

Estudo Teórico da Solubilidade de Aminas Alifáticas em Água, Ciclo-hexano e Acetonitrila

por Fábio Pereira de Bulhões

Projeto Final de Curso
Departamento de Físico-Química
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Orientadores: Profa. Carmen Lucia de Oliveira Mendes e
Prof. Edilson Clemente da Silva

Ilha do Fundão, RJ, Brasil

Junho de 2013

Agradecimentos

À minha mãe, Marilene, pelo seu amor e apoio incondicionais.

À profa. Carmen Lucia, pela oportunidade e pelos ensinamentos.

Ao prof. Edilson Clemente da Silva, pelos ensinamentos e pela paciência.

À colega Juliana de Oliveira Mendes, por sua ajuda constante e fundamental.

Ao colega Fábio Paranhos, pela visão geral sobre os métodos e os programas.

À profa. Maria Cristina Rodrigues, pelo uso da sala de computadores e pelo bom-humor.

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: ESTUDO TEÓRICO DA SOLUBILIDADE DE AMINAS ALIFÁTICAS EM ÁGUA, CICLO-HEXANO E ACETONITRILA.

ALUNO: Fábio Pereira de Bulhões, DFQ-Instituto de Química-UFRJ

ORIENTADORES: Profa. Carmen Lucia de Oliveira Mendes, DFQ-Instituto de Química-UFRJ e prof. Edilson Clemente da Silva, DFQ-Instituto de Química-UFRJ

A corrosão na indústria do petróleo é um problema extremamente importante, representando perdas de milhões de dólares todos os anos. Em face disso, muitos recursos são destinados à prevenção e à pesquisa da corrosão. A abordagem que é largamente empregada é a inibição química e os inibidores mais usados são aminas.

Entre as aminas mais utilizadas em formulações anticorrosivas estão as aminas alifáticas de cadeia longa como, por exemplo, a octadecil-amina. O presente trabalho objetiva dar subsídios ao campo de pesquisa da corrosão, calculando propriedades de interesse para essa classe de aminas como, por exemplo, a energia livre de solvatação. Assim, nove aminas alifáticas primárias têm suas energias livres de solvatação calculadas (assim como diversas outras propriedades) por método mecânico-quântico, em água, ciclo-hexano e acetonitrila. Esses valores são também utilizados para se examinar uma possível tendência à solubilização nos solventes considerados.

Os valores calculados da energia livre de solvatação (ΔG_{solv}) em ciclo-hexano indicaram que todas as nove aminas devem se dissolver fortemente nesse solvente. Em água, o decréscimo da solubilidade foi previsto corretamente, pelo aumento nos valores de ΔG_{solv} . Em acetonitrila, os valores de ΔG_{solv} apontaram a diminuição da solubilidade ao longo da série de aminas.

SUMÁRIO

RESUMO	iii
SUMÁRIO	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABELAS	ix
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	11
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	14
2.1 MÉTODO DE MONTE CARLO	14
2.2 MÉTODO DA MECÂNICA MOLECULAR	14
2.3 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	15
2.4 MÉTODO HARTREE-FOCK	17
2.5 EQUAÇÕES DE ROOTHAAN	19
2.6 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	22
2.7 TERMODINÂMICA DE SOLVATAÇÃO	23
2.8 MODELO DO CONTÍNUO POLARIZÁVEL	24
3 METODOLOGIA	28
3.1 ESTRUTURAS DE MENOR ENERGIA	28
3.1.1 Otimização, usando o G98, em nível HF e base 6-31G(d,p)	28
3.1.2 Otimização, usando o G98, em nível B3LYP e base 6-31G(d,p)	30
3.1.3 Cálculo de Propriedades	30
3.1.3.1 Cálculo da Energia Livre de Solvatação - ΔG_{solv}	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 GEOMETRIAS OTIMIZADAS E ENERGIAS NO VÁCUO	32
4.2 ENERGIA LIVRE DE SOLVATAÇÃO	43
4.2.1 Estudo do Comportamento das Aminas em Meio Aquoso	49

4.2.1.1 Comparação entre os Resultados com Diferentes Níveis de Cálculo e Diferentes Níveis de Otimização – Solvente H ₂ O	55
4.2.2 Estudo do Comportamento das Aminas em Ciclo-hexano	64
4.2.3 Estudo do Comportamento das Aminas em Acetonitrila	69
5 CONCLUSÕES	77
REFERÊNCIAS	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 : metil-amina HF	35
Figura 2 : metil-amina B3LYP	35
Figura 3 : Gráfico da variação de ΔG_{solv} com o aumento da cadeia. Resultados obtidos em níveis RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) em H ₂ O	45
Figura 4 : Gráfico da variação do momento de dipolo das aminas em estudo com o número de carbonos (nC) calculados em níveis RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p)	48
Figura 5 : Gráfico da variação de ΔG_{solv} com o número de carbonos (nC). Resultados obtidos em nível RHF/6-31G(d,p), em água	50
Figura 6 : Gráfico da variação de ΔG_{solv} com o número de carbonos (nC), da propil-amina à dodecil-amina. Resultados obtidos em nível RHF/6-31G(d,p), em água	51
Figura 7 : Gráfico da variação de G para cada componente de ΔG_{solv} com o número de carbonos (nC), da propil-amina à dodecil-amina. Resultados obtidos em nível RHF/6-31G(d,p), em água	52
Figura 8 : Gráfico da variação de G_{elet} com o número de carbonos (nC). Resultados obtidos em nível RHF/6-31G(d,p), em água	54
Figuras 9 e 10 : Gráficos das contribuições de G de cada componente para ΔG_{solv} variando com o número de carbonos (nC). Resultados obtidos em nível RHF/6-31G(d,p), em água	55
Figura 11 : Gráfico da variação de ΔG_{solv} , em água, com o número de carbonos (nC), nos níveis de cálculo RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) com as geometrias obtidas em nível RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) respectivamente	57
Figura 12 : Variação de G_{elet} , em água, com o número de carbonos (nC), nos níveis de cálculo RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) com as geometrias obtidas em nível RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) respectivamente	58

Figura 13 : Gráfico da variação de G_{disp} , em água, com o número de carbonos (nC), nos níveis de cálculo RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) com as geometrias obtidas em nível RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) respectivamente	59
Figura 14 : Gráfico da variação de G_{cav} , em água, com o número de carbonos (nC), nos níveis de cálculo RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) com as geometrias obtidas em nível RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) respectivamente	60
Figura 15 : Gráfico da variação de G_{rep} , em água, com o número de carbonos (nC), nos níveis de cálculo RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) com as geometrias obtidas em nível RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) respectivamente	61
Figura 16 : Gráfico da variação de ΔG_{solv} , calculado em níveis RHF e B3LYP, com base 6-31G(d,p) e solvente H ₂ O, da propil-amina à dodecil-amina, com o aumento do número de carbonos (nC)	63
Figura 17 : Gráfico da variação de G_{elet} , calculado em níveis RHF e B3LYP, com base 6-31G(d,p) e solvente H ₂ O, com o número de carbonos (nC), em água	63
Figura 18 : Gráfico da variação de ΔG_{solv} (em kcal/mol) com o número de carbonos (nC), da propil-amina à dodecil-amina. Resultados obtidos em nível RHF/6-31G(d,p) e em nível B3LYP/6-31G(d,p), em ciclo-hexano	66
Figura 19 : Gráfico da variação das componentes não eletrostáticas de ΔG_{solv} (em kcal/mol) com o número de carbonos (nC), da propil-amina à dodecil-amina. Resultados obtidos em nível RHF/6-31G(d,p) e em nível B3LYP/6-31G(d,p), em ciclo-hexano	67
Figura 20 : Gráfico da variação de G_{elet} (em kcal/mol) com o número de carbonos (nC), da propil-amina à dodecil-amina. Resultados obtidos em nível RHF/6-31G(d,p) e em nível B3LYP/6-31G(d,p), em ciclo-hexano	69
Figuras 21 e 22 : Gráficos de comparação entre as diferentes componentes de ΔG_{solv} . Resultados obtidos em nível B3LYP/ 6-31G(d,p), em acetonitrila	71
Figura 23 : Gráfico da variação de ΔG_{solv} (em kcal/mol) das aminas em acetonitrila em função do número de carbonos (nC). Dados obtidos em níveis RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p)	72

Figura 24 : Gráfico da variação de G das componentes de ΔG_{solv} (em kcal/mol), da propil-amina à dodecil-amina, em acetonitrila, em função do número de carbonos (nC). Dados obtidos em nível RHF/6-31G(d,p)	73
Figura 25 : Gráfico da variação de G das componentes de ΔG_{solv} (em kcal/mol), da propil-amina à dodecil-amina, em acetonitrila em função do número de carbonos (nC). Dados obtidos em nível B3LYP/6-31G(d,p)	73
Figura 26 : Gráfico de variação de G_{elet} (em kcal/mol), da propil-amina à dodecil-amina, em acetonitrila, em função do número de carbonos (nC). Dados em nível RHF/6-31G(d,p)	76

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 : Energias dos confôrmeros de partida das aminas otimizados no nível RHF/6-31G(d,p) no vácuo	32
Tabela 2 : Energias mecânico-moleculares e energias obtidas por reotimização no vácuo no nível RHF/6-31G(d,p) para os 4 confôrmeros de energia mais baixa na ordem do Spartan e energias dos mínimos globais obtidos em RHF/6-31G(d,p) reotimizados em B3LYP/6-31G(d,p)	33
Tabela 3 : Modelos de pau-e-bola para os confôrmeros de energia mais baixa no estado fundamental, em RHF e B3LYP, para cada amina	36
Tabela 4 : Parâmetros geométricos calculados da metil-amina e da etil-amina em nível RHF/6-31G(d,p) e experimentais	38
Tabela 5 : Parâmetros geométricos calculados da metil-amina e da etil-amina em nível B3LYP/6-31G(d,p) e experimentais	39
Tabela 6 : Parâmetros geométricos parciais da propil-amina à dodecil-amina em nível RHF/6-31G(d,p)	41
Tabela 7 : Parâmetros geométricos parciais da propil-amina à dodecil-amina em nível B3LYP/6-31G(d,p)	42
Tabela 8 : Momentos de dipolo e constantes dielétricas de solventes	44
Tabela 9 : Valores calculados da energia livre de solvatação, ΔG_{solv} (em kcal/mol), obtidas em níveis RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) das aminas em água, ciclo-hexano e acetonitrila e valores experimentais em água, a $T = 298,15 \text{ K}$	44
Tabela 10 : Solubilidade das aminas	45
Tabela 11 : Valores de momentos de dipolo calculados em nível RHF e B3LYP para as aminas em estudo	47
Tabela 12 : Variação dos valores de G de cada componente de ΔG_{solv} , em kcal/mol, em nível RHF e base 6-31G(d,p) com o aumento da cadeia das aminas em meio aquoso.....	52

Tabela 13 : Parâmetros obtidos para os ajustes dos dados das componentes de ΔG_{solv} , em água, obtidos em nível RHF/6-31G(d,p) e em nível B3LYP/6-31G(d,p)	53
Tabela 14 : Variação dos valores de ΔG_{solv} e de G de cada componente, para cada caso estudado, com o número de carbonos (nC)	56
Tabela 15 : Valores das componentes da energia livre de solvatação (em kcal/mol) das aminas em ciclo-hexano obtidos em níveis RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p)	64
Tabela 16 : Parâmetros obtidos para o ajuste dos dados das componentes de ΔG_{solv} obtidos em nível RHF/6-31G(d,p) e em nível B3LYP/6-31G(d,p)	68
Tabela 17 : Valores das componentes da energia livre de solvatação (em kcal/mol) das aminas em acetonitrila obtidos em nível RHF/6-31G(d,p) e em nível B3LYP/6-31G(d,p)	70
Tabela 18 : Parâmetros obtidos para o ajuste dos dados das componentes de ΔG_{solv} das aminas em acetonitrila obtidos em níveis RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p)	74

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Os problemas de corrosão são frequentes e ocorrem nos mais variados setores industriais como: químico, petroquímico, petrolífero, naval, de construção civil, e outros; nas áreas de saúde, como na odontologia e na medicina e, em obras de arte (GENTIL, 2007).

Todos os anos a corrosão de peças de aço-carbono representa perdas de milhões de dólares à indústria do petróleo (TAN, 1996); por exemplo, no Brasil, o custo da corrosão é estimado em torno de 15 bilhões de dólares ao ano, correspondendo a 3% do PIB, e boa parte deste gasto é da indústria petrolífera.

Dentre as diversas maneiras de se proteger o aço, a que mais se utiliza na indústria do petróleo é a inibição química. Os compostos orgânicos, em especial os compostos nitrogenados, sulfurados ou oxigenados, têm sido testados e muito utilizados na indústria como inibidores de corrosão, devido a sua não toxidez e efetividade conhecida (RODRÍGUEZ-VALDEZ, 2005; RODRÍGUEZ-VALDEZ, 2006); dentre os compostos nitrogenados, os mais empregados são as aminas e imidazolinias (SASTRI, 1992).

Os inibidores de corrosão orgânicos usualmente contêm heteroátomos tais como nitrogênio, fósforo, enxofre e oxigênio, assim como uma longa cadeia alifática (SASTRI, 1992). As aminas alifáticas de cadeia longa são igualmente muito utilizadas (STENINA, 2007). A efetividade desses compostos como inibidores depende de vários fatores, entre eles sua composição química específica, sua estrutura molecular e sua afinidade química pela superfície do metal, onde são adsorvidos formando uma película; a temperatura do meio também é importante, favorecendo ou não a adsorção do inibidor, por exemplo, previu-se que a 2-metil-*N*-(2-amino-etil)-imidazolina será menos adsorvida a baixas temperaturas porque ela é mais solúvel nestas temperaturas e, com isso, menos efetiva como inibidor anticorrosivo (MENDES, 2005).

Dentro deste quadro, o conhecimento das propriedades físico-químicas do inibidor é essencial para o entendimento minucioso do mecanismo de inibição de corrosão e para o desenho de novos inibidores: propriedades como carga sobre átomo, energia do HOMO (orbital molecular ocupado de energia mais alta) e do LUMO (orbital

molecular não ocupado de energia mais baixa) (LAR'KIN, 1976; OUYANG, 2003) e energia livre de solvatação (e, indiretamente, a *solubilidad*), entre outras.

As aminas alifáticas de cadeia longa (alquil-aminas) são amplamente empregadas em formulações industriais anticorrosivas (por exemplo, Khelamin, Flotamin e Oda) e seus mecanismos de inibição foram investigados usando técnicas clássicas como gravimetria e medidas da resistência de polarização eletroquímica, verificando-se a importância da aderência da película de adsorbato, a qual aumenta com o comprimento da cadeia alquílica (DAMBORENEA, 1997). Também foi estudada a aderência desse tipo de amina sobre metal, usando o eletrodo estacionário de gota de mercúrio, tendo-se observado que a formação da película de adsorbato requer concentrações menores para as aminas de cadeia alquílica mais longa, o que é facilmente correlacionável com o maior poder de inibição dessas aminas (STENINA, 2007).

Uma das hipóteses clássicas da ação inibitória de uma amina alifática de cadeia longa é que o nitrogênio se liga à superfície metálica, ocupando orbitais d vazios com seus elétrons livres (a doação de elétrons da amina protonada dá origem, pela mesma razão, a uma ligação ainda mais forte) e que as cadeias alifáticas interagem (*hidrofobicamente*) entre si, produzindo uma película compacta e resistente; essa película, então, diminui a difusão de espécies corrosivas em direção ao metal e a difusão de íons ferrosos em direção ao meio líquido, o que resulta, obviamente, na proteção do metal (SASTRI, 1992).

Uma propriedade físico-química valiosa para se entender e se projetar inibidores é a energia livre de solvatação, ΔG_{solv} : quanto menor for a energia de solvatação (ou seja mais *negativo* o ΔG_{solv}), mais difícil será a adsorção da amina na superfície metálica.

Assim com vistas a dar subsídios a esse campo de pesquisa da inibição, o presente trabalho obtém diversas propriedades moleculares e dimensões estruturais de aminas alifáticas primárias, entre elas, a energia livre de solvatação, o momento de dipolo (no *vácuo*), as energias dos HOMOs, as energias dos LUMOs retirar isso, todas elas através de cálculo mecânico-quântico. As aminas investigadas foram: metil-amina,

etil-amina, propil-amina, butil-amina, pentil-amina, hexil-amina, octil-amina, decil-amina e dodecil-amina.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 MÉTODO DE MONTE CARLO

Para dar início ao estudo, é preciso antes gerar os confôrmeros das moléculas das aminas em estudo através de um método de *simulação molecular*. Entre os métodos existentes, o de mais fácil implementação computacional é o método de Monte Carlo (JENSEN, 2007), desenvolvido na década de 1940 por John von Neumann, Stanislaw M. Ulam e Nicholas C. Metropolis. Nesse método, os átomos que formam a molécula de partida (um confôrmero) sofrem modificações aleatórias em suas posições, em suas coordenadas. Assim, um dos átomos dessa molécula é levado a uma nova posição dando origem a uma nova geometria; para saber se essa nova geometria será útil no processo de obtenção de um novo confôrmero avalia-se a sua energia de acordo com o *critério de Metropolis*: se a energia for mais baixa que a da geometria inicial a nova geometria é aceita, se for mais alta o fator de Boltzmann, $\exp(-\Delta E/k_B T)$ (em que $\Delta E = E_{\text{nova}} - E_{\text{anterior}}$, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura escolhida para a simulação), é calculado e comparado a um valor aleatório entre 0 e 1; se o fator de Boltzmann for maior que o valor aleatório a nova geometria é aceita, se menor, o processo de modificações aleatórias é retomado com a geometria anterior. Além de modificações gerais, um algoritmo de Monte Carlo realiza também modificações mais específicas, como mudanças nos ângulos de rotação, nos ângulos diedro e nos comprimentos de ligação. A energia calculada nesse método é a de um método de mecânica molecular, devido ao grande número de geometrias que é necessário gerar para se chegar ao confôrmero de mais baixa energia.

2.2 MÉTODO DA MECÂNICA MOLECULAR

Desenvolvido por Westheimer, Hendrickson, Wiberg, Allinger e outros, o método da mecânica molecular (MM), considera uma molécula como um sistema de átomos que são mantidos juntos por meio de ligações mecânicas, como molas (LEVINE, 1991). Utilizando parâmetros experimentais tais como constantes de força e constantes de

deformação angular para ligações, e também constantes de deformação axial para átomos não diretamente ligados, o método constrói uma expressão para a energia potencial do sistema, que é uma função apenas da posição de cada átomo na molécula. De maneira mais completa, a função energia potencial mecânico-molecular, V_{pot} , leva em consideração a deformação axial, V_{ax} , a deformação angular, V_{ang} , a deformação para fora do plano, V_{fp} , a rotação interna (torção) em torno de ligações, V_{tor} , interações acopladas (entre as interações anteriores), V_{acop} , atrações e repulsões de van der Waals (entre átomos não ligados), V_{vdW} , e interações eletrostáticas, V_{el} :

$$V_{\text{pot}} = V_{\text{ax}} + V_{\text{ang}} + V_{\text{fp}} + V_{\text{tor}} + V_{\text{acop}} + V_{\text{vdW}} + V_{\text{el}}$$

Essa expressão para a energia é então minimizada, para se obter os confôrmeros que representam os mínimos locais e o mínimo global de uma molécula, entre outras propriedades. É importante, porém, frisar que o valor de V_{pot} nada tem a ver com o valor da energia eletrônica calculada por um método mecânico-quântico. As funções escolhidas para representar cada parcela de V_{pot} como um todo, assim como suas parametrizações, definem um método de mecânica molecular ou *campo de força*. O programa de mecânica molecular utilizado neste trabalho é o MMFF94 (que utiliza o método de mesmo nome) incluído o pacote Spartan'02.

2.3 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

De acordo com o tratamento matemático de Max Born e Julius Robert Oppenheimer, se $(m_{\text{elétron}} / m_{\text{nuclear}})^{1/4} \ll 1$ [onde $m_{\text{elétron}}$ é a massa do elétron ($9,109 \cdot 10^{-31}$ kg) e m_{nuclear} é a massa nuclear], então a função de onda de um sistema molecular, que descreve o movimento coletivo de elétrons e núcleos, pode ser escrita como o produto de duas funções:

$$\Psi(q_i, q_\alpha) = \Psi_e(q_i; q_\alpha) \cdot \Psi_N(q_\alpha)$$

onde q_i representa as coordenadas dos elétrons e q_α as dos núcleos. Segundo essa equação a função de onda total, $\psi(q_i, q_\alpha)$, é o produto de uma função puramente eletrônica, $\psi_e(q_i; q_\alpha)$, a qual depende parametricamente das coordenadas nucleares, e de uma função de onda nuclear, $\psi_N(q_\alpha)$, não dependente das coordenadas eletrônicas. A função total, $\psi(q_i, q_\alpha)$, obedece à equação de autovalor:

$$\hat{H}\psi(q_i, q_\alpha) = E\psi(q_i, q_\alpha)$$

onde \hat{H} , o hamiltoniano do sistema, é constituído por operadores eletrônicos e nucleares:

$$\hat{H} = T_N + V_{NN} + T_e + V_{ee} + V_{Ne}$$

em que T_N representa a energia cinética dos núcleos, V_{NN} representa o potencial internuclear, T_e expressa a energia cinética de todos os elétrons, V_{ee} expressa o potencial intereletrônico e V_{Ne} dá conta do potencial dos elétrons sob o campo elétrico nuclear. Na aproximação de Born-Oppenheimer (LEVINE, 1991) o movimento dos elétrons é mais rápido que o dos núcleos:

$$T_N \approx 0$$

e se realiza sob um campo nuclear de topologia essencialmente fixa:

$$V_{NN} \approx \text{constante}$$

O hamiltoniano se torna então função apenas de coordenadas eletrônicas (juntamente com parâmetros nucleares):

$$\hat{H} = T_e + V_{ee} + V_{Ne} + V_{NN} = \hat{H}_e$$

o que permite resolver a equação de Schrödinger eletrônica:

$$\hat{H}_e \psi_e(q_i; q_\alpha) = E_e \psi_e(q_i; q_\alpha)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer é extremamente boa e se torna melhor à medida que os núcleos se tornam mais massivos (JENSEN, 2007).

2.4 MÉTODO HARTREE-FOCK

O ponto de partida para representar um sistema composto de N elétrons e M núcleos (como as moléculas de amina em questão), é representá-lo por um sistema de partículas que têm interações mais restritas, ou seja, que considera apenas a atração elétron-núcleo e a energia cinética dos elétrons; uma função de onda assim constitui um *modelo de partículas independentes* e assume a forma do produto de Hartree:

$$\psi(1,2,3 \dots N) = \psi_1(1) \cdot \psi_2(2) \cdot \psi_3(3) \dots \psi_N(N)$$

em que ψ são funções hidrogenoides (orbitais) e a energia eletrônica total sendo simplesmente a soma das energias de cada elétron, em cada orbital:

$$E_{\text{tot}} = \sum_i^N \epsilon_i$$

Um modelo mais refinado, o de Hartree-Fock (LEVINE, 1991), leva em consideração também a repulsão intereletrônica e outras duas características do elétron, sua indistinguibilidade de outro elétron e sua natureza fermiônica, representando a função de onda eletrônica como um determinante de Slater (produto antissimetrizado de orbitais) ainda com 1 elétron por orbital:

$$\Psi(1,2,3\dots N) = (N!)^{-1/2} \cdot \det \left| \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3) \dots \psi_N(N) \right|$$

A energia agora é encontrada pelo método variacional, que estipula um limite superior para a energia da função de onda aproximada Ψ_{ap} :

$$\frac{\langle \Psi_{ap} | \hat{H} | \Psi_{ap} \rangle}{(\langle \Psi_{ap} | \Psi_{ap} \rangle)} \geq E_{ap}$$

Para sistemas de subcamadas fechadas (como os das aminas em questão) é necessário que 2 elétrons possam ocupar o mesmo orbital espacial (que agora se torna molecular); para isso cada elétron deve ser alojado em um spin-orbital, um produto de orbital espacial e de função de spin (α ou β). Esses spin-orbitais são então usados para construir um novo determinante de Slater:

$$\Psi(1,2,3\dots N) = (N!)^{-1/2} \cdot \det \left| \begin{array}{cccc} \varphi_1 & \varphi_1 & \varphi_2 & \varphi_2 \\ \varphi_2 & \varphi_2 & \varphi_3 & \varphi_3 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_{N/2} & \varphi_{N/2} & \varphi_{N/2} & \varphi_{N/2} \end{array} \right|$$

em que o negrito representa a função de spin β , e o tipo normal representa a função de spin α . Esta é a forma mais restrita do determinante (juntamente com a condição que os spin-orbitais sejam ortonormais, $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$). Os melhores orbitais φ_1 são obtidos pelo método Hartree-Fock restrito no caso de sistemas de camadas fechadas.

Para este novo determinante, com N elétrons ocupando N/2 orbitais moleculares, a expressão da energia eletrônica total se torna:

$$E_{ap} = \langle D | \hat{H} | D \rangle = 2 \sum_i^{\frac{N}{2}} \varepsilon_i + \sum_i^{\frac{N}{2}} \sum_j^{\frac{N}{2}} (2J_{ij} - K_{ij})$$

em que $\varepsilon_i = \langle \varphi_i(1) | \hat{h}(1) | \varphi_i(1) \rangle$ é a energia cinética dos elétrons mais a energia potencial de atração entre os núcleos e um certo elétron (\hat{h} é o operador correspondente a essas duas parcelas); $J_{ij} = \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | 1/r_{12} | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle$ é a integral coulombiana, que introduz a repulsão intereletrônica e $K_{ij} = \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | 1/r_{12} | \varphi_i(2)\varphi_j(1) \rangle$ é a integral de troca, que dá conta do princípio de Pauli. A energia total do sistema, a qual inclui a repulsão internuclear, V_{nn} , é:

$$U(R) = E_{ap} + V_{NN}$$

Para se encontrar os orbitais φ_i que minimizam a energia E_{ap} é necessário resolver as equações diferenciais de Fock:

$$\mathbf{F}(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i \cdot \Phi_i(1)$$

em que $\mathbf{F}(1)$ é o operador de Fock, que é um operador de um só elétron (p. ex., o elétron 1) e é o mesmo operador para todos os elétrons. Explicitamente:

$$\mathbf{F}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{1a}} + \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} [2J_j(1) - K_j(1)]$$

(em que J_j é o operador coulombiano e K_j é o operador de troca, os quais são definidos a partir dos orbitais φ_i)

A resolução das equações de Hartree-Fock depende da construção dos operadores J_j e K_j , que são definidos em função dos próprios orbitais moleculares. Assim, a solução das equações de Hartree-Fock é obtida por um processo iterativo, até que o resultado de dois ciclos consecutivos seja idêntico, dentro de um limite pré-estabelecido. Neste caso, diz-se que os elétrons se movem num campo autoconsistente (SCF).

2.5 EQUAÇÕES DE ROOTHAAN

Em 1951, Clemens C. J. Roothaan (LEVINE, 1991) propôs representar os orbitais atômicos por meio de *uma base* usando uma combinação linear de funções conhecidas pertencentes a um conjunto completo (infinito):

$$\Phi_i = \sum_s c_{si} \chi_s$$

Na prática, esse conjunto (ou expansão) deve ser limitado a um certo número de termos, b :

$$\Phi_i = \sum_s^b c_{si} \chi_s$$

Esta quantidade de termos determina a *dimensão* da base, que estabelece também o número máximo de orbitais que podem ser representados por esse conjunto, assim como a qualidade dessa aproximação em relação aos orbitais verdadeiros. Escrevendo as equações de Hartree-Fock usando uma dada base vem:

$$\mathbf{F} \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s = \epsilon_i \cdot \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s$$

Multiplicando por χ_r^* e integrando-se por todo o espaço, obtém-se as equações de Roothaan-Hall:

$$\sum_{s=1}^b c_{si} \cdot (F_{rs} - \epsilon_i \cdot S_{rs}) = 0$$

com $F_{rs} = \langle \chi_r | \mathbf{F} | \chi_s \rangle$ e $S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle$. Para uma solução não trivial desse sistema é necessário que,

$$\det (F_{rs} - \epsilon_i \cdot S_{rs}) = 0 \quad r = 1, 2 \dots b$$

Esta equação secular é resolvida, obtendo-se os valores de ϵ_i , que são usados para se resolver o sistema de equações de Roothaan em busca de novos valores de c_{si} . Estes valores melhorados de c_{si} são então usados para construir novos operadores de Fock (\mathbf{F}), que levam a novos valores de ϵ_i , e assim por diante, num processo iterativo. O sistema de equações de Roothaan é usualmente escrito sob a forma matricial:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}$$

em que \mathbf{F} é a matriz quadrada de ordem b cujos elementos são $F_{rs} = \langle \chi_r | \mathbf{F} | \chi_s \rangle$; \mathbf{S} é a matriz quadrada cujos elementos são $S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle$, os elementos de *recobrimento*; $\boldsymbol{\varepsilon}$ é a matriz diagonal cujos elementos diagonais são as energias orbitais ε_i .

Uma base $\{\chi_s\}$ é caracterizada pela função matemática escolhida, e descreve matematicamente os orbitais atômicos. As funções mais utilizadas são de dois tipos: as funções do tipo Slater (STF ou STO, em inglês) e as funções gaussianas (GTF ou GTO, em inglês). As funções do tipo Slater têm a forma geral:

$$\chi_\zeta = N r^{n-1} e^{-\zeta r} \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

e descrevem com mais fidelidade o comportamento dos orbitais atômicos, já que são mais próximas das funções hidrogenoides. Requerem, entretanto, mais tempo de computação que as funções gaussianas. As funções gaussianas, propostas em 1950 por S. F. Boys, têm a forma geral:

$$g_a = N r^{n-1} e^{-a r^2} \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

As GTOs demandam menos tempo de computação que as STOs, entretanto, como não reproduzem com a mesma fidelidade a estrutura dos orbitais, é necessário utilizar uma quantidade maior de termos na expansão. Outra estratégia para reduzir o tempo de computação é empregar como funções de base *gaussianas contraídas* em lugar das gaussianas originais, que passam a se chamar *primitivas*. Isso consiste em representar cada função de uma base em termos de gaussianas primitivas:

$$\chi_r = \sum_u d_{ur} g_u$$

Neste trabalho será usada uma base gaussiana, a *base de Pople 6-31G(d,p)*; esta base é do tipo *split valence*, isto é, os orbitais são representados por contraídas de graus diferentes: os orbitais de camadas internas são representados por contraídas

formadas por 6 primitivas, os orbitais internos de valência por contraídas de 3 primitivas e os orbitais externos de valência por 1 primitiva; essa base também inclui *funções de polarização*, que são GTOs que modelam a deformação (polarização) dos orbitais atômicos que ocorre quando as ligações químicas são formadas: o p indica que funções do tipo p são adicionadas aos átomos de hidrogênio e o d indica que funções do tipo d são adicionadas aos outros átomos.

2.6 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

A teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory*, DFT) alicerça-se em um importante teorema provado por Hohenberg e Kohn, o qual diz que a energia do estado fundamental eletrônico, E_0 , e todas as propriedades do estado fundamental de um sistema ficam univocamente determinadas pela densidade eletrônica do estado fundamental ρ (LEACH, 2001).

A importância disto talvez seja melhor ilustrada pela comparação com uma função de onda resultante da solução direta (exata ou aproximada) da equação de Schrödinger. A função de onda para um sistema de N elétrons contém $3N$ coordenadas, ou seja, um número de coordenadas proporcional ao número de elétrons. Por outro lado, a densidade eletrônica é dada pelo quadrado da função de onda integrada sobre as coordenadas de $N - 1$ elétrons, e só depende de três coordenadas, independentemente do tamanho do sistema (LEACH, 2001).

Dessa forma, a teoria do funcional da densidade (DFT) surgiu como uma alternativa aos populares métodos *ab initio* e semi-empíricos, pois ela é aplicável a sistemas maiores e mais complexos, com menor custo computacional do que os métodos *ab initio*, apresentando boa reprodutibilidade de dados experimentais.

O problema a ser superado pelo DFT é que o funcional que conecta a densidade com a energia do estado fundamental não é conhecido. Assim, o objetivo dos métodos DFT é o de projetar funcionais que estabeleçam a relação entre a densidade eletrônica e a energia do sistema.

Do ponto de vista operacional, é conveniente dividir a energia em três partes: energia cinética, $T[\rho]$, atração entre núcleo e elétrons, $E_{Ne}[\rho]$, e repulsão elétron-

elétron, $E_{ee}[\rho]$ (a repulsão núcleo-núcleo é constante na aproximação de Born-Oppenheimer). Além disso, o termo $E_{ee}[\rho]$ pode ser dividido em um termo coulombiano, $J[\rho]$ e um termo de troca, $K[\rho]$. Os termos $E_{Ne}[\rho]$ e $J[\rho]$ são dados em termos das suas expressões clássicas (LEACH, 2001).

A base para o uso dos métodos DFT na química computacional foi à introdução de orbitais para representar a densidade eletrônica, proposta por Kohn e Sham. Neste modelo, a densidade tem a mesma forma daquela obtida no modelo de partículas independentes, ou seja, é a mesma obtida por uma função de onda representada por um determinante de Slater constituído de spin-orbitais:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(r)|^2$$

e a energia usando esta forma para a densidade é dada por:

$$E_{\text{DFT}}[\rho] = T_S[\rho] + E_{\text{Ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho]$$

onde T_S é a energia cinética dos elétrons no modelo de partículas independentes e E_{XC} é um termo que inclui os efeitos de correlação e troca. Os vários funcionais existentes diferem na forma de expressar o termo $E_{\text{XC}}[\rho]$. Um dos funcionais mais amplamente utilizados foi proposto por Becke (B3) para representar a interação de troca entre os elétrons, combinando um termo proposto por Lee, Yang e Parr para a energia de correlação (LYP). Este funcional híbrido é conhecido pela sigla B3LYP (LEACH, 2001).

2.7 TERMODINÂMICA DE SOLVATAÇÃO

A solubilidade e o poder anticorrosivo das aminas são certamente influenciados pela solvatação de suas moléculas por meio das moléculas que compõem o meio líquido circundante (*solvente*). Assim é essencial descrever com clareza o processo de solvatação empregado neste trabalho. De acordo com Arieh Ben-Naïm (BEN-NAÏM,

2006), a solvatação consiste na transferência de uma molécula de soluto de uma fase gasosa ideal para o seio de uma fase líquida (o solvente); esse processo ocorre de modo que o *centro* da molécula de soluto seja mantido sempre na mesma posição dentro da cavidade criada no solvente (este centro é um ponto escolhido arbitrariamente na molécula) e se realiza em temperatura, pressão e concentração constantes, as quais caracterizam o processo.

A energia livre de Gibbs de solvatação pode ser relacionada ao trabalho necessário para inserir o soluto no solvente. Associada a este processo existe uma mudança de energia denominada energia de solvatação (ΔG_{solv}).

2.8 MODELO DO CONTÍNUO POLARIZÁVEL (PCM)

Nos últimos anos, métodos teóricos, em particular aqueles que envolvem cálculos com modelos contínuos de solvatação que usam mecânica quântica, têm sido desenvolvidos para calcular a energia livre de solvatação através da ‘contribuição de grupos’. Cramer e Thrular (GIESEN, 1997; LI, 1998) desenvolveram métodos de contribuição de fragmentos baseados no modelo de Born generalizado (“*Generalized Born – GB*”) para obtenção da energia livre de solvatação de solutos em soluções aquosas e orgânicas.

O mais difundido dos modelos contínuos de solvatação é o PCM (*Polarizable Continuum Model*), cuja formulação original data de 1981 (TOMASI, 2005). Neste modelo, o solvente é representado como sendo um meio contínuo, macroscópico, isotrópico e homogêneo (LIH, em inglês) de constante dielétrica ϵ . Esta é a versão D-PCM. Também é possível representar o meio por um dielétrico de ϵ infinito (ou seja como um *condutor*); é a versão C-PCM. Também existem versões em que ϵ varia de acordo com a distância entre soluto e solvente e a versão denominada IEF-DPCM, que se baseia no método IEF (*Integral Equation Formalism*), o qual leva em consideração outras propriedades macroscópicas do solvente (como a permissividade) além de ϵ , e que é mais geral que a D-PCM e a C-PCM. A versão empregada aqui D-PCM que está inserida no pacote Gaussian 98 utilizado..

O PCM aplica-se a sistemas em que o soluto está infinitamente diluído, ou seja, envolto apenas por moléculas de solvente e em equilíbrio.

No modelo PCM, o trabalho necessário para formar a cavidade dentro do meio contínuo, à temperatura e pressão constantes, corresponde à energia livre de cavitação, representada por G_{cav} .

O trabalho realizado para manter um conjunto de elétrons e núcleos que constituem a molécula de interesse, dentro da cavidade, gera uma segunda contribuição para a energia livre de solvatação. Durante este processo há também o trabalho gasto na polarização do soluto. Essa contribuição é denominada de $G(R)$, onde o símbolo R indica que a aproximação de Born-Oppenheimer (BO) é utilizada, e que o soluto tem uma geometria fixa R (TOMASI, 2004).

No vácuo, por não haver interação soluto/solvente, o trabalho para manter essa molécula com seus elétrons e núcleos é diferente e é aqui denominado de $E(R)$. Essa energia é calculada no zero absoluto e, nesta temperatura, energia (E) e energia livre (G) são coincidentes na aproximação BO. Entretanto, a uma dada temperatura diferente do zero absoluto, $G(R)$ e $E(R)$ não são comparáveis e são dependentes da temperatura (T). Para solucionar este problema adotam-se as seguintes relações:

Para o sistema no vácuo, a energia livre, $G_{vac}^T(R)$, é dada por:

$$G_{vac}^T(R) = E_{vac}^0(R) + G_{vib,rot}^{T,vac}$$

pois, além de $E_{vac}^0(R)$ (energia a 0 K) tem-se as contribuições devidas aos movimentos internos dos núcleos e à rotação da molécula como um todo, $G_{vib,rot}^{T,vac}$.

Analogamente, para o sistema em solução, a energia livre em solução, $G_{sol}^T(R)$, é dada por:

$$G_{sol}^T(R) = G_{sol}(R) + G_{vib,rot}^{T,sol}$$

A energia livre de solvatação é dada como a diferença entre as duas grandezas acima,

$$\Delta G_{\text{solV}}^{\text{T}} = G_{\text{sol}}^{\text{T}}(\text{R}_{\text{eq}}^{\text{T}}) - G_{\text{vac}}^{\text{T}}(\text{R}_{\text{eq}}^{\text{vac}})$$

$G_{\text{sol}}(\text{R})$, a energia livre de uma solução, é constituída de três termos: eletrostático (G_{el}), de dispersão (G_{disp}) e de repulsão (G_{rep}) que, somados à energia de cavitação (G_{cav}), leva a:

$$G_{\text{sol}} = G_{\text{el}} + G_{\text{cav}} + G_{\text{disp}} + G_{\text{rep}}$$

A obtenção das componentes eletrostática, de dispersão e de repulsão é conseguida por cálculo *ab initio*, via equação de Schrödinger (PIEROTTI, 1963):

$$H(\psi)\Psi = E\Psi$$

em que $H(\psi)$ é:

$$H(\psi) = H^0 + V_{\text{pol}}(\psi)$$

em que H^0 é o hamiltoniano da molécula de soluto no vácuo, com o qual se calcula a energia nesse meio:

$$E^0 = \langle \Psi^0 | \hat{H} | \Psi^0 \rangle$$

$V_{\text{pol}}(\psi)$ representa o potencial de interação entre soluto (M) e solvente, o qual depende de ψ , da distribuição de cargas eletrônicas ($\rho^{\text{e}}_{\text{M}}$) e nucleares ($\rho^{\text{N}}_{\text{M}}$) do soluto: $\rho_{\text{M}} = \rho^{\text{e}}_{\text{M}} + \rho^{\text{N}}_{\text{M}}$. A distribuição de cargas inicialmente polariza o dielétrico contínuo (o *solvente*), que por sua vez polariza a distribuição de cargas do soluto e assim por diante até a estabilização. Assim, a resolução da equação de Schrödinger acima, de potencial $H^0 + V_{\text{pol}}(\psi)$, segue um procedimento iterativo, e o potencial $V_{\text{pol}}(\psi)$ tem seu valor inicial modificado ao longo do cálculo.

O termo de cavitação, G_{cav} , é calculado através da fórmula de Pierotti-Claverie (PIEROTTI, 1963), também implementada no pacote do PCM.

3 METODOLOGIA

3.1 ESTRUTURAS DE MENOR ENERGIA

Os seguintes passos foram realizados para encontrar as geometrias que correspondessem ao mínimo global da superfície de potencial de cada amina em estudo:

- 1) Desenho de cada molécula de amina com o programa GaussView2.1 (FRISCH, 1998);
- 2) Otimização de geometria em RHF/6-31G(d,p) no Gaussian98 (G98);
- 3) Desenho diretamente no Spartan das mesmas 9 aminas e obtenção de diversos outros confôrmeros utilizando o programa Spartan (otimização por mecânica molecular);
- 4) Otimização no Gaussian98, em nível RHF/6-31G(d,p), dos 4 confôrmeros de menor energia de cada amina (a metil-amina e a etil-amina só têm 2 confôrmeros cada uma) obtidos usando o Spartan; etapa necessária pois as energias de um método ab initio são mais confiáveis com relação à discriminação de confôrmeros. Além disso, a energia do mínimo global, isoladamente, não o identifica como o mínimo global.
- 5) Escolha do confôrmero de menor energia;
- 6) Reotimização adicional no nível B3LYP/6-31G (d,p) dos confôrmeros de menor energia (mínimos globais) que foram obtidos no nível RHF/6-31G (d,p).

3.1.1 Otimização, usando o G98, em nível HF e base 6-31G(d,p)

Inicialmente, cada molécula de amina foi desenhada estruturalmente com o programa GaussView 2. Os confôrmeros desenhados, para cada amina, foram os que

tinham a cadeia principal estendida, ou seja, com todos os átomos de carbono e o átomo de nitrogênio no mesmo plano e que tinham também os ângulos-diedro $D(HC_1NH) = 0^\circ$. Esses confôrmeros (ainda não otimizados) foram escolhidos por se acreditar serem eles os mínimos globais das aminas em estudo.

Com esses esboços, as aminas neutras foram então otimizadas pelo programa Gaussian98 (FRISCH, 1998), usando o método Hartree-Fock restrito (RHF, em inglês), com a base 6-31G(d,p) e no vácuo [essa base foi escolhida por já ter dado bons resultados em cálculos de outros compostos aminados (MENDES, 2005)]. As otimizações não modificaram o valor básico dos ângulos e dos comprimentos de ligação, de modo que o confôrmero de cada amina preservou a cadeia estendida e manteve o grupo amino na mesma rotação relativa que a de início, quer dizer, com os ângulos-diedro $D(HC_1NH)$ valendo 0° (o confôrmero otimizado era o *mesmo* que o inicial).

Para auxiliar no processo de verificar se os confôrmeros otimizados eram de fato os de menor energia, foi utilizado o programa Spartan'02 (SPARTAN, 1999), o qual tem implementados, um programa de simulação pelo método de Monte Carlo e um programa de mecânica molecular, o MMFF94. As estruturas dos mesmos confôrmeros de partida foram então novamente desenhadas no ambiente gráfico desse programa, e a partir delas foram gerados e otimizados pelo Spartan diversos outros confôrmeros, para cada amina, mas agora pelos métodos de Monte Carlo e MMFF94. Naturalmente, os confôrmeros obtidos apresentaram energias diferentes.

Em seguida, os 4 confôrmeros de menor energia, na ordenação do Spartan, tiveram suas estruturas exportadas para o Gaussian, onde suas geometrias foram reotimizadas no nível RHF 6-31G(d,p), no vácuo. As energias desses 4 confôrmeros e a do confôrmero de partida, foram então, para cada amina, comparadas entre si, encontrando-se o confôrmero *final*, o de energia mais baixa entre *todos* (o mínimo global para cada amina, no método escolhido e no nível escolhido).

3.1.2 Otimização, usando o G98, em nível B3LYP e base 6-31G(d,p)

As geometrias de menor energia de cada amina, obtidas em nível RHF, foram também otimizadas em nível B3LYP/6-31G(d,p), de modo a se poder comparar: os parâmetros de geometria e os resultados do cálculo da energia livre de solvatação nos dois métodos com a finalidade de se verificar qual deles se aplica mais ao estudo teórico da solvatação e conseqüentemente da sua relação com a solubilidade.

O que deveriam ter sido feito eram otimizações, em nível B3LYP, de cada um dos confôrmeros de menor energia obtidos pelo Spartan. Entretanto, como as moléculas são pequenas e relativamente simples, admitiu-se que as geometrias não seriam muito diferentes.

3.1.3 Cálculo de Propriedades

Com exceção da energia livre de solvatação (ΔG_{solv}) e de suas componentes, todas as propriedades e parâmetros moleculares foram calculados automaticamente ao longo da otimização das estruturas dos confôrmeros de menor energia e exibidos juntos na saída do programa.

3.1.3.1 Cálculo da Energia Livre de Solvatação — ΔG_{solv}

Para o cálculo do ΔG_{solv} foram escolhidos diferentes solventes que apresentavam uma grande faixa de polaridade (momento de dipolo): ciclo-hexano ($\mu \approx 0$ debye), água ($\mu = 1,85$ D) e acetonitrila ($\mu = 3,93$ D). Foram utilizados para isso os confôrmeros otimizados de menor energia obtidos nos níveis RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31g(d,p).

Adicionalmente, a fim de verificarmos a influência do nível das geometrias dos mínimos globais obtidas em níveis de cálculos diferentes e a influência dos níveis de cálculo dos ΔG_{solv} sobre os valores de ΔG_{solv} em água, fizemos os seguintes testes:

a) com as geometrias otimizadas em nível RHF e base 6-31G(d,p) calculamos ΔG_{solv} em nível RHF (RHFoptRHF) e em nível B3LYP (B3LYPoptRHF).

b) com as geometrias otimizadas em nível B3LYP e base 6-31G(d,p) calculamos ΔG_{solv} em nível RHF (RHFoptB3LYP) e em nível B3LYP (B3LYPoptB3LYP).

Todos os ΔG_{solv} , assim como suas componentes (eletrostática, de cavitação, de dispersão e de repulsão), foram obtidos pelo programa PCM, que está incluído no programa Gaussian.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 GEOMETRIAS OTIMIZADAS E ENERGIAS NO VÁCUO

A otimização, no Gaussian98, para os confôrmeros de partida, resultou nos seguintes valores de energia:

Tabela 1 : Energias dos confôrmeros de partida das aminas otimizados no nível RHF/6-31G(d,p) no vácuo.

amina confôrmero de partida	energia (hartree) calc. pelo Gaussian
metil-amina	-95,2219
etil-amina	-134,2628
propil-amina	-173,3006
butil-amina	-212,3383
pentil-amina	-251,3760
hexil-amina	-290,4137
octil-amina	-368,4892
decil-amina	-446,5646
dodecil-amina	-524,6400

Com relação aos confôrmeros gerados pelo Spartan (a partir dos confôrmeros de partida) se obteve, com exceção da metil-amina e da etil-amina, estruturas progressivamente mais intrincadas, retorcidas, com ângulos de rotação e ângulos diedros energeticamente desfavoráveis, o que ficou claro no valor da energia total

mecânico-molecular do confômero: quanto mais dobrada, menos linear era a estrutura (especialmente a cadeia principal), mais alta era a sua energia. (Sem surpresa, a estrutura *estendida*, linear, das aminas de partida foi uma escolha acertada e óbvia). Dentre todos os confômeros obtidos, os quatro mais estáveis na ordem de energia, apresentaram os valores de energia, no campo de forças do MMFF94 (Spartan), mostrados na Tabela 2, abaixo:

Tabela 2 : Energias mecânico-moleculares e energias obtidas por reotimização no vácuo no nível RHF/6-31G(d,p) para os 4 confômeros de energia mais baixa na ordem do Spartan e energias dos mínimos globais obtidos em RHF/6-31G(d,p) reotimizados em B3LYP/6-31G(d,p).

amina	confômero gerado pelo Spartan	energia (kcal/mol) calc. pelo Spartan	energia - RHF (hartree) reotim. pelo Gaussian	energia - B3LYP (hartree) reotim. pelo Gaussian
metil-amina	1	-1,69453045	-95,221864	-95,859980
etil-amina	1	-6,15026870	-134,262843	-135,184071
	2	-5,71460284	-134,262794	
propil-amina	1	-6,30729817	-173,300620	
	2	-5,92176275	-173,300390	
	3	-5,88270430	-173,300700	-174,500741
	4	-5,70170991	-173,299694	
butil-amina	1	-6,49508462	-212,338250	
	2	-6,08661141	-212,338040	
	3	-6,07266539	-212,338331	-213,817148
	4	-5,84390100	-212,337341	
pentil-amina	1	-6,69725171	-251,376003	
	2	-6,29008124	-251,375754	
	3	-6,27514200	-251,376087	-253,133706
	4	-6,04576952	-251,375094	
hexil-amina	1	-6,90198005	-290,413725	

	2	-6,49663335	-290,413481	
	3	-6,48004245	-290,413814	-292,450226
	4	-6,25242463	-290,412816	
octil-amina	1	-7,31175751	-368,489167	
	2	-6,88981969	-368,489259	-371,083255
	3	-6,66342451	-368,488260	
	4	-6,48842340	-368,487575	
decil-amina	1	-7,72149639	-446,564609	
	2	-6,85665831	-446,562945	
	3	-6,62773166	-446,563081	
	4	-6,46852650	-446,562079	
			-446,564702	-449,716290
dodecil-amina	1	-8,13123532	-524,640049	
	2	-7,27020048	-524,638200	
	3	-6,90364795	-524,638200	
	4	-6,83848302	-524,638422	
			-524,640143	-528,349317

Nesta tabela, os confôrmeros mais estáveis têm suas energias em negrito. Através da comparação entre a Tabela 1 e a coluna de energias HF da Tabela 2, é fácil verificar que os confôrmeros de partida não são previstos, em geral, como sendo os de menor energia, contra a expectativa.

Para os confôrmeros mais estáveis (energias em negrito na Tabela 2), nos casos da propil-amina à dodecil-amina, a rotação relativa encontrada para o grupo amino, com relação ao metileno vicinal, foi a que corresponde ao ângulo-diedro D(C₂C₁NH) valendo cerca de +60° e que é patente na Tabela 3.

Esses confôrmeros de energia mínima em RHF/6-31G(d,p), da propil-amina à dodecil-amina, quando reotimizados no nível B3LYP/6-31G(d,p), mantiveram seus parâmetros geométricos praticamente inalterados, quer dizer, não foram convertidos em novos confôrmeros. No caso da metil-amina os métodos HF e DFT previram geometrias razoavelmente diferentes para o confôrmero mais estável: o confôrmero HF

exibe ângulo-diedro $D(\text{HC}_1\text{NH}) = +59,4^\circ$ e o confômero obtido pelo método B3LYP apresenta $D(\text{HC}_1\text{NH}) = +121,3^\circ$, como se vê nas Figuras 1 e 2.

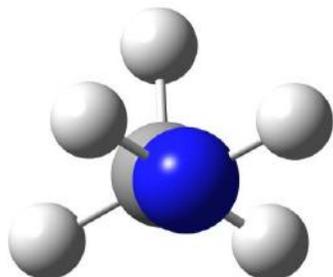


Figura 1 : metil-amina HF

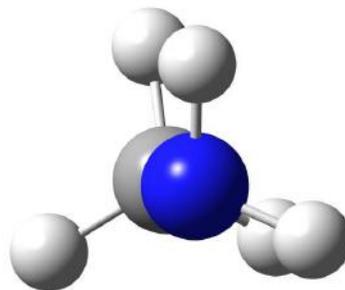
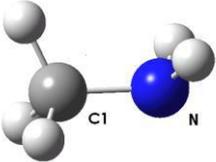
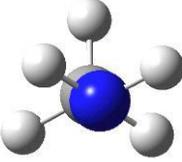
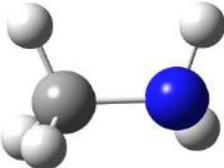
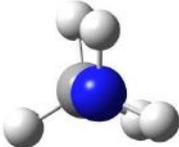
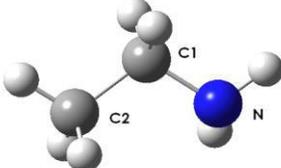
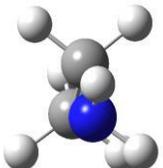
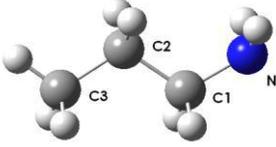
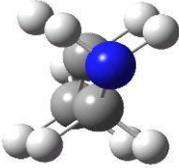
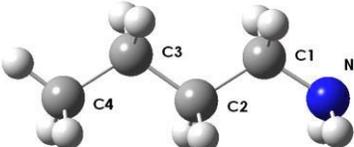
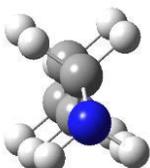


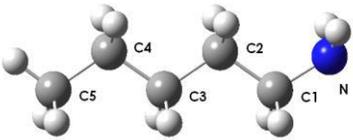
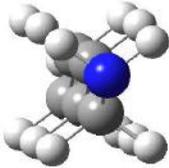
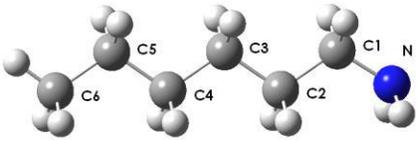
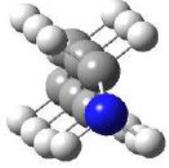
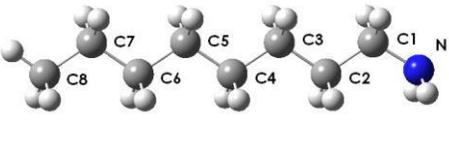
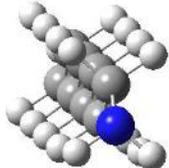
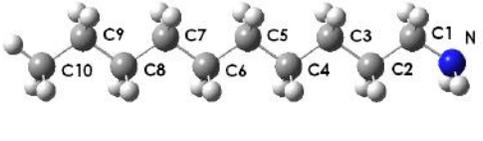
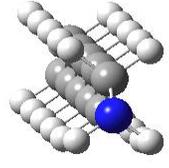
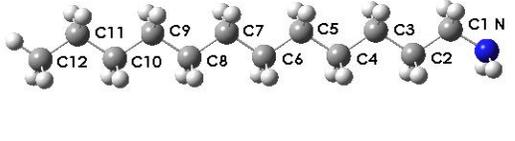
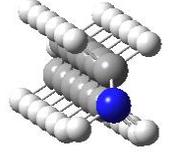
Figura 2 : metil-amina B3LYP

Apenas no caso da etil-amina, o confômero de partida coincidiu com o confômero de menor energia (valores iguais de energia HF, dentro do erro, na Tabela 1 e na coluna de energia da Tabela 2) do Spartan; também neste caso a reotimização do confômero HF no nível B3LYP/6-31G(d,p) não modificou o confômero. Apesar de o ângulo-diedro mencionado ter resultado diferente (e o mesmo em ambos os métodos), a cadeia principal de cada confômero, da etil-amina à dodecil-amina, permaneceu estendida, ou seja, no mesmo plano, como nos confômeros de partida.

Em resumo, os confômeros mais estáveis, de acordo com otimização através de cálculo *ab initio* nos níveis RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p), ambos no vácuo, têm suas estruturas mostradas na tabela abaixo:

Tabela 3 : Modelos de pau-e-bola para os confômeros de energia mais baixa no estado fundamental, em RHF e B3LYP, para cada amina.

amina	Vista lateral	Vista de topo
metil- amina RHF	 <p data-bbox="743 716 878 741">confômero 1</p>	
metil- amina B3LYP		
etil- amina	 <p data-bbox="743 1255 878 1281">confômero 1</p>	
propil- amina	 <p data-bbox="743 1507 878 1533">confômero 3</p>	
butil- amina	 <p data-bbox="743 1770 878 1795">confômero 3</p>	

<p>pentil- amina</p>	 <p>confômero 3</p>	
<p>hexil- amina</p>	 <p>confômero 3</p>	
<p>octil- amina</p>	 <p>confômero 2</p>	
<p>decil- amina</p>		
<p>dodecil- amina</p>		

Para a maioria das aminas, com exceção da metil-amina e da etil-amina, não se encontrou parâmetros geométricos experimentais para comparação. Os valores calculados mais significativos e os experimentais, seguem abaixo nas Tabelas 4, 5, 6 e 7.

Tabela 4 : Parâmetros geométricos calculados da metil-amina e da etil-amina em nível RHF/6-31G(d,p) e experimentais.

amina	parâmetro geométrico - RHF/6-31G(d,p)				
	ligação	comprimento (Å)			
		calculado	experimental	erro* (%)	
metil-amina	N-H _a	1,0003	1,018 ±0,001 (a)	-1,74	
	N-H _b	1,0003			
	C-N	1,4519	1,471±0,003 (a)	-1,30	
	metila	C-H _a	1,0845		
		C-H _b	1,0845		
		C-H _c	1,0914		
	ângulo	abertura (grau)			
		calculada	experimental	erro* (%)	
	metila	H _a -C-H _b	107,3370	108,4 [a]	-0,98
		H _a -C-H _c	107,8564		-0,50
		H _b -C-H _c	107,8564		
	H-N-H	107,1480	105,8 [a]	1,27	
	C-N-H _a	110,8636	111 [a]	-0,12	
C-N-H _b	110,8636				
H-C-N-H	59,4386				
etil-amina	ligação	comprimento (Å)			
		calculado	experimental	erro* (%)	
	N-H _a	1,0012			
	N-H _b	1,0004			
	C ₁ -N	1,4543	1,475 [b]	-1,40	
	metila	C ₂ -H _a	1,0859		
		C ₂ -H _b	1,0843		
		C ₂ -H _c	1,0873		
C ₁ -H _a	1,0929	1,107 [b]	-1,27		

	C ₁ -H _b	1,0859		-1,91
	C ₁ -C ₂	1,5222	1,531 [b]	-0,57
	ângulo	abertura (grau)		
		calculada	experimental	erro* (%)
	H _a -C ₂ -H _b	108,7784		
	H _a -C ₂ -H _c	107,6939		
	H _b -C ₂ -H _c	107,9576		
	H-N-H	107,1600		
	C ₁ -N-H _a	110,7376		
	C ₁ -N-H _b	111,0402		
	C ₁ -C ₂ -N	110,5382	115 [b]	-3,88

* (calc - exp)/exp

Referências: **a** – (KUCHITSU, 1998); **b** – (KUCHITSU, 1992).

Tabela 5 : Parâmetros geométricos calculados da metil-amina e da etil-amina em nível B3LYP/6-31G(d,p) e experimentais.

amina	parâmetros geométricos - B3LYP/6-31G(d,p)				
	ligação	comprimento (Å)			
		calculado	experimental	erro* (%)	
metil- amina	N-H _a	1,0142	1,018 ±0,001 (a)	-0,37	
	N-H _b	1,0142			
	C-N	1,4711	1,471±0,003 (a)	0	
	metila	C-H _a	1,0965		
		C-H _b	1,0965		
		C-H _c	1,0977		
	ângulo	abertura (grau)			
		calculada	experimental	erro* (%)	
	metila	H _a -C-H _b	106,8501	108,4 (a)	-1,43
		H _a -C-H _c	107,1021		-1,20

		H _b -C-H _c	107,1021			
		H-N-H	106,1663	105,8 (a)	0,35	
		C-N-H _a	110,6136	111 (a)	-0,35	
		C-N-H _b	110,6136			
		H-C-N-H	121,3289			
etil-amina		ligação	comprimento (Å)			
			calculado	experimental	erro* (%)	
			N-H _a	1,0187		
			N-H _b	1,0187		
			C ₁ -N	1,4658	1,475 (b)	-0,62
	<i>metila</i>		C ₂ -H _a	1,0963		
			C ₂ -H _b	1,0966		
			C ₂ -H _c	1,0966		
			C ₁ -H _a	1,0971	1,107 (b)	-0,89
			C ₁ -H _b	1,0971		-0,89
			C ₁ -C ₂	1,5341	1,531 (b)	0,20
			ângulo	abertura (grau)		
				calculada	experimental	erro* (%)
			H _a -C ₂ -H _b	107,7339		
			H _a -C ₂ -H _c	107,7339		
			H _b -C ₂ -H _c	107,6738		
			H-N-H	105,6641		
			C ₁ -N-H _a	109,4934		
			C ₁ -N-H _b	109,4934		
			C ₁ -C ₂ -N	116,0223	115 (b)	0,89

* (calc - exp)/exp

Referências: **a** – (KUCHITSU, 1998); **b** – (KUCHITSU, 1992).

Tabela 6 : Parâmetros geométricos parciais da propil-amina à dodecil-amina em nível RHF/6-31G(d,p).

parâmetro geométrico - RHF/6-31G(d,p)								
ligação		comprimento (Å)						
		propil- amina	butil- amina	pentil- amina	hexil- amina	octil- amina	decil- amina	
N-H _a		1,0012	1,0009	1,0009	1,0009	1,0009	1,0010	1,0010
N-H _b		1,0001	1,0009	1,0009	1,0009	1,0009	1,0010	1,0010
C-N		1,4550	1,4530	1,4530	1,4530	1,4531	1,4530	1,4530
<i>metila</i>	C-H _a	1,0870	1,0866	1,0866	1,0866	1,0858	1,0866	1,0858
	C-H _b	1,0829	1,0866	1,0866	1,0866	1,0866	1,0866	1,0866
	C-H _c	1,0861	1,0856	1,0857	1,0857	1,0866	1,0858	1,0866
ângulo		abertura (grau)						
		propil- amina	butil- amina	pentil- amina	hexil- amina	octil- amina	decil- amina	
<i>metila</i>	H _a -C-H _b	107,8075	107,6587	107,6477	107,6443	107,7209	107,6343	107,7149
	H _a -C-H _c	107,6985	107,6587	107,7271	107,7212	107,7209	107,7154	107,7149
	H _b -C-H _c	108,4679	107,7351	107,7271	107,7212	107,6390	107,7154	107,6327
H-N-H		107,2202	107,1976	107,1949	107,1899	107,1844	107,1701	107,1701
C ₁ -N-H _a		110,6996	110,9036	110,9019	110,8967	110,8915	110,8700	110,8679
C ₁ -N-H _b		111,0493	110,9036	110,9019	110,8967	110,8915	110,8700	110,8679

Tabela 7 : Parâmetros geométricos parciais da propil-amina à dodecil-amina em nível B3LYP/6-31G(d,p).

parâmetros geométricos - B3LYP/6-31G(d,p)								
ligação		comprimento (Å)						
		propil- amina	butil- amina	pentil- amina	hexil- amina	octil- amina	decil- amina	
N-H _a		1,0186	1,0186	1,0185	1,0185	1,0010	1,0010	1,0185
N-H _b		1,0186	1,0186	1,0185	1,0185	1,0010	1,0010	1,0185
C-N		1,4651	1,4654	1,4653	1,4653	1,4531	1,4530	1,4658
<i>metila</i>	C-H _a	1,0961	1,0960	1,0960	1,0961	1,0858	1,0866	1,0949
	C-H _b	1,0961	1,0960	1,0960	1,0961	1,0866	1,0866	1,0960
	C-H _c	1,0946	1,0949	1,0949	1,0949	1,0866	1,0858	1,0960
ângulo		abertura (grau)						
		propil- amina	butil- amina	pentil- amina	hexil- amina	octil- amina	decil- amina	
<i>metila</i>	H _a -C- H _b	107,4315	107,4731	107,4474	107,4544	107,7209	107,6343	107,6523
	H _a -C- H _c	107,6248	107,6514	107,6643	107,6521	107,7209	107,7154	107,6523
	H _b -C- H _c	107,6248	107,6514	107,6643	107,6521	107,6390	107,7154	107,4489
H-N-H		105,6754	105,6544	105,6578	105,6661	107,1844	107,1701	105,6635
C ₁ -N-H _a		109,5108	109,4896	109,4917	109,4970	110,8915	110,8701	109,4699
C ₁ -N-H _b		109,5108	109,4896	109,4917	109,4970	110,8915	110,8701	109,4699

Com relação à metil-amina, os valores experimentais concordaram bem com os calculados, pois a maior diferença, em termos de magnitude, foi de -1,74% de erro para os comprimentos de ligação (ligação N-H, no método RHF) e de -1,43% para os ângulos (ângulo H-C-H da metila, no método B3LYP); o método DFT obteve, no conjunto, valores mais acurados que os do método RHF, como se pode ver da comparação entre as Tabelas 4 e 5 e da comparação entre os somatórios dos quadrados dos erros relativos: $\Sigma[\text{erro}\%_{\text{B3LYP}}(i)]^2 = 3,87$ e $\Sigma[\text{erro}\%_{\text{HF}}(i)]^2 = 7,56$; por outro lado, não foi possível confirmar o ângulo de rotação do grupo amino da metil-amina, uma vez que nenhum ângulo-diedro experimental foi encontrado para essa amina.

No caso da etil-amina, com relação aos poucos valores encontrados, a discrepância também foi pequena, com extremos de -1,91% de erro para os comprimentos de ligação (ligação C₁-H, no método RHF) e -3,88% para os ângulos (ângulo C₁-C₂-N, no método RHF); com relação à esses poucos parâmetros, o método B3LYP apresentou valores mais acurados que o método HF. Comparando as Tabelas 4 e 5, todos os valores em nível B3LYP têm módulos do erro relativo mais baixos que os dos valores RHF; como na metil-amina, a insuficiência de dados impediu a verificação da conformação real da amina.

Como mostrado na Tabela 3, os dois métodos preveem que as estruturas da etil-amina à dodecil-amina, apresentarão a cadeia principal estendida, com todos os carbonos e o nitrogênio no plano principal da molécula (o plano dos carbonos), e o ângulo H-N-H sendo dividido ao meio por esse plano (com exceção da etil-amina, em que um dos hidrogênios do grupo amino pertence ao plano principal da molécula); novamente, a ausência de parâmetros experimentais impossibilitou a confirmação dessas estruturas.

4.2 ENERGIA LIVRE DE SOLVATAÇÃO

As energias livres de solvatação (ΔG_{solv}) das aminas foram calculadas em três solventes de polaridades e constantes dielétricas extremamente distintas: água, ciclohexano e acetonitrila (vide Tabela 8) e em níveis RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p). Os resultados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 8 : Momentos de dipolo e constantes dielétricas de solventes.

solvente	momento de dipolo (D)	constante dielétrica (293,2 K) (c)
H ₂ O	1,8546 (a)	80,100
ciclo-hexano	~0	2,0243
acetoneitrila	3,92519 (b)	36,64

(1 debye = $3,33564 \cdot 10^{-30}$ C.m)

Referências: **a** - (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1982); **b** - (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1992); **c** - (LIDE, 2006).

Tabela 9 : Valores calculados da energia livre de solvatação, ΔG_{solv} (em kcal/mol), obtidas em níveis RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) das aminas em água, ciclo-hexano e acetoneitrila e valores experimentais em água, a T = 298,15 K.

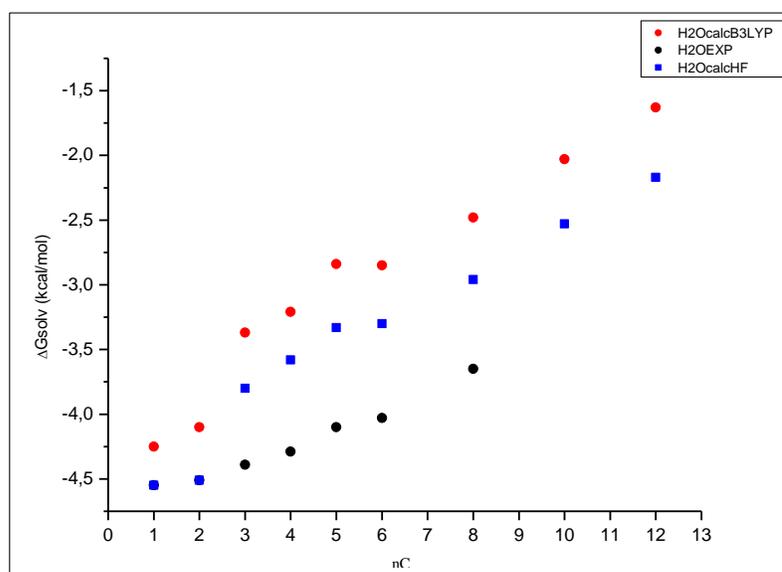
Amina/Solvente	Experimental	RHF/6-31G(d,p)			B3LYP/6-31G(d,p)		
		H ₂ O	Ciclo-hexano	Acetoneitrila	H ₂ O	Ciclo exano	Acetoneitrila
metil - amina	-4,56 (a)	-4,55	-2,29	-1,34	-4,25	-2,18	-1,17
	-4,55 (b)						
etil - amina	-4,50 (a)	-4,51	-2,64	-1,01	-4,10	-2,49	-0,76
	-4,50 (b)						
propil - amina	-4,39 (a)	-3,80	-2,47	-0,19	-3,37	-2,32	0,07
	-4,39 (b)						
butil - amina	-4,29 (a)	-3,58	-2,66	0,32	-3,21	-2,50	0,58
	-4,24 (b)						
pentil - amina	-4,10 (a)	-3,33	-2,94	0,64	-2,84	-2,78	0,91
	-4,09 (b)						
hexil - amina	-4,03 (a)	-3,30	-3,16	1,09	-2,85	-3,00	1,38
	-3,95 (b)						
octil - amina	-3,65 (b)	-2,96	-3,58	2,01	-2,48	-3,40	2,30
decil - amina		-2,53	-4,01	2,83	-2,03	-3,81	3,14
dodecil - amina		-2,17	-4,51	3,67	-1,54	-4,23	4,03

Referências: **a** – (GALLICCHIO, 2002); **b** – (ABRAHAM, 1990).

Observando esta tabela podemos verificar que:

1) Os valores B3LYP são sistematicamente maiores que RHF para todas as aminas e em todos os solventes. Como exemplo, apresentamos na Figura 3 abaixo os resultados relativos à água em níveis de cálculo diferentes e mesma base.

Figura 3 : Gráfico da variação de ΔG_{solv} com o aumento da cadeia. Resultados obtidos em níveis RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) em H₂O.



2) As aminas listadas são solúveis em água, mas a solubilidade diminui com o aumento da cadeia. Veja a Tabela 10 de solubilidade.

Tabela 10 : Solubilidade das aminas.

amina	Solubilidade		
	H ₂ O	ciclo-hexano	Acetonitrila

metil-amina	108 g/100 mL H ₂ O = 34,8 mol/L H ₂ O (20°C) (a)		
etil-amina	completamente solúvel (b)		
propil-amina	completamente solúvel (b)		
butil-NH₂	completamente solúvel (c)		
pentil-NH₂	solúvel		
hexil-NH₂	12 g/L (d) = 0,12 mol/L 14 g/L (20°C) (e) = 0,14 mol/L		
octil-NH₂	0,2 g/L (25°C) (f) = 2 x 10 ⁻³ mol/L		
decil-NH₂	5 x 10 ⁻⁴ mol/L (g)	318g/100g solv = 20,3 mol/kg solv (10,0°C) (h) complet. solúvel (20,0°C) (h)	12,7g/100g solv = 0,807 mol/kg solv (0,0°C) (h) complet. solúvel (20,0°C) (h)
dodecil-NH₂	2 x 10 ⁻⁵ mol/L (g)	230g/100g solv = 12,4 mol/kg solv (20,0°C) (h) complet. solúvel (30,0°C) (h)	27,7 g/100g solv (20,0°C) (h) = 1,50 mol/kg solv complet. solúvel (30,0°C) (h)

Referências: **a** – (WIKIPEDIA, 2013); **b** – (MORRISON, 2002); **c** – (GMELIN, 1856); **d** – (INCHEM, 2013); **e** – (CHEMNET, 2006); **f** – (CHEMICALBOOK, 2013); **g** – (APLAN, 1962); **h** – (RALSTON, 1944).

3) As aminas são solúveis em ciclo-hexano, com a solubilidade aumentando com o aumento da cadeia. Na literatura só encontramos referência à solubilidade apenas da decil-amina e da dodecil-amina deste modo não temos como concluir se nossos resultados estão de acordo com o esperado experimentalmente.

Esses dois efeitos são previsíveis pela estrutura molecular das aminas e as constantes dielétricas dos dois solventes. A polaridade das aminas diminui com o aumento da

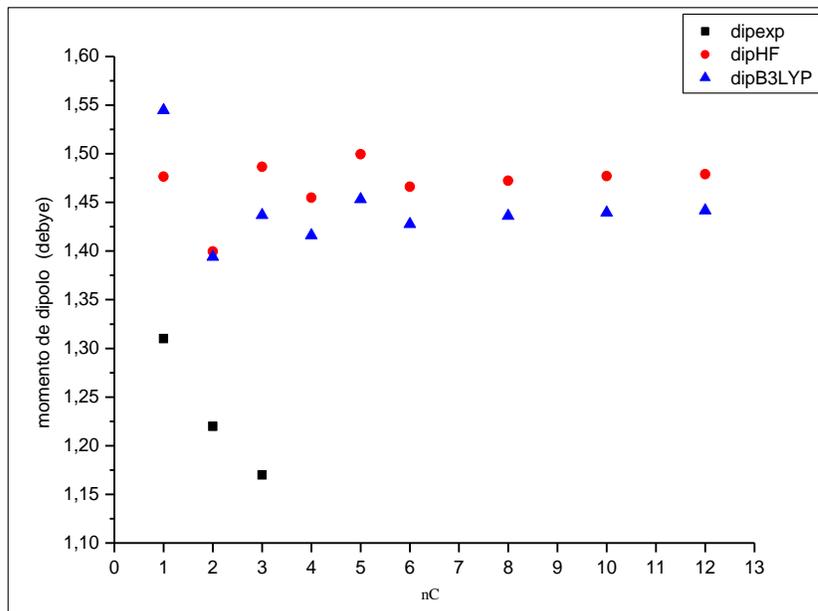
cadeia (vide Tabela 11) e a dissolução fica mais favorecida no solvente apolar e de baixa constante dielétrica (vide Tabela 8).

Tabela 11 : Valores de momentos de dipolo calculados em nível RHF e B3LYP para as aminas em estudo.

amina	momento de dipolo (D)				
	exp	calculado			
		RHF	erro (%)	B3LYP	erro (%)
metil-amina	1,310 (a)	1,4766	12,7	1,5446	17,9
etil-amina	1,220 (a)	1,3996	14,7	1,3939	14,3
propil-amina	1,17±0,06 (b)	1,4866	27,1	1,4368	22,8
butil-amina		1,4548		1,4161	
pentil-amina		1,4996		1,4532	
hexil-amina		1,4661		1,4276	
octil-amina		1,4722		1,4361	
decil-amina		1,4769		1,4393	
dodecil-amina		1,4790		1,4418	

Referências: **a** - (NELSON, 1967); **b** - (LIDE, 2006).

Figura 4 : Gráfico da variação do momento de dipolo das aminas em estudo com o número de carbonos (nC) calculados em níveis RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p).



Observando a Figura 4, o que podemos perceber é que à medida que a cadeia aumenta os momentos de dipolo, em cada nível de cálculo, vão ficando mais ou menos constantes e levemente crescentes. Com isso o aumento, no caso de meio aquoso, e a diminuição, no caso do ciclo-hexano, dos valores de ΔG_{soliv} com o aumento da cadeia não podem ser justificados pelos valores calculados do momento de dipolo. Além disso deve ser ressaltado que os valores de momento de dipolo observados na literatura (Computational Chemistry Comparison and Benchmark Data Base) ficam mais precisos (isto é, mais próximos dos valores experimentais) quando se utiliza base com a função f [ex: 6-31G(2df,p)] ou quando são utilizadas bases maiores. No caso de utilização de bases maiores o cálculo do momento de dipolo fica impraticável para aminas com mais de 4 átomos de carbonos.

É importante ressaltar aqui que não se pode calcular a solubilidade diretamente a partir do ΔG_{soliv} , uma vez que a solubilidade não depende unicamente das forças entre soluto e solvente (solvatação), mas também das forças entre soluto e soluto que existem na fase condensada (líquida ou sólida): quanto maiores forem as forças entre soluto e soluto menor será a solubilidade e quanto maiores forem as forças entre soluto

e solvente maior será a solubilidade. Entretanto, ainda sim se pode tentar alguma correlação qualitativa entre os dados. O processo de solvatação no PCM segue a teoria desenvolvida por Ben-Naim e é muito específica. O fato de ΔG_{solv} ter valores negativos indica uma tendência favorável à solvatação.

4) A dissolução em acetonitrila segue um padrão mais complexo; prevê-se que os membros menores devam ser solúveis, e que a solubilidade diminua a ponto de, a partir de um certo membro, poder ser considerada muito pouco solúvel ($\Delta G_{\text{solv}} > 0$). Entretanto os dados de solubilidade apresentados mostram que a decil-amina e a dodecil-amina são muito solúveis em acetonitrila.

A acetonitrila é mais polar que a água, mas tem constante dielétrica mais baixa. O que se observa é que o PCM não é capaz de fazer uma boa correlação entre a solubilidade dessas aminas e os resultados teóricos de ΔG_{solv} em acetonitrila. O que nos parece é que o PCM foi muito bem parametrizado para moléculas pequenas em meio aquoso e essa parametrização foi estendida para cálculos em outros solventes. Imaginar que o PCM foi parametrizado para diferentes solventes, mesmo que seja apenas para uma dada família de compostos, nos parece inviável. No caso das aminas em acetonitrila isso pode ser a causa da discrepância entre o que se esperava, de acordo com os dados de solubilidade, e os valores positivos de ΔG de solvatação.

4.2.1 Estudo do Comportamento das Aminas em Meio Aquoso

Os resultados RHF/6-31G(d,p) para a dissolução em água são sempre mais próximos do experimental que os B3LYP/6-31G(d,p) – vide Tabela 9. Particularmente notável é a coincidência de valores com as duas primeiras aminas. Isso é bem razoável, porque o PCM foi parametrizado no G98 com RHF/6-31G(d,p) e usando moléculas pequenas. É claro que, à medida que a molécula cresce, os resultados RHF se afastam relativamente mais dos experimentais devido ao que foi dito sobre a parametrização da cavidade no PCM.

Nos casos da metil-amina e da etil-amina, os valores calculados reproduziram fielmente os experimentais, o que é visível na Figura 5. Entretanto, da propil à octil-amina, essas discrepâncias são visíveis pela comparação entre as retas de regressão para os dados experimentais e os calculados; na Figura 6 podemos ver que os valores calculados crescem mais rapidamente que os experimentais pois o coeficiente angular da reta dos calculados é maior do que o da reta experimental. Isso nos parece ser devido ao problema da parametrização.

Figura 5 : Gráfico da variação de ΔG_{solv} com o número de carbonos (nC). Resultados obtidos em nível RHF/6-31G(d,p), em água.

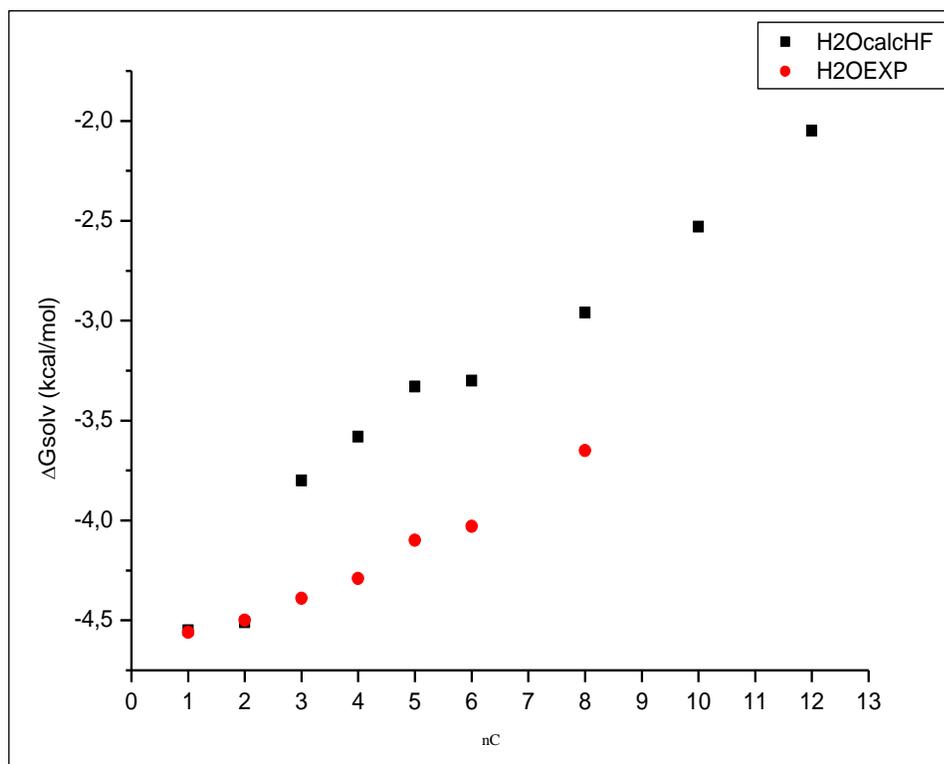
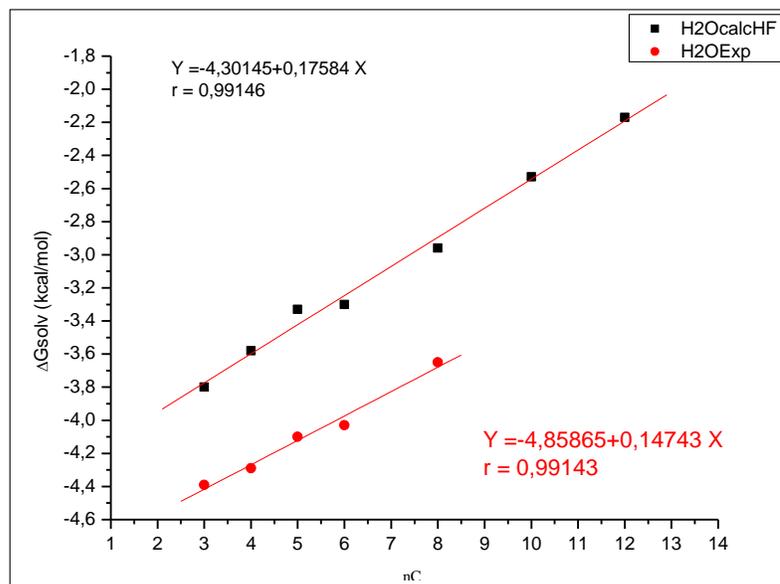


Figura 6 : Gráfico da variação de ΔG_{solv} com o número de carbonos (nC), da propil-amina à dodecil-amina. Resultados obtidos em nível RHF/6-31G(d,p), em água.



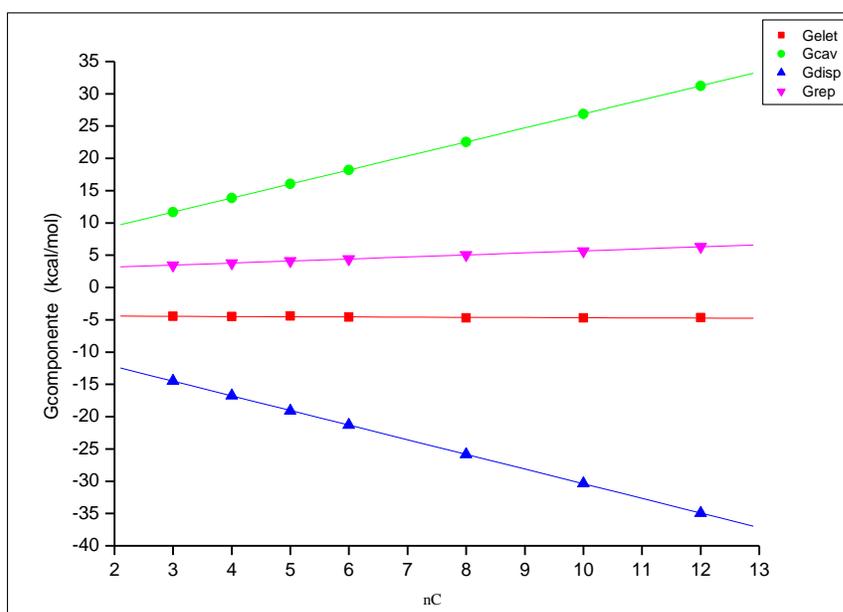
Para a decil-amina e a dodecil-amina não se encontrou dados experimentais para o ΔG_{solv} , mas sim para as solubilidades, que são listadas na tabela de solubilidade, a Tabela 10. De acordo com esses dados, a solubilidade das aminas decresce da etil-amina à dodecil-amina (a metil-amina foge dessa tendência devido à sua volatilidade), o que é coerente com o crescimento dos valores negativos calculados do ΔG_{solv} nesse mesmo intervalo (quanto maior o ΔG_{solv} , menos solúvel é a amina, ainda que a solubilidade não varie unicamente com o ΔG_{solv}). Assim, os valores calculados mais altos dos ΔG_{solv} da decil-amina e da dodecil-amina (-2,53 kcal/mol e -2,17 kcal/mol, respectivamente, Tabela 9) são compatíveis com seus valores mais baixos de solubilidade em água (5×10^{-4} mol/L e 2×10^{-5} mol/L, respectivamente, Tabela 10).

Para tentar entender os valores obtidos e os desvios encontrados em relação aos valores experimentais, os valores das componentes de ΔG_{solv} em H_2O calculados em níveis RHF/6-31G(d,p) são listadas na Tabela 12. Na última coluna dessa tabela, estão repetidos os valores já informados anteriormente de ΔG_{solv} . Além disso, colocamos na Figura 7 esses resultados o que garante uma melhor visualização.

Tabela 12 : Variação dos valores de G de cada componente de ΔG_{solv} , em kcal/mol, em nível RHF e base 6-31G(d,p) com o aumento da cadeia das aminas em meio aquoso

n C	G_{elet}	G_{disp}	G_{cav}	G_{rep}	G_{solv}
1	-4,37	-9,80	6,85	2,77	-4,55
2	-4,46	-12,52	9,10	3,37	-4,51
3	-4,47	-14,47	11,67	3,47	-3,80
4	-4,49	-16,76	13,88	3,79	-3,58
5	-4,41	-19,10	16,04	4,14	-3,33
6	-4,60	-21,32	18,21	4,42	-3,30
8	-4,72	-25,83	22,55	5,04	-2,96
10	-4,73	-30,34	26,89	5,66	-2,53
12	-4,65	-34,94	31,22	6,33	-2,05

Figura 7 : Gráfico da variação de G para cada componente de ΔG_{solv} com o número de carbonos (nC). Resultados obtidos em nível RHF/6-31G(d,p), em água.



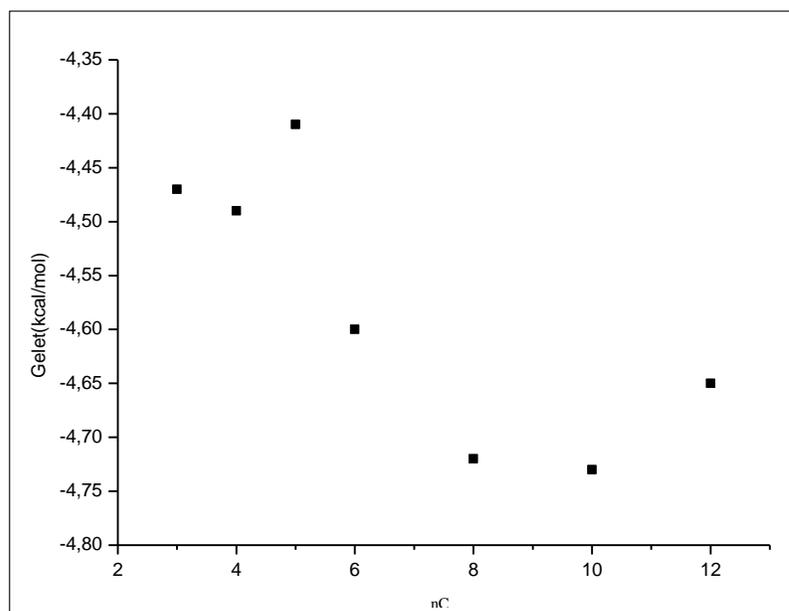
Neste gráfico pode ser observado que as componentes G_{disp} , G_{cav} e G_{rep} variam linearmente com o número de carbonos (nC). A componente eletrostática embora neste gráfico pareça variar linearmente com o número de carbonos (nC) não se comporta assim, vide a Figura 8. Os dados na Figura 7 foram ajustados por retas do tipo $Y = A + BX$, e os parâmetros de ajuste estão listados na Tabela 13 a seguir onde r é o coeficiente de regressão.

Tabela 13 : Parâmetros obtidos para os ajustes dos dados das componentes de ΔG_{solv} , em água, obtidos em nível RHF/6-31G(d,p) e em nível B3LYP/6-31G(d,p).

Componente	RHF			B3LYP		
	A	B	r	A	B	r
Eletrostática	-4,3730	-0,0304	-0,7881	-3,9981	-0,0395	-0,8568
Dispersão	-7,6967	-2,2684	-0,9999	-7,7697	-2,2738	-0,9999
Cavitação	5,1779	2,1713	1,0000	5,1953	2,1792	1,0000
Repulsão	2,5347	0,3147	0,9998	2,6425	0,3230	0,9999

Vemos que o ajuste linear é excelente para todas as componentes não eletrostáticas, em ambos os níveis de cálculo, indicando a existência de uma 'contribuição de grupo' nesta série homóloga. A componente de dispersão é a que determina, fundamentalmente, o valor de ΔG_{solv} . Ela se torna mais importante para moléculas maiores, diminuindo o valor global da energia livre de solvatação. Isso fica claro a partir da observação dos coeficientes angulares das retas: a inclinação da reta de G_{disp} é a maior de todas (em magnitude), bem maior que a de G_{rep} e maior que a de G_{cav} . Ambas G_{disp} e G_{cav} determinam o valor final de ΔG_{solv} . A componente eletrostática tem um coeficiente angular quase nulo e além disso um coeficiente de regressão muito baixo indicando, que a dispersão dos valores é alta, e, conseqüentemente, que a melhor função talvez não seja uma reta. A dispersão indica também que esta grandeza tem um padrão mais complexo de variação. Em uma escala mais precisa os pontos se arrumam como na Figura 8, abaixo.

Figura 8 : Gráfico da variação de G_{elet} com o número de carbonos (nC). Resultados obtidos em nível RHF/6-31G(d,p), em água.



A seguir colocamos nas Figuras 9 e 10 os gráficos tipo coluna, os valores de G para cada componente, em função do número de carbonos (nC), para que pudéssemos visualizar a contribuição de cada componente para o valor final de ΔG_{solv} .

O que podemos observar à primeira vista é que as componentes eletrostática e de repulsão têm, em módulo, valores próximos. Já os valores, em módulo, das componentes de dispersão e de cavidade são um pouco diferentes.

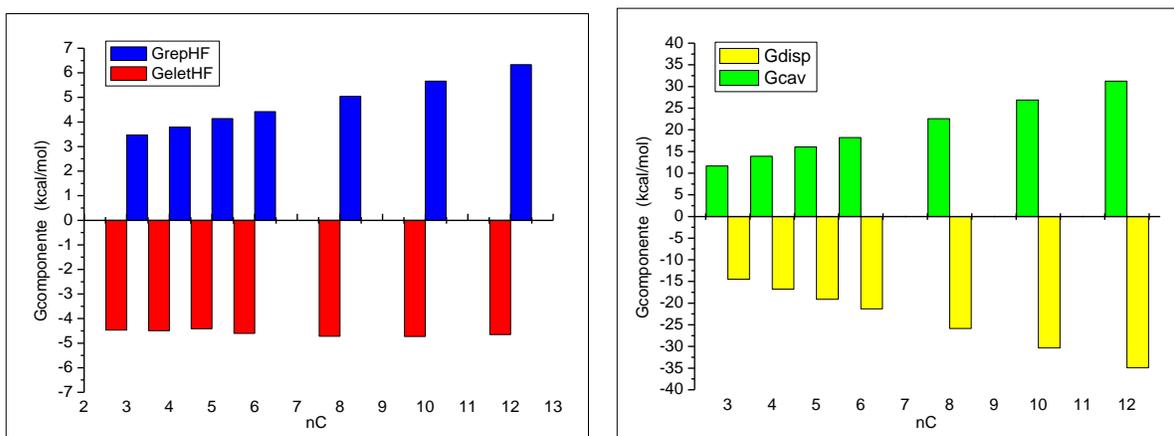
Analisando com mais atenção o efeito das componentes, podemos ver que, os valores dos termos de cavitação e de repulsão, juntos, predominam sobre o termo de dispersão, ajudando a estabilizar a componente eletrônica da energia de solvatação (Tabela 12), aumentando o valor global de ΔG_{solv} em relação à componente eletrostática.

As componentes mais importantes no cálculo do ΔG_{solv} são a de dispersão e a de cavitação e a importância dessas componentes cresce linearmente com o aumento da cadeia. Entretanto, elas têm sinais opostos e anulam-se em grande parte.

As contribuições eletrostáticas e de repulsão são relativamente menores e variam bem menos; a componente de repulsão tem uma variação linear, com crescimento relativamente pequeno com o aumento da cadeia (se comparado com a

variação de G_{disp} e G_{cav}), mas a eletrostática tem um padrão mais complexo. Essas duas componentes também têm sinais opostos e se cancelam em grande parte, mas a componente de repulsão ganha importância crescente com o aumento da cadeia, veja Figuras 9 e 10.

Figuras 9 e 10 : Gráficos das contribuições de G de cada componente para ΔG_{solv} variando com o número de carbonos (nC). Resultados obtidos em nível RHF/6-31G(d,p), em água.



4.2.1.1 Comparação entre os Resultados com Diferentes Níveis de Cálculo e Diferentes Níveis de Otimização – Solvente H₂O

A fim de verificarmos se as geometrias das aminas influenciavam os resultados do cálculo de ΔG_{solv} fizemos os seguintes testes:

- com as geometrias otimizadas em nível RHF e base 6-31G(d,p) calculamos ΔG_{solv} em nível RHF (**RHFoptRHF**) e em nível B3LYP (**B3LYPoptRHF**).
- com as geometrias otimizadas em nível B3LYP e base 6-31G(d,p) calculamos ΔG_{solv} em nível RHF (**RHFoptB3LYP**) e em nível B3LYP (**B3LYPoptB3LYP**).

Os resultados são mostrados na Tabela 14 abaixo e nas Figuras 11 a 15 - de modo a facilitar a observação do comportamento de G assim como de cada componente nos

quatro casos. Adicionamos também a Figura 11 para observarmos o comportamento de ΔG_{solv} .

Tabela 14 : Variação dos valores de ΔG_{solv} e de G de cada componente, para cada caso estudado, com o número de carbonos (nC).

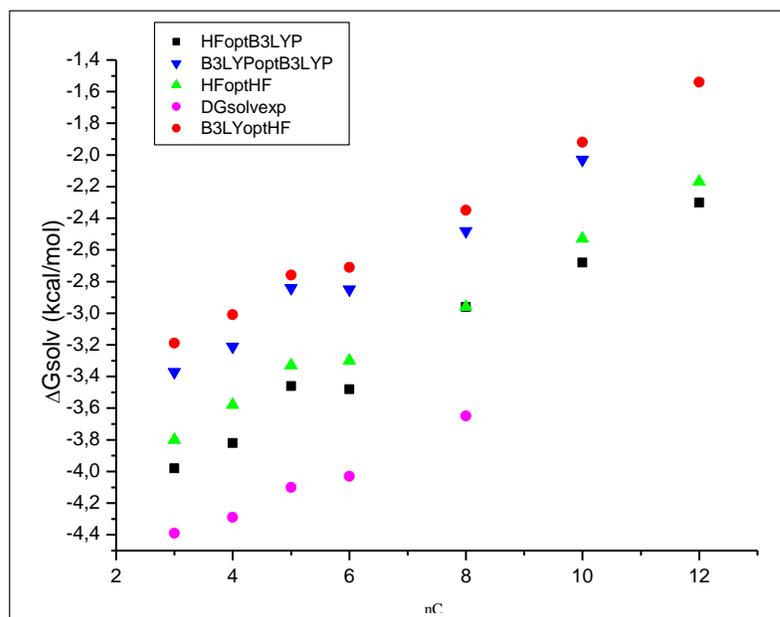
nC	RHFoptB3LYP					nC	B3LYPoptB3LYP				
	$\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$	elet	disp	cav	rep		$\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$	elet	disp	cav	rep
3	-3,98	-4,75	-14,54	11,71	3,60	3	-3,37	-4,14	-14,54	11,71	3,60
4	-3,82	-4,83	-16,85	13,93	3,93	4	-3,21	-4,22	-16,85	13,93	3,93
5	-3,46	-4,65	-19,20	16,10	4,29	5	-2,84	-4,03	-19,20	16,10	4,29
6	-3,48	-4,89	-21,44	18,27	4,57	6	-2,85	-4,27	-21,44	18,27	4,57
8	-2,96	-4,72	-25,83	22,55	5,04	8	-2,48	-4,37	-25,96	22,63	5,22
10	-2,68	-5,04	-30,50	26,99	5,87	10	-2,03	-4,39	-30,50	26,99	5,87
12	-2,30	-5,13	-35,04	31,34	6,52	12	-1,63	-4,46	-35,04	31,34	6,52
nC	RHFoptRHF					nC	B3LYPoptRHF				
	$\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$	elet	disp	cav	rep		$\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$	elet	disp	cav	rep
3	-3,80	-4,47	-14,47	11,67	3,47	3	-3,19	-3,87	-14,47	11,67	3,48
4	-3,58	-4,49	-16,76	13,88	3,79	4	-3,01	-3,92	-16,76	13,88	3,79
5	-3,33	-4,41	-19,10	16,04	4,14	5	-2,76	-3,84	-19,10	16,04	4,14
6	-3,30	-4,60	-21,32	18,21	4,42	6	-2,71	-4,02	-21,32	18,21	4,42
8	-2,96	-4,72	-25,83	22,55	5,04	8	-2,35	-4,12	-25,83	22,55	5,04
10	-2,53	-4,73	-30,34	26,89	5,66	10	-1,92	-4,13	-30,35	26,89	5,66
12	-2,05	-4,65	-34,84	31,23	6,28	12	-1,54	-4,21	-34,84	31,23	6,28

Comparando os valores de G de cada componente para os pares de casos (cores cinza claro e cinza escuro) já podemos inferir que, com exceção da componente eletrostática, todas as outras componentes têm valores muito próximos.

Os pares de teste cujos cálculos foram feitos com as moléculas otimizadas no mesmo nível (cores cinza claro e cinza escuro) têm valores de G iguais para as componentes de dispersão, cavidade e repulsão.

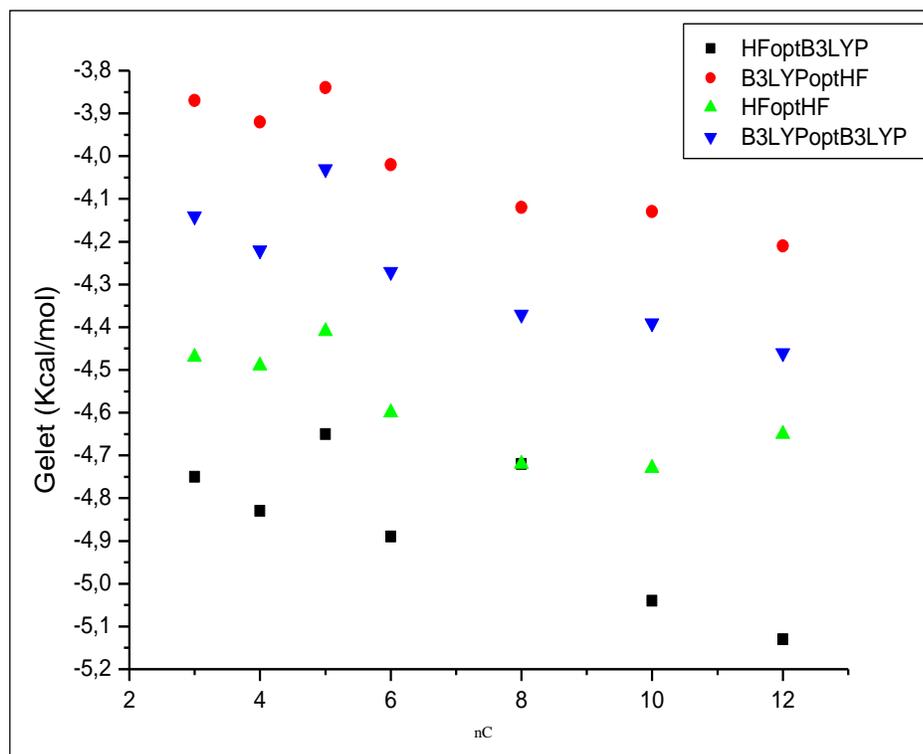
Os valores de G para essas componentes são funções da geometria e de parâmetros relacionados ao solvente portanto, era de se esperar que dessem valores iguais.

Figura 11 : Gráfico da variação de ΔG_{solv} , em água, com o número de carbonos (nC), nos níveis de cálculo RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) com as geometrias obtidas em nível RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) respectivamente.



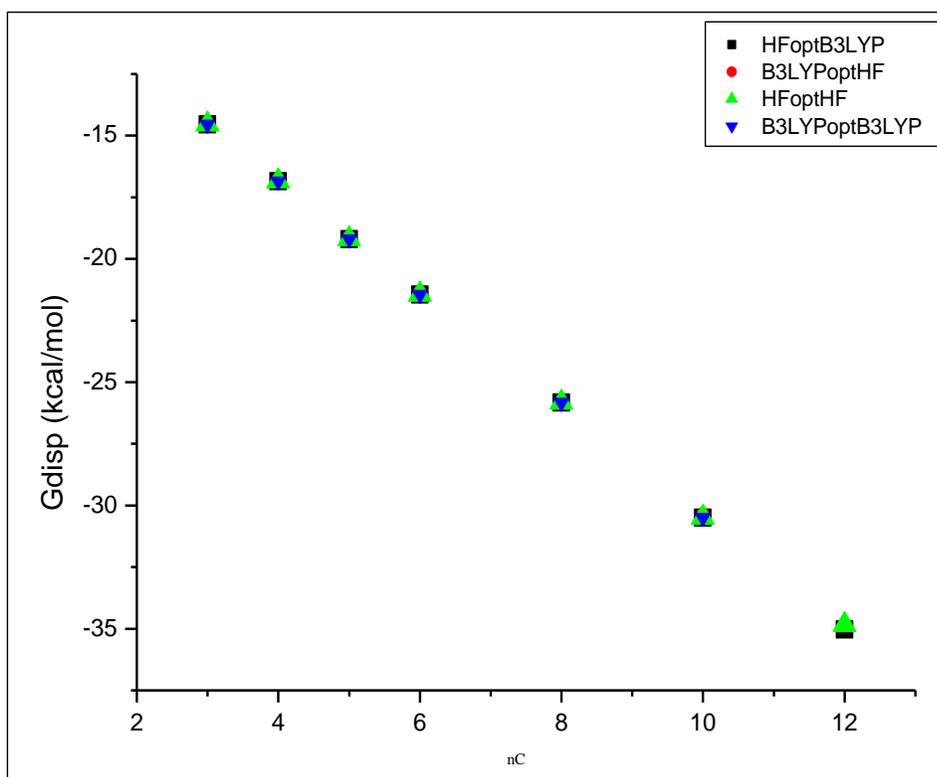
Pela análise deste gráfico observamos que os resultados são próximos tanto nos casos: **RHFoptB3LYP** e **RHFoptRHF** como nos casos: **B3LYPoptB3LYP** e **B3LYPoptRHF**. Isso indica que para um mesmo nível de cálculo o nível de otimização da geometria pouco influencia.

Figura 12 : Variação de G_{elet} , em água, com o número de carbonos (nC), nos níveis de cálculo RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) com as geometrias obtidas em nível RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) respectivamente.



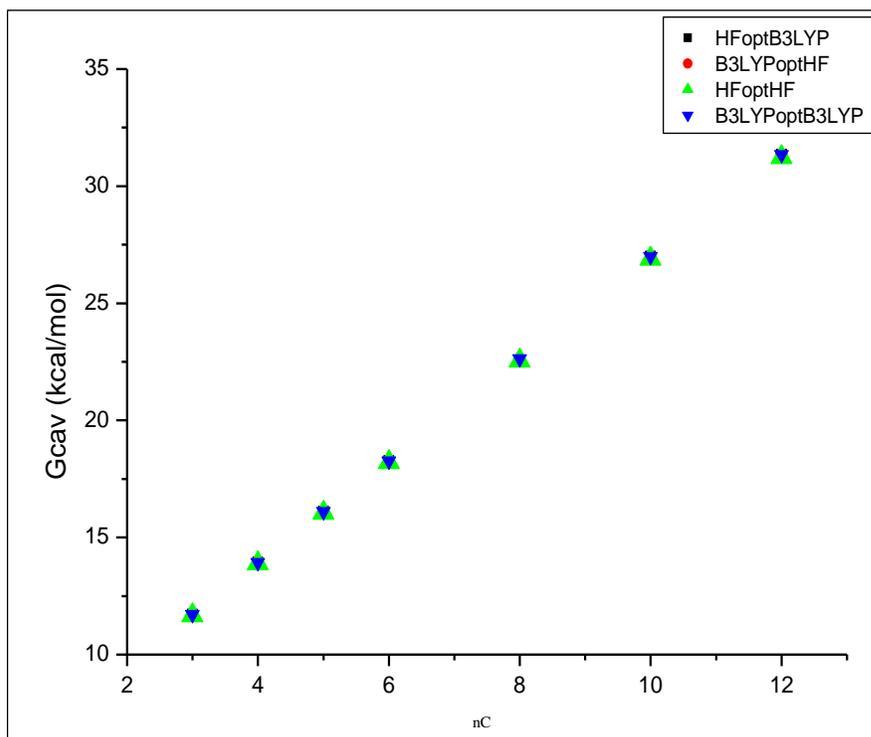
No caso da componente eletrostática, Figura 12, o que podemos observar é que todos os resultados são diferentes indicando que tanto o nível de cálculo como o nível de otimização de geometria influenciam.

Figura 13 : Gráfico da variação de G_{disp} , em água, com o número de carbonos (nC), nos níveis de cálculo RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) com as geometrias obtidas em nível RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) respectivamente.



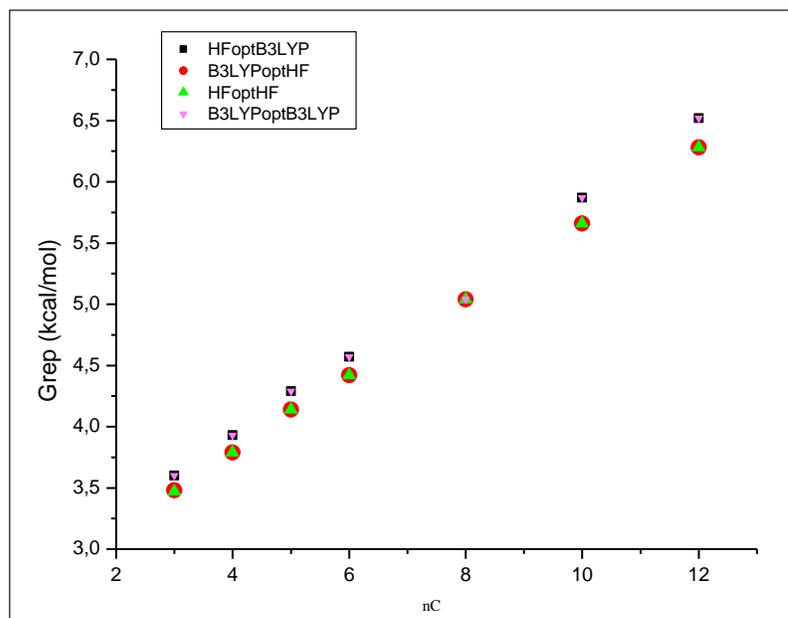
Os resultados para G_{disp} são todos iguais, Figura 13, indicando que as mínimas diferenças existentes entre as geometrias otimizadas nos dois níveis, RHF e B3LYP, assim como os níveis de cálculo do ΔG_{solv} , não influenciam nesta componente.

Figura 14 : Gráfico da variação de G_{cav} , em água, com o número de carbonos (nC), nos níveis de cálculo RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) com as geometrias obtidas em nível RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) respectivamente.



Para a componente de cavidade, Figura 14, os valores de G são iguais. A parametrização do PCM, no G98, foi feita para cálculos com nível RHF e geometria otimizada em nível RHF. Pelos resultados obtidos nos quatro casos podemos concluir que essa forma de parametrização se aplica também para cálculos em nível B3LYP com geometria otimizada nível B3LYP.

Figura 15 : Gráfico da variação de G_{rep} , em água, com o número de carbonos (nC), nos níveis de cálculo RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) com as geometrias obtidas em nível RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) respectivamente.



Do mesmo modo que G_{cav} , as componentes de repulsão apresentam valores muito próximos nos quatro casos, Figura 15.

Esses quatro resultados são muito interessantes na medida que indicam que as diferenças entre os resultados de ΔG_{solv} observadas na Tabela 9 são devidas principalmente à componente eletrostática.

Deste modo as diferenças observadas nos resultados de ΔG_{solv} e G_{elet} obtidos em nível RHF com geometria otimizada no nível RHF e os obtidos em nível B3LYP com geometria otimizada no nível B3LYP, com a mesma base, que estão apresentados na Tabela 9, ficam explicadas.

As retas obtidas por regressão para ambos os casos estão apresentadas na Figura 16, abaixo. Os valores dos coeficientes lineares e angulares são muito diferentes e isso se deve às diferenças entre os G_{elet} calculados em níveis diferentes, com mesma base, vide Figura 17. Como já mencionado G_{elet} depende do nível de

cálculo tanto no PCM como na otimização. O método DFT gera valores mais positivos para G_{elet} pois leva em consideração efeitos de correlação.

Para entendermos melhor o que ocorre, vamos lembrar que, no modelo PCM, o estado de referência é um sistema formado pelas partículas constituintes do soluto (núcleos e elétrons) infinitamente separados. A partir deste estado, formamos a molécula do soluto no vácuo e na cavidade do solvente. A diferença de energia entre esses dois processos de formação do soluto a partir de suas partículas constituintes é (levando-se em conta as correções térmicas) o ΔG_{solv} . Considerando que:

$$\Delta G_{\text{solv}}(\text{HF}) = G_{\text{solut}}(\text{solução}, \text{HF}) - G_{\text{solut}}(\text{vácuo}, \text{HF}) \text{ e}$$

$$\Delta G_{\text{solv}}(\text{B3LYP}) = G_{\text{solut}}(\text{solução}, \text{B3LYP}) - G_{\text{solut}}(\text{vácuo}, \text{B3LYP}).$$

Podemos chegar à seguinte explicação: como $G_{\text{solut}}(\text{vácuo}, \text{B3LYP}) < G_{\text{solut}}(\text{vácuo}, \text{HF})$ e $G_{\text{solut}}(\text{solução}, \text{B3LYP}) < G_{\text{solut}}(\text{solução}, \text{HF})$, pois em todos os métodos de correlação eletrônica a energia é mais baixa do que em HF, e também, que o abaixamento da energia B3LYP é mais significativo no vácuo do que em solução (pois a correlação é mais importante no vácuo), então:

$$\Delta G_{\text{solv}}(\text{B3LYP}) < \Delta G_{\text{solv}}(\text{HF}), \text{ em módulo.}$$

Figura 16 : Gráfico da variação de ΔG_{solv} , calculado em níveis RHF e B3LYP, com base 6-31G(d,p) e solvente H_2O , da propil-amina à dodecil-amina, com o aumento do número de carbonos (nC).

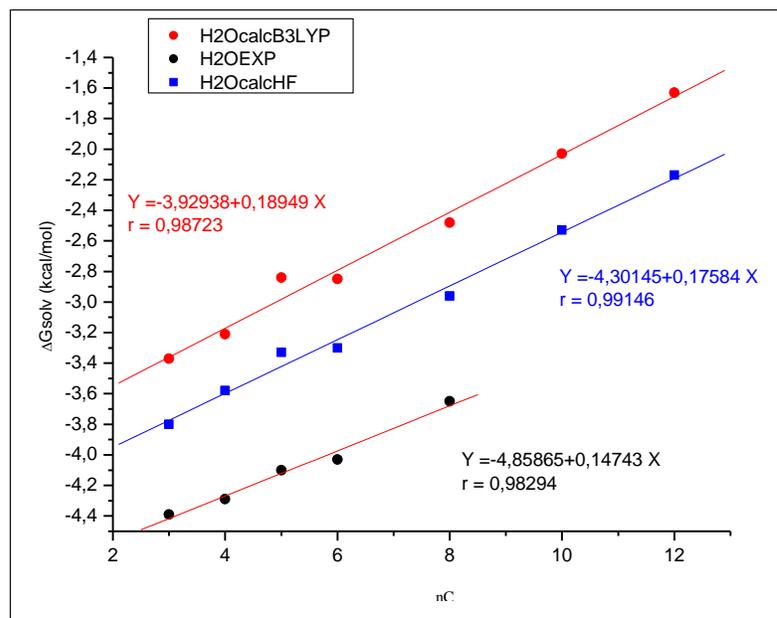
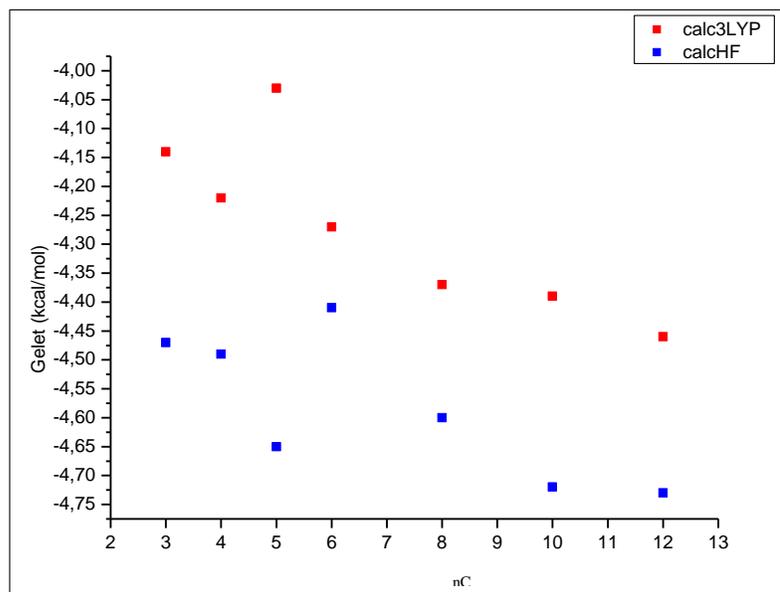


Figura 17 : Gráfico da variação de G_{elet} , calculado em níveis RHF e B3LYP, com base 6-31G(d,p) e solvente H_2O , com o número de carbonos (nC), em água.



4.2.2 Estudo do Comportamento das Aminas em Ciclo-hexano

Vamos agora analisar as componentes de ΔG_{solv} das aminas em ciclo-hexano. A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos em nível RHF e B3LYP, respectivamente.

Tabela 15 : Valores das componentes da energia livre de solvatação (em kcal/mol) das aminas em ciclo-hexano obtidos em níveis RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p). A última coluna, em cada nível, repete os valores já informados de ΔG_{solv} .

Amina	RHF					B3LYP				
	G_{elet}	G_{disp}	G_{cav}	G_{rep}	ΔG_{solv}	G_{elet}	G_{disp}	G_{cav}	G_{rep}	ΔG_{solv}
Metil - amina	-0,81	-8,97	5,87	2,32	-2,29	-0,75	-9,01	5,19	2,4	-2,18
Etil - amina	-0,81	-11,47	6,84	2,8	-2,64	-0,73	-11,52	6,86	2,9	-2,49
Propil - amina	-0,81	-13,26	8,71	2,89	-2,47	-0,73	-13,32	8,74	2,99	-2,32
Butil - amina	-0,79	-15,37	10,35	3,15	-2,66	-0,72	-15,44	10,38	3,27	-2,5
Pentil - amina	-0,81	-17,51	11,94	3,44	-2,94	-0,73	-17,6	11,98	3,57	-2,78
Hexil - amina	-0,82	-19,56	13,54	3,68	-3,16	-0,73	-19,65	13,58	3,8	-3
Octil - amina	-0,8	-23,7	16,74	4,19	-3,58	-0,72	-23,81	16,8	4,34	-3,4
Decil - amina	-0,83	-27,83	19,93	4,72	-4,01	-0,74	-27,96	20,01	4,88	-3,81
Dodecil - amina	-0,82	-32,07	23,13	5,26	-4,51	-0,75	-32,13	23,22	5,43	-4,23

Podemos fazer as seguintes observações:

a) Os valores da componente eletrostática são maiores que os obtidos para a dissolução de cada amina em água, em ambos os níveis de cálculo; os valores obtidos em nível RHF são sempre mais baixos que os obtidos em nível B3LYP para cada amina. A primeira parte do comentário pode ser explicada da seguinte forma: na resolução da equação de Schrödinger eletrônica, aparece o fator $(\eta^2/4\pi\epsilon_0)$ quando resolvida no vácuo. Quando o soluto está imerso num dielétrico contínuo, a constante ϵ_0 é substituída por ϵ , a constante dielétrica do solvente. Como ϵ aparece no

denominador, para uma dada molécula, a energia cresce com a diminuição da constante dielétrica.

b) Para cada molécula, os valores das componentes não eletrostáticas são próximos nos dois níveis de cálculo, mas não exatamente iguais, pois, novamente, as geometrias utilizadas para o cálculo de ΔG_{solv} são as otimizadas em cada nível, e são levemente diferentes para cada molécula em cada nível.

c) A componente eletrostática é pouco sensível ao aumento da cadeia, assumindo um valor, em média, quase constante, tanto em nível RHF, quanto em nível B3LYP.

d) A componente de dispersão é a mais importante para a energia de solvatação das aminas em ciclo-hexano e sua importância aumenta com o aumento da cadeia.

e) As componentes atrativas ($\Delta G_{\text{elet}} + G_{\text{disp}}$) predominam sobre as que requerem energia ($G_{\text{cav}} + G_{\text{rep}}$) e são crescentemente mais importantes à medida que a cadeia cresce.

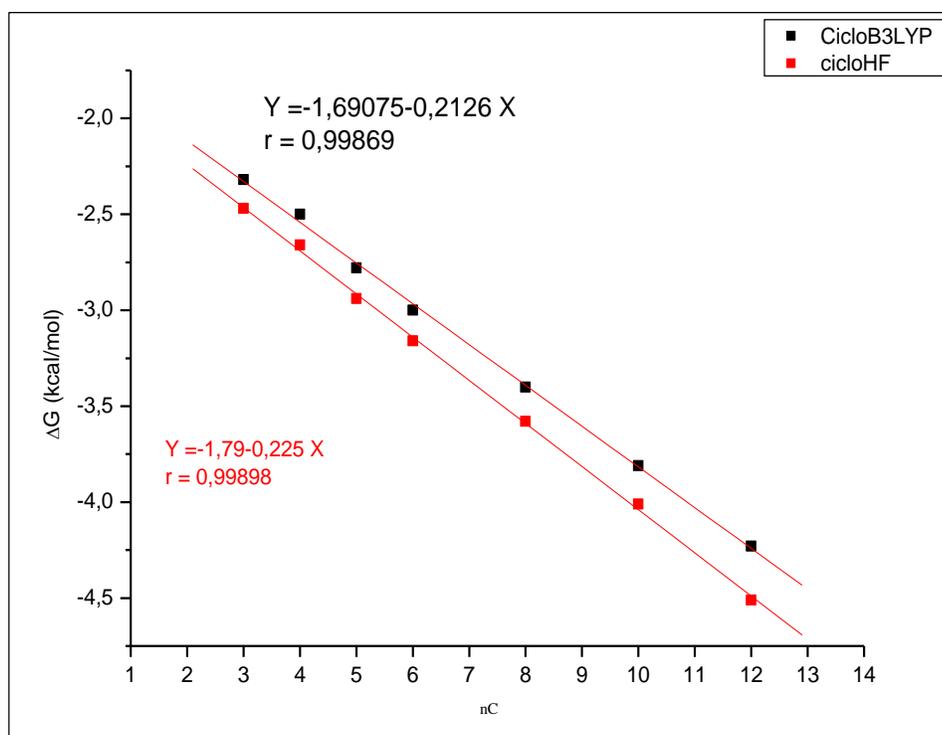
f) A componente de cavitação, embora crescendo com o aumento da cadeia, não consegue contrabalancear tão efetivamente a componente de dispersão como no caso da solvatação em água. Dizendo de outra forma, G_{cav} não cresce tão pronunciadamente em ciclo-hexano como cresce em água. Este resultado é razoável porque a atração eletrostática entre as moléculas de água é mais intensa que as forças de dispersão (London) entre as moléculas de ciclo-hexano (o que é visível pela grande diferença entre as constantes dielétricas da água e ciclo-hexano).

g) A componente de repulsão varia (cresce) com o aumento da cadeia, porém não de forma tão pronunciada quanto as demais componentes não eletrostáticas.

Essas observações podem ser melhor visualizadas, tal como foi feito no estudo da solvatação em água, analisando-se graficamente a variação de ΔG_{solv} e das

componentes com o número de carbonos adicionados entre as extremidades CH_3 e NH_2 da molécula, tomando como protótipo a etil-amina (que não aparece nos gráficos). A Figura 18 mostra a variação de ΔG_{solv} com o número de carbonos ($n\text{C}$) adicionados, obtidos em níveis RHF e B3LYP, respectivamente.

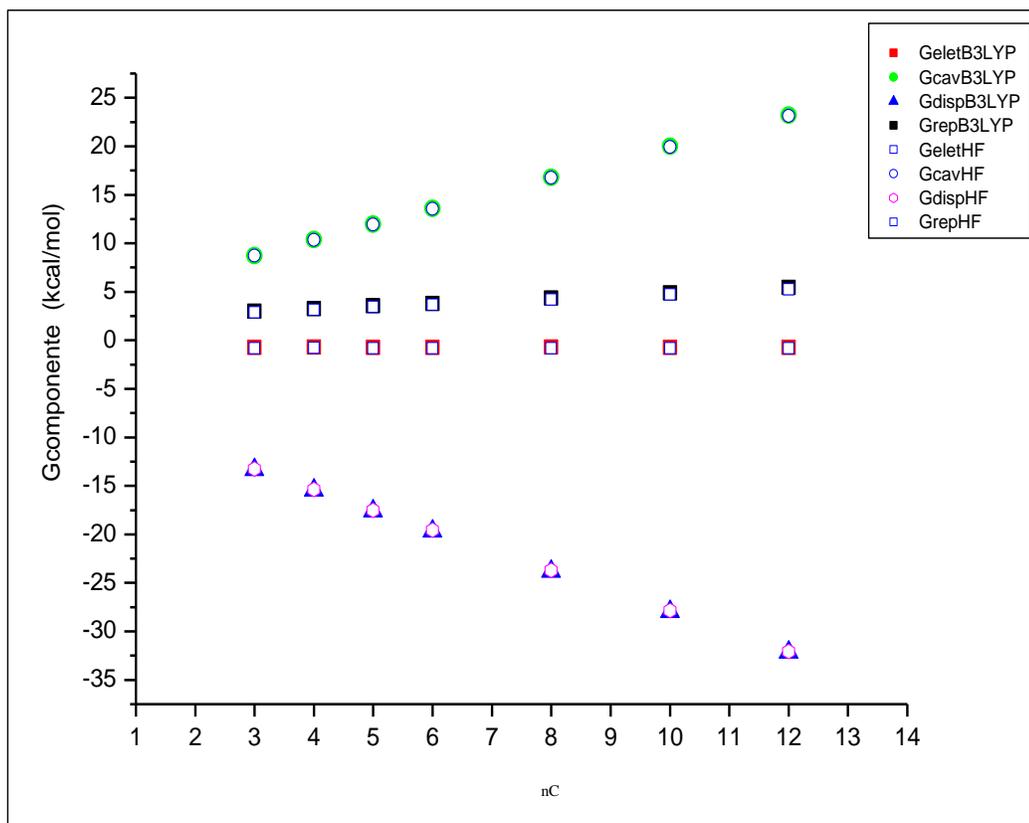
Figura 18 : Gráfico da variação de ΔG_{solv} (em kcal/mol) com o número de carbonos ($n\text{C}$), da propil-amina à dodecil-amina. Resultados obtidos em nível RHF/6-31G(d,p) e em nível B3LYP/6-31G(d,p), em ciclo-hexano.



Novamente vemos pelos dois gráficos que há uma ‘contribuição de grupo’ CH_2 para o valor de ΔG_{solv} das aminas em ciclo-hexano. A energia livre de solvatação diminui linearmente com o número de carbonos ($n\text{C}$) (grupos CH_2) inseridos entre as extremidades de cada molécula. O ajuste linear é excelente nos dois níveis de cálculo, com coeficiente de regressão de, pelo menos, 0,998.

A Figura 19 apresenta os resultados obtidos para as componentes não eletrostáticas em função do número de carbonos ($n\text{C}$) nos dois níveis de cálculo.

Figura 19 : Gráfico da variação das componentes não eletrostáticas do $\Delta G_{\text{sol}}^{\circ}$ (em kcal/mol) com o número de carbonos (nC), da propil-amina à dodecil-amina. Resultados obtidos em nível RHF/6-31G(d,p) e em nível B3LYP/6-31G(d,p), em ciclo-hexano.



Os dados desse gráfico, relativos às corridas em nível RHF/6-31G(d,p), foram ajustados por retas do tipo $Y = A + BX$, e os parâmetros de ajuste estão listados na Tabela 16 a seguir.

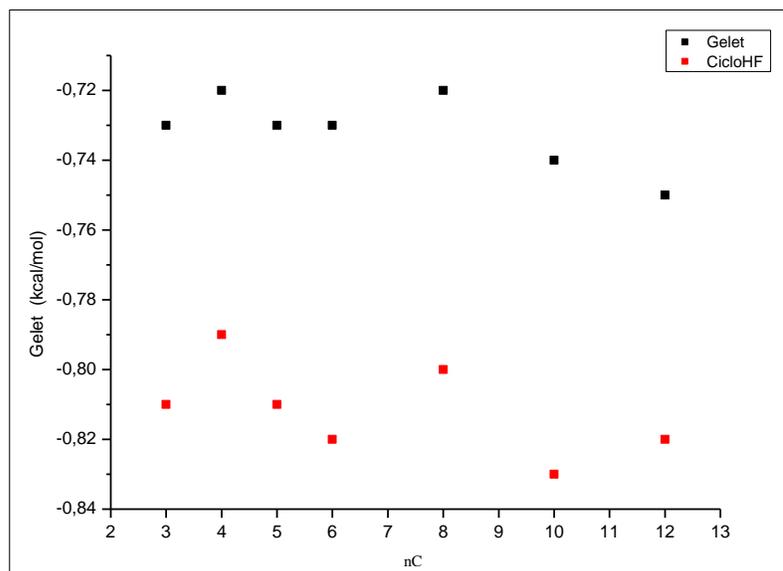
Tabela 16 : Parâmetros obtidos para o ajuste dos dados das componentes de ΔG_{solv} obtidos em nível RHF/6-31G(d,p) e em nível B3LYP/6-31G(d,p).

Componente	RHF			B3LYP		
	A	B	<i>r</i>	A	B	<i>r</i>
Eletrostática	-0,803	-0,002	0,4719	-0,715	-0,002	0,5156
Dispersão	-7,065	-2,082	0,9999	-7,11	-2,086	0,9998
Cavitação	3,7177	1,6253	0,9998	3,9367	1,6074	1
Repulsão	2,1411	0,2584	0,9998	2,194	0,2692	0,9997

Vemos que o ajuste linear é excelente para todas as componentes não eletrostáticas, em ambos os níveis de cálculo, indicando mais uma vez, a existência de uma ‘contribuição de grupo’ para esta série homóloga. A componente de dispersão é a que determina, fundamentalmente, o valor de ΔG_{solv} . Ela se torna mais importante para moléculas maiores, diminuindo o valor global da energia livre de solvatação. Isso fica claro dos coeficientes angulares das retas: a inclinação da reta de G_{disp} é a maior de todas, bem maior que de G_{rep} e maior que G_{cav} .

A componente eletrostática tem um coeficiente angular quase nulo, indicando que esta grandeza tem um padrão mais complexo de variação. Embora os dados tenham sido ajustados por uma reta, o coeficiente de regressão é ruim. Em uma escala mais precisa os pontos se arrumam como na Figura 20 abaixo.

Figura 20 : Gráfico da variação de G_{elet} (em kcal/mol) com o número de carbonos (nC), da propil-amina à dodecil-amina. Resultados obtidos em nível RHF/6-31G(d,p) e em nível B3LYP/6-31G(d,p), em ciclo-hexano.



A contribuição não eletrostática global (obtida pela soma $G_{\text{disp}} + G_{\text{cav}} + G_{\text{rep}}$) é linear no aumento de carbonos. Como a parte eletrostática tem um valor pequeno e, em média, constante, no global, ΔG_{solv} é uma função linear do número de carbonos adicionados.

4.2.3 Estudo do Comportamento das Aminas em Acetonitrila

Para finalizar esta seção, vamos analisar agora as componentes de ΔG_{solv} obtidas para a solvatação das aminas em acetonitrila. Como já comentado, este é um solvente peculiar, pois, embora seja mais polar que a água, tem uma constante dielétrica razoavelmente mais baixa. Esses dois fatores são antagônicos do ponto de vista da solvatação e da dissolução. O resultado final certamente vai depender de um balanço mais sutil de forças intermoleculares que o envolvido no caso da dissolução em água (muito polar e com alta constante dielétrica) ou em ciclo-hexano (praticamente apolar e com baixa constante dielétrica), e muito da natureza do soluto. As aminas são moléculas polares, mas a polaridade deve diminuir, mesmo que levemente, com o

aumento da cadeia. O comportamento esperado em um solvente polar é semelhante ao da água. Entretanto, a menor constante dielétrica favorece a dissolução das aminas de cadeia mais longa, se comparada com a água. O resultado final não é tão previsível quanto o da água. Além disso, a comparação dos valores calculados de ΔG_{solv} , que foram positivos, com os dados experimentais de solubilidade para a decil-amina e a dodecil-amina parece mostrar um confronto entre ambos. Assim, a análise das componentes de ΔG_{solv} pode ser útil para lançar alguma luz sobre todas essas questões.

A Tabela 17 mostra a variação das componentes de ΔG_{solv} das aminas em acetonitrila. Como anteriormente, a última coluna repete os dados de ΔG_{solv} já apresentados. Os dados foram obtidos em níveis de cálculo RHF e B3LYP, respectivamente [sempre com a base 6-31G(d,p)].

Tabela 17 : Valores das componentes da energia livre de solvatação (em kcal/mol) das aminas em acetonitrila obtidos em nível RHF/6-31G(d,p) e em nível B3LYP/6-31G(d,p). A última coluna repete os valores já informados de ΔG_{solv} .

amina	RHF					B3LYP				
	G_{elet}	G_{disp}	G_{cav}	G_{rep}	ΔG_{solv}	G_{elet}	G_{disp}	G_{cav}	G_{rep}	ΔG_{solv}
metil-amina	-2,07	-6,89	5,88	1,73	-1,34	-1,94	-6,92	5,90	1,79	-1,17
etil-amina	-2,07	-8,02	7,79	2,08	-1,01	-1,88	-8,84	7,82	2,15	-0,76
propil-amina	-2,10	-10,20	9,96	2,15	-0,19	-1,90	-10,24	9,99	2,22	0,07
butil-amina	-2,04	-11,82	11,83	2,34	0,32	-1,85	-11,87	11,87	2,42	0,58
pentil-amina	-2,11	-13,47	13,66	2,56	0,64	-1,91	-13,53	13,71	2,65	0,91
hexil-amina	-2,09	-15,05	15,50	2,74	1,09	-1,88	-15,12	15,55	2,83	1,38
octil-amina	-2,06	-18,23	19,17	3,12	2,01	-1,86	-18,31	19,25	3,23	2,30
decil-amina	-2,11	-21,42	22,85	3,52	2,83	-1,91	-21,52	22,93	3,63	3,14
dodecil-amina	-2,09	-24,69	26,52	3,93	3,67	-1,91	-24,72	26,62	4,04	4,03

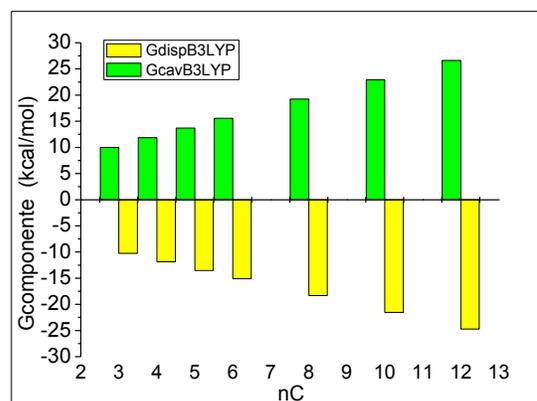
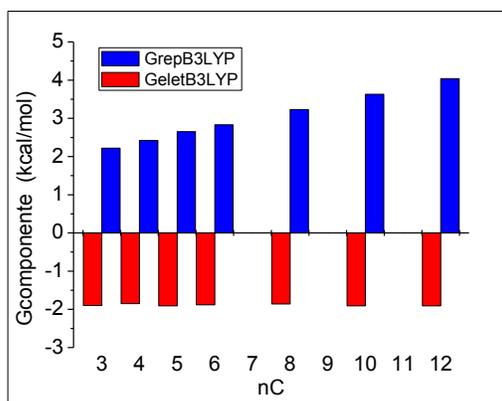
Ao analisar esta tabela e observar as Figuras 21 e 22, abaixo, podemos fazer as seguintes considerações:

a) A componente eletrostática varia muito pouco com o aumento da cadeia, sendo o valor em nível B3LYP maior que em nível RHF, como na solvatação nos outros solventes e pelas razões já discutidas anteriormente. A contribuição eletrostática é relativamente pequena comparada com a das demais componentes, e este fato é tão mais verdadeiro quanto maior é o aumento da cadeia.

b) Para cada molécula, os valores das componentes não eletrostáticas são próximos nos dois níveis de cálculo, mas não exatamente iguais, pois, novamente, as geometrias utilizadas para o cálculo de ΔG_{solv} são as otimizadas em cada nível, e são levemente diferentes para cada molécula em cada nível.

c) As contribuições dominantes são, novamente, a de dispersão e a de cavitação, e se cancelam em grande parte. Entretanto, o padrão agora é distinto dos casos anteriores, pois a dispersão domina para as aminas pequenas, cancela-se exatamente na butil-amina e a cavitação passa a ser a contribuição (crescentemente) dominante a partir da pentil-amina. Este fato, juntamente com a componente de repulsão, que cresce com o aumento da cadeia, faz com que o ΔG_{solv} fique positivo para aminas pequenas, e fique cada vez mais positivo com o aumento da cadeia.

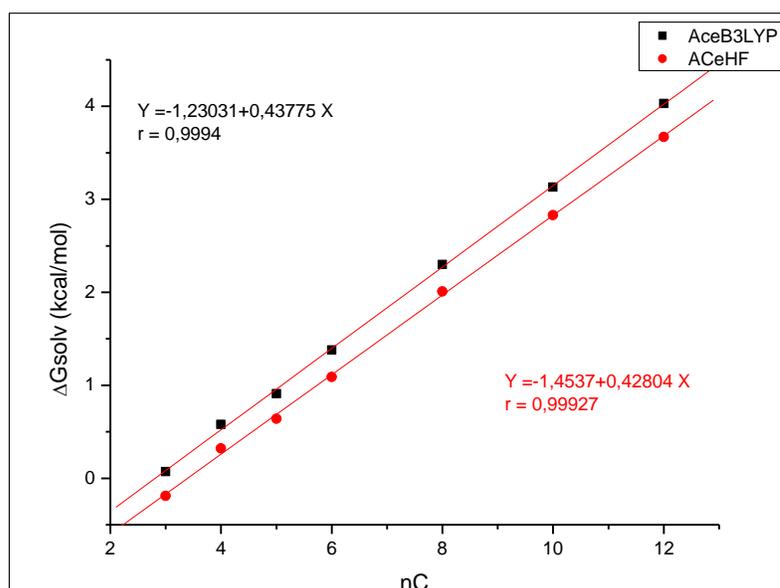
Figuras 21 e 22 : Gráficos de comparação entre as diferentes componentes de ΔG_{solv} . Resultados obtidos em nível B3LYP/ 6-31G(d,p), em acetonitrila.



Observação. Gráficos semelhantes a estes foram obtidos em nível HF/6-31G(d,p) mas não estão apresentados pois os valores são muito próximos aos apresentados aqui.

A análise gráfica de ΔG_{solv} e das componentes permite ampliar e quantificar as observações feitas acima. A Figura 23 mostra a variação de ΔG_{solv} com o número de carbonos das aminas em acetonitrila. Os valores são os obtidos em nível RHF e B3LYP, respectivamente.

Figura 23 : Gráfico da variação de ΔG_{solv} (em kcal/mol) das aminas em acetonitrila em função do número de carbonos (nC). Dados obtidos em níveis RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p).



Novamente, os dados se ajustam, em ambos os níveis a retas com coeficiente de correlação superior a 0,9993. A variação linear indica uma 'contribuição de grupo' para o ΔG_{solv} , tal como nos outros solventes.

Mais elucidativa, porém, é a análise das componentes de ΔG_{solv} em função do número de carbonos. Os gráficos a seguir (Figuras 24 e 25), obtidos em nível RHF e B3LYP, respectivamente, mostram como são essas variações:

Figura 24 : Gráfico da variação de G das componentes de ΔG_{solv} (em kcal/mol), da propilamina à dodecil-amina, em acetonitrila, em função do número de carbonos (nC). Dados obtidos em nível RHF/6-31G(d,p).

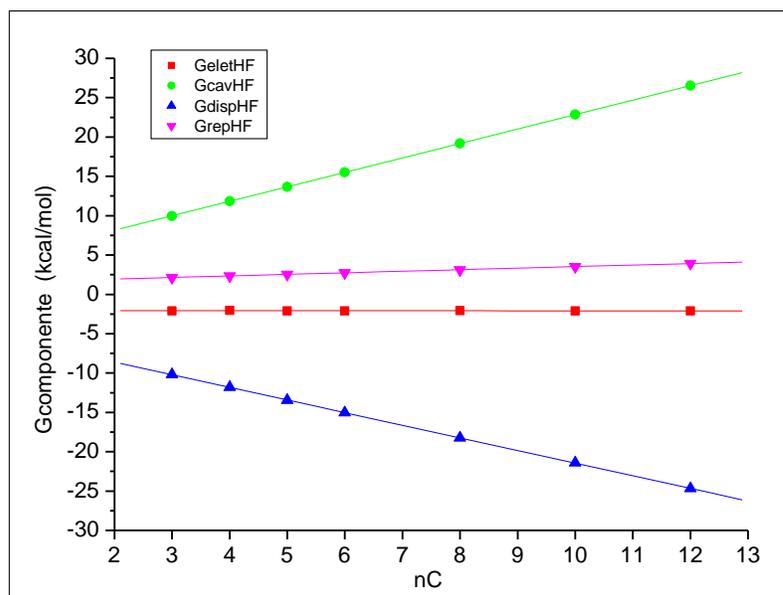
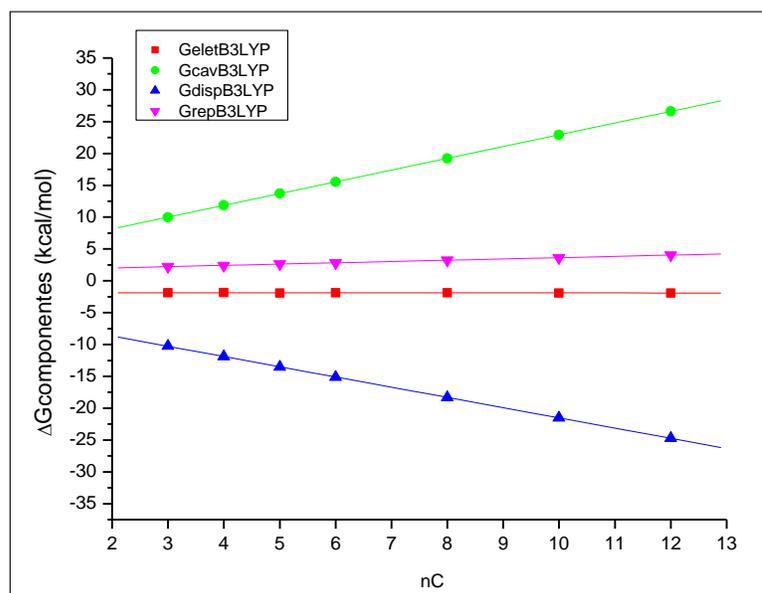


Figura 25 : Gráfico da variação de G das componentes de ΔG_{solv} (em kcal/mol), da propilamina à dodecil-amina, em acetonitrila, em função do número de carbonos (nC). Dados obtidos em nível B3LYP/6-31G(d,p).



Todas as componentes foram ajustadas por retas do tipo $Y = A + BX$ e os parâmetros de ajuste, inclusive o coeficiente de regressão r , estão listados na tabela a seguir:

Tabela 18: Parâmetros obtidos para o ajuste dos dados das componentes de ΔG_{solv} das aminas em acetonitrila obtidos em níveis RHF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p).

Componente	RHF			B3LYP		
	A	B	r	A	B	r
Eletrostática	-2,0756	-0,0015	-0,1840	-1,8690	-0,0028	-0,3557
Dispersão	-5,4223	-1,6051	-0,9999	-5,4569	-1,6065	0,9999
Cavitação	4,4631	1,8385	1,0000	4,4726	1,8461	1,0000
Repulsão	1,5897	0,1967	0,9998	1,6228	0,2013	0,9998

Desta tabela fica claro que as componentes não eletrostáticas ajustam-se muito bem a uma reta, fornecendo uma ‘contribuição de grupo’ CH_2 para cada parcela da energia livre de solvatação.

Foi observado que a parametrização da cavidade pode ser grandemente melhorada (e com isso os valores de ΔG_{solv}) adotando-se o conceito de contribuição de grupo, no qual os grupos das moléculas em estudo (CH_2 , CH_3 e NH_2) são representados por esferas próprias no processo de construção da cavidade. (MENDES, 2006).

Devemos entretanto ressaltar que existem alguns pontos interessantes e diferentes dos casos anteriores e que devem ser mencionados:

a) A componente de dispersão tem, para cada molécula, valor menor (em módulo) que para os dois solventes anteriores, e a variação desta componente com o aumento do número de carbonos é menor que nos demais solventes (pelo menor coeficiente angular – em módulo), ou seja, ela diminui mais lentamente em acetonitrila que nos demais solventes. Deve-se notar que os valores de dispersão não são muito diferentes

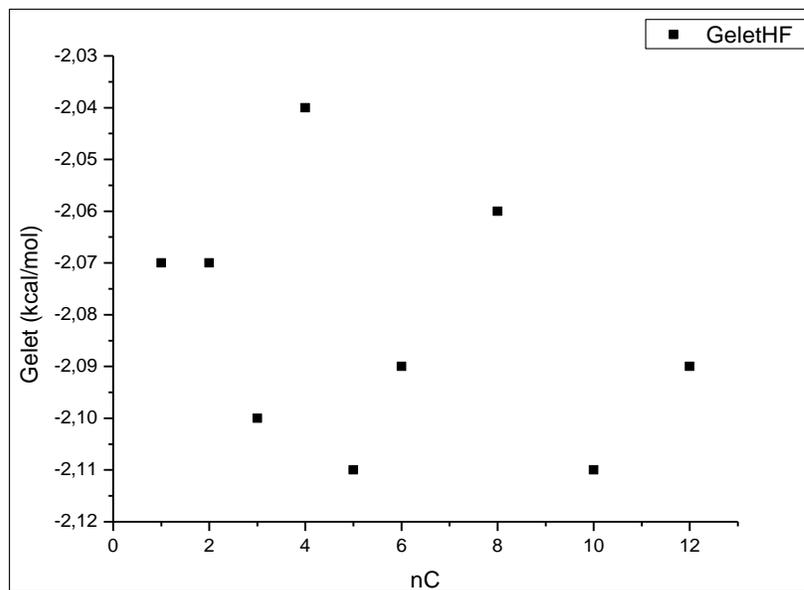
para as aminas em água e em ciclo-hexano. A componente de dispersão tem, para cada molécula, valor menor (em módulo) que para os dois solventes anteriores, e a variação desta componente com o aumento do número de carbonos é menor que nos demais solventes (pelo menor coeficiente angular – em módulo), ou seja, ela diminui mais lentamente em acetonitrila que nos demais solventes. Deve-se notar que os valores de dispersão não são muito diferentes para as aminas em água e em ciclo-hexano. O termo de dispersão leva em consideração a interação soluto/solvente. Como o PCM foi parametrizado para água e, a acetonitrila, conforme foi dito anteriormente, é um solvente peculiar ele deveria ter que ter uma parametrização específica. Isso é complicado se considerarmos que o pacote inclui diferentes solventes.

b) Por outro lado, a energia de cavitação assume, para cada molécula, um valor intermediário entre o da molécula em ciclo-hexano e o da mesma molécula em água. Isso parece razoável, já que a acetonitrila tem uma constante dielétrica intermediária. Também o crescimento do termo de cavitação é intermediário entre o das aminas em ciclo-hexano e o delas em água. Estas observações mostram que há, pelo menos, uma maior coerência deste termo que o apresentado pelo termo de dispersão. De fato, se os valores de dispersão fossem menores e caíssem mais pronunciadamente, poderíamos ter valores negativos de ΔG_{solv} para a maioria, se não todas, as moléculas.

c) O termo de repulsão apresenta, como sempre, uma variação não muito pronunciada com o aumento do número de carbonos e é contrabalançado em grande parte pelo termo eletrostático.

d) Por fim, a componente eletrostática quase não é sensível (na média) ao aumento da cadeia. O coeficiente de correlação muito ruim nos dois métodos indica que o ajuste linear é uma aproximação pobre. Entretanto sua contribuição é pequena, em média constante e em grande parte contrabalançada pelo termo de repulsão. A Figura 26 a seguir mostra a variação de G_{elet} com o aumento do número de grupos CH_2 em uma escala mais rigorosa. O gráfico foi feito com os dados em nível RHF, mas o padrão em B3LYP é semelhante.

Figura 26 : Gráfico de variação de G_{elet} (em kcal/mol), da propil-amina à dodecil-amina, em acetonitrila, em função do número de carbonos (nC). Dados em nível RHF/6-31G(d,p)



5 CONCLUSÕES

Os cálculos de otimização de estrutura, no nível RHF/6-31G(d,p), no vácuo, para a série homóloga de aminas: metil-amina, etil-amina, propil-amina, butil-amina, pentil-amina, hexil-amina, octil-amina, decil-amina e dodecil-amina preveem que os mínimos globais para a quase maioria delas apresentem a cadeia carbônica estendida e com o ângulo-diedro $D(C_2C_1NH)$ valendo cerca de $+60^\circ$; a exceção é a etil-amina, em que se prevê ângulo de rotação diferente (ângulo-diedro $D(C_2C_1NH)$ de cerca de $+120^\circ$).

A reotimização desses mínimos globais em nível B3LYP/6-31G(d,p) não os converte em outros confôrmeros — com exceção da metil-amina. Dados experimentais esparsos concordam com os parâmetros geométricos calculados da metil-amina e da etil-amina (em ambos os métodos, RHF e B3LYP), revelando que os confôrmeros B3LYP, para essas aminas, são mais acurados que os RHF.

As energias livres de solvatação, ΔG_{solv} , em água e em RHF, para a metil-amina e a etil-amina concordaram fielmente com os valores experimentais; para as aminas restantes, a tendência experimental de redução da solubilidade foi prevista corretamente mas os erros encontrados atingiram, na média, $-16,6\%$; em B3LYP as discrepâncias foram maiores que em RHF — mas a tendência de diminuição da solubilidade é, de novo, prevista corretamente.

O estudo mais pormenorizado sobre a influência dos níveis de cálculo da otimização de geometria (se RHF ou B3LYP) e a dos níveis de cálculo do ΔG_{solv} (se RHF ou B3LYP) sobre o valor final do ΔG_{solv} , em água, revelou que o nível de cálculo do ΔG_{solv} tem influência muito maior sobre o valor final do ΔG_{solv} que o nível de cálculo da geometria; evidenciou também que os níveis da geometria, para um mesmo nível de cálculo do ΔG_{solv} , têm uma influência marginal sobre o valor final do ΔG_{solv} .

Para o ciclo-hexano os ΔG_{solv} calculados, em RHF e B3LYP, são todos negativos, com previsão de aumento da solvatação ao longo da série, mas sem confirmação experimental — dois dados de solubilidade atestam a alta solubilidade no final da série.

Em acetonitrila ambos os métodos preveem, inicialmente, a redução e, depois, o desaparecimento da solvatação ao longo da série homóloga, mas, igualmente, sem

confirmação experimental dos valores de ΔG_{solv} — os dados de solubilidade encontrados, entretanto, estão em contradição com os resultados obtidos pelos cálculos.

No método B3LYP, para todos os solventes, os valores de ΔG_{solv} calculados são maiores que no método RHF.

Os ΔG_{solv} da série homóloga de aminas, da propil-amina à dodecil-amina, nos três solventes, exibem sempre variação linear; o exame atento das quatro componentes do ΔG_{solv} revela que é a variação também linear das componentes de cavitação, dispersão e repulsão que, em todos os casos, confere linearidade à variação do ΔG_{solv} . Essa variação linear, no ΔG_{solv} e em suas componentes, que tem origem na adição de metileno, CH_2 , quando se passa de uma amina à outra, caracteriza a ‘contribuição de grupo’ nessa série homóloga. As discrepâncias encontradas nos ΔG_{solv} , em água, em RHF e B3LYP, podem ser explicadas de maneira genérica pela parametrização da cavidade da molécula, no PCM, a qual utiliza o método RHF, base 6-31G(d,p), solvente água e as duas primeiras aminas da série homóloga (a metil-amina e a etil-amina).

REFERÊNCIAS

- ABRAHAM, Michael. H.; WHITING, Gary. S.; FUCHS, Richard & CHAMBERS, Eric J. **Thermodynamics of Solute Transfer from Water to Hexadecane**, J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 2, 291-300, 1990. Tabela 1, coluna de Lw, p. 294.
- APLAN, F. F. & FUERSTENAU, D. W. **Principles of Nonmetallic Mineral Flotation**, em Froth Flotation-50th Anniversary Volume, D. W. Fuerstenau (ed.), p. 170-214, Nova Iorque, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1962.
- BEN-NAÏM, Arie. **Molecular Theory of Solutions**, 1th edition, Nova Iorque, EUA, Oxford University Press, 2006.
- BENTISS, F.; LAGRENÉE, M. & TRAISNEL, M. **2,5-bis(N-pyridyl)-1,3,4-Oxadiazoles as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Media**, Corrosion, Houston, EUA, 56(7), 733-742, 2000.
- http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB1292556.htm. Acessado em: 26 maio 2013.
- <http://www.chemnet.com/>. Acessado em 2006.
- DAMBORENEA, J. de; BASTIDAS, J. M. & VÁZQUEZ, A. J., **Adsorption and Inhibitive Properties of Four Primary Aliphatic Amines on Mild Steel in 2 M Hydrochloric Acid**, Electrochimica Acta, 42(3), 455-459, 1997.
- FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA G. E.; ROBB M. A.; CHEESEMAN, J. R.; ZAKRZEWSKI V. G. et alii, Gaussian 98, Revision A.7, 1998.
- GALLICCHIO, Emilio; ZHANG, Linda Yu & LEVY, Ronald M. **The SGB/NP Hydration Free Energy Model Based on the Surface Generalized Born Solvent Reaction Field and Novel Nonpolar Hydration Free Energy Estimators**, J. Comput. Chem. 23, 517-529, 2002. Dados obtidos pelos autores com Tom Halgren.
- GENTIL, Vicente, **Corrosão**, 5^a ed., Rio de Janeiro, Brasil, Editora LTC, 2007.
- GIESEN, D. J.; HAWKINS, G. D.; LIOTARD, D. A.; CRAMER, C. J. & TRUHLAR, D. G. **A Universal Solvation Model for the Quantum Mechanical Calculation of Free Energies of Solvation in Non-Aqueous Solvents**. Theor. Chem. Acc., 98, 85-109, 1997.
- GMELIN, Leopold; **Handbook of Chemistry**, vol. 10, p.147, traduzido por Henry WATTS, Londres, Inglaterra, 1856. Disponível em: <http://archive.org/details/handbookofchemis11gmeluoft>. Acessado em: 26 maio 2013.
- INCHEM. Disponível em <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics1443.htm>. Acessado em: 26 maio 2013.
- JENSEN, Frank. **Introduction to Computational Chemistry**, 2nd edition, Grã-Bretanha, John Wiley & Sons, 2007.

- KUCHITSU, K. (ed.), LANDOLT-BÖRNSTEIN: Group II: **Atomic and Molecular Physics Volume 21: Structure Data of Free Polyatomic Molecules**, Berlin, Alemanha, Springer-Verlag, 1992. Disponível em: <http://cccbdb.nist.gov/>. Acessado em: 2006.
- KUCHITSU, K. (ed.). **Structure of Free Polyatomic Molecules – Basic Data**, Berlin, Alemanha, Springer, 1998. Disponível em: <http://cccbdb.nist.gov/>. Acessado em: 2006.
- LANDOLT-BÖRNSTEIN, **Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology**, New Series, II/14a, Heidelberg, Alemanha, Springer-Verlag, 1982.
- LANDOLT-BÖRNSTEIN, **Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology**, New Series, II/19c, Heidelberg, Alemanha, Springer-Verlag, 1992.
- LAR'KIN, B. M. & ROZENFEL'D, I. L. **Correlation between the Donor Ability of Aliphatic Amines and their Effectiveness as Corrosion Inhibitors using Quantum Mechanical Calculation Data**, Zashchita Metallov, Moscou, Rússia, 12(3), 259-63, 1976.
- LEACH, Andrew R. **Molecular Modelling**, 2nd edition, Inglaterra, Prentice Hall, 2001.
- LEVINE, Ira N. **Quantum Chemistry**, 4th edition, EUA, Prentice-Hall International, 1991.
- LIDE, David R. (ed.) **Handbook of Chemistry and Physics**, 87th edition, Boca Raton, Flórida, EUA, CRC Press, 2006.
- LI, J.; HAWKINS, G. D.; CRAMER, C. J. & TRUHLAR, D. G. **Universal Reaction Field Model Based on Ab Initio Hartree-Fock Theory**, Chem. Phys. Letters, 288(2), 293-298, 1998.
- MENDES, Carmen Lucia de O.; SILVA, Clarissa O. da; SILVA, Edilson Clemente da, **Parametrizing PCM to Obtain Solvation Free Energies from Group Contributions**, J. Phys. Chem., 110, 4034-4041, 2006.
- MENDES, Juliana de Oliveira, **Determinação Teórica do Coeficiente de Partição de Imidazolinus usando o Modelo do Contínuo Polarizável (PCM)**, projeto final de curso (Graduação em Química)-Curso de Química, UFRJ, Fundão, RJ, Brasil, 2005.
- MORRISON, Robert Thornton & BOYD, Robert Neilson; **Organic Chemistry**, 6th ed., Nova Delhi, Índia, Prentice-Hall of India, 2002.
- NELSON Jr., R.D.; LIDE D. R. & MARYOTT, A. A. **Selected Values of Electric Dipole Moments for Molecules in the Gas Phase**, NSRDS-NBS10, Washington, D.C., EUA, 1967. Disponível em: <http://cccbdb.nist.gov/>; acessado em : 2006.
- OUYANG, Li; YAN, Xiaoci; YU, Xiaodong; ZHANG, Huiling; ZEN, Hui; LUO, Mingdao; YAO, Lu'an, **Studies on the Correlation between Electronic Structure and Corrosion-Inhibiting Properties of the Aliphatic Amines**, Zhongguo Fushi Yu Fanghu Xuebao, 23(6), 367-369, 2003.
- PIEROTTI, R. A. **The Solubility of Gases in Liquids**, J. Phys. Chem., 67, 1840-1845, 1963.

RALSTON, A.W.; HOERR, C.W.; POOL, W.O. & HARWOOD, H.J., **Solubilities of High Molecular Weight Normal Aliphatic Primary Amines**, J. Org. Chem. 9, 102-112, 1944.

RODRÍGUEZ-VALDEZ, L. M.; MARTÍNEZ-VILLAFANE, A. & GLOSSMAN-MITNIK, D. **Computational Simulation of the Molecular Structure and Properties of Heterocyclic Organic Compounds with Possible Corrosion Inhibition Properties**, Journal of Molecular Structure, Theochem, 713, 65-70, 2005.

RODRÍGUEZ-VALDEZ, L. M.; VILLAMISAR, W.; CASALES, M.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, J.G.; MARTÍNEZ-VILLAFANE, A.; MARTINEZ, L. & GLOSSMAN-MITNIK, D. **Computational Simulations of the Molecular Structure and Corrosion Properties of Amidoethyl, Aminoethyl and Hydroxyethyl Imidazolines**, Corrosion Science, 48, 4053-4064, 2006.

SASTRI, V. S.; ROBERGE, P. R. & PERUMAREDDI, J. R. **Selection of Inhibitors based on Theoretical Considerations**, Proc. Int. Symp., Montreal, Canadá, 1992. Disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/56692999/Corrosion-Inhibitors>. Acessado em: 26 maio 2013.

SPARTAN'02, Wavefunction, Inc., Irvine, CA, 1999-2001.

STENINA, E. V.; SVIRIDOVA, L. N.; DAMASKIN, B. B.; NEFEDKIN, S. I. & FROLOVA, N.V., **Adsorption of Long-Chain Aliphatic Amines – Components of Corrosion Inhibitors**, Russian Journal of Electrochemistry, Moscou, Rússia, 43(11), 1229-1233, 2007.

TAN, Y. J.; BAILEY, S. & KINSELLA B. **An Investigation of the Formation and Destruction of Corrosion Inhibitor Films using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)**, Corrosion Science, Amsterdã, Holanda, 38(10), 1545-1561, 1996.

TOMASI, Jacopo, **Thirty Years of Continuum Solvation Chemistry: a Review, and Prospects for the Near Future**, Theor. Chem. Acc., 112(4), 184-203, 2004.

TOMASI, Jacopo; MENNUCCI, Benedetta & CAMMI, Roberto. **Quantum Mechanical Continuum Solvation Models**, Chem. Rev., 105(8), 2999-3093, 2005.

WIKIPEDIA. Disponível em <http://en.wikipedia.org/wiki/Methylamine>. Acessado em: 26 maio 2013.