

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

*“ESTUDO QUÍMICO-QUÂNTICO AB INITIO E SEMI-EMPÍRICO
DE COMPOSTOS INORGÂNICOS E ORGÂNICOS COM POSSÍVEIS
APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS”*

ADEMIR JOÃO CAMARGO

Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da Univer-
sidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências
(Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Milan Trsic

São Carlos
2001

AGRADECIMENTOS

Existem muitas pessoas, as quais gostaria de agradecer pelo suporte e incentivo, sem os quais por uma ou outra razão meu doutorado no Instituto de Química de São Carlos não teria sido possível.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao prof. Dr. Milan Trsic pela orientação, paciência e contagioso entusiasmo. Especial agradecimento endereço ao prof. Dr. Ricardo Aroca e ao Dr. Ricardo Mercadante pelas muitas contribuições feita a este trabalho e a agência financiadora CNPq pelo suporte financeiro, sem a qual este trabalho não teria sido possível.

Calorosamente estendo meus agradecimentos ao grupo de Química Quântica de São Carlos: R. C. Barbosa, A . B. F. da Silva, L. G. Macedo, K. M. T. de Oliveira, C. B. de Oliveira, R. Santos, M. T. Gabardela, F. A . Molfetta, K. M. Honório, F. P. Rosseli, A. Arroio, C. N. Alves, M. Comar, R. Barbosa, A . M. D. Silva.

Em particular, agradeço à minha esposa E. P. S. Camargo e aos meus filhos Antônio e Jéssica.

CONTEÚDO

RESUMO CURRICULAR.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xiv
RESUMO.....	xx
ABSTRACT.....	xxii

CAPÍTULO I

I-1. INTRODUÇÃO.....	01
I-2. BATERIAS DE LÍTIO.....	03
I-3. FTALOCIANINAS.....	07

CAPÍTULO II

II-1. Introdução.....	10
II-2. A equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos.....	11
II-3. Aproximação de Born-Oppenheimer.....	12
II-4. Aproximação de Hartree.....	13
II-5. Aproximação Hartree-Fock.....	14
II-6. As equações de Roothaan.....	17
II-7. Aproximações do método Hartree-Fock.....	19
II-8. Interações de configuração (CI).....	20
II-9. Teoria do funcional da densidade.....	22
II-9.1. O modelo de Thomas-Fermi.....	23
II-9.2. Formalismo básico da moderna teoria do funcional da densidade.....	26
II-9.2.1. Os teoremas de Hohenberg e Kohn.....	26
II-9.2.2. O método de Kohn-Sham.....	30
II.9.3. Energias de troca e correlação.....	34

II.9.4. Aproximação LDA (Local-Density Approximation).....	35
II.9.5. Aproximação X_α	38
II.9.6. Aproximação LSDA (Local-Spin-Density Approximation).....	38
II.9.7. Aproximação GGA (Generalized-Gradiente Approximation).....	39
II.9.8. Aproximação híbrida.....	41
II.10 O cálculo supermolecular.....	42

CAPÍTULO III

III-1. INTRODUÇÃO.....	45
III-2. ÂNION HEXAFLUOROFOSFATO (PF_6^-).....	46
III-2.1 Geometria e análise populacional.....	46
III-2.2 Espectros vibracionais de infravermelho (IV) e Raman (R) para o PF_6^-	50
III-3. FORMAÇÃO DO PAR IÔNICO LiPF_6	55
III-3.1 Análise populacional.....	64
III-3.2 Espectros de infravermelho (IV) e Raman (R).....	66
III-4. SOLVATAÇÃO DO CÁTION Li^+ COM O MEC.....	69
III-4.1. Introdução.....	69
III-4.2. Metiletilcarbonato (MEC).....	72
III-4.2.1 Geometria e análise populacional.....	72
III-4.2.2 Frequências vibracionais de infravermelho (IV) e Raman (R).....	74
III-4.3. Monocoordenação do cátion lítio com o metiletilcarbonato.....	77
III-4.4 Coordenação do cátion lítio com dois MEC.....	88
III-4.5. Número máximo de coordenação do cátion Li^+ com o MEC.....	94
III-5. COORDENAÇÃO COMPETITIVA DO CÁTION Li^+	100

CAPÍTULO IV

IV-1. INTRODUÇÃO.....	107
IV-2. FTALOCIANINA DE ALUMÍNIO (AlPc^+) E SEUS DERIVADOS HALOGENADOS.....	109
IV-2.1. Geometrias das ftalocianinas de alumínio.....	110

IV-2.2. Análise populacional das ftalocianinas de alumínio.....	116
IV-2.3. Energias relativas de interação da $AlPc^+$ com os halogêneos.....	121
IV-2.4. Energias de interação da $AlPc^+$ com os gases CO e N_2	124
IV-2.5. Espectros UV/visível da ftalocianinas de alumínio.....	126
IV-2.6 Espectros de IV das ftalocianinas de alumínio e seus derivados.....	134
IV-3. FTALOCIANINAS DE SILÍCIO ($SiPc^+$).....	139
IV-3.1. Geometrias.....	139
IV-3.2. Energias relativas de ligação da $SiPc^{+2}$ com os ânions F^- e Cl^-	143
IV-3.3. Coordenação da ftalocianina de silício com o gás CO.....	144
IV-3.4. Espectros de UV/visível das ftalocianinas de silício e seus derivados.....	145
IV-3.5. Espectros de infravermelho (IV).....	150
IV-4. TETRABENZOPORFIRINA DE COBRE (CuTBP) E FTALOCIANINA DE COBRE (CuPc).....	154
IV-4.1. Análise populacional.....	156
IV-4.2. Espectros UV/visível dos compostos CuPc e CuTBP.....	158
IV-4.3. Espectros de infravermelho.....	160
IV-5. FTALOCIANINAS DE Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Sc, TiO, VO.....	163
IV-5.1. Geometrias.....	164
IV-5.2. Análise populacional.....	170
IV-5.3. Espectros de absorção UV/visível das metal-ftalocianinas.....	180
 CAPÍTULO V	
CONCLUSÕES.....	185
REFERÊNCIAS	190

RESUMO CURRICULAR

Ademir João Camargo
Aluno de pós-graduação – doutorado
Instituto de Química de São Carlos
Universidade de São Paulo

Formação Escolar:

1. Doutorado: Físico-Química/Química Quântica

Instituição: Instituto de Química de São Carlos – USP.

Período: 08/1998 – 09/2001.

Orientador: Prof. Dr. Milan Trsic.

Título da tese: “*Estudo químico-quântico ab initio e semi-empírico de compostos orgânicos e inorgânicos com possíveis aplicações tecnológicas*” .

2. Mestrado: Físico-Química/Química Quântica

Instituição: Instituto de Química de São Carlos – USP.

Período: 08/1996 – 07/1998.

Orientador: Prof. Dr. Milan Trsic.

Título da dissertação: “*Estudo químico-quântico da relação estrutura atividade de compostos neolignânicos e derivados análogos contra *Escherichia coli* e *Paracoccidioides Brasiliensis**” .

3. Graduação: Bacharelado em Matemática PURA
Instituição: Universidade Federal de São Carlos – SP (UFScar).
Período: Janeiro/1998 – Janeiro/2001.
4. Graduação: Licenciatura Plena em Química
Instituição: Universidade Federal de Goiás – Go (UFG).
Período: Janeiro/1984 – Dezembro/1987.
5. Graduação: Bacharelado em Ciências Biológicas
Instituição: Universidade Federal de Goiás – Go (UFG).
Período: Janeiro/1982 – Incompleto (três anos e meio cursados).

Mini-Cursos:

1. Surface Enhanced vibrational spectroscopy.
Instituição: Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Química.
Duração: 30 horas aulas no período de 15 a 21 de fevereiro de 2001.
2. Montagem-Manutenção e Configuração de Microcomputadores.
Instituição: Star Computer
Duração: 20 horas aulas em dois meses.
Término: 10/04/2000.
3. Marine Natural Products: Structure, Bioactivity and Biosynthesis.
Instituição: Instituto de Química de São Carlos – USP.
Duração: 24 horas aulas no período de 19 a 23 de julho de 1999.
4. Computational Chemistry: From Gas Phase Calculations to The New Hybrid QM/MM Methods.
Instituição: Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Química.
Duração: 30 horas aulas no período de 15 a 21 de agosto de 1999.
5. Workshop em quimiometria.
Instituição: Instituto de química de São Carlos – USP.
Duração: 21 a 23 de outubro de 1996.
6. Programação em linguagem C/C⁺⁺, Windows, Word, Excel, PowerPoint.
Instituição: People computação.
Duração: 80 horas aulas no período de 20/08/1996 a 23/01/97.

PUBLICAÇÕES INTERNACIONAIS

1. M. M. T. Moreno, R. H. A. Santos, M. T. P. Gambardella, **A. J. Camargo**, A. B. F. da Silva, M. Trsic. Cristal, molecular and electronic structure of 1-acetilindoline and derivatives, *Structural Chemistry*, **9** (1998) 365.
2. C. N. Alves, J. C. Pinheiro, **A. J. Camargo**, A. J. de Souza, R. B. Carvalho and A.B. F. da Silva. A quantum chemical and statistical study of flavonoid compounds with anti-HIV activity. *J. Molecular Structure (Theochem)*, **491** (1999) 123.
3. C. N. Alves, **A. J. Camargo**, J. C. Pinheiro, A.B.F. da Silva, "A quantum chemical and statistical study of HEPT compounds with anti-HIV activity". *J. Molecular Structure (Theochem)*, **530** (2000) 39.
4. R. Aroca, M. Nazri, G. A. Nazri, **A. J. Camargo** & M. Trsic, "Vibrational Spectra and Ion-Pair Properties of Lithium Hexafluorophosphate in Ethylene Carbonate Based mixed solvent systems for lithium batteries". *Journal of Solution Chemistry*, **29** (2000)1047.
5. **A. J. Camargo**, J. H. H. L. Oliveira, M. Trsic & R. G. S. Berlinck, "Molecular Orbital Calculations, Experimental and Theoretical UV Spectra of Granulatimides and Didemnimides, Biologically Active Polycyclic Heteroaromatic Alkaloids from the Ascidian *Didemnum granulatum*", *Journal of Molecular structure*, **559** (2001) 67.
6. C. N. Alves, J. C. Pinheiro, **A. J. Camargo**, M. M. C. Ferreira, R. A. F. Romero, A. B. F. da Silva "A multiple linear regression and partial least squares study of flavonoids with anti- HIV activity", *J. Molecular Structure (Theochem)*, **541** (2001) 81.
7. A. J. Camargo, L.G. Macedo, H.P.M. Oliveira and A.B.F. da Silva, M. H. GEHLEN, *Synthesis, vibrational spectra and structure of N-(9-diethylamino-9H-benzo[a]phenoxazin-5-yl) isobutyramide*, *Journal of vibrational spectroscopic*. For publication.
8. A. J. Camargo, M. Trsic, R. Aroca, "The solvation structure of cation lithium by methylethylcarbonate", submitted for publication.

PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS

1. A.J. Camargo, R.G.S. Berlinck & M. Trsic, "Cálculos teóricos de alcalóides polihetero-aromáticos da ascídia *Didemnum granulatum* com atividades inibidoras do ponto de checagem G2 do ciclo celular". *X Simpósio Brasileiro de Química Teórica*, Caxambu, MG, 1999.
2. A.J. Camargo, L.C. Morais, M.M.C. Ferreira & M. Trsic, "Pesquisa de conformações moleculares usando análise de componentes principais (PCA)". In: *Simpósio Brasileiro de Química Teórica*, 10., Caxambu, MG, 1999. Livros de resumos. Caxambu, 1999. ref.P-161.
3. C N ALVES, J C PINHEIRO, A J CAMARGO, R B CARVALHO, A B F SILVA. A quantum chemical and statistical study of flavonoid compounds with anti-HIV activity. In: *SIMPOSIO BRASILEIRO DE QUIMICA TEORICA*, 10., Caxambu, 1999. Livro de resumos. Caxambu, 1999. ref.P-379.
4. A.J. Camargo, M. Trsic, R.G.S. Berlinck, J.H.H.L. Oliveira de, "Cálculos de orbitais moleculares e de transições eletrônicas dos alcalóides biologicamente ativos de *Didemnum granulatum*". In: *23a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, MG, 2000.
5. A. J. Camargo, M. Trsic, "Ab initio study of the solvation structure of the cation Li^+ by ethylmethylcarbonate and the competitive coordination using a binary mixture". In: *Simpósio Brasileiro de Química Teórica*, Caxambu, MG, 2001. Trabalho inscrito.
6. A. J. Camargo, M. Trsic, "Estudo teórico das estruturas geométricas, espectros vibracionais e espectros de UV/visível das ftalocianinas de alumínio". In: *Simpósio Brasileiro de Química Teórica*, Caxambu, MG, 2001. Trabalho inscrito.
7. M. T. P. Garbadela, A. J. Camargo. "Ab initio calculation on (R,S)DICHLOOROBIS SEC-BUTYLCYCLOPENTADIENYL)TITANIUM(IV)". In: *Simpósio Brasileiro de Química Teórica*, Caxambu, MG, 2001. Trabalho inscrito.

LISTA DE FIGURAS

Figura I-2.1. Esquema simplificado mostrando o funcionamento básico de uma bateria de íon de lítio.....	04
Figura I-2.2. Gráfico mostrando a densidade energética para vários tipos de baterias secundárias. A área preta representa a situação atual, enquanto que a área verde representa as perspectivas futuras.....	06
Figura I-3.1. Ftalocianina base livre.....	08
Figura I-3.2a. Tetraazoporfirina base livre.....	09
Figura I-3.2b. Macrocielo usado por R. Celeste nos estudos dos dímeros tipo sanduíche.....	09
Figura III-2.1- Ânion hexafluorofosfato (PF_6^-).....	46
Figura III-2.2. Gráfico mostrando o efeito das funções de base na energia vibracional do ponto zero (ZPVE). As energias ZPVE são dadas em Kcal/mol.....	48
Figura III-2.3. Influência das funções de base no cálculo da energia total do ânion hexafluorofosfato incluindo a energia ZPVE usando os métodos HF, DFT/B3LYP e MP2.....	49
Figura III-2.4. Cargas atômicas derivadas do potencial eletrostático segundo o esquema de pontos ChelpG (HF/6-31G*) e ordens de ligação obtidas a partir da análise populacional de Mülliken para o ânion hexafluorofosfato usando o nível de teoria HF/6-31G*	50
Figura III-2.5. Gráfico comparativo mostrando os valores das frequências de infravermelho previstos pelos métodos HF, MP2 e B3LYP com o conjunto de base 6-311+G* para o ânion hexafluorofosfato.....	52
Figura III-2.6. Espectros de infravermelho e Raman calculados usando o método B3LYP/6-311+G* para o ânion hexafluorofosfato.....	53
Figura III-2.7. Gráfico mostrando as intensidades de infravermelho e Raman calculadas pelos métodos <i>ab initio</i> HF, MP2 e B3LYP, com o conjunto de base 6-311+G*.....	53
Figura III-2.8. Espectros Raman e de FT-IR (infravermelho) para o sal de LiPF_6 no estado sólido	54
Figura III-3.1. Restrições simétricas adotadas durante os cálculos para o par iônico hexafluorofosfato de lítio: monodentada (C_{4v}), bidentada (C_{2v}) e tridentada (C_{3v}).....	55
Figura III-3.2. Curva de energia potencial obtida com o método B3LYP/6-311+G* para a interação do cátion lítio com o ânion hexafluorofosfato.....	63

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

