

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ**  
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO DFT EM PARES DE LEWIS FRUSTRADOS (FLP)  
PARA ATIVAÇÃO DE CO<sub>2</sub>**

**ANTONIO RAFAEL DE OLIVEIRA**

**ORIENTADOR(a): Prof. Dr. JOSÉ WALKIMAR DE MESQUITA CARNEIRO**

O48e Oliveira, Antonio Rafael de.  
Estudo DFT em Pares de Lewis Frustrados (FLP) para a ativação  
de CO<sub>2</sub> / Antonio Rafael de Oliveira. – 2021.  
72 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual do Piauí – UESPI,  
Programa de Mestrado em Química, Teresina-PI, 2021.  
“Orientador Prof. Dr. José Walkimar de Mesquita Carneiro.”

1. Pares de Lewis Frustrados. 2. Par ácido-base. 3. Captura de CO<sub>2</sub>.  
4. Dímeros. I. Título.

CDD: 540

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ**  
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO DFT EM PARES DE LEWIS FRUSTRADOS (FLP)  
PARA ATIVAÇÃO DE CO<sub>2</sub>**

**ANTONIO RAFAEL DE OLIVEIRA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí - UESPI, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química.  
Orientador(a): Prof. Dr. José Walkimar de Mesquita Carneiro.



GOVERNO DO ESTADO DO PIAUÍ  
UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



## ATA DA 46ª DEFESA DE DISSERTAÇÃO

**Candidato: Antonio Rafael de Oliveira**

Ao vigésimo quinto dia do mês de maio do ano de dois mil e vinte e um, às 09:00 h, reuniram-se por videoconferência (Plataforma Google Meet – Link: [meet.google.com/sfa-xskn-fes](https://meet.google.com/sfa-xskn-fes)), em sessão pública, os Professores **Doutores José Walkimar de Mesquita Carneiro** (Presidente/Orientador - UFF), **Maicon Delarmelina** (Examinador Externo – Cardiff University), **Antonio de Macedo Filho** (Examinador Interno – UESPI) e **Francisco das Chagas Alves Lima** (suplente – UESPI), integrantes da Banca Examinadora, para realização da Defesa de Dissertação de Mestrado, sob o título: “**Estudo DFT em Pares de Lewis Frustrados (FLP) para ativação de CO<sub>2</sub>**”, apresentada por **Antonio Rafael de Oliveira**, aluno regular do curso de Mestrado Acadêmico em Química, **matrícula 4000529**. Terminada a defesa, procedeu-se ao julgamento desta prova, cujo resultado foi o seguinte, observada a ordem de arguição: Maicon Delarmelina (Examinador Externo – Cardiff University): **Aprovado**, Antonio de Macedo Filho (Examinador Interno – UESPI): **Aprovado**, José Walkimar de Mesquita Carneiro (Presidente/Orientador – UFF): **Aprovado**. Apurados os resultados, verificou-se que o candidato foi **habilitado**, fazendo jus ao título de “Mestre em Química”. Do que, para constar, lavrou-se a presente ata, que vai assinada pelos senhores membros da Comissão Julgadora, pelo discente e por mim, Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior, coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química. Teresina-PI, 25 de maio de 2021.

**OBSERVAÇÕES:** Sem observações.

---

---

---

Prof. Dr. José Walkimar de Mesquita Carneiro  
(Presidente/Orientadora – UFF)

Prof. Dr. Maicon Delarmelina  
(Examinador Externo – Cardiff University)

Prof. Dr. Antonio de Macedo Filho  
(Examinador Interno – UESPI)

Prof. Dr. Francisco das Chagas Alves Lima  
(Suplente – UESPI)

Antonio Rafael de Oliveira  
(Discente de Mestrado – PPGQ – UESPI)

Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior  
(Coordenador do PPGQ – UESPI)

**Estudo DFT em Pares de Lewis Frustrados (FLP)  
para a ativação de CO<sub>2</sub>**

**ANTONIO RAFAEL DE OLIVEIRA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí - UESPI, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química.

Aprovada em 25 de maio de 2021

Membros da banca:



---

Prof. Dr. José Walkimar de Mesquita Carneiro  
(Presidente da Banca – UESPI)



---

Prof. Dr. Antonio de Macedo Filho  
(Membro Titular – UESPI)



---

Prof. Dr. Francisco das Chagas Alves Lima  
(Membro Titular – UESPI)



---

Prof. Dr. Maicon Delarmelina  
(Membro Titular – Cardiff University)

*A toda minha família, minha esposa e ao nosso filho Yuri Rafael. Amo todos vocês!*

## AGRADECIMENTOS

---

Inicialmente agradeço a DEUS, pela saúde, força e determinação que ele sempre me proporciona a ir em buscar e conquistar meus objetivos. Agradeço a toda minha família, de quem tenho sempre incentivo para prosseguir lutando. Toda essa caminhada não teria sido possível sem a ajuda de vocês. Quero agradecer meu orientador, o Prof. Dr. José Walkimar de Mesquita Carneiro, pelos conhecimentos compartilhados, ensinamentos e principalmente as oportunidades a ter me proporcionado. Quero também demonstrar minha gratidão aos meus amigos Ayres Fran da Silva e Silva e Daniel Garcez Santos Quattrociochi por terem me ajudado durante todo esse tempo, serei sempre grato. Aos Prof. Dr Cícero Oliveira Costa Neto, Prof. Dr Francisco das Chagas Alves Lima e Prof. Dr Geraldo Eduardo da Luz Júnior da Universidade Estadual do Piauí – UESPI, pelos conselhos e palavras de como aproveitar as oportunidades na pós-graduação. Agradecimentos especial as Prof. Dra. Beneilde Cabral Moraes e Prof. Dra. Rita de Cássia Pereira Santos da Universidade Estadual do Piauí – UESPI, pelas oportunidades e conselhos, obrigado por tudo. A todos os excepcionais professores com quem tive a oportunidade de estudar e interagir durante o período no mestrado. Agradecer aos meus amigos da pós-graduação “Cetem House” que fizeram dos meus estudos no mestrado agradável sempre lembrarei de nossos momentos. Aos amigos de graduação que ainda fazem parte da minha vida em especial ao meu compadre Valdenir e sua família. E aos demais amigos que não foram citados, pois é difícil de lembrar de todos. Obrigado a todos vocês por tudo.

Agradeço o apoio da Universidade Estadual do Piauí-UESPI, agradecimento também a Universidade Federal Fluminense-UFF em especial ao laboratório LMQC pelo o uso dos recursos computacionais e também ao supercomputador Lobo Carneiro – UFRJ. Agradecimentos a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pelo apoio financeiro por meio da bolsa concedida.

*"Tudo é possível àquele que crê."*

(Marcos 9:23-24)

## RESUMO

A investigação apresentada neste trabalho de dissertação é importante para conhecer as propriedades e aspetos estruturais e eletrônicas de alguns sistemas que são de interesse em processos da captura de CO<sub>2</sub>. A emissão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) na atmosfera, quando realizada em larga escala, é considerada como a mais séria causa de problemas ambientais a nível global. Devido à atual conscientização mundial em torno do assunto, os grandes setores poluidores responsáveis estão reduzindo as emissões mediante a captura de tais gases poluentes em especial o CO<sub>2</sub>, normalmente realizada através da absorção do poluente em solventes específicos. Frente a isso, muitas pesquisas tem se concentrado em encontrar e aprimorar técnicas para tal propósito, dentre estas, a reatividade frustrada dos pares Lewis, é um dos conceitos importantes na química dos sistemas *Frustrated Lewis Pairs* (FLPs), dentro deste aspecto o mesmo tem atraído considerável atenção por parte dos químicos teóricos e experimentais. No entanto, a combinação de sistema e reatividade para ativação ou a captura de CO<sub>2</sub> é amplamente explorada. Aqui, relatamos um estudo teórico funcional de densidade (DFT) utilizamos o funcional e o conjunto de base CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) sobre o processo de captura de CO<sub>2</sub> promovido pelos sistemas do tipo FLP. Diferentes combinações B/N, B/P, Al/N e Al/P entre os pares ácido-base foram estruturados em sistema do tipo geminal e vicinal, cálculos realizados em fase gás e efeito de solvatação implícita com solvente água e solvente tolueno. No processo de captura de CO<sub>2</sub>, grupos ligados ao centro ácido que tendem a torná-lo este centro mais ácido, podem contribuir para a formação do complexo FLP CO<sub>2</sub> o sistema ser mais estável, e por outro lado grupos volumosos ligado a um dos centros contribuem para o impedimento estérico, dificultando assim a interação entre o centro ácido (AL) e centro básico (BL). Outros aspectos que investigamos foi a possibilidade de formação das estruturas de dímeros para os diferentes sistemas em estudo. Investigações adicionais relacionadas ao cálculos de distorção interação revelaram que a menor tensão, bem como a maior interação entre os reagentes FLP e CO<sub>2</sub> distorcidos é mais significativa quando fortes grupos retiradores de elétrons estão presente no centro (AL), levando a menores barreiras de ativação em comparação com os grupos fracos retiradores de elétrons. Estas abordagens podem ser úteis para conceber novos sistemas FLP para a captura de CO<sub>2</sub>.

**Palavras-Chave:** Pares de Lewis Frustrados, par ácido-base, captura de CO<sub>2</sub>, dímeros.

## ABSTRACT

The research presented in this dissertation work is important to know the properties and structural and electronic aspects of some systems that are of interest in CO<sub>2</sub> capture processes. The emission of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) in the atmosphere, when done in large scale, is considered as the most serious cause of environmental problems globally. Due to the current global awareness of the issue, the major polluting sectors responsible are reducing emissions by capturing these pollutants, especially CO<sub>2</sub>, usually done by absorbing the pollutant in specific solvents. In light of this, much research has focused on finding and improving techniques for such a purpose, among which, frustrated Lewis pair reactivity, one of the important concepts in the chemistry of *Frustrated Lewis Pairs* (FLPs) systems, has attracted considerable attention from both theoretical and experimental chemists. However, the combination of system and reactivity for activation or the capture of CO<sub>2</sub> is widely explored. Here, we report a density functional theory (DFT) study using the functional and the CAMB3LYP/6-311++G(d,p) basis set on the CO<sub>2</sub> capture process promoted by FLP-type systems. Different combinations B/N, B/P, Al/N and Al/P between the acid-base pairs were structured in geminal and vicinal type system, calculations performed in gas phase and solvation effect with water solvent and toluene solvent. In the CO<sub>2</sub> capture process, groups attached to the acidic center that tend to make this center more acidic, can contribute to the formation the system to be more stable, and on the other hand bulky groups attached to one of the one of the centers contribute to the steric hindrance, thus hindering the interaction between the acidic center (AL) and basic center (BL). Other aspects that we investigated was the possibility formation of dimer structures for the different systems under study. Further investigations related to the distortion interaction calculations revealed that the lowest stress as well as the highest as well as the higher interaction between the distorted FLP and CO<sub>2</sub> reactants is more significant when strong electron-withdrawing groups are present in the center (AL), leading to lower activation barriers compared to weak electron-withdrawing groups. These approaches may be useful for designing new FLP systems for CO<sub>2</sub> capture.

**Keyword:** Frustrated Lewis Pairs, acid-base pair, CO<sub>2</sub> capture, dimers.

## LISTA DE FIGURAS

---

1.1	Gráfico da evolução de emissões global de CO <sub>2</sub> [1]. . . . .	20
1.2	Exemplos de alguns sistemas geminal FLP que podem ser aplicado ao estudo de ativação ou a captura de pequenas moléculas. . . . .	23
2.1	Sistemas demonstrativo de uma interação não clássica em sistemas FLP. . . . .	36
3.1	Fluxograma para o cálculo de otimização e cálculo de frequência na fase gás ou considerando o efeito do solvente. . . . .	41
4.1	Esquema referente as reações dos sistemas 1a, 1b e 1c. . . . .	42
4.2	Esquema referente as reações dos sistemas 1a, 1b e 1c. . . . .	43
4.3	Perfis de reação calculados para a ativação de CO <sub>2</sub> mediada pelos geminal FLP 1a, 1b, e 1c. Energias relativas e valores de ( $\Delta H$ ) em kcal.mol <sup>-1</sup> e distâncias em angstroms, respectivamente. Todos os dados foram calculados no nível CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) usando o modelo de solvatação SMD com solvente (água, tolueno). . . . .	46
4.4	Energias de distorção das estruturas 1a, 1b e 1c na reação com a molécula de CO <sub>2</sub> . Todas as estruturas se referem aos estado de transição (TS). . . . .	48
4.5	Representação das estruturas dos sistemas geminal FLP e as diferentes combinação do par ácido-base. . . . .	49
4.6	Estruturas e nomenclatura dos sistemas geminal FLP e as diferentes combinação do par ácido-base, considerando os grupos (iso-propil) e (terc-butil) ligado ao centro ácido. . . . .	51
4.7	Sistemas vicinal FLPs com diferentes combinações dos pares ácido-base com grupo (terc-butil) ligado ao centro ácido. . . . .	53
4.8	Sistemas geminal FLP representando a inversão dos grupos ligados aos centros ácido-base, ou seja, grupo metil ligado ao (AL) e grupo terc-butil ligado a (BL). . . . .	55
4.9	Estruturas dos sistemas geminal na forma de dímeros e as diferentes combinação do par ácido-base. . . . .	58
4.10	Estruturas dos produtos (a), (b) e (c) da reação do dímero B/N FLP <sup>dim</sup> com uma e duas moléculas de CO <sub>2</sub> . . . . .	60

## LISTA DE TABELAS

---

4.1	Valores referentes ao potencial químico eletrônico ( $\mu$ ), dureza ( $\eta$ ), eletrofilicidade ( $\omega$ ) e nucleofilicidade (N), índices do CO <sub>2</sub> molecular e geminal B/N FLPs 1a, 1b e 1c, calculados em fase gás, solvente água e solvente tolueno. Os valores são dados em eV. . . . .	44
4.2	Valores das energias relativas ( $\Delta E$ ), entalpias ( $\Delta H$ ), e energias livres de Gibbs ( $\Delta G$ ), calculadas na fase gasosa, solvente água e solvente tolueno, para as reações referentes ao esquema 1. Todos os valores são dados em kcal.mol <sup>-1</sup> , CR = Complexo pré-Reativo. . . . .	45
4.3	Valor dos principais parâmetros estruturais referentes as estruturas 1a, 1b e 1c. Cálculos realizados na fase gás, solvente água e solvente tolueno. Todos os comprimento de ligação são dado em (Å) e ângulos de ligação dado em (graus). . . . .	47
4.4	Sistemas geminal FLPs com diferentes combinações dos pares ácido-base. Avaliando a influência entre o grupo (terc-butil, fenil e pentafluoroetil com as combinação dos diferentes par ácido-base), na reação com o CO <sub>2</sub> . Cálculos realizados na fase gás, solvente água e solvente tolueno. Todos os valores dado em kcal.mol <sup>-1</sup> . . . . .	50
4.5	Sistemas geminal FLPs com diferentes combinações dos pares ácido-base. Avaliando a influência entre os grupos (iso-propil, terc-butil) e as diferentes combinações par ácido-base. Cálculos realizados na fase gás, solvente água. Todos os valores dado em kcal.mol <sup>-1</sup> . . . . .	52
4.6	Sistemas geminal FLPs e sistemas vicinal FLPs com diferentes combinações dos pares ácido-base. Avaliando a influência de (1C e 2C átomos de carbono entre o par ácido-base e as diferentes combinações par ácido-base), na reação com o CO <sub>2</sub> . Cálculos realizados na fase gás e solvente água. . . . .	54
4.7	Parâmetros geométricos referente as estruturas dos sistemas geminal e sistemas vicinal, distâncias dadas em (Angstrom) e o ângulo do CO <sub>2</sub> dado em (graus). Cálculos realizados na fase gás e solvente água. . . . .	55
4.8	Valores de energia relativa a estrutura dos geminal FLP com os grupos ligados ao centro ácido-básico invertido e para as estruturas com os grupos não invertido, e as diferentes combinações dos pares ácido-base. Cálculos realizados na fase gás, solvente água. Todos os valores dado em kcal.mol <sup>-1</sup> . . . . .	56

4.9	Valores de energia relativa a estrutura dos dímeros com diferentes combinações dos pares ácido-base e os parâmetros geométricos referente aos centros ácido-base na estrutura dos diferentes dímeros. Cálculos realizados na fase gás, solvente água. Todos os valores dado em kcal.mol <sup>-1</sup> . . . . .	58
-----	---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

---

**AL** - Ácido de Lewis.

**Al** - Átomo de Alumínio.

**Al/N** - Par ácido-base alumínio nitrogênio.

**Al/P** - Par ácido-base alumínio fósforo.

**ASM** – *Activation Strain Model of reactivity*, (Modelode Distorção Interação).

**aug-cc-pVDZ** - *Augmented versions of cc-pVDZ*.

**B** - Átomo de Boro.

**BL** - Base de Lewis.

**B/N** - Par ácido-base boro nitrogênio.

**B/P** - Par ácido-base boro fósforo.

**B3LYP** - *Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr*.

**C** - Átomo de Carbono.

**CA** - Centro ácido.

**CB** - Centro básico.

**CR** - Complexo pré-Reativo.

**CAM** - *Coulomb-attenuating method*.

**cc-pVDZ** - *Correlation consistent valence double zeta*.

**cc-pVTZ** - *Correlation consistent valence triple zeta*.

**cc-pVQZ** - *Correlation consistent valence quadruple zeta*.

**cc-pV5Z** - *Correlation consistent valence quintuple zeta*.

**CDFT** – *Conceptual Density Functional Theory*, (Teoria do Funcional da Densidade Conceitual).

**DFT** – *Density Functional Theory*, (Teoria do Funcional da Densidade).

**dim** - Dímero.

**DZ** - *Double-zeta*.

**eV** - Elétrons-volts.

**FLPs** – *Frustrated Lewis Pairs*, (Pares de Lewis Frustrados).

**Fg** - Fase gás.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

---

**GTO** – *Gaussian-Type Orbitals*, (Orbitais do Tipo Gaussiano).

**GEDT** - *Direct Global Electron Transfer*, (Transferência Direta de Elétrons Global).

**H** - Átomo de Hidrogênio.

**HF** – *Hartree-Fock*.

**HOMO** – *Highest Occupied Molecular Orbital*, (Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia).

**IRC** – *Intrinsic Reaction Coordinate*, (Coordenada Intrínsecas de Reação).

**LUMO** – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, (Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia).

**MO** – *Molecular Orbital*, (Orbital Molecular).

**N** - Átomo de Nitrogênio.

**NEB** - *Nudged Elastic Band*.

**O** - Átomo de Oxigênio.

**P** - Átomo de Fosforo.

**PPGQ-UESP** - Programa de Pós-Graduação da Universidade Estadual do Piauí

**S** - Átomo de Enxofre.

**Sn** - Átomo de Estanho.

**Si** - Átomo de Silício.

**SP** – *Single Point*, (Ponto Único).

**SCF** – *Self Consistent Field*, (Campo Alto Consistente).

**SEP** - Superfície de Energia Potencial.

**STO** – *Slater Type Orbitals*, (Orbital do Tipo Slater).

**SMD** – *Solvation Model Based on Density*, (Modelo de Solvatação Baseado na Densidade) **Sa** - Solvente água.

**St** - Solvente tolueno.

**Te** - Átomo de Telúrio.

**R** - Grupos ligado ao centro ácido.

**R'** - Grupo ligado ao centro básico.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

---

**RMN** - Ressonância Magnética Nuclear.

**TS** - *Trisition State*, (Estado de Transição).

**TZ** - *Triple-zeta*.

**UESPI** - Universidade Estadual do Piauí

**ZPE** - *Zero Point Energy*, (Energia de Ponto Zero).

## LISTA DE SÍMBOLOS

---

**E** - Energia, obtida da solução da equação de Schrödinger.

**F** - Funcional universal,  $F[\rho(r)]$

**T** - Energia cinética.

**Z** - Número atômico.

$\Delta E$  - Variação de energia eletrônica.

$\Delta H$  - Variação de entalpia.

$\Delta G$  - Variação de energia livre.

$\Delta E^\ddagger$  - Variação de energia eletrônica do estado de transição.

$\Delta H^\ddagger$  - Variação de entalpia do estado de transição.

$\Delta G^\ddagger$  - Variação de energia livre do estado de transição.

$\rho(\vec{r})$  - Densidade eletrônica total em um dado ponto em uma região do espaço.

$E[\rho]$  - Energia eletrônica em função da densidade.

$\rho$  - Densidade eletrônica.

$\hat{T}_n$  - Operador da energia cinética dos núcleos.

$\hat{T}_e$  - Operador da energia cinética dos elétrons.

$\hat{V}_{en}$  - Operador da energia de atração elétron-núcleo.

$\hat{V}_{ee}$  - Operador da energia de repulsão elétron-elétron.

$\hat{V}_{nn}$  - Operador da energia de repulsão núcleo-núcleo.

$T[\rho]$  - Energia cinética em função da densidade.

$V[\rho]$  - Potencial de interação elétron-núcleo em função da densidade.

$U_{ee}[\rho]$  - Interação elétron-elétron em função da densidade.

$\Psi^n$  - Função de onda dos núcleos.

$\Psi^e$  - Função de onda dos elétrons.

$R_i$  - Coordenadas dos núcleos.

$\mu$  - Potencial químico eletrônico.

$\eta$  - Dureza química.

## LISTA DE SÍMBOLOS

---

$\omega$  - Índice de eletrofilicidade.

**N** - Índice de nucleofilicidade.

$\varepsilon$  - Constante dielétrica.

$\phi$  - Função de onda arbitrária.

$\angle$  - Anglo de ligação.

**d** - Distância de Ligação.

$\Psi$  - Função de onda total  $\Psi(r, t)$ , solução da equação de Schrödinger.

$\Delta E_{int}$  - Energia de interação entre fragmentos de uma complexo.

$\Delta E_{dist}$  - Energia de distorção associada à deformação dos fragmentos em seus estados de menor energia até a estrutura geométrica que possuem na situação de interação.

$\hbar$  - Constante reduzida de Planck,  $\frac{h}{2\pi} = 1,0545718 \times 10^{-34} m^2.kg.s^{-1}$ .

$\psi$  - Função de onda espacial,  $\psi(r)$ .

(\*) - Conjunto de funções de polarização do tipo **d** é adicionado a cada átomo não hidrogenóide.

(\*\*) - conjunto de funções de polarização de tipo **d** é adicionado aos não hidrogênios e um conjunto de funções de polarização de tipo **p** são adicionados aos hidrogênios.

(+) - Conjunto de funções de base difusas do tipo **s** e **p** são adicionados a átomos diferentes de hidrogênio.

(++) - Conjunto de funções difusas do tipo **s** e **p** é adicionado a cada átomo não de hidrogênio e uma função difusa do tipo **s** é adicionado aos átomos de hidrogênio.

## SUMÁRIO

---

<b>Resumo</b>	<b>7</b>
<b>Abstract</b>	<b>8</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>20</b>
1.1 Introdução	20
1.2 Pares de Lewis Frustrados (FLPs)	21
1.3 Objetivos	24
1.3.1 Objetivos Gerais	24
1.3.2 Objetivos Específicos	24
<b>2 Fundamentação Teórica</b>	<b>25</b>
2.1 A Teoria quântica	25
2.2 Teoria do Funcional da Densidade - (DFT)	26
2.3 Componentes da energia total do sistema	28
2.4 Aproximação de Born-Oppenheimer	29
2.5 Funcional CAM-B3LYP	30
2.6 Alguns aspectos sobre as funções de base	30
2.6.1 Funções do tipo STO	31
2.6.2 Funções do tipo GTO	32
2.6.3 Bases polarizadas	32
2.6.4 Bases difusas	33
2.7 Modelo de solvente implícito	34

## SUMÁRIO

---

2.8	Influência do solvente implícito nas propriedades do sistema . . . . .	34
2.9	Índices de reatividade . . . . .	35
2.10	Técnica para a captura de CO <sub>2</sub> . . . . .	35
2.11	Pares de Lewis Frustrados (FLPs) . . . . .	36
2.12	Reatividade em sistemas (FLPs) . . . . .	37
<b>3</b>	<b>Metodologia Computacional</b>	<b>39</b>
3.1	Metodologia dos cálculos computacionais . . . . .	39
3.2	Cálculos dos estado de transição (TS) e coordenada intrínseca de reação (IRC) .	39
3.3	Procedimento para obter a estrutura do estado de transição (TS) . . . . .	40
3.4	Cálculos considerando o efeito do solvente . . . . .	40
3.5	Softwares utilizados para os cálculos . . . . .	40
3.6	Cálculos de otimização de geometria . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>42</b>
4.1	Organização dos resultados . . . . .	42
4.2	Índices de reatividades dos FLPs 1a, 1b, 1c . . . . .	42
4.3	Termodinâmica das reações 1a, 1b e 1c . . . . .	44
4.4	Parâmetros estruturais das estruturas 1a, 1b e 1c . . . . .	46
4.5	Análises distorção/interação das estruturas 1a, 1b e 1c . . . . .	47
4.5.1	Avaliando a influência entre o grupo (terc-butil, fenil e pentafluoroetil a combinação dos diferentes par ácido-base) . . . . .	48
4.6	Influência entre os grupos (iso-propil, terc-butil) e as diferentes combinações par ácido-base . . . . .	50
4.7	Comparando a influência entre sistemas geminal e sistemas vicinal . . . . .	53
4.7.1	Influência da acidez no centro ácido . . . . .	55
4.7.2	Estruturas dos dímeros . . . . .	57
4.7.3	Avaliando a reação dos dímeros com CO <sub>2</sub> . . . . .	59
<b>5</b>	<b>Considerações Finais</b>	<b>61</b>
5.1	Conclusões . . . . .	61

## SUMÁRIO

---

5.2 Perspectivas futuras . . . . .	62
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>69</b>
Apêndice A . . . . .	70
Anexos A . . . . .	71

# Capítulo 1

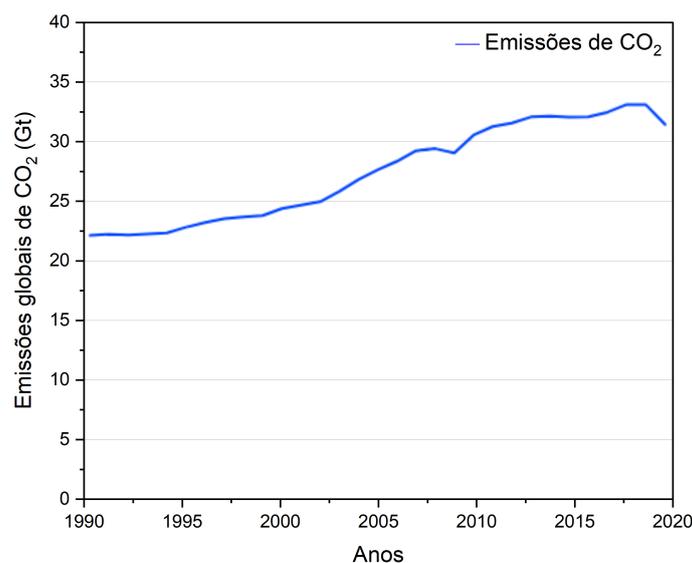
## INTRODUÇÃO

---

### 1.1 Introdução

Atualmente muitas discussões com o foco nas questões relacionadas aos impactos ambientais passaram a ter maior visibilidade no cenário mundial. Esse fato condiz apenas com reflexo da preocupação que toda a sociedade, de modo geral, possui sobre tal temática. No meio político buscam viabilizar regras, acordos e protocolos, a nível global, com o foco voltado a controlar índices dos principais agentes poluidores. Deste modo, a sociedade busca contribuir capacitando pessoas no que chamamos “desenvolvimento sustentável”, ou seja, conscientizando da importância e necessidade de preservação e manutenção dos recursos naturais, sendo esse o foco principal [2–4].

A crescente preocupação no que se refere as mudanças climáticas e ao aumento da temperatura global, e principalmente em busca de fontes limpas de energias, tem sido o foco, pois os combustíveis fósseis (gás natural ou carvão) ainda são as principais fontes de energia utilizadas no mundo. No entanto, a queima de combustíveis fósseis, invariavelmente, produz dióxido de carbono  $\text{CO}_2$  que é o principal dentre os gases constituinte do Gás do Efeito Estufa (GEE) que são responsáveis a contribuir majoritariamente Figura 1.1, para o aquecimento global [5, 6].



**Figura 1.1:** Gráfico da evolução de emissões global de  $\text{CO}_2$  [1].

Em todo esse contexto, o dióxido de carbono, tem um papel importante, senão primordial,

dentre os principais gases do efeito estufa,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2\text{O}$ , logicamente, o  $\text{CO}_2$  atualmente vem sendo alvo de inúmeras pesquisas, cujos o principal foco está voltado para potencialização de processos eficientes para sua captura ou de transformação química. De acordo com as políticas atuais de mitigação das mudanças climáticas e práticas de desenvolvimento sustentável, as emissões globais dos gases estufam vão continuar a se elevar ao longo das próximas décadas se não houver ações de mitigação [7]. Diante desse fato, se faz necessário encontrar diferentes alternativas para reduzir a emissão dos gases de efeito estufa, especialmente o  $\text{CO}_2$ , para reduzir o impacto negativo desses gases no presente momento e ao longo dos anos futuros. No intuito de obtemos resultados que sejam significativos, deve-se analisar e tratar essa questão considerando a complexidade inerente o que a realidade do cenário nos impõe.

Várias estratégias tem sido adotadas no intuito de contornar esse problema, dentre estas as mais promissoras seriam a obtenção de energia a partir de fontes renováveis, disponíveis em maior ou menor abundância na natureza, ou seja, energia limpa que teria como consequência direta a redução na emissões de  $\text{CO}_2$ , mas também ser capaz de suprir as necessidades atuais vigentes da matriz energética mundial. Outro ponto seria o desenvolvimento de tecnologias eficiente voltada para o processo de captura dos gases constituintes do (GEE), com o foco voltado especificamente ao  $\text{CO}_2$ . Portanto, estas seriam as duas perspectivas em ascensão principalmente no âmbito científico e acadêmico, sendo que o processo de captura com maiores possibilidades de aplicações industriais e com respostas mais rápidas no que se refere em termos de obtenção em larga escala [8,9].

Frente a essa problemática, processos conhecidos como *Carbon Capture and Storage* (CCS) [10] seguem em constate desenvolvimento tendo como o seu foco principal capturar o  $\text{CO}_2$  em mistura com outros gases industriais [11]. Outra maneira de sequestro seria a absorção de  $\text{CO}_2$  utilizando aminas, sendo esta uma tecnologia bastante conhecida, mas que se mostra eficaz para tal finalidade apesar de ser limitada pela desvantagem do alto custo bem como problemas operacionais, principalmente a questão da corrosão. Diante disso, muitos diferenciados processos alternativos de captura vêm sendo rotineiramente estudados, sendo a adsorção uma das técnicas que tem se mostrado bastante promissoras [11].

Outra estratégia que vem sendo bastante explorada é a modificações químicas de adsorventes já existentes introduzindo grupos aminados visando conferir maior capacidade de adsorção, sendo que o foco dessa técnica seria otimizar condições experimentais de impregnação, no intuito de alcançar melhor eficiência na adsorção de  $\text{CO}_2$  [12,13]. A ideia do processo de impregnação dos adsorventes é baseada no que se refere as interações ácido base entre amina e a molécula de  $\text{CO}_2$ .

## 1.2 Pares de Lewis Frustrados (FLPs)

Estudos relacionados a química dos assim chamado *Frustrated Lewis Pairs* (FLPs) de deu início, quando a investigação e consequente descoberta de que alguns FLPs podem dividir  $\text{H}_2$ , despertou um rápido e amplo crescimento entorno da pesquisa frete aos FLPs. Tendo como foco

principal a reatividade "não extinta", os sistemas FLPs se mostram ser reativos para moléculas que podem sofrer heterólise. Nesse aspecto, esta reatividade sugere que os FLP podem ser úteis para a aplicação as mais diferente reações para diferentes finalidades [14–16].

*“Para serem eficazes, os dois grupos funcionais devem estar dispostos de forma que possam interagir simultaneamente com uma molécula de hidrogênio, mas ao mesmo tempo são impedidos de interagir (neutralizar) um com o outro.”* [17]

Esta palavras escrita por *Halpern* em 1959 forneceu uma visão do que para os dias de hoje parece ser profética ao que seria a moderna catálise bifuncional de metal de transição [18]. Logicamente, essas palavras prenunciam a noção do que hoje conhecemos como sendo FLPs. Portanto, o que intimamente está relacionado à noção dos FLPs foram alguns estudos iniciais em que  $B(C_6F_5)_3$  e imina ou cetona atuando simultaneamente nas ligações Si–H desempenhado o papel da catálise de hidrossililação. Deste modo, muitos estudos envolvendo os FLPs tem se concentrado em moléculas de  $H_2$ , alcinos e principalmente  $CO_2$ , cada um dos quais evoluiu de reações estequiométricas para processos catalíticos sem metal [19, 20].

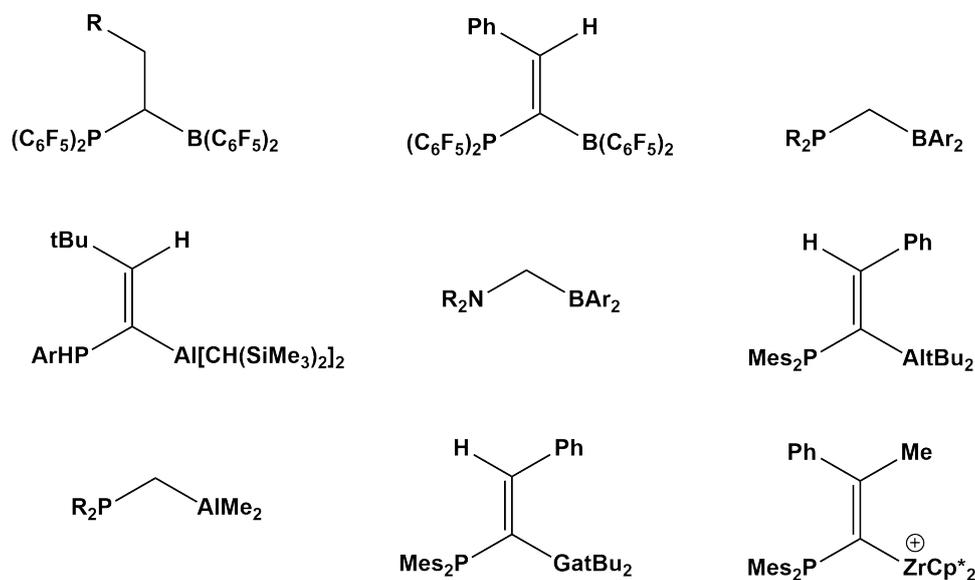
Dentro de todo esse cenário na busca por diferentes maneira de captura e conversão dos constituintes do (GEE), a química dos FLPs tem se mostrado bastante eficiente na ativação ou captura dessas pequenas moléculas. A atenção especial dada aos FLPs, tem ganhado expressivos destaque em diferentes campos de pesquisa, desde os primeiros trabalhos desenvolvidos por *Stephan* e coautores em 2006, onde sistema livre de metal podem ativar pequenas moléculas [21].

A característica dos sistemas FLPs consiste em uma combinação simples entre um Ácido de Lewis (AL) e uma Base de Lewis (BL) presentes na mesma molécula "FLP intramolecular" ou em moléculas separadas "FLP intermolecular" que são impedidos de formar um aduto clássico doador aceptor de elétrons, devido ao impedimento estérico ou estrutural. Essa peculiaridade única, lhe caracterizam a desempenhar uma reatividade significativa, para reagir e ativar uma variedade de pequenas moléculas ( $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO$ ,  $CO$ ,  $N_2O$ ) dentre outros processos [22]. Deste modo, este conceito é aplicável à reatividade estequiométrica e então podendo ser estendido à catálise, principalmente voltado para a hidrogenação, hidroaminação e redução de  $CO_2$ .

Recentes estudos dos FLPs com  $CO_2$  demonstraram eficiente capacidade de capturar essa molécula. Outras vantagens dos FLPs, é que a modificação dos constituintes na estrutura destes, levou à descoberta e desenvolvimentos de sistemas de reação que demonstraram redução estequiométrica de  $CO_2$  em metanol ou  $CO$ . Outros avanços também levaram ao desenvolvimento de sistemas catalíticos para a redução de  $CO_2$  por meio de hidrossililação e hidroboração ou desoxigenações [20].

Partindo do proposito, afim de entender e melhorar a reatividade destes sistemas, vários trabalhos tem sido reportado na literatura, desde estudos teóricos e experimentais. Nesse contexto, os geminal, ou seja, sistemas estes em que os centros doadores e aceitadores de elétrons são separados por um átomo de carbono, logo, estes tem atraído uma atenção singular devido ao arranjo estrutural molecular pré-organizada favorecer a um aumento significativo da reatividade em comparação com outros diferentes FLPs intermoleculares. A figura 1.2 [23] exhibe alguns

exemplos de sistemas geminal FLPs com aplicação em diferentes finalidades.



**Figura 1.2:** Exemplos de alguns sistemas geminal FLP que podem ser aplicado ao estudo de ativação ou a captura de pequenas moléculas.

Dentre várias possibilidades a serem exploradas nos sistemas FLPs, esse estudo foi motivado a investigar a aplicação destes na captura de  $CO_2$  por meio de cálculos (DFT), em propormos modelos de estruturas contendo FLP que possam ter potencial para funcionar como um catalisador em reações envolvendo  $CO_2$ , promovendo assim a sua captura ou a ativação para futuras reações. Além disso, pretende-se gerar conhecimento teórico que possa contribuir significativamente para a química dos FLPs.

## 1.3 Objetivos

### 1.3.1 Objetivos Gerais

Introduz-se neste trabalho uma abordagem para propor estruturas contendo FLPs que possam ter potencial para funcionar como um catalisador em reações envolvendo CO<sub>2</sub>, promovendo assim a sua captura ou a ativação para futuras reações.

### 1.3.2 Objetivos Específicos

- Propor sistemas FLPs partindo de estruturas com carbono geminal e carbono vicinal, e avaliar a reatividade destes;
- Avaliar a influência da combinação dos diferentes pares de Lewis B/N, B/P, Al/N e Al/P na estrutura do FLP para a ativação do CO<sub>2</sub>;
- Avaliar a influência dos grupos substituintes, **iso-propil**, **terc-butil**, **fenil** e **pentafluoroetil** quando ligado ao centro ácido da estrutura do FLP;
- Calcular as energias de formação das estruturas dimérica para todos os sistemas FLPs em estudo;
- Quantificar as energias dos sistemas FLPs necessária para a distorção/interação usando o modelo Activation Strain Model of reactivity (ASM);
- Calcular os modos normais vibracionais para identificar a natureza dos pontos estacionários e para determinar parâmetros termodinâmicos.
- Avaliar as influências nas barreiras de ativação e estabilidade dos produtos, considerando os efeitos do solvente implícito por meio do modelo (SMD);
- Propor o mecanismo para reação de ativação do CO<sub>2</sub> dos diferentes FLPs, tanto na fase gás e em meio solvente.

# Capítulo 2

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

---

### 2.1 A Teoria quântica

A teoria da mecânica quântica é, sem sobra de dúvida, a teoria mais bem estabelecida e peculiar de toda a física. A mecânica quântica tendo seu acendente em meados da década de 1920, ela é capaz de explicar em sua totalidade e com enorme precisão o comportamento da matéria em escala microscópica, tais como os átomos e moléculas. Em dias atuais, a quântica forma a base para o nosso entendimento de diversos ramos da ciência [24].

Um dos aspectos o que faz a mecânica quântica tão peculiar é o fato de que, apesar deste enorme aplicabilidade, ela é altamente contraintuitiva. A principal característica por trás dela é aparentemente estranha e anormal ao nosso jeito de pensar e completamente diferente das outras teorias físicas, como a mecânica clássica e o eletromagnetismo. A mecânica quântica permite prevê, por exemplo, que uma partícula possa estar simultaneamente em duas configurações diferentes conhecido como o *princípio da superposição*. Ou que duas partículas arbitrariamente distantes estejam correlacionadas de tal forma que uma perturbação em uma é sentida imediatamente pela outra chamado de *emaranhamento quântico* [25, 26].

Os efeitos quânticos sofrem considerados grau de desagregação pelo contato do sistema com o ambiente ao seu redor, ou seja, um fenômeno conhecido como decoerência. Portanto, esses efeitos são extremamente sensíveis e difíceis de serem observados experimentalmente. O caráter quântico de um sistema é, portanto, determinado pelo tempo de decoerência – ou seja, o tempo médio que ele retém suas propriedades quânticas. Em sistemas usuais, esse tempo é absurdamente baixo. Blindar o sistema dos efeitos deletérios do ambiente é, portanto, o primeiro passo para que possamos ter acesso a propriedades como superposição e emaranhamento [27].

Neste sentido desde então, diversos avanços na manipulação dos mais variados sistemas quânticos vêm ocorrendo em passos largos. Quase que em um século após o advento da teoria quântica, podemos experimentar com um único átomo ou um único fóton de luz. A quântica nos permite controlar o grau de emaranhamento entre duas partículas. Até mesmo em sistemas mesoscópicos, como finas membranas ou gases atômicos, podem ser preparados em estados de superposição. O tempo de decoerência de qubits supercondutores, tecnologia que forma a base dos computadores quânticos atuais, aumentou de alguns nanossegundos nos anos 2000, para alguns segundos nos dias de hoje, sendo um ganho significativo em ordens de magnitude [28, 29].

## 2.2 Teoria do Funcional da Densidade - (DFT)

O ano era (1926) quando se deu início a Mecânica Quântica com a equação de Schrödinger. Portanto, através desta equação é possível determinar a função de onda quântica de um dado sistema, seja este, átomos, moléculas ou um sólidos, contendo toda a informação necessária para determinar o estado do sistema. No entanto, os sistemas físicos que possuem solução analítica são relativamente limitados, e até mesmo a solução numérica aproximada pode ser computacionalmente inviável.

Digamos que um dos desafios mais peculiar no que se refere aos cálculos estruturais em química computacional seja a solução da Equação de Schrödinger em sistemas de muitos corpos, para a equação 2.1 em que  $E$  se refere a energia eletrônica e o  $\Psi$  é a função de onda multi-eletrônica, que é função das coordenadas referente a todos os elétrons e do núcleo. Portanto, é utilizada a aproximação de Born-Oppenheimer, BO, no que se refere a separação dos movimentos eletrônicos e nuclear, o hamiltoniano eletrônico, representado por  $\hat{H}$ , se referindo a energia total do sistema, em separando todos os termos referentes ao hamiltoniano, a equação se torna como demonstrado na equação 2.2 [30].

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Atribuindo que os núcleos e elétrons se comportando como partículas pontuais e não considerando a interação spin-órbita e outras interações relativísticas, escrevemos o Hamiltoniano  $\hat{H}$  molecular de acordo como explicito na equação 2.2.

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2}_{\hat{T}_N} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}}}_{\hat{V}_{NN}} - \underbrace{\sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{|R_{\alpha} - r_i|}}_{\hat{V}_{eN}} + \underbrace{\sum_i \sum_{i > j} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} \quad (2.2)$$

A Teoria do Funcional da Densidade, *Density Functional Theory* - DFT, desde de seu surgimento tem sido de fundamental importância na aplicação da mecânica quântica, sendo que nos últimos anos, é uma das teorias mais utilizadas na investigação e solução de problemas em diferentes áreas que seja possível a aplicação de cálculos computacionais [31].

Em (1927) Thomas e Fermi realizando seus estudos de forma independente, propuseram uma aproximação baseada somente na densidade eletrônica. Ambos os pesquisadores, aplicaram um modelo estatístico para aproximar a distribuição dos elétrons nos átomos, o qual ficou conhecido como modelo de Thomas-Fermi. Portanto, mesmo com a baixa qualidade, precisão das previsões para sistemas reais, este modelo é o precursor da moderna teoria DFT a que conhecemos. Todo o formalismo da teoria DFT foi estabelecido a partir dos dois teoremas de Hohenberg e Kohn em (1964). Eles demonstraram que em princípio a densidade eletrônica contém toda a informação que pode ser obtida da função de onda em sistemas com muitos elétrons [32].

O grande triunfo por trás desta teoria está na correlação de troca funcional, que utiliza a densidade eletrônica para descrever intrinsecamente o efeito de muitos corpos com o formalismo

referente de uma única partícula. Em linhas gerais, a densidade, sendo uma observável 3D, é utilizada para descrever a complicada física em detalhes, das interações entre os elétrons, e portanto, determinar exatamente todas as informações sobre o sistema, ou seja, a grandeza fundamental do sistema deixa de ser a função de onda e passa ser a densidade eletrônica do sistema. Deste forma, sistemas onde a função de onda teria grandes dificuldades de calcular as interações, podem ser calculados de maneira "simplista" utilizando a teoria DFT. Deste modo, o problema de  $3N_e$  variáveis, envolvendo a função de onda para cada elétron, passa a ser um funcional da densidade, a qual é uma função real das 3 variáveis de dimensão. Em vista disso, podemos escrever a energia de acordo com equação 2.3 [33–35].

Nos referindo ao um sistema de N elétrons,  $\rho(\vec{r})$  que é atribuído a densidade eletrônica total em um dado ponto ( $\vec{r}$ ) em uma região do espaço, entretanto sabendo que a energia eletrônica,  $E$  é um funcional desta densidade, que é representada por  $E[\rho]$  na condição de que para uma dada função  $\rho(\vec{r})$ , existe exclusivamente uma única energia correspondente [36]. Mesmo com boa precisão dos calculados, o método DFT possui determinadas parâmetros otimizados e/ou empíricos em seus diversos funcionais propostos, que tornam seu uso relativamente “limitado e restrito” no que se refere à escolha do sistema em estudo, ou seja, o funcional de densidade escolhido está “parametrizado” para determinados sistemas, o que pode contribuir para uma descrição não satisfatória de certas propriedades do sistema [37, 38].

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (2.3)$$

De acordo com a equação 2.3 o termo  $T[\rho]$  representa a energia cinética, já o termo  $V[\rho]$  se refere ao potencial de interação elétron-núcleo, e o último termo  $U_{ee}[\rho]$  é atribuído a interação elétron-elétron.

Deste modo, devido à boa precisão dos resultados eletrônicos calculados utilizando DFT, bem como a baixa sobrecarga computacional, contribuíram para a difusão deste método, fazendo com que ele se tornasse um dos mais populares métodos computacionais utilizados [39].

Neste sentido a teoria DFT propõe, a princípio, que se consiga  $\Psi$  através do cálculo da densidade, e não de modo inverso. Portanto, formalmente, a DFT fornece uma possibilidades versáteis de resolver a equação 2.2 de Schrödinger [32]. Assim, o resultado é o surpreendente sucesso da DFT para descrever tais propriedades elétricas, estruturais e magnéticas dos mais variados sistemas. Comparado aos métodos Hartree-Fock (HF) e pós Hartree-Fock, o uso da DFT proporciona significativamente ganho de velocidade computacional e espaço em memória. No que se refere aos métodos semi-empíricos a vantagem é que o Hamiltoniano em DFT é bem definido, não sendo necessárias aproximações empíricas [40, 41]. O uso da teoria DFT é amplamente aplicada a estudar estrutura eletrônica (principalmente o estado fundamental) de sistemas de muitos corpos, em particular átomos, moléculas e sólidos. Deste modo, por meio desta, as propriedades de um sistema de muitos elétrons podem ser determinadas usando-se funcionais, isto é, funções de outra função, a qual neste caso é a densidade eletrônica  $\rho$ . A

DFT está entre os mais populares e versáteis métodos disponíveis para estudos de química computacional e física do estado sólido.

## 2.3 Componentes da energia total do sistema

A resolução da equação 2.1 de Schrödinger independente do tempo possibilita determinar todas as características referente a estrutura do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons e núcleos. De acordo com a equação 2.1 o Hamiltoniano  $\hat{H}$  sistema é expressado por meio das seguintes contribuições, como segue na equação 2.4.

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (2.4)$$

Sendo que a energia cinética  $\hat{T}_n$  referente aos M núcleos do sistema é representada pelo termo da equação 2.5:

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad (2.5)$$

Onde o Laplaciano  $\nabla$  na equação 2.5 assume a seguinte forma 2.6:

$$\nabla_\alpha^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_\alpha^2} \quad (2.6)$$

O termo que se refere a energia cinética  $\hat{T}_e$  pode ser representado como segue na equação 2.7:

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (2.7)$$

O termo  $\hat{V}_{ne}$  é a energia de atração elétron-núcleo da equação 2.4 é expressado pela equação 2.8:

$$\hat{V}_{ne} = - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r_i|} \quad (2.8)$$

Para a equação 2.8 os termos  $R_\alpha$  e  $r_i$  se referem, respectivamente aos raios dos núcleos e os raios eletrônicos. Entretanto, para representa o termo da energia de repulsão elétron-elétron  $\hat{V}_{ee}$ , o mesmo pode ser determinado assumindo a seguinte equação 2.8, esse é o termo que contribui para a desestabilização do sistema.

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.9)$$

O termo  $\hat{V}_{nn}$  da equação 2.4 se refere a energia de repulsão núcleo-núcleo sendo representado

pela equação 2.10 a seguir:

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \quad (2.10)$$

Em termos práticos a resolução exata da equação 2.1, no que se refere ao termo Hamiltoniano da equação 2.4 apresenta um nível de complexidade bastante elevado, entretanto, se faz necessárias usar aproximações para viabilizar computacionalmente o seu emprego em sistemas reais. Portanto, uma das aproximações mais importantes é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer, que será detalhada logo abaixo [42].

## 2.4 Aproximação de Born-Oppenheimer

Como proposito de tornar os cálculos quânticos viáveis, faz se necessário implementar a aproximação de Born-Oppenheimer. O proposito desta aproximação é separa o movimento nuclear do movimento eletrônico, visto que a massa nuclear é muito maior que a massa dos elétrons. Assim, os núcleos são assumidos em determinadas posições do espaço (em termos de coordenadas  $R$  fixas) e a equação 2.1 de Schrödinger é resolvida somente em função dos elétrons, descritos por uma função de onda  $\Psi$  puramente eletrônica, na presença do potencial produzido pelos núcleos “congelados”. De fato, a melhor função de onda é obtida de tal modo que a energia seja um mínimo referente ao sistema. Como dito, a energia obtida é a energia eletrônica do sistema, calculada através de uma série de equações, chamadas equações de Hartree-Fock, onde se assume que cada elétron se move no campo médio produzido pelos demais elétrons e pelos núcleos [43–45].

Sendo agora os elétrons responsáveis pela energia cinética do sistema e estão sujeitos à energia potencial devido às interações elétron-elétron e a energia potencial externa, devido aos núcleos. Portanto, para a solução do problema eletrônico, utiliza-se o Hamiltoniano eletrônico  $\hat{H}_e$  simplificado que assume a seguinte equação 2.11, considerando que  $\hat{T}_n = 0$  e que  $\hat{V}_{nn}$  se torna um termo constante.

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.11)$$

Tendo considerado a aproximação de Born-Oppenheimer, é permitido assumir que a função de onda total com sendo um produto da função de onda dos núcleos  $\Psi^n$  e da função de onda dos elétrons,  $\Psi^e$  como mostrado na equação 2.12.

$$\Psi = \Psi^n \cdot \Psi^e \quad (2.12)$$

A equação 2.1 para um dado problema eletrônico pode ser escrita de acordo como mostrado a seguir. Para satisfazer a equação 2.13, as coordenadas dos núcleos,  $R_i$  entram como parâmetros da função de onda eletrônica e não como variáveis.

$$\hat{H}_e \Psi^e = (R_1, \dots, R_k; r_1\sigma_1, \dots, r_N\sigma_N) = E_k(R_1, \dots, R_k) \Psi^e(R_1, \dots, R_k; r_1\sigma_1, \dots, r_N\sigma_N) \quad (2.13)$$

De fato nem tudo é devidamente perfeito no que se refere aos cálculos DFT, pois, certas fonte de erros são inerente, e estes está atribuído a natureza aproximada da energia de troca e de correlação. Deste modo, vários esquemas de funcionais têm sido desenvolvidos para obter formas aproximadas do funcional para esta energia, sendo que atualmente ainda há esforços na busca por funcionais mais precisos para aplicação em áreas específicas

De fato mesmo com a aproximação de Born-Oppenheimer, a dificuldade em resolver o problema eletrônico ainda permanece relativamente inviável, pois ainda se encontra envolvido muitas partículas, devendo-se, então utilizar outras aproximações, como o modelo de Partículas Independentes, e condições, como o Princípio de Exclusão de Pauli, para que o problema tenha solução aproximada [46, 47]. Deste modo, dentre os métodos mais usados atualmente para torná-lo a equação 2.11 tratável computacionalmente estão os métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade.

## 2.5 Funcional CAM-B3LYP

Mesmo com o sucesso dos funcionais híbridos, eles falham em descrever uma série de sistemas importantes, como estados de Rydberg e, principalmente, as excitações de transferência de carga. Para lidar com esse problema, os cálculos de energia de excitação precisam ser realizados usando funcionais com correção de longo alcance [48]. A parte não Coulombiana dos funcionais de troca tipicamente decresce muito rapidamente, tornando-se imprecisa a distâncias grandes, e imprópria para modelar alguns processos como a polarizabilidade de cadeias longas e excitações com transferência de carga. Vários esquemas foram desenvolvidos para lidar com esses casos, como a correção de longo alcance do funcional B3LYP, que usa o método de Coulomb atenuado (*Coulomb-attenuating method*, CAM), denominado CAM-B3LYP [49]. No que se refere ao funcional CAM-B3LYP o mesmo combina as características de funcionais híbridos, como o B3LYP, com os funcionais de Hirao e colaboradores corrigidos para longo alcance [50].

## 2.6 Alguns aspectos sobre as funções de base

De acordo com o princípio equação 2.14 variacional onde o mesmo define que se uma função de onda arbitrária ( $\phi$ ) é usada para calcular a energia, o valor calculado nunca será menor que a energia real do sistema, ou seja,  $\Psi \neq \phi$  e  $\Psi$  que representa a função de onda exata do sistema. Como os métodos de cálculos partem de uma função de onda arbitrária, se obteria uma energia menor com a utilização de funções de ondas mais complicadas, tais como, levando em conta a combinação linear de vários orbitais atômicos de cada átomo do composto sendo avaliado. Orbitais atômicos aprimorados são construídos a partir de funções base, as quais fornecem ao método de cálculo os orbitais atômicos ideais para se realizar os cálculos [30].

$$E(\phi) \geq E(\Psi) \quad (2.14)$$

Em termos de aproximação mais simplificada é utilizar uma função base mínima, na qual apenas uma função primitiva é utilizada para representar cada um dos orbitais na teoria de valência para o tratamento da molécula, é disponibilizado uma função para cada átomo, ou seja, para cada (H,He) para simular o orbital **1s** e cinco funções para cada (Li, Ne) para os orbitais **1s**, **2s** e três orbitais **2p** e deste modo segue a sequência [30]. De fato, uma função base mínima resulta em resultados não coerentes com valores experimentais, resultados mais contundentes são produzidas aumentando o número de funções nas funções base. Por exemplo, em uma função base *double-zeta*, DZ, para cada função base no orbital, existem duas funções primitivas; com uma função de base *triple-zeta*, TZ, por três funções primitivas, o que indica que o número de funções dobra e triplica por cada orbital.

Se referindo ao aspectos principais, orbitais atômicos são soluções das equações de Hartree-Fock para o átomo de hidrogênio, ou seja, funções de onda para um único elétron no átomo. Existem dois tipos de funções de bases ou orbitais atômicos comumente utilizados nos cálculos de estrutura eletrônica. Orbitais do tipo Slater (STO) e orbitais do tipo gaussiana (GTO) [51]. A função de base mais utilizada é a função do tipo Gaussiana nos cálculos de química quântica. O termo orbital atômico foi substituído por “função de base” ou “contração”, quando for o caso. No início, o Orbital Tipo Slater (STO) foi utilizado como funções de bases, devido à sua semelhança com orbitais atômicos do átomo de hidrogênio.

### 2.6.1 Funções do tipo STO

As funções STO propostas por John C. Slater, foi o primeiro a representar a função de onda molecular utilizando conjuntos de base atômica conhecida como orbital tipo Slater (STO). Ele ressaltou que poderia usar as funções que representavam apenas os harmônicos esféricos e um termo exponencial. Portanto, no sentido mais geral, um conjunto de base é uma tabela de números que matematicamente estima onde os elétrons podem ser encontrados e a expressão geral para função de base é dada de acordo com a equação 2.15. Onde N se refere a constante de normalização,  $\alpha$  é o expoente orbital e r é o raio em ångstroms [51].

$$STO = N \exp(-\alpha r) \quad (2.15)$$

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

Outra desvantagem é que algumas das integrais de dois centro, desde os tempos de Roothaan e Ruedenberg, foram resolvidos para uma conformação co-axial da coordenada do sistemas atômico que não é a estrutura molecular. Entretanto, são necessários rotações e reflexões [52]. As funções deste tipo não são adequadas para cálculos rápidos de integrais de dois elétrons. Por essa razão, foi introduzido o orbital tipo gaussiana (GTO). Podemos aproximar a forma da função STO somando um número de GTOs com os coeficientes e expoentes diferentes.

### 2.6.2 Funções do tipo GTO

Comumente, as funções de base são centradas nos átomos, e por isso às vezes eles são chamados de “orbitais atômicos”. No entanto, é importante notar que isso não implica que eles sejam realmente as soluções para a equação de Schrödinger eletrônica. Na prática moderna, essas funções de base centrada no átomo são geralmente escolhidas para ser orbitais do tipo Gaussian (GTO), que têm a forma de acordo como a equação 2.16. No qual  $N$  é a constante de normalização,  $\beta$  é o expoente orbital e  $r$  é o raio em ångstroms.

$$GTO = N \exp(-\beta r^2) \quad (2.16)$$

Ao considerar as funções do tipo Slater (STO) são computacionalmente muito caras para o cálculo de integrais de dois elétrons. Por esta razão, os orbitais do tipo Gaussiana (GTO) foram introduzidos. A forma das funções STO pode ser aproximada por uma soma de funções GTO com diferentes expoentes e coeficientes. Mesmo que se utilize 4 ou 5 funções GTO para representar uma função STO, o cálculo das integrais de dois elétrons será muito mais rápido com esta configuração do que usando a STO original [53].

Com o propósito de uma melhor descrição dos resultados são necessários outros tipos de funções, como as funções de polarização e também as funções difusas. A incorporação de funções de polarização a um conjunto de bases permite deslocamento não uniforme de carga para longe dos núcleos atômicos dando uma melhor descrição eletrônica do sistema, pois através dessas funções é possível descrever as deformações sofridas pelos orbitais que participam em ligações químicas. Por outro lado, quando um conjunto de base não tem a flexibilidade necessária para descrever a densidade de carga afastadas dos núcleos, erros significativos nas energias e outras propriedades moleculares podem ocorrer. Para corrigir esta limitação, conjuntos de bases são frequentemente aumentadas com funções de bases difusas [54].

### 2.6.3 Bases polarizadas

Dois métodos são comumente usado para a designação da inclusão de funções de polarização em um conjunto de base. O primeiro método consiste em usar um asterisco (\*) ou dois (\*\*) asteriscos, após o nome de um conjunto de base Pople; por exemplo, 6-31G\* ou 6-31G\*\*. Um único asterisco (\*) significa que um conjunto de funções de polarização do tipo d é adicionado a

cada átomo não hidrogenóide na molécula. A dupla (\*\*) significa que um conjunto de funções de polarização de tipo **d** é adicionado aos não hidrogênios e um conjunto de funções de polarização de tipo **p** são adicionados aos hidrogênios. De maneira bem simplista e bem geral, o segundo método para a inclusão de funções de polarização na designação conjunto de base pela notação (L1, L2), após definido o nome base Pople; por exemplo, 6-31G(d) ou 6-31G(d,p).

Essa forma tem o mesmo significado para \* e \*\*, porém com designação (d) e (d, p). A notação 6-311(2df) significa que dois conjuntos de funções de polarização do tipo **d** e um conjunto de funções de polarização do tipo **f** são adicionados aos não hidrogênios. A segunda etiqueta na notação (L1, L2) indica as funções de polarização adicionada aos átomos de hidrogênio. A base definida 6-31G(d) não tem funções de polarização adicionadas ao hidrogênio, enquanto que a base 6-31G(d,p) tem um conjunto de funções de polarização do tipo **p** adicionadas aos átomos de hidrogênio. A base definida 6-311G(2df, 2pd) tem dois conjuntos de funções de polarização do tipo **p** e um conjunto de funções de polarização tipo **d** adicionados aos átomos de hidrogênio [55]. Funções de base com suplemento de função de polarização (6-31G\*, 6-31G(d), DZP, cc-pVXZ, e cc-pCVXZ) adicionam funções de polarização para incorporar a natureza anisotrópica de orbitais moleculares provenientes de ligações químicas. Funções de polarização geralmente têm momentos angular maiores do que o maior momento angular dos orbitais atômicos que compõem o sistema molecular [55].

#### 2.6.4 Bases difusas

Para fazer uso de um conjunto funções difusas em base Pople são designadas com a seguinte notação + ou ++. A notação +, como em 6-3+G(d), significa que um conjunto de funções de base difusas do tipo **s** e **p** são adicionados a átomos diferentes de hidrogênio. A notação ++, como em 6-31++G(d), significa que um conjunto de funções difusas do tipo **s** e **p** é adicionado a cada átomo não de hidrogênio e uma função difusa do tipo **s** é adicionado aos átomos de hidrogênio. Essas funções difusas ajudam a contabilizar as regiões ultraperiféricas dos elétrons fracamente ligados de espécies químicas com diferentes densidades eletrônicas e distâncias significativas dos centros nucleares, por exemplo: ânions, pares isolados solitários, estados excitados e também podendo ser recomendadas para cálculos de afinidades eletrônicas, afinidades de prótons, barreiras de inversão e também ângulos de ligação em ânions [30, 55, 56].

Avanços rumo a um caminho sistemático de melhorar um conjunto de bases para descrever a energia de correlação foi à análise de orbitais atômicos naturais de Almlöf e Taylor (1991), que levou Dunning e colaboradores a proporem conjuntos de bases de valência polarizada de correlação consistente de qualidade dupla, tripla e quádrupla (correlation consistent polarized basis set of X quality - cc-pVXZ, X = D, T, Q) zeta de valência. Tais conjuntos de bases são: cc-pVDZ (correlation consistent valence double zeta) cc-pVTZ (correlation consistent valence triple zeta) cc-pVQZ (correlation consistent valence quadruple zeta), cc-pV5Z (correlation consistent valence quintuple zeta), aug-cc-pVDZ (Augmented versions of cc-pVDZ) [55, 57].

## 2.7 Modelo de solvente implícito

De maneira simplista, o modelo de solvente implícito não descreve especificamente a estrutura específica e distribuição de moléculas de solvente perto do soluto, mas simplesmente considera o ambiente de solvente como um meio contínuo polarizável. A vantagem desta consideração do efeito do solvente é que o efeito médio do solvente pode ser expresso sem a necessidade de considerar o arranjo de várias moléculas de camada do solvente utilizado, através do modelo de solvente explícito, e conseqüentemente não aumentará o tempo de cálculo. Solvatação implícita é amplamente utilizado nos campos da química quântica e simulação molecular [58].

No campo da quantificação, os modelos de solvente implícito incluem Onsager, PCM, CPCM, IPCM, SCIPCM, COSMO, SMD, série SMx (como SM12) e assim por diante. A desvantagem do modelo de solvente implícito é que ele não pode representar a forte interação entre o solvente e o soluto, como ligações de hidrogênio. Se o solvente desempenha um papel catalítico durante a reação, obviamente não pode ser representado pelo modelo de solvente implícito. Certas excitações eletrônicas podem envolver transferência de carga entre o soluto e o solvente, o que obviamente não pode ser representado adequadamente pelo modelo implícito do solvente. Além disso, para o caso em que o soluto é um íon, a precisão do modelo de solvente implícito para calcular a energia livre de dissolução é significativamente menor do que no caso em que o soluto é uma molécula neutra [59].

Para o modelo de solvente implícito, o efeito do solvente pode ser dividido em partes polares e não polares. A parte da polaridade reflete a interação eletrostática entre o solvente e o soluto e também inclui a polarização do solvente para a distribuição de elétrons do soluto. Este é o corpo principal do modelo de solvente implícito. Considerações irracionais desta parte resultarão em erros qualitativos. A parte não polar é relativamente menor, refletindo várias interações não estáticas entre o soluto e o solvente, e a composição é mais complexa, incluindo o trabalho necessário para deslocar o solvente quando o soluto se move para o solvente para formar um orifício, e a influência do soluto no efeito de entropia das moléculas de solvente, as moléculas de soluto-solvente trocam repulsão mútua e atração por dispersão. Somente quando a parte apolar também é considerada, a energia livre de dissolução pode ser calculada quantitativamente com precisão [60].

## 2.8 Influência do solvente implícito nas propriedades do sistema

O modelo de solvente implícito irá alterar a superfície de energia potencial do sistema. Portanto, diretamente relacionado à superfície de energia potencial, como energia de ponto único, ponto mínimo e estrutura de estado de transição TS, IRC, frequência de vibração, razão de distribuição de diferentes conformações, energia de excitação, etc. também serão afetados. O

modelo de solvente implícito também afeta a estrutura eletrônica do sistema, portanto, o *gap*, o momento de dipolo, o nível de ligação, a carga atômica e outras propriedades também são afetados. O modelo de solvente implícito também afetará indiretamente os resultados do cálculo de várias outras propriedades do sistema, como NMR [58].

Algumas propriedades do sistema são muito afetadas pelo modelo de solvente implícito, como energia de excitação, intervalo *HOMO-LUMO*, momento de dipolo e carga atômica; alguns são menos afetados, como estrutura geométrica, NMR e frequência de vibração. Mas, apenas na maioria dos casos, e depende do sistema real. Além disso, quanto maior for a polaridade do soluto e do solvente, mais forte será a interação eletrostática e mais óbvio será o efeito do solvente.

## 2.9 Índices de reatividade

A Teoria Funcional da Densidade Conceitual (CDFT), também chamada de Teoria da Reatividade Funcional da Densidade (DFRT), que foi originalmente desenvolvida por Parr, é um componente importante nos campos da química quântica e análise da função de onda. É usada especificamente para prever e explicar a reatividade e os locais de reação de substâncias químicas são de grande importância para o estudo das reações químicas [61]. Há um grande número de conceitos relacionado a (CDFT), incluindo muitas funções do espaço real, expoentes locais e expoentes globais. Eles geralmente aparecem em vários documentos para discutir problemas de reação [62].

## 2.10 Técnica para a captura de CO<sub>2</sub>

No cenário atual a crescente emissão do CO<sub>2</sub> e os impactos causados pelo volume das atuais emissões têm promovido diversos estudos a fim de desenvolver técnicas para capturar esse gás. Dentre as técnicas de captura de dióxido de carbono, destaca-se a absorção, adsorção, tecnologia de membranas e criogenia [42, 63]. O interesse em compreender os aspectos que se relacionam a adsorção de CO<sub>2</sub> em diversos materiais naturais e sintéticos tem sido alvo das mais diversificadas pesquisas científicas, principalmente no que se refere ao conhecimento dos mecanismos e das interações intermoleculares ou intramoleculares que justificam a captura e o sequestro desta molécula. Neste sentido, a literatura científica recente fornece indicações muito úteis para a interpretação das evidências desde de a estudos teóricos e experimental que resulta a contribuir e explicar sobre a adsorção de CO<sub>2</sub> em várias sistemas moleculares e matrizes sólidas.

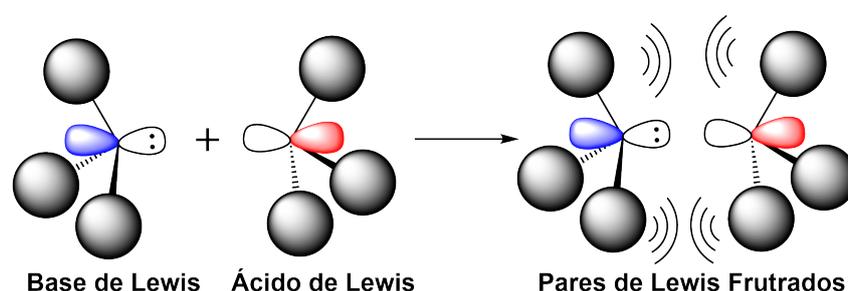
De fato algumas técnicas como a tecnologia de membranas e adsorção carecem de mais estudos, tanto para testes em escala laboratorial, bem como em escala industrial, devido à problemas como a necessidade de regeneração no caso da adsorção e as baixas taxas de captura de ambas as técnicas apresentadas. Já a absorção química, ainda pode ser necessária uma análise cuidadosa da viabilidade energética do processo devido à energia despendida na etapa de

regeneração. Mesmo assim, esta técnica é a que se mostra estar melhor desenvolvida, além de apresentar melhor relação entre carbono absorvido e energia requerida ao processo. Deste modo muitos esforços em pesquisas atuais estão voltados para aumentar a eficiência das técnicas de captura de CO<sub>2</sub>, reduzindo o gasto energético, principalmente na fase de regeneração [10,42].

## 2.11 Pares de Lewis Frustrados (FLPs)

Em um sistemas em que estejam presente doadores e aceptores de elétrons, um ácido de Lewis (AL) é definido como um aceitador de par de elétrons e uma base de Lewis (BL) como um doador de pares de elétrons. De maneira geral, a combinação entre este pares (AL) e (BL) de Lewis sofre neutralização, resultando em um aduto de ácido-base como produto . A teoria ácido-base descritiva de Lewis representa um dos conceitos fundamentais em química e sendo amplamente usado com fundamental relevância para explicar e prever a reatividade química em diversos sistemas [64]. No entanto, existe algumas exceções em certos casos, que a formação de aduto ácido-base de Lewis pode ser significativamente prejudicada ou mesmo evitada por restrições estéricas ou estrutural em torno dos centros (AL) e (BL).

O início da química dos pares de Lewis frustrados FLPs foi baseada em reações de combinações entre grupos doadores e aceptores de elétrons. Partindo se dessas primeiras descobertas, uma gama de sistemas que exibem a característica de um FLP se ampliou amplamente para incluir uma série de ácidos e bases de Lewis. Até então interações não clássica para a formação do aduto ácido-base de Lewis eram vistos como interrogativa sem uma explicação concreta até 2006. Com base em pares de Lewis não clássicos, Stephan desenvolveu o conceito de "pares de Lewis frustrados"FLPs e deu início as pesquisa aplicada sobre a química presente nesses sistemas ácido-base de Lewis não ligados, o esquema 2.1 ilustra a ideia para o comportamento de uma interação “não clássica” [65].



**Figura 2.1:** Sistemas demonstrativo de uma interação não clássica em sistemas FLP.

Nos sistemas (FLPs), os centros (AL) e (BL) de Lewis são impedidos a formar adutos de Lewis simples e fortes. Portanto, os sítios ácidos e básicos preservados, consequentemente, permitem a interação com pequenas moléculas, proporcionando novas vias de reação para transformações químicas. No entanto, os (FLPs) são considerados com elevado potencial na ativação de uma variedade de pequenas moléculas.

## 2.12 Reatividade em sistemas (FLPs)

Com o entendimento breve sobre a química dos (FLPs), logo no início, foi reconhecido que a reatividade dos mesmos não limitado a somente a molécula de  $H_2$ . De fato, os (FLPs) mostraram a capacidade de capturar e reagir com uma variedade de pequenas moléculas, dentre estas olefinas, alcinos,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO$ ,  $CO$ ,  $N_2O$  e N-sulfiniltolilaminas (p-tol)NSO (p-tol, para-tolil) [66–68]. Deste modo, isso levou a possibilidade de estratégias livres de metais para redução de  $CO$ ,  $CO_2$  e novos caminhos para radicais, persistentes e ou estáveis. A química FLP foi estendida para novas estratégias em química orgânica sintética, incluindo abordagens mediadas por (FLP) para reações de hidroaminação, hidroboração, ciclização e boração.

Como os metais de transição também podem se comportar como ácidos ou básicos, a reatividade dos sistemas FLP nos quais um ou ambos os constituintes são centros metálicos já foram relatada em alguns estudos. Além disso, os componentes metálicos também podem ser fragmentos auxiliares no que se refere a química dos (FLPs) baseada em ligantes, ou podem atuar como um mediador, permitindo a ação cooperativa de um (FLP) e de um centro metálico sobre um substrato [69].

Em desenvolvimentos relacionados, ao conceito de frustração também tem sido aplicada ao projeto de sistemas modelo para os locais ativos das enzimas [Ni-Fe], [Fe-Fe], ou [Fe] hidrogenase. Seguindo bem além da química do grupo principal, química orgânica relacionada aos polímeros e química de materiais, os catalisadores (FLPs) têm sido amplamente usados para preparar polímeros derivados de lactona, oligômeros de cianamida e heterócitos contendo átomos de Te para aplicações em materiais fotoativos. Além disso, surgiram catalisadores de hidrogenação, (FLP) heterogêneos, fornecendo também uma nova perspectiva mecanicista sobre a redução de  $CO_2$  na superfície de nanocristais em óxido de índio [5, 70].

Não limitada ao que foi exposto anteriormente, mas a reatividade derivada dos (FLPs) também é demonstrada para uma ampla variedade de sistemas doadores tais como (P, N, C, O, S, Te) e os átomos aceptores como (B, Al, Sn, Si, C, P). Além disso, de fato é sabido que a reatividade do sistema (FLP) ocorre quando o equilíbrio que rege a formação de adutos ácido-base de Lewis fornece acesso aos centros (AL) e (BL). Ao explorar a aplicação da reatividade dos sistemas (FLPs) com  $H_2$  à catálise de hidrogenação livre de metal levou rapidamente a reduções de substratos polares. Na última década, uma ampla variedade de substratos redutíveis foi expandida para diferenciados compostos insaturados, incluindo iminas, enaminas, olefinas, poliaromáticos, alcinos, cetonas e aldeídos. Portanto, os esforços também ampliaram essa tecnologia para a aplicação em hidrogenações assimétricas, com uma série de sistemas recentes alcançando alta seletividade [71, 72].

As aplicações da química (FLP) para reduções sem metal, hidrogenações assimétricas, formação de ligações C–C e funcionalização de ligações C–H continuam a evoluir. Tais avanços oferecem estratégias para a redução de custos e a eliminação de contaminantes tóxicos que, sem dúvida, despertarão o interesse das comunidades da química sintética no meio acadêmico e na

indústria. A gama crescente de (FLPs) baseados em metal de transição e de grupo principal continua a demonstrar a generalidade deste conceito e sua utilidade cada vez maior. Entretanto, as estratégias inovadoras de síntese, reatividade e novas perspectivas derivadas da aplicação deste conceito simples a outras áreas da química são talvez a perspectiva mais empolgante [73].

# Capítulo 3

## METODOLOGIA COMPUTACIONAL

---

### 3.1 Metodologia dos cálculos computacionais

Todos os cálculos de otimização das respectivas geometrias dos sistemas geminal FLP e as estruturas dos dímeros foram realizados sem restrição de simetria. Aplicando o funcional híbrido de troca-correlação Coulomb-atenuante CAM-B3LYP combinado com o conjunto de base 6-311++G(d,p). Os pontos estacionários referente aos reagentes e produtos foram caracterizados pelos os cálculos de frequência.

De posse das matrizes otimizadas, foram realizados cálculos de frequências vibracionais com o mesmo nível de teoria com o propósito de determinar a natureza dos pontos estacionários. O número de frequências vibracionais imaginárias é de fundamental importância para a confirmação da otimização geométrica assim como para determinar as estruturas do estado de transição (TS).

### 3.2 Cálculos dos estado de transição (TS) e coordenada intrínseca de reação (IRC)

A estrutura do estado de transição refere-se ao ponto de maior energia no caminho de reação na superfície de energia potencial, que conecta a estrutura do reagente e o produto através do caminho de energia mínima Superfície de energia potencial (SEP). O estado de transição de uma reação química deve ser chamado mais precisamente de "estado de transição da reação". No que se refere a um ponto de sela, que é atribuído a caracterizar o estado de transição, é atingido quando se obtêm uma frequência vibracional imaginária para a estrutura final do cálculo. Quando todas as vibrações são positivas, significa que um ponto de mínimo foi alcançado e a estrutura está otimizada.

Cálculos de IRC é um conceito importante para o estudo de reações químicas em química quântica. É o caminho de energia mais baixo conectando dois pontos mínimos adjacentes na superfície de energia potencial sob coordenadas de massa-peso. Ele descreve a trajetória de mudança estrutural ótima do processo químico, sem considerar Fatores de movimento térmico. É muito importante para discutir processos microquímicos, e também é a forma mais decisiva de verificar se o estado de transição está correto.

Esses cálculos foram realizadas no intuito de confirmar se estes correspondem somente a um autovalor negativo em suas matrizes de constante de força na superfície de energia potencial

(PES), e seus autovetores associados foram confirmados a corresponder ao movimento ao longo da coordenada de reação em consideração, usando o método de coordenadas intrínseca de reação (IRC) [74].

### 3.3 Procedimento para obter a estrutura do estado de transição (TS)

No que se refere a obter as estruturas do estado de transição foram utilizado a seguinte abordagens, inicialmente usamos o método *Nudged Elastic Band* (NEB) [75,76] com o propósito de obter uma estimativa inicial que pudesse levar a um verdade estado de transição. Estas estruturas foram otimizadas para o ponto de sela. Quando a estrutura é adequada o estado de transição é encontrado e o cálculo converge, o que por meio dessa abordagem todas as estruturas como estimativa inicial foram bem sucedidas. Caso o estado de transição não exista ou a estrutura tenha sido uma ruim palpite inicial as espécies se afastam até que o cálculo termina de forma anormal, mas não sendo a estrutura do estado de transição.

### 3.4 Cálculos considerando o efeito do solvente

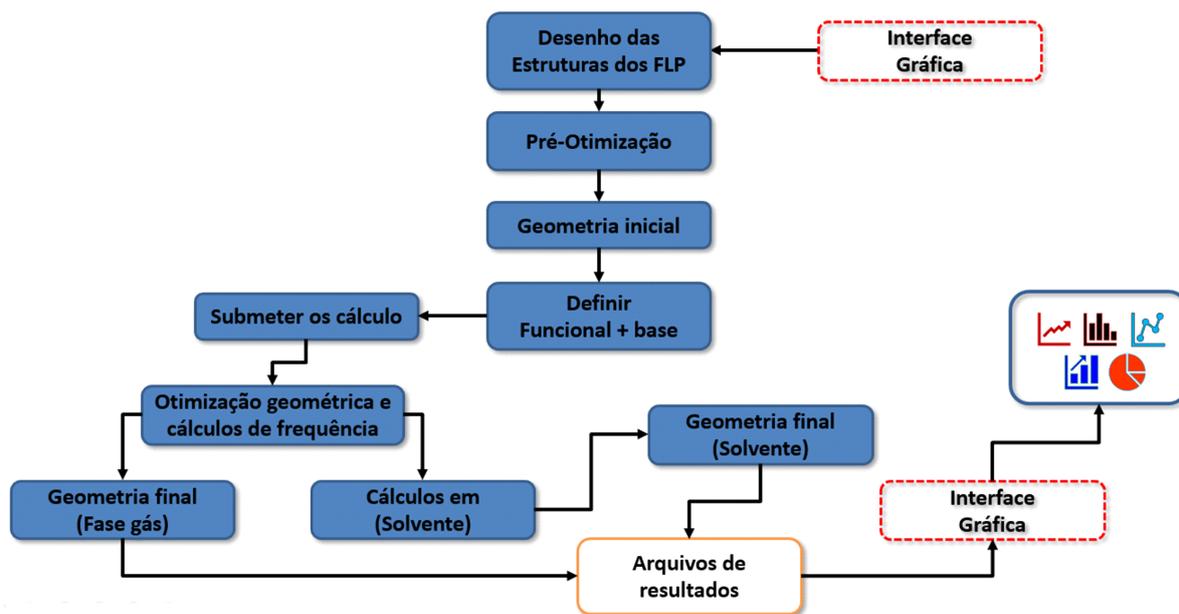
Os cálculos de solvatação foram realizados adotando dois diferentes solventes (água, tolueno) separadamente, afim de verificar as diferentes influências nas reações quando na presença de solventes com diferentes constantes dielétricas. Aqui, o modelo de solvatação baseado na densidade (SMD) [77] foi utilizado a tornar o efeito de solvatação implícita.

### 3.5 Softwares utilizados para os cálculos

Os cálculos referente a todas estruturas foram realizados usando software Gaussian 09 [78] e para alguns cálculos específicos a um determinado propósito usamos o ORCA. Os cálculos com a obter os índices de reatividades utilizamos o software Multwfn [79]. Para os cálculos de distorção/interação D/I(ASM) os mesmos foram realizadas usando o software autDIAS [80].

### 3.6 Cálculos de otimização de geometria

O fluxograma mostrado na figura 3.1 a seguir ilustra de maneira geral as etapas mínimas necessárias para realizar um cálculo de otimização e cálculo de frequência.



**Figura 3.1:** Fluxograma para o cálculo de otimização e cálculo de frequência na fase gás ou considerando o efeito do solvente.

# Capítulo 4

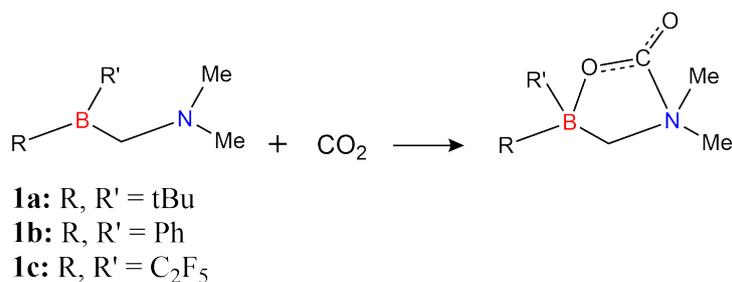
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Organização dos resultados

Os resultados serão discutidos, na seguinte sequência: inicialmente serão discutidos os índices de reatividade dos reagentes, conceitos importantes na descrição teórica de reações químicas, tais como potencial químico, índices de nucleofilicidade, eletrofilicidade, maciez, dureza e dando sequência pelos dados termodinâmico, cinéticos e seguido pelos dados geométricos. A próxima parte será discutido as análises das reatividade dos sistemas geminal B/N FLP usando o modelo distorção/interação D/I(ASM), e por fim as análises de ligações.

### 4.2 Índices de reatividades dos FLPs 1a, 1b, 1c

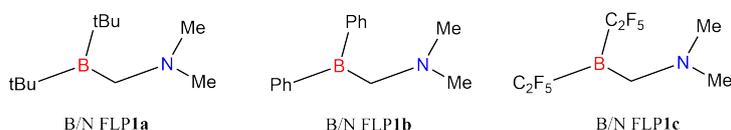
No decorrer de toda a discussão, designado de reação (1a, 1b, 1c) se referindo as reações do sistema geminal B/N FLPs com CO<sub>2</sub> respectivamente de acordo como mostrado na figura 4.1 abaixo.



**Figura 4.1:** Esquema referente as reações dos sistemas 1a, 1b e 1c.

Para ambas as reações, os resultados termodinâmicos e cinéticos foram calculados considerando a temperatura de 298.15 K em 1 atm, todos os valores estão dispostos na tabela 4.1. Os índices de reatividade dos diferentes geminal FLPs investigado nesse trabalho 4.2, foram calculados usando os índices de reatividade definidos com *Teoria do Funcional de Densidade Conceitual* (CDFT) [81, 82]. Esta análise auxilia na compreensão da reatividade de sistemas químicos, sendo possível determinar os descritores globais, normalmente, o potencial químico eletrônico ( $\mu$ ), dureza química ( $\eta$ ), eletrofilicidade ( $\omega$ ) e nucleofilicidade ( $N$ ), no estado fundamental da molécula. Estes descritores, comumente usados para indicar os sítios reativo favoráveis

e caráter reativo de espécie químicas. Diante disso os resultados obtidos referente aos tais índices seguem mostrado na tabela 4.1.



**Figura 4.2:** Esquema referente as reações dos sistemas 1a, 1b e 1c.

O potencial químico ( $\mu$ ) dos três geminal B/N FLPs são significativamente elevados, assim como para a molécula de  $\text{CO}_2$  ocorrendo tanto na presença de solvente água e ou em solvente tolueno, portanto esse comportamento sugere que a Transferência Direta de Elétrons Globais (do inglês *Global Direct Electron Transfer* (GEDT)) no processo de captura de  $\text{CO}_2$  vai acontecer do geminal FLP para a molécula de  $\text{CO}_2$ . No que se refere aos altos índices de eletrofilicidade ( $\omega$ ) e nucleofilicidade ( $N$ ) para os geminal B/N FLP1b e B/N FLP1c e valores moderados referente ao B/N FLP1a atribuindo a ambos geminal FLPs forte caráter eletrofílico e nucleofílico.

Portanto, esse dual comportamento inerente a esses geminal FLPs, é consistente com conceito de pares frustrados característico de um sistema FLP. Em contrapartida,  $\text{CO}_2$ , evidencia o seu pobre caráter eletrofílico e nucleofilicidade moderadamente baixa presente em ambos os solventes, esses índices são responsáveis pelo caráter bastante inerte da molécula de  $\text{CO}_2$ . Observando o elevado valor de dureza ( $\eta$ ) do  $\text{CO}_2$ , que é refletido em seu baixo caráter eletrofílico, logo esse comportamento que é observado nos dois diferentes solventes, o que realmente de fato é consistente com estabilidade da molécula do dióxido de carbono.

**Tabela 4.1:** Valores referentes ao potencial químico eletrônico ( $\mu$ ), dureza ( $\eta$ ), eletrofilicidade ( $\omega$ ) e nucleofilicidade (N), índices do CO<sub>2</sub> molecular e geminal B/N FLPs 1a, 1b e 1c, calculados em fase gás, solvente água e solvente tolueno. Os valores são dados em eV.

Índices de reatividade e meio considerado		Estruturas			
		CO <sub>2</sub>	B/N FLP1a	B/N FLP1b	B/N FLP1c
$\mu$	<b>gás</b>	-4.54	-3.21	-4.53	-3.77
	<b>água</b>	-4.38	-2.99	-3.61	-3.10
	<b>tolueno</b>	-4.48	-3.05	-3.67	-3.37
$\eta$	<b>gás</b>	18.27	8.85	7.98	7.53
	<b>água</b>	11.54	4.87	3.87	4.29
	<b>tolueno</b>	15.19	6.55	5.42	5.69
$\omega$	<b>gás</b>	0.56	0.58	1.28	0.94
	<b>água</b>	0.83	0.92	1.69	1.12
	<b>tolueno</b>	0.66	0.71	1.24	0.99
N	<b>gás</b>	-0.96	3.54	2.93	3.52
	<b>água</b>	-0.84	3.60	3.48	3.83
	<b>tolueno</b>	-0.89	3.66	3.59	3.71

### 4.3 Termodinâmica das reações 1a, 1b e 1c

Como mostrado na tabela 4.2, os valores de entalpias e energia de reação associado as reações **1a**, **1b** e **1c**, mostram que todas as reações dos diferentes sistemas (FLPs) para a captura do CO<sub>2</sub> são termodinamicamente favoráveis, de tal forma que a reação **1c** se mostrou a mais favorável dentre as reações em estudo. Esse fato é atribuído ao forte caráter retirador de elétrons do grupo (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ligado ao centro ácido do FLP, contribuindo dessa forma para o aumento da acidez do átomo de boro. Outro fato a ser colocado em questão é o meio reacional em que as reações são consideradas, deste modo, afim de verificar o efeito da influência do solvente no meio reacional, realizamos os cálculos em solventes com diferentes constantes dielétricas, ou seja, solvente água  $\epsilon = 78,4$  e solvente tolueno  $\epsilon = 2,4$ .

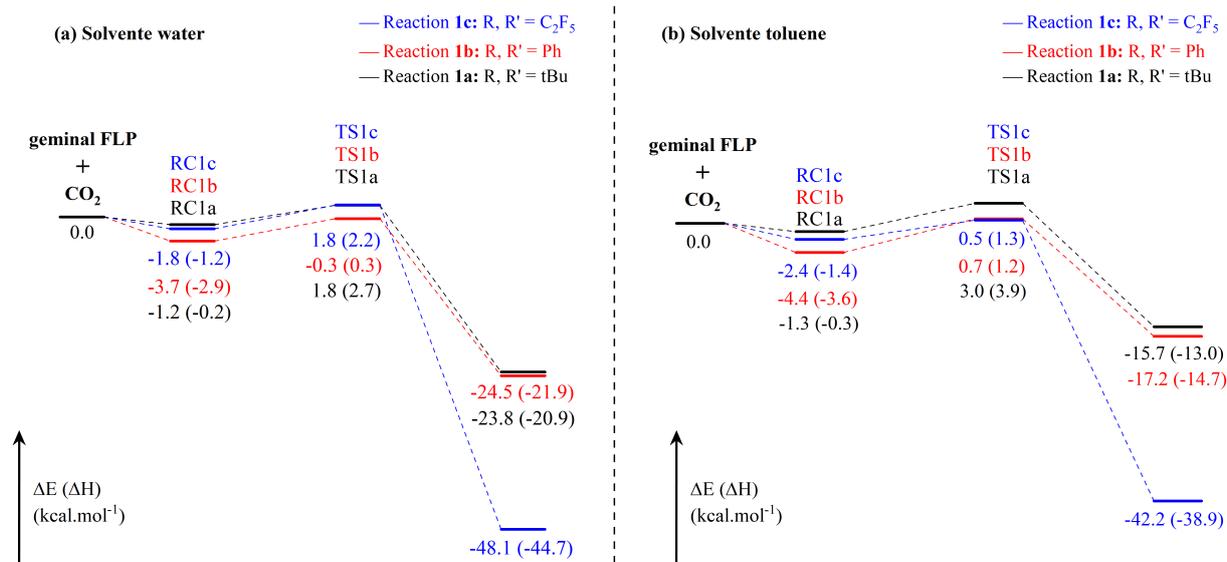
Portanto, todos os cálculos demonstram que para as reações **1a**, **1b** e **1c** solvente com alta constante dielétrica (solvente polar) favorece a termodinâmica destas reações, sendo que na presença do solvente tolueno (solvente apolar) as reações **1a** e **1b** demonstraram ser bem menos favoráveis para a formação de um complexo estável, o que de maneira contrária é notado para a reação **1c**, que mesmo na presença de solvente com baixa permissividade relativa, a reação

ainda sim se torna bastante favorável. Deste modo, atribuímos que a presença do solvente polar estabiliza de maneira mais significativa ambos os centros ácido e básico dos FLPs, fazendo com a captura do CO<sub>2</sub> seja favorecida.

**Tabela 4.2:** Valores das energias relativas ( $\Delta E$ ), entalpias ( $\Delta H$ ), e energias livres de Gibbs ( $\Delta G$ ), calculadas na fase gasosa, solvente água e solvente tolueno, para as reações referentes ao esquema 1. Todos os valores são dados em kcal.mol<sup>-1</sup>, CR = Complexo pré-Reativo.

Variação das energias	Reações dos sistemas geminal com CO <sub>2</sub>								
	B/N FLP1a			B/N FLP1b			B/N FLP1c		
	gás	água	tolueno	gás	água	tolueno	gás	água	tolueno
$\Delta E_{CR}$	-1.10	-1.16	-1.27	-4.09	-3.71	-4.42	-1.91	-1.82	-2.44
$\Delta H_{CR}$	-0.01	-0.19	-0.23	-3.27	-2.89	-3.60	-0.97	-1.17	-1.41
$\Delta G_{CR}$	6.87	7.65	7.52	4.54	5.64	5.22	7.02	7.23	7.18
$\Delta E^\ddagger$	3.52	1.81	3.04	1.51	-0.26	0.68	-0.35	1.84	0.47
$\Delta H^\ddagger$	4.38	2.72	3.92	1.97	0.25	1.18	0.51	2.23	1.31
$\Delta G^\ddagger$	16.51	14.46	16.17	13.53	11.12	12.46	10.80	13.47	11.90
$\Delta E$	-11.75	-23.82	-15.73	-12.17	-24.46	-17.17	-37.94	-48.07	-42.22
$\Delta H$	-9.26	-20.86	-13.00	-9.97	-21.92	-14.67	-34.64	-44.73	-38.93
$\Delta G$	4.64	-6.75	1.06	3.23	-9.01	-1.03	-20.35	-30.38	-25.66

Os valores de entalpia e energia de reação se divergem aproximadamente  $\approx 12$  kcal · mol<sup>-1</sup> quando comparando as reações na fase gás e em solvente água é aproximadamente  $\approx 5$  kcal · mol<sup>-1</sup> comparando as reações na fase gás e em solvente tolueno. Portanto, de acordo com os dados da tabela 4.2, é evidente que a natureza da polaridade do solvente influencia diretamente nos valores termodinâmica das reações. Diante do exposto, no que se refere a um critério de reatividade dos sistemas FLPs em estudo para a captura de CO<sub>2</sub>, os cálculos sugerem que essa reatividade é influenciada pelos grupos **R**, **R'** seguindo uma tendência na respectiva ordem de reatividade (**R**, **R'** = terc-butil < fenil < pentafluoroetil), independente do meio reacional.



**Figura 4.3:** Perfis de reação calculados para a ativação de CO<sub>2</sub> mediada pelos geminal FLP 1a, 1b, e 1c. Energias relativas e valores de ( $\Delta H$ ) em kcal.mol<sup>-1</sup> e distâncias em angstroms, respectivamente. Todos os dados foram calculados no nível CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) usando o modelo de solvatação SMD com solvente (água, tolueno).

#### 4.4 Parâmetros estruturais das estruturas 1a, 1b e 1c

A tabela 4.3 exibe todos os parâmetros estruturais relevantes no processo de reação referente as estruturas do TS, ao observamos a distância de ligação **d1** é percebido que não ocorre variações bruscas no comprimento desta ligação, para ambas estruturas, mesmo na presença do efeito do solvente.

Ao analisarmos a distância de ligação **d2**, existe variação significativas no comprimento de ligação para a estrutura **1b**, principalmente quando considerando o efeito do solvente água, essa variação no comprimento desta ligação é atribuído ao efeito da polaridade do solvente que estabiliza as cargas parciais presentes nesse estágio da reação que é referente ao TS.

Se referindo as distâncias dos centros (AL) e (BL), ou seja, distância **d3**, é observado que para ambas as estruturas, não ocorre variação significativa, seja para as estruturas na fase gás ou considerando o efeito do solvente, evidenciando que independente do meio considerado ou dos grupos ligado aos centros ácido-base a distância entre esses átomos não tem grande variação.

Para o ângulo da molécula de CO<sub>2</sub>, somente a estrutura **1b** ocorre uma maior variação desse ângulo, o que mostra uma maior rearranjo necessário do CO<sub>2</sub> na estrutura do estado de transição quando considerando esse sistema. Maiores detalhes relacionados a questão da distorção referentes as essas estruturas serão relatado em tópicos seguintes.

Os ângulos **a2** se mantem praticamente inalterado quando considerando as estruturas **1a** e **1b** no estado de transição, sendo que se referindo a estrutura **1c** essa ângulo sofre uma mudança significativa, o que pode estar atribuído ao um menor volume dos grupos ligados ao centro ácido

desta estrutura.

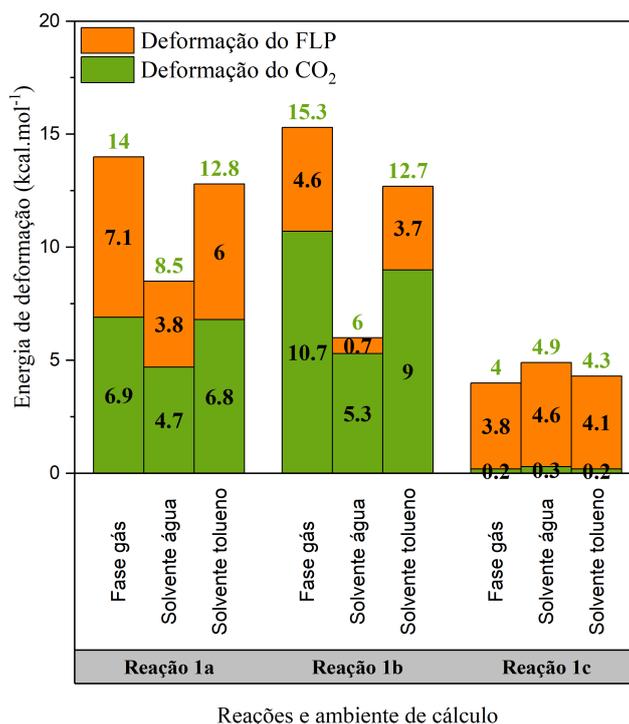
**Tabela 4.3:** Valor dos principais parâmetros estruturais referentes as estruturas 1a, 1b e 1c. Cálculos realizados na fase gás, solvente água e solvente tolueno. Todos os comprimento de ligação são dado em (Å) e ângulos de ligação dado em (graus).

Distâncias e ângulo de ligação	Valor dos parâmetros estruturais								
	TS-B/N FLP1a			TS-B/N FLP1b			TS-B/N FLP1c		
	gás	água	tolueno	gás	água	tolueno	gás	água	tolueno
<b>d1(B...O)</b>	2.36	2.79	2.52	2.34	3.03	2.54	2.65	3.00	2.65
<b>d2(N...C)</b>	2.22	2.34	2.24	2.11	2.32	2.17	2.80	2.79	2.82
<b>d3(B...N)</b>	2.66	2.65	2.67	2.62	2.62	2.64	2.47	2.54	2.46
<b>a1∠OCO</b>	160.85	163.71	160.75	156.43	162.79	157.95	177.00	176.03	176.46
<b>a2∠NCB</b>	117.36	117.44	117.93	116.93	116.95	118.94	107.92	113.25	107.56

## 4.5 Análises distorção/interação das estruturas 1a, 1b e 1c

A figura 4.4 dá os principais resultados para a reação de **1a** e **1b**, deformações de ambas, o FLP e a molécula de CO<sub>2</sub>, ocorre, sendo a contribuição de CO<sub>2</sub> maioritariamente mais elevada. No entanto, para a FLP **1c**, os valores da energia de deformação do CO<sub>2</sub> são muito mais baixos, uma consequência do fato de que, neste caso o estado de transição seja muito antecipado. Outro ponto relevante é que as deformações são muito mais baixo considerando o solvente água, ou seja, solvente polar. Isto porque ao estabilizar a estrutura zwitterionica do produto, o solvente polar ajuda a antecipar a obtenção do estado de transição.

Um ponto que também requer comentário são os baixos valores encontrados para o caso da reação com FLP **1c**. Neste caso, não são apenas os valores para a energia distorcida muito mais baixos, uma vez que provêm quase exclusivamente da distorção em estrutura do FLP. Como a reação é altamente exotérmica neste caso, as estruturas de transição são intimamente relacionada com a estrutura dos reagentes, exigindo uma pequena distorção, como também se pode ver no parâmetros geométricos indicados na tabela 4.3.



**Figura 4.4:** Energias de distorção das estruturas 1a, 1b e 1c na reação com a molécula de CO<sub>2</sub>. Todas as estruturas se referem aos estado de transição (TS).

#### 4.5.1 Avaliando a influência entre o grupo (terc-butil, fenil e pentafluoroetil a combinação dos diferentes par ácido-base)

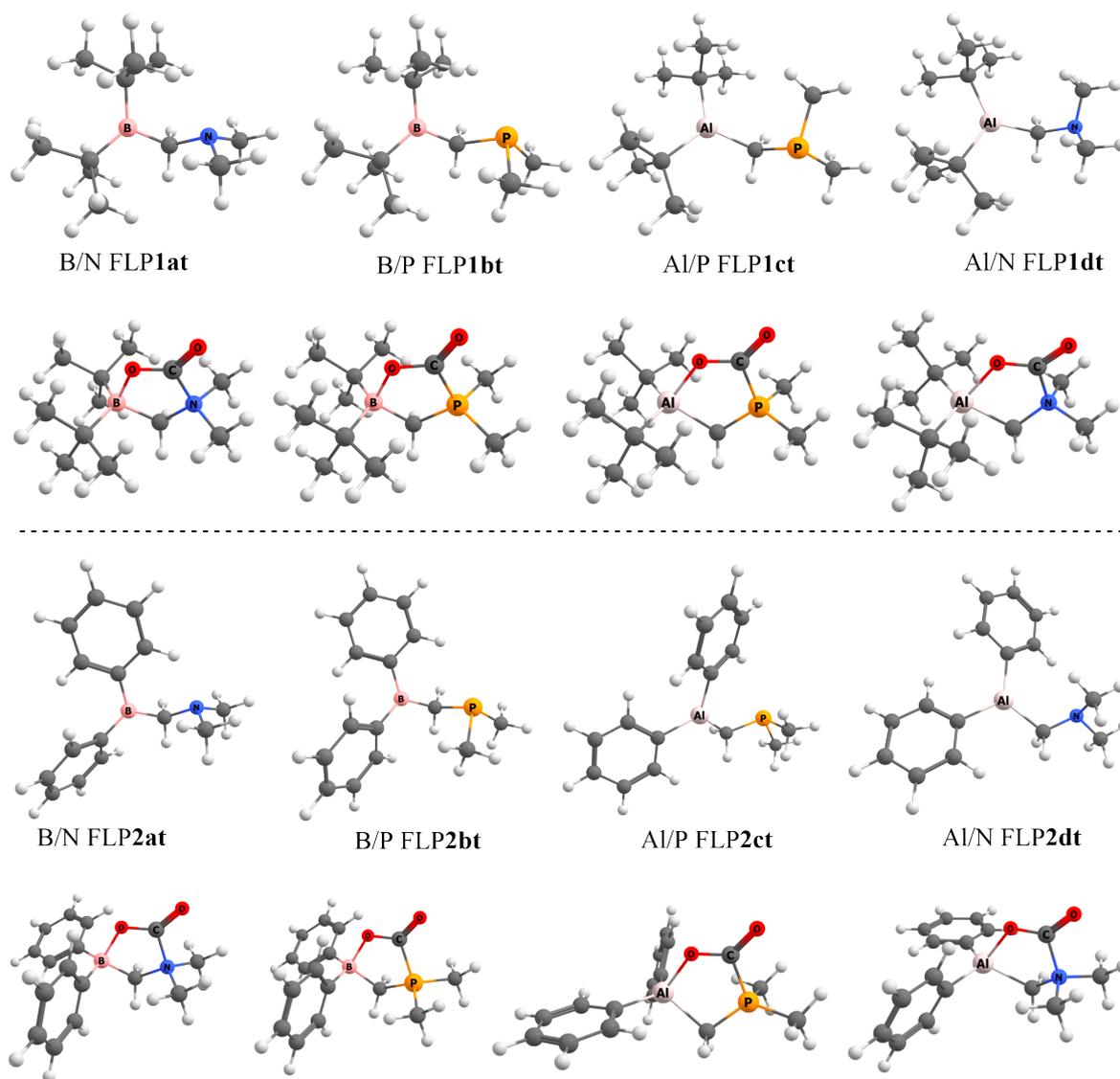
Com o proposito de avaliamos a influência dos grupos ligado ao centro ácido dos diferentes (FLPs), no intuito de verifica se realmente a presença dos grupos **terc-butil** e **fenil** poderia ter uma relação direta na reatividade do sistema, e com valores significativos no processo de reação com a molécula de CO<sub>2</sub>. Partindo desse questionamento, verificamos essa influência para cada uma das combinações dos pares ácido-base. A figura 4.5 exibe os sistemas geminal FLP com as devidas combinações, tanto para os grupos terc-butil e fenil.

De acordo com os dados mostrado a tabela 4.4, é percebido que para todas as reações, assim como em todas as diferentes combinações dos par ácido-base, os valores das energia expressam que a formação do complexo geminal FLP CO<sub>2</sub> tende a formar um produto com significativa estabilidade, entretanto no que se refere ao considera a combinação do par ácido-base Al/N e Al/P, seja com terc-butil ou fenil ligado ao centro ácido do geminal FLP.

Os valores da variação de  $\Delta H$  sempre levar a formação de um produto significativamente estável, logo esse comportamento é observado tanto para os cálculos realizados na fase gás, assim como os que foram realizado considerando a solvatação implícita, com um diferencial que ao expressar o efeito do solvente com baixa constante dielétrica, para nosso caso especifico usamos o solvente tolueno, essas reações tende a formar complexos mais estáveis, portanto atribuímos esse fato de que solventes polares venha a estabilizar as cargas parciais de ambos

os cetros ácido-base do sistema FLP, logo esse efeito leva uma consequência direta no valor da variação de  $\Delta H$  e  $\Delta G$ .

Portanto, considerar o efeito do solvente tem relevância nítida no aspecto da reação. Deste modo, ao analisarmos as diferentes combinações do par ácido-base, considerando grupos fenil ligados a centro ácido do geminal FLP, o par ácido-base Al/N e Al/P apresentaram novamente tendência a formação de produtos estáveis, indicando assim que tais sistemas venham expressar significativa relevância no processo de captura de  $\text{CO}_2$ .



**Figura 4.5:** Representação das estruturas dos sistemas geminal FLP e as diferentes combinações do par ácido-base.

Se referindo aos aspectos estruturais o arranjo da estrutura do reagente pode contribuir para o processo de captura do  $\text{CO}_2$ , ou seja, o sistema contendo os pares frustrados em um arranjo intramolecular, grupos muito volumosos podem dificultar a entrada da molécula de  $\text{CO}_2$  na cavidade do sistema geminal FLP.

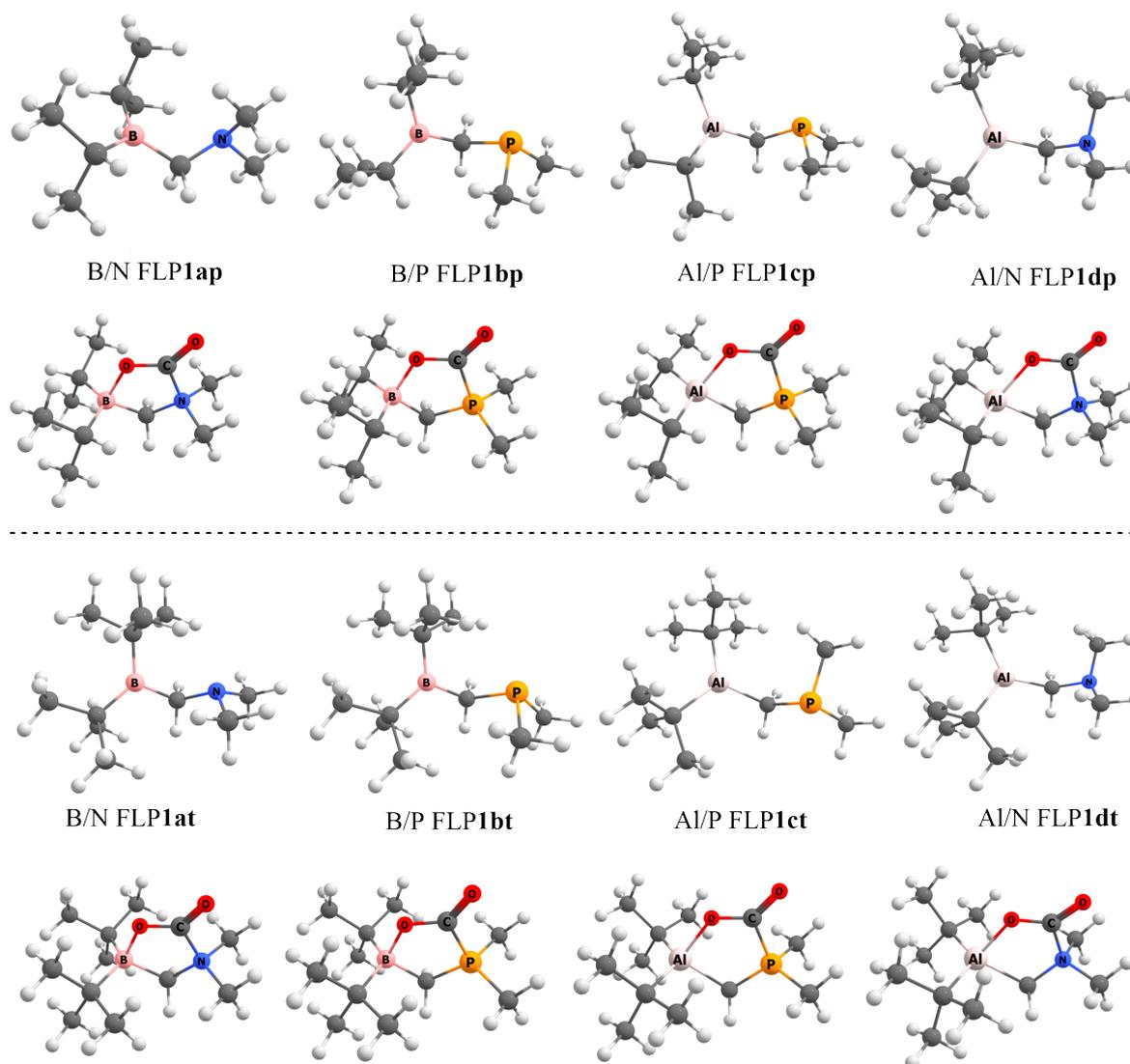
No entanto, por outro lado grupos poucos volumosos podem não proporcionar um impedimento estérico suficiente para impedir a interação de ambos os centros, deste modo os grupos ligados ao centro ácido-base tem seu propósito de fundamental relevância, na reatividade do sistema, entretanto, outro ponto é que o aumento ou a diminuição do caráter ácido base nos centros frustrados, também tem uma relação direta na reatividade, logo esse aspecto também é inerente dos grupos ligados a ambos os centros.

**Tabela 4.4:** Sistemas geminal FLPs com diferentes combinações dos pares ácido-base. Avaliando a influência entre o grupo (terc-butil, fenil e pentafluoroetil com as combinação dos diferentes par ácido-base), na reação com o CO<sub>2</sub>. Cálculos realizados na fase gás, solvente água e solvente tolueno. Todos os valores dado em kcal.mol<sup>-1</sup>.

Estruturas dos FLPs	Valores das variação de energias								
	$\Delta E$			$\Delta H$			$\Delta G$		
	gás	água	tolueno	gás	água	tolueno	gás	água	tolueno
B/N FLP1at	-11.75	-23.82	-15.73	-9.26	-20.86	-13.00	4.64	-6.75	1.06
B/N FLP2at	-12.17	-24.46	-17.17	-9.97	-21.92	-14.67	3.23	-9.01	-1.03
B/P FLP1bt	-8.11	-23.58	-12.83	-7.12	-22.25	-11.86	6.39	-8.61	1.39
B/P FLP2bt	-5.38	-21.63	-10.88	-4.55	-20.61	-9.87	7.87	-8.35	2.93
AI/N FLP1ct	-29.34	-35.58	-35.58	-27.08	-33.60	-33.60	-13.81	-21.30	-21.30
AI/N FLP2ct	-24.32	-34.75	-28.88	-22.15	-32.32	-26.45	-9.84	-19.71	-14.08
AI/P FLP1dt	-29.79	-41.78	-33.92	-28.88	-41.75	-33.58	-16.96	-29.52	-20.17
AI/P FLP2dt	-25.58	-40.51	-30.57	-24.52	-39.20	-29.33	-12.49	-26.90	-17.15

## 4.6 Influência entre os grupos (iso-propil, terc-butil) e as diferentes combinações par ácido-base

Considerando que a natureza dos grupos **iso-propil terc-butil** desempenhasse um influência direta na reatividade do sistemas, avaliamos esse aspecto separadamente para esses sistemas, onde os valores das variações de energia para os processo de captura de CO<sub>2</sub> seguem mostrado na tabela 4.5. Para essa comparação da influências dos grupos consideramos apenas os cálculos na fase gás e o efeito do solvente água através do modelo de solvatação implícita (SMD). A nomenclatura ao qual atribuímos a cada um dos sistemas seguem mostrado junto a estrutura molecular referente a cada um dos sistemas que é exibido na figura 4.6.



**Figura 4.6:** Estruturas e nomenclatura dos sistemas geminal FLP e as diferentes combinação do par ácido-base, considerando os grupos (iso-propil) e (terc-butil) ligado ao centro ácido.

Ao analisamos os sistemas B/N FLP1at e B/N FLP1ap, constatamos que as variações das energia chegar ser menor que  $1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , indicando assim que a presença do iso-propil ou terc-butil ligado ao centro ácido do sistema geminal FLP não expressa uma mudança tão significativa na reatividade do sistema, evidenciando que a presença dos mesmo são equivalentemente semelhantes, esses resultados foram observados tanto para os cálculos realizado em fase gás e ambiente solvente.

Por outro lado, comparando os sistemas B/P FLP1at e B/P FLP1ap, a diferença na variação de  $\Delta H$  chegar ser um pouco mais que  $2 \text{ kcal.mol}^{-1}$  destacando sistemas B/P FLP1at por favorecer a formação do produto mais estável. No que se refere ao considerar o efeito do solvente, os valores das variações de energia é nitidamente bem negativos, indicando assim um fator importante considerar o efeito do solvente.

Analisando os detalhes considerando os sistemas Al/N FLP1at e Al/N FLP1ap, os valores

das variações de energia não expressaram uma diferença tão significativa, tanto na fase gás assim como em ambiente solvente, entretanto por outro lado os resultado se mostram a favorecer formação do produto bastante estável dando indicativo de significativa reatividade para os tais sistemas em questão na reação com a molécula de CO<sub>2</sub>.

Os sistemas Al/P FLP1at e Al/P FLP1ap, os valores de energias evidenciaram para tais sistemas significativa reatividade no processo reacional da captura de CO<sub>2</sub>, ou seja, levando a formação de produtos estáveis, isso tanto para os cálculos realizados na fase gás e ambiente solvente. Outro detalhe observado para estes sistemas, é que ocorre uma diferença expressiva entre o ambiente na fase gás e meio solvente, semelhante aos demais sistemas relatado anteriormente.

**Tabela 4.5:** Sistemas geminal FLPs com diferentes combinações dos pares ácido-base. Avaliando a influência entre os grupos (iso-propil, terc-butil) e as diferentes combinações par ácido-base. Cálculos realizados na fase gás, solvente água. Todos os valores dado em kcal.mol<sup>-1</sup>.

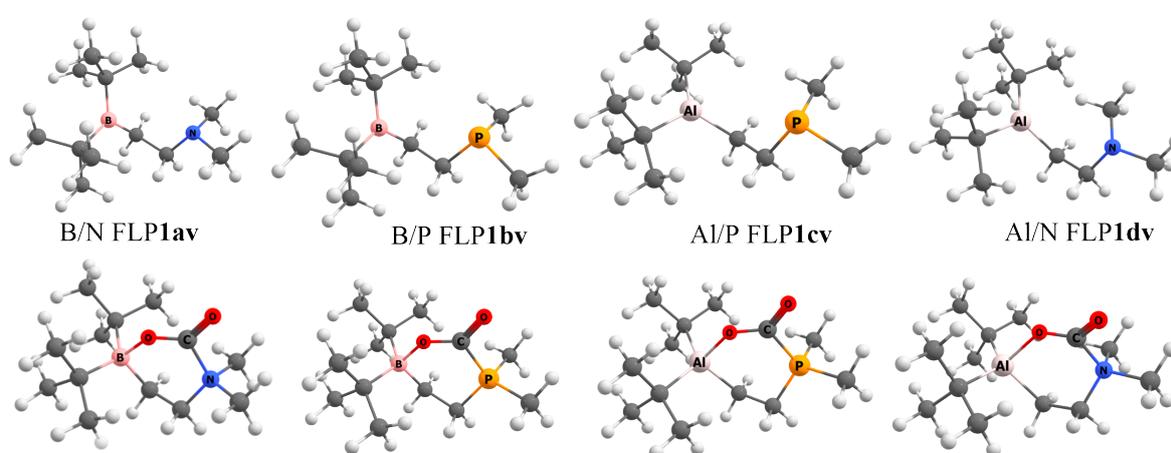
Estruturas dos FLPs	Valores das variações de energia					
	$\Delta E$		$\Delta H$		$\Delta G$	
	gás	água	gás	água	gás	água
B/N FLP1at	-11.75	-23.82	-9.26	-20.86	4.64	-6.75
B/P FLP1bt	-8.11	-23.58	-7.12	-22.25	6.39	-8.61
Al/N FLP1ct	-29.34	-35.58	-27.08	-33.60	-13.81	-21.30
Al/P FLP1dt	-29.79	-41.78	-28.88	-41.75	-16.96	-29.52
B/N FLP1ap	-11.39	-23.27	-8.93	-20.65	5.07	-6.95
B/P FLP1bp	-5.16	-21.18	-4.28	-19.96	8.57	-7.59
Al/N FLP1cp	-28.84	-35.48	-26.65	-33.53	-13.39	-21.29
Al/P FLP1dp	-36.94	-28.92	-21.12	-38.66	-13.50	-26.66

Dentre a comparação nas diferentes combinações do par ácido-base para os sistemas em questão, o geminal FLP Al/P FLP1dt foi o que apresentou os menores valor de variação de  $\Delta H$  e  $\Delta G$  indicando assim o sistema que leva a formação do complexo mais estável geminal CO<sub>2</sub>, ou seja, tanto considerando os cálculos do meio reacional na fase gás ou em meio solvente água.

De acordo com os valores mostrado na tabela 4.5, independente da combinação do par ácido-base, o efeito do solvente sempre expressou valores mais negativos no que se refere as variações de energia de reação, entretanto esse fato é responsável do efeito da polaridade do solvente, ou seja, o solvente polar estabiliza as cargas parciais dos centro ácido-base fazendo com que tenha efeito direto nos valores das energias de reação.

## 4.7 Comparando a influência entre sistemas geminal e sistemas vicinal

Com o propósito de investigar se poderia haver uma diferença significativa na reatividade dos sistemas para a captura de CO<sub>2</sub> ao adicionamos mais um átomo de carbono entre os pares ácido-base, ou seja, sistemas vicinal, avaliamos esse aspecto, outro fator que consideramos foi as diferentes combinações do par ácido-base na reação com o CO<sub>2</sub>. Para tal propósito, realizamos os cálculos tanto em fase gás assim como em solvente água. A figura 4.7 exibe as estruturas dos sistemas vicinal e suas devidas nomenclatura adotada nas discussões dos resultados.



**Figura 4.7:** Sistemas vicinal FLPs com diferentes combinações dos pares ácido-base com grupo (terc-butil) ligado ao centro ácido.

Fazendo uma análise aos sistemas geminal e vicinal, os resultados indicam que as reações do CO<sub>2</sub> na presença dos sistemas geminal os valores das energias de reação exibiram a formação de um produto mais estável, sendo observado para os cálculos realizados na fase gás, bem como em solvente água. Acreditamos que essa diferença nos valores de energias pode estar relacionada às distâncias (centro ácido  $\cdots$  O) e (centro básico  $\cdots$  C) no sistema vicinal, entretanto devido a essa distância ser um pouco maior isso faz com que não ocorra uma interação tão forte do CO<sub>2</sub> com o sistema vicinal, sendo que esse aspecto reflete diretamente na formação de um complexo menos estável comparado ao aduto formado quando o geminal FLP reage com o CO<sub>2</sub>.

Mesmo diante de tal justificativa relacionada aos sistemas vicinal, os pares Al/P e Al/P, ainda sim demonstraram significativa formação de aduto estável com a molécula de CO<sub>2</sub> o que de fato não desconsideramos a aplicação desses sistemas na captura de CO<sub>2</sub>. Nessa análise que fizemos dos sistemas geminal e vicinal, para ambos os sistemas, sempre ao considerar o efeito do solvente, as variações das energias tendem sempre a mostrar melhores resultados para o processo de captura de CO<sub>2</sub> ao compara com os resultados na fase gás.

**Tabela 4.6:** Sistemas geminal FLPs e sistemas vicinal FLPs com diferentes combinações dos pares ácido-base. Avaliando a influência de (1C e 2C átomos de carbono entre o par ácido-base e as diferentes combinações par ácido-base), na reação com o CO<sub>2</sub>. Cálculos realizados na fase gás e solvente água.

Estruturas dos FLPs	Valores das variação de energias					
	$\Delta E$		$\Delta H$		$\Delta G$	
	gás	água	gás	água	gás	água
B/N FLP1at	-11.75	-23.82	-9.26	-20.86	4.64	-6.75
B/P FLP1bt	-8.11	-23.58	-7.12	-22.25	6.39	-8.61
AI/N FLP1ct	-29.34	-35.58	-27.08	-33.60	-13.81	-21.30
AI/P FLP1dt	-29.79	-41.78	-28.88	-41.75	-16.96	-29.52
B/N FLP1av	-1.23	-13.63	0.71	-11.51	14.43	1.95
B/P FLP1bv	0.01	-17.94	0.98	-16.67	14.64	-2.39
AI/N FLP1cv	-19.46	-27.97	-17.39	-25.86	-4.78	-13.39
AI/P FLP1dv	-21.06	-35.99	-20.23	-34.99	-8.65	-23.22

Alguns critérios as serem destacados quando ao comparar as estruturas dos sistemas geminal e vicinal, no intuito fazer uma relação com os valores das energias calculados, a essa relação consideramos os parâmetros das distâncias do centro ácido ao átomo de oxigênio do CO<sub>2</sub> e centro básico ao átomo de carbono do CO<sub>2</sub>. Todos esses parâmetros estruturais seguem listado na tabela 4.7. Ao analisarmos essas distâncias percebemos que não ocorre um divergência tão significativa entre os sistemas gemina e vicinal, deste modo, esse não seria um fator responsável que pudêssemos atribuir os diferentes valores das variações nas energias para ambos os sistemas.

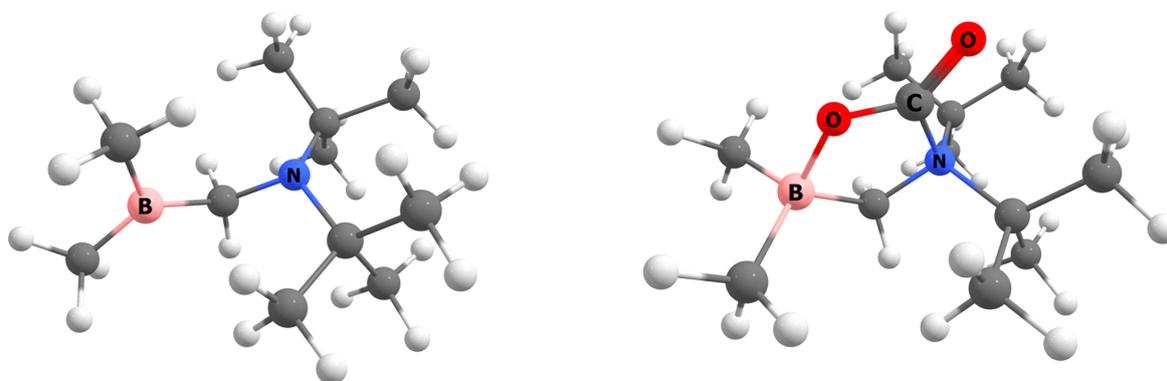
**Tabela 4.7:** Parâmetros geométricos referente as estruturas dos sistemas geminal e sistemas vicinal, distâncias dadas em (Angstrom) e o ângulo do CO<sub>2</sub> dado em (graus). Cálculos realizados na fase gás e solvente água.

Estrutura do complexo	Parâmetros geométrico					
	d(CA ··· O)		d(CB ··· C)		∠(O ··· C ··· O)	
	gás	água	gás	água	gás	água
CO <sub>2</sub> ···B/N FLP1at	1.59	1.61	1.57	1.52	133.37	129.35
CO <sub>2</sub> ···B/P FLP1bt	1.59	1.62	1.88	1.87	130.33	126.66
CO <sub>2</sub> ···Al/N FLP1ct	1.90	1.91	1.61	1.54	133.56	129.20
CO <sub>2</sub> ···Al/P FLP1dt	1.89	1.91	1.89	1.88	130.51	126.58
CO <sub>2</sub> ···B/N FLP1av	1.66	1.65	1.61	1.54	133.07	127.69
CO <sub>2</sub> ···B/P FLP1bv	1.64	1.64	1.88	1.87	130.20	125.59
CO <sub>2</sub> ···Al/N FLP1cv	1.92	1.92	1.61	1.54	133.63	128.72
CO <sub>2</sub> ···Al/P FLP1dv	1.91	1.91	1.90	1.88	131.16	126.45

#### 4.7.1 Influência da acidez no centro ácido

Diante dos sistemas em estudo, realizamos vários cálculos com diferentes grupos ligados ao centro ácido, assim a combinação de dos diferentes par ácido-base, mesmo com todos esses cálculos realizado não tínhamos um resposta concreta a que se referisse com clareza a influência da acidez no centro ácido.

Sendo assim, diante deste questionamento, escolhemos um dos sistemas e realizamos alguns cálculos na fase gás e solvente água, afim de obter algum indicativo sobre a influencia da acidez. A figura 4.8 mostra umas das estruturas que foi realizado os cálculos.



**Figura 4.8:** Sistemas geminal FLP representando a inversão dos grupos ligados aos centros ácido-base, ou seja, grupo metil ligado ao (AL) e grupo terc-butil ligado a (BL).

Para as estruturas analisadas consideramos ligado ao centro ácido grupos (metilas), enquanto que liga ao centro básico consideramos os grupos (terc-butil), ou seja invertemos as ordens dos

grupos ligados aos centros ácido-base, deste modo poderíamos obter algum indicativo sobre a influência da acidez.

A tabela 4.8 expressa todos os resultados referentes as várias combinações do par ácido-base, considerando os resultados referentes as estruturas com os grupos invertidos e também para estruturas com os grupos não invertidos, entretanto, consideramos essa organização dos resultados para que pudéssemos fazer um comparação com mais clareza, com o proposito de alcançar respostas convincentes sobre a influência da acide. Na tabela 4.8 atribuímos a terminação (i) se referindo as estruturas com os grupos invertidos.

**Tabela 4.8:** Valores de energia relativa a estrutura dos geminal FLP com os grupos ligados ao centro ácido-básico invertido e para as estruturas com os grupos não invertido, e as diferentes combinações dos pares ácido-base. Cálculos realizados na fase gás, solvente água. Todos os valores dado em kcal.mol<sup>-1</sup>.

Estruturas dos FLPs	Valores das variações de energia					
	$\Delta E$		$\Delta H$		$\Delta G$	
	gás	água	gás	água	gás	água
B/N FLP1at	-11.75	-23.82	-9.26	-20.86	4.64	-6.75
B/P FLP1bt	-8.11	-23.58	-7.12	-22.25	6.39	-8.61
AI/P FLP1ct	-29.79	-41.78	-28.88	-41.75	-16.96	-29.52
AI/N FLP1dt	-29.34	-35.58	-27.08	-33.60	-13.81	-21.30
B/N FLP1ati	-0.69	-13.07	2.48	-9.56	16.14	4.82
B/P FLP1bti	-9.18	-11.33	-7.32	-9.30	6.02	4.04
AI/P FLP1cti	-32.69	-44.73	-31.15	-43.24	-19.20	-31.44
AI/N FLP1dti	-15.19	-25.39	-12.61	-22.63	0.29	-8.09

De acordo com a tabela 4.8 ao comparamos as estruturas B/N FLP1at e B/N FLP1ati fica evidente como mostra os valores de energias que existe uma diferença considerável ao fazermos a inversão dos grupos ligados a ambos os centros ácido-base, ou seja, indicando assim, que os grupos ligado ao centro ácido tende a tornar o seu caráter de carga parcial mais positivo, isso leva a favorecer a formação de um produto relativamente mais estável, nos permitindo concluir que grupos que venham a aumentar á acidez do centro ácido pode contribuir para a reação do sistema FLP com a molécula de CO<sub>2</sub>.

Ao olhamos esses pontos considerando os sistemas B/P FLP1at e B/P FLP1ati percebemos que para o os cálculos realizados na fase gás, não ocorre uma diferença significativa nos valores das variações de energias. Entretanto ao considerar o efeito do solvente é percebido que a diferença é aproximadamente  $\approx 10$  kcal · mol<sup>-1</sup> o que torna nítido a influencia da inversão dos grupos.

Ao considerar o par AI/P observamos que não ocorre uma mudança tão significativa, tanto

para as reações na fase gás, bem como considerando o efeito do solvente, deste modo, atribuímos que esse comportamento possa está relacionado raio atômico dos centros ácido-básico destes geminal, pois devido ser maior que o átomo de (B) e (N) pode ter uma interação mais forte com o átomo de oxigênio e carbono da molécula de  $\text{CO}_2$ , independente do grupo (terc-butil) ou (metil) ligado a ele.

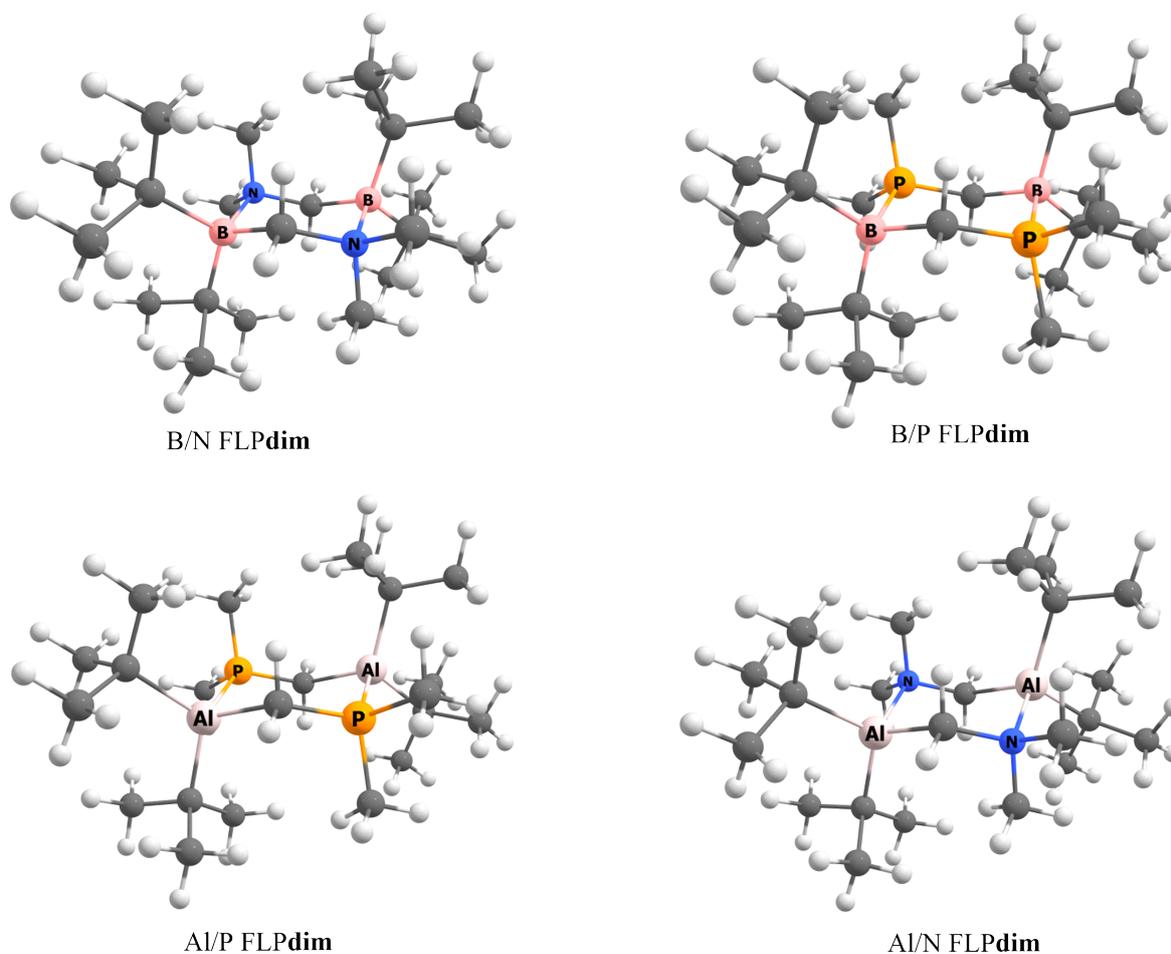
Já para os sistemas com a combinação de pares Al/N existe uma diferença significativa quando os grupos são invertidos, ou seja, quando o grupo (terc-butil) ligado ao centro ácido a reação com  $\text{CO}_2$  tende a formar produtos mais estáveis, tanto para o sistema na fase gás ou com o efeito do solvente água. Portanto, fica evidente que em alguns dos sistemas a acidez do centro ácido tem sua parcela de contribuição que deve ser considerada.

### 4.7.2 Estruturas dos dímeros

Um dos pontos relevante desse estudo foi analisarmos a formação das estruturas de dímeros para os sistemas geminal, ou seja, presumimos que esses sistemas poderiam existir na forma de estruturas diméricas, e não simplesmente como estruturas de monômeros. Deste modo, realizamos os cálculos para essas estruturas na fase gás e simulamos também o efeito do solvente água. A figura 4.9 mostra as respectivas estruturas dos dímeros e as diferentes combinações dos centros ácido-base.

Considerando que de fato as estruturas possam existir na forma de dímeros, não podemos negligenciar esse ponto, de modo que o sistema sempre irá prevalecer como dímeros, e dependendo da estabilidade dessas estruturas diméricas, esses sistemas podem não reagir com moléculas de  $\text{CO}_2$ , pois a interação entre as unidades monoméricas será suficientemente forte a impedir essa reação.

A tabela 4.9 mostra todos os resultados referente as variações de energia para a formação das estruturas dos dímeros. Para tal investigação consideramos os cálculos na fase gás e o efeito do solvente água.



**Figura 4.9:** Estruturas dos sistemas geminal na forma de dímeros e as diferentes combinação do par ácido-base.

De acordo com os resultados dispostos na tabela 4.9, os resultado evidenciam que as energia para a formação do dímero B/N FLPdim não formaria uma estrutura com forte interação entre as unidade monoméricas, ou seja, essa fraca interação nos indica de que para esse sistemas não venha existir preferencialmente como estruturas de dímeros e sim como estruturas de monômeros.

**Tabela 4.9:** Valores de energia relativa a estrutura dos dímeros com diferentes combinações dos pares ácido-base e os parâmetros geométricos referente aos centros ácido-base na estrutura dos diferentes dímeros. Cálculos realizados na fase gás, solvente água. Todos os valores dado em kcal.mol<sup>-1</sup>.

Estruturas dos dímeros	Valores das variação de energia						Ligação dos átomos	Valor das distâncias de ligação	
	$\Delta E$		$\Delta H$		$\Delta G$			gás	água
	gás	água	gás	água	gás	água			
B/N FLPdim	27.94	26.76	35.16	34.05	57.69	56.31	(B...N)	1.74	1.73
B/P FLPdim	0.93	-0.54	4.79	3.88	26.59	26.74	(B...P)	2.10	2.09
Al/P FLPdim	-45.43	-44.58	-43.34	-44.15	-25.01	-26.13	(Al...P)	2.51	2.51
Al/N FLPdim	-50.55	-49.31	-46.25	-45.02	-24.09	-25.27	(Al...N)	2.07	2.07

Por outro lado quando considerando o par ácido-base B/P, os resultados nos indicam de que tal sistemas também não exibe uma significativa preferência a formar estruturas de dímeros, indicando que para esse sistemas tende a ser preferível em permanecer como estruturas monoméricas.

Através dessas observações, presumimos que essa não preferência em formar estruturas de dímeros, quando considerando os sistemas B/N FLP $\mathbf{dim}$  e B/P FLP $\mathbf{dim}$  esteja atribuída ao tamanho do átomo de boro, e principalmente pelo grupos volumosos ligado a ele o que contribuem para que não ocorra uma interação forte dos monômeros, logicamente essa fraca interação reflete direto na estabilidade do dímero.

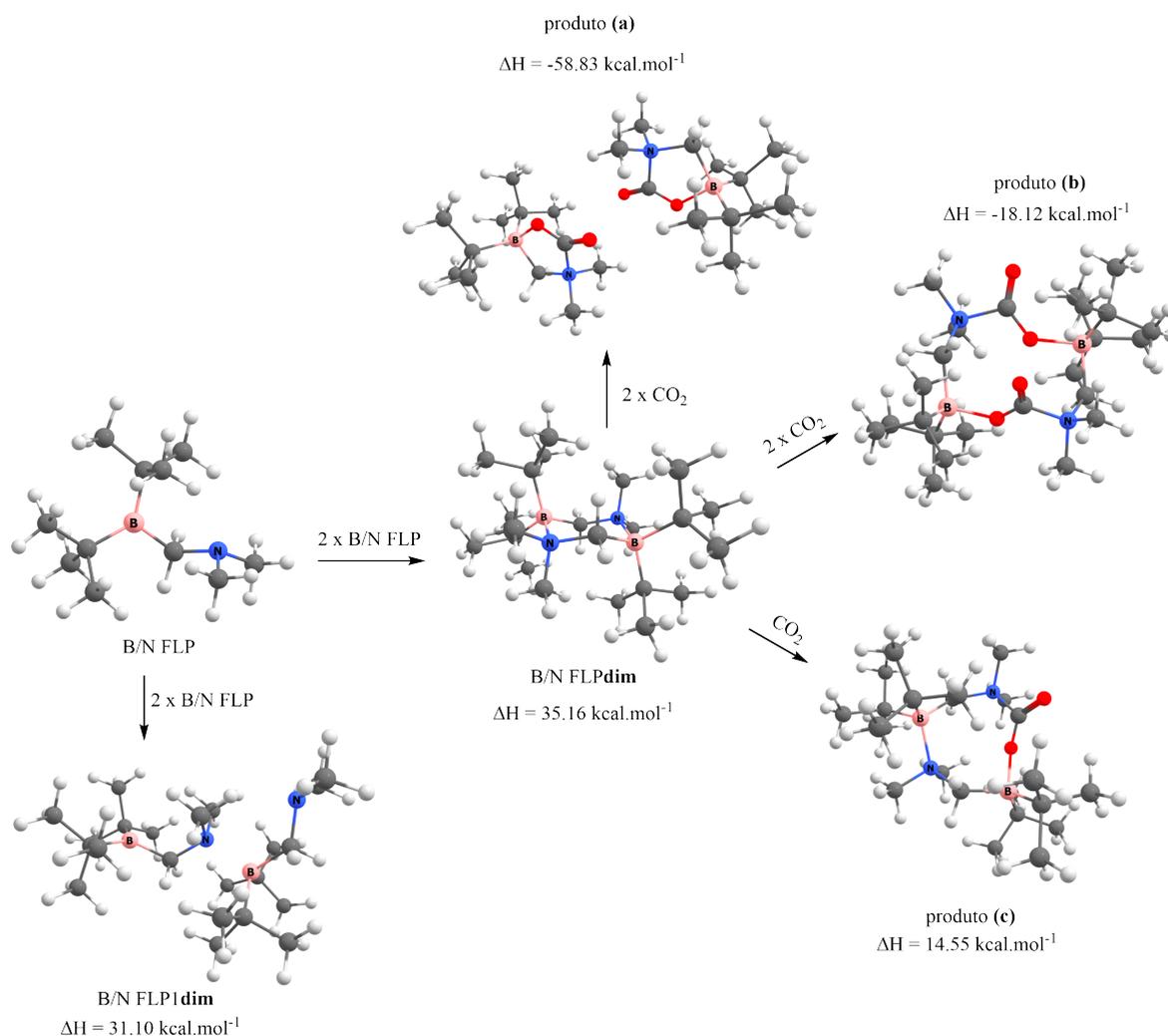
No que se refere aos sistemas Al/N FLP $\mathbf{dim}$  e Al/P FLP $\mathbf{dim}$ , os resultado indicaram que de fato essas estruturas venha a existir preferencialmente em forma de estruturas diméricas, pois todo os resultados nos indicou de que existe uma interação significativa nas unidades monoméricas a formação da estruturas do complexo. Nesse sentido, todos os resultado expressam os aspectos de como deve ser considerado tais sistemas mo processo de reação com moléculas de CO<sub>2</sub>, partindo do pressuposto e considerando o real fato da forma mais estáveis desses sistemas.

### 4.7.3 Avaliando a reação dos dímeros com CO<sub>2</sub>

Outro ponto que investigamos, foi calcular a reação dessas estruturas diméricas com o CO<sub>2</sub>, Apesar da evidente estabilidade das estruturas diméricas, excepto o dímero B/N FLP $\mathbf{dim}$ , exploramos a reatividade de ambas as estruturas na captura de CO<sub>2</sub>.

De acordo com o 4.8, todas as reações dos dímeros com duas moléculas de CO<sub>2</sub> provaram ser muito exergônicas, e entre estas, a estrutura dimérica B/N FLP $\mathbf{dim}$  expressou tendência a formar produtos com significativa estabilidade, para tal considerável formação do produto estável, implicamos que este comportamento venha está atrelado ao impedimento estéreo proporcionado pelos grupos terc-butil que impedem uma forte interação entre as unidades monoméricas.

Uma outra concordância deste resultado é também consistente com o forte carácter endergônico do dímero B/N FLP $\mathbf{dim}$ . Diante disto, sabendo que as estruturas diméricas reagem com CO<sub>2</sub>, atribuímos que pode haver três possibilidades de formação do produto, isto é, produto (a) no qual se formariam dois complexos geminais B/N FLPCO<sub>2</sub>, produto (b) no qual as duas moléculas de CO<sub>2</sub> reagem com a estrutura dimérica formando um único produto e outro possível produto (c) onde somente uma molécula de CO<sub>2</sub> reage com dímero. A figura 4.10 mostra as estruturas destes possíveis produtos.



**Figura 4.10:** Estruturas dos produtos (a), (b) e (c) da reação do dímero B/N FLPdim com uma e duas moléculas de CO<sub>2</sub>.

Em estudos futuros iremos realizado um uma investigação mais detalhada afim de obter repostas mais contundente a no que se refere estabilidade destes possíveis produtos formados, bem como para tentar mapear todo o mecanismo de complexação de CO<sub>2</sub> com a estrutura dimérica para cada mas das estruturas discutidas neste trabalho.

# Capítulo 5

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

---

### 5.1 Conclusões

Através dessa investigação computacional, nos possibilitou obter argumentos e conhecimentos no que se refere aos vários aspectos relacionados aos sistemas FLPs. De maneira geral, todos os sistemas calculados para o processo de captura da molécula de CO<sub>2</sub>, expressaram como sendo bons sistemas para tais finalidades. O principal objetivo foi projetar sistemas FLPs capazes de ativar CO<sub>2</sub> o que realmente foi possível obter resposta contundente ao nosso propósito.

Para as reações que foram calculadas as energias relativas do estado de transição (TS), a ativação do CO<sub>2</sub> o processo ocorre de forma combinada através dos estados de transição correspondentes à formação de anéis com cinco membros para os sistemas geminal, que levam aos produtos da reação zwitterionic. Contudo, mesmo com perfis de reação semelhantes, são observadas diferenças significativas na estabilidade do produto formado no que se refere às reações **1a**, **1b** e **1c** por outro lado, quando se altera a natureza do grupo substituído ligado ao centro ácido, algumas das reações expressaram diferença frente a este aspecto.

Os cálculos de distorção/interação mostraram qual dos fragmentos da estrutura do complexo contribuíram mais para a energia de distorção total, mostrando assim a contribuição de ambos os reagentes para a estrutura (TS). A estrutura da geminal B/N FLP **1c** provou ser termodinâmica mais eficiente a formação do complexo mais estável, quando comparado com as reações **1a** e **1b**, porém este fato é atribuído ao forte caráter de retirada de elétrons dos grupos ligados ao átomo de Boro.

Para as comparações dos diferentes geminal FLP, os sistemas em que contêm o par Al/P e Al/N se mostraram favorecer a formação de produto geminal FLPCO<sub>2</sub>. A natureza dos grupos (terc-butil e fenil) ligados ao centro ácido das diferentes combinações par ácido-base geminal FLP influenciam significativamente a estabilidade do sistema. A comparação dos grupos (iso-propil e terc-butil) ligados ao centro ácido da geminal FLP não expressaram diferenças significativas no que se refere a estabilidade do produto formado.

A presença do efeito do solvente polar contribuiu de forma significativa quando comparado ao solvente apolar na captura de CO<sub>2</sub> para todos os sistemas investigados, ou seja, as energias mais negativas para as reações foram encontradas quando considerando o efeito do solvente. Os cálculos mostraram que a comparação dos sistemas FLP geminal e FLP vicinal, as estruturas dos sistemas geminal favorece a captura de CO<sub>2</sub>, que pode estar atribuído ao arranjo estrutural

e a distância entre o par ácido-base. As estruturas diméricas demonstraram uma reatividade significativa no processo de reação com o  $\text{CO}_2$ , tornando evidente que a ação cooperativa de duas moléculas de  $\text{CO}_2$  pode ativar a ligação B—N nas diferentes estruturas diméricas em estudo.

## 5.2 Perspectivas futuras

Como perspectivas futuras faremos um estudo mais completo, ao explorar os detalhes relacionados as estruturas dos dímeros, procurar entender o processo do mecanismo de reação quando o processo ocorre via a ação cooperativa de duas moléculas de  $\text{CO}_2$ , avaliar as diferentes combinações dos pares ácido-base na estruturas dos dímeros.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] RITCHIE, H.; ROSER, M. CO<sub>2</sub> and greenhouse gas emissions. *Our World in Data*, 2020. <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>.
- [2] VITAL, M. H. F. Aquecimento global: acordos internacionais, emissões de co<sub>2</sub> e o surgimento dos mercados de carbono no mundo. 2018.
- [3] BALOCH, M. A.; MAHMOOD, N.; ZHANG, J. W. et al. Effect of natural resources, renewable energy and economic development on co<sub>2</sub> emissions in brics countries. *Science of the Total Environment*, v. 678, p. 632–638, 2019.
- [4] JUNGES, A. L.; MASSONI, N. T. O consenso científico sobre aquecimento global antropogênico: Considerações históricas e epistemológicas e reflexões para o ensino dessa temática. *Revista Brasileira de Pesquisa em Educação em Ciências*, p. 455–491, 2018.
- [5] MIRANDA, J.; MOURA, L.; DE FERREIRA, D. H.; ABREU, T. O antropoceno e o co<sub>2</sub>: Processos de captura e conversão. *Revista Virtual de Química*, v. 10, n. 6, Jan. 2018.
- [6] ANDREW, R. M. Global CO<sub>2</sub> emissions from cement production, 1928–2018. *Earth System Science Data*, v. 11, n. 4, p. 1675–1710, 2019.
- [7] IPCC. Special report: Global warming of 1.5 °c. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/sr15/chapter/spm/>> Acessado em: Jan. 2019.
- [8] RONCONI, C. M.; DOS SANTOS, T. C. Captura de co<sub>2</sub> em materiais híbridos. *Revista Virtual de Química*, v. 6, n. 1, p. 112–130, 2014.
- [9] BORGES, C. D. B. Perspectivas para a aplicação da tecnologia beccs para a captura de co<sub>2</sub> na indústria de papel e celulose no brasil. 2020.
- [10] BUI, M.; ADJIMAN, C. S.; BARDOW, A.; ANTHONY, E. J.; BOSTON, A.; BROWN, S.; FENNELL, P. S.; FUSS, S.; GALINDO, A.; HACKETT, L. A. et al. Carbon capture and storage (ccs): the way forward. *Energy & Environmental Science*, v. 11, n. 5, p. 1062–1176, 2018.
- [11] FIGUEROA, J. D.; FOUT, T.; PLASYNSKI, S.; MCILVRIED, H.; SRIVASTAVA, R. D. Advances in co<sub>2</sub> capture technology—the u.s. department of energy’s carbon sequestration program. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 2, n. 1, p. 9–20, 2008.

- [12] BEZERRA, D. P.; OLIVEIRA, R. S.; VIEIRA, R. S.; CAVALCANTE, C. L.; AZEVEDO, D. C. S. Adsorption of CO<sub>2</sub> on nitrogen-enriched activated carbon and zeolite 13X. *Adsorption*, v. 17, n. 1, p. 235–246, 2011.
- [13] SÁNCHEZ-ZAMBRANO, K. S.; LIMA DUARTE, L.; SOARES MAIA, D. A.; VILARRASA-GARCÍA, E.; BASTOS-NETO, M.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; SILVA DE AZEVEDO, D. C. CO<sub>2</sub> capture with mesoporous silicas modified with amines by double functionalization: Assessment of adsorption/desorption cycles. *Materials (Basel, Switzerland)*, v. 11, n. 6, p. 887, 2018.
- [14] ERKER, G.; STEPHAN, D. W. *Frustrated lewis pairs ii: expanding the scope*. Springer, 2013. v. 334.
- [15] FONTAINE, F.-G.; STEPHAN, D. W. On the concept of frustrated lewis pairs. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 375, n. 2101, p. 20170004, 2017.
- [16] PARADIES, J. From structure to novel reactivity in frustrated lewis pairs. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 380, p. 170–183, 2019.
- [17] HALPERN, J. Homogeneous catalytic activation of molecular hydrogen by metal ions and complexes. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 63, n. 3, p. 398–403, 1959.
- [18] NOYORI, R. Asymmetric catalysis: science and opportunities (nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, v. 41, n. 12, p. 2008–2022, 2002.
- [19] ERKER, G.; STEPHAN, D. W. *Frustrated lewis pairs*. Springer, 2013. v. 1.
- [20] STEPHAN, D. W. Frustrated lewis pairs: From concept to catalysis. *Accounts of Chemical Research*, v. 48, n. 2, p. 306–316, 2015. PMID: 25535796.
- [21] STEPHAN, D. W. “frustrated lewis pairs”: a concept for new reactivity and catalysis. *Organic & biomolecular chemistry*, v. 6, n. 9, p. 1535–1539, 2008.
- [22] ERKER, G.; STEPHAN, D. W. *Frustrated lewis pairs*. Springer, 2013. v. 1.
- [23] CABRERA-TRUJILLO, J. J.; FERNÁNDEZ, I. Influence of the lewis acid/base pairs on the reactivity of geminal e-CH<sub>2</sub>-e frustrated lewis pairs. *Chemistry – A European Journal*, v. 24, n. 67, p. 17823–17831, 2018.
- [24] POLKINGHORNE, J. Teoria quântica. *Porto Alegre: L&PM*, 2011.
- [25] GOMES, M. O. C. *Teoria quântica dos campos vol. 39*. Edusp, 2002.
- [26] LANDSMAN, K. *Foundations of quantum theory: from classical concepts to operator algebras*. Springer Nature, 2017.

- [27] LANDI, G. Investimentos em tecnologias quânticas 2.0 ganham o mundo. Disponível em: <<https://jornal.usp.br/?p=225152>> Acessado em:, Feb. 2019.
- [28] COZZOLINO, D.; BACCO, D.; DA LIO, B.; INGERSLEV, K.; DING, Y.; DALGAARD, K.; KRISTENSEN, P.; GALILI, M.; ROTTWITT, K.; RAMACHANDRAN, S. et al. Orbital angular momentum states enabling fiber-based high-dimensional quantum communication. *Physical Review Applied*, v. 11, n. 6, p. 064058, 2019.
- [29] SONG, C.; ZHENG, S.-B.; ZHANG, P.; XU, K.; ZHANG, L.; GUO, Q.; LIU, W.; XU, D.; DENG, H.; HUANG, K. et al. Continuous-variable geometric phase and its manipulation for quantum computation in a superconducting circuit. *Nature communications*, v. 8, n. 1, p. 1–7, 2017.
- [30] ATKINS, P.; DE PAULA, J.; FRIEDMAN, R. *Quanta, matter, and change: a molecular approach to physical chemistry*. Oxford University Press, USA, 2009.
- [31] BURKE, K. Perspective on density functional theory. *The Journal of chemical physics*, v. 136, n. 15, p. 150901, 2012.
- [32] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- [33] MORGON, N. H. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. Editora Livraria da Física, 2007.
- [34] VIANNA, J. D. M. *Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional*. Livraria da Física, 2004.
- [35] ZIEGLER, T. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics. *Chemical Reviews*, v. 91, n. 5, p. 651–667, 1991.
- [36] ARRUDA, P. Algumas considerações sobre conjuntos de bases para cálculos de propriedades elétricas. *Univerisadade Federal do Espírito Santo. Vitória*, p. 107, 2009.
- [37] KOZUCH, S.; MARTIN, J. M. Halogen bonds: Benchmarks and theoretical analysis. *Journal of chemical theory and computation*, v. 9, n. 4, p. 1918–1931, 2013.
- [38] LI, W.; WALTHER, C. F.; KUC, A.; HEINE, T. Density functional theory and beyond for band-gap screening: performance for transition-metal oxides and dichalcogenides. *Journal of chemical theory and computation*, v. 9, n. 7, p. 2950–2958, 2013.
- [39] KADUK, B.; KOWALCZYK, T.; VAN VOORHIS, T. Constrained density functional theory. *Chemical reviews*, v. 112, n. 1, p. 321–370, 2012.

- [40] CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory, resumo publicado na revista da escola brasileira de estrutura eletrônica. *Editora Livraria da Física, Juiz de Fora*, 2002.
- [41] KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. *A chemist's guide to density functional theory*. John Wiley & Sons, 2015.
- [42] DA SILVA, C. P. Computação de alto desempenho com placas gráficas para acelerar o processamento da teoria do funcional da densidade. *Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro*, 2010.
- [43] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.
- [44] SANT, C. M. R. et al. Métodos de modelagem molecular para estudo e planejamento de compostos bioativos: Uma introdução. *Revista Virtual de Química*, v. 1, n. 1, p. 49–57, 2009.
- [45] HOUSE, J. E. *Fundamentals of quantum chemistry. complementary science series*. Elsevier Science & Technology, 2004.
- [46] BATISTA, V. H.; GRANATO, A. C.; ANGELOTTI, W. F. Comparação entre funcionais de densidade no estudo de propriedades eletrônicas de derivados da artemisinina. *Química Nova*, v. 39, n. 3, p. 298–304, 2016.
- [47] PAULI, W. Über den zusammenhang des abschlusses der elektronengruppen im atom mit der komplexstruktur der spektren. *Zeitschrift für Physik*, v. 31, n. 1, p. 765–783, 1925.
- [48] IIKURA, H.; TSUNEDA, T.; YANAI, T.; HIRAO, K. A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals. *The Journal of Chemical Physics*, v. 115, n. 8, p. 3540–3544, 2001.
- [49] YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the coulomb-attenuating method (cam-b3lyp). *Chemical physics letters*, v. 393, n. 1-3, p. 51–57, 2004.
- [50] TAWADA, Y.; TSUNEDA, T.; YANAGISAWA, S.; YANAI, T.; HIRAO, K. A long-range-corrected time-dependent density functional theory. *The Journal of chemical physics*, v. 120, n. 18, p. 8425–8433, 2004.
- [51] BOYS, S. F. Electronic wave functions-i. a general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, v. 200, n. 1063, p. 542–554, 1950.

- [52] PINCHON, D.; HOGGAN, P. E. Rotation matrices for real spherical harmonics: general rotations of atomic orbitals in space-fixed axes. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, v. 40, n. 7, p. 1597, 2007.
- [53] SLATER, J. C. Atomic shielding constants. *Physical Review*, New York, v. 36, n. 1, p. 57, 1930.
- [54] OLIVEIRA, C. X. D. Estudo da estrutura eletrônica de monômeros e dímeros neutros e dicatiônicos de moléculas aromáticas. 2015.
- [55] STANDARD, J. M. Basis set notation. *Chemistry*, v. 460, p. 1–7, 2015.
- [56] RITCHIE, J. The use of quantum chemistry to estimate the performance and properties of explosives. Technical report, Los Alamos National Lab., NM (United States), 1992.
- [57] RAMACHANDRAN, K.; DEEPA, G.; NAMBOORI, K. *Computational chemistry and molecular modeling: principles and applications*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [58] MARENICH, A. V.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, n. 18, p. 6378–6396, 2009.
- [59] EILMES, A. Solvatochromic probe in molecular solvents: implicit versus explicit solvent model. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 133, n. 9, p. 1–13, 2014.
- [60] MIGUEL, E. L.; SANTOS, C. I.; SILVA, C. M.; PLIEGO JR, J. R. How accurate is the smd model for predicting free energy barriers for nucleophilic substitution reactions in polar protic and dipolar aprotic solvents? *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 27, n. 11, p. 2055–2061, 2016.
- [61] GEERLINGS, P.; DE PROFT, F.; LANGENAEKER, W. Conceptual density functional theory. *Chemical reviews*, v. 103, n. 5, p. 1793–1874, 2003.
- [62] DOMINGO, L. R.; RÍOS-GUTIÉRREZ, M.; PÉREZ, P. Applications of the conceptual density functional theory indices to organic chemistry reactivity. *Molecules*, v. 21, n. 6, p. 748, 2016.
- [63] REIS, C. V. *Emissões de co2 e aquecimento global: desenvolvimento de tecnologias de captura e armazenamento de co2*. 2013. Tese (Doutorado em Física) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2013.
- [64] LEWIS, G. N. *Valence and the structure of atoms and molecules*. Number 14. Chemical Catalog Company, Incorporated, 1923.

- [65] WELCH, G. C.; CABRERA, L.; CHASE, P. A.; HOLLINK, E.; MASUDA, J. D.; WEI, P.; STEPHAN, D. W. Tuning lewis acidity using the reactivity of “frustrated lewis pairs”: facile formation of phosphine-boranes and cationic phosphonium-boranes. *Dalton Transactions*, , n. 31, p. 3407–3414, 2007.
- [66] ORHAN, O. Y.; CIHAN, N.; SAHIN, V.; KARABAKAN, A.; ALPER, E. The development of reaction kinetics for co<sub>2</sub> absorption into novel solvent systems: Frustrated lewis pairs (flps). *Separation and Purification Technology*, v. 252, p. 117450, 2020.
- [67] CHI, J. J.; JOHNSTONE, T. C.; VOICU, D.; MEHLMANN, P.; DIELMANN, F.; KUMACHEVA, E.; STEPHAN, D. W. Quantifying the efficiency of co<sub>2</sub> capture by lewis pairs. *Chemical science*, v. 8, n. 4, p. 3270–3275, 2017.
- [68] FONTAINE, F.-G.; STEPHAN, D. W. On the concept of frustrated lewis pairs. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 375, n. 2101, p. 20170004, 2017.
- [69] FLYNN, S. R.; WASS, D. F. Transition metal frustrated lewis pairs. *ACS Catalysis*, v. 3, n. 11, p. 2574–2581, 2013.
- [70] STEPHAN, D. W. Frustrated lewis pairs. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 137, n. 32, p. 10018–10032, 2015.
- [71] WEICKER, S. A.; STEPHAN, D. W. Main group lewis acids in frustrated lewis pair chemistry: beyond electrophilic boranes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 88, n. 8, p. 1003–1016, 2015.
- [72] STEPHAN, D. W. The broadening reach of frustrated lewis pair chemistry. *Science*, Washington, v. 354, n. 6317, 2016.
- [73] STEPHAN, D. W. The broadening reach of frustrated lewis pair chemistry. *Science*, Washington, v. 354, n. 6317, 2016.
- [74] GONZALEZ, C.; SCHLEGEL, H. B. Reaction path following in mass-weighted internal coordinates. *Journal of Physical Chemistry*, Washington, v. 94, n. 14, p. 5523–5527, 1990.
- [75] JÓNSSON, H.; MILLS, G.; JACOBSEN, K. W. Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions. 1998.
- [76] HENKELMAN, G.; UBERUAGA, B. P.; JÓNSSON, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of chemical physics*, v. 113, n. 22, p. 9901–9904, 2000.

- [77] MARENICH, A. V.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, n. 18, p. 6378–6396, 2009.
- [78] FRISCH, M.; TRUCKS, G.; SCHLEGEL, H.; SCUSERIA, G.; ROBB, M.; CHEESEMAN, J.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. Gaussian inc. Wallingford Ct, v. 2009, 2009.
- [79] LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, v. 33, n. 5, p. 580–592, 2012.
- [80] SVATUNEK, D.; HOUK, K. N. autodias: a python tool for an automated distortion/interaction activation strain analysis. *Journal of Computational Chemistry*, v. 40, n. 28, p. 2509–2515, 2019.
- [81] GEERLINGS, P.; DE PROFT, F.; LANGENAEKER, W. Conceptual density functional theory. *Chemical reviews*, v. 103, n. 5, p. 1793–1874, 2003.
- [82] DOMINGO, L. R.; RÍOS-GUTIÉRREZ, M.; PÉREZ, P. Applications of the conceptual density functional theory indices to organic chemistry reactivity. *Molecules*, v. 21, n. 6, p. 748, 2016.

# APÊNDICE A

---

## Apêndice

Descrever aqui todas informações necessárias ...

## **Anexos**

Descrever aqui todos os anexos necessários ...