6	0,4
234	-0,1	-0,5	-0,7	0,1	-0,5	-0,3	0,3

¹¹³ Média global

Os efeitos principais e de interação para as frequências de estiramento H-C nos etilenos mono-substituídos para o método MP2 são mostrados na Tabela VII-11.

Tabela VII-11 Efeitos principais e de interação (cm^{-1}) para a frequência de estiramento H-C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo MP2 como correlação eletrônica.

Efeito	H ₂ -CCHCH ₃	H ₂ -CCHH	H ₂ -CCHCl	H ₂ -CCHF	H ₂ -CCHCN	Média (εr)	Desvio Padrão
<i>I</i> ¹¹⁴	3321,8	3339,3	3363,2	3378,2	3356,4	3351,8	21,8
1	-43,6	-43,8	-44,4	-43,9	-44,0	-43,9	0,3
2	-4,4	-2,7	-5,4	-4,4	-3,8	-4,1	1,0
3	33,1	30,5	19,1	24,1	31,0	27,6	5,8
4	-110,6	-108,5	-124,6	-113,6	-123,0	-116,1	7,3
12	1,9	1,0	0,4	0,4	0,5	0,8	0,6
13	-0,6	1,2	-0,1	0,4	-0,3	0,1	0,7
14	-9,4	-10,8	-10,4	-8,9	-8,7	-9,6	0,9
23	1,6	1,2	1,9	1,4	1,5	1,5	0,2
24	-3,6	-3,2	-1,9	-3,9	-2,5	-3,0	0,8
34	42,4	42,0	48,1	45,6	41,2	43,9	2,9
123	0,4	0,0	1,1	0,6	0,3	0,5	0,4
124	1,1	1,5	1,9	1,9	0,8	1,4	0,5
134	-5,9	-4,2	-5,1	-6,1	-6,0	-5,5	0,8
234	-0,1	-0,8	-0,6	0,4	-0,3	-0,3	0,4

Na Tabela VII-10 e na Tabela VII-11 podemos ver que os efeitos seguem um padrão e são muito semelhantes para as cinco moléculas. Embora os valores dos efeitos sejam estimados e analisados para cada molécula, as conclusões são tão similares que escolher a média deles deve bastar para uma discussão mais detalhada.

¹¹⁴ Média global

O gráfico normal das probabilidades para o substituinte F é empregado para representar os efeitos mais significativos para todas as demais moléculas do conjunto de treinamento, como pode ser visto na Figura VII-16 e na Figura VII-17.

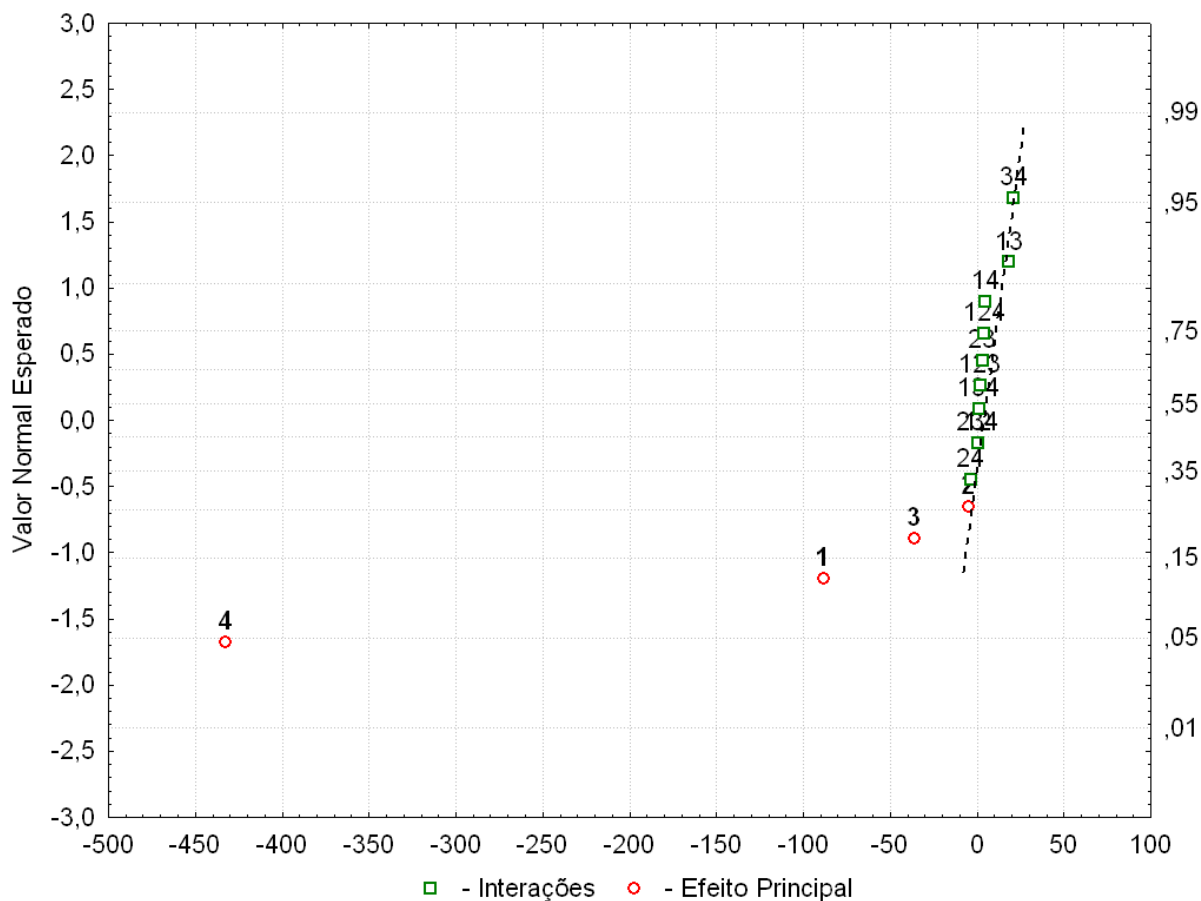


Figura VII-16. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a frequência de estiramento H-C no $H_2-CCH-F$, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica.

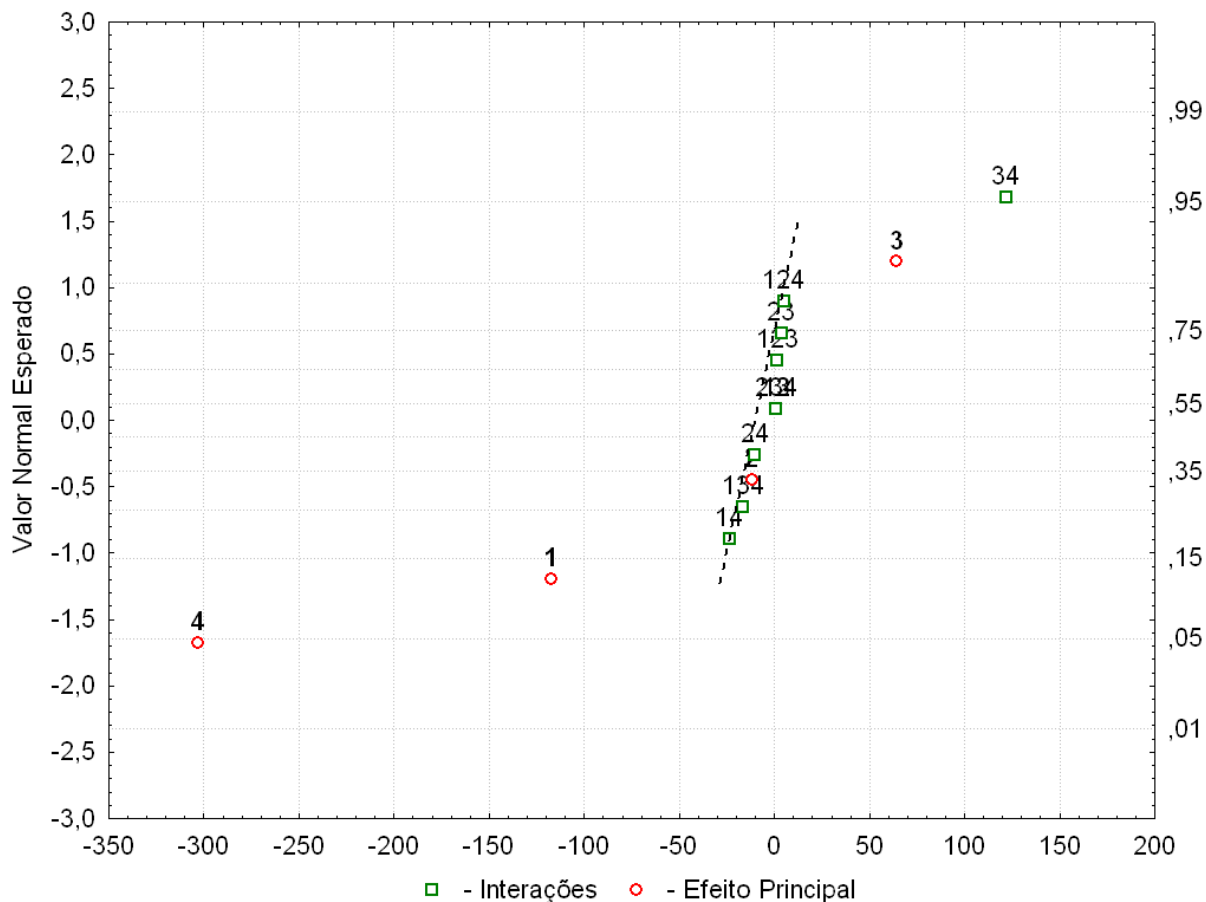


Figura VII-17. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a frequência de estiramento H-C no H₂-CCH-F, quando a correção MP2 é aplicada para incluir a correlação eletrônica.

VII. (a) O Efeito Principal, 4.

Como esperado, a Tabela VII-10 e a Tabela VII-11, indicam que o efeito principal de correlação eletrônica **4** é o mais importante de todos. A frequência de estiramento H-C calculada diminui na média em $-116,1 \pm 7,3 \text{ cm}^{-1}$ quando da inclusão do tratamento MP2, enquanto que o valor correspondente quando usamos o funcional B3LYP é de $-160,4 \pm 4,4 \text{ cm}^{-1}$. Outro fato que vale ressaltar diz respeito ao efeito principal **4** usando o tratamento MP2 ($-116,1 \pm 7,3 \text{ cm}^{-1}$) nos etilenos mono-substituídos ele é menor em 30 cm^{-1} do que o encontrado no *cis*- e *trans*-C₂H₂X₂ (X= F ou Cl) ($-146,4 \pm 2,4 \text{ cm}^{-1}$)^[218], i.e., no etileno di-

substituído. Os desvios pequenos destes valores médios indicam que estes efeitos de correlação eletrônica são similares para as frequências de estiramento H-C nas cinco moléculas. Por exemplo, a frequência de estiramento H-C no $\text{H}_2\text{C}=\text{CHF}$ diminui em $-162,1 \text{ cm}^{-1}$ quando o tratamento B3LYP é usado, o que é muito similar a redução encontrada para o $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)$, i.e., $-156,1 \text{ cm}^{-1}$.

VII. (b) *O Efeito Principal, 1.*

O mesmo comportamento é verificado no efeito principal de valência **1**. Ele diminui a frequência de estiramento H-C nos etilenos mono-substituídos quando o tratamento MP2 ou o funcional da densidade B3LYP são empregados. Além disso, as reduções médias e seus respectivos desvios nestes valores calculados são praticamente os mesmos quando os cálculos MP2 ou B3LYP são usados, como se pode ver na última coluna da Tabela VII-10 e da Tabela VII-11. Por exemplo, a redução média é de $-43,9 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$ quando o tratamento MP2 é empregado, enquanto seu valor correspondente para o cálculo B3LYP é ligeiramente menor e igual a $-32,7 \pm 0,7 \text{ cm}^{-1}$.

VII. (c) *O Efeito Principal, 2.*

É interessante observar que o efeito principal difusa **2** não é significativo para as frequências de estiramento H-C calculadas em etilenos mono-substituídos já que estes valores são menores do que 5 cm^{-1} , diferente, ao que encontramos com os etilenos di-substituídos. Estes valores são $-1,9 \pm 1,2 \text{ cm}^{-1}$ e $-4,1 \pm 1,0 \text{ cm}^{-1}$ quando o efeito da correlação B3LYP e MP2 são usados, respectivamente.

VII. (d) *O Efeito Principal, 3.*

Uma importante diferença entre os cálculos MP2 e B3LYP esta relacionado ao efeito principal de polarização **3** como mostra a Tabela VII-10 e a Tabela VII-11. O efeito principal **3** aumenta o cálculo da frequência de estiramento em $+27,6 \pm 5,8 \text{ cm}^{-1}$ quando o tratamento MP2 é usado. Entretanto, produz o efeito contrario quando o funcional da densidade B3LYP é usado, i.e., reduz os valores calculados em $-10,6 \pm 5,7 \text{ cm}^{-1}$. Aqui, os desvios padrão são relativamente maiores, em comparação aos que foram encontrados nos outros efeitos principais. Este comportamento é o mesmo daquele observado para a frequência de estiramento H-C em acetilenos mono-substituidos.

VII. (e) *O Efeito de Interação, 34.*

O efeito da interação da função polarização-correlação eletrônica **34** é igualmente importante para explicar os efeitos das modificações na função de onda dos valores calculados para a frequência de estiramento H-C, especialmente quando o tratamento da perturbação MP2 é usado. Este aumento do efeito da interação **34** é de $+43,9 \pm 2,9 \text{ cm}^{-1}$. Mas este aumento médio, por outro lado, é de apenas $+5,7 \pm 3,0 \text{ cm}^{-1}$ quando o funcional B3LYP é empregado, analogamente ao que foi observado nos *cis*- e *trans*-difluoro- e dicloroetileno,

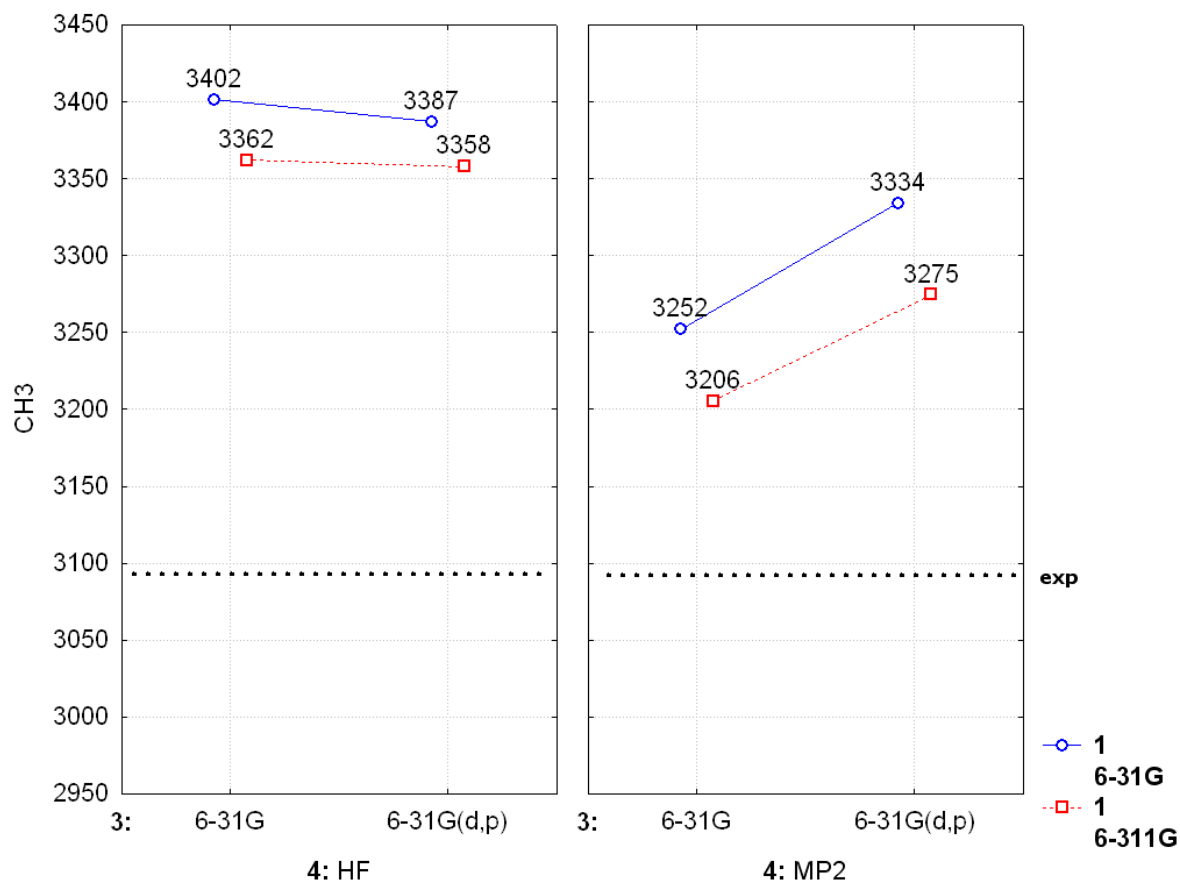


Figura VII-18. Variação da resposta, interação **34**, com os níveis dos três fatores, para a frequência de estiramento H-C no $\text{H}_2\text{-CCH-CH}_3$, quando a correção **MP2** é utilizada para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em cm^{-1} .

É interessante notar que o efeito de interação polarização-correlação eletrônica **34** é maior do que os efeitos principais de valência e polarização. Como já tínhamos anteriormente citado, isto significa que o efeito da correlação eletrônica depende se as funções de polarização são incluídas no conjunto de base ou não. Alternativamente, o valor do efeito da função de polarização depende se o cálculo é realizado no nível HF ou MP2, ver Figura VII-18. Além disso, o efeito da interação polarização-correlação eletrônica **34** tem essencialmente a mesma magnitude, mas de sinal contrário no que diz respeito ao efeito principal de valência **1**. Como se pode observar na Tabela VII-11, este último produz uma redução média de $-43,9 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$ no cálculo das

freqüências de estiramento H-C, enquanto que a média do efeito de interação polarização-correlação eletrônica MP2 é de $+43,9 \pm 2,9 \text{ cm}^{-1}$. Como consequência, isso implica que a utilização do efeito principal **1** é praticamente cancelada pelo efeito de interação **34**.

VII. (f) *B3LYP ou MP2.*

O comportamento em relação a qual método e conjunto de base seria o melhor para descrever os dados experimentais para as freqüências de estiramento H-C assimétricas em etilenos mono-substituídos, não parece ter muita diferença neste caso se incluirmos ou não funções difusas ao cálculos B3LYP, como mostra a Figura VII-19, ambos se mostram adequados para descrever os dados experimentais.

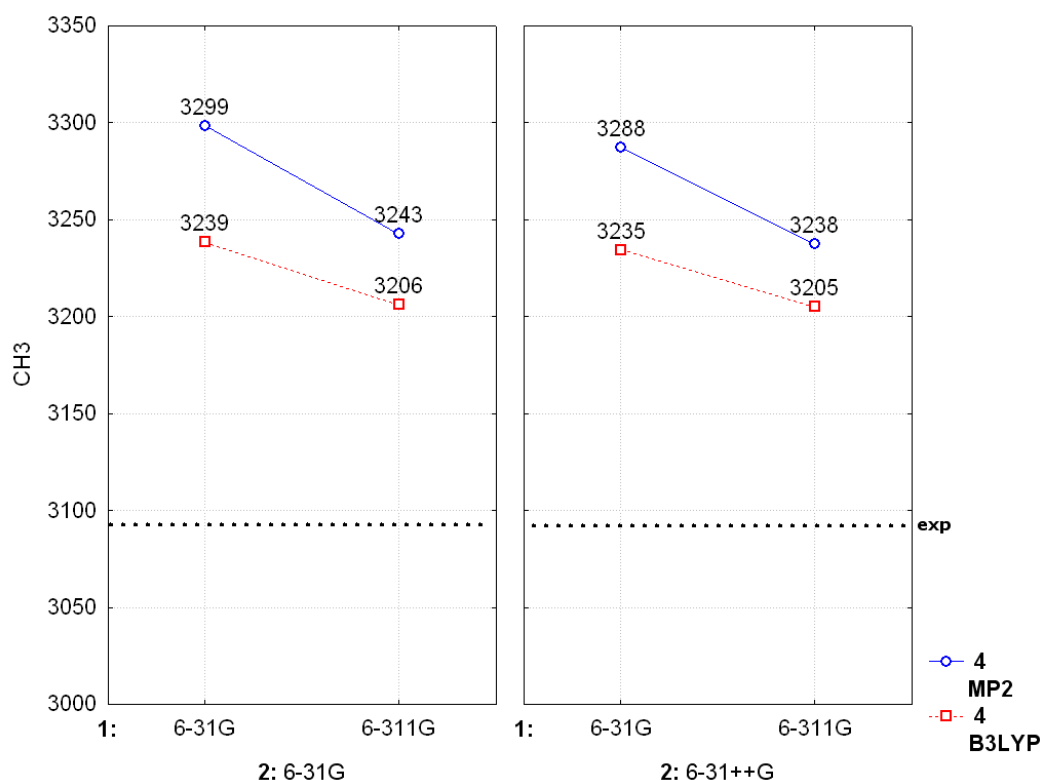


Figura VII-19. Variação da resposta com os níveis dos três fatores, para a freqüência de estiramento H-C no $\text{H}_2\text{-CCH-CH}_3$ quando **B3LYP** e **MP2** são utilizados para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em cm^{-1} .

VII.C.2. Análise de Componentes Principais (PCA).

A frequência de estiramento assimétrico H-C no etileno mono-substituído pode ser adequadamente representada apenas pela primeira componente principal, PC1, uma vez que ela contém 99,75% da variância total dos dados. PC1 representa quase que a totalidade dos dados originais. Assim, a PCA será representada apenas por PC1 cuja equação pode ser representada pela equação VII-3:

$$\begin{aligned} \mathbf{PC1} = & -0,4474 \cdot \nu_{H-C}^{H_2C=CH-CH_3} - 0,4473 \cdot \nu_{H-C}^{H_2C=CH-H} - 0,4469 \cdot \nu_{H-C}^{H_2C=CH-Cl} \\ & - 0,4475 \cdot \nu_{H-C}^{H_2C=CH-F} - 0,4470 \cdot \nu_{H-C}^{H_2C=CH-CN} \end{aligned} \quad \text{VII-3}$$

As dependências dos valores das frequências de estiramento com as modificações da função de onda são mostradas na Figura VII-20.

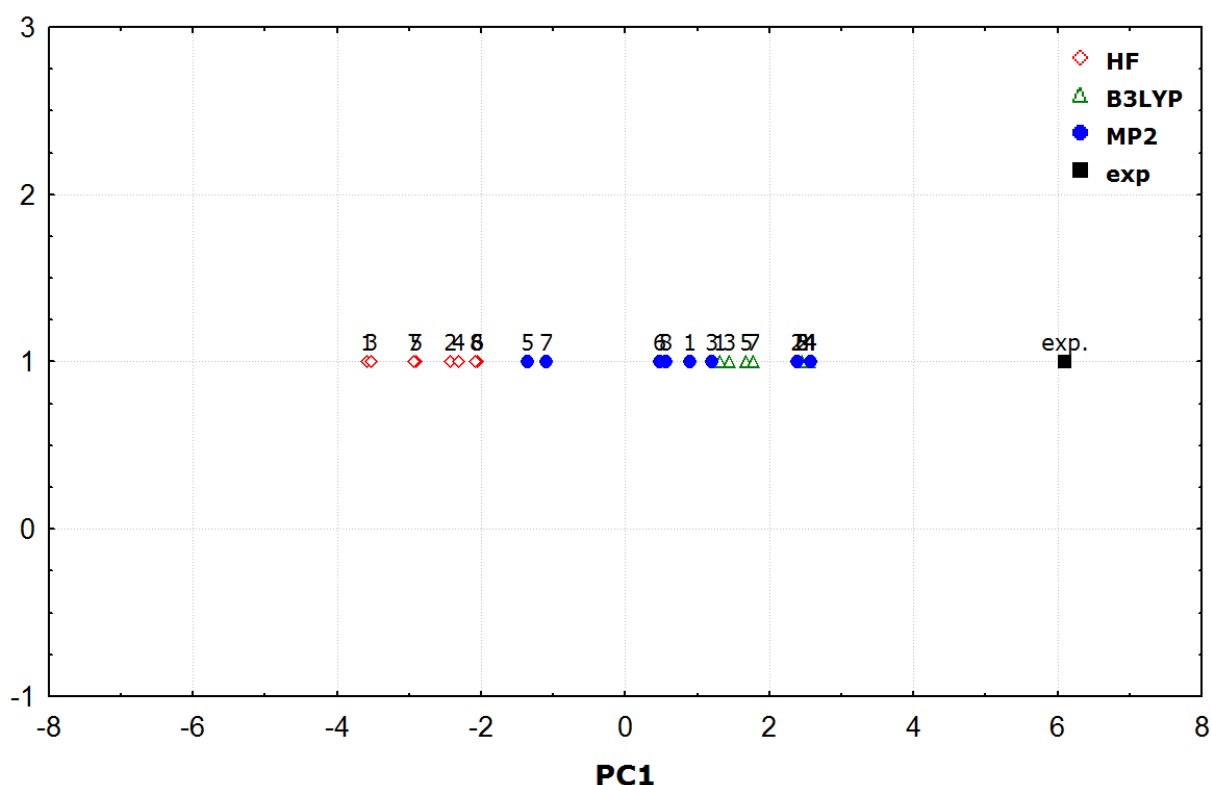


Figura VII-20. Gráfico da componente principal, PC1, para a frequência de a frequência de estiramento H-C em $H_2C=CHX$ com $X= H, F, Cl, CN$ e CH_3 .

Na Figura VII-20, podemos identificar dois grupos: cálculos (incluindo correlação eletrônica) MP2 e B3LYP localizados à direita e à esquerda HF. Em PC1 encontram-se os valores experimentais para as frequências de estiramento H-C nos etilenos mono-substituídos. Vale novamente mencionar que estes dados experimentais não fizeram parte do cálculo das componentes principais, foram apenas plotados no gráfico da PCA. Os cálculos **MP2/6-311++G**, cruz azul de N° 4, e **B3LYP/6-311++G**, triângulo verde de N° 4, na Figura VII-20, são aqueles que mais se aproximam dos valores experimentais, conseqüentemente são aqueles que também apresentam os menores erros médios quadráticos (rms), conforme podemos notar na Tabela VII-9.

VII.C.3. Métodos Pos-Hartree-Fock.

Em princípio para melhor avaliarmos o grau de exatidão destas duas funções de onda no cálculo das frequências de estiramento H-C em etilenos mono-substituídos, mostramos na Tabela VII-12 apresentamos uma comparação com aquelas obtidas usando métodos pós-Hartree-Fock com bases de Dunning. Desta Tabela, podemos claramente observar a eficácia relativa dessas duas funções escolhidas a partir de nossa análise de componentes principais.

Tabela VII-12. Comparação entre o método e o conjunto de base (em azul) que melhor descreveram os dados experimentais e métodos pos-hartree-fock e as bases de Dunning, para as frequências de estiramento H-C em etilenos mono-substituídos. Os números são dados em cm^{-1} .

Função de Onda	H ₂ C=CHCH ₃	H ₂ C=CHH	H ₂ C=CHCl	H ₂ C=CHF	H ₂ C=CHCN	rms ^a
CCD/AUG-cc-pVTZ	###	###	###	###	###	###
CID/AUG-cc-pVTZ	###	###	###	###	###	###
QCISD/AUG-cc-pVTZ	###	###	###	###	###	###
CID/cc-pVDZ	3331	3329	3362	3384	3373	245
CID/cc-pVTZ	3326	3322	3357	3379	3367	239
CID/AUG-cc-pVDZ	3321	3320	3353	3374	3364	236
MP2/cc-pVDZ	3293	3311	3323	3346	3320	208
MP2/AUG-cc-pVDZ	3277	3298	3309	3330	3307	193
MP2/cc-pVTZ	3277	3294	3306	3328	3304	191
MP2/AUG-cc-pVTZ	3270	3288	3300	3321	3298	184
CCD/cc-pVDZ	3267	3282	3298	3318	3298	181
QCISD/cc-pVDZ	3257	3273	3290	3309	3290	173
CCD/cc-pVTZ	3257	3271	3288	3306	3288	171
CCD/AUG-cc-pVDZ	3251	3269	3284	3303	3284	167
QCISD/cc-pVTZ	3247	3262	3279	3297	3280	162
QCISD/AUG-cc-pVDZ	3243	3262	3277	3296	3277	160
B3LYP/AUG-cc-pVDZ	3224	3241	3258	3276	3263	142
B3LYP/cc-pVDZ	3222	3236	3257	3274	3261	139
B3LYP/cc-pVTZ	3209	3223	3242	3259	3247	125
B3LYP/AUG-cc-pVTZ	3209	3222	3241	3258	3246	124
B3LYP/6-311++G	3202	3217	3242	3255	3241	121
MP2/6-311++G	3202	3221	3239	3259	3232	120
exp.	3090 ^b	3106 ^b	3121 ^b	3115 ^b	3125 ^b	

^arms¹¹⁵ = $[\sum(r_{\text{H-C calc}} - r_{\text{H-C exp}})^2/n]^{1/2}$; n=5.

^bRef. [217]

###, Indica que o cálculo não otimizou/convergiu, para aquele substituinte.

¹¹⁵ Root mean square error

VII.D. Frequência de Estiramento C=C nos Etilenos Mono-substituídos.

VII.D.1. Planejamento Fatorial (FD) 2⁴, Frequências de Estiramento C=C nos Etilenos Mono-substituídos.

Os resultados para as frequências de estiramento C=C são dados na Tabela VII-13, assim como os correspondentes valores experimentais.

Tabela VII-13. Frequências de estiramento C=C para os etilenos mono-substituídos. Os números são dados em cm⁻¹.

Tipo de cálculo	Conjunto de base	H ₂ C=CHCH ₃	H ₂ C=CHH	H ₂ C=CHCl	H ₂ C=CHF	H ₂ C=CHCN	rms ^a
HF	6-31G	1872	1846	1837	1880	1844	226
	6-311G	1837	1812	1801	1844	1814	192
	6-31++G	1850	1825	1821	1855	1830	206
	6-311++G	1827	1803	1794	1832	1808	183
	6-31G(d,p)	1878	1851	1839	1891	1848	232
	6-311G(d,p)	1853	1824	1814	1865	1826	206
	6-31++G(d,p)	1855	1829	1821	1866	1834	211
	6-311++G(d,p)	1841	1814	1805	1852	1820	197
B3LYP	6-31G	1733	1714	1692	1731	1693	83
	6-311G	1707	1689	1665	1701	1672	57
	6-31++G	1713	1695	1677	1706	1681	65
	6-311++G	1699	1681	1659	1690	1667	50
	6-31G(d,p)	1735	1716	1688	1740	1693	85
	6-311G(d,p)	1714	1692	1668	1714	1677	63
	6-31++G(d,p)	1715	1696	1672	1714	1681	66
	6-311++G(d,p)	1705	1684	1661	1703	1672	55
MP2	6-31G	1704	1689	1663	1698	1667	55
	6-311G	1683	1668	1639	1675	1652	34
	6-31++G	1684	1671	1649	1673	1654	38
	6-311++G	1674	1662	1633	1661	1646	27
	6-31G(d,p)	1746	1726	1699	1752	1704	95
	6-311G(d,p)	1706	1681	1660	1715	1666	56
	6-31++G(d,p)	1727	1709	1683	1726	1691	77
	6-311++G(d,p)	1698	1675	1654	1701	1661	48
Exp.		1650 ^b	1623 ^b	1608 ^b	1654 ^b	1615 ^b	

^a rms¹¹⁶ = $[\sum(v_{C=C \text{ calc}} - v_{C=C \text{ exp}})^2/n]^{1/2}$; n=5.

^b, Ref. [217]

Os efeitos calculados usando o funcional B3LYP para cada molécula do conjunto de treinamento são mostrados na Tabela VII-14, até as interações de terceira ordem.

Tabela VII-14 – Efeitos principais e de interação (cm^{-1}) para a frequência de estiramento C=C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo B3LYP como correlação eletrônica.

Efeito	H ₂ C=CHCH ₃	H ₂ C=CHH	H ₂ C=CHCl	H ₂ C=CHF	H ₂ C=CHCN	Média (εr)	Desvio Padrão
<i>I</i> ¹¹⁷	1783,4	1760,7	1744,6	1786,5	1753,8	1765,8	18,4
1	-21,0	-21,6	-22,5	-22,8	-18,5	-21,3	1,7
2	-15,5	-14,6	-11,8	-18,5	-9,2	-13,9	3,6
3	7,3	5,1	2,8	13,3	5,2	6,7	4,0
4	-136,5	-129,6	-143,8	-148,3	-148,5	-141,3	8,1
12	5,7	5,9	4,5	6,8	3,8	5,3	1,2
13	3,5	2,1	4,5	3,5	3,3	3,4	0,8
14	3,3	2,9	3,5	2,0	3,5	3,0	0,6
23	-0,5	-0,4	-0,7	-0,2	0,0	-0,4	0,3
24	1,3	0,9	0,7	0,3	0,7	0,8	0,4
34	-3,0	-2,9	-3,7	-2,5	-2,8	-3,0	0,5
123	-0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
124	0,0	-0,1	0,0	0,5	-0,2	0,0	0,3
134	-1,3	-1,4	-1,0	-1,3	-0,7	-1,1	0,3
234	0,2	0,1	0,2	0,0	0,0	0,1	0,1

¹¹⁷ Média global

Os efeitos principais e de interação para a frequência de estiramento C=C nos etilenos mono-substituídos, para o método MP2 são apresentados na Tabela VII-15.

Tabela VII-15 – Efeitos principais e de interação (cm^{-1}) para a frequência de estiramento C=C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo MP2 como correlação eletrônica.

Efeito	H ₂ C=CHCH ₃	H ₂ C=CHH	H ₂ C=CHCl	H ₂ C=CHF	H ₂ C=CHCN	Média (εr)	Desvio Padrão
<i>I</i> ¹¹⁸	1777,2	1755,3	1738,3	1780,4	1747,8	1759,8	18,4
1	-24,6	-25,9	-26,5	-24,5	-22,4	-24,8	1,6
2	-15,4	-13,6	-11,5	-19,3	-9,6	-13,9	3,7
3	21,6	16,6	17,3	31,2	16,9	20,7	6,2
4	-148,9	-140,4	-156,5	-160,5	-160,4	-153,3	8,6
12	5,6	5,9	4,5	6,0	3,9	5,2	0,9
13	-2,4	-4,4	-0,8	-1,0	-3,6	-2,4	1,6
14	-0,4	-1,4	-0,5	0,3	-0,4	-0,5	0,6
23	-0,1	-0,1	-0,8	-0,2	0,1	-0,2	0,3
24	1,4	1,9	1,0	-0,5	0,4	0,8	0,9
34	11,4	8,6	10,8	15,5	8,9	11,0	2,8
123	-0,1	-0,1	0,3	0,0	0,1	0,0	0,2
124	-0,1	-0,1	0,0	-0,2	-0,1	-0,1	0,1
134	-7,1	-7,9	-6,3	-5,7	-7,6	-6,9	0,9
234	0,6	0,4	0,2	0,0	0,1	0,3	0,2

¹¹⁸ Média global

Como os desvios-padrões são relativamente pequenos para os efeitos calculados mostrados na Tabela VII-14 e na Tabela VII-15, vamos usar o substituinte H para identificar os efeitos mais significativos usando o gráfico normal de probabilidades da Figura VII-21 e da Figura VII-22.

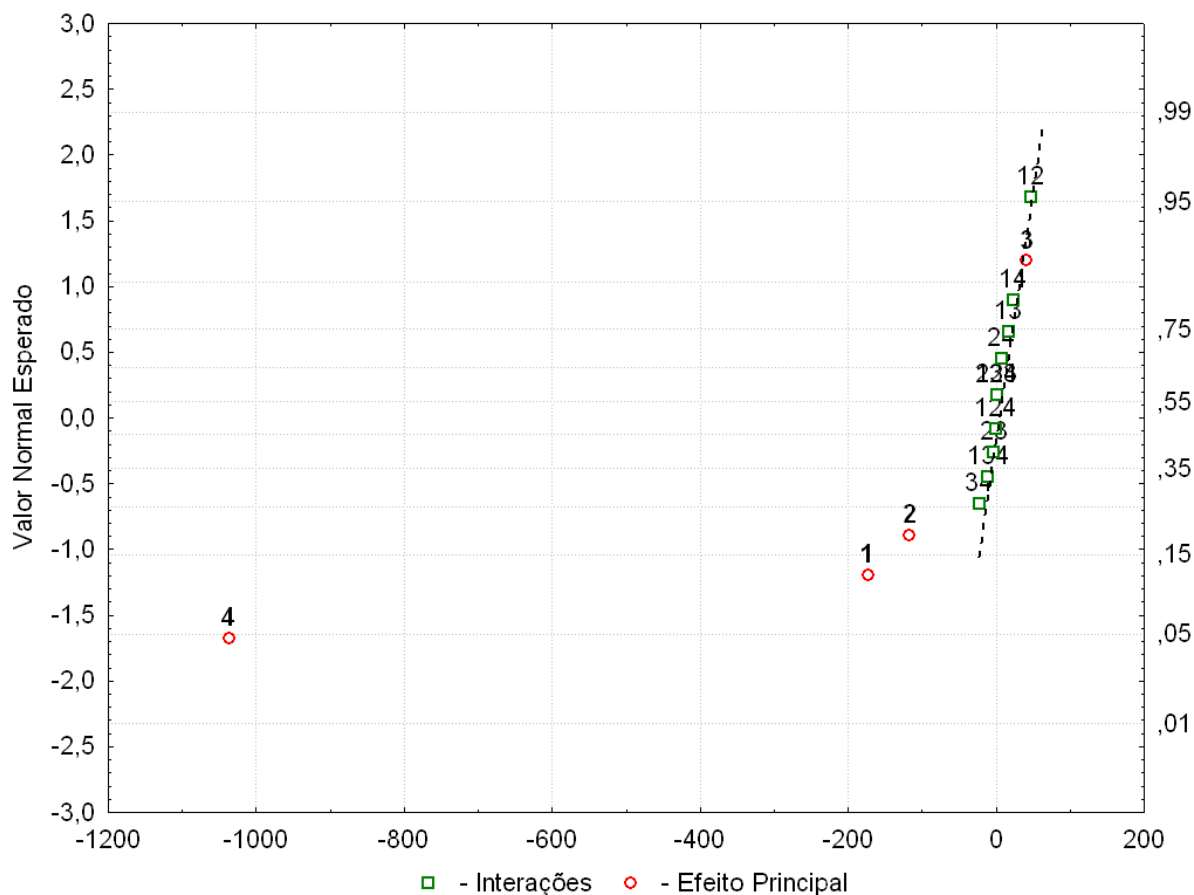


Figura VII-21. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a frequência de estiramento C=C no $H_2-C=CH-H$, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica.

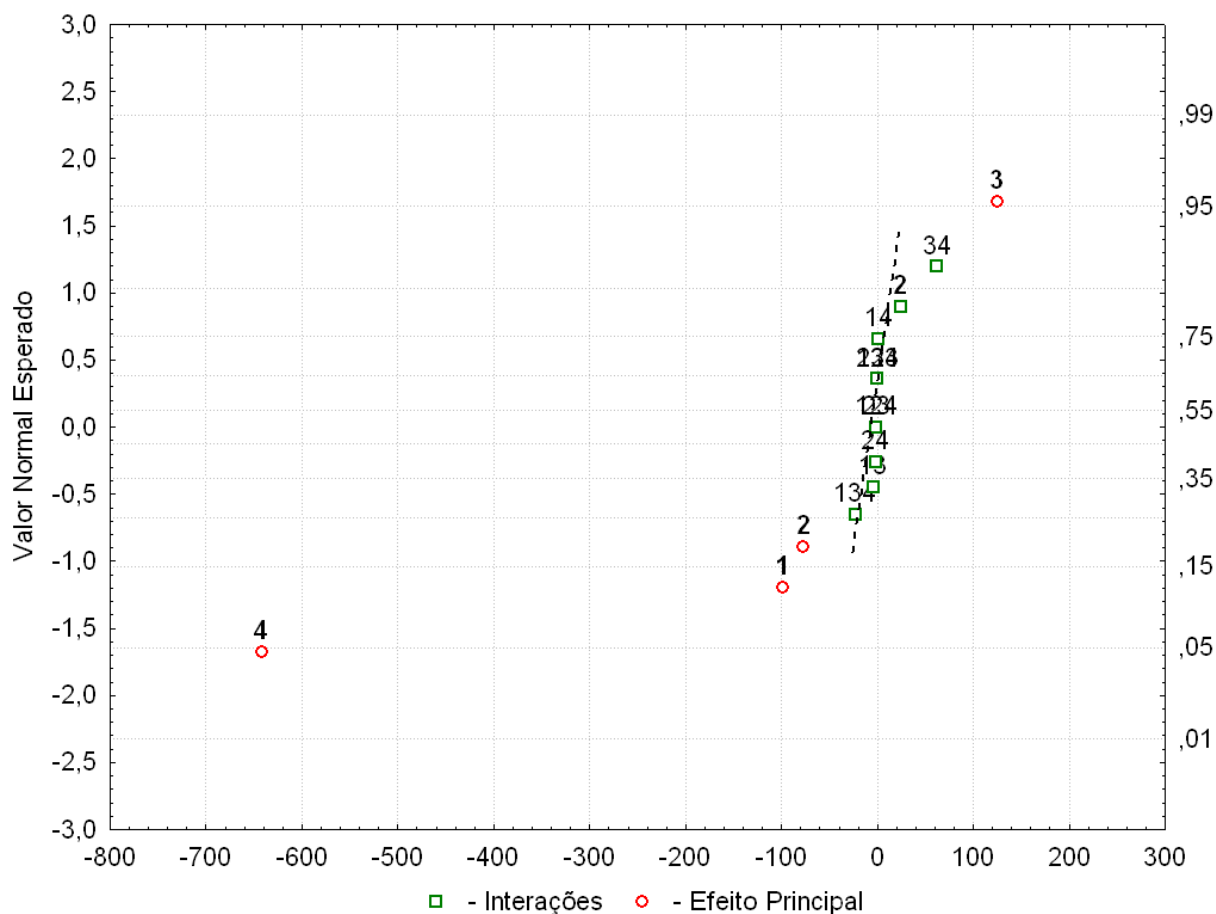


Figura VII-22. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a frequência de estiramento C=C no $H_2-C=CH-H$, quando a correção MP2 é aplicada para incluir a correlação eletrônica.

VII. (a) *O Efeito Principal, 4.*

Fica evidente na Figura VII-21 e na Figura VII-22, que o efeito mais importante para os cálculos das frequências de estiramento C=C é a inclusão da correlação eletrônica (MP2 ou B3LYP), analogamente ao que foi também observado para os demais cálculos. Aqui o efeito médio de redução nas frequências C=C é de $-153,3 \pm 8,6 \text{ cm}^{-1}$ quando tratamento MP2 é usado, muito próximo daquele achado quando o funcional B3LYP é empregado, ou seja, $-141,3 \pm 8,1 \text{ cm}^{-1}$, como podemos ver na Tabela VII-14. Novamente podemos verificar que os desvios-padrões

são relativamente pequenos, são inferiores a 5%. Por exemplo, a frequência de estiramento C=C diminui em $-148,3 \text{ cm}^{-1}$ para $\text{H}_2\text{C}=\text{CF}$ quando usamos o funcional B3LYP, o que é muito similar a redução encontrada para $\text{H}_2\text{C}=\text{CCN}$, i.e., $-148,5 \text{ cm}^{-1}$.

VII. (b) *Os Efeitos Principais, 1, 2 e 3.*

Estes efeitos principais são também significativos, como podemos notar na Tabela VII-14 e na Tabela VII-15. Por exemplo, os efeitos principais **1** e **2** diminuem as frequências de estiramento C=C calculadas quando a perturbação Møller-Plesset de segunda ordem ou o funcional da densidade são usados. Além disso, as reduções médias e seus respectivos desvios padrão sobre esses valores calculados para um determinado efeito **1** ou **2** são praticamente os mesmos para ambos MP2 ou B3LYP, como pode ser visto na Tabela VII-14 e na Tabela VII-15. Por exemplo, o efeito **2** reduz o cálculo da frequência de estiramento C=C em $-13,9 \text{ cm}^{-1}$ usando MP2 ou B3LYP. O outro efeito principal **3** aumenta as frequências de estiramento calculadas em $+20,7 \pm 6,2 \text{ cm}^{-1}$ para MP2 e $+6,7 \pm 4,0 \text{ cm}^{-1}$ para o funcional B3LYP. Aqui, por outro lado, seus desvios-padrões são relativamente elevados, analogamente ao que também verificamos para as frequências de estiramento H-C. Assim, o efeito principal **3** mostra uma acentuada dependência com a natureza eletrônica do substituinte tanto para os cálculos das frequências de estiramento H-C e C=C em etilenos mono-substituídos como também para os etilenos di-substituídos^[218].

VII. (c) *O Efeito de Interação, 34.*

Especificamente para o tratamento MP2, o efeito de interação polarização-correlação eletrônica **34** também é significativo. O

efeito de interação **34** aumenta, na média, os cálculos das frequências C=C em $+11,0 \pm 2,8 \text{ cm}^{-1}$. Este efeito, por sua vez, é muito similar ao efeito **2**, mas de sinal contrário. Assim, quando ambos estiverem nos seus níveis mais altos (por exemplo: MP2/6-31++G(d,p)) ocorrerá um cancelamento nas suas respectivas contribuições para o cálculo das frequências de estiramento C=C. Por exemplo, para a molécula $\text{H}_2\text{-C=CH-Cl}$ os valores dos efeitos **34** e **2** são respectivamente $+10,8 \text{ cm}^{-1}$ e $-11,5 \text{ cm}^{-1}$, e para a molécula $\text{H}_2\text{-C=CH-CN}$ $+8,9 \text{ cm}^{-1}$ e $-9,6 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

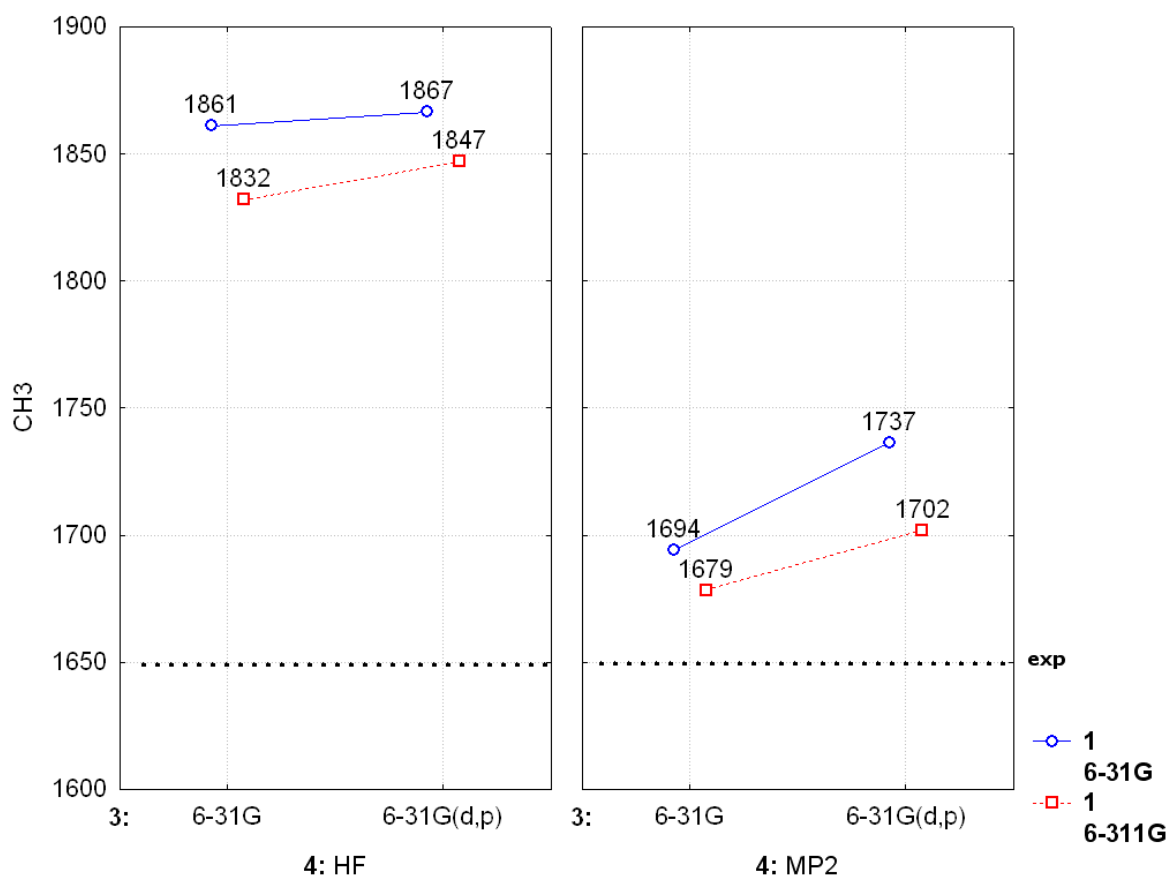


Figura VII-23. Variação da resposta, interação **34**, com os níveis dos três fatores, para a frequência de estiramento C=C no $\text{H}_2\text{-C=CH-CH}_3$, quando a correção MP2 é utilizada para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em cm^{-1} .

A inclusão de funções de polarização, Figura VII-23, sempre leva a um aumento da frequência de estiramento C=C em etilenos mono-substituídos; este aumento é mais pronunciado quando o método for o MP2. O aumento da camada de valência leva a uma diminuição destas frequências.

VII. (d) *B3LYP* ou *MP2*.

O aumento da camada de valência como mostra a Figura VII-24, leva a uma diminuição da frequência de estiramento C=C em etilenos mono-substituídos, este diminuição é menor quando incluímos funções difusas no conjunto de base. Em relação ao método de correlação eletrônica o método MP2 mostra-se melhor em descrever os dados experimentais.

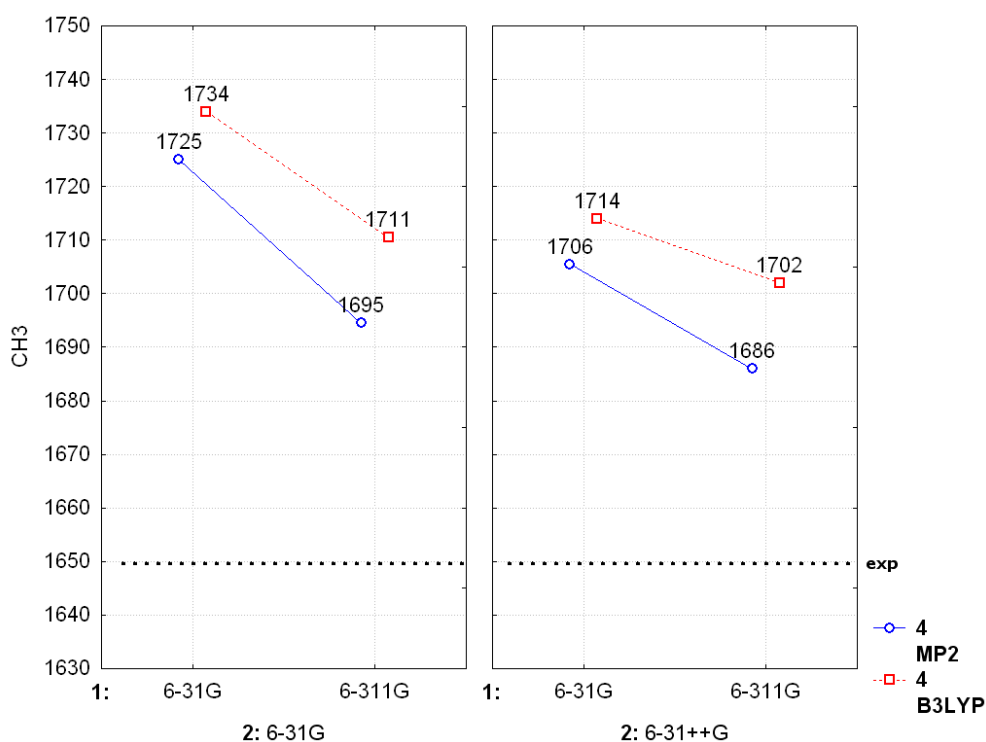


Figura VII-24. Variação da resposta com os níveis dos três fatores, para a frequência de estiramento C=C no $\text{H}_2\text{-C=CH-CH}_3$, quando *B3LYP* e *MP2* são utilizados para incluir a correlação eletrônica. Os números são dados em cm^{-1} .

VII.D.2. Análise de Componentes Principais (PCA).

A frequência de estiramento C=C no etileno mono-substituído mono-substituído pode ser adequadamente representada apenas pela primeira componente principal, PC1, uma vez que ela contém 99,78% da variância total dos dados. PC1 representa quase que a totalidade dos dados originais. Esta componente é essencialmente uma média de todas as cinco moléculas aqui estudadas uma vez que todos os seus pesos são idênticos¹¹⁹. Assim, a PCA será representada apenas por PC1 cuja equação pode ser representada pela equação VII-4:

$$\begin{aligned} \mathbf{PC}_1 = & -0,4476. \nu_{C=C}^{H_2C=CH-CH_3} - 0,4474. \nu_{C=C}^{H_2C=CH-H} - 0,4474. \nu_{C=C}^{H_2C=CH-Cl} \\ & - 0,4466. \nu_{C=C}^{H_2C=CH-F} - 0,4471. \nu_{C=C}^{H_2C=CH-CN} \end{aligned} \quad \text{VII-4}$$

As dependências dos valores das frequências de estiramento com as modificações da função de onda são mostradas na Figura VII-25.

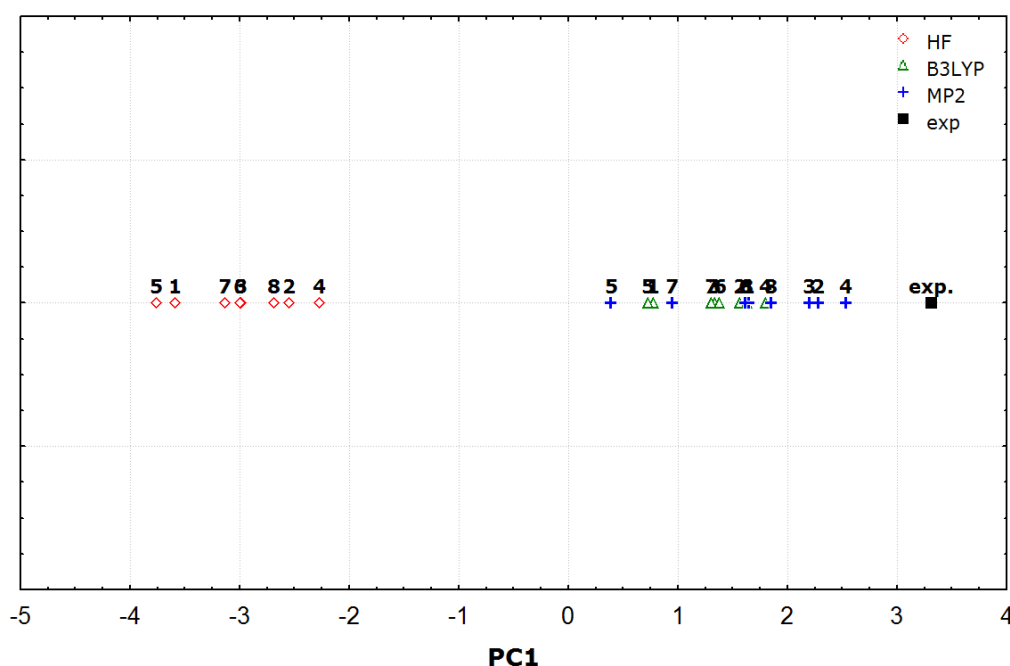


Figura VII-25. Gráfico da componente principal, PC1 para a frequência de estiramento C=C em H₂C=CHX com X= H, F, Cl, CN e CH₃.

¹¹⁹ Duas casas decimais

Identificamos dois grupos na Figura VII-25: cálculos (incluindo correlação eletrônica) MP2 e B3LYP localizados à direita, e à esquerda HF. Em PC1 encontram-se os valores experimentais para as frequências de estiramento no etileno mono-substituído. Os cálculos **MP2/6-311G**, cruz azul de N° 2, **MP2/6-311++G**, cruz azul de N° 4, na Figura VII-25, mostram serem os mais próximos aos valores experimentais.

Este resultado da PCA, só reafirma com o que verificamos na Tabela VII-13, que mostrava estas duas bases, como as de menor erro da média quadrática (*rms*) cujos valores são 34 cm^{-1} e 27 cm^{-1} , respectivamente.

VII.D.3. Erro da média quadrática (*rms*),

Os *rms* para as frequências de estiramento H-C e C=C em etilenos mono-substituídos pode ser melhor visto através da Figura VII-26.

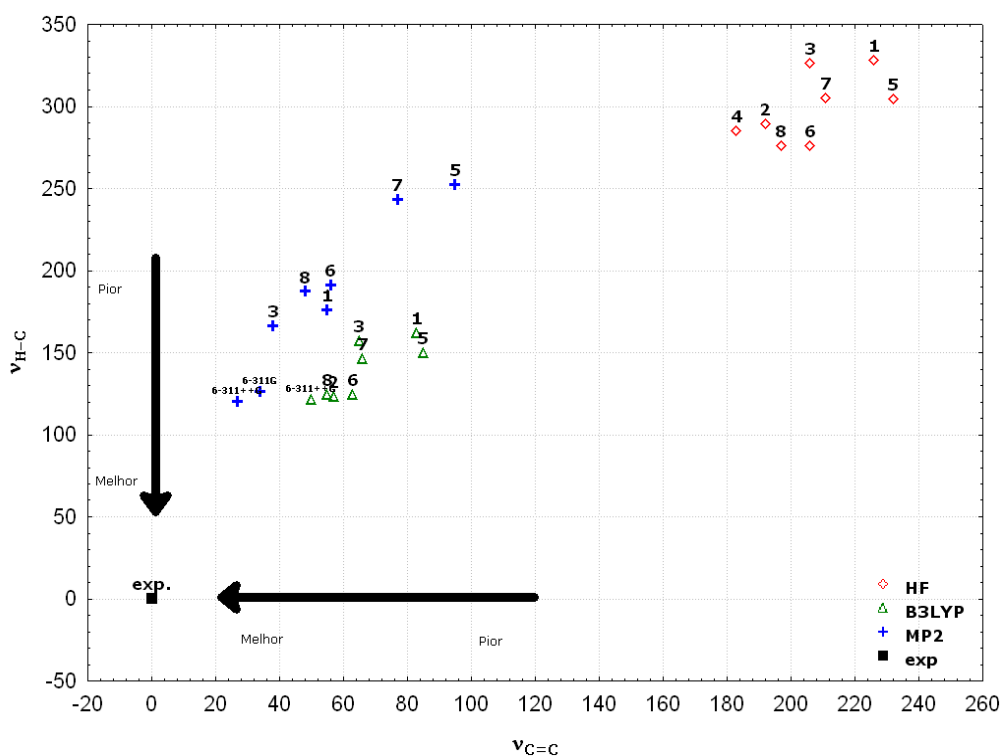


Figura VII-26. Gráfico *rms* frequência de estiramento H-C versus frequência de estiramento C=C em $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$ com X= H, F, Cl, CN e CH_3 .

VII.D.4. Métodos Pos-Hartree-Fock.

A Tabela VII-16, mostra as comparações entre o método (MP2) e os conjuntos de base (6-311G e 6-311++G) que melhor descreveu os dados experimentais para as frequências de estiramento C=C em etilenos mono-substituídos, com métodos pos-hartree-fock e as bases de Dunning.

Tabela VII-16. Comparação entre o método e o conjunto de base (em azul) que melhor descreveram os dados experimentais e métodos pos-hartree-fock e as bases de Dunning, para as frequências de estiramento C=C em etilenos mono-substituídos. Os números são dados em cm^{-1} .

Função de Onda	H ₂ C=CHCH ₃	H ₂ C=CHH	H ₂ C=CHCl	H ₂ C=CHF	H ₂ C=CHCN	rms ^a
CCD/AUG-cc-pVTZ	###	###	###	###	###	###
CID/AUG-cc-pVTZ	###	###	###	###	###	###
QCISD/AUG-cc-pVTZ	###	###	###	###	###	###
CID/cc-pVTZ	1794	1751	1752	1806	1773	146
CID/cc-pVDZ	1795	1748	1749	1808	1770	144
CID/AUG-cc-pVDZ	1776	1732	1735	1783	1757	127
CCD/cc-pVTZ	1743	1714	1699	1754	1714	95
CCD/cc-pVDZ	1743	1710	1697	1757	1711	94
QCISD/cc-pVTZ	1728	1700	1684	1737	1698	80
QCISD/cc-pVDZ	1728	1696	1682	1740	1693	78
CCD/AUG-cc-pVDZ	1724	1694	1682	1729	1697	75
B3LYP/cc-pVDZ	1723	1696	1674	1726	1683	71
MP2/cc-pVDZ	1715	1688	1666	1727	1674	64
B3LYP/cc-pVTZ	1714	1693	1667	1713	1678	63
QCISD/AUG-cc-pVDZ	1710	1681	1668	1712	1681	60
B3LYP/AUG-cc-pVTZ	1709	1689	1663	1706	1676	59
B3LYP/AUG-cc-pVDZ	1709	1684	1664	1707	1674	58
MP2/cc-pVTZ	1707	1684	1658	1716	1670	57
MP2/AUG-cc-pVTZ	1699	1678	1651	1703	1665	49
MP2/AUG-cc-pVDZ	1693	1668	1646	1695	1657	42
MP2/6-311G	1683	1668	1639	1675	1652	34
MP2/6-311++G	1674	1662	1633	1661	1646	27

exp. 1650^b 1623^b 1608^b 1654^b 1615^b

^arms¹²⁰ = $[\sum(r_{\text{H-C calc}} - r_{\text{H-C exp}})^2/n]^{1/2}$; n=5.

^bRef. [217]

###, Indica que o cálculo não otimizou/convergiu, para aquele substituinte.

Capítulo VIII:
Intensidades de estiramento H-C, C=C E C≡C



VIII. Intensidades de Estiramento H-C, C=C e C≡C

VIII.A. Intensidades de Estiramento no Infravermelho H-C nos Acetilenos Mono-substituídos.

VIII.A.1. Planejamento Fatorial (FD) 2⁴, das Intensidades de Estiramento no Infravermelho H-C nos Acetilenos Mono-substituídos.

Os resultados para as intensidades são mostrados na Tabela VIII-1.

Tabela VIII-1. Intensidade de estiramento H-C para os acetilenos mono-substituídos. Os números são dados em Km.mol⁻¹.

Tipo de cálculo	Conjunto de base	H-CCCH ₃	H-CCH	H-CCCI	H-CCCCH	H-CCF	H-CCCN
HF	6-31G	60,6	98,4	92,5	178,3	96,1	79,6
	6-311G	54,1	84,2	85,5	160,1	88,6	70,9
	6-31++G	65,9	103,1	98,7	192,7	103,1	85,1
	6-311++G	59,3	90,1	90,3	172,1	94,0	75,7
	6-31G(d,p)	58,2	92,0	92,3	169,3	100,1	74,4
	6-311G(d,p)	61,8	95,6	97,5	175,8	107,1	75,6
	6-31++G(d,p)	66,2	100,8	101,6	189,2	109,4	81,8
	6-311++G(d,p)	67,1	101,4	103,0	188,7	111,8	80,4
B3LYP	6-31G	52,8	81,4	87,0	165,2	83,1	75,9
	6-311G	47,2	69,7	80,9	144,9	77,8	66,4
	6-31++G	58,5	85,6	93,8	179,1	92,9	81,6
	6-311++G	52,2	74,8	85,6	156,3	84,8	71,0
	6-31G(d,p)	56,7	85,4	93,0	181,1	90,3	83,5
	6-311G(d,p)	59,6	88,2	96,9	182,9	96,3	83,2
	6-31++G(d,p)	64,2	92,9	101,7	199,3	101,3	90,9
	6-311++G(d,p)	64,8	93,9	101,9	195,7	103,0	88,5
MP2	6-31G	36,6	65,8	61,7	114,0	65,9	57,7
	6-311G	30,6	54,2	54,6	94,8	59,8	48,4
	6-31++G	36,6	65,1	61,8	112,6	69,9	57,6
	6-311++G	32,7	57,3	56,4	98,7	64,0	50,4
	6-31G(d,p)	50,3	87,4	83,7	160,5	85,0	80,5
	6-311G(d,p)	53,2	92,4	88,3	164,6	92,0	81,4
	6-31++G(d,p)	51,8	90,2	85,8	162,7	90,4	82,1
	6-311++G(d,p)	55,1	95,5	90,3	168,5	95,7	83,7

A Tabela VIII-2 e a Tabela VIII-3, mostram os valores numéricos para os efeitos principais, como também para os efeitos de interação.

Tabela VIII-2 Efeitos principais e de interação (Km.mol^{-1}) para a intensidade de estiramento H-C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo **B3LYP como correlação eletrônica.**

Efeito	H-CCCH ₃	H-CCH	H-CCCI	H-CCCCH	H-CCF	H-CCCN	Média (ϵ_A)	Desvio Padrão
<i>I</i> ¹²¹	59,3	89,8	93,9	176,9	96,2	79,0	99,2	40,4
1	-2,1	-5,2	-2,4	-9,7	-1,6	-5,1	-4,4	3,1
2	5,9	6,0	6,4	14,4	7,6	5,7	7,7	3,4
3	6,0	7,9	9,2	16,7	12,4	6,5	9,8	4,1
4	-4,7	-11,7	-2,5	-2,7	-10,1	2,2	-4,9	5,2
12	-0,7	-0,4	-1,4	-2,2	-1,7	-0,8	-1,2	0,7
13	4,1	7,2	5,1	10,8	5,9	4,4	6,2	2,5
14	0,0	0,5	-0,2	-1,5	0,2	-0,6	-0,3	0,7
23	0,6	1,0	0,8	1,5	0,3	0,5	0,8	0,4
24	-0,1	-0,4	-0,1	-0,3	1,0	0,0	0,0	0,5
34	2,6	4,4	2,3	11,7	0,7	6,3	4,7	3,9
123	-0,5	-0,9	-0,5	-0,9	-0,5	-0,4	-0,6	0,2
124	0,0	0,1	-0,1	0,2	-0,1	0,0	0,0	0,1
134	-0,3	-0,6	-0,5	-0,4	-0,6	-0,1	-0,4	0,2
234	-0,1	0,0	-0,2	-0,1	-0,1	0,1	-0,1	0,1

¹²¹ Média global

Tabela VIII-3 Efeitos principais e de interação (Km.mol⁻¹) para a intensidade de estiramento H-C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo MP2 como correlação eletrônica.

Efeito	H-CCCH ₃	H-CCH	H-CCCI	H-CCCCH	H-CCF	H-CCCN	Média (εA)	Desvio Padrão
<i>I</i> ¹²²	52,5	85,8	84,0	156,4	89,6	72,8	90,2	35,1
1	-1,5	-4,0	-1,5	-7,0	-0,9	-4,0	-3,2	2,3
2	3,7	4,2	4,0	8,5	5,5	3,5	4,9	1,9
3	10,9	17,1	17,6	32,0	18,8	14,3	18,5	7,2
4	-18,3	-19,7	-22,4	-43,8	-23,4	-10,2	-23,0	11,2
12	0,0	0,3	-0,5	-0,3	-1,0	-0,1	-0,3	0,4
13	4,2	7,6	5,5	11,0	6,3	4,6	6,5	2,5
14	0,6	1,7	0,7	1,2	0,9	0,5	0,9	0,5
23	0,5	0,9	0,8	1,2	0,3	0,5	0,7	0,3
24	-2,3	-2,1	-2,5	-6,3	-1,1	-2,1	-2,7	1,8
34	7,5	13,6	10,8	27,1	7,1	14,1	13,4	7,3
123	-0,5	-1,0	-0,5	-1,0	-0,6	-0,4	-0,7	0,3
124	0,7	0,7	0,9	2,0	0,6	0,8	0,9	0,5
134	-0,2	-0,2	-0,1	-0,2	-0,2	0,1	-0,1	0,1
234	-0,2	-0,1	-0,2	-0,3	-0,1	0,0	-0,1	0,1

A Figura VIII-1 e a Figura VIII-2, nos mostra quais efeitos devemos considerar significativos.

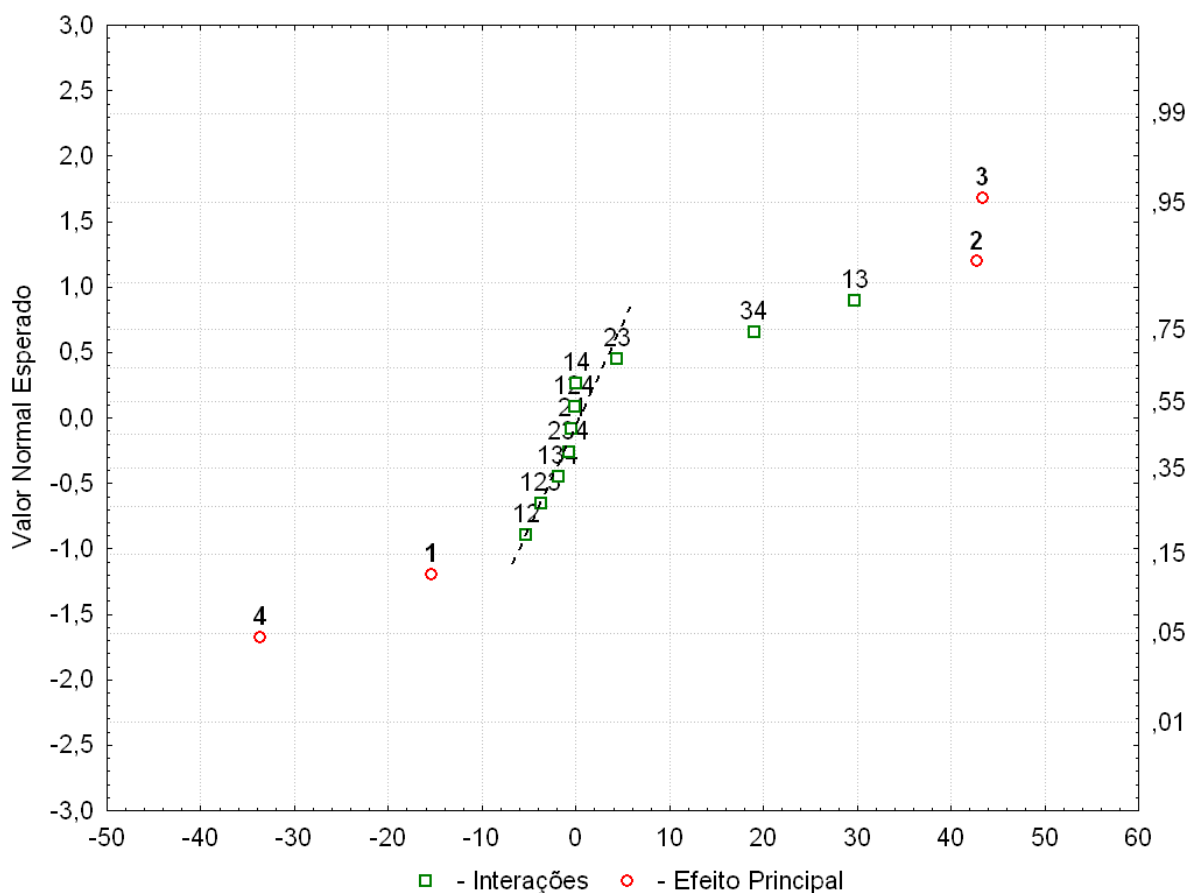


Figura VIII-1. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a intensidade de estiramento H-C no $\text{H-C}\equiv\text{CCH}_3$, quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica.

Os resultados para estas intensidades são mostrados na Tabela VIII-2 e na Tabela VIII-3. Destas Tabelas podemos verificar que: (i) todos os quatro fatores principais são significativos, especialmente os efeitos de polarização e de correlação eletrônica, enquanto apenas os efeitos de interação **13** e **34** são significativos, tendo por base valores não inferiores a 1 Km.mol^{-1} . (ii) os desvios-padrões, diferentemente das distâncias e freqüências H-C, são relativamente grandes, indicando que os efeitos dependem fortemente da natureza eletrônica do substituinte. Este último aspecto implica que, neste caso, não será possível discutir os efeitos com base nos seus valores médios. Apesar disto, é ainda possível ilustrar a

importância dos efeitos principais e de interação **13** e **34** para as intensidades de estiramento H-C nos acetilenos mono-substituídos através dos gráficos normais de probabilidade para a molécula H-C≡C-CH₃ na Figura VIII-1 e na Figura VIII-2 para as correlações eletrônicas dadas pelo funcional B3LYP e MP2, respectivamente.

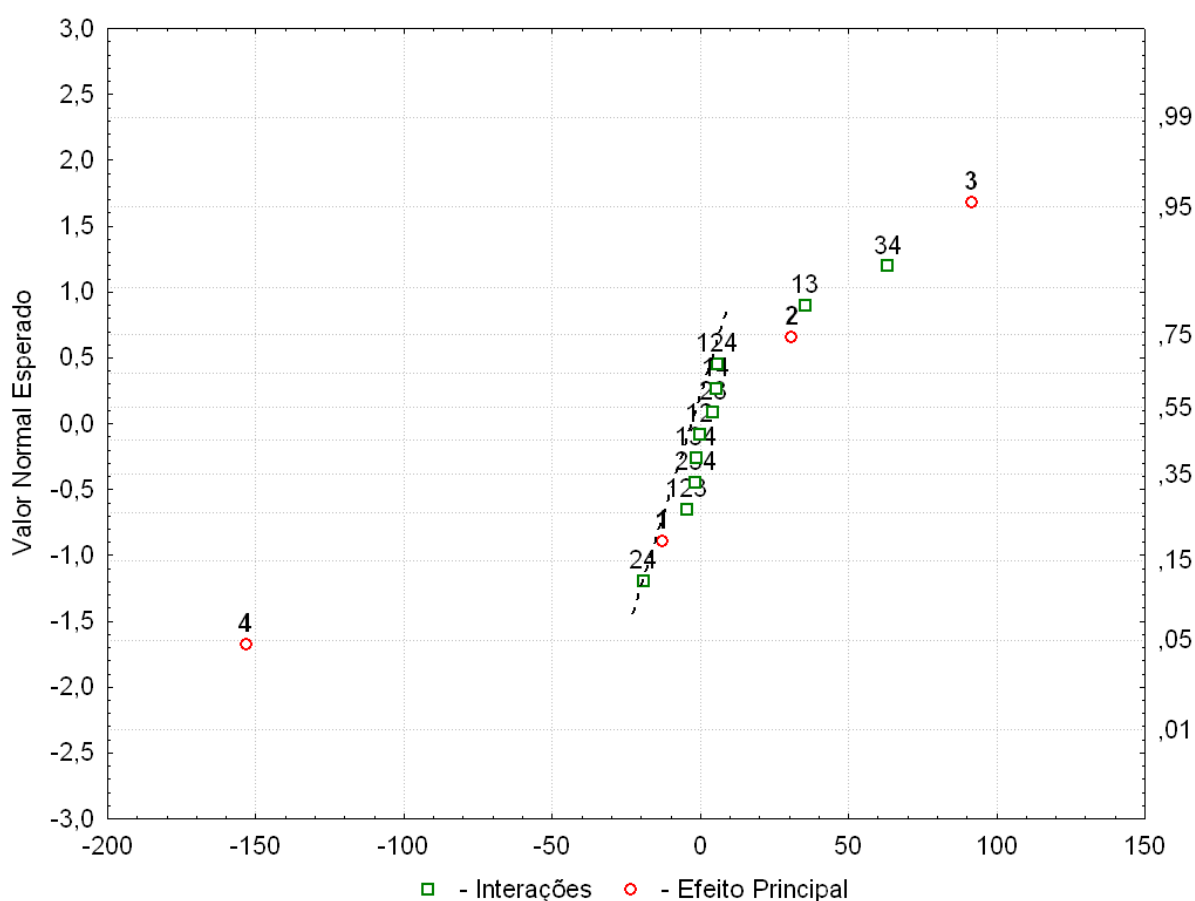


Figura VIII-2. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a intensidade de estiramento H-C no H-C≡CCH₃, quando a correção MP2 é aplicada para incluir a correlação eletrônica.

Com base na Tabela VIII-2 e na Tabela VIII-3 claramente podemos observar que os efeitos das funções difusas e de polarização quando presentes no conjunto de base aumentam os valores da intensidades de estiramento H-C, enquanto os principais relativos ao aumento de funções na camada de valência e de correlação eletrônica, ou seja, **1** e **4**, respectivamente, reduzem seus valores. Do ponto de vista dos efeitos de interação **13** e **34**, ambos quando presentes nos seus níveis mais altos

aumentam os valores das intensidades de estiramento H-C, como ilustrado na Figura VIII-3 para o efeito **34**.

VIII. (a) O Efeito de Interação, **34**.

Para a outra interação que se mostrou também significativa, o efeito **34**, a Tabela VIII-2, mostra que o substituinte -CCH tem o maior efeito positivo no valor de 11,7 km/mol para cálculos B3LYP e 27,1 km/mol quando o cálculo for MP2.

A Figura VIII-3, mostra que sempre teremos um aumento das intensidades quando incluímos funções de polarização em nossos cálculos, este aumento é maior quando o método for o MP2. O aumento da camada de valência leva a uma diminuição das intensidades quando estamos no nível inferior do efeito **3**, ou seja, não incluímos em nosso conjunto de base funções de polarização.

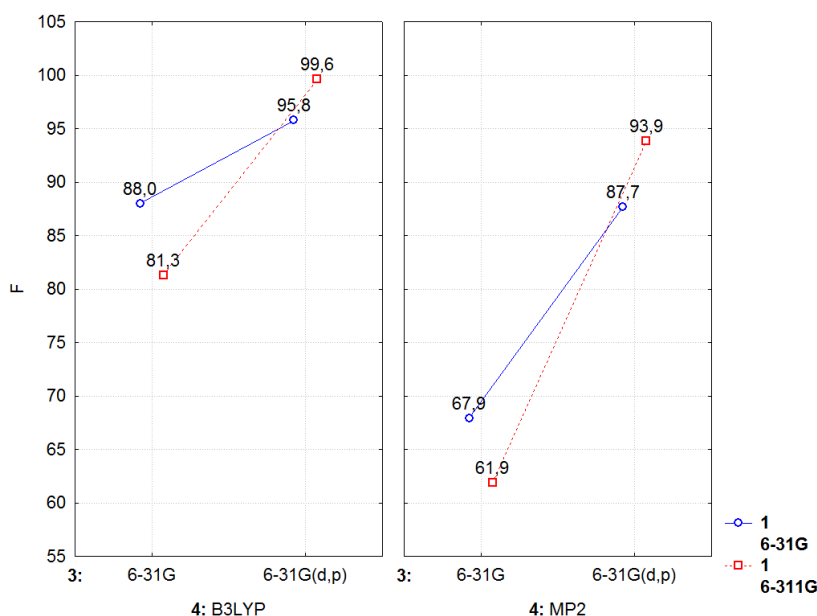


Figura VIII-3. Variação da resposta, interação **34**, com os níveis dos três fatores, para a intensidade de estiramento H-C no H-C≡C-F. Os números são dados em km/mol.

VIII.A.2. Análise de Componentes Principais (PCA).

As componentes principais em duas dimensões para as intensidades de estiramento H-C em acetilenos mono-substituídos, representa 94,96% da variância total dos dados originais em PC1, enquanto PC2 descreve 2,92%. Assim, considerando apenas PC1 como suficiente para descrever estas intensidades, a equação abaixo mostra a contribuição de cada substituinte para esta PC:

Sendo PC1 capaz de descrever quase que a totalidade dos dados originais, assim a equação VIII-1 mostra a contribuição de cada substituinte nesta PC.

$$\begin{aligned} \mathbf{PC}_1 = & -0,414. A_{H-C}^{H-C\equiv C-CH_3} - 0,403. A_{H-C}^{H-C\equiv C-H} - 0,415. A_{H-C}^{H-C\equiv C-Cl} \\ & -0,414. A_{H-C}^{H-C\equiv C-CCH} - 0,407. A_{H-C}^{H-C\equiv C-F} - 0,396. A_{H-C}^{H-C\equiv C-CN} \end{aligned} \quad \text{VIII-1}$$

A Figura VIII-4, mostra que não há um quadro muito nítido dos agrupamentos para estas funções de onda, mas, em geral, podemos notar que aquelas MP2 sem funções de polarização constituem um grupo a parte do lado direito de PC1.

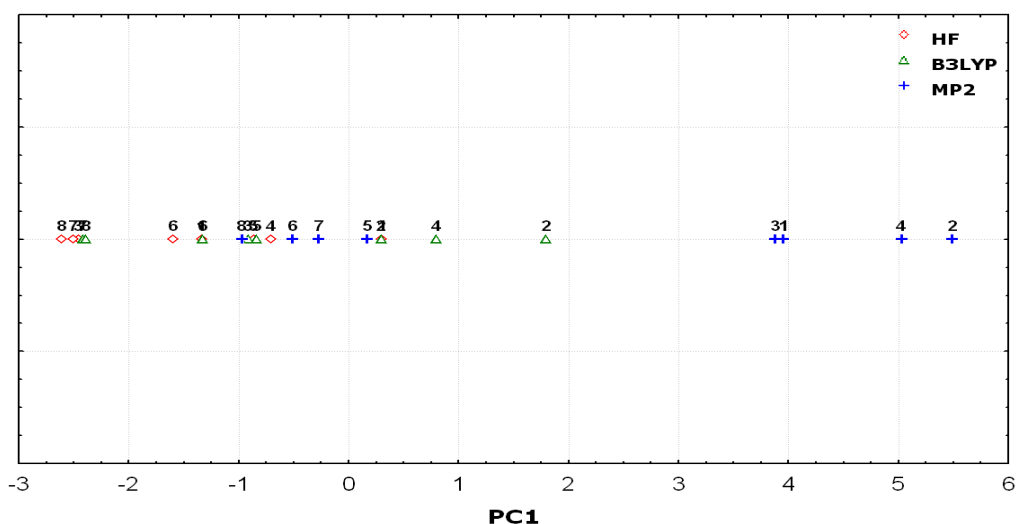


Figura VIII-4. Gráfico da componente principal, PC1, para a intensidade de estiramento H-C em HC≡CHX com X= H, F, Cl, CN, CCH e CH₃.

VIII.B. Intensidade de estiramento no Infravermelho C≡C nos Acetilenos mono-substituídos.

VIII.B.1. Planejamento Fatorial (FD) 2⁴, das intensidades de Estiramento C≡C nos Acetilenos mono-substituídos.

Os resultados para estas intensidades são mostrados na Tabela VIII-4, enquanto a Tabela VIII-5 e a Tabela VIII-6, mostram os efeitos principais e de interação de até três fatores para as intensidades de estiramento C≡C nos acetilenos mono-substituídos.

Tabela VIII-4. Intensidade de estiramento C≡C para os acetilenos mono-substituídos. Os números são dados em Km.mol⁻¹.

Tipo de cálculo	Conjunto de base	HC≡CCH ₃	HC≡CH	HC≡CCI	HC≡CCCH	HC≡CF	HC≡CCN
HF	6-31G	1,0	0,0	9,3	0,4	54,7	0,1
	6-311G	3,3	0,0	17,6	2,2	63,8	0,1
	6-31++G	4,1	0,0	17,2	4,2	69,6	0,1
	6-311++G	5,4	0,0	20,6	4,9	71,1	0,4
	6-31G(d,p)	1,3	0,0	21,8	0,0	117,0	3,6
	6-311G(d,p)	3,1	0,0	30,3	0,2	142,3	2,8
	6-31++G(d,p)	4,8	0,0	34,8	2,3	142,9	1,3
	6-311++G(d,p)	5,4	0,0	37,5	2,1	156,0	1,2
B3LYP	6-31G	2,5	0,0	20,6	0,7	53,6	0,0
	6-311G	5,7	0,0	30,3	2,7	63,1	0,2
	6-31++G	7,8	0,0	34,0	5,5	74,2	0,2
	6-311++G	9,1	0,0	37,0	6,2	75,8	0,5
	6-31G(d,p)	3,0	0,0	32,4	0,6	99,6	1,2
	6-311G(d,p)	5,8	0,0	41,7	1,3	121,6	0,9
	6-31++G(d,p)	8,8	0,0	50,3	5,3	130,1	0,1
	6-311++G(d,p)	9,6	0,0	53,1	4,9	141,8	0,1
MP2	6-31G	0,0	0,0	8,3	0,0	39,3	2,5
	6-311G	0,8	0,0	14,0	0,3	47,0	1,3
	6-31++G	1,3	0,0	15,8	1,1	54,4	1,2
	6-311++G	2,0	0,0	17,9	1,6	57,4	0,7
	6-31G(d,p)	0,2	0,0	24,4	0,2	85,8	4,6
	6-311G(d,p)	1,0	0,0	32,6	0,0	113,7	4,8
	6-31++G(d,p)	2,1	0,0	38,5	0,7	110,5	2,2
	6-311++G(d,p)	2,5	0,0	41,7	0,5	132,4	2,8

Tabela VIII-5 – Efeitos principais e de interação (Km.mol^{-1}) para a intensidade de estiramento $\text{C}\equiv\text{C}$ nos acetilenos mono-substituídos. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo **B3LYP como correlação eletrônica.**

Efeito	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_3$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$\text{HC}\equiv\text{CCI}$	$\text{HC}\equiv\text{CCCH}$	$\text{HC}\equiv\text{CF}$	$\text{HC}\equiv\text{CCN}$	Média (ϵA)	Desvio Padrão
I^{123}	5,0	---	30,5	2,7	98,6	0,8	27,5	41,5
1	1,8	---	6,0	0,6	11,7	0,0	4,0	4,9
2	3,7	---	10,1	3,4	18,2	-0,6	6,9	7,4
3	0,4	---	14,4	-1,3	65,7	1,2	16,1	28,4
4	3,0	---	13,8	1,4	-7,2	-0,8	2,0	7,6
12	-0,8	---	-3,0	-0,5	-4,7	0,2	-1,8	2,0
13	-0,3	---	-0,1	-0,6	6,3	-0,2	1,0	3,0
14	0,3	---	0,2	0,1	-0,5	0,1	0,0	0,3
23	0,2	---	2,3	-0,3	4,3	-0,8	1,1	2,1
24	0,9	---	2,3	0,7	2,8	0,3	1,4	1,1
34	0,2	---	-0,5	0,5	-9,1	-0,9	-2,0	4,0
123	0,0	---	-0,1	0,1	-0,9	0,1	-0,2	0,4
124	-0,2	---	-0,3	-0,1	0,2	-0,1	-0,1	0,2
134	0,0	---	0,0	0,0	-0,6	0,1	-0,1	0,3
234	0,0	---	0,0	0,3	0,0	0,2	0,1	0,1

Tabela VIII-6 – Efeitos principais e de interação (Km.mol⁻¹) para a intensidade de estiramento C≡C nos acetilenos mono-substituídos. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo MP2 como correlação eletrônica.

Efeito	HC≡CCH ₃	HC≡CH	HC≡CCI	HC≡CCCH	HC≡CF	HC≡CCN	Média (εA)	Desvio Padrão
<i>I</i> ¹²⁴	2,4	---	23,9	1,3	91,1	1,9	24,1	38,7
1	1,1	---	5,3	0,3	13,7	-0,2	4,0	5,8
2	2,1	---	8,2	1,7	16,3	-1,2	5,4	7,0
3	0,3	---	17,6	-1,1	67,9	2,1	17,4	29,2
4	-2,3	---	0,5	-1,5	-22,1	1,3	-4,8	9,8
12	-0,3	---	-2,4	-0,2	-3,8	0,3	-1,3	1,7
13	-0,2	---	0,4	-0,4	8,4	0,2	1,7	3,8
14	-0,4	---	-0,5	-0,2	1,4	0,0	0,1	0,8
23	0,2	---	2,6	-0,5	4,4	-0,8	1,2	2,3
24	-0,6	---	0,4	-0,9	0,9	-0,3	-0,1	0,8
34	0,1	---	2,7	0,7	-6,9	0,1	-0,7	3,6
123	-0,1	---	-0,3	0,0	-0,7	0,0	-0,2	0,3
124	0,2	---	0,3	0,2	1,1	0,0	0,4	0,4
134	0,1	---	0,5	0,2	1,4	0,5	0,5	0,5
234	0,0	---	0,3	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1

Aqui o quadro dos efeitos principais e de interação para as intensidades C≡C nos acetilenos mono-substituídos é ainda mais complexo do que aquele verificado para as intensidades de estiramento H-C, pois além dos grandes valores dos seus correspondentes desvios-padrões, estes são maiores do que os próprios valores médios dos efeitos, especialmente para os efeitos principais, como pode ser visto na Tabela VIII-5 e na Tabela VIII-6. Isto, na verdade, apenas revela que a contribuição de um dado efeito muda não só significativamente de uma molécula para outra, mas inclusive de sinal. Por exemplo, na Tabela VIII-5 para o efeito **3**, das funções de polarização, a contribuição deste efeito para a intensidade de estiramento C≡C em H-C≡C-CCH é -1,3 Km.mol⁻¹, enquanto que para H-C≡C-F seu valor é positivo e igual a 65,6 Km.mol⁻¹ quando o funcional B3LYP é empregado. Algo análogo é também

¹²⁴ Média global

verificado quando o tratamento MP2 é usado, como podemos verificar na Tabela VIII-6. Como conseqüência, aqui não há como estabelecer um padrão de comportamento para os diferentes efeitos para a intensidade de estiramento C≡C nos acetilenos mono-substituídos, nem mesmo discutir estes efeitos para cada molécula do conjunto de treinamento. Isto revela, por outro lado, a grande dependência das intensidades vibracionais com a natureza eletrônica do substituinte ao longo de uma série homóloga. Esta situação C≡C foi também observado por Bruns e colaboradores no estudo dos etilenos disubstituídos^[23]. Procuramos também analisar a intensidade de estiramento C=C nos etilenos mono-substituídos, e algo similar foi também encontrado. Portanto, vamos concluir este capítulo, destinado as intensidades vibracionais, fazendo uma análise dos diferentes efeitos principais e de interação para as intensidades H-C nos etilenos mono-substituídos.

VIII.B.2. Análise de Componentes Principais (PCA).

PC1 representa 56,39% da variância total dos dados originais, enquanto que PC2 fica com 34,25%.

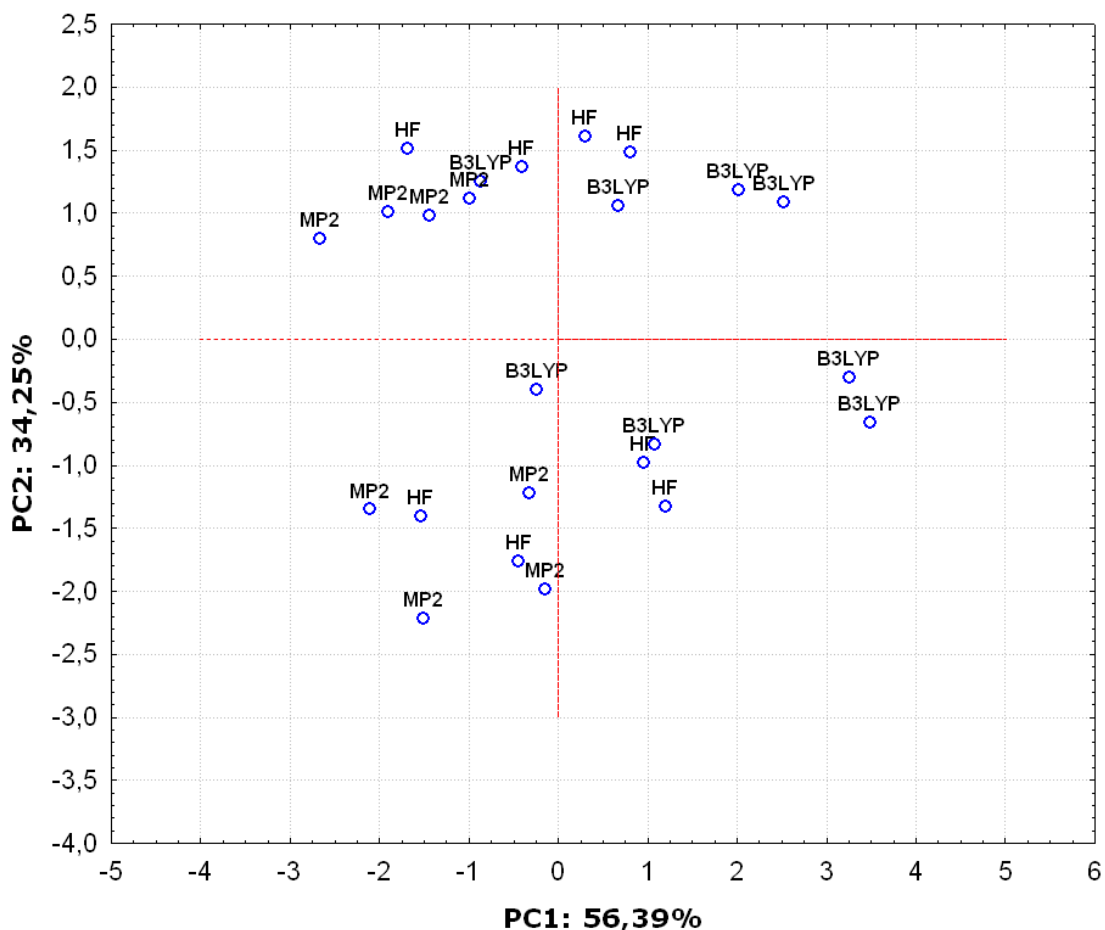


Figura VIII-5. Gráfico da componente principal, PC1 e PC2, auto-escalada para a intensidade de estiramento C=C em HC≡CHX com X= H, F, Cl, CN, CCH e CH₃.

PC1 não consegue mais descrever sozinha a variância total dos dados originais, sendo necessária a inclusão de PC2 para mostrar a contribuição de cada substituinte na respectiva PC, como podemos ver nas equações VIII-2 e VIII-3.

$$\begin{aligned} \mathbf{PC}_1 = & 0,586.A_{C\equiv C}^{H-C\equiv C-CH_3} + 0,466.A_{C\equiv C}^{H-C\equiv C-Cl} + 0,507.A_{C\equiv C}^{H-C\equiv C-CCH} \\ & + 0,280.A_{C\equiv C}^{H-C\equiv C-F} - 0,323.A_{C\equiv C}^{H-C\equiv C-CN} \end{aligned} \quad \text{VIII-2}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{PC}_2 = & 0,081.A_{C\equiv C}^{H-C\equiv C-CH_3} - 0,433.A_{C\equiv C}^{H-C\equiv C-Cl} + 0,299.A_{C\equiv C}^{H-C\equiv C-CCH} \\ & - 0,636.A_{C\equiv C}^{H-C\equiv C-F} - 0,558.A_{C\equiv C}^{H-C\equiv C-CN} \end{aligned} \quad \text{VIII-3}$$

A Figura VIII-6, mostra que PC2 é responsável por separar os dois agrupamentos, vemos que na parte superior de PC2 encontram-se os cálculos das intensidades C≡C em acetilenos mono-substituídos que não possuem funções de polarização no conjunto de base, o restante dos cálculos localizam-se na parte inferior de PC2.

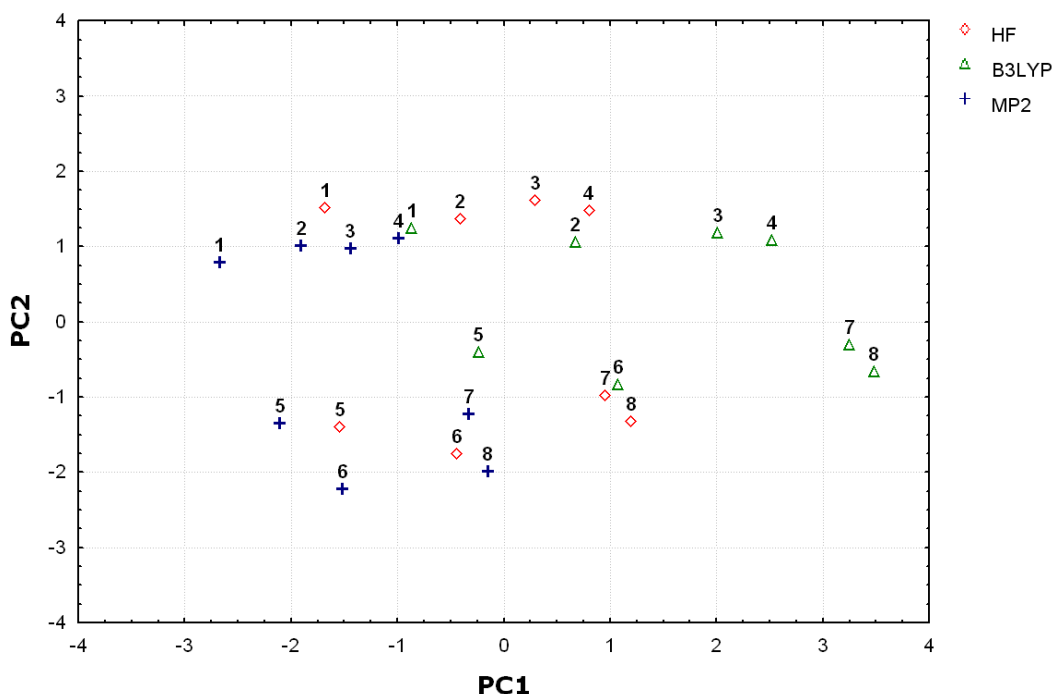


Figura VIII-6. Gráfico da componente principal, PC1 e PC2, para a intensidade de estiramento C≡C em HC≡CHX com X= H, F, Cl, CN, CCH e CH₃.

VIII.C. Intensidades de Estiramento no Infravermelho H-C nos Etilenos mono-substituídos.

VIII.C.1. Planejamento Fatorial (FD) 2^4 , das Intensidades de Estiramento no Infravermelho H-C nos Etilenos mono-substituídos.

Os valores para as intensidades são apresentados na Tabela VIII-7.

Tabela VIII-7. Intensidade de estiramento H-C para os etilenos mono-substituídos. Os números são dados em Km.mol^{-1} .

Tipo de cálculo	Conjunto de base	H ₂ -CCHCH ₃	H ₂ -CCHH	H ₂ -CCHCl	H ₂ -CCHF	H ₂ -CCHCN
HF	6-31G	31,5	43,1	7,5	8,5	5,6
	6-311G	39,5	52,7	10,3	12,4	8,9
	6-31++G	29,4	38,6	6,5	4,9	4,6
	6-311++G	34,9	46,0	8,9	8,8	7,2
	6-31G(d,p)	27,9	38,4	6,9	7,6	3,8
	6-311G(d,p)	27,7	36,4	7,6	7,4	3,4
	6-31++G(d,p)	24,9	33,0	5,7	6,0	2,6
	6-311++G(d,p)	24,2	31,4	5,7	5,6	2,5
B3LYP	6-31G	29,7	42,4	6,3	6,0	5,8
	6-311G	35,0	49,4	8,8	8,0	7,9
	6-31++G	28,6	39,7	5,7	4,0	1,1
	6-311++G	31,1	43,4	7,0	5,4	1,1
	6-31G(d,p)	21,9	30,9	3,4	3,9	2,6
	6-311G(d,p)	22,3	30,6	3,5	3,6	2,4
	6-31++G(d,p)	20,6	28,1	3,0	2,5	1,9
	6-311++G(d,p)	19,2	25,6	2,7	2,1	1,5
MP2	6-31G	28,3	41,2	6,2	5,1	8,0
	6-311G	32,7	46,5	8,8	6,8	9,8
	6-31++G	28,3	39,1	5,9	3,5	7,1
	6-311++G	29,7	41,1	6,7	4,3	8,2
	6-31G(d,p)	16,9	24,5	2,3	1,9	2,4
	6-311G(d,p)	16,0	22,0	2,1	1,6	1,8
	6-31++G(d,p)	16,3	22,3	2,1	1,0	1,8
	6-311++G(d,p)	14,3	18,7	1,6	0,8	1,2

Na Tabela VIII-8 e na Tabela VIII-9, temos todos os efeitos produzidos por um planejamento fatorial 2^4 , para os métodos B3LYP e MP2, respectivamente.

Tabela VIII-8 Efeitos principais e de interação (Km.mol^{-1}) para a intensidade de estiramento H-C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo **B3LYP como correlação eletrônica.**

Efeito	H ₂ -CCHCH ₃	H ₂ -CCHH	H ₂ -CCHCl	H ₂ -CCHF	H ₂ -CCHCN	Média (εr)	Desvio Padrão
<i>I</i> ¹²⁵	28,0	38,1	6,2	6,0	3,9	16,5	15,6
1	2,4	2,7	1,2	1,2	0,9	1,7	0,8
2	-2,8	-4,8	-1,1	-2,3	-2,2	-2,6	1,3
3	-8,9	-12,6	-2,8	-2,4	-2,7	-5,9	4,6
4	-3,9	-3,7	-2,4	-3,2	-1,8	-3,0	0,9
12	-1,0	-0,9	-0,4	-0,1	-0,3	-0,5	0,4
13	-2,9	-4,3	-1,0	-1,6	-1,1	-2,2	1,4
14	-0,7	-0,7	-0,3	-0,6	-0,5	-0,5	0,2
23	0,1	0,2	0,1	0,7	1,3	0,5	0,5
24	0,5	0,7	0,2	0,4	-1,0	0,1	0,7
34	-1,2	-2,3	-1,0	-0,4	0,8	-0,8	1,1
123	0,4	0,5	0,0	0,1	0,4	0,3	0,2
124	-0,2	-0,5	-0,1	0,0	-0,2	-0,2	0,2
134	0,7	0,9	0,0	0,5	0,5	0,5	0,3
234	0,0	0,0	0,2	-0,3	1,2	0,2	0,5

Tabela VIII-9 Efeitos principais e de interação (Km.mol⁻¹) para a intensidade de estiramento H-C nas moléculas. Os efeitos são numerados de acordo com a Tabela V-1. Aqueles representados por mais de um número são efeitos de interação. Resultados tendo MP2 como correlação eletrônica.

Efeito	H ₂ -CCHCH ₃	H ₂ -CCHH	H ₂ -CCHCl	H ₂ -CCHF	H ₂ -CCHCN	Média (εr)	Desvio Padrão
<i>I</i> ¹²⁶	26,4	35,9	5,9	5,4	4,9	15,7	14,5
1	1,9	1,8	1,1	1,2	0,9	1,4	0,5
2	-2,3	-4,3	-1,1	-2,0	-1,0	-2,2	1,3
3	-10,8	-15,2	-3,4	-2,8	-5,0	-7,4	5,4
4	-7,2	-8,0	-2,9	-4,5	0,2	-4,5	3,3
12	-0,9	-0,8	-0,4	-0,1	-0,1	-0,5	0,4
13	-2,9	-4,3	-1,0	-1,4	-1,3	-2,2	1,4
14	-1,2	-1,5	-0,4	-0,7	-0,5	-0,9	0,5
23	0,1	0,3	0,1	0,8	0,3	0,3	0,3
24	1,0	1,1	0,3	0,6	0,1	0,6	0,4
34	-3,1	-4,9	-1,5	-0,8	-1,5	-2,4	1,7
123	0,5	0,6	0,2	0,1	0,2	0,3	0,2
124	-0,1	-0,3	-0,1	-0,1	0,0	-0,1	0,1
134	0,7	0,9	0,0	0,7	0,3	0,5	0,4
234	0,1	0,2	0,3	-0,2	0,1	0,1	0,2

Destas Tabelas e Figuras podemos verificar que: (i) todos os quatro fatores principais são significativos, especialmente o efeito de polarização, enquanto o único efeito de interação importante é o **13** para ambos MP2 e B3LYP, tendo por base valores não inferiores a 1 Km.mol⁻¹. O efeito de interação **34** é apenas significativo quando o tratamento MP2 é empregado. (ii) aqui novamente os desvios-padrões são relativamente grandes, indicando que os efeitos dependem fortemente da natureza eletrônica do substituinte. Este último aspecto implica que, neste caso, não será possível discutir os efeitos com base nos seus valores médios. Apesar disto, é ainda possível ilustrar a importância dos efeitos principais e de interação **13** e **34** para as intensidades de estiramento H-C nos etilenos mono-substituídos através dos gráficos normais de probabilidade para a molécula C₂H₄ na Figura VIII-7 e na Figura VIII-8 para as

¹²⁶ Média global

correlações eletrônicas dadas pelo funcional B3LYP e MP2, respectivamente.

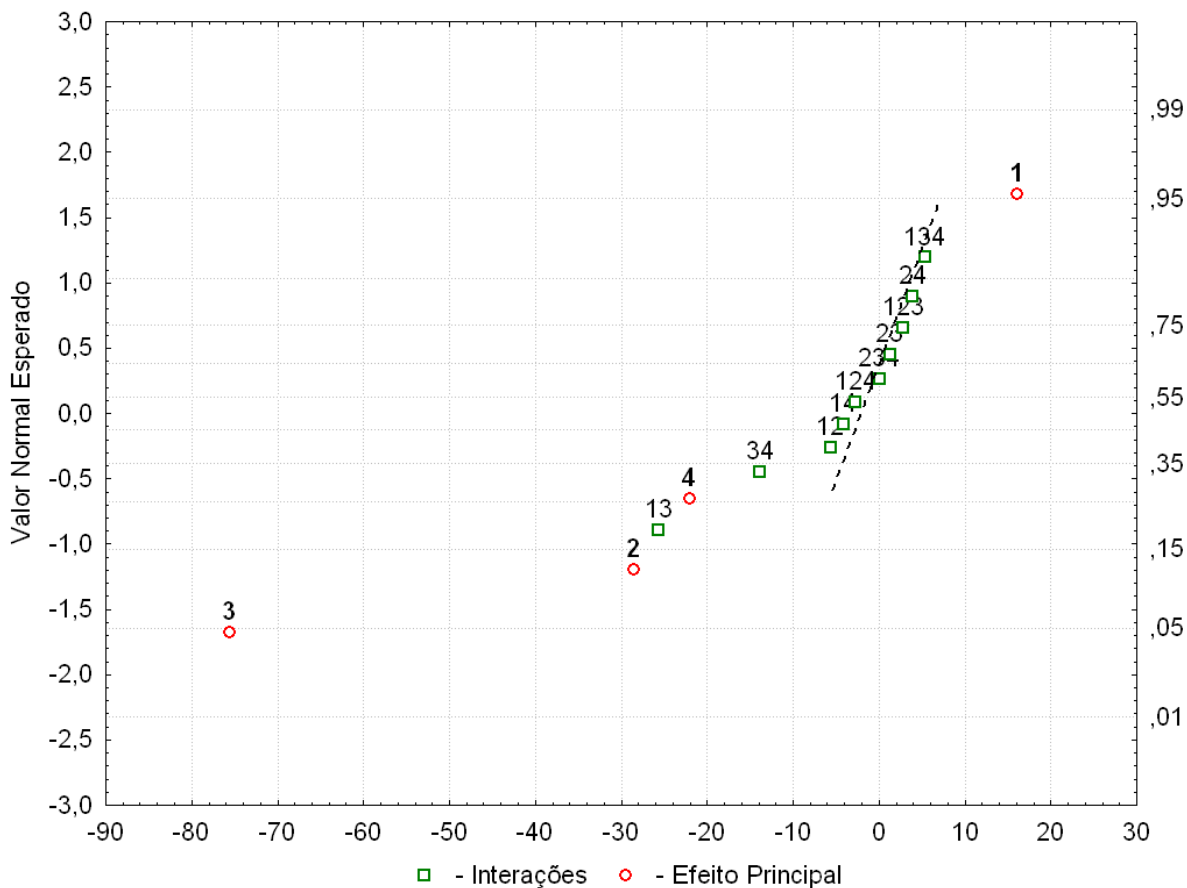


Figura VIII-7. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a intensidade de estiramento H-C no H_2CCH-H , quando o funcional da densidade B3LYP é utilizado para incluir a correlação eletrônica.

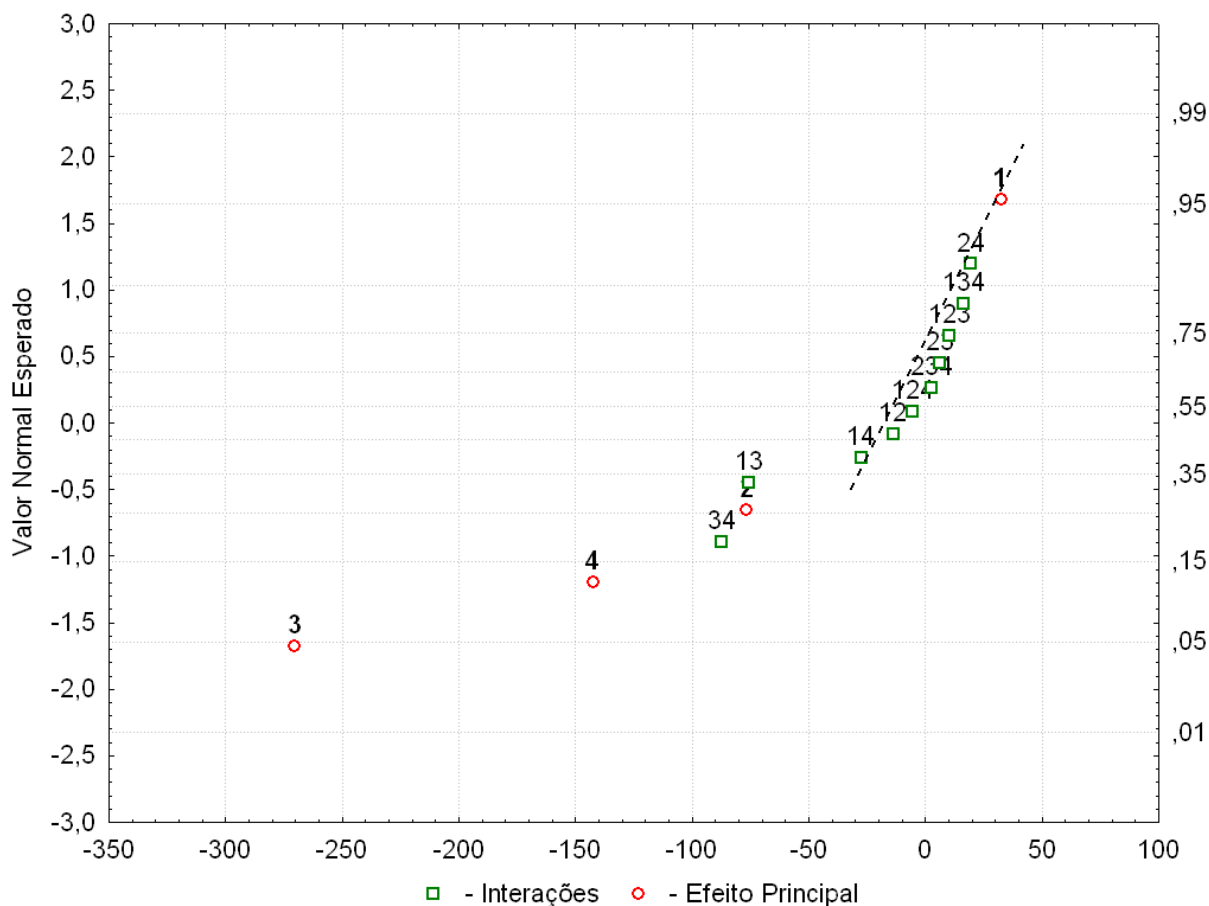


Figura VIII-8. Gráfico normal de probabilidade dos efeitos para a intensidade de estiramento H-C no H₂CCH-H, quando a correção MP2 é aplicada para incluir a correlação eletrônica.

Considerando ainda os dados na Tabela VIII-8 e na Tabela VIII-9, claramente podemos observar que os efeitos principais **2**, **3** e **4** quando presentes na função de onda diminuem os valores das intensidades de estiramento H-C, enquanto o efeito principal correspondente ao aumento de funções na camada de valência (efeito **1**) aumenta seus valores. É um comportamento relativamente diferente daquele verificado para as intensidades de estiramento H-C nos acetilenos mono-substituídos. Com respeito ao efeito de interação **13** quando presente no seu nível mais alto reduz os valores das intensidades de estiramento H-C, como pode ser visto na Tabela VIII-8 e na Tabela VIII-9, como ilustra a Figura VIII-9. Também para este efeito de interação **13**, aqui o comportamento é oposto daquele observado para as intensidades de estiramento H-C nos

acetilenos. Nesses últimos, quando no nível mais alto ambos os fatores **1** e **3**, o efeito de interação **13** aumenta os valores das intensidades H-C.

VIII. (a) O Efeito de Interação, **13**.

A interação de dois fatores entre funções de valência e polarização é melhor explicada pela Figura VIII-9, nele podemos ver também porque o efeito principal de aumento da camada de valência, **1**, não foi significativo é a interação com polarização foi. O aumento da camada de valência tem efeito diferente sobre as intensidades dependendo do nível em que estamos da inclusão de funções de polarização nos cálculos. Tem o efeito de diminuir as intensidades quando incluímos funções de polarização. cálculos com o funcional da densidade B3LYP sempre aumenta as intensidades de estiramento H-C em etilenos mono-substituídos sendo um pouco maior que os cálculos MP2.

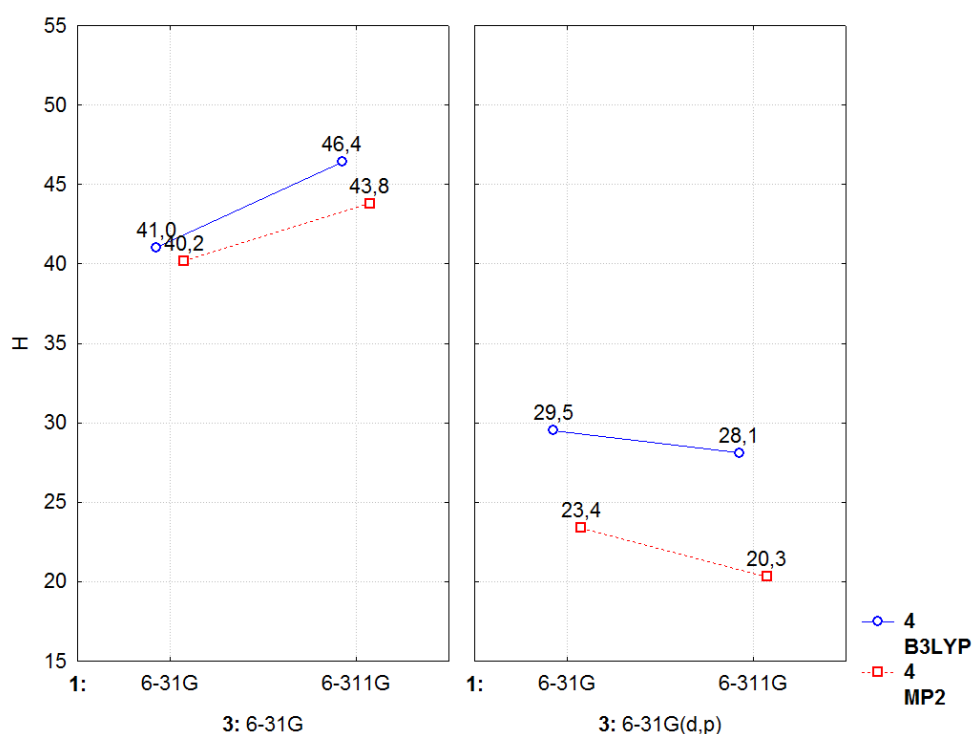


Figura VIII-9. Variação da resposta, interação **13**, com os níveis dos três fatores, para a intensidade de estiramento H-C no $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{H}$. Os números são dados em km/mol.

VIII.C.2. Análise de Componentes Principais (PCA).

A Figura VIII-10, mostra que as duas primeiras componentes principais PC1 e PC2 já descrevem 96,44% da variância total dos dados originais. PC1 contribui com 88,21%.

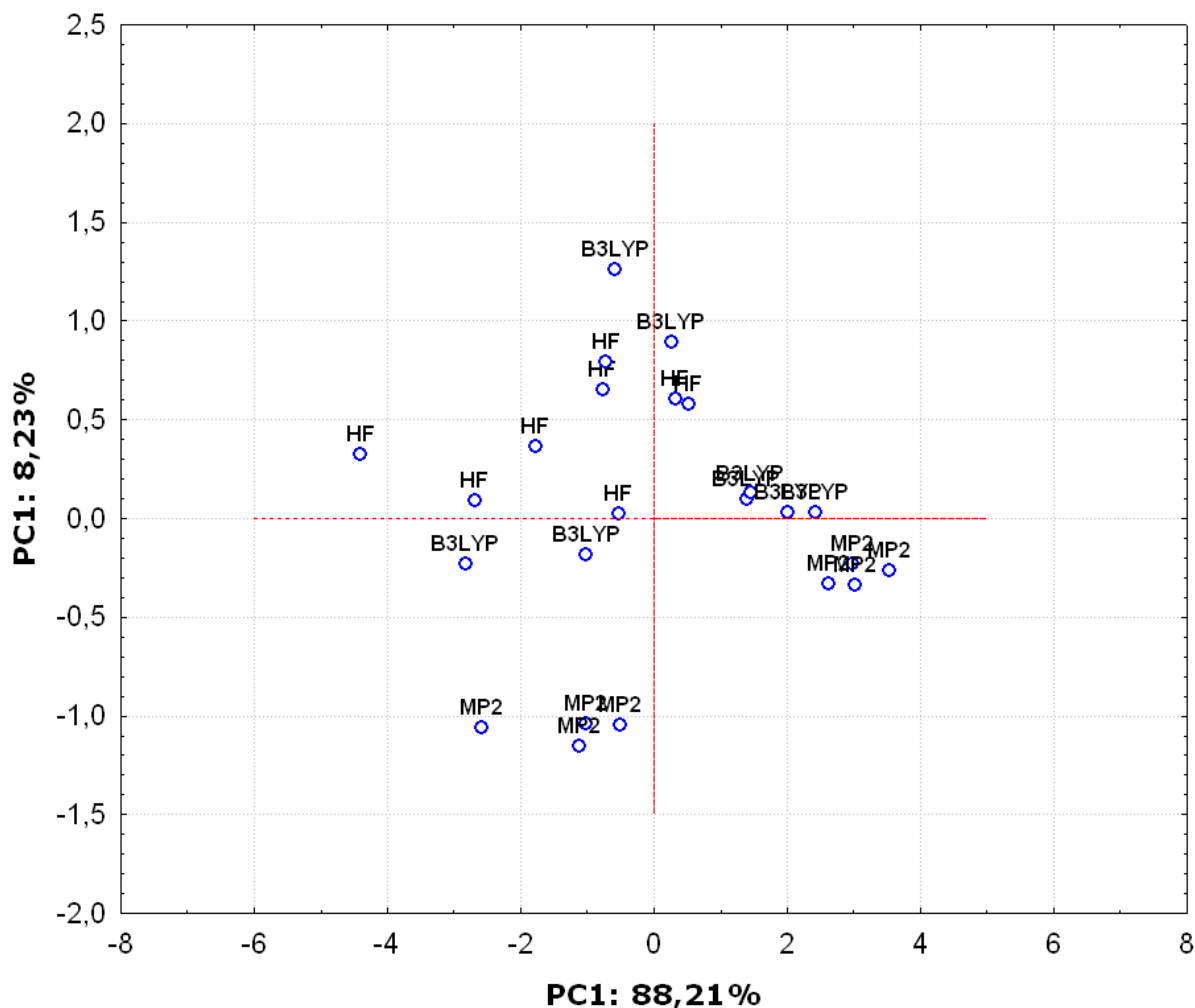


Figura VIII-10. Gráfico da componente principal, PC1 e PC2, auto-escalada para a intensidade de estiramento H-C em $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$ com X= H, F, Cl, CN e CH_3 .

As equações VIII-4 e VIII-5, nos mostram a contribuição que cada substituinte tem em cada uma das duas componentes.

$$\begin{aligned} \text{PC}_1 = & -0,469.A_{H-C}^{H_2-C=CH-CH_3} - 0,465.A_{H-C}^{H_2-C=CH-H} - 0,468.A_{H-C}^{H_2-C=CH-Cl} \\ & - 0,439.A_{H-C}^{H_2-C=CH-F} - 0,390.A_{H-C}^{H_2-C=CH-CN} \end{aligned} \quad \text{VIII-4}$$

$$\begin{aligned} \text{PC}_2 = & +0,131.A_{H-C}^{H_2-C=CH-CH_3} + 0,040.A_{H-C}^{H_2-C=CH-H} + 0,168.A_{H-C}^{H_2-C=CH-Cl} \\ & + 0,421.A_{H-C}^{H_2-C=CH-F} - 0,881.A_{H-C}^{H_2-C=CH-CN} \end{aligned} \quad \text{VIII-5}$$

A Figura VIII-11, mostra as duas componentes principais, nele podemos ver que PC1 em sua maioria separa os cálculos em dois agrupamentos, àqueles cálculos que possuem funções de polarização a direita de PC1 e a esquerda os cálculos onde as funções de polarização não estão presentes.

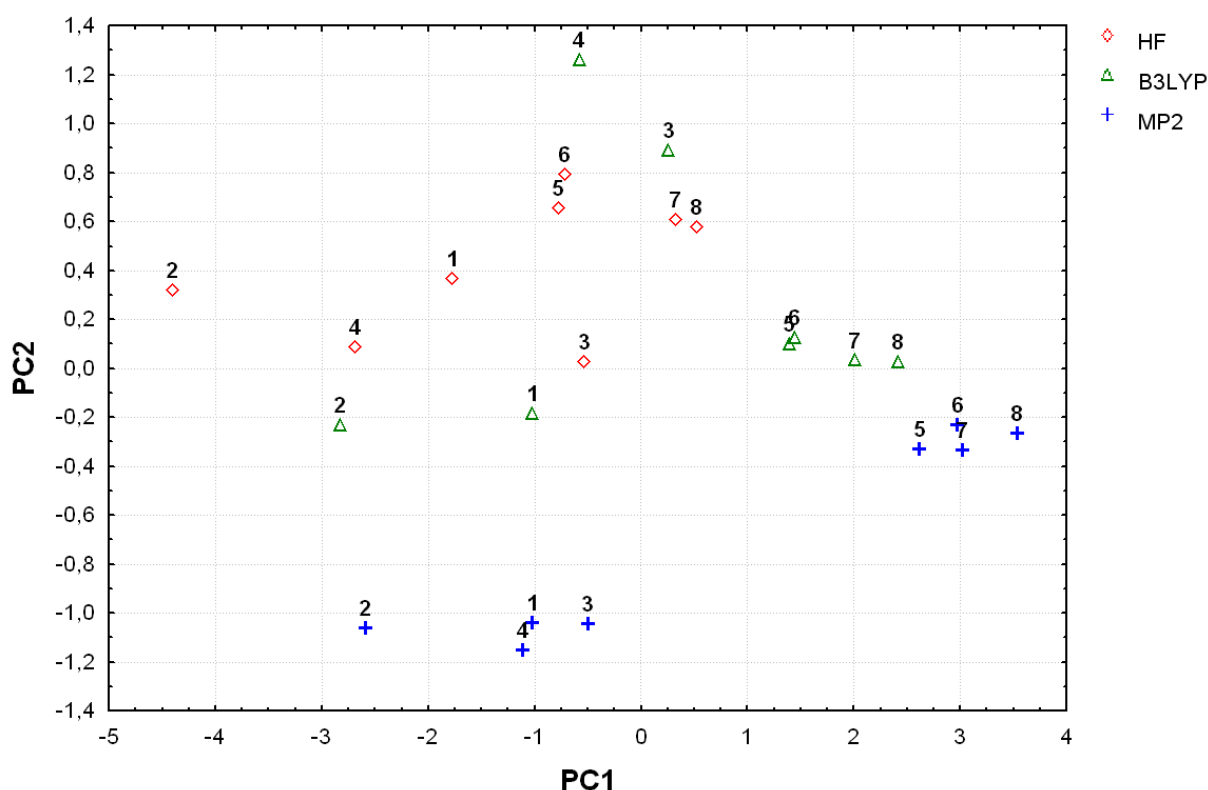


Figura VIII-11. Gráfico da componente principal, PC1, para a intensidade de a intensidade de estiramento H-C em $H_2C=CHX$ com X = H, F, Cl, CN e CH_3 .

Capítulo IX:
Análise Global dos Resultados e Comparação



IX. Análise Global dos Resultados e Comparação.

De acordo com o tipo de correlação eletrônica utilizada, B3LYP ou MP2, nos podemos usar um modelo simples para estimar as propriedades de interesse (distâncias e frequências) nos acetilenos e etilenos mono-substituídos usando os respectivos efeitos principais e de interação mais significativos, cujos valores para cada uma dessas propriedades foram determinados no Capítulo anterior.

IX.A. Distância de ligação H-C em H-C≡C-X.

IX.A.1. Resultado do Planejamento Fatorial (FD) 2⁴ da Ligação H-C nos acetilenos mono-substituídos.

A Tabela VI-2 e a Tabela VI-3, que tratam dos efeitos para a distância de ligação H-C, nos fornece os valores que usaremos nas equações IX-1 e IX-2.

$$r_{B3LYP}^{H-C} = \bar{r}_{B3LYP}^{H-C} + [(\varepsilon f)_1/2]\Delta(\mathbf{1}) + [(\varepsilon f)_3/2]\Delta(\mathbf{3}) + [(\varepsilon f)_4/2]\Delta(\mathbf{4}) + [(\varepsilon f)_{34}/2]\Delta(\mathbf{34}) \quad \text{IX-1}$$

e

$$r_{MP2}^{H-C} = \bar{r}_{MP2}^{H-C} + [(\varepsilon f)_1/2]\Delta(\mathbf{1}) + [(\varepsilon f)_4/2]\Delta(\mathbf{4}) + [(\varepsilon f)_{13}/2]\Delta(\mathbf{13}) + [(\varepsilon f)_{34}/2]\Delta(\mathbf{34}) \quad \text{IX-2}$$

onde \bar{r}_{B3LYP}^{H-C} é a média para os valores obtidos das distâncias de ligação H-C nos cálculos HF e B3LYP, enquanto que \bar{r}_{MP2}^{H-C} representa os valores médios para os cálculos HF e MP2, ambos mostrados na Tabela IX-1. Além disso, $\Delta(\mathbf{1})$, $\Delta(\mathbf{2})$, $\Delta(\mathbf{3})$ e $\Delta(\mathbf{4})$ valem +1 quando o fator estiver no nível mais alto, ou seja, MP2/6-311++G(d,p) ou B3LYP/6-311++G(d,p) e -1 quando estiver no nível mais baixo, ou seja, HF/6-31G; o mesmo vale para os efeitos de interação. Assim as equações IX-1 e IX-2, ficam;

$$r_{B3LYP}^{H-C} = 1,061 - 0,0015.\Delta(\mathbf{1}) + 0,0013.\Delta(\mathbf{3}) + 0,0046\Delta(\mathbf{4}) - 0,0008.\Delta(\mathbf{34}) \quad \mathbf{IX-3}$$

e

$$r_{MP2}^{H-C} = 1,062 - 0,0009.\Delta(\mathbf{1}) + 0,0059.\Delta(\mathbf{4}) + 0,0008.\Delta(\mathbf{13}) - 0,0021.\Delta(\mathbf{34}) \quad \mathbf{IX-4}$$

As distâncias de ligação H-C estimadas pelas equações IX-3 e IX-4, estão mostradas na Tabela IX-1 para HCN que não fez parte do conjunto de treinamento. Além disso, os coeficientes nessas duas equações são metade dos seus efeitos médios indicados na Tabela VI-2 e na Tabela VI-3 para B3LYP e MP2. **Isto se aplica também para as demais equações apresentadas neste capítulo.**

Tabela IX-1. Valores calculados e previstos para as distâncias de estiramento H-C na molécula HCN. Os valores previstos foram obtidos das equações IX-3 e IX-4. Unidades em Å.

Nível de cálculo	Conjunto de Base	H-CN	
		calculado	Previsto
HF	6-31G	1,053	1,056 ^a
	6-311G	1,052	1,053 ^a
	6-31++G	1,054	1,056 ^a
	6-311++G	1,052	1,053 ^a
	6-31G(d,p)	1,059	1,060 ^a
	6-311G(d,p)	1,058	1,057 ^a
	6-31++G(d,p)	1,060	1,060 ^a
	6-311++G(d,p)	1,058	1,057 ^a
MP2	6-31G	1,070	1,072
	6-311G	1,068	1,069
	6-31++G	1,072	1,072
	6-311++G	1,069	1,069
	6-31G(d,p)	1,065	1,066
	6-311G(d,p)	1,067	1,066
	6-31++G(d,p)	1,067	1,066
	6-311++G(d,p)	1,068	1,066
B3LYP	6-31G	1,067	1,067
	6-311G	1,064	1,064
	6-31++G	1,068	1,067
	6-311++G	1,064	1,064
	6-31G(d,p)	1,069	1,068
	6-311G(d,p)	1,066	1,065
	6-31++G(d,p)	1,071	1,068
	6-311++G(d,p)	1,067	1,065
	\bar{r}_{MP2}^{H-C}	1,062 ^c	
	\bar{r}_{B3LYP}^{H-C}	1,061 ^d	
	rms_{MP2}^{H-C}	0,0045	
	rms_{B3LYP}^{H-C}	0,0045	
Exp.		1,064 ^e	

^aValores previstos usando a equação IX-4 (\bar{r}_{MP2}^{H-C}).

^cMédia dos valores calculados (HF-MP2).

^dMédia dos valores calculados (HF-B3LYP).

^e Ref. [216]

^fRoot mean square error (rms) = $[\sum(y_{calc} - y_{pred})^2/n]^{1/2}$; n=24.

O sucesso deste modelo simplificado, representado pelas equações IX-3 e IX-4, em reproduzir os valores calculados para cada função de onda pode ser avaliado pela Figura IX-1, onde os valores previstos para as distâncias de estiramento H-C são plotados contra os seus valores calculados para a molécula HCN, que não fez parte das cinco moléculas usadas no planejamento fatorial 2^4 . Há uma boa correlação linear entre ambos os valores calculados e previstos, cujos valores numéricos são apresentados na Tabela IX-1.

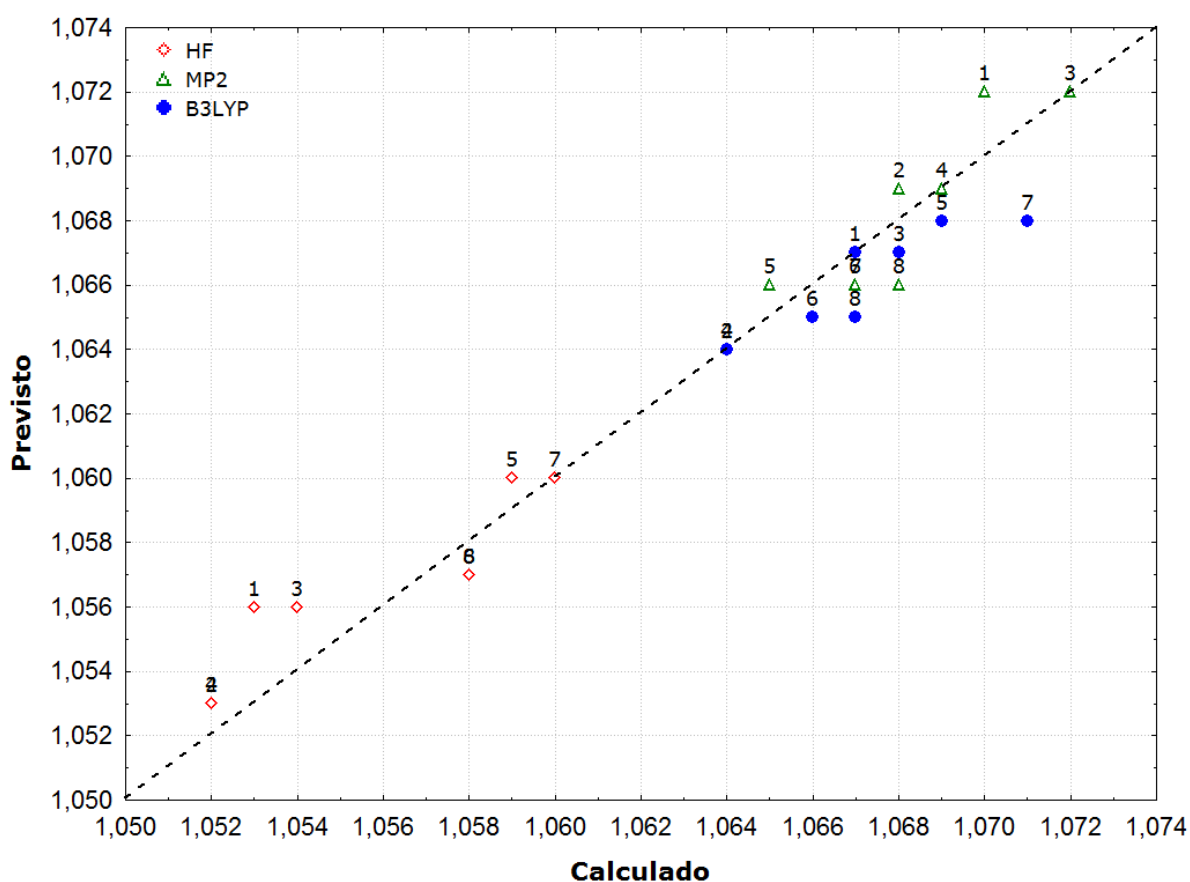


Figura IX-1. Gráfico da distância de estiramento H-C prevista pelas equações IX-3 e IX-4 contra os correspondentes valores calculados para HCN. Ambos os valores calculado e previsto são mostrados na Tabela IX-1. O coeficiente de correlação (R^2) é 0,9548. Os números são dados em Å.

IX.B. Distância de ligação C≡C em H-C≡C-X.**IX.B.1. Resultado do Planejamento Fatorial (FD) 2⁴ da Ligação C≡C nos acetilenos mono-substituídos.**

A Tabela VI-6 e a Tabela VI-7, mostram os valores para os efeitos das distâncias de ligação C≡C, que foram usados nas equações IX-5 e IX-6.

$$r_{B3LYP}^{C\equiv C} = \bar{r}_{B3LYP}^{C\equiv C} + [(\varepsilon f)_1/2]\Delta(\mathbf{1}) + [(\varepsilon f)_2/2]\Delta(\mathbf{2}) + [(\varepsilon f)_3/2]\Delta(\mathbf{3}) + [(\varepsilon f)_4/2]\Delta(\mathbf{4}) + [(\varepsilon f)_{13}/2]\Delta(\mathbf{13}) + [(\varepsilon f)_{14}/2]\Delta(\mathbf{14}) \quad \text{IX-5}$$

e

$$r_{MP2}^{C\equiv C} = \bar{r}_{MP2}^{C\equiv C} + [(\varepsilon f)_1/2]\Delta(\mathbf{1}) + [(\varepsilon f)_2/2]\Delta(\mathbf{2}) + [(\varepsilon f)_3/2]\Delta(\mathbf{3}) + [(\varepsilon f)_4/2]\Delta(\mathbf{4}) + [(\varepsilon f)_{13}/2]\Delta(\mathbf{13}) + [(\varepsilon f)_{34}/2]\Delta(\mathbf{34}) \quad \text{IX-6}$$

Assim o modelo para estimar a distância C≡C fica;

$$r_{B3LYP}^{C\equiv C} = 1,200 - 0,0035.\Delta(\mathbf{1}) + 0,0007.\Delta(\mathbf{2}) - 0,0023.\Delta(\mathbf{3}) + 0,0101.\Delta(\mathbf{4}) + 0,0006.\Delta(\mathbf{13}) - 0,0005.\Delta(\mathbf{14}) \quad \text{IX-7}$$

e

$$r_{MP2}^{C\equiv C} = 1,208 - 0,0031.\Delta(\mathbf{1}) + 0,0007.\Delta(\mathbf{2}) - 0,0036.\Delta(\mathbf{3}) + 0,0187.\Delta(\mathbf{4}) + 0,0013.\Delta(\mathbf{13}) - 0,0010.\Delta(\mathbf{34}) \quad \text{IX-8}$$

As distâncias de ligação C≡C estimadas pelas equações IX-7 e IX-8, estão mostradas na Tabela IX-2.

Tabela IX-2. Valores calculados e previstos para as distâncias de estiramento $C\equiv C$ na molécula $CH_3C\equiv CCH_3$. Os valores previstos foram obtidos das equações IX-7 e IX-8. Unidades em Å.

Nível de cálculo	Conjunto de Base	$CH_3C\equiv CCH_3$	
		calculado	Previsto
HF	6-31G	1,196	1,196 ^a
	6-311G	1,190	1,187 ^a
	6-31++G	1,198	1,197 ^a
	6-311++G	1,190	1,188 ^a
	6-31G(d,p)	1,188	1,188 ^a
	6-311G(d,p)	1,185	1,184 ^a
	6-31++G(d,p)	1,191	1,189 ^a
	6-311++G(d,p)	1,186	1,186 ^a
MP2	6-31G	1,234	1,235
	6-311G	1,225	1,226
	6-31++G	1,236	1,236
	6-311++G	1,226	1,228
	6-31G(d,p)	1,221	1,223
	6-311G(d,p)	1,219	1,220
	6-31++G(d,p)	1,224	1,225
	6-311++G(d,p)	1,220	1,221
B3LYP	6-31G	1,214	1,216
	6-311G	1,208	1,207
	6-31++G	1,217	1,217
	6-311++G	1,209	1,208
	6-31G(d,p)	1,209	1,210
	6-311G(d,p)	1,203	1,204
	6-31++G(d,p)	1,212	1,212
	6-311++G(d,p)	1,204	1,205
	$\bar{r}_{MP2}^{C\equiv C}$	1,208 ^c	
	$\bar{r}_{B3LYP}^{C\equiv C}$	1,200 ^d	
	$rms_{MP2}^{C\equiv C}$	0,0045	
	$rms_{B3LYP}^{C\equiv C}$	0,0040	
Exp.		1,214 ^e	

^aValores previstos usando a equação IX-8 ($\bar{r}_{MP2}^{C\equiv C}$).

^cMédia dos valores calculados (HF-MP2).

^dMédia dos valores calculados (HF-B3LYP).

^e Ref. [216]

^fRoot mean square error (rms) = $[\sum(y_{calc} - y_{pred})^2/n]^{1/2}$; n=24.

O modelo simplificado, representado pelas equações IX-7 e IX-8, é mostrado na Figura IX-2, onde os valores estimados para as distâncias de estiramento $C\equiv C$ são plotados contra os seus valores calculados para a molécula $CH_3C\equiv CCH_3$, que não foi usada no conjunto de treinamento. Há uma boa correlação linear entre ambos os valores calculados e previstos, cujos valores numéricos são apresentados na Tabela IX-2.

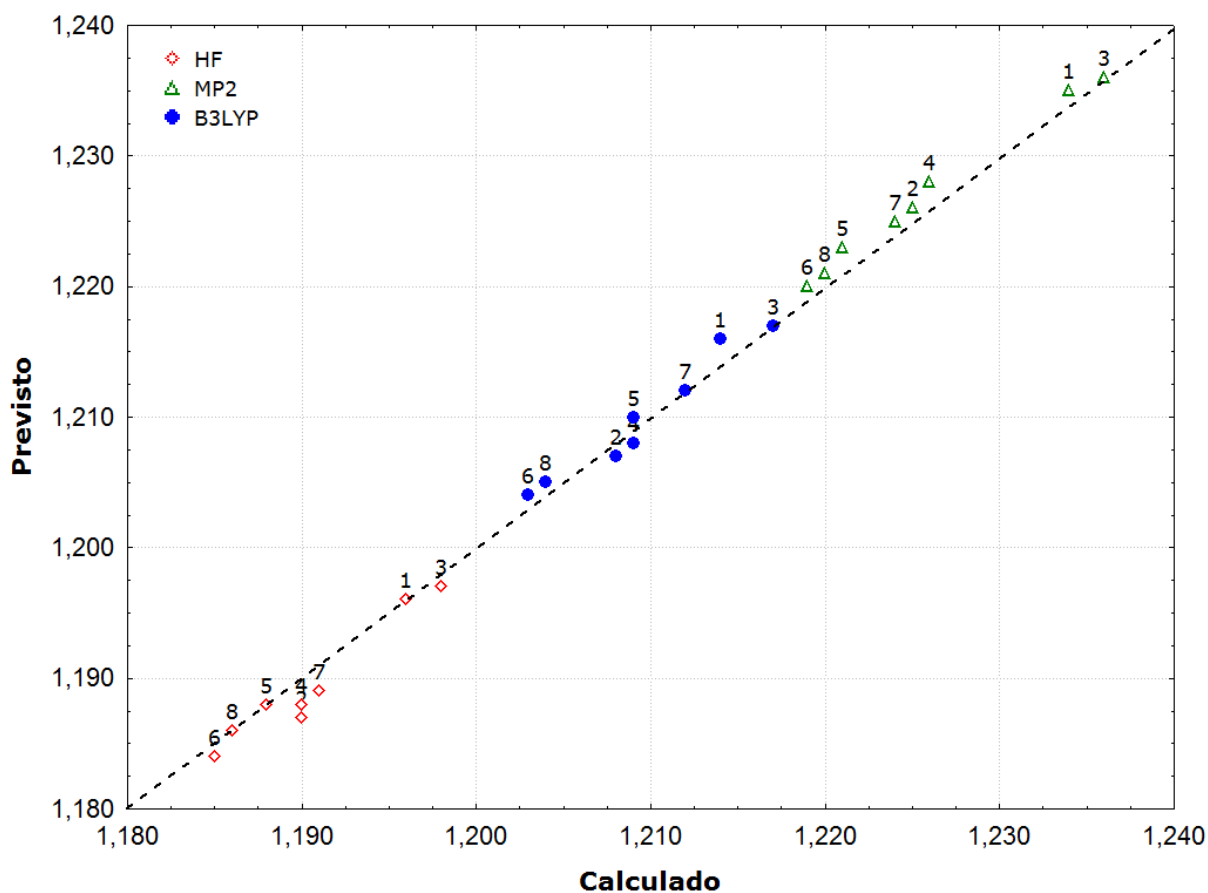


Figura IX-2. Gráfico da distância de estiramento $C\equiv C$ prevista pelas equações IX-7 e IX-8 contra os correspondentes valores calculados para $CH_3C\equiv CCH_3$. Ambos os valores calculado e previsto são mostrados na Tabela IX-2. O coeficiente de correlação (R^2) é 0,9961. Os números são dados em Å.

IX.C. Distância de ligação H-C em H₂C=CXH.

IX.C.1. Resultado do Planejamento Fatorial (FD) 2⁴ da Ligação H-C nos Etilenos mono-substituídos.

A Tabela VI-10 e a Tabela VI-11, que tratam dos efeitos para a distância de ligação H-C, nos fornece os valores que usaremos nas equações IX-9 e IX-10.

$$r_{B3LYP}^{H-C} = \bar{r}_{B3LYP}^{H-C} + [(\varepsilon f)_1/2]\Delta(\mathbf{1}) + [(\varepsilon f)_3/2]\Delta(\mathbf{3}) + [(\varepsilon f)_4/2]\Delta(\mathbf{4}) + [(\varepsilon f)_{13}/2]\Delta(\mathbf{13}) + [(\varepsilon f)_{14}/2]\Delta(\mathbf{14}) + [(\varepsilon f)_{34}/2]\Delta(\mathbf{34}) \quad \text{IX-9}$$

e

$$r_{MP2}^{H-C} = \bar{r}_{MP2}^{H-C} + [(\varepsilon f)_3/2]\Delta(\mathbf{3}) + [(\varepsilon f)_4/2]\Delta(\mathbf{4}) + [(\varepsilon f)_{13}/2]\Delta(\mathbf{13}) + [(\varepsilon f)_{34}/2]\Delta(\mathbf{34}) \quad \text{IX-10}$$

Então, o modelo para estimar a distância H-C pode ser expresso por;

$$r_{B3LYP}^{H-C} = 1,0779 - 0,0008.\Delta(\mathbf{1}) + 0,0011.\Delta(\mathbf{3}) + 0,0053.\Delta(\mathbf{4}) + 0,0005.\Delta(\mathbf{13}) - 0,0005.(\mathbf{14}) - 0,0006.\Delta(\mathbf{34}) \quad \text{IX-11}$$

e

$$r_{MP2}^{H-C} = 1,0782 - 0,0004.\Delta(\mathbf{3}) + 0,0056.(\mathbf{4}) + 0,0012.\Delta(\mathbf{13}) - 0,0020.\Delta(\mathbf{34}) \quad \text{IX-12}$$

As distâncias de ligação H-C estimadas pelas equações IX-11 e IX-12 para H₂-CCHOH, não incluída no conjunto de treinamento, são mostradas na Tabela IX-3.

Tabela IX-3. Valores calculados e previstos para as distâncias de estiramento H-C em H₂-CCHOH. Os valores previstos foram obtidos das equações IX-11 e IX-12. Unidades em Å.

Nível de cálculo	Conjunto de Base	H ₂ -CCHOH	
		calculado	Previsto
HF	6-31G	1,0714	1,0718 ^a
	6-311G	1,0701	1,0703 ^a
	6-31++G	1,0718	1,0718 ^a
	6-311++G	1,0703	1,0703 ^a
	6-31G(d,p)	1,0745	1,0742 ^a
	6-311G(d,p)	1,0749	1,0745 ^a
	6-31++G(d,p)	1,0747	1,0742 ^a
	6-311++G(d,p)	1,0749	1,0745
MP2	6-31G	1,0869	1,0872
	6-311G	1,0836	1,0849
	6-31++G	1,0878	1,0872
	6-311++G	1,0843	1,0849
	6-31G(d,p)	1,0788	1,0802
	6-311G(d,p)	1,0832	1,0825
	6-31++G(d,p)	1,0797	1,0802
	6-311++G(d,p)	1,0836	1,0825
B3LYP	6-31G	1,0838	1,0845
	6-311G	1,0806	1,0810
	6-31++G	1,0844	1,0845
	6-311++G	1,0808	1,0810
	6-31G(d,p)	1,0843	1,0845
	6-311G(d,p)	1,0829	1,0828
	6-31++G(d,p)	1,0848	1,0845
	6-311++G(d,p)	1,0829	1,0828
	\bar{r}_{MP2}^{H-C}	1,0782 ^c	
	\bar{r}_{B3LYP}^{H-C}	1,0779 ^d	
	rms_{MP2}^{H-C}	0,0022	
	rms_{B3LYP}^{H-C}	0,0011	
Exp.		-----	

^aValores previstos usando a equação IX-11 (r_{B3LYP}^{H-C}).

^cMédia dos valores calculados (HF-MP2).

^dMédia dos valores calculados (HF-B3LYP).

^fRoot mean square error (rms) = $[\sum(y_{calc} - y_{pred})^2/n]^{1/2}$; n=24.

O sucesso desse modelo simplificado, representado pelas equações IX-11 e IX-12, é refletido pela Figura IX-3, onde os valores estimados para as distâncias de estiramento H-C são plotados contra os seus valores calculados para a molécula H₂-CCHOH. Há uma boa correlação linear entre ambos os valores calculados e previstos, cujos valores numéricos são apresentados na Tabela IX-3.

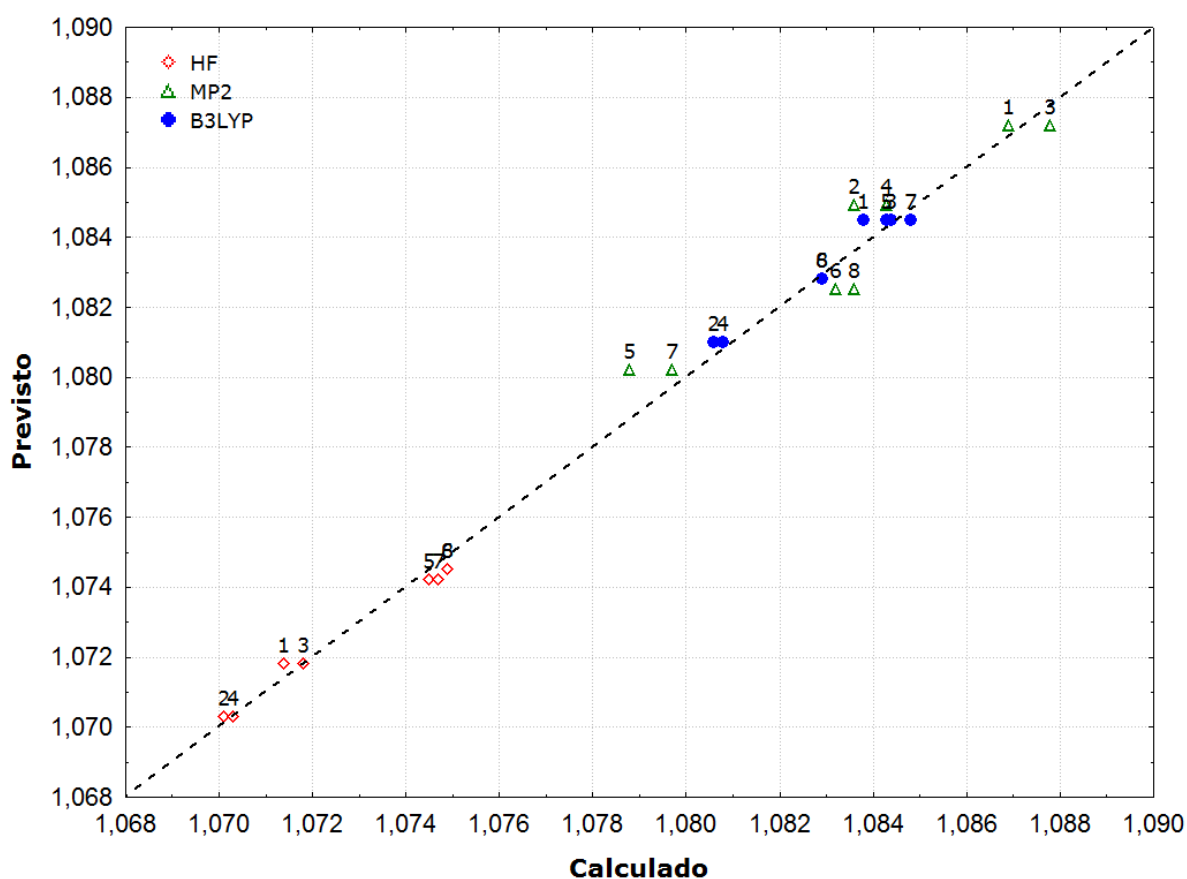


Figura IX-3. Gráfico da distância de estiramento H-C prevista pelas equações IX-11 e IX-12 contra os correspondentes valores calculados para H₂-CCHOH. Ambos os valores calculado e previsto são mostrados na Tabela IX-3. O coeficiente de correlação (R^2) é 0,9888. Os números são dados em Å.

IX.D. Distância de ligação C=C em H₂C=CXH.**IX.D.1. Resultado Planejamento Fatorial (FD) 2⁴ da Ligação C=C nos Etilenos mono-substituídos.**

A Tabela VI-14 e a Tabela VI-15, mostram os valores para os efeitos das distâncias de ligação C=C, que foram usados nas equações IX-13 e IX-14.

$$r_{B3LYP}^{C=C} = \bar{r}_{B3LYP}^{C=C} + [(\varepsilon f)_1/2]\Delta(\mathbf{1}) + [(\varepsilon f)_2/2]\Delta(\mathbf{2}) + [(\varepsilon f)_3/2]\Delta(\mathbf{3}) + [(\varepsilon f)_4/2]\Delta(\mathbf{4}) + [(\varepsilon f)_{12}/2]\Delta(\mathbf{12}) + [(\varepsilon f)_{14}/2]\Delta(\mathbf{14}) \quad \text{IX-13}$$

e

$$r_{MP2}^{C=C} = \bar{r}_{MP2}^{C=C} + [(\varepsilon f)_1/2]\Delta(\mathbf{1}) + [(\varepsilon f)_2/2]\Delta(\mathbf{2}) + [(\varepsilon f)_3/2]\Delta(\mathbf{3}) + [(\varepsilon f)_4/2]\Delta(\mathbf{4}) + [(\varepsilon f)_{13}/2]\Delta(\mathbf{13}) + [(\varepsilon f)_{34}/2]\Delta(\mathbf{34}) \quad \text{IX-14}$$

Logo, o modelo para estimar a distância C=C pode ser expresso por;

$$r_{B3LYP}^{C=C} = 1,3232 - 0,0019.\Delta(\mathbf{1}) + 0,0010.\Delta(\mathbf{2}) - 0,0014.\Delta(\mathbf{3}) + 0,0070.\Delta(\mathbf{4}) - 0,0004.\Delta(\mathbf{12}) - 0,0007.\Delta(\mathbf{14}) \quad \text{IX-15}$$

e

$$r_{MP2}^{C=C} = 1,3277 - 0,0013.\Delta(\mathbf{1}) + 0,0011.\Delta(\mathbf{2}) - 0,0060.\Delta(\mathbf{3}) + 0,0123.\Delta(\mathbf{4}) + 0,0012.\Delta(\mathbf{13}) - 0,0017.\Delta(\mathbf{34}) \quad \text{IX-16}$$

As distâncias de ligação C=C estimadas para H₂C=CHOH usando as pelas equações IX-15 e IX-16 são mostradas na Tabela IX-4.

Tabela IX-4. Valores calculados e previstos para as distâncias de estiramento C=C na molécula H₂C=CHOH. Os valores previstos foram obtidos das equações IX-15 e IX-16. Unidades em Å.

Nível de cálculo	Conjunto de Base	H ₂ C=CHOH	
		calculado	Previsto
HF	6-31G	1,3164	1,3181 ^a
	6-311G	1,3137	1,3132 ^a
	6-31++G	1,3190	1,3203 ^a
	6-311++G	1,3149	1,3154 ^a
	6-31G(d,p)	1,3146	1,3131 ^a
	6-311G(d,p)	1,3142	1,3128 ^a
	6-31++G(d,p)	1,3179	1,3153 ^a
	6-311++G(d,p)	1,3155	1,3150 ^a
MP2	6-31G	1,3455	1,3459
	6-311G	1,3395	1,3410
	6-31++G	1,3475	1,3481
	6-311++G	1,3403	1,3432
	6-31G(d,p)	1,3340	1,3343
	6-311G(d,p)	1,3364	1,3340
	6-31++G(d,p)	1,3366	1,3365
	6-311++G(d,p)	1,3371	1,3362
B3LYP	6-31G	1,3329	1,3328
	6-311G	1,3283	1,3284
	6-31++G	1,3346	1,3355
	6-311++G	1,3285	1,3297
	6-31G(d,p)	1,3312	1,3300
	6-311G(d,p)	1,3281	1,3256
	6-31++G(d,p)	1,3335	1,3327
	6-311++G(d,p)	1,3285	1,3269
	$\bar{r}_{MP2}^{C=C}$	1,3277 ^c	
	$\bar{r}_{B3LYP}^{C=C}$	1,3232 ^d	
	$rms_{MP2}^{C=C}$	0,0048	
	$rms_{B3LYP}^{C=C}$	0,0046	
Exp.		-----	

^aValores previstos usando a equação IX-16 ($r_{MP2}^{C=C}$).

^cMédia dos valores calculados (HF-MP2).

^dMédia dos valores calculados (HF-B3LYP).

^e Ref. [216]

^fRoot mean square error (rms) = $[\sum(y_{calc} - y_{pred})^2/n]^{1/2}$; n=24.

O resultado gráfico do modelo simplificado, representado pelas equações IX-15 e IX-16, é mostrado na Figura IX-4, onde os valores estimados para as distâncias C=C são plotados contra os seus valores calculados para a molécula $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOH}$. Onde verifica-se uma boa correlação linear entre ambos os valores calculados e previstos, cujos valores numéricos são apresentados na Tabela IX-4.

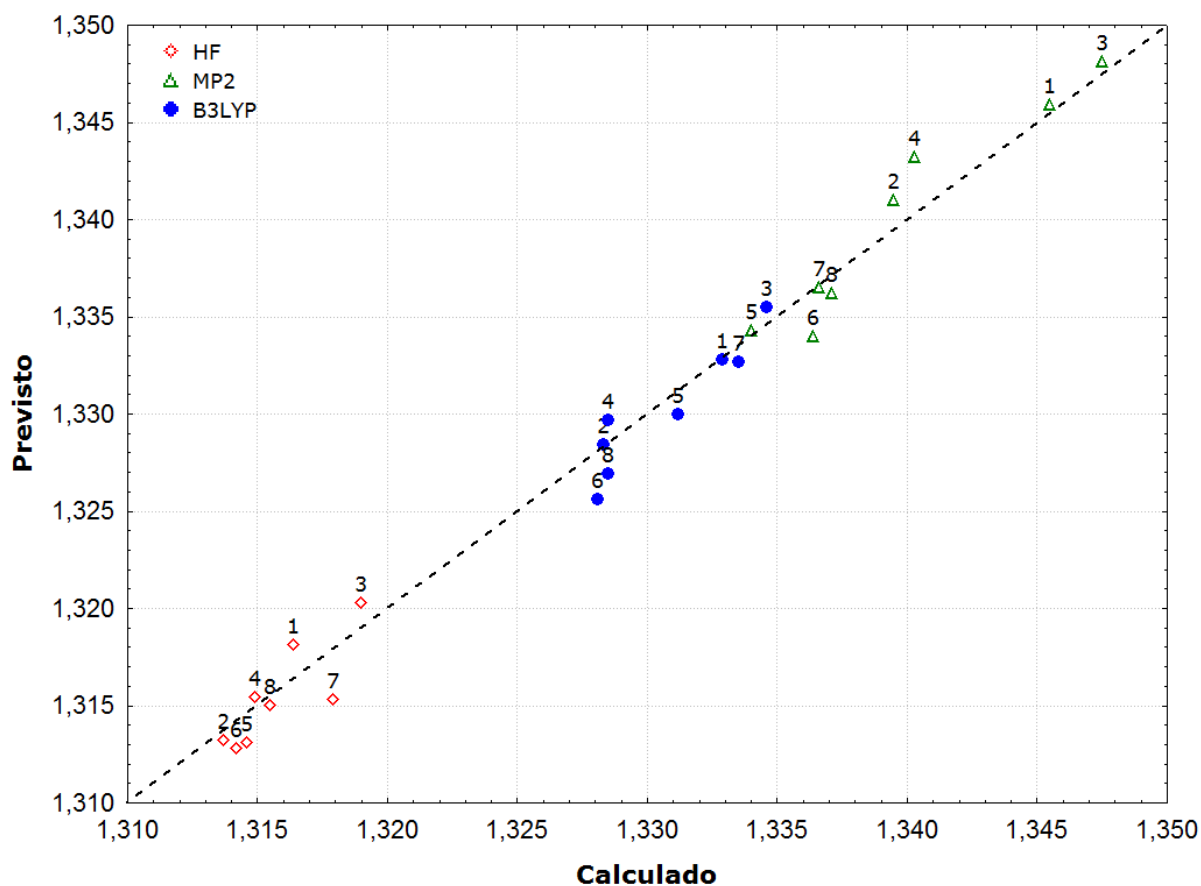


Figura IX-4. Gráfico da distância de estiramento C=C prevista pelas equações IX-15 e IX-16 contra os correspondentes valores calculados para $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOH}$. Ambos os valores calculado e previsto são mostrados na Tabela IX-4. O coeficiente de correlação (R^2) é 0,9843. Os números são dados em Å.

Analisando simultaneamente os modelos algébricos para as distâncias HC e CC em $\text{HC}\equiv\text{CX}$ e $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$ podemos em linhas gerais verificar que:

- I- Os valores médios dos efeitos mais significativos independem da natureza eletrônica do substituinte, seja usando o funcional B3LYP ou o tratamento MP2, como resultado observa-se pequenos valores nos seus desvios-padrões.
- II- O efeito de correlação eletrônica é de longe o mais significativo, produzindo quando empregado um aumento nas distâncias HC e CC. Por exemplo, quando o tratamento MP2 é usado, os valores do efeito **4** nas distâncias HC em $\text{HC}\equiv\text{CX}$ e $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$ são +0.0118 Å e +0.0112 Å, respectivamente, enquanto o segundo mais significativo é o efeito de interação **34** cujos correspondentes valores são -0.0043 Å e -0.0040 Å; ou seja, o efeito **4**, relativo ao emprego do tratamento MP2, é quase 3 vezes maior do que o segundo mais significativo.
- III- Os valores médios dos efeitos mais significativos variam relativamente pouco com o estado de hibridização do carbono para um dado nível de correlação empregado: B3LYP ou MP2. Por exemplo, quando o funcional B3LYP é empregado, os valores médios dos efeitos **1**, **3**, **4** e **34** nas distâncias HC em $\text{HC}\equiv\text{CX}$ são -0.0028 Å, +0.0026 Å, +0.0094 Å e -0.0015 Å, respectivamente, enquanto seus correspondentes valores em $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$ são -0.0016 Å, +0.0021 Å, +0.0105 Å e -0.0012 Å.

V- Considerando apenas os efeitos principais podemos esquematicamente representar como eles afetam as distâncias HC e CC em $\text{HC}\equiv\text{CX}$ e $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$ por:

	H-C \equiv C-X	H₂C = CHXincluindo efeito, 1 (Val)
B3LYP	(-) (-)	(-) (-)	
MP2	(-) (-)	(x) (-)	
	H-C \equiv C-X	H₂C = CHXincluindo efeito, 2 (Dif)
B3LYP	(x) (+)	(x) (+)	
MP2	(x) (+)	(x) (+)	
	H-C \equiv C-X	H₂C = CHXincluindo efeito, 3 (Pol)
B3LYP	(+) (-)	(+) (-)	
MP2	(x) (-)	(-) (-)	
	H-C \equiv C-X	H₂C = CHXincluindo efeito, 4 (Corr)
B3LYP	(+) (+)	(+) (+)	
MP2	(+) (+)	(+) (+)	

Legenda:

(+)= Aumenta a distância.

(-)= Diminui a distância.

(x)= Não é significativo

IX.E. Freqüência de Estiramento H-C nos Acetilenos mono-substituídos.

IX.E.1. Resultado do Planejamento Fatorial (FD) 2⁴ para a Freqüência de Estiramento H-C nos Acetilenos mono-substituídos.

A Tabela VII-2 e a Tabela VII-3, mostram os valores para os efeitos das freqüências de estiramento H-C assimétrica, que foram usados nas equações IX-17 e IX-18.

$$\nu_{B3LYP}^{H-C} = \bar{\nu}_{B3LYP}^{H-C} + [(\varepsilon f)_1/2]\Delta(\mathbf{1}) + [(\varepsilon f)_2/2]\Delta(\mathbf{2}) + [(\varepsilon f)_3/2]\Delta(\mathbf{3}) + [(\varepsilon f)_4/2]\Delta(\mathbf{4}) + [(\varepsilon f)_{13}/2]\Delta(\mathbf{13}) + [(\varepsilon f)_{34}/2]\Delta(\mathbf{34}) \quad \text{IX-17}$$

e

$$\nu_{MP2}^{H-C} = \bar{\nu}_{MP2}^{H-C} + [(\varepsilon f)_1/2]\Delta(\mathbf{1}) + [(\varepsilon f)_2/2]\Delta(\mathbf{2}) + [(\varepsilon f)_3/2]\Delta(\mathbf{3}) + [(\varepsilon f)_4/2]\Delta(\mathbf{4}) + [(\varepsilon f)_{14}/2]\Delta(\mathbf{14}) + [(\varepsilon f)_{34}/2]\Delta(\mathbf{34}) \quad \text{IX-18}$$

Assim o modelo para estimar a freqüências de estiramento H-C pode ser representado por;

$$\nu_{B3LYP}^{H-C} = 3560 - 10,8.\Delta(\mathbf{1}) - 3,4.\Delta(\mathbf{2}) - 7,8.\Delta(\mathbf{3}) - 79,9.\Delta(\mathbf{4}) + 4,0.\Delta(\mathbf{13}) + 4,6.\Delta(\mathbf{34}) \quad \text{IX-19}$$

e

$$\nu_{MP2}^{H-C} = 3563 - 14,5.\Delta(\mathbf{1}) - 4,7.\Delta(\mathbf{2}) + 10,2.\Delta(\mathbf{3}) - 76,8.\Delta(\mathbf{4}) - 3,2.\Delta(\mathbf{14}) + 22,6.\Delta(\mathbf{34}) \quad \text{IX-20}$$

As freqüências de estiramento H-C estimadas pelas equações IX-19 e IX-20 para HCN são mostradas na Tabela IX-5.

Tabela IX-5. Valores calculados e previstos para as freqüências de estiramento H-C na molécula HCN. Os valores previstos foram obtidos das equações IX-19 e IX-20. Unidades em Å.

Nível de cálculo	Conjunto de Base	H-CN	
		calculado	Previsto
HF	6-31G	3697	3668 ^a
	6-311G	3650	3646 ^a
	6-31++G	3681	3659 ^a
	6-311++G	3643	3636 ^a
	6-31G(d,p)	3653	3644 ^a
	6-311G(d,p)	3625	3621 ^a
	6-31++G(d,p)	3640	3634 ^a
	6-311++G(d,p)	3621	3612 ^a
MP2	6-31G	3478	3476
	6-311G	3429	3441
	6-31++G	3457	3467
	6-311++G	3418	3432
	6-31G(d,p)	3532	3542
	6-311G(d,p)	3492	3506
	6-31++G(d,p)	3514	3532
	6-311++G(d,p)	3483	3497
B3LYP	6-31G	3499	3502
	6-311G	3458	3472
	6-31++G	3487	3495
	6-311++G	3453	3466
	6-31G(d,p)	3480	3488
	6-311G(d,p)	3461	3474
	6-31++G(d,p)	3462	3481
	6-311++G(d,p)	3456	3467
	\bar{V}_{MP2}^{H-C}	3563 ^c	
	\bar{V}_{B3LYP}^{H-C}	3560 ^d	
	rms_{MP2}^{H-C}	46	
	rms_{B3LYP}^{H-C}	45	
Exp.		3311 ^e	

^aValores previstos usando a equação IX-20 (V_{MP2}^{H-C}).

^cMédia dos valores calculados (HF-MP2).

^dMédia dos valores calculados (HF-B3LYP).

^e Ref. [217]

^fRoot mean square error (rms) = $[\sum(y_{calc} - y_{pred})^2/n]^{1/2}$; n=24.

O sucesso do modelo simplificado, representado pelas equações IX-19 e IX-20, é mostrado na Figura IX-5, onde os valores estimados para as freqüências de estiramento H-C são plotados contra os seus valores calculados para a molécula HCN. Há uma boa correlação linear entre ambos os valores calculados e previstos, cujos valores numéricos são apresentados na Tabela IX-5.

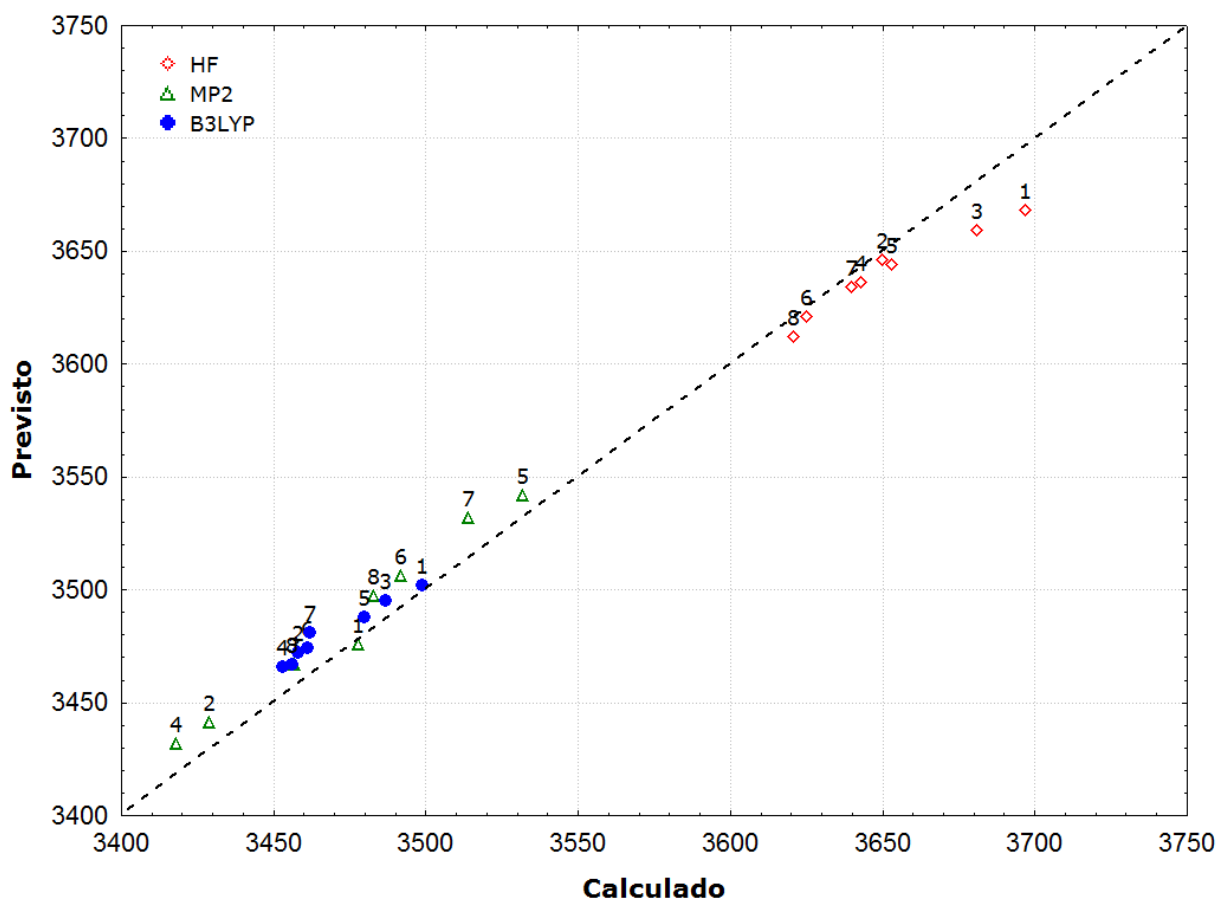


Figura IX-5. Gráfico das frequências de estiramento H-C prevista pelas equações IX-19 e IX-20 contra os correspondentes valores calculados para HCN. Ambos os valores calculado e previsto são mostrados na Tabela IX-5. O coeficiente de correlação (R^2) é 0,9945. Os números são dados em cm^{-1} .

IX.F. Frequência de Estiramento C≡C nos Acetilenos mono-substituídos.

IX.F.1. Resultado do Planejamento Fatorial (FD) 2⁴ para a Frequência de Estiramento C≡C nos Acetilenos mono-substituídos.

A Tabela VII-6 e a Tabela VII-7, mostram os valores para os efeitos das frequências de estiramento $\nu_{C \equiv C}$, que foram usados nas equações IX-21 e IX-22.

$$\nu_{B3LYP}^{C \equiv C} = \bar{\nu}_{B3LYP}^{C \equiv C} + [(\varepsilon f)_1/2]\Delta(\mathbf{1}) + [(\varepsilon f)_2/2]\Delta(\mathbf{2}) + [(\varepsilon f)_3/2]\Delta(\mathbf{3}) + [(\varepsilon f)_4/2]\Delta(\mathbf{4}) + [(\varepsilon f)_{12}/2]\Delta(\mathbf{12}) \quad \text{IX-21}$$

e

$$\nu_{MP2}^{C \equiv C} = \bar{\nu}_{MP2}^{C \equiv C} + [(\varepsilon f)_1/2]\Delta(\mathbf{1}) + [(\varepsilon f)_2/2]\Delta(\mathbf{2}) + [(\varepsilon f)_3/2]\Delta(\mathbf{3}) + [(\varepsilon f)_4/2]\Delta(\mathbf{4}) + [(\varepsilon f)_{12}/2]\Delta(\mathbf{12}) + [(\varepsilon f)_{34}/2]\Delta(\mathbf{34}) \quad \text{IX-22}$$

O modelo simplificado para as frequências de estiramento $\nu_{C \equiv C}$ pode ser representado por;

$$\nu_{B3LYP}^{C \equiv C} = 2451 - 8,5.\Delta(\mathbf{1}) - 6,7.\Delta(\mathbf{2}) + 13,0.\Delta(\mathbf{3}) - 85,2.\Delta(\mathbf{4}) + 3,0.\Delta(\mathbf{12}) \quad \text{IX-23}$$

e

$$\nu_{MP2}^{C \equiv C} = 2408 - 9,6.\Delta(\mathbf{1}) - 6,5.\Delta(\mathbf{2}) + 23,6.\Delta(\mathbf{3}) - 141,1.\Delta(\mathbf{4}) + 2,8.\Delta(\mathbf{12}) + 8,3.\Delta(\mathbf{34}) \quad \text{IX-24}$$

As frequências de estiramento C≡C estimadas pelas equações IX-23 e IX-24 para CH₃C≡CCH₃ são mostradas na Tabela IX-6.

Tabela IX-6. Valores calculados e previstos para as freqüências de estiramento $C\equiv C$ na molécula $CH_3C\equiv CCH_3$. Os valores previstos foram obtidos das equações IX-23 e IX-24. Unidades em \AA .

Nível de cálculo	Conjunto de Base	$CH_3C\equiv CCH_3$	
		calculado	Previsto
HF	6-31G	2554	2552 ^a
	6-311G	2527	2528 ^a
	6-31++G	2533	2534 ^a
	6-311++G	2519	2520 ^a
	6-31G(d,p)	2565	2583 ^a
	6-311G(d,p)	2544	2558 ^a
	6-31++G(d,p)	2542	2564 ^a
	6-311++G(d,p)	2534	2551 ^a
MP2	6-31G	2271	2254
	6-311G	2250	2229
	6-31++G	2252	2235
	6-311++G	2242	2221
	6-31G(d,p)	2315	2317
	6-311G(d,p)	2292	2293
	6-31++G(d,p)	2298	2299
	6-311++G(d,p)	2284	2285
B3LYP	6-31G	2382	2371
	6-311G	2352	2348
	6-31++G	2362	2352
	6-311++G	2344	2341
	6-31G(d,p)	2378	2397
	6-311G(d,p)	2365	2374
	6-31++G(d,p)	2358	2378
	6-311++G(d,p)	2357	2367
	$\bar{V}_{MP2}^{C\equiv C}$	2408 ^c	
	$\bar{V}_{B3LYP}^{C\equiv C}$	2451 ^d	
	$rms_{MP2}^{C\equiv C}$	39	
	$rms_{B3LYP}^{C\equiv C}$	41	
Exp.		2240 ^e	

^aValores previstos usando a equação IX-24 ($V_{MP2}^{C\equiv C}$).

^cMédia dos valores calculados (HF-MP2).

^dMédia dos valores calculados (HF-B3LYP).

^e Ref. [217]

^fRoot mean square error (rms) = $[\sum(y_{calc} - y_{pred})^2/n]^{1/2}$; n=24.

O modelo simplificado, representado pelas equações IX-23 e IX-24, é mostrado na Figura IX-6, onde os valores estimados para as freqüências de estiramento $C\equiv C$ são plotados contra os seus valores calculados para a molécula $CH_3C\equiv CCH_3$ que mostra boa correlação linear entre ambos os valores calculados e previstos, cujos valores numéricos são apresentados na Tabela IX-6.

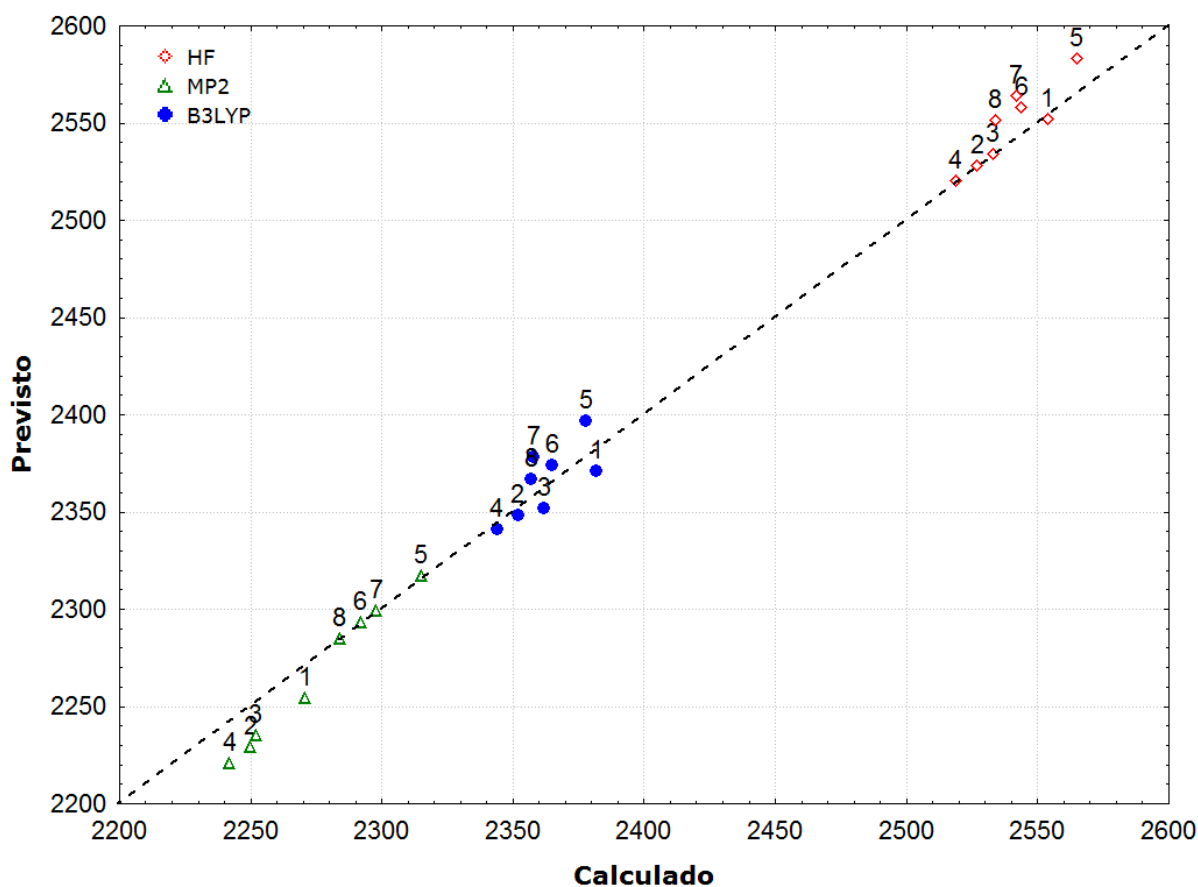


Figura IX-6. Gráfico das frequências de estiramento $C\equiv C$ prevista pelas equações IX-23 e IX-24 contra os correspondentes valores calculados para $CH_3C\equiv CCH_3$. Ambos os valores calculado e previsto são mostrados na Tabela IX-6. O coeficiente de correlação (R^2) é 0,9926. Os números são dados em cm^{-1} .

IX.G.Freqüência de Estiramento H-C nos Etilenos mono-substituídos.

IX.G.1. Resultado do Planejamento Fatorial (FD) 2⁴ para a Freqüência de Estiramento H-C nos Etilenos mono-substituídos.

A Tabela VII-10 e a Tabela VII-11, mostram os valores para os efeitos das freqüências de estiramento H-C assimétricas, que foram usados nas equações IX-25 e IX-26.

$$\nu_{B3LYP}^{H-C} = \bar{\nu}_{B3LYP}^{H-C} + [(\varepsilon f)_1/2]\Delta(\mathbf{1}) + [(\varepsilon f)_3/2]\Delta(\mathbf{3}) + [(\varepsilon f)_4/2]\Delta(\mathbf{4}) \quad \text{IX-25}$$

e

$$\nu_{MP2}^{H-C} = \bar{\nu}_{MP2}^{H-C} + [(\varepsilon f)_1/2]\Delta(\mathbf{1}) + [(\varepsilon f)_3/2]\Delta(\mathbf{3}) + [(\varepsilon f)_4/2]\Delta(\mathbf{4}) + [(\varepsilon f)_{34}/2]\Delta(\mathbf{34}) \quad \text{IX-26}$$

Então, o modelo para estimar as freqüências de estiramento H-C pode ser representado por;

$$\nu_{B3LYP}^{H-C} = 3344 - 32,7.\Delta(\mathbf{1}) - 10,6.\Delta(\mathbf{3}) - 160,4.\Delta(\mathbf{4}) \quad \text{IX-27}$$

e

$$\nu_{MP2}^{H-C} = 3367 - 43,9.\Delta(\mathbf{1}) + 27,6.\Delta(\mathbf{3}) - 116,1.\Delta(\mathbf{4}) + 43,9.\Delta(\mathbf{34}) \quad \text{IX-28}$$

As freqüências de estiramento H-C estimadas pelas equações IX-27 e IX-28 para H₂-C₂HOH são mostradas na Tabela IX-7.

Tabela IX-7. Valores calculados e previstos para as freqüências de estiramento H-C na molécula H₂-C₂HOH. Os valores previstos foram obtidos das equações IX-27 e IX-28. Unidades em Å.

Nível de cálculo	Conjunto de Base	H ₂ -C ₂ HOH	
		calculado	Previsto
HF	6-31G	3450	3455 ^a
	6-311G	3409	3411 ^a
	6-31++G	3446	3455 ^a
	6-311++G	3407	3411 ^a
	6-31G(d,p)	3427	3438 ^a
	6-311G(d,p)	3397	3395 ^a
	6-31++G(d,p)	3427	3438 ^a
	6-311++G(d,p)	3399	3395 ^a
MP2	6-31G	3306	3295
	6-311G	3257	3251
	6-31++G	3294	3295
	6-311++G	3250	3251
	6-31G(d,p)	3383	3366
	6-311G(d,p)	3322	3322
	6-31++G(d,p)	3373	3366
	6-311++G(d,p)	3318	3322
B3LYP	6-31G	3292	3285
	6-311G	3252	3253
	6-31++G	3286	3285
	6-311++G	3250	3253
	6-31G(d,p)	3279	3275
	6-311G(d,p)	3252	3242
	6-31++G(d,p)	3275	3275
	6-311++G(d,p)	3253	3242
	\bar{V}_{MP2}^{H-C}	3367 ^c	
	\bar{V}_{B3LYP}^{H-C}	3344 ^d	
	rms_{MP2}^{H-C}	24	
	rms_{B3LYP}^{H-C}	21	
Exp.		3122 ^e	

^aValores previstos usando a equação IX-28 (V_{MP2}^{H-C}).

^cMédia dos valores calculados (HF-MP2).

^dMédia dos valores calculados (HF-B3LYP).

^e Ref. [217]

^fRoot mean square error (rms) = $[\sum(y_{calc} - y_{pred})^2/n]^{1/2}$; n=24.

Representado pelas equações IX-27 e IX-28, o modelo simplificado, é mostrado na Figura IX-7, onde os valores estimados para as freqüências de estiramento H-C são plotados contra os seus valores calculados para a molécula $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOH}$. Onde podemos ver uma boa correlação linear entre ambos os valores calculados e previstos, cujos valores numéricos são apresentados na Tabela IX-7.

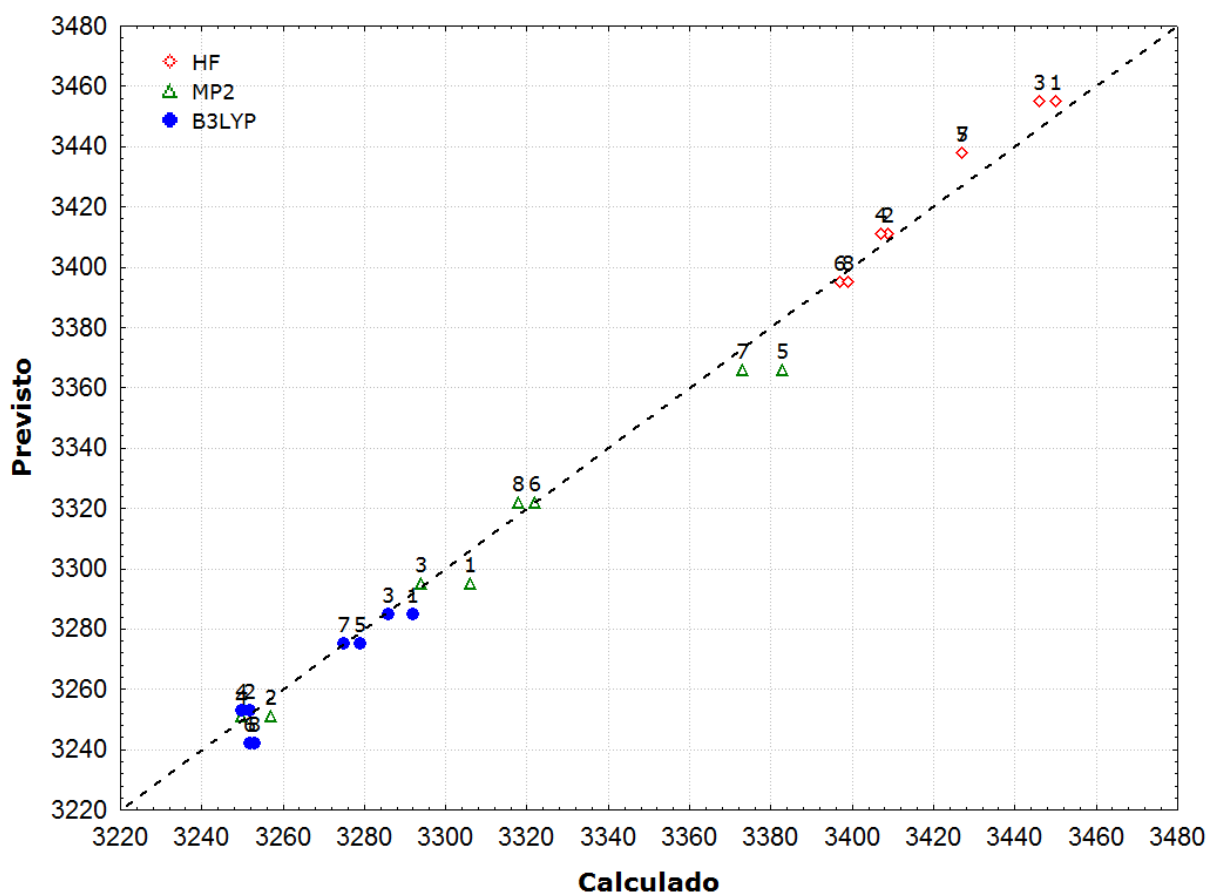


Figura IX-7. Gráfico das freqüências de estiramento H-C prevista pelas equações IX-27 e IX-28 contra os correspondentes valores calculados para $\text{H}_2\text{-C}_2\text{HOH}$. Ambos os valores calculado e previsto são mostrados na Tabela IX-7. O coeficiente de correlação (R^2) é 0,9928. Os números são dados em cm^{-1} .

IX.H.Freqüência de Estiramento C=C nos Etilenos mono-substituídos.

IX.H.1. Resultado do Planejamento Fatorial (FD) 2⁴ para a Freqüência de Estiramento C=C nos Etilenos mono-substituídos.

A Tabela VII-14 e a Tabela VII-15, mostram os valores para os efeitos das freqüências de estiramento C=C, que foram usados nas equações IX-29 e IX-30.

$$\nu_{B3LYP}^{C=C} = \bar{\nu}_{B3LYP}^{C=C} + [(\varepsilon f)_1/2]\Delta(\mathbf{1}) + [(\varepsilon f)_2/2]\Delta(\mathbf{2}) + [(\varepsilon f)_4/2]\Delta(\mathbf{4}) \quad \text{IX-29}$$

e

$$\nu_{MP2}^{C=C} = \bar{\nu}_{MP2}^{C=C} + [(\varepsilon f)_1/2]\Delta(\mathbf{1}) + [(\varepsilon f)_2/2]\Delta(\mathbf{2}) + [(\varepsilon f)_3/2]\Delta(\mathbf{3}) + [(\varepsilon f)_4/2]\Delta(\mathbf{4}) + [(\varepsilon f)_{34}/2]\Delta(\mathbf{34}) \quad \text{IX-30}$$

O modelo simplificado para as freqüências de estiramento C=C pode ser representado por;

$$\nu_{B3LYP}^{C=C} = 1806 - 21,3.\Delta(\mathbf{1}) - 13,9.\Delta(\mathbf{2}) - 141,3.\Delta(\mathbf{4}) \quad \text{IX-31}$$

e

$$\nu_{MP2}^{C=C} = 1802 - 24,8.\Delta(\mathbf{1}) - 13,9.\Delta(\mathbf{2}) + 20,7.\Delta(\mathbf{3}) - 153,3.\Delta(\mathbf{4}) + 11,0.\Delta(\mathbf{34}) \quad \text{IX-32}$$

As freqüências de estiramento C=C estimadas pelas equações IX-31 e IX-32 para H₂C=CHOH são mostradas na Tabela IX-8.

Tabela IX-8. Valores calculados e previstos para as freqüências de estiramento C=C na molécula H₂C=CHOH. Os valores previstos foram obtidos das equações IX-31 e IX-32. Unidades em Å.

Nível de cálculo	Conjunto de Base	H ₂ C=CHOH	
		calculado	Previsto
HF	6-31G	1901	1893 ^a
	6-311G	1871	1868 ^a
	6-31++G	1874	1879 ^a
	6-311++G	1855	1854 ^a
	6-31G(d,p)	1904	1903 ^a
	6-311G(d,p)	1878	1878 ^a
	6-31++G(d,p)	1877	1889 ^a
	6-311++G(d,p)	1863	1864 ^a
MP2	6-31G	1730	1729
	6-311G	1712	1704
	6-31++G	1701	1715
	6-311++G	1693	1690
	6-31G(d,p)	1771	1761
	6-311G(d,p)	1736	1736
	6-31++G(d,p)	1745	1747
	6-311++G(d,p)	1721	1722
B3LYP	6-31G	1756	1753
	6-311G	1730	1731
	6-31++G	1729	1739
	6-311++G	1716	1717
	6-31G(d,p)	1756	1753
	6-311G(d,p)	1732	1731
	6-31++G(d,p)	1730	1739
	6-311++G(d,p)	1719	1717
	$\nu_{MP2}^{C=C}$	1802 ^c	
	$\nu_{B3LYP}^{C=C}$	1806 ^d	
	$rms_{MP2}^{C=C}$	18	
	$rms_{B3LYP}^{C=C}$	15	
Exp.		1663 ^e	

^aValores previstos usando a equação IX-32 ($\nu_{MP2}^{C=C}$).

^cMédia dos valores calculados (HF-MP2).

^dMédia dos valores calculados (HF-B3LYP).

^e Ref. [217]

^fRoot mean square error (rms) = $[\sum(y_{calc} - y_{pred})^2/n]^{1/2}$; n=24.

O quanto o modelo simplificado, representado pelas equações IX-31 e IX-32, obteve sucesso em reproduzir os valores estimados é mostrado na Figura IX-8, onde estes valores para as distâncias de estiramento $C=C$ são plotados contra os seus valores calculados para a molécula $H_2C=CHOH$. Verifica-se uma boa correlação linear entre ambos os valores calculados e previstos, cujos valores numéricos são apresentados na Tabela IX-8.

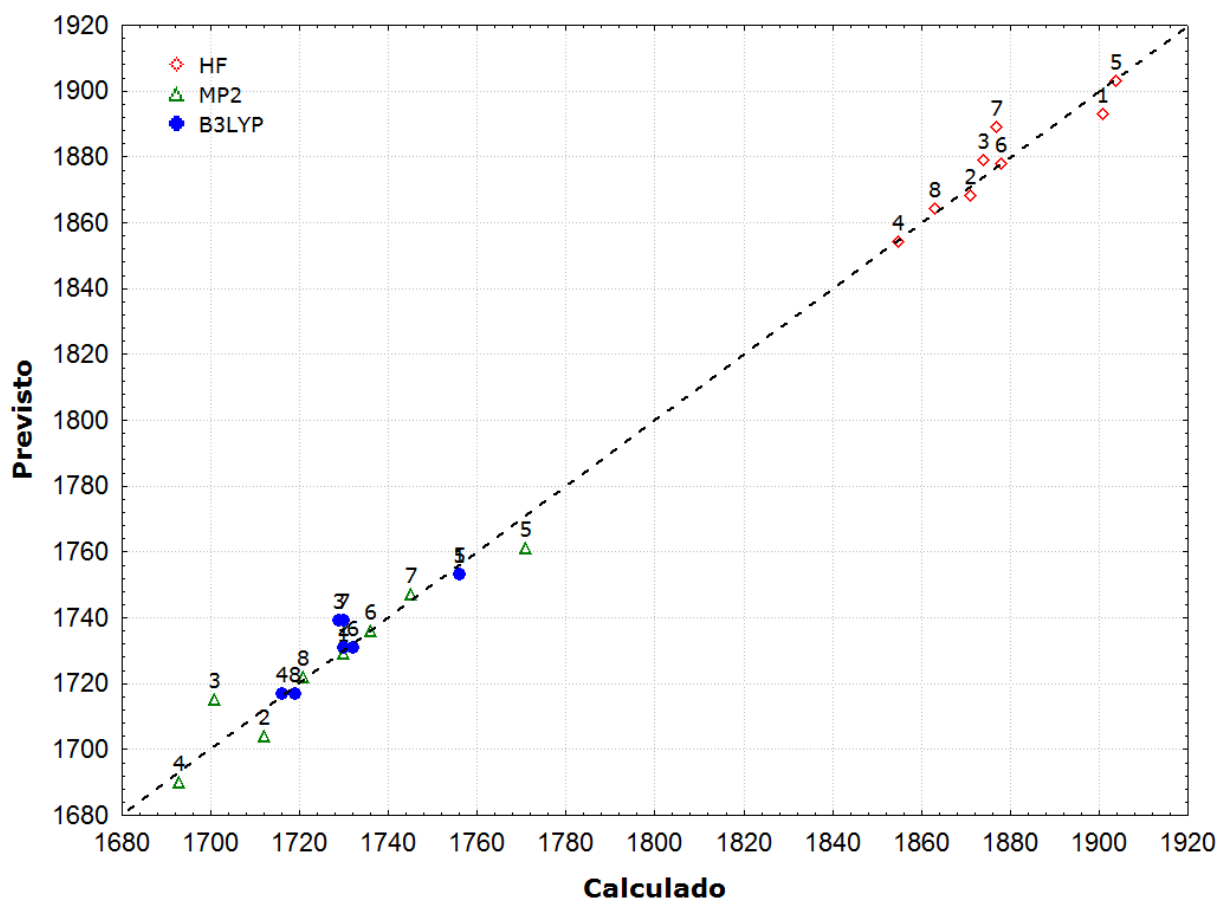


Figura IX-8. Gráfico das frequências de estiramento $C=C$ prevista pelas equações IX-31 e IX-32 contra os correspondentes valores calculados para $H_2C=CHOH$. Ambos os valores calculado e previsto são mostrados na Tabela IX-8. O coeficiente de correlação (R^2) é 0,9934. Os números são dados em cm^{-1} .

Analisando simultaneamente os modelos algébricos para as frequências de estiramento HC e CC em $\text{HC}\equiv\text{CX}$ e $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$ podemos em linhas gerais verificar que:

- I- Os valores médios dos efeitos mais significativos independem da natureza eletrônica do substituinte, seja usando o funcional B3LYP ou o tratamento MP2, isso em se tratando de acetilenos mono-substituídos, para os etilenos mono-substituídos a influencia da natureza do substituinte influencia um pouco estes efeitos, levando a um aumento dos respectivos desvios-padrão.
- II- O efeito de correlação eletrônica é de longe o mais significativo, produzindo quando empregado uma diminuição das frequências de estiramento HC e CC. Por exemplo, quando o funcional B3LYP é usado, os valores do efeito **4** nas frequências de estiramento HC em $\text{HC}\equiv\text{CX}$ e $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$ são $-159,7 \text{ cm}^{-1}$ e $-160,4 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, enquanto o segundo mais significativo é o efeito principal **1** cujos correspondentes valores são $-21,6 \text{ cm}^{-1}$ e $-32,7 \text{ cm}^{-1}$; ou seja, o efeito **4**, relativo ao emprego do tratamento B3LYP, é quase 5 vezes maior do que o segundo mais significativo.
- III- Os valores médios dos efeitos mais significativos variam relativamente pouco com o estado de hibridização do carbono para um dado nível de correlação empregado: B3LYP ou MP2. Por exemplo, quando o tratamento MP2 é empregado, os valores médios dos efeitos **1**, **3**, **4** e **34** nas distâncias HC em $\text{HC}\equiv\text{CX}$ são $-28,9 \text{ cm}^{-1}$, $+20,4 \text{ cm}^{-1}$, $-153,5 \text{ cm}^{-1}$ e $+45,1 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, enquanto seus correspondentes valores em $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$ são $-43,9 \text{ cm}^{-1}$, $+27,6 \text{ cm}^{-1}$, $-116,1 \text{ cm}^{-1}$ e $+43,9 \text{ cm}^{-1}$.

V- Considerando apenas os efeitos principais podemos esquematicamente representar como eles afetam as frequências de estiramento HC e CC em $\text{HC}\equiv\text{CX}$ e $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$ por:

	H-C \equiv C-X	H₂C = CHXincluindo efeito, 1 (Val)
B3LYP	(-) (-)	(-) (-)	
MP2	(-) (-)	(-) (-)	
	H-C \equiv C-X	H₂C = CHXincluindo efeito, 2 (Dif)
B3LYP	(-) (x)	(x) (-)	
MP2	(-) (x)	(x) (-)	
	H-C \equiv C-X	H₂C = CHXincluindo efeito, 3 (Pol)
B3LYP	(+) (-)	(-) (x)	
MP2	(+) (+)	(+) (+)	
	H-C \equiv C-X	H₂C = CHXincluindo efeito, 4 (Corr)
B3LYP	(-) (-)	(-) (-)	
MP2	(-) (-)	(-) (-)	

Legenda:

(+)= Aumenta a frequência.

(-)= Diminui a frequência.

(x)= Não é significativo

Capítulo X: Conclusões



X. Conclusões.

X.A. Comprimentos de Ligação nos Acetilenos e Etilenos Mono-substituídos.

A Tabela X-1, apresenta um resumo dos principais resultados obtidos no capítulo "VI. Comprimentos de Ligação H-C, C=C e C≡C", que trata, portanto, dos comprimentos de ligação. Neste Capítulo apresentamos e discutimos em detalhes os efeitos mais significativos resultantes do Planejamento Fatorial 2⁴ (FD), assim como determinamos as melhores funções de onda para estimar essas propriedades tomando como referência seus valores experimentais a partir de uma Análise de Componentes Principais (PCA).

Tabela X-1. Resumo dos resultados do Planejamento Fatorial 2⁴ (FD) e da Análise de Componentes Principais (PCA) para os Comprimentos de Ligação nos Acetilenos (em azul) e nos Etilenos (em vermelho) Mono-substituídos. O "o" indica que o efeito é significativo para aquela propriedade.

FD	Comprimento de ligação H-C em H-C≡C-X.		Comprimento de ligação C≡C em H-C≡C-X.		Comprimento de ligação H-C em H ₂ C=CH-X.		Comprimento de ligação C=C em H ₂ C=CH-X.		Sub Total		Total
	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP/MP2
1	o	o	o	o	o		o	o	4	3	7
3	o		o	o	o	o	o	o	4	3	7
4	o	o	o		o	o	o	o	4	3	7
13		o	o	o	o	o		o	2	4	6
34	o	o		o	o	o		o	2	4	6
2			o	o			o	o	2	2	4
14			o		o		o		3	0	3
12							o		1	0	1
PCA	HF/6-31++G(d,p)		B3LYP/6-31G(d,p)		MP2/6-31++G		MP2/6-311G				
	HF/6-31G(d,p)		B3LYP/6-311++G		MP2/6-31G		MP2/6-311++G				
			B3LYP/6-311G								

- I. Do planejamento fatorial 2⁴, concluímos que o efeito principal, **1**, Val, mostra-se importante e necessário se desejamos que os nossos cálculos descrevam bem os dados experimentais dos comprimentos de ligação HC e CC dos acetilenos e etilenos mono-substituídos sob investigação.

-
- II. Apesar da diferença de hibridização do carbono para os dois sistemas moleculares estudados, em sua maioria os efeitos mais significativos principais e de interação são os mesmos para ambos, conforme sintetizado pelos símbolos registrados na Tabela acima.
 - III. Em relação aos dois métodos de correlação eletrônica utilizados, B3LYP e MP2, vemos nesta Tabela, que, para os comprimentos de ligação nos acetilenos mono-substituídos, os valores B3LYP mostram-se melhores na reprodução dos dados experimentais.
 - IV. Já para os etilenos mono-substituídos, os cálculos MP2 tendem a reproduzir de maneira mais eficiente os resultados experimentais disponíveis na literatura.

X.B. Frequências de Estiramento em Acetilenos e Etilenos Mono-substituídos.

Para as frequências de estiramento, a Tabela X-2, apresenta um resumo dos principais resultados obtidos no capítulo "VII. Frequências de Estiramento H-C, C=C e C≡C", que trata, portanto, das frequências de estiramento. Neste Capítulo apresentamos e discutimos em detalhes os efeitos mais significativos resultantes do Planejamento Fatorial 2⁴ (FD), assim como determinamos as melhores funções de onda para estimar essas propriedades tomando como referência seus valores experimentais a partir de uma Análise de Componentes Principais (PCA).

Tabela X-2. Resumo dos resultados do Planejamento Fatorial 2⁴ (FD) e da Análise de Componentes Principais (PCA) para os valores de Frequência de Estiramento nos Acetilenos (em azul) e nos Etilenos (em vermelho) Mono-substituídos. . O "o" indica que o efeito é significativo para aquela propriedade.

FD	Frequência de Estiramento H-C em H-C≡C-X.		Frequência de Estiramento C≡C em H-C≡C-X.		Frequência de Estiramento H-C em H ₂ C=CH-X.		Frequência de Estiramento C=C em H ₂ C=CH-X.		Sub Total		Total
	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP/MP2
1	o	o	o	o	o	o	o	o	4	4	8
3	o	o	o	o	o	o	o	o	4	4	8
4	o	o	o	o	o	o	o	o	4	4	8
2	o	o	o	o				o	2	3	5
34	o	o		o		o		o	1	4	5
12			o	o					1	1	2
13	o								1	0	1
14		o							0	1	1
PCA	MP2/6-311++G		MP2/6-31G(d,p)		MP2/6-311++G		MP2/6-311G				
					B3LYP/6-311++G		MP2/6-311++G				

- I. Assim como para os comprimentos de ligação, nos acetilenos e etilenos mono-substituídos, o efeito principal, **1**, Val, é necessário para descrever de maneira adequada os resultados experimentais quando se trata das frequências de estiramento.
- II. Novamente, em sua maioria, os mesmos efeitos principais e de interação são importantes para descrever as frequências de estiramento dos dois tipos de sistemas: os acetilenos e os etilenos mono-substituídos.

- III. Para as frequências de estiramento dos acetilenos e etilenos mono-substituídos, quase que em sua totalidade, devemos usar o método MP2.

Capítulo XI:
Perspectivas Futuras.



XI. Perspectivas Futuras.

- I. Dando continuação às investigações realizadas neste trabalho, uma perspectiva futura seria o emprego de fatores escalares às bases que melhor descreveram os dados experimentais, para correção do efeito de anarmonicidade nos cálculos dos espectros vibracionais.

Capítulo XII:
Bibliografía.



XII. Bibliografía

1. **Jensen, F.** *Introduction to Computational Chemistry.*: Wiley & Sons, New York, 1999.
2. **Cramer, C. J.** *Essentials of Computational Chemistry: Theory and Models.*: Wiley & Sons, New York, 2002.
3. **Wheeler, S. E., Ess, D. H. e Houk, K. N.** *Journal of Physical Chemistry A.* 112(8), 1798-1807, 2008.
4. **García, E. S., et al.** *Chemical Physics.* 343(2-3), 168-185, 2008.
5. **Sundararajan, K. e Ramanathan, N.** *Journal of Molecular Structure.* 833(1-3), 150-160, 2007.
6. **Pejov, L., Solimannejad, M. e Stefov, V.** *Chemical Physics.* 323(2-3), 259-270, 2006.
7. **Oliveira, B. G., et al.** *Journal of Molecular Structure-THEOCHEM.* 775(1-3), 39-45, 2006.
8. **Feshin, V. P., Feshina, E. V. e Zhizhina, L.I.** *Russian Journal of General Chemistry.* 76(5), 733-738, 2006.
9. **Chenoweth, K e Dykstra, C. E.** *Chemical Physics Letters.* 402(4-6), 329-334, 2005.
10. **Lu, X. H., Yu, H. B. e Wu, W. R.** *New Journal of Chemistry.* 29(2), 332-335, 2005.
11. **Saal, A e Ouamerali, O.** *International Journal os Quantum Chemistry.* 96(4),333-342, 2004.
12. **Chenoweth, K e Dykstra, C. E.** *Chemical Physics Letters.* 400(1-3), 153-157, 2004.
13. **McDowell, S . A. C.** *Journal of Molecular Structure-THEOCHEM.* 668, 41-45, 2004.
14. **Mikulskienea, B, et al.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 59(4), 733-741, 2003.
15. **Sundararajan, K., Sankaran, K. e Viswanathan, K. S.** *J. Phys. Chem. A.* 106 (8), 1504 -1510, 2002.

16. **Abrams, M. L., et al.** *Journal of Physical Chemistry A*. 106(11), 2671-2675, 2002.
17. **Jemmis, E. D., et al.** *Journal of Molecular Structure*. 556(1-3), 315-320, 2000.
18. **Araújo, R. C. M. U. e Ramos, M. N.** *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 366(3), 233-240, 1996.
19. **Araújo, R. C. M. U., da Silva, J. B. P. e Ramos, M. N.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular*. 51A, 821-830, 1995.
20. **Jursic, B. S.** *Journal of Organic Chemistry*. 60(15), 4721-4724, 1995.
21. **Chough, S. H., panchenko, V. N. e bock, C. W.** *Journal of Molecular Structure*. 272, 179-186, 1992.
22. **de Azevedo, A. L. M. S., et al.** *J. Comp. Chem.* 17, 167, 1996.
23. **da Silva, J. B. P., Ramos, M. N. e Bruns, R. E.** *Spectrochim. Acta A*. 53, 733, 1997.
24. **Box, G. E. P., Hunter, W. G. e Hunter, J. S.** *Statistics for Experimenters*. Wiley, New York, 1978.
25. **Neto, B. B., Scarmínio, I. S. e Bruns, R. E.** *Planejamento e Otimização de Experimentos*. s.l. : 3 ed, UNICAMP, Campinas, 2001.
26. **Mardia, K. V., Kent, J. T. e Bibby, J. M.** *Multivariate Analysis*. Academic Press, London, 1979, Chapter 8.
27. **Suto, E., Ferreira, M. M. C. e Bruns, R. E.** *J. Comp. Chem.* 12, 885, 1991.
28. **Lindsey, Christopher. F.** 'Davy, Edmund (1785-1857)', Oxford Dictionary of National Biography. [Online] Oxford University Press, 2004. <http://www.oxforddnb.com/view/article/7311> ; Acessado em 11/06/2008..
29. **Crosland, M. P. (1970-80).** "Berthelot, Pierre Eugène Marcellin". *Dictionary of Scientific Biography 2.*: Charles Scribner's Sons, 63-72, New York.

30. classes.yale.edu. *classes.yale.edu*.<http://classes.yale.edu/01-02/chem220a/studyaids/MOacet.htm>.
31. **Kutscheroff, M. Ber. Bunsenges.** *Phys. Chemie.* 1881, 1540–1542.
32. **Parshall, G.W.** *Homogeneous Catalysis.*: Wiley New York, 1980, S. 102.
33. **Ponomarev, Dmitry A., Shevchenko, Sergey M.** Hydration of Acetylene: A 125th Anniversary. *Journal of Chemical Education.* 84 No. 10 October 2007 1725.
34. **Mummel, H. G.** "Reppe, Walter 1892 - 1969 - Obituary". *Chemische Berichte-Recueil.* 117 (3), R1–R21, 1984.
35. **Morris, T. P. J.** "The Technology-Science Interaction - Reppe, Walter and Cyclooctatetraene Chemistry". *British Journal of the History of Science.* 25 (84), 145–167, 1992.
36. **Reppe, W., Schlichting, O. e Meister, H.** "Cyclisierende Polymerisation von Acetylen II Über die Kohlenwasserstoffe C₁₀H₁₀ C₁₂H₁₂ Azulen". *Justus Liebigs Ann. Chem.* 93–104, 1948.
37. **Reppe, W. e Schweckendiek, J.** "Cyclisierende Polymerisation von Acetylen III Benzol, Benzolderivate und hydroaromatische Verbindungen". *Justus Liebigs Ann. Chem.* 104–116, 1948.
38. **Reppe, W., et al.** "Cyclisierende Polymerisation von Acetylen I Über Cyclooctatetraen". *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1–93, 1948.
- 39.http://www.boc.com/products_and_services/by_product/acetylene/index.asp ; Acessado em 09/06/2008.
40. **Wang, K., Li, H. e Ecker, J.** "Ethylene biosynthesis and signaling networks.". *Plant Cell 14 Suppl.*: 131-51, PMID 12045274.
41. **Stryer, Lubert.** "Production: Growth is the Norm". *Chemical and Engineering News.* 59, 10 July 2006.
42. classes.yale.edu. *classes.yale.edu*.<http://classes.yale.edu/01-02/chem220a/studyaids/MOethylene.GIF>.
43. **Hofmann, A. W. e L. L., D., F., R. S.** *Hofmann's Proposal for Systematic Nomenclature of the Hydrocarbons.* www.chem.yale.edu.

<http://www.chem.yale.edu/~chem125/125/history99/5Valence/Nomenclature/Hofmannaeiou.html> ; Acessado em 09/06/2008.

44. IUPAC nomenclature rule A-3.1 (1979). http://www.acdlabs.com/iupac/nomenclature/79/r79_53.htm#a_3__1 ;

Acessado em 09/06/2008.

45. Footnote to IUPAC nomenclature rule R-9.1, table 19(b). http://www.acdlabs.com/iupac/nomenclature/93/r93_684.htm ; Acessado em 09/06/2008.

46. **Kniel, Ludwig.** *Ethylene Keystone to the Petrochemical Industry.*: New York: Marcel Dekker.(1980).

47. OECD SIDS Initial Assessment Profile - Ethylene. <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/74851.pdf> ; Acessado em 09/06/2008.

48. "*Informational Bulletin*". s.l. : California Fresh Market Advisory Board.12, June, 1976.

49. **Cohen, Julius B.** *Practical Organic Chemistry (preparation 5).*: Macmillan.

50. **Chow, B e McCourt, P.** "Plant hormone receptors: perception is everything.". *Genes Dev.* 20 (15), 1998-2008, 2006.

51. **De Paepe, A e Van der Straeten, D.** "Ethylene biosynthesis and signaling: an overview.". *Vitam Horm.* 72, 399-430, 2005.

52. **Yang, S. F. e Hoffman, N. E.** "Ethylene biosynthesis and its regulation in higher plants". *Ann. Rev. Plant Physiol.* 35, 155-89, 1984.

53. **Cantoni, G. L.** "The Nature of the Active Methyl Donor Formed Enzymatically from L-Methionine and Adenosinetriphosphate". *J Am Chem Soc.* 74 (11), 2942-2943, 1952. DOI: 10.1021/ja01131a519.

54. **SORACE, M. et al.** Influência de auxina na aclimatização de *Oncidium baueri* (Orchidaceae). *Revista Brasileira de Ciências Agrárias.* 28(2), 195-200, 2007).

55. **Szabo, A. e Ostlund, N. S.** *Modern Quantum Chemistry.*: Ed. Dover, New York 1996.

56. **Anders, E., Koch, R. e Freunscht.** *J. Comp. Chem.* 14, 1301, 1993.
57. **Dewar, M. J. S. e Holder, A.** *J. Organometallics.* 9, 508, 1990.
58. **Dewar, M. J. S. e Yuan, Y.-C.** *Inorg. Chem.* 29, 3881, 1990.
59. **Dewar, M. J. S. e Merz, K. M.** *Organometallics.* 7, 522, 1988.
60. **Dewar, M. J. S., Jie, C. e Zuebisc, E. G.** *Organometallics.* 7, 513, 1988.
61. **Dewar, M. J. S. e Reynolds, C. H.** *J. Comp. Chem.* 2, 140, 1986.
62. **Dewar, M. J. S., Zuebisch, E. G. e Healy, E. F.** *J. Am. Chem. Soc.* 107, 3902, 1985.
63. **Dewar, M. J. S., McKee, M. L. e Rzepa, H. S.** *J. Am. Chem. Soc.* 100, 3607, 1978.
64. **Davis, L. P. e al., et.** *J. Comp. Chem.* 2, 433, 1981.
65. **Dewar, M. J. S. e Thiel, W.** *J. Am. Chem. Soc.* 99, 2338, 1977.
66. **Sadley, J.** *Semi-empirical Methods of Quantum Chemistry.*: John Wiley & Sons, New York, 1985.
67. **Zerner, M. C.** *Rev. Comput. Chem.* 2, 313, 1991.
68. **Stewart, J. J. P.** *J. Comp. Chem.* 10, 221, 1989.
69. —. *J. Comp. Chem.* 10, 209, 1989.
70. **Slater, J. C.** *Quantum Theory of Atomic Structure.*: McGraw-Hill Book Company, Vol. 2, New York, 1960.
71. **McWeeny, R. e Dierksen, G.** *J. Chem. Phys.* 49, 4852, 1968.
72. **Pople, J. A. e Nesbet, R. K.** *J. Chem. Phys.* 22, 571, 1954.
73. **Roothaan, C. C. J.** *Rev. Mod. Phys.* 23, 69, 1951.
74. **Head-Gordon, M., Maurice, D. e Oumi, M.** *Chem. Phys. Lett.* 246, 114, 1995.
75. **Head-Gordon, M., et al.** *J. Chem. Phys. Lett.* 219, 21, 1994.
76. **Foresman, J. B. e Frisch, Æ.** *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods.* 2nd ed. Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, 1996.
77. **Foresman, J. B., et al.** *J. Phys. Chem.* 96, 135, 1992.
78. **Vreven, T., et al.** *J. Am. Chem. Soc.* 119, 12687, 1997.
79. **Tonachini, G., et al.** *J. Am. Chem. Soc.* 112, 483, 1990.

80. **Palmer, I. J., et al.** *J. Am. Chem. Soc.* 116, 2121, 1994.
81. **Bernardi, F., et al.** *J. Org. Chem.* 57, 5081, 1992.
82. **Bernardi, F., et al.** *J. Am. Chem. Soc.* 112, 2106, 1990.
83. **Bernardi, F., et al.** *J. Am. Chem. Soc.* 110, 5993, 1988.
84. **Bernardi, F., et al.** *J. Am. Chem. Soc.* 110, 3050, 1988.
85. **Frisch, M. J., et al.** *Chem. Phys. Lett.* 189, 524, 1992.
86. **Yamamoto, N., et al.** *Chem. Phys. Lett.* 250, 373, 1996.
87. **Bernardi, F., et al.** *Far. Symp. Chem. Soc.* 19, 137, 1984.
88. **Schlegel, H. B. e Robb, M. A.** *Chem. Phys. Lett.* 93, 43, 1982.
89. **Eade, R. H. E. e Robb, M. A.** *Chem. Phys. Lett.* 83, 362, 1981.
90. **Hegarty, D. e Robb, M. A.** *Mol. Phys.* 38, 1795, 1979.
91. **Handy, N. C. e Schaefer III, H. F.** *J. Chem. Phys.* 81, 5031, 1984.
92. **Pople, J. A., et al.** *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 13, 325, 1979.
93. **Saebo, S. e Almlof, J.** *J. Chem. Phys. Lett.* 154, 83, 1989.
94. **Frisch, M. J., Head-Gordon, M. e Pople, J. A.** *Chem. Phys. Lett.* 166, 281, 1990.
95. —. *Chem. Phys. Lett.* 166, 275, 1990.
96. **Head-Gordon, M., Pople, J. A. e Frisch, M. J.** *Chem. Phys. Lett.* 153, 503, 1988.
97. **Moller, C. e Plesset, M. S.** *Phys. Rev.* 46, 618, 1934.
98. **Scuseria, G. E. e Schaefer III, H. F.** *J. Chem. Phys.* 90, 3700, 1989.
99. **Scuseria, G. E., Janssen, C. L. e Schaefer III, H. F.** *J. Chem. Phys.* 89, 7382, 1988.
100. **Purvis, G. D. e Bartlett, R. J.** *J. Chem. Phys.* 76, 1910, 1982.
101. **Cizek, J.** *Adv. Chem. Phys.* 14, 35, 1969.
102. **Pople, J. A., et al.** *Int. J. Quant. Chem.* XIV, 545, 1978.
103. **Bartlett, R. J. e Purvis, G. D.** *Int. J. Quant. Chem.* 14, 516, 1978.
104. **Stratmann, R. E., et al.** *J. Chem. Phys.* 106, 10175, 1997.
105. **Johnson, B. G. e Frisch, M. J.** *Chem. Phys. Lett.* 216, 133, 1993.
106. —. *J. Chem. Phys. Lett.* 100, 7429, 1994.

107. **Pople, J. A., Gill, P. M. W. e Johnson, B. G.** *Chem. Phys. Lett.* 199, 557, 1992.
108. **Ricca, A. e Bauschlicher Jr., C. W.** *J. Phys. Chem.* 99, 9003, 1995.
109. **Stephens, P. J., et al.** *J. Phys. Chem.* 98, 11623, 1994.
110. **Stephens, P. J., et al. J., Faraday Discuss.** 99, 103, 1994.
111. **Gill, P. M. W., et al.** *J. Chem. Phys. Lett.* 197, 499, 1992.
112. **Becke, A. D.** *J. Chem. Phys.* 96, 2155, 1992.
113. —. *J. Chem. Phys.* 97, 9173, 1992.
114. **Scuseria, G. E.** *J. Chem. Phys.* 97, 7528, 1992.
115. **Andzelm, J. e Wimmer, E.** *J. Chem. Phys.* 96, 1280, 1992.
116. **Sosa, C. e Lee, C.** *J. Chem. Phys.* 98, 8004, 1993.
117. **Labanowski, J. K. e Andzelm, J. W.** *Density Functional Methods in Chemistry.* Ed. Springer-Verlag, New York, 1991.
118. **Perdew, J. P., et al.** *Phys. Rev. B.* 46, 6671, 1992.
119. **Perdew, J. P. e Wang, Y.** *Phys. Rev. B.* 45, 13244, 1992.
120. **Salahub, D. R. e Zerner, M. C.** *The Challenge of d and f Electrons.* Ed. ACS, Washington, D.C., 1989.
121. **Parr, R. G. e Yang, W.** *Density-functional theory of atoms and molecules.* Oxford Univ. Press, Oxford, 1989.
122. **Kohn, W. e Sham, L.** *J. Phys. Rev.* 140, A1133, 1965.
123. **Hohenberg, P. e Kohn, W.** *Phys. Rev.* 136, B864, 1964.
124. **Becke, A. D.** *J. Chem. Phys.* 98, 5648, 1993.
125. **Miehlich, B., Savin, A. e Stoll, H.** *Chem. Phys. Lett.* 157, 200, 1989.
126. **Lee, C., Yang, W. e Parr, R. G.** *Phys. Rev. B.* 37, 785, 1988.
127. **Apostol, T. M.** *Calculus.* segunda ed., volume 2 John Wiley & Sons: New York, NY 1969..
128. **Cullen, C. G.** *Matrices and Linear Transformations.* primeira ed., Dover Publications: Mineola, NY, 1990.
129. **Slater, J. C.** *Phys. Rev.* 34, 1293, 1929.
130. **Condon, E. U.** *Phys. Rev.* 36 , 1121, 1930.

131. **Slater, J. C.** *Phys. Rev.* 38 , 1109, 1931.
132. **Goldstein, H.** *Classical Mechanics.*: Addison-Wesley, London.
133. **Schlegel, H. B. e McDouall, J. J.** *Computational Advances in Organic Chemistry.* Ed. C. Ogretir and I. G. Csizmadia, Kluwer Academic, The Netherlands, 167-185, 1991.
134. **Apostol, T. M.** *Mathematical Analysis.* primeira ed., Addison—Wesley: New York, NY, 1957.
135. **Feller, D. F. e Davidson, E. R.** *Chemical Reviews.* 86, 681, 1986.
136. **Cook, D. B.** *Ab Initio Valence Calculations in Chemistry.* primeira ed., Butterworth & Co. Ltd. Londres, 1974.
137. **Roothaan, C. C. J.** *Reviews in Modern Physics* 1960, 32, 179. 32, 179, 1960.
138. **Krebs, S.** *Computer Physics Communications.* 116, 137, 1999.
139. **Almlöf, J.** *Notes on Hartree—Fock Theory, in Lecture Notes in Chemistry.* primeira ed., volume 64, Springer—Verlag: New York, NY, 1994. : s.n.
140. **Bartlett, R. J.** *Ann.Rev.Phys. Chem.* 32, 359, 1981.
141. **Duarte, H. A.** *Química Nova.* 24, 501, 2001.
142. **Drude, P.** *Annalen der Physik.* 1, 566, 1900.
143. —. *Annalen der Physik.* 3, 369, 1900.
144. **Bhaduri, S. e Mukesh, D.** *Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications.* Wiley Interscience, New York, 2000.
145. **Fermi, E.** *Rend. Accad. Lincei.* 6, 602, 1927.
146. **Dirac, P. A.** *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 26, 376, 1930.
147. **Parr, R. G. e Yang, W.** *The International Series of Monographs on Chemistry.* Oxford University Press, 1989.
148. **Geerlings, P., De Proft, F. e Langenaeker, W.** *Chem. Rev.* 103, 1793, 2003.
149. **Chemette, H.** *Coord. Chem. Rev.* 699, 178, 1998.
150. **Ziegler, T.** *Can. J. Chem.* 73, 743, 1995.
151. **Vosko, S. J. e Nusair, M.** *Can. J. Phys.* 58, 1200, 1980.

152. **Perdew, J. P. e Zunger, A.** *Phys. Rev. B.* 23, 5048, 1981.
153. **Becke, A. D.** *Phys. Rev. A.* 38, 3098, 1988.
154. **Perdew, J. P.** *Phys. Rev. B.* 33, 8822, 1986.
155. **Perdew, J. P., Wang, Y. e Burke, K.** *Phys. Rev. B.* 54, 16553, 1996.
156. **Boys, S. F.** *Proc. Roy. Soc. (London) A.* Vols. 200, 542, 1950.
157. **Kato, T.** *Comm. Pure Appl. Math.* 10, 151, 1957.
158. **Hehre, W. J., Steward, R. E. e Pople, J. A.** *J. Chem. Phys.* 51, 2657, 1969.
159. **Collins, J. B., et al.** *J. Chem. Phys.* 64, 5142, 1976.
160. **Warren, J. H., et al.** *Ab Initio Molecular Orbital Theory.* John Wiley & Sons 1986.
161. **Hehre, W. J., Ditchfield, R. e Pople, J. A.** *J. Chem. Phys.* 56, 2257, 1972.
162. **Dill, J. D. e Pople, J. A.** *J. Chem. Phys.* Vols. 62, 2921, 1975.
163. **Francl, M.M., et al.** *J. Chem. Phys.* 77, 3654, 1982.
164. **Rassolov, V., et al.** *J. Chem. Phys.* Vols. 109, 1223, 1998.
165. **Rassolov, V. A., et al.** *J. Chem. Phys.* 109, 1223, 1998.
166. **Francl, M. M., et al.** *J. Chem. Phys.* 77, 3654, 1982.
167. **Blaudeau, J.-P., et al.** *J. Chem. Phys.* 107, 5016, 1997.
168. **Hariharan, P. C. e Pople, J. A.** *Theo. Chim. Acta.* 28, 213, 1973.
169. **Gordon, M. S.** *Chem. Phys. Lett.* 76, 163, 1980.
170. **Ditchfield, R., Hehre, W. J. e Pople, J. A.** *J. Chem. Phys.* 54, 724, 1971.
171. **Krishnan, R., Frisch, M.J., e Pople, J.A.** *J. Chem. Phys.*, 72, 4244. . 72, 4244. .
172. **Frisch, M. J., Pople, J. A. e Binkley, J. S.** *J. Chem. Phys.* 80, 3265, 1984.
173. **Clark, T., et al.** *J. Comp. Chem.* 4, 294, 1983.
174. **Davidson, E. R.** *Chem. Phys. Lett.* 260, 514, 1996.

175. **Wilson, A., Van Mourik, T. e Dunning Jr., T. H.** *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 388, 339, 1997.
176. **Peterson, K. A., Woon, D. E. e H., Dunning Jr. T.** *J. Chem. Phys.* 100, 7410, 1994.
177. **Dunning Jr., T. H.** *J. Chem. Phys.* 90, 1007, 1989.
178. **Kendall, R. A., H., Dunning Jr. T. e Harrison, R. J.** *J. Chem. Phys.* 96, 6796, 1992.
179. **Woon, D. E. e Dunning Jr., T. H.** *J. Chem. Phys.* 98, 1358, 1993.
180. **Raghavachari, K. e Pople, J. A.** *Int. J. Quant. Chem.* 20, 167, 1981.
181. **Krishnan, R., Schlegel, H. B. e Pople, J. A.** *J. Chem. Phys.* 72, 4654, 1980.
182. **Pople, J. A., Seeger, R. e Krishnan, R.** *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 11, 149, 1977.
183. **Levine, I. N.** *Molecular Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 1975.
184. **Sala, O., et al.** *Espectroscopia Molecular Princípios e Aplicações*. Universidade de São Paulo, 1984.
185. **Sala, O.** *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. Editora da Universidade Estadual Paulista Ciência e Tecnologia, São Paulo, 1996.
186. **Hollas, J. M.** *Modern Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 1987.
187. **Athinks, P. W.** *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, 1989.
188. **Herzberg, G.** *Spectra of diatomic molecules*. D. Van Nostrand, 1951.
189. **Nakanishi, K.** *Infrared Absorption Spectroscopy (Practical)*. Holden-Day, Inc., San Francisco and Nankodo Company Limited, Toyko, 1962.
190. **Bellamy, L.J.** *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Methuen, London, 1966.
191. —. *Advances in Infrared Group frequencies*. Methuen, Bungay, Suffolk, 1968.

192. **Colthup, N. B., Daly, L. M. e Wiberley, S. E.** *Introduction to infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press, New York, 1964.
193. **Maki, A.G.** *Ann. Rev. Phys. Chem.* 20, 273, 1969.
194. **Overend, J.** *Ann. Rev. Phys. Chem.* 21, 265, 1970.
195. **Shimanouchi, T. e Nakagawa, I.** *Ann. Rev. Phys. Chem.* 23, 217, 1972.
196. **Wilson Jr., E. B., Decius, J. C. e Cross, P. C.** *Molecular Vibrations*. Dover Publications INC., New York, 1980.
197. **Woodward, L. A.** *Introduction to the theory of Molecular Vibrations and vibrational spectroscopy*. Oxford: At the Clarendon Press, 1972.
198. **Barchewitz, M.P.** *Spectroscopie infrarouge. I Vibrations moléculaires*. Gauthiers Villars & Cia, Paris, 1961.
199. **Brandmuller, J. e Moser, H.** *Einführung in die Raman spektroskopie*. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1962.
200. **Decius, J.C e Hexter, R.M.** *Molecular vibrations in crystals*. Mac Graw-Hill Inc, New York, 1977.
201. **Sverdlov, L.M., Kovner, M.A. e Krainov, E.P.** *Vibrational spectra of polyatomic molecules*. John Wiley & Sons, New York, 1974.
202. **Aldous, J. e Mills, I.M.** *Spectrochim. Acta.* 18, 1073, 1963.
203. **Overend, J. e Scherer, J.R.** *J. Chem. Phys.* 32, 1289, 1960.
204. **Hase, Y. e Sala, O.** *Programas de computação para análise de coordenadas normais*. USP, São Paulo, 1973.
205. **Shimanouchi, T.** *Computer programs for normal coordinate treatment of polyatomic molecules*. Tokyo University, 1983.
206. **Téllez S., C.A.** *Programas de computação para análise de coordenadas normais*. Comunicação privada.
207. **Frisch, M. J., et al.** *Gaussian 98W (revision A11.2)*.: Gaussian, Inc.:Pittsburgh, PA, 2001.
208. **Wilson, E. B.** *J. Chem. Phys.* 7, 1047, 1930.
209. —. *J. Chem. Phys.* 9, 76, 1941.
210. **Miyazawa, T.** *J. Chem. Phys.* 29, 246, 1958.

211. **StatSoft, Inc.** *STATISTICA (data analysis software system)*. version 6. Tulsa, OK, USA, 2004.
212. **Beebe, K. R., Pell, R. J. e Seasholtz, M. B.** *Chemometric: A Practice Guide.*: John Wiley and Sons, New York, 112, 1998.
213. **Reed, A. E. e Weinhold, F. J.** *J. Chem. Phys.* 78, 4066, 1983.
214. **Peng, C., et al.** *J. Comp. Chem.* 17, 49, 1996.
215. **Bruns, R. E., Scarminio, I. e Neto, B. B.** *Statistical Design – Chemometrics.*: Elsevier, Chapter 3, Amsterdam, 2006.
216. **Lide, D. R. e Frederikse, H. P. R.** *HandBook of Chemistry and Physics*. s.l. : CRC ,87th ed. Internet Version 2007 (2006-2007). this table is reprinted from Kagaku Benran , 3rd ed., vol II, 649-661, 1984, (i) (IR) Infrared Spectroscopy, (ii) (ED) Electron Diffraction, (iii) (MW) Microwave Spectroscopy.
217. **Shimanouchi, T.** *Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated.*: National Bureau of Standards, I, 1–160, 1972.
218. **da Silva, J. B. P., Ramos, M. N. e Bruns, R. E.** *Spectrochim. Acta A.* 53, 733, 1997.
219. **King, W.T.** *In Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy.* W.B. Person and G. Zerbi, Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1982.
220. **Overend, J.** *In Infrared Spectroscopy and Molecular Structure.* M. Davis, Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1963..
221. **Person, W.B. e Newton, J.H.** *J. Chem. Phys.* 61, 1040, 1974.
222. **Wilson, E.B., Decius, J.C. e Cross, P.C.** *Molecular Vibrations.* McGraw—Hill, New York, 1955.
223. **Maki, A. G.** *Ann. Rev. Phys. Chem.* 20, 273, 1969.
224. **Sala, O., et al.** *Espectroscopia Molecular Princípios e Aplicações.* Universidade de São Paulo, 1984.

Apêndice A



XIII. Apêndice A:

XIII.A. Regras de Seleção

Neste contexto, é importante falar um pouco sobre as “Regras de Seleção” para a espectroscopia vibracional. As regras de seleção podem ser definidas como um conjunto de enunciados que dispõem sobre as condições necessárias para que uma determinada transição espectral ocorra. No caso das transições vibracionais, a interação entre uma molécula e o campo eletromagnético para absorção ou emissão de um fóton, só é possível se a molécula tiver, permanente ou transiente, um dipolo elétrico oscilando na frequência do campo.

Este dipolo transiente se exprime em Química Quântica em termos do momento de dipolo de transição, μ_i , entre os estados vibracionais inicial e final, de acordo com a expressão a seguir:

$$\mu = \int \varphi_{v,f} \hat{\mu} \varphi_{v,i} d\tau$$

onde, μ corresponde ao momento de dipolo transiente ou permanente;

$\varphi_{v,i}$ e $\varphi_{v,f}$ são as funções de onda dos estados vibracionais inicial e final e;

$\hat{\mu}$ é o operador momento de dipolo.

A transição vibracional somente será ativa se a redistribuição de cargas levar a um momento de dipolo molecular diferente de zero. Para que uma molécula diatômica possa apresentar modos vibracionais ativos ao absorver radiação infravermelha, ela deve possuir momento de dipolo permanente. Entretanto, uma molécula poliatômica não necessita possuir momento de dipolo permanente, mas somente que o momento de dipolo deve variar quando da incidência de radiação eletromagnética. Neste caso, associamos cada componente do momento de dipolo elétrico a cada

uma das coordenadas cartesianas. Por exemplo, nas componentes x, y e z do momento de dipolo, temos:

$$\mu_x = \sum_i q_i x_i \qquad \mu_y = \sum_i q_i y_i \qquad \mu_z = \sum_i q_i z_i$$

se, qualquer uma dessas componentes mudar durante a vibração, ocorrerá uma transição ativa no infravermelho.

Mostrando que deve haver um momento de dipolo permanente ou transiente para que o modo vibracional seja ativo:

- Suponha a transição vibracional do estado v_i para o estado v_f para uma molécula diatômica heteronuclear e, que o operador momento de dipolo, $\hat{\mu}$, seja o operador relativo a esta transição. Na posição de equilíbrio:

$$\mu_o = \delta q r_e$$

onde, r_e corresponde ao comprimento de ligação da molécula diatômica no equilíbrio.

- Admita que esta molécula é submetida à radiação na região do infravermelho, de modo a sofrer um aumento no comprimento de sua ligação em relação a r_e :

$$r = r_e + x$$

onde, x corresponde ao alongamento no comprimento da ligação em relação a r_e e, r é o novo comprimento de ligação.

- Neste caso, o momento de dipolo de transição, μ_i , será dado por:

$$\mu_i = \delta q r = \delta q (r_e + x) = \delta q r_e + \delta q x$$

logo,

$$\mu = \mu_o + \delta q x$$

- Sendo o momento de dipolo de transição dado por:

$$\mu = \int \varphi_{v,f} \hat{\mu} \varphi_{v,i} dx = \int \varphi_{v,f} (\mu_o + \delta q x) \varphi_{v,i} dx =$$

assim,

$$\mu = \int \varphi_{v,f} \mu_o \varphi_{v,i} dx + \int \varphi_{v,f} \delta q x \varphi_{v,i} dx$$

ou,

$$\mu = \mu_o \int \varphi_{v,f} \varphi_{v,i} dx + \delta q \int \varphi_{v,f} x \varphi_{v,i} dx$$

o termo:

$$\mu_o \int \varphi_{v,f} \varphi_{v,i} dx$$

é nulo, devido à condição de ortogonalidade dos estados vibracionais inicial e final.

Finalmente, temos que o momento de dipolo de transição é dado por:

$$\mu = \int \varphi_{v,f} \hat{\mu} \varphi_{v,i} d\tau = \frac{\delta \mu}{\delta x} \int \varphi_{v,f} \hat{x} \varphi_{v,i} dx$$

onde, $\delta q = \frac{\delta \mu}{\delta x}$

- O membro do lado direito da igualdade é nulo, a menos que o momento de dipolo da molécula varie durante a transição, ou seja,

$$\frac{\delta\mu}{\delta x} \neq 0$$

Apêndice B



XIV. Apêndice B:

XIV.A. Análise por meio de gráficos normais

A análise por meio de gráficos normais é uma técnica alternativa para tentarmos distinguir, nos resultados de um planejamento, os efeitos que são significativos, isto é, que são diferentes do ruído. Seu funcionamento se baseia na noção de probabilidade cumulativa. Precisamos agora discuti-la mais detalhadamente.

Uma variável aleatória x distribuída normalmente obedece à equação

$$f(x)dx = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx$$

A representação gráfica desta equação é uma curva em forma de sino, semelhante à que aparece na Figura XIV-1.

Consideremos um valor numérico específico para a variável x e chamemos esse valor de x_1 . A área da cauda à esquerda de x_1 Figura XIV-1(a), é o que chamamos de probabilidade cumulativa (ou probabilidade acumulada) do valor x_1 . Essa área, que corresponde à probabilidade de se observar um valor de x menor ou igual a x_1 , aumenta continuamente à medida que x se desloca para a direita, tendendo para 1, que é o valor da área total sob a curva da Figura XIV-1(a), quando x tende para $+\infty$. Um gráfico da probabilidade cumulativa numa distribuição normal é uma curva monotonicamente crescente, em forma de S¹²⁷ que vai (de forma assintótica) de zero à esquerda para 1 à direita, como mostra a Figura XIV-1(b).

¹²⁷ Isto é, uma sigmóide.

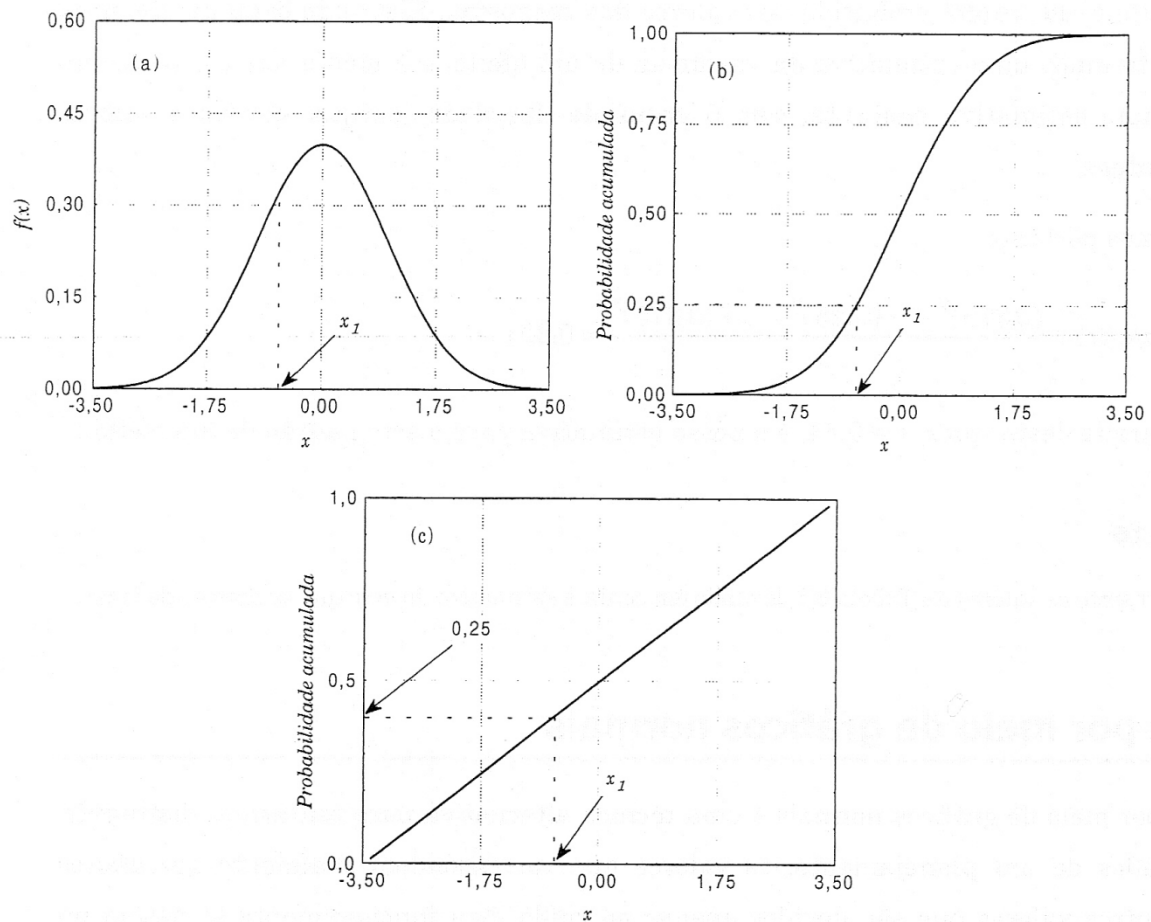


Figura XIV-1. (a) Gráfico da densidade de probabilidade numa distribuição normal padronizada. A probabilidade acumulada correspondente a um valor x_1 é a área sob a curva à esquerda de x_1 . (b) Probabilidade acumulada na escala cartesiana usual. (c) O gráfico da Figura (b), num eixo de probabilidade normal. Note que a escala da probabilidade acumulada não é mais linear. O ponto correspondente à probabilidade acumulada de x_1 (0,25) não está no ponto intermediário entre 0,0 e 0,5, e sim muito mais próximo de 0,5.

A curva da Figura XIV-1(b) pode ser transformada numa reta, por meio de uma modificação na escala do eixo das ordenadas. Essa modificação consiste em expandir a escala simetricamente em torno do ponto representando 0,5 (isto é, 50% de probabilidade acumulada), de modo a "esticar" as duas pontas do S [Figura XIV-1(c)]. O procedimento é semelhante ao que se usa para fabricar papel logarítmico. A função $y = \log x$, que num papel milimetrado comum é representada por uma curva, num papel logarítmico passa a ser representada por uma reta. Da mesma forma, se x se distribuir normalmente, o gráfico de suas pro-

habilidades acumuladas será uma sigmóide numa escala cartesiana comum, mas passará a ser uma reta se fizermos a escala vertical correspondente à da Figura XIV-1(c). Observe que as probabilidades acumuladas 0 e 1, que correspondem respectivamente a $-\infty$ e $+\infty$ sobre o eixo das abscissas, a rigor não podem ser representadas nesse gráfico, porque a escala é finita.

Consideremos uma amostra aleatória de dez elementos, extraída de uma população normal. Para representar essa amostra num gráfico normal, a primeira coisa que devemos fazer é colocar seus elementos em ordem crescente. Assim, o primeiro elemento será o menor de todos, e o décimo será o maior. Usando um índice para indicar a ordem de cada elemento, chamaremos o menor deles de x_1 e o maior de x_{10} . Como a amostragem foi aleatória, podemos imaginar que cada um desses dez elementos seja o representante de uma fatia equivalente a 10% da área total da distribuição. O primeiro elemento, que é o menor, representaria os primeiros 10% de cauda à esquerda, o segundo representaria a região entre 10% e 20%, e assim por diante. Ao décimo elemento, o maior de todos, caberia a cauda de 10% à direita, isto é, a região indo de 90% a 100% de probabilidade acumulada. Essa concepção está ilustrada graficamente na Figura XIV-2, com a curva de densidade de probabilidade.

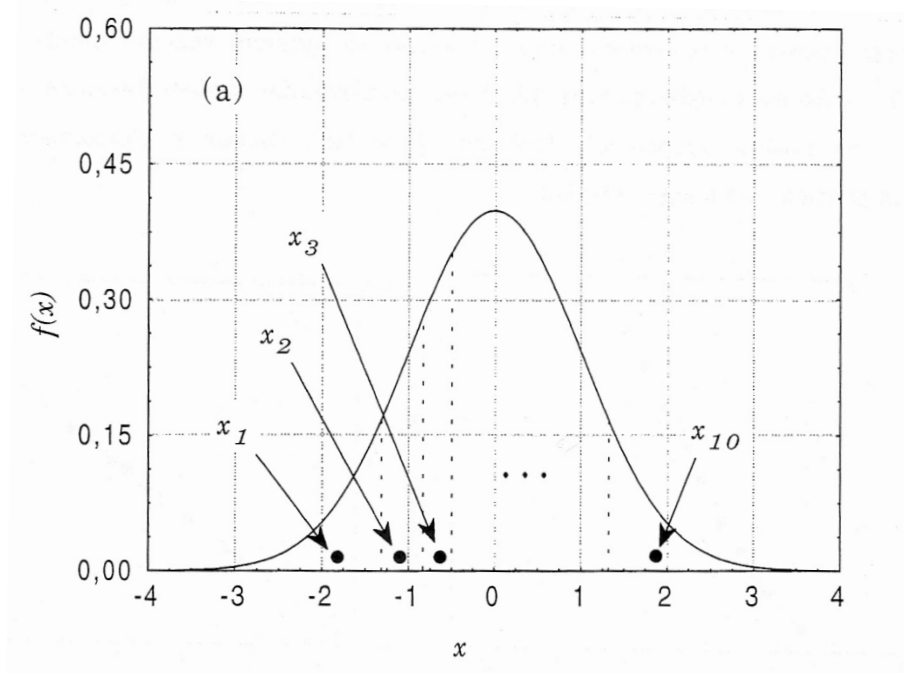


Figura XIV-2. Amostragem aleatória de dez elementos numa distribuição normal padronizada. Cada elemento representa uma região cuja área é igual a 1/10 da área total sob a curva.

O próximo passo é associar, a cada ponto, a probabilidade acumulada do centro do intervalo que ele representa. Assim, x_1 , que está no intervalo que vai de 0 a 10%, corresponderia à probabilidade acumulada de 5%, x_2 corresponderia a 15%, x_3 a 25%,.... e finalmente x_{10} seria associado à probabilidade de 95%. Num gráfico dessas probabilidades contra os valores x_1, \dots, x_{10} numa escala linear, os pontos devem cair aproximadamente sobre uma curva sigmóide, como na Figura XIV-3(a). Mudando o eixo para uma escala de probabilidade normal, esperamos que os pontos se ajustem razoavelmente a uma reta [Figura XIV-3(b)].

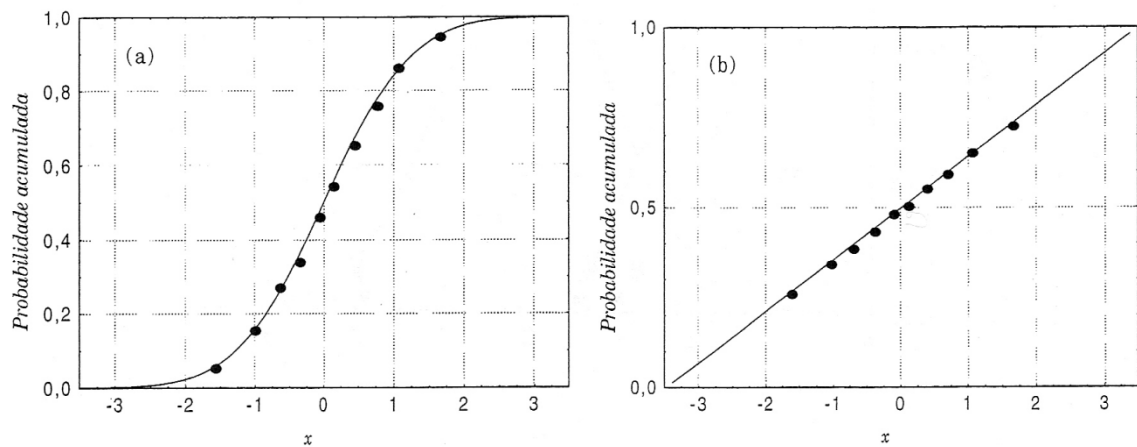


Figura XIV-3. (a) Probabilidades acumuladas para uma amostra de dez elementos, extraídos aleatoriamente de uma população normal padronizada, numa escala cartesiana comum. (b) Os mesmos pontos, num gráfico de probabilidade normal.

Assim, o gráfico normal dos efeitos onde os pontos centrais se ajustam bem a uma reta que cruza a probabilidade acumulada de 50% praticamente sobre o ponto zero do eixo das abscissas. Faz sentido, portanto, considerar esses pontos como vindos de uma população normal de media zero. Ou seja: eles representam "efeitos" sem nenhum significado físico.

Os pontos distantes do ponto zero do eixo das abscissas, não pertencem à mesma população que produziu os pontos centrais. Devemos interpretá-los, então, como efeitos realmente significativos, e tanto mais significativos quanto mais afastados estiverem da região central, seja para a direita, seja para a esquerda.