

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



## Dissertação de Mestrado

**Estudo Conformatacional e Vibracional do  
Tetraetoxisilano (TEOS)  
e seus Produtos de Hidrólise**

**Edna da Silva Machado**

São Cristóvão/SE

**Julho de 2013**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo Conformacional e Vibracional do  
Tetraetoxasilano (TEOS)  
e seus Produtos de Hidrólise**

**Edna da Silva Machado\***

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Química da UFS  
como parte dos requisitos para a  
obtenção do título de Mestre em  
Química.

**Orientador: Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmento**

**Co-orientador (a): Profa. Dra. Viviane Costa Felicíssimo**

**São Cristóvão/SE**

**Julho de 2013**

---

## **FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

M149e

Machado, Edna da Silva

Estudo conformacional e vibracional do tetraetoxisilano (TEOS) e seus produtos de hidrólise / Edna da Silva Machado ; orientador Vitor Hugo Vitorino Sarmento. – São Cristóvão, 2013.

74 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) –Universidade Federal de Sergipe, 2013.

1. Química. 2. Tetraetoxisilano. 3. Estudo conformacional. 4. Espectro vibracional. I. Sarmento, Vitor Hugo Vitorino, orient. II. Título.

CDU: 544.174.3

---

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Edna da Silva Machado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 26/07/2013.

Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmento  
DQI, UFS

Profa. Dra. Iara de Fátima Gimenez  
DQI, UFS

Prof. Dr. Freddy Fernandes Guimarães  
IQ, UFG

---

## AGRADECIMENTOS

Acima de tudo agradeço a Deus pelo valor da sabedoria, pelo dom da vida e pela fé em superar todos os meus obstáculos.

Agradeço aos meus familiares, em especial, às minhas irmãs que depositaram confiança em toda trajetória deste mestrado. Obrigada!

Ao Prof. Dr. Víctor Hugo Vitorino Sarmento pelo apoio, incentivo, amizade, sugestões e colaboração desde a graduação.

A Profa.Dra. Viviane Costa Felicíssimo pela orientação, paciência, amizade, sugestões e pela grande ajuda na realização deste trabalho. Meus agradecimentos.

A profa. Dra. Katia Julia de Almeida da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) pelas importantes sugestões e colaboração neste trabalho. Muito obrigada!

Ao professor Freddy Guimarães da Universidade Federal de Goiás (UFG) pelas sugestões oferecidas neste trabalho.

Ao meu noivo Nailton, por tudo! Pelo amor, carinho, amizade, compreensão, paciência... Muito obrigada! Você foi peça fundamental para a minha felicidade não só amorosa como também acadêmica. Te amo!

A todos os professores que contribuíram para a minha formação acadêmica e da vida. Meu muito obrigado aos professores: Iara Gimenez, Nivan Bezerra, Anne Michele, Ricardo Galdino, Marcelo Leite, Geraldo e tantos outros.

A minha amiga que conquistei no mestrado e sempre confiou em mim, Thatiana.

Aos amigos que fazem parte do LQC: Danylo, Diogo, Aloisio, Amanda e Manoel.

Aos meus amigos de sempre: Josi, Amanda Vasconcelos, Alyson, Jannypher, Chimbinha (José Arnaldo), Camila, Camila Maria, Cléber, Jonas, Rafael, Analice, Bianca, Alisson e Dayane. Valeu galerinha, amo vocês!

À instituição financiadora da bolsa de mestrado: CAPES.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho. Muito obrigada!

---

## ÍNDICE

<b>Lista de Figuras</b>	vii
<b>Lista de Tabelas</b>	viii
<b>Lista de Siglas</b>	ix
<b>Resumo</b>	x
<b>Abstract</b>	xi
<b>Capítulo 1 – Introdução</b>	
1. Introdução	13
<b>Capítulo 2- Objetivos</b>	
2. Objetivos	20
2.1. Objetivo Geral	20
2.2. Objetivos Específicos	20
<b>Capítulo 3 – Metodologia</b>	
3. Metodologia	22
3.1. Método Hartree-Fock (HF)	22
3.2. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	27
3.3. Funções de bases	29
<b>Capítulo 4 – Resultados e Discussão</b>	
4. Resultados e Discussão	34
4.1. TEOS	34
4.2. Hidrólise Completa do TEOS	37
4.2.1. Estruturas conformacionais e curvas de energia potencial para o Si(OH) <sub>4</sub>	38
4.2.2. Estudo vibracional para o Si(OH) <sub>4</sub>	51
4.3. Hidrólise Incompleta do TEOS	59
<b>Capítulo 5 – Conclusão</b>	68
<b>Referências Bibliográficas</b>	70

---

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 4.1.</b> Estrutura Conformacional do TEOS (simetria S <sub>4</sub> ).	35
<b>Figura 4.2.</b> Estrutura do Si(OH) <sub>4</sub> pertencente ao grupo de simetria D <sub>2d</sub> na conformação eclipsada. Os átomos de hidrogênio 8 e 9 estão encobertos pelos átomos de oxigênio 4 e 5, respectivamente.	38
<b>Figura 4.3.</b> Estrutura do Si(OH) <sub>4</sub> com conformação estrelada em (a) eeclipsada (b).	39
<b>Figura 4.4.</b> Curva de energia potencial para diferentes confôrmeros do Si(OH) <sub>4</sub> . Os grupos OH das estruturas com simetrias C <sub>2v</sub> e C <sub>s</sub> são marcados por * quando os mesmos apresentam uma conformação estrelada, enquanto os grupos OH sem marcação para estas simetrias correspondem a uma conformação eclipsada.	42
<b>Figura 4.5.</b> Estrutura conformacional de simetria C <sub>s</sub> . Os grupos OH marcados por * apresentam conformação estrelada, enquanto o grupo OH sem marcação corresponde a uma conformação eclipsada. Nesta figura, o átomo H9 está encoberto pelo átomo O5.	43
<b>Figura 4.6.</b> Barreira de energia rotacional referente aos confôrmeros do Si(OH) <sub>4</sub> de simetria C <sub>s</sub> . Curva de energia potencial obtida para um conjunto dos parâmetros geométricos do esqueleto molecular congelado do Si(OH) <sub>4</sub> distinto ao utilizado na Figura 4.4.d	45
<b>Figura 4.7.</b> Barreiras de energias rotacionais referentes aos confôrmeros do Si(OH) <sub>4</sub> de simetria C <sub>s</sub> . Sobreposição das curvas de energia potencial	48
<b>Figura 4.8.</b> Curvas espectroscópicas nos diferentes grupos pontuais D <sub>2d</sub> , S <sub>4</sub> , C <sub>2v</sub> e C <sub>s</sub>	56
<b>Figura 4.9.</b> Estruturas conformacionais de partida, S <sub>4</sub> e D <sub>2d</sub> estrelada do produto de hidrólise completa, o Si(OH) <sub>4</sub> .	59
<b>Figura 4.10.</b> Estruturas de equilíbrio para os produtos de hidrólise incompleta do TEOS com seus respectivos grupos pontuais e valores de energia, em Hartree.	60
<b>Figura 4.11.</b> Estruturas de equilíbrio do sistema Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4-n</sub> (OH) <sub>n</sub> com seus respectivos valores de comprimento de ligação em Angstrom e ângulos de ligação em graus. <b>a)</b> n=1, <b>b)</b> n=2, <b>c)</b> n=3, <b>d)</b> n=4.	63
<b>Figura 4.12.</b> Espectros vibracionais do sistema Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4-n</sub> (OH) <sub>n</sub> , n=1-4, com destaque para o modo vibracional v <sub>as</sub> Si-OX, (X=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , H)	64

---

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1.</b> Funções de base e modo da descrição dos orbitais atômicos. Tabela retirada da referência [55].	32
<b>Tabela 4.1.</b> Parâmetros geométricos otimizados no nível de cálculo B3LYP do TEOS em diferentes conjuntos de bases.	36
<b>Tabela 4.2.</b> Estruturas conformacionais do Si(OH) <sub>4</sub> com os seus respectivos grupos pontuais e valores de energias, em Hartree.	48
<b>Tabela 4.3.</b> Parâmetros geométricos otimizados no nível B3LYP para os confôrmeros do Si(OH) <sub>4</sub> em cada grupo pontual.	50
<b>Tabela 4.4.</b> Modos vibracionais para a molécula do Si(OH) <sub>4</sub> em diferentes grupos pontuais.	54
<b>Tabela 4.5.</b> Tabela de correlação entre espécies de D <sub>2d</sub> , S <sub>4</sub> , C <sub>2v</sub> e C <sub>s</sub> .	57

---

## **LISTA DE SIGLAS**

TEOS	Tetraetoxisilano
IV	Espectroscopia na região do Infravermelho
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
B3LYP	Funcional Híbrido: Becke, Lee-Yang-Parr
TMOS	Tetrametoxisilano
LDA	Local Density Approximation ou Aproximação da Densidade Local
GGA	Generalized Gradient Approximation ou Aproximação generalizada do Gradiente da Densidade
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals ou Combinação Linear de Orbitais Atômicos
STO	Slater Type Orbital ou Orbitais do tipo Slater
GTO	Gaussian Type Orbitals ou Orbitais do tipo Gaussianas

---

## RESUMO

Uma ampla série de trabalhos contendo redes de ligações SiO têm sido desenvolvidos nos últimos anos, pelo fato destas ligações estarem presentes em diversos materiais inorgânicos. O processo de formação destas redes SiO é conhecido como tecnologia sol-gel, o qual apresenta moléculas contendo o grupo funcional silanol como uma das mais importantes espécies intermediárias formadas. Devido à importância industrial desse processo, neste trabalho foi abordado um estudo teórico e computacional sistemático sobre a variação conformacional e vibracional do tetraetoxisilano(TEOS) e seus produtos de hidrólise completa e incompleta, para isso o método teórico DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) foi usado. Em um primeiro momento, neste estudo, os diversos confôrmeros do ácido silícico,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , foram obtidos considerando os grupos de simetria  $D_{2d}$ ,  $S_4$ ,  $C_{2v}$  e  $C_s$ . Essas estruturas foram investigadas utilizando diferentes critérios de rotação para a geração das curvas de energia potencial, que posteriormente, tiveram suas geometrias otimizadas. Os resultados obtidos na análise das curvas de energia potencial bem como os cálculos de otimização de geometria permitiram-nos identificar a estrutura de grupo pontual  $S_4$  como sendo o confôrmero mais estável em energia para o produto de hidrólise completa do  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Posteriormente, um estudo vibracional foi realizado para os confôrmeros mais estáveis de cada grupo de simetria  $D_{2d}$ ,  $S_4$ ,  $C_{2v}$  e  $C_s$ . Os resultados obtidos mostraram que a aparência dos espectros de infravermelho, no intervalo entre  $700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , apresentou características diferentes no sentido do decréscimo de simetria dos grupos pontuais, provocados pelo desdobramento de alguns modos ativos no infravermelho nos grupos pontuais  $C_{2v}$  e  $C_s$ . Em um segundo momento, um estudo conformacional foi realizado para se obter as geometrias dos produtos de hidrólise incompleta do TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}(\text{OH})_n$ , com  $n=1\text{-}3$ . Essas geometrias foram otimizadas e, em seguida, uma análise espectroscópica foi elaborada para os sistemas moleculares mais estáveis. Os resultados obtidos são comparados com o ácido silício e mostraram um deslocamento batocrômico da frequência do modo vibracional  $\nu_{as}\text{ SiO}$  medida que grupos etóxi ( $\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ ) vão sendo substituídos por grupos menos volumosos, o hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ ).

Palavras chave: Tetraetoxisilano (TEOS),  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}(\text{OH})_n$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , DFT, estudo conformacional, espectro vibracional.

---

## ABSTRACT

Several studies have long been carried out for inorganic compounds involving a net of SiO chemical bonds. This is due to fact of these chemical bonds be present in high number of many inorganic materials. The formation process of these compounds involving SiO bonds is well-known as sol-gel technology, which give rises to the molecular systems containing the silanol functional group as one of most important intermediate species of the process. Due to major industrial importance of process, a systematic theoretical studied based on DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) methodology was performed to evaluate the conformational and vibrational variation of tetraethoxysilane (TEOS) and its complete and incomplete hydrolysis products. First of all, a conformational analysis was done considering several conformers of silicic acid,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , which was obtained using the following point group symmetry:  $\text{D}_{2d}$ ,  $\text{S}_4$ ,  $\text{C}_{2v}$  e  $\text{C}_s$ . These structures were investigated by using different rotations for the formation of the potential energy curves, where the most stable geometry was later optimized. These results indicate the  $\text{S}_4$  conformer as the global minimum structure for complete hydrolysis product,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . At a later time, frequency calculations were performed to investigated the harmonic vibrational spectra of the most stable conformers within the  $\text{D}_{2d}$ ,  $\text{S}_4$ ,  $\text{C}_{2v}$  e  $\text{C}_s$  symmetry point groups. The obtained results pointed out that the perfil of vibration spectra, between  $700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , shows different characteristics along the decrease of the point group symmetry, which is indicated by the formation of the two active frequency models in  $\text{C}_{2v}$  and  $\text{C}_s$  structures. In a second part of this study, a conformational study was carried out to obtain the geometries of the incomplete hydrolysis products of TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}(\text{OH})_n$ , with  $n=1\text{-}3$ . Geometry optimization and vibrational calculations were performed for these structures. The main results are compared with the silicic acid and indicate a hypsometric shift of vibrational mode  $\nu_{as}$  SiO as the etoxy group ( $\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ ) is substituted by smaller hydroxil groups ( $\cdot\text{OH}$ ).

Keywords: Tetraethoxysilane (TEOS),  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}(\text{OH})_n$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , DFT, conformationalstudy, vibrational spectrum.

---

# **Capítulo 1:**

---

## **Introdução**

---

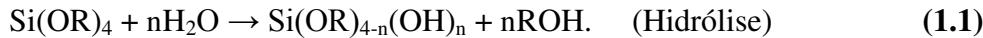
## 1. Introdução

Os alcoxisilanos são largamente usados na tecnologia do processo sol-gel como precursores para obtenção de materiais cerâmicos, vidros de alta qualidade, fibras e filmes finos de materiais híbridos orgânico-inorgânico, sendo o alcoxisilano a parte inorgânica deste híbrido. O processo sol-gel inicia-se pela formação do sol, que é definido como uma suspensão coloidal onde a fase dispersa é tão pequena (dimensão entre 1 e 100 nm) que as forças gravitacionais são desprezíveis e as interações são dominadas por forças de curto alcance como as forças de van der Waals [1,2]. Esse método é muito versátil e tem sido bastante utilizado na produção de diversos tipos de materiais, uma vez que pequenas modificações nas sínteses destes materiais como a redução na temperatura de processamento, podem acarretar em mudanças nas características morfológicas do produto obtido, sendo esta, uma das principais vantagens que este método oferece [3].

A tecnologia sol-gel é baseada em duas etapas fortemente dependentes dos parâmetros que norteiam a caracterização do material obtido, sendo elas a hidrólise seguida pela etapa de condensação do precursor alcoxisilano. Dentre os precursores moleculares mais utilizados nestas etapas, devido à sua facilidade de reagirem com a água, destacam-se os alcóxidos do tipo  $M(OR)_n$ , onde M representa o metal ou metaloide, geralmente átomos de Si, Sn, Ti, Vn, Zr ou Al, R é o grupamento alquila e n a valência do metal ou metaloide [1,4,5]. De fato, o alcóxido de silício é o mais empregado, devido à alta eletronegatividade do átomo de silício quando comparada aos demais alcóxidos, o que o torna menos suscetível ao ataque nucleofílico, possibilitando um maior controle de velocidade frente às etapas do processo sol-gel[1,5]. Os exemplos mais comuns de alcóxidos de silício utilizados como precursores no processo sol-gel são aqueles com grupos metóxi ( $\cdot OCH_3$ ) e etóxi ( $\cdot OCH_2CH_3$ ) em sua estrutura molecular, sendo este último referente ao tetraetoxisilano ou TEOS,  $Si(OCH_2CH_3)_4$ , que é considerado o mais utilizado na tecnologia sol-gel pelo largo emprego direcionado à obtenção de materiais que exigem a presença do átomo de silício [6].

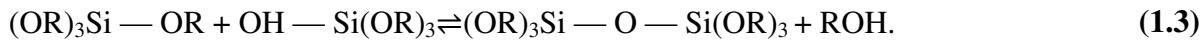
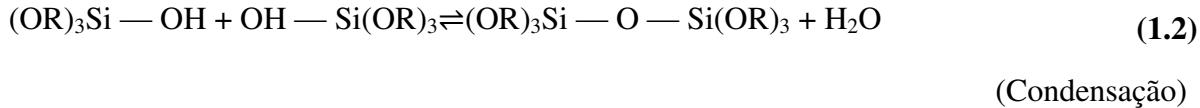
---

A etapa de hidrólise de um alcóxido de silício geralmente ocorre pelo ataque nucleofílico do átomo de oxigênio contido na água ao átomo de silício, ocorrendo a substituição do(s) grupo(s) OR por OH [1-7]de acordo com a reação:



A reação de hidrólise poderá ser completa, se todos os grupos OR forem substituídos por grupos OH, ou incompleta, se houvera substituição parcial dos grupos OR, a depender da quantidade de água e do catalisador utilizado [7]. Na hidrólise completa do alcóxido de silício, forma-se o produto  $\text{Si(OR)}_{4-n}(\text{OH})_n$ , com  $n= 4$ , ou seja  $\text{Si(OH)}_4$ , chamado de ácido silícico. Para a reação de hidrólise incompleta, os produtos formados são  $\text{Si(OR)}_{4-n}(\text{OH})_n$ , com  $n=1,2,3$ . Quando o precursor alcóxido é o TEOS, podem ser formados os seguintes produtos de hidrólise incompleta:  $\text{Si(OCH}_2\text{CH}_3)(\text{OH})_3$ ,  $\text{Si(OCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$  e  $\text{Si(OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{OH})$ .

A etapa reacional correspondente à condensação implica na formação de diferentes produtos, podendo haver a liberação de uma molécula de água, reação de olação (1.2), ou de um álcool, reação de Oxolação (1.3), [8], de acordo com as equações químicas a seguir:



À medida que as reações de condensação vão ocorrendo são formadas estruturas tridimensionais unidas por ligação siloxano (Si-O-Si). O tetraetoxisilano por ser um alcóxido de silício com uma funcionalidade igual a 4 crescerá de forma tridimensional, formando uma estrutura complexa ramificada [8,9].

Dentre as etapas citadas acima, a principal e mais conhecida é a etapa de hidrólise. Sua importância se justifica pelo fato da reação de condensação começar antes mesmo do término da reação de hidrólise, tornando o mecanismo de reação bastante complexo para ser entendido. Com isso, a etapa de hidrólise é fundamentada pelo interesse na compreensão da morfologia dos produtos formados, bem como no entendimento das

---

mudanças nos espectros vibracionais em diferentes razões H<sub>2</sub>O/Si [10], sendo este o principal fator influenciador na substituição total ou parcial dos grupos alcoxisilanos (Si-OR, onde R=CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) pelos grupos reativos (Si-OH).

As estruturas moleculares geradas durante a hidrólise do TEOS, como mostradas anteriormente, são: o ácido silícico quando a hidrólise é completa, Si(OH)<sub>4</sub>, e os produtos de hidrólise incompleta como o Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(OH)<sub>3</sub>, o Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> e o Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH). Do ponto de vista quantitativo, o ácido silícico apresenta uma estrutura com um número menor de átomos quando comparada aos demais produtos de hidrólise. Desta forma, um estudo sistemático minucioso estrutural e vibracional foi realizado para oSi(OH)<sub>4</sub>. Esperamos que essa investigação computacional sirva para entendimento dos demais produtos do ponto de vista qualitativo, uma vez que todos os produtos de hidrólise apresentam em sua estrutura molecular o grupo reativo Si-O-H. Além do mais, a molécula do ácido silícico, Si(OH)<sub>4</sub>, é a menor estrutura molecular que contém o tetraedro SiO<sub>4</sub> [11]. Portanto, essa molécula é adequada para realizar estudos de parâmetros geométricos de sistemas mais complexos. Como exemplo, comprimentos e ângulos de ligação entre grupos disiloxil (Si-O-Si), presentes em espécies moleculares formadas a partir da polimerização do Si(OH)<sub>4</sub> [12], contidos em silicatos, e do grupo reativo (Si-OH). O ácido silícico, por sua vez, é utilizado como modelo para estudos de superfícies de sílica, com aplicação em zeólitas [13-15], bem como da influênciana formação, transformações de numerosas propriedades das superfícies de óxidos de ferro incluindo na mineralogia [16,17], além de ser estudado em superfície de sítios ativos [18]. O grande interesse industrial do Si(OH)<sub>4</sub> é devido principalmente à sua alta capacidade de sofrer um processo de polimerização formando, assim, a seguinte cadeia polimérica (Si-O)<sub>n</sub> [19-12].

O estudo detalhado dessa molécula permite-nos entender as etapas de reação, as estruturas geométricas bem como os aspectos vibracionais das moléculas formadas durante a polimerização dos alcoxisilanos. Em particular, McIntosh e colaboradores (2010) [22], retrataram a importância dos estudos vibracionais da molécula do Si(OH)<sub>4</sub> para o entendimento dos processos geoquímicos descritos na polimerização de silicatos. É importante ressaltar que a espectroscopia vibracional é capaz de monitorar todo processo sol-gel, desde a etapa de hidrólise até o desaparecimento dos grupos reativos Si-OH na

---

etapa de condensação, obtendo informações importantes sobre o mecanismo de reação bem como sobre a caracterização do produto gerado durante o processo [23]. Algumas mudanças nos espectros vibracionais são observadas na substituição dos grupos etóxi ( $\cdot\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) pelos grupos hidroxil durante a etapa de hidrólise do  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOS). Tentativas de caracterização destes compostos através da atribuição de bandas IR (espectroscopia do infravermelho, do inglês infra-red) na frequência vibracional relacionada ao estiramento assimétrico Si-O ( $\nu_{\text{as}}$  Si-O) foram observadas para os produtos gerados durante o processo de hidrólise [24]. Porém, existem algumas dificuldades na caracterização destes compostos, uma delas refere-se a forte interação do modo  $\nu_{\text{as}}$  Si-O com outros modos vibracionais, principalmente com o modo de deformação angular Si-OH ( $\delta$  Si-OH), além da escassez dos dados experimentais destes compostos, devido à tendência de uma rápida condensação. Desta forma, o conhecimento individual de cada um dos produtos pode ser útil para solucionar tais problemas [24].

Uma das alternativas utilizadas para caracterizar os produtos de hidrólise do TEOS e demais precursores alcoxisilanos está relacionado ao uso de métodos da química computacional que, juntamente com o surgimento de computadores cada vez mais sofisticados, tornou possível estudar com certo nível de precisão os espectros vibracionais do sistema  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}(\text{OH})_n$ , com n variando entre 1-4.

Estudos teóricos dedicados à descrição estrutural e vibracional do TEOS e de seus produtos de hidrólise são pouco vistos na literatura, porém para o produto de hidrólise completa deste alcoxisilano, o  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , um número significativo de trabalhos são encontrados [11-14, 17, 22, 24-32]. Ferris (1992) [25] aborda um estudo conformacional e vibracional desta molécula em diferentes grupos pontuais. McIntosh e colaboradores (2011)[22] descreveram o efeito da substituição do hidrogênio da molécula do ácido silícico por deutério no espectro vibracional do mesmo, bem como as mudanças nos parâmetros geométricos do  $\text{Si}(\text{OH})_4$  ao serem acrescentadas funções adicionais ao conjunto de base utilizado no método teórico [11]. Outros estudos encontrados na literatura foram realizados sobre outro alcoxisilano, o tetrametoxisilano (TMOS),  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ [24,33-37], os quais auxiliam na descrição dos resultados obtidos para o TEOS. Alguns desses estudos relatam um estudo conformacional e vibracional dos produtos formados durante o processo de

---

hidrólise [24,33] do TMOS. O primeiro estudo [24] é puramente teórico e aborda a mudança no espectro vibracional durante este processo, mostrando as geometrias de equilíbrio e os modos vibracionais das espécies envolvidas no processo de hidrólise do TMOS, descrevendo com detalhes a mudança ocorrida nos espectros vibracionais em fase gasosa durante a substituição de grupos metil e/ou metóxi por grupos hidroxil. O segundo estudo [33] compara os resultados experimentais com aqueles desenvolvidos computacionalmente para os produtos de hidrólise em fase gasosa. Tais artigos utilizam o método computacional DFT/B3LYP/6-31G(d). Desta forma, estes artigos servem para o entendimento do estudo teórico dos produtos de hidrólise do TEOS na descrição dos espectros vibracionais em diferentes conformações.

Diante dos resultados encontrados na literatura, neste trabalho de mestrado nós propusemos inicialmente um estudo conformacional para o produto de hidrólise completa do TEOS, o ácido silícico. Posteriormente, os espectros vibracionais em fase gasosa das conformações mais estáveis em energia são calculados a fim de averiguar o perfil dos espectros vibracionais desse sistema pouco conhecido. Em um segundo momento, um estudo comparativo foi feito dos espectros vibracionais em fase gasosa tanto do ácido silícico quanto para os demais produtos de hidrólise,  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{OH})_3$ ,  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$  e  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{OH})$ . As mudanças ocorridas foram observadas durante o processo de substituição dos grupos etóxi pelos grupos hidroxil para o modo vibracional  $\nu_{as}$  Si-O. As características observadas nos espectros teóricos dos produtos de hidrólise do TEOS auxiliam os experimentalistas a caracterizar o produto gerado durante esta etapa do processo sol-gel [24].

O presente texto de dissertação do mestrado está organizado em cinco capítulos. Este primeiro capítulo traz uma breve introdução sobre a química do processo sol-gel, apresentando conceitos primordiais para o entendimento de um estudo da etapa de hidrólise do principal precursor alcoxisilano utilizado neste processo. Os objetivos do trabalho estão expostos no segundo capítulo. No capítulo 3 será abordada uma breve apresentação dos principais métodos da química quântica que foram utilizados nesse estudo, expondo os conceitos envolvidos no método Hartree-Fock, na Teoria do Funcional da Densidade, e por último uma análise sobre funções de bases. Os resultados são apresentados no capítulo 4,

---

incluindo os dados de um estudo conformacional e vibracional para o ácido silícico até uma análise comparativa dos espectros vibrationais do mesmo com os demais produtos de hidrólise obtidos. No capítulo 5 serão apresentadas as principais conclusões deste trabalho.

---

## **Capítulo 2:**

# **Objetivos**

---

## **2. Objetivos**

### **2.1.Objetivo Geral**

O presente trabalho tem como objetivo principal realizar um estudo conformacional e vibracional para o tetraetoxisilano(TEOS) e os seusprodutos de hidrólise,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 \cdot \text{n(OH)}_n$ , com n=1-4. Esse estudo foi realizado utilizando cálculos computacionais baseados no método teórico DFT/B3LYP/6-311+G(d, p). Uma análise detalhada foi realizada sobre a mudança no perfil dos espectros vibracionais devido à substituição completa e/ou parcial dos grupos etóxi pelos grupos hidroxil neste alcoxisilano.

### **2.2.Objetivos Específicos**

Os objetivos específicos apresentados neste trabalho são:

- Realizar um estudo conformacional para o produto da hidrólise completa do TEOS, ou seja, o ácido silícico,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .
- Analisar os modos e o perfil dos espectros vibracionais em fase gasosa para os confôrmeros mais estáveis em energia do ácido silícico, $\text{Si}(\text{OH})_4$ , considerando o sentido da quebra de simetria  $\text{D}_{2d} \rightarrow \text{S}_4 \rightarrow \text{C}_{2v} \rightarrow \text{C}_s$ .
- Observar o comportamento da estrutura molecular dos diferentes produtos de hidrólise incompleta do TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}(\text{OH})_n$ , com n variando entre 1 e 3.
- Comparar os espectros vibracionais para os produtos de hidrólise do TEOS,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{OH})_3$ ,  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$  e  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{OH})$  observando as mudanças ocorridas durante o processo de substituição dos grupos etóxi pelos grupos hidroxil para o modo vibracional  $v_{as}$  Si-O.

---

# **Capítulo 3:**

---

## **Metodologia**

---

### **3. Metodologia**

O enorme progresso alcançado pelos métodos teóricos da química computacional juntamente com o incrível avanço tecnológico dos computadores disponíveis atualmente (com altas capacidades de armazenamento e processamento de dados) tornaram os cálculos de mecânica quântica uma ferramenta valiosa que permite auxiliar e esclarecer diversas questões científicas. Alguns motivos justificam o grande investimento nesta área de pesquisa, dentre eles destaca-se a possibilidade de interpretar os dados experimentais, escolhendo um nível de exatidão que seja adequado ao estudo e as propriedades desejadas [38].

Os métodos computacionais podem ser usados na obtenção de parâmetros geométricos, frequências vibracionais, dados energéticos, propriedades termodinâmicas até o estudo de distribuição de cargas (momento dipolar e polarizabilidade), dentre outras propriedades. Para o cálculo destas propriedades podem ser utilizados diversos métodos teóricos que compreendem desde os métodos ab initio, que engloba, por exemplo, o método Hartree- Fock e o método da Teoria do Funcional de Densidade (do inglês, Density Functional Theory - DFT), e os métodos semiempíricos. No contexto deste trabalho, será descrito o método Hartree-Fock e posteriormente uma descrição da Teoria do Funcional da Densidade.

#### **3.1.Método Hartree- Fock (HF)**

A equação de Schrödinger independente do tempo (3.1) não possui solução analítica para sistemas moleculares ou multieletrônicos. Para a obtenção de uma resolução possível desta equação torna-se necessária a utilização de aproximações e simplificações [41-44]. Assim, a equação de Schrödinger independente do tempo é escrita como:

$$\mathbf{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (3.1)$$

---

onder refere-se às coordenadas dos elétrons; R às coordenadas dos núcleos para um sistema independente do tempo e H é o operador Hamiltoniano que atua na função de onda  $\psi$  a qual depende exclusivamente das coordenadas espaciais dos elétrons e núcleos, resultando na própria função de onda e na energia total do sistema, E.

O Hamiltoniano para uma molécula com n elétrons e N núcleos é definido de acordo com a seguinte equação:

$$H = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \frac{1}{r_{ij}}, \quad (3.2)$$

onde

$$-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad \text{é o termo de energia Cinética dos elétrons;}$$

$$-\sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \quad \text{é o termo de energia Cinética dos núcleos;}$$

$$-\sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad \text{é o termo de energia potencial de atração núcleo-elétron;}$$

$$+\sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \text{é o termo de energia potencial de repulsão núcleo-núcleo;}$$

$$+\sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{é o termo da energia potencial de repulsão elétron-elétron.}$$

Na expressão (3.2), os termos  $\nabla_i^2$  e  $\nabla_A^2$  referem-se aos operadores Laplacianos correspondentes às coordenadas do i-ésimo elétron e dos núcleos A, respectivamente;  $M_A$  é a massa do núcleo A,  $Z_A$  e  $Z_B$  são os números atômicos de A e B; sendo r as coordenadas dos elétrons e R as coordenadas dos núcleos.

Pode-se reescrever esta equação como:

$$H = T_N + T_e + V_{eN} + V_{NN} + V_{ee}, \quad (3.3)$$

onde  $T_N$  é o operador de energia cinética nuclear,  $T_e$  é o operador de energia cinética eletrônica,  $V_{eN}$  operador referente à atração núcleo-elétron,  $V_{NN}$  operador de energia potencial referente à repulsão núcleo-núcleo e  $V_{ee}$  operador de energia potencial repulsiva elétron-elétron.

Como fora explicado, para a solução da equação de Schrödinger independente do tempo (3.1), é necessário atribuir aproximações, dentre elas destaca-se a aproximação de Born-Oppenheimer. Com essa aproximação a energia cinética dos núcleos pode ser desprezada, pelo fato da massa do elétron ser muito menor do que a do núcleo, logo a velocidade dos elétrons é superior a dos núcleos [41]. Dessa forma, a energia cinética dos núcleos,  $T_N$ , é desprezível e o termo referente à interação de repulsão núcleo-núcleo,  $V_{NN}$ , é uma constante.

Usando essa aproximação, tem-se que o Hamiltoniano total é:

$$H = H_{ele} + V_{NN}, \quad (3.4)$$

onde o Hamiltoniano eletrônico é dado por:

$$H_{ele} = T_e + V_{eN} + V_{ee} \rightarrow H_{ele} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \frac{1}{r_{ij}}. \quad (3.5)$$

Desta forma, a equação de Schrödinger passa a ser resolvida em base do Hamiltoniano eletrônico, onde a  $E_{ele}$  depende parametricamente das coordenadas nucleares.

$$H_{ele} \psi_{ele} = E_{ele} \psi_{ele}. \quad (3.6)$$

Desta forma, a energia total,  $E_{tot}$ , é dada por:

$$E_{tot} = E_{ele} + V_{NN}. \quad (3.7)$$

Sabe-se, que a função de onda para um sistema multieletônico obedece ao princípio da exclusão de Pauli, o qual descreve que em um mesmo sistema não pode existir duas ou mais partículas com todos os números quânticos iguais [39,41]. Diante deste fato, a função de onda desse sistema deve ser antissimétrica com relação à troca de dois elétrons quaisquer. Assim, podemos construir a função de onda antissimétrica para um sistema de n elétrons como uma função determinantal. Neste caso estes determinantes são chamados de determinantes de Slater:

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_n(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_n(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_n) & \chi_2(x_n) & \cdots & \chi_n(x_n) \end{vmatrix}. \quad (3.8)$$

Neste determinante, o termo  $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ , corresponde ao fator de normalização para  $\psi_0$ , enquanto que os termos  $\chi$ 's são ortonormais e representam as chamadas funções spin-orbitais, pois são um produto de uma função orbital  $\chi$  por uma função de spin ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) [39].

No método Hartree-Fock fazem-se várias aproximações, como já relatado anteriormente. Além dessas aproximações é conveniente dividir o operador Hamiltoniano em duas partes, sendo que uma parte está relacionada ao termo onde só aparecem operadores de 1 elétron e o outro termo referente aos operadores de 2 elétrons:

$$H = O_1 + O_2 \quad . \quad (3.9)$$

O operador de 1 elétron é representado por:

$$O_1 = \sum_{i=1}^n h(i), \quad (3.10)$$

---

onde:

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{1}{r_{iA}}. \quad (3.11)$$

Já o operador de 2elétrons é descrito como:

$$O_2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}. \quad (3.12)$$

Diversos formalismos matemáticos são feitos diante das operações descritas anteriormente, com o intuito de obter uma equação de autovalores para os spin-orbitais moleculares [39-44]. Esses spin-orbitais descritos no método Hartree-Fock(HF), é construído com base no princípio do variacional, o qual fundamenta que a energia do estado fundamental de uma função de onda normalizada e que satisfaz as condições de contorno, apresentará um valor superior ou igual à energia para uma função de onda exata [39], ou seja,

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle \geq E_{exata}. \quad (3.13)$$

Dante deste fato, a melhor função de onda descrita pelo teorema do variacional é aquela que leva a um valor mínimo para o funcional dos spin-orbitais moleculares, o qual é obtido sob a condição de que os spin-orbitais sejam ortonormais [39]. Com isso, este problema é solucionado utilizando a técnica dos multiplicadores de Lagrange, que possui a função de minimizar a função de onda resultante (funcional).

Vários procedimentos matemáticos são feitos até chegar à equação canônica de Hartree-Fock:

$$F(1)\chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1), \quad (3.14)$$

---

ondeque  $F(l)$  é o operador de Fock atribuído ao spin-orbitais  $\chi_a(l)$  e  $\varepsilon_a$  é a energia orbital aplicada aos próprios spin-orbitais. O operador de Fock pode ser escrito da seguinte maneira:

$$F(l) = h(l) + \sum_{b=1}^n [J_b(l) - K_b(l)] , \quad (3.15)$$

onde os termos  $J_b(l)$  e  $K_b(l)$  são chamados de operadores de Coulomb e de troca, respectivamente [43].

$$J_b(l)\chi_a(l) = \langle \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(2) \rangle \chi_a(l), \quad (3.16)$$

$$K_b(l)\chi_a(l) = \langle \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(2) \rangle \chi_b(l). \quad (3.17)$$

A energia eletrônica total é dada pela soma das energias orbitais ( $\varepsilon_a$ ) do sistema:

$$E = \sum_{a=1}^n \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \langle \chi_a(l) | \sum_{b=1}^n [J_b(l) - K_b(l)] | \chi_a(l) \rangle . \quad (3.18)$$

A aproximação de Hartree-Fock trata os elétrons de forma independente. A repulsão eletrônica sentida por um elétron é incluída como uma média para o movimento dos outros  $n-1$  elétrons, sendo necessário que métodos pós-Hartree-Fock sejam utilizados.

### 3.2. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é um método quântico que estuda os sistemas interagentes apresentando como principal variável a densidade eletrônica, o que difere dos outros métodos quânticos que se baseiam na função de onda como variável principal [38-48]. Uma aproximação dos estudos quânticos baseados na densidade eletrônica foi proposta por Thomas e Fermi em 1927, a qual empregou um modelo

---

estatístico para a aproximação da distribuição dos elétrons nos átomos [48,49]. Este modelo é considerado o precursor da Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Por volta da década de 60, dois pesquisadores Hohenberg e Kohn propuseram um estudo onde a energia exata de um sistema de muitos corpos pode ser determinada através de sua densidade eletrônica, como é visto na equação a seguir [50]:

$$E_v[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r)dr + F[\rho], \quad (3.19)$$

onde  $v(r)$  representa o potencial externo e  $F[\rho]$  o funcional universal que depende da densidade eletrônica,  $\rho$ .

Para estabelecer a dependência da densidade com a energia, dois teoremas foram propostos por Hohenberg-Kohn [38, 50]:

### I. Teorema:

O potencial externo  $v(r)$  sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho(r)$  somado à uma constante.

Desta forma, este teorema relata que a energia pode ser escrita como um funcional único da densidade eletrônica:

$$E = E_v[\rho]. \quad (3.20)$$

### II. Teorema:

Dada uma aproximação da densidade eletrônica  $\tilde{\rho}$ , tal que  $\tilde{\rho} \geq 0$  e  $\int \tilde{\rho}(r)dr = n$  temos que  $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0$ . Portanto, a verdadeira densidade é aquela que minimiza o funcional da energia.

Com isso, podemos definir um funcional universal de acordo com a seguinte equação:

$$F[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle. \quad (3.21)$$

Porém, o teorema de Hohenberg-Kohn não justifica a forma da dependência do funcional de energia como a densidade eletrônica, apenas relata que o funcional existe. Desta forma, Kohn e Sham [51] estabeleceram um método para calcular a densidade eletrônica  $\rho$ , e posteriormente calcular a energia em função da própria densidade.

O teorema de Kohn-Sham descreve o funcional de energia com base no formalismo de que as partículas sejam independentes:

$$E_{KS} = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \int v(r)\rho(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad (3.22)$$

onde  $T_s[\rho]$  é o funcional de energia cinética de um sistema de partículas não-interagentes, porém, com a mesma densidade eletrônica do sistema interagente. No termo  $E_{xc}[\rho]$ , o qual é chamado de energia de troca-correlação, é incluído o termo de interação elétron-elétron e a parte residual da energia cinética  $T[\rho] - T_s[\rho]$ , onde  $T[\rho]$  corresponde a energia cinética exata em um sistema de elétrons interagentes, [38,51].

Minimizando esse funcional em relação à densidade, obtém-se a equação que descreve os orbitais Kohn-Sham [38]:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef} \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (3.23)$$

onde o potencial efetivo,  $v_{ef}$ , é descrito por:

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r - r_1|} dr_1 + v_{xc}(r). \quad (3.24)$$

Na equação 3.23 os termos  $\varepsilon_i$  e  $\psi_i$  referem-se aos autovalores e as autofunções de Kohn-Sham, respectivamente.

Portanto, a forma final para a energia total do estado fundamental na aproximação de Kohn-Sham é dada por:

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r)v_{xc}(r)dr. \quad (3.25)$$

---

Dante do formalismo desta equação, é conveniente ressaltar que o termo referente à energia de troca e correlação  $E_{xc}$  não é conhecida. Com isso, é necessário determinar uma boa aproximação para o termo de correlação e troca para que seja possível resolver a energia total determinada por Kohn-Sham.

As principais aproximações utilizadas para determinar o termo de correlação e troca na DFT são a Aproximação da Densidade Local (LDA), a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) e os Funcionais Híbridos. Dentre estas aproximações cabe destacar o funcional híbrido, que é uma combinação linear da energia de troca obtida no método Hartree-Fock, com as energias de troca e correlação obtidas na LDA e GGA[41]. Atualmente o funcional que tem se destacado é o funcional B3LYP (Becke, Lee-Yang-Parr) [52], sendo esse o funcional utilizado nesse trabalho.

### 3.3. Funções de bases

Um dos maiores desafios enfrentados no método Hartree-Fock é a escolha de funções matemáticas que representem os orbitais moleculares propostos neste modelo [42]. Com este fato, Roothan [53] relatou que os orbitais de Hartree-Fock poderiam ser descritos por uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO – do inglês “Linear Combination of Atomic Orbitals”) ou funções de bases. Desta forma, os orbitais moleculares,  $\psi_i$ , são formados, como uma combinação linear de orbitais atômicos,  $\phi_\mu$ , como pode ser visto na equação a seguir:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu, \quad (3.26)$$

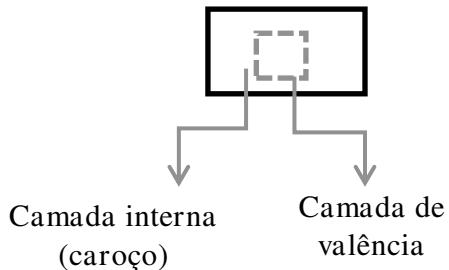
onde  $c_{\mu i}$  são os coeficientes que devem ser determinados e  $\phi_\mu$  são as chamadas funções de base. Com isso, o termo função de base é definido como um conjunto de funções matemática utilizadas para construção das funções de onda atômicas e moleculares [41].

Há dois tipos principais de funções de base geralmente estudadas: Orbitais do tipo Slater (STO – do inglês, “Slater Type Orbital”) e os Orbitais do tipo Gaussianas (GTO – do inglês, “Gaussian Type Orbitals”), sendo esta última a função utilizada neste trabalho.

---

Em cálculos computacionais é necessário fornecer a quantidade de funções para cada orbital atômico. Isso pode ser feito por meio da inclusão de uma palavra-chave, referente ao conjunto de base, como pode ser visto no exemplo abaixo.

### 3-21G



Os conjuntos de bases se dividem em bases mínimas e bases estendidas, diferenciando uma da outra pelo número de funções adicionadas a cada orbital atômico. Para o conjunto de base mínima é adicionada apenas uma única função, enquanto que para o conjunto de base estendida são adicionadas duas ou três funções em cada orbital atômico [41, 54].

Para uma base com duas ou três funções em cada orbital atômico, a base estendida é denominada de double-zeta e triple-zeta, respectivamente. Este tipo de conjunto de base ainda pode ser classificado em bases Split-Valence, a qual a camada de valência é separada em duas partes a externa e a interna como n-21G ( $n=3,6$ ) e em bases Triple Valence, onde a camada de valência é separada em três partes como n-311G ( $n=6$ ).

O exemplo mostrado acima se trata de uma base Split-Valence, onde a camada interna possui 3 funções gaussianas, enquanto que a camada de valência é dividida em duas partes, sendo que a parte mais interna da camada de valência é tratada com 2 gaussianas e parte mais externa da camada de valência com 1 gaussiana [41].

Nos conjuntos de bases ainda podem ser adicionadas funções difusas e/ou polarização [41, 42]. O acréscimo de funções difusas é representado pelo símbolo (+), significando que funções difusas do tipo s e p são adicionadas nos átomos pesados, e (++) significando que funções difusas do tipo s são adicionadas ao átomo de hidrogênio [64]. A representação da função de polarização em um conjunto de base é representada pelo símbolo (\*) e significa que foram adicionados orbitais d aos átomos mais pesados. Já a presença de dois asteriscos

---

(\*\*), significa que além da presença do acréscimo de orbitais d aos átomos mais pesados foram adicionados também orbitais p ao átomo de hidrogênio [42,54]. A tendência utilizada para inclusão das funções de polarização, agora inclui uma nomenclatura com as funções explícitas, (d, p).

A tabela a seguir mostra alguns exemplos de conjuntos de bases com descrição dos orbitais atômicos presentes em cada um deles (Tabela 3.1).

**Tabela 3.1.** Funções de base e modo da descrição dos orbitais atômicos. Tabela retirada da referência [55].

<b>Base</b>	<b>Descrição dos orbitais atômicos</b>
STO-3G	1 função de base com 3 gaussianas primitivas por orbital;
6-31G	<b>Caroço:</b> 1 função de base com 6 gaussianas primitivas; <b>Valência:</b> 2 funções de base, sendo uma com 3 gaussianas primitivas e outra com 1 gaussiana;
6-31++G(d,p)	<b>Caroço:</b> 1 função de base com 6 gaussianas primitivas; <b>Valência:</b> 2 funções de base, uma com 3 gaussianas primitivas e outra com apenas uma. Além da inclusão de funções difusas (++) e de polarização (d,p);
6-311++G(d,p)	<b>Caroço:</b> 1 função de base com 6 gaussianas primitivas; <b>Valência:</b> 3 funções de base, sendo uma com 3 gaussianas primitivas e as duas outras com apenas uma gaussiana. Acréscimo de funções difusas e de polarização.

---

---

# Capítulo 4:

## Resultados e Discussão

### 4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados do estudo das análises conformacionais e vibracional do tetraetoxisilano (TEOS) e de seus produtos de hidrólise completa ou incompleta, isto é,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}(\text{OH})_n$ , com  $n=1 - 4$ .

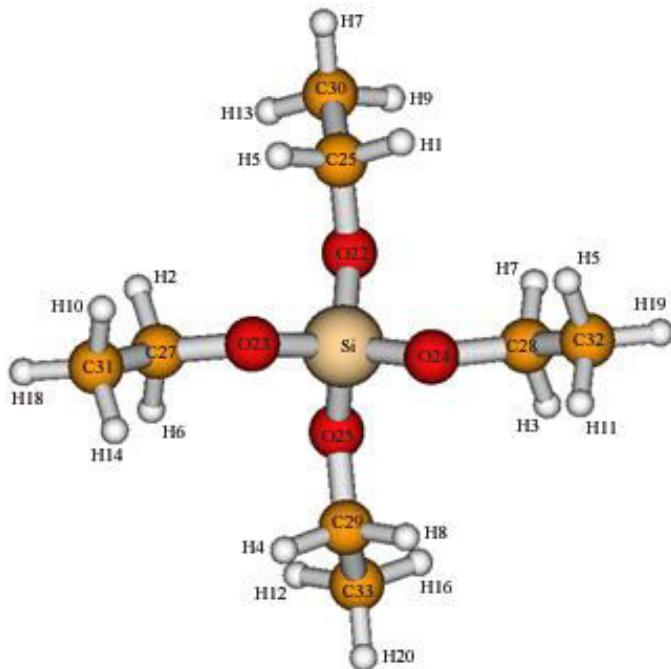
---

As estruturas moleculares do TEOS e seus produtos hidrolisados foram construídas em coordenadas cartesianas com auxílio do programa computacional MOLDEN, que tem como funcionalidade construir, manipular e visualizar estruturas atômicas. Cálculos de otimização de geometria foram realizados para as estruturas moleculares construídas. Os espectros vibracionais foram então obtidos para as estruturas otimizadas. Todos os cálculos foram realizados no programa GAMESS [56] e em seguida os resultados obtidos foram visualizados novamente com o auxílio do MOLDEN.

Os cálculos teóricos realizados neste trabalho são aqueles baseados no método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), [45], utilizando o funcional híbrido B3LYP [52], e um conjunto de base 6-311+G(d,p)para todos os átomos.

#### 4.1.TEOS

Na escolha do conjunto de funções de base atômicas a ser empregado neste trabalho, foram realizadosvários cálculos de otimização de geometria, utilizando diferentes conjuntos de funções de bases, para a molécula do TEOS (Figura 1) no grupo pontual S<sub>4</sub>.A Tabela 4.1 apresentaos valores dos parâmetros geométricos otimizados com as respectivas energias para os diferentes conjuntos de bases empregados.



---

**Figura 4.1.** Estrutura Conformatinal do TEOS (simetria  $S_4$ ).

**Tabela 4.1.** Parâmetros geométricos otimizados no nível de cálculo B3LYP do TEOS com diferentes conjuntos de bases atômicos.

Parâmetro	Conjunto de bases								
	6-31G	6-31G(d)	6-31G(d,p)	6-31+G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-311G	6-311G(d)	6-311G(d,p)	6-311+G(d,p)
r (Si-O)	1,7010	1,6521	1,6521	1,6544	1,6545	1,6783	1,6498	1,6498	1,6499
r (O-C <sub>27</sub> )	1,4632	1,4312	1,4320	1,4337	1,4337	1,4579	1,4315	1,4325	1,4328
r (C <sub>27</sub> -C <sub>31</sub> )	1,5248	1,5201	1,5199	1,5209	1,5209	1,5229	1,5182	1,5186	1,5186
r (C <sub>27</sub> -H)	1,0937	1,0995	1,0992	1,0992	1,0992	1,0992	1,0964	1,0965	1,0965
r (C <sub>31</sub> -H)	1,0973	1,0965	1,0962	1,0962	1,0962	1,0935	1,0946	1,0943	1,0945
∠(Si-O- C <sub>27</sub> )	126,8	122,1	121,9	123,0	123,1	129,6	123,6	123,5	124,0
∠(O- C <sub>27</sub> - C <sub>31</sub> )	111,3	109,0	109,0	109,1	109,1	111,184	109,0	109,0	109,2
∠(H-C <sub>27</sub> -H)	108,8	107,3	107,4	107,4	107,4	108,7	107,2	107,3	107,3
∠(H-C <sub>31</sub> -H)	108,3	108,1	108,2	108,2	108,2	108,1	108,1	108,2	108,3
∠(O-Si-O)	106,0	103,0	103,1	103,1	103,1	105,9	103,3	103,3	103,4
∠ (C <sub>27</sub> -O <sub>23</sub> -Si-O <sub>24</sub> )	170,8	168,6	168,3	168,9	168,9	172,0	169,2	169,0	168,8
∠ (C <sub>28</sub> -O <sub>24</sub> -Si-O <sub>23</sub> )	170,8	168,6	168,3	168,9	168,9	172,0	169,2	169,0	168,8
∠ (C <sub>25</sub> -O <sub>22</sub> -Si-O <sub>25</sub> )	-170,8	-168,6	-168,3	-168,9	-168,9	-172,0	-169,2	-169,0	-168,8
∠ (C <sub>29</sub> -O <sub>25</sub> -Si-O <sub>22</sub> )	-170,8	-168,6	-168,3	-168,9	-168,9	-172,0	-169,2	-169,0	-168,8
E (DFT)	-906,7852	-907,0298	-907,0572	-907,0781	-907,0785	-906,9967	-907,2150	-907,2399	-907,2492

---

Os resultados apresentados na Tabela 4.1 mostram alguns aspectos interessantes. O primeiro refere-se ao fato que os parâmetros de comprimentos e ângulos de ligação são bastante sensíveis com a mudança do conjunto de base atômicoempregado. Como pode ser visto o comprimento de ligação Si-O varia significativamente de 1,7010 a 1,6498 Å, enquanto essa variação é mais suave para os demais comprimentos de ligação. Outro aspecto importante de ser notado na Tabela 4.1 é o número de funções de gaussianas. Verifica-se, como esperado, que quanto maior o número de funções gaussianas, observado da esquerda para a direita na tabela 4.1, mais estável é a energia do sistema. Outro aspecto significativo está relacionado às adições de funções de polarização e difusas às funções gaussianas, que também acarretam num decréscimo no valor da energia.

A utilização de funções de polarização permite um melhor ajuste da função de onda o que auxilia na descrição das distorções da nuvem eletrônica em ambiente molecular, importantes na descrição das ligações químicas. Através da análise dos parâmetros geométricos apresentados na Tabela 4.1, verificamos a necessidade da inclusão de funções de polarização, as quais modificam significativamente o valor absoluto dos comprimentos e ângulos de ligação. A partir da análise comparativa destes resultados foi selecionado o conjunto de base atômica 6-311+G(d,p), que foi utilizado em todos os cálculos posteriores.

## 4.2. Hidrólise Completa do TEOS

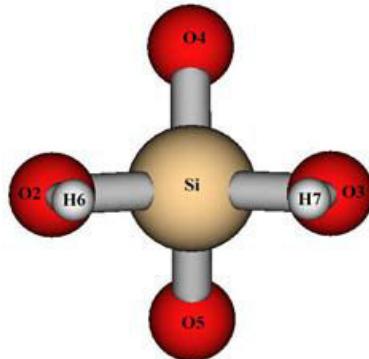
Na hidrólise completa do TEOS a razão H<sub>2</sub>O:Si deve ser 4:1, o que resulta na substituição dos quatro grupos etoxi ( $\cdot\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) por quatro grupos hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ ), formando o ácido silícico,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Por outro lado, os produtos da hidrólise incompleta do TEOS:  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{OH})_3$ ,  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$  e  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{OH})$ , são favorecidos à medida que a razão H<sub>2</sub>O:Si diminui.

Nesta seção, será apresentado inicialmente um estudo conformacional e vibracional da molécula do  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , a qual apresenta o menor número de átomos quando comparados aos demais produtos de hidrólise do TEOS. Isto permite desenvolver um estudo teórico mais detalhado e que servirá de base para a investigação dos demais produtos.

#### 4.2.1. Estruturas Conformativas e curvas de energia potencial para o Si(OH)<sub>4</sub>

A liberdade conformacional da molécula do Si(OH)<sub>4</sub> provém da livre rotação das ligações O-H em torno dos respectivos eixos Si-O, gerando um conjunto de isômeros conformacionais ou confôrmeros que diferenciam-se entre si pela orientação relativa dos grupos hidroxil com relação uns aos outros [25]. A rotação contínua das ligações O-H em torno dos respectivos eixos Si-O resulta em uma sequência de estruturas conformacionais cuja curva de energia potencial apresenta um comportamento periódico evidenciado pelo surgimento de sucessivas barreiras de energia torsionais. Neste capítulo será apresentada a descrição estrutural de cada um dos confôrmeros do Si(OH)<sub>4</sub> com suas respectivas energias. Também discutiremos neste capítulo o processo de conversão de um confôrmero em outro através da análise das barreiras de energia torsionais.

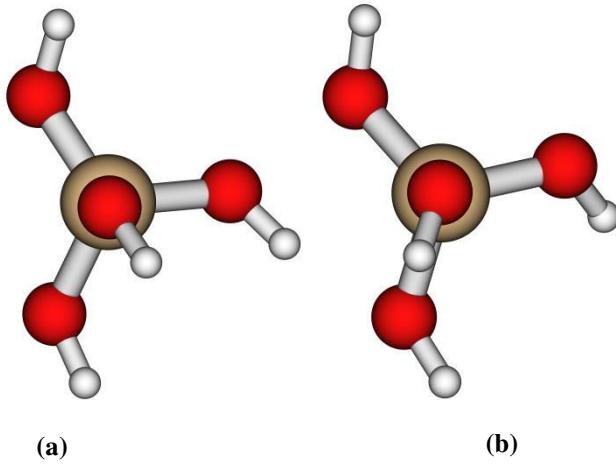
Para a construção das curvas de energia potencial serão considerados diferentes critérios de rotação envolvendo os ângulos diedros da molécula em estudo. As representações dos ângulos diedros são designadas por:  $\phi_1 = \angle(H_6-O_2-Si-O_3)$ ,  $\phi_2 = \angle(H_7-O_3-Si-O_2)$ ,  $\phi_3 = \angle(H_8-O_4-Si-O_5)$  e  $\phi_4 = \angle(H_9-O_5-Si-O_4)$  de acordo com a numeração dos átomos apresentada na Figura 4.2.



**Figura 4.2.** Estrutura do Si(OH)<sub>4</sub> pertencente ao grupo de simetria D<sub>2d</sub> na conformação eclipsada. Os átomos de hidrogênio 8 e 9 estão encobertos pelos átomos de oxigênio 4 e 5, respectivamente.

Antes de apresentarmos os critérios de rotação dos ângulos diedros, vamos, primeiramente, definir alguns parâmetros estruturais de partida. Utilizando a numeração

dos átomos apresentada na Figura 4.2, podemos definir o plano a como sendo aquele que contém os átomos O<sub>2</sub>-Si-O<sub>3</sub> e, perpendicular a este, o plano b, que contém os átomos O<sub>4</sub>-Si-O<sub>5</sub>. A estrutura molecular mostrada na Figura 4.2 apresenta uma conformação eclipsada pertencente ao grupo de simetria D<sub>2d</sub> onde os átomos de hidrogênio 6 e 7 estão contidos no plano a e os átomos H<sub>8</sub> e H<sub>9</sub> estão contidos no plano b, o que nos permite convencionar o valor de 0° para todos os ângulos diedros. As conformações geradas ditas como estreladas e eclipsadas referem-se à direção de como átomo de hidrogênio contido na ligação OH está posicionado diante do ângulo O-Si-O, uma vez que aoseccionar este ângulo de ligação apresentará a característica de uma conformação estrelada, o contrário, atribui-se a característica de uma conformação eclipsada. Esta diferença é observada na Figura 4.3.



**Figura 4.3.** Estrutura do Si(OH)<sub>4</sub> com conformação estrelada em (a) e eclipsada (b).

Uma vez convencionado o confôrmero de partida, bem como as características de uma conformação estrelada e eclipsada, como discutido acima, podemos atribuir a rotação simultânea e sincronizada dos quatro ângulos diedros ( $\phi_1, \phi_2, \phi_3$  e  $\phi_4$ ) como sendo o primeiro critério de rotação. A aplicação sucessiva deste critério de rotação gera uma sequência de estruturas conformacionais (eclipsada, estrelada, eclipsada, estrelada,...) que está indicada ao longo da curva de energia potencial mostrada na Figura 4.4a. Tal sequência de estruturas é obtida variando-se os ângulos diedros  $\phi_1, \phi_2, \phi_3$  e  $\phi_4$  em um intervalo de 360° com incremento de 60°. O critério de rotação discutido aqui permite converter o confôrmero de

---

partida  $D_{2d}$ eclipsado nosseguintes isômeros conformacionais:  $S_4$  estrelado,  $S_4$  eclipsado e, finalmente,  $D_{2d}$  estrelado.

O segundo critério de rotação é atribuído ao mesmo confôrmero de partida do critério anterior, apresentado na Figura 4.2 e cujo grupo de simetria é o  $D_{2d}$  na conformação eclipsada.Neste caso, os ângulos diedros  $\phi_3$ e  $\phi_4$  da estrutura conformacional inicial permanecem fixos na conformação eclipsada, enquanto  $\phi_1$  e  $\phi_2$  são variados simultaneamente de forma sincronizada,num intervalo de  $360^\circ$  com incrementos de  $60^\circ$ , dando origem à sequência de estruturas conformacionais que podem ser observadas ao longo da curva de energia potencial mostrada na Figura 4.4b.Neste caso,  $\phi_1$  e  $\phi_2$ têm sua conformação alternada entre eclipsada, estrelada, eclipsada, etc. Aplicando este critério de rotação, observa-se que a estrutura pertencente ao grupo pontual  $D_{2d}$ na conformação eclipsada é possivelmente convertido no isômero de simetria  $C_{2v}$  por intermédio das estruturas  $C_s$ .

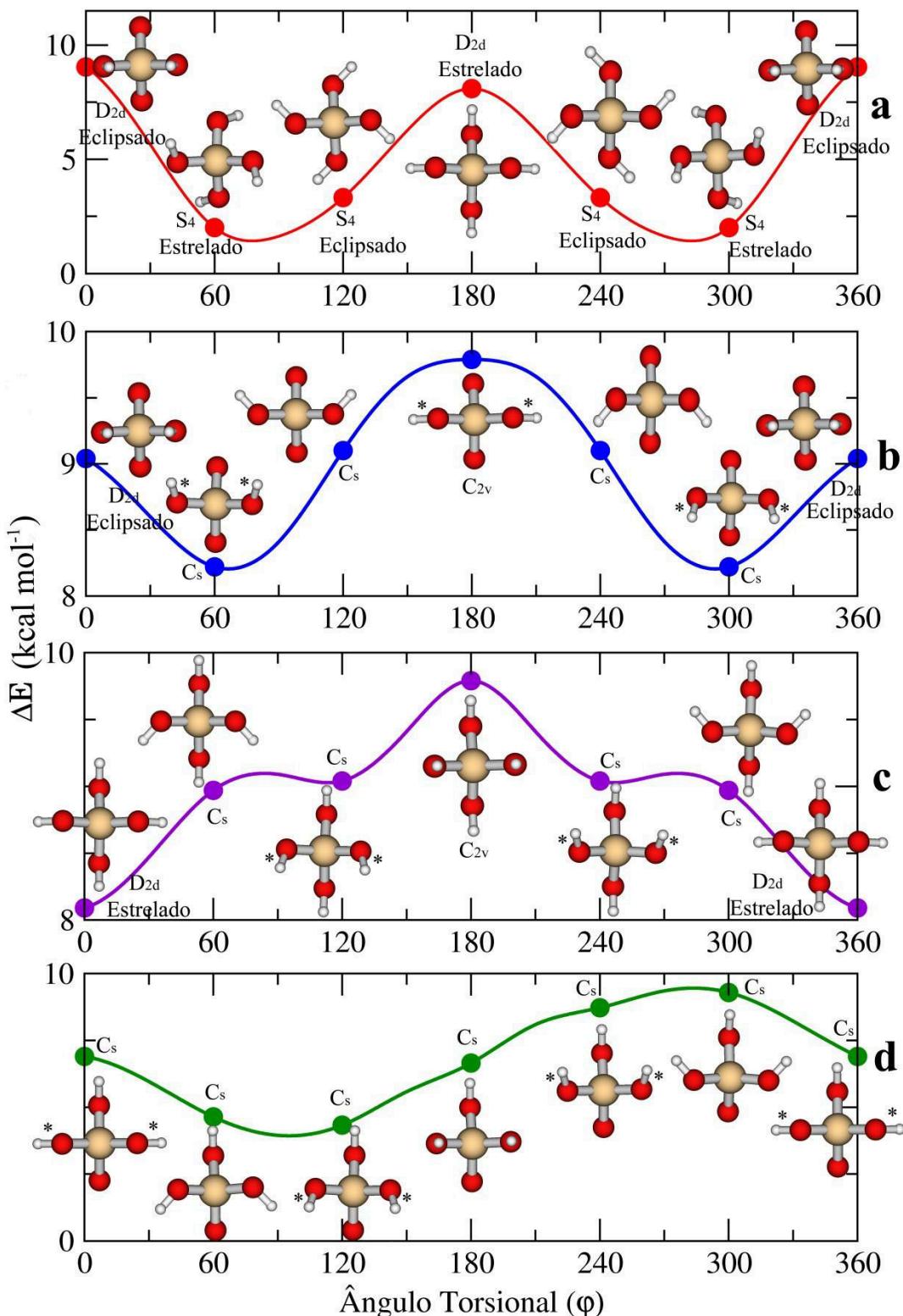
Para o terceiro critério de rotação, consideramos o confôrmero de partida como sendo a estrutura de simetria  $D_{2d}$  estrelada, como mostrado na curva da Figura 4.4c. Tal critério é semelhante ao segundo, onde dois ângulos diedros,  $\phi_3$  e  $\phi_4$ , permanecem fixos, porém, na conformação estrelada, enquanto que os outros dois ângulos diedros,  $\phi_1$  e  $\phi_2$ ,são rotacionados de forma simultânea e sincronizada num intervalo de  $360^\circ$  com incremento de  $60^\circ$ . A sequência de rotações de  $\phi_1$  e  $\phi_2$  gera novos confôrmeros desimetria  $C_s$  com configurações estruturais alternadas entre estrelada, eclipsada, estrelada, etc., para os respectivos ângulos diedros (Figura 4.4c), resultando na formação do confôrmero  $C_{2v}$ .

As estruturas conformacionais geradas ao longo das curvas de energia potencial mostradas na Figura 4.4a, b e c, quando o ângulo rotacional é igual a  $60^\circ$  e  $120^\circ$ , são imagens especulares e, portanto, possuem a mesma energia dos confôrmeros formados para  $\phi = 300^\circ$  e  $240^\circ$ , respectivamente. Isto explica o perfil simétrico destas curvas de energia potencial.

Para a construção da quarta e última curva de energia potencial (Figura 4.4d) vamos considerar como confôrmero de partida a estrutura molecular de simetria  $C_s$ (Figura 4.5)que apresenta os ângulos diedros  $\phi_1,\phi_2$ e  $\phi_3$  na conformação estrelada, enquanto,  $\phi_4$ encontra-se

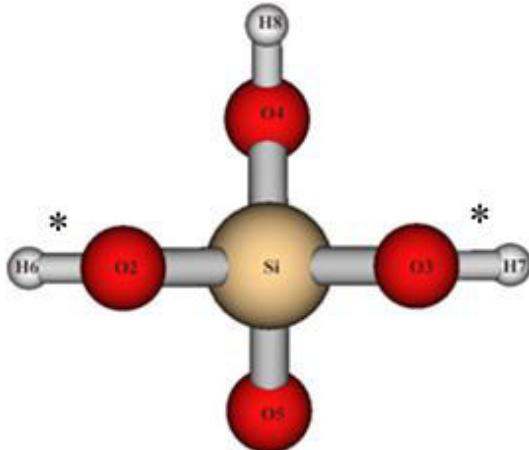
---

na conformação eclipsada. A partir daí, nós utilizamos o seguinte critério de rotação onde  $\phi_3$  e  $\phi_4$  são mantidos fixos na conformação estrelada, enquanto,  $\phi_1$  e  $\phi_2$  são variados aplicando rotações sucessivas de  $60^\circ$  em um intervalo de  $360^\circ$ .



**Figura 4.4.** Curva de energia potencial para diferentes confôrmeros do  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Os grupos OH das estruturas com simetrias  $C_{2v}$  e  $C_s$  são marcados por \* quando os mesmos apresentam uma conformação estrelada, enquanto os grupos OH sem marcação para estas simetrias correspondem a uma conformação eclipsada.

Este critério de rotação resulta em uma sequência de seis estruturas com simetria  $C_s$  onde os ângulos diedros  $\phi_1$  e  $\phi_2$ têm suas conformações alternadas entre estrelada, eclipsada, estrelada, etc. Um fator a ser lembrado é que a variação de energia torsional foi calculada a partir do valor encontrado do mínimo de energia de uma conformação  $S_4$  com os parâmetros geométricos relaxados.



**Figura 4.5.** Estrutura conformacional de simetria  $C_s$ . Os grupos OH marcados por \* apresentam conformação estrelada, enquanto o grupo OH sem marcação corresponde a uma conformação eclipsada. Nesta figura, o átomo H9 está encoberto pelo átomo O5.

A curva de energia potencial mostrada na Figura 4.4a apresenta um perfil simétrico em relação ao ponto de energia máxima em  $\varphi = 180^\circ$  que ocorre para o confôrmero de simetria  $D_{2d}$  estrelada. Esta curva apresenta também dois pontos de energia mínima que ocorrem para o ângulo torsional  $\varphi = 78,6^\circ$  e  $281,4^\circ$  e referem-se a duas estruturas conformacionais de equilíbrio com simetria  $S_4$  e que possuem a mesma energia por serem imagens especulares entre si. Observando a Figura 4.4a, verificamos que a estrutura conformacional menos estável em energia se refere ao isômero de partida com simetria  $D_{2d}$  eclipsada o qual, aplicando o primeiro critério de rotação discutido anteriormente, apresenta uma recorrência periódica para  $\varphi = (0 \pm 2\pi n)$  rad,  $n = 0, 1, 2, \dots$ . A conversão da estrutura de equilíbrio com simetria  $S_4$  em sua imagem especular ocorre possivelmente através de dois caminhos com barreiras de energia distintas. O primeiro deles se dá através do

---

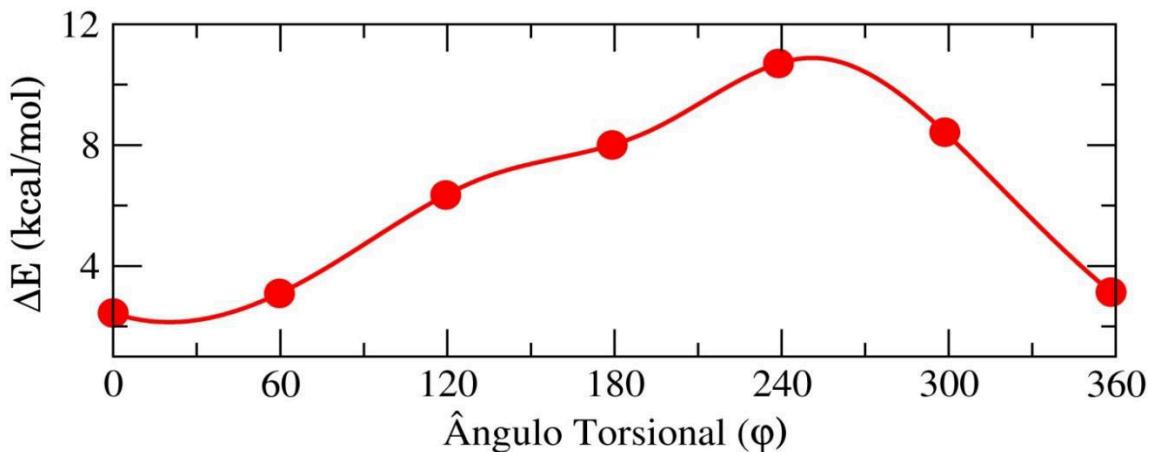
confôrmero  $D_{2d}$  eclipsado cuja barreira de energia rotacional é de 7,76 kcal mol<sup>-1</sup>. O segundo caminho ocorre via a formação do confôrmero  $D_{2d}$  estrelado por uma barreira de energia menor cujo valor é de 6,81 kcal mol<sup>-1</sup>. Portanto, o caminho preferencial para formação das estruturas conformacionais é aquele que possui uma menor barreira energética, isto é o segundo caminho adotado.

A curva de energia potencial mostrada na Figura 4.4b se assemelha à curva anterior, por possuir um comportamento simétrico em relação ao ponto de energia máxima em  $\phi = 180^\circ$  e apresentar dois pontos de energia mínima cujos ângulos torsionais são, respectivamente,  $\phi = 68,9^\circ$  e  $291,1^\circ$ . O ponto de energia máxima desta curva corresponde ao confôrmero de simetria  $C_{2v}$ , sendo este o isômero conformacional menos estável em energia formado ao longo da Figura 4.4b. Os pontos de energia mínima referem-se a duas estruturas de equilíbrio com simetria  $C_s$ , sendo estas imagens especulares uma da outra. A conversão da estrutura de equilíbrio em sua imagem especular ocorre por dois caminhos com barreiras energéticas distintas. O primeiro caminho ocorre via o confôrmero  $D_{2d}$  eclipsado cuja barreira de energia é de 0,84 kcal/mol. Já o segundo caminho se dá através da formação do isômero conformacional de simetria  $C_{2v}$  apresentando uma barreira energética quase duas vezes maior que a anterior, com energia de 1,59 kcal/mol. Entretanto, os dois caminhos são igualmente prováveis devido ao pequeno valor de barreira obtido, considerando as condições normais de temperatura e pressão de 25° C e 1,00 atm. A conversão da estrutura de equilíbrio  $C_s$  em sua imagem especular, com  $\phi = 68,9^\circ$  e  $291,1^\circ$ , respectivamente.

A curva da Figura 4.4c possui um ponto de energia máxima em  $\phi = 180^\circ$  correspondente ao confôrmero de simetria  $C_{2v}$ , apresentando um perfil simétrico em torno deste ponto. Nesta curva, pode ser também observado um ponto de energia mínima atribuído à estrutura de equilíbrio  $D_{2d}$  estrelada a qual apresenta uma recorrência periódica para  $\phi = (0 \pm 2\pi n)$  rad,  $n = 0, 1, 2, \dots$ . A conversão do confôrmero de simetria  $D_{2d}$  estrelada no isômero  $C_{2v}$  envolve uma diferença de energia de 1,70 kcal/mol. Tal conversão ocorre via a formação de duas estruturas conformacionais de simetria  $C_s$  representadas por um ponto de energia máxima e mínima ocorrendo, respectivamente, para os ângulos torsionais  $\phi = 82,4^\circ$  e  $120^\circ$ .

Apesar da curva de energia potencial mostrada na Figura 4.4d apresentar uma periodicidade dada por  $\phi = (0 \pm 2\pi n)$  rad,  $n = 0, 1, 2, \dots$ , ela difere das demais curvas (Figura 4.3 a, b e c) por não ser simétrica dentro de um período de rotação do ângulo torsional  $\phi$ . Isto significa que a sequência de confôrmeros de simetria  $C_s$  que ocorrem dentro de um período de rotação do ângulo torsional  $\phi$  não são imagens especulares entre si. Esta curva apresenta um ponto de energia máxima em  $\phi = 284,7^\circ$ , onde se encontra a estrutura conformacional menos estável em energia, e um ponto de energia mínima, em  $\phi = 95,4^\circ$ , referente a uma estrutura de equilíbrio. Com isso, a barreira de energia torsional associada a este último critério de rotação é de 5,6 kcal/mol, como pode ser visto na Figura 4.4d.

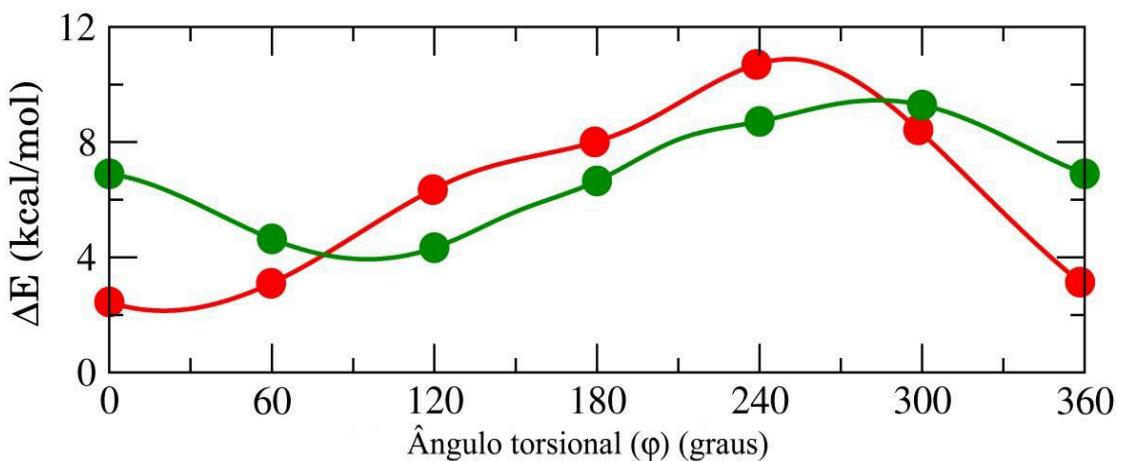
Todas as barreiras de energia rotacionais apresentadas na Figura 4.4 foram construídas a partir do esqueleto molecular referente ao confôrmero  $D_{2d}$  eclipsado mantido fixo enquanto os ângulos diedros  $\phi_1, \phi_2, \phi_3$  e  $\phi_4$  foram variados para gerar as quatro curvas de energia potencial. Em cada ponto referente a um conjunto de valores de ângulos diedros fixos, cálculos de energia foram realizados sem deixar a geometria relaxar. No caso especial da Figura 4.4d, observamos que o perfil da curva de energia potencial apresenta-se bastante sensível aos parâmetros geométricos do esqueleto molecular congelado do  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Para demonstrar esta afirmação, uma nova curva de energia potencial foi calculada utilizando um conjunto distinto de parâmetros geométricos para o esqueleto molecular. Esta curva é apresentada na Figura 4.6.



**Figura 4.6.** Barreira de energia rotacional referente aos confôrmeros do  $\text{Si}(\text{OH})_4$  de simetria  $C_s$ .

Curva de energia potencial obtida para um conjunto dos parâmetros geométricos do esqueleto molecular congelado do  $\text{Si}(\text{OH})_4$  distinto ao utilizado na Figura 4.4 d.

Em uma análise comparativa das curvas correspondentes mostra a formação de apenas confôrmeros  $C_s$  em ambas as figuras, Figura 4.4de Figura 4.6. Podemos ver que ambos os pontos de energia mínima e máxima da curva de energia potencial referente a Figura 4.6, foram deslocados para esquerda ocorrendo em  $\phi = 26,3^\circ$  e  $252,7^\circ$ , quando comparado com a curva da Figura 4.4d. Neste caso, houve um aumento considerável na barreira de energia torsional que passou de 5,6 kcal/molna Figura 4.4 dpara 8,7 kcal/mol. Esta análise comparativa é vista na Figura 4.7.



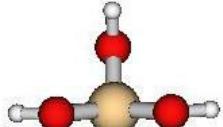
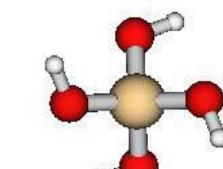
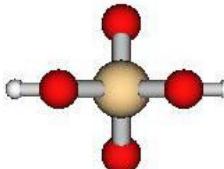
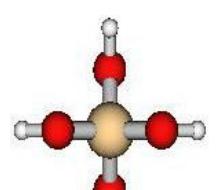
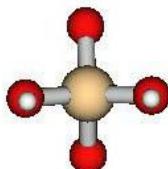
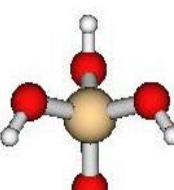
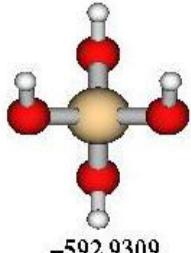
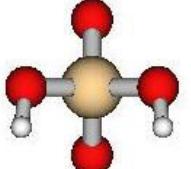
**Figura 4.7.**Barreiras de energias rotacionais referentes aos confôrmeros do  $\text{Si}(\text{OH})_4$  de simetria  $C_s$ . Sobreposição das curvas de energia potencial.

A análise conjunta das curvas de energia potencial apresentadas nas Figuras 4.4e 4.7para a molécula do  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , mostra que a estrutura conformacional de menor energia, ou seja, aquela que representa a estrutura de equilíbrio do  $\text{Si}(\text{OH})_4$ em fase gasosa, possui simetria  $S_4$ com o ângulo torsional de  $\phi = 78,6^\circ$ .Uma vez descrito os diferentes confôrmeros da molécula do  $\text{Si}(\text{OH})_4$  em suas diversas simetrias, procedemos os cálculos de otimização de geometria para cada uma das estruturas conformacionais apresentadas na Figura 4.3. Dentre os quatro grupos de simetria investigados ( $D_{2d}$ ,  $S_4$ ,  $C_{2v}$  e  $C_s$ ),foram otimizadas duas estruturas conformacionais de simetria  $D_{2d}$  que estão relacionadas na Tabela 4.2 como A (conformação estrelada) e B (conformação eclipsada). Somente uma estrutura conformacional de equilíbrio, chamada de A na Tabela 4.2, foi encontrada para a simetria  $S_4$  apresentando uma conformação próxima à estrelada, com o ângulo torsional  $\phi = 77,8^\circ$ . O ângulo torsional encontrado para o confôrmero  $S_4$ otimizado está em ótimo acordo com o

---

valor de  $\varphi = 78,6^\circ$  referente ao ponto de energia mínima na Figura 4.4a. Considerando o grupo de simetria  $C_{2v}$ , foi possível otimizar a estrutura denominada A na Tabela 4.2. Para a simetria  $C_s$  foram otimizados quatro confôrmeros estruturais A, B, C e D que correspondem, respectivamente, às estruturas de energia mínima nas curvas de energia potencial das Figuras 4.6, 4.4d, 4.4c e 4.4b. Na Tabela 4.2, os confôrmeros A, B, C e D estão organizados por ordem crescente de energia.

**Tabela 4.2.** Estruturas conformacionais do Si(OH)<sub>4</sub> com os seus respectivos grupos pontuais e valores de energias, em Hartree.

Grupo Pontual	D <sub>2d</sub>	S <sub>4</sub> C <sub>2v</sub>	C <sub>s</sub>
Confôrmeros			
A	   		
B	 		
C			
D			
	-592.9371	-592.9416	-592.9306
	-592.9272	-592.9367	
			-592.9309
			-592.9298

Diante do exposto, pode-se verificar que as curvas de energia potencial (Figuras 4.3 e 4.5) auxiliam na determinação da estrutura mais estável em energia para um sistema com

---

diferentes confôrmeros. Os resultados apresentados na Tabela 4.2 mostram que a estrutura conformacional do Si(OH)<sub>4</sub> de simetria S<sub>4</sub> é a mais estável em energia, E= -592,9416 Hartree. Este confôrmero permite um maior afastamento espacial entre os grupos OH, levando a uma estrutura conformacional com a menor repulsão eletrostática e interatômica na molécula Si(OH)<sub>4</sub>, o que resulta em sua maior estabilidade energética. Por outro lado, a conformação D<sub>2d</sub> (B) eclipsada é a menos estável em energia (E= -592,9272 Hartree) comparada com todos os outros confôrmeros otimizados. Isto se deve ao fato de seus átomos de hidrogênios se encontrarem em posição eclipsada, com alta interação repulsiva de van de Waals [57], o que origina um tipo de tensão chamada de tensão estérica ou impedimento estérico, associado à repulsão das nuvens eletrônicas.

Os parâmetros geométricos das estruturas conformacionais otimizadas do Si(OH)<sub>4</sub> são listados na Tabela 4.3. Vários artigos teóricos [11,22,24-30] apresentam resultados para alguns destes parâmetros para o confôrmero de menor energia do ácido silícico com simetria S<sub>4</sub>. Para o comprimento de ligação Si-O, observa-se [24,28] um valor de 1,650 Å em ambos os artigos, enquanto para McIntosh e colaboradores [22] o valor calculado em DFT/B3LYP/6-31+G(d) para este comprimento foi de 1,652 Å. Estes dados apresentam um excelente acordo com os resultados obtidos neste trabalho, cujo comprimento de ligação é de 1,652 Å. Para o comprimento de ligação O-H, os resultados mais próximos àqueles mostrados na Tabela 4.3 são apresentados por Zhou e colaboradores [27] que indicam um valor de 0,960 Å no cálculo DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). O ângulo Si-O-H do ácido silícico relatado na literatura [22, 28] possui um valor de aproximadamente 117,0° equivalente ao ângulo encontrado neste trabalho para o confôrmero mais estável em energia, S<sub>4</sub>.

**Tabela 4.3.** Parâmetros geométricos otimizados no nível B3LYP para os confôrmeros do Si(OH)<sub>4</sub> em cada grupo pontual.

Parâmetro	Conformações							
	D <sub>2d</sub> (A)	D <sub>2d</sub> (B)	S <sub>4</sub> (A)	C <sub>2v</sub> (A)	C <sub>s</sub> (A)	C <sub>s</sub> (B)	C <sub>s</sub> (C)	C <sub>s</sub> (D)
r (Si-O)	1,653	1,651	1,652	1,311	1,653	1,651	1,652	1,651
r (O-H)	0,960	0,957	0,961	0,958	0,961	0,959	0,959	0,959
∠(H-O-Si)	117,1	122,5	117,2	120,5	118,8	119,1	120,5	120,9
∠ (H6-O2-Si-O3)	180,0	0,0	77,8	180,0	-168,8	-97,5	53,1	-71,778
∠ (H7-O3-Si-O2)	180,0	0,0	77,8	180,0	168,8	97,5	-53,1	71,778
∠ (H8-O4-Si-O5)	180,0	0,0	-77,8	0,0	180,0	180,0	180,0	0,0
∠ (H9-O5-Si-O4)	180,0	0,0	-77,8	0,0	0,0	0,0	180,0	0,0
E (DFT)	-592,9372	-592,9272	-592,9416	-592,9306	-592,9381	-592,9367	-592,9309	-592,9298
ΔE (DFT)	2,82	9,04	0,00	6,90	2,20	3,07	6,71	7,40

Comprimentos e ângulos de ligação são dados, respectivamente, em Å e graus. A energia total é dada em Hartree e a energia relativa (ΔE) em Kcal/mol.

|

#### 4.2.2. Estudo vibracional para o Si(OH)<sub>4</sub>

O procedimento para a obtenção das representações dos modos vibracionais de um sistema molecular é bastante trabalhoso, no entanto, é de grande importância por contribuir para a determinação e identificação de todos os graus de liberdade vibracionais que uma molécula possui, ou seja,  $3N-5$ , para moléculas lineares e  $3N-6$  para as não-lineares, onde N é o número de átomos da molécula. Essa identificação nos permite selecionar todos os modos ativos e inativos nas espectroscopias infravermelha e Raman [58]. Com base nessa afirmação, verifica-se que a molécula não linear do Si(OH)<sub>4</sub>, com 9 átomos em sua composição, apresenta 21 modos vibracionais. Nesta seção será realizada uma análise dos espectros vibracionais da molécula Si(OH)<sub>4</sub> em fase gasosa para os confôrmeros mais estáveis em energia (representados na Tabela 4.2 pela letra A) de cada um dos grupos pontuais D<sub>2d</sub>, S<sub>4</sub>, C<sub>2v</sub> e C<sub>s</sub>.

Para serem determinados os modos normais de vibração da molécula do Si(OH)<sub>4</sub> em diferentes grupos pontuais, primeiramente, devem ser obtidos os caracteres totais de representação redutível ( $\Gamma_{\text{Total}}$ ), onde são classificados os movimentos de vibração moleculares de acordo com cada operação do grupo pontual, seguindo como base a tabela de caracteres para cada um destes grupos de simetria [59]. Desta forma, os caracteres redutíveis totais para os diferentes confôrmeros foram calculados seguindo o decréscimo de simetria  $D_{2d} \rightarrow S_4 \rightarrow C_{2v} \rightarrow C_s$ .

#### Conformação D<sub>2d</sub>

D <sub>2d</sub>	E	2S <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	2C <sub>2</sub> '	2σ <sub>d</sub>
Γ <sub>Total</sub>	27	-1	-1	-1	5

---

Reduzindo-se para todas as espécies do grupo pontual  $D_{2d}$  determinam-se as representações irreduutíveis:

$$A_1 = 1/8 [(27)(1) + (-1)(1) + (-1)(1) + (-1)(1) + (5)(1)] = 4A_1$$

$$A_2 = 1/8 [(27)(1) + (-1)(1) + (-1)(1) + (-1)(-1) + (5)(-1)] = 2A_2$$

$$B_1 = 1/8 [(27)(1) + (-1)(-1) + (-1)(1) + (-1)(1) + (5)(-1)] = 2B_1$$

$$B_2 = 1/8 [(27)(1) + (-1)(-1) + (-1)(1) + (-1)(-1) + (5)(1)] = 5B_2$$

$$E = 1/8 [(27)(2) + (-1)(0) + (-1)(-2) + (-1)(0) + (5)(0)] = 7E$$

A redução acima foi realizada empregando-se a fórmula abaixo [59]:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R (\chi_R \cdot \chi_i^R \cdot C^R),$$

onde:

$a_i$  = número de vezes que a representação irreduutível aparece na redutível.

$h$  = ordem do grupo pontual;

$R$  = uma operação no grupo;

$\chi_R$  = caractere da operação  $R$  na representação redutível;

$\chi_i^R$  = caractere da operação  $R$  na representação irreduutível;

$C^R$  = número de membros na classe à qual pertence a operação  $R$  pertencente.

Desta forma, são obtidos todos os graus de liberdade da molécula do  $Si(OH)_4$  para o grupo pontual  $D_{2d}$ :  $4A_1 + 2A_2 + 2B_1 + 5B_2 + 7E$ . Subtraindo os modos translacionais e rotacionais dos movimentos totais obtém-se como modos de vibração:  $4A_1 + A_2 + 2B_1 + 4B_2 + 5E$ , totalizando 21 modos vibracionais, coincidindo com os graus de liberdade que esta molécula possui.

A partir destes modos deve-se verificar, com o auxílio da tabela de caractere [59], quais destes modos são ativos no IR e Raman, sendo que neste trabalho estamos interessados apenas nos modos ativos no infravermelho. Os modos vibracionais ativos no infravermelho para a molécula  $Si(OH)_4$  com simetria  $D_{2d}$  são  $4B_2$  e  $5E$ , isto é 14 modos vibracionais.

Um raciocínio similar ao seguido acima para a obtenção dos modos vibracionais com a respectiva representação irreduzível, dentro do respectivo grupo pontual, é atribuído às demais simetrias da molécula Si(OH)<sub>4</sub>.

### Conformação S<sub>4</sub>

S <sub>4</sub>	E	S <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	S <sub>4</sub> <sup>3</sup>
Γ <sub>Total</sub>	27	-1	-1	-1

Modos vibracionais: 5A + 6B + 5 E.

Modos ativos no IR: 6B e 5E, totalizando 16 modos vibracionais.

### Conformação C<sub>2v</sub>

C <sub>2v</sub>	E	C <sub>2</sub>	σ <sub>v</sub> (xy)	σ <sub>v'</sub> (xy)
Γ <sub>Total</sub>	27	-1	5	5

Modos vibracionais: 8A<sub>1</sub> + 3A<sub>2</sub> + 5B<sub>1</sub> + 5B<sub>2</sub>.

Modos ativos no IR: 8A<sub>1</sub>, 5B<sub>1</sub> e 5B<sub>2</sub>, totalizando 18 modos vibracionais.

### Conformação C<sub>s</sub>

C <sub>s</sub>	E	C <sub>2</sub>
Γ <sub>Total</sub>	27	5

Modos vibracionais: 13A' + 8A''.

Modos ativos no IR: Todos os 21 modos vibracionais são ativos, A' e A''.

Desta forma, os 21 modos vibracionais da molécula do Si(OH)<sub>4</sub> apresentam as seguintes representações irreduzíveis: 4A<sub>1</sub> + A<sub>2</sub> + 2B<sub>1</sub> + 4B<sub>2</sub> + 5E, 5A + 6B + 5 E, 8A<sub>1</sub> + 3A<sub>2</sub> + 5B<sub>1</sub> + 5B<sub>2</sub> e 13A' + 8A'', para os grupos pontuais D<sub>2d</sub>, S<sub>4</sub>, C<sub>2v</sub> e C<sub>s</sub>, respectivamente. Na Tabela 4.4 estão listadas as frequências e as simetrias de cada um dos

21 modos vibracionais dos confôrmeros A da molécula Si(OH)<sub>4</sub> para os diferentes grupos de simetria: D<sub>2d</sub>, S<sub>4</sub>, C<sub>2v</sub> e C<sub>s</sub>.

**Tabela 4.4.** Modos vibracionais para a molécula do Si(OH)<sub>4</sub> em diferentes grupos pontuais.

Conformações									
	D <sub>2d</sub>		S <sub>4</sub>		C <sub>2v</sub>		C <sub>s</sub>		
Modo	v (cm <sup>-1</sup> )	Simetria	v (cm <sup>-1</sup> )	Simetria	v (cm <sup>-1</sup> )	Simetria	v (cm <sup>-1</sup> )	Simetria	
1	141,96	A <sub>2</sub>	196,52	A	104,55	A <sub>2</sub>	97,72	A''	
2	185,75	B <sub>1</sub>	228,31	B	153,87	B <sub>2</sub>	116,43	A''	
3	279,79	A <sub>1</sub>	312,76	E	250,47	B <sub>1</sub>	243,36	A'	
4	307,73	E	312,80	E	274,03	A <sub>1</sub>	284,75	A'	
5	321,30	E	327,38	A	288,93	A <sub>2</sub>	286,00	A''	
6	346,26	E	340,66	B	344,96	A <sub>2</sub>	333,97	A''	
7	356,61	E	347,12	E	352,21	B <sub>2</sub>	349,12	A'	
8	360,95	B <sub>2</sub>	347,19	E	359,77	A <sub>1</sub>	357,34	A'	
9	366,47	B <sub>1</sub>	407,23	B	364,59	B <sub>1</sub>	368,88	A''	
10	746,47	A <sub>1</sub>	753,08	A	679,24	B <sub>1</sub>	743,59	A'	
11	788,55	E	829,26	B	732,93	A <sub>1</sub>	775,46	A''	
12	789,47	E	841,69	E	762,35	B <sub>2</sub>	826,05	A'	
13	850,39	A <sub>1</sub>	841,72	E	789,87	A <sub>1</sub>	829,95	A'	
14	859,10	B <sub>2</sub>	853,03	A	826,70	A <sub>1</sub>	842,44	A'	
15	952,51	B <sub>2</sub>	931,02	B	878,43	B <sub>1</sub>	922,26	A'	
16	956,82	E	991,87	E	973,25	B <sub>2</sub>	964,16	A''	
17	957,65	E	992,90	E	983,40	A <sub>1</sub>	986,48	A'	
18	3895,04	B <sub>2</sub>	3907,76	E	3941,64	B <sub>2</sub>	3866,75	A'	
19	3897,00	E	3907,76	E	3942,27	A <sub>1</sub>	3883,81	A''	
20	3897,05	E	3909,66	B	3956,46	B <sub>1</sub>	3884,54	A'	
21	3900,14	A <sub>1</sub>	3909,76	A	3964,44	A <sub>1</sub>	3925,20	A'	

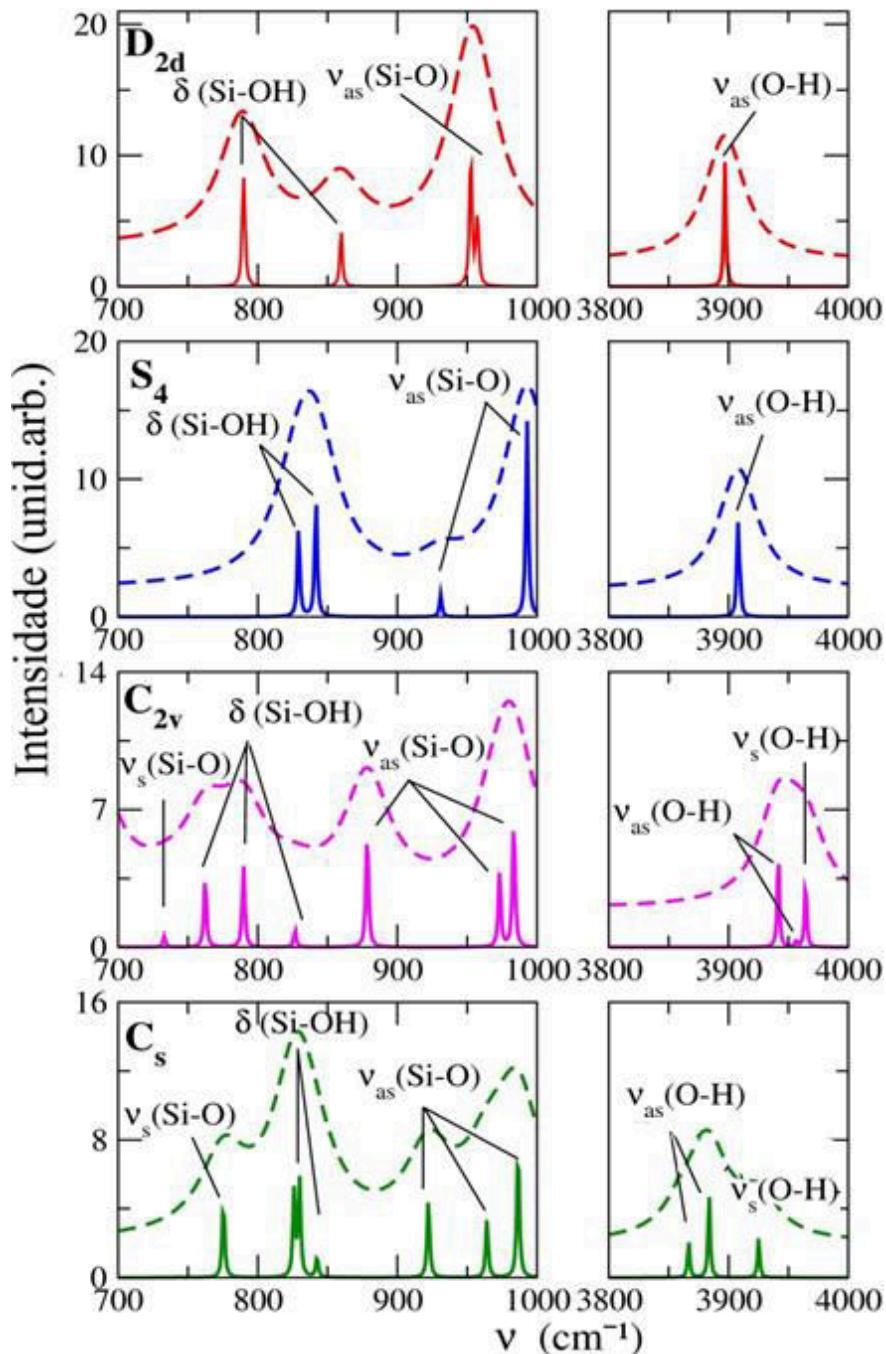
---

De acordo com a Tabela 4.4, os modos vibracionais localizados na região abaixo de 410 cm<sup>-1</sup> (modos 1 ao 9) referem-se aos modos de deformação angular  $\delta(\text{O-Si-O})$  e deformação Si-O-H fora do plano. No intervalo entre 700-1000 cm<sup>-1</sup> são observados modos vibracionais acoplados de estiramento v(Si-O) e deformação angular  $\delta(\text{Si-O-H})$ . Os modos identificados como 10, 15, 16 e 17 são predominantemente v(Si-O), sendo o modo 10 caracterizado como simétrico e os outros três assimétricos. Os modos 11 a 14 são predominantemente deformação angular  $\delta(\text{Si-O-H})$ .

Para Swedlund e colaboradores [17], somente dois tipos de modos v(Si-O) e  $\delta(\text{Si-O-H})$  são detectados na região entre 700-1300 cm<sup>-1</sup> para o espectro experimental do Si(OH)<sub>4</sub> em solução acidificada, apresentando uma banda em 939 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento assimétrico v(Si-O). Esse mesmo autor em uma abordagem teórica usando o método DFT/B3LYP/6-31G\*\* e adotando a simetria da molécula do ácido silício como S<sub>4</sub>, calculou o espectro em fase gasosa obtendo como resultado sete modos entre 700-1300 cm<sup>-1</sup>. Neste mesmo intervalo, o espectro experimental apresentou três modos de estiramento assimétrico em 921, 987 e 988 cm<sup>-1</sup>, três modos de deformação angular Si-O-H no intervalo de 828±1 cm<sup>-1</sup> e um modo de estiramento simétrico Si-O em 752 cm<sup>-1</sup>. Porém, este último não é ativo na espectroscopia de infravermelho. Os resultados experimentais e teóricos apresentados por este autor estão em concordância com o nosso trabalho, uma vez que o grupo pontual S<sub>4</sub> de menor energia apresenta exatamente três modos de estiramento assimétrico em aproximadamente 931, 991 e 992 cm<sup>-1</sup> além dos modos de deformação angular, como relatado anteriormente, localizados no intervalo entre 829-853 cm<sup>-1</sup> aproximadamente. Nós também identificamos o modo de estiramento simétrico Si-O, em 753 cm<sup>-1</sup>, inativo no IR.

Os espectros vibracionais simulados a partir dos modos vibracionais identificados na Tabela 4.4, permite-nos investigar o comportamento das curvas espectrais considerando os diferentes grupos de simetria, D<sub>2d</sub>, S<sub>4</sub>, C<sub>2v</sub> e C<sub>s</sub>. Os espectros vibracionais em fase gasosa da molécula do Si(OH)<sub>4</sub> foram traçados em um intervalo entre 700-1000 cm<sup>-1</sup> e 3800-4000 cm<sup>-1</sup> na Figura 4.8. Podemos ver nesta figura que a aparência das curvas espectroscópicas em cada grupo de simetria sofre uma alteração mais pronunciada no intervalo entre 700-1000

$\text{cm}^{-1}$ , região do espectro onde são localizados os modos  $\nu(\text{Si-O})$  e  $\delta(\text{Si-O-H})$ . Foi também observada uma diferença significativa nas regiões das curvas espectroscópicas localizadas no intervalo entre  $3800\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ , região esta onde são encontrados os modos de estiramento simétrico e assimétrico  $\nu(\text{O-H})$ .



**Figura 4.8.** Curvas espectroscópicas nos diferentes grupos pontuais,  $D_{2d}$ ,  $S_4$ ,  $C_{2v}$  e  $C_s$ .

----- Curva espectroscópica com largura de meia altura de  $20 \text{ cm}^{-1}$ .

——— Curva espectroscópica com largura de meia altura de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

A Figura 4.8 mostra que no intervalo entre 700-1000 cm<sup>-1</sup>, bandas referentes aos modos de  $\delta$  (Si-O-H)e  $\nu_{as}$  (Si-O)foram desdobradas em mais uma banda nos espectros referentes aos grupos pontuais C<sub>2v</sub> e C<sub>s</sub>. Esta análise também foi observada na região das curvas espectroscópicas referentes aos modos de  $\nu$  (O-H). Nas curvas referentes aos grupos D<sub>2d</sub> e S<sub>4</sub>, os modos  $\nu$  (O-H)são encontrados em uma única banda com alta intensidade. Entretanto, para as curvas dos grupos de simetria C<sub>2v</sub> e C<sub>s</sub> a banda dos modos  $\nu$  (O-H) são desdobradas em mais uma, com uma intensidade menor do que os grupos de maior ordem (D<sub>2d</sub> e S<sub>4</sub>). Outro aspecto destacado refere-se ao surgimento de mais uma banda referente ao modo de  $\nu_s$  (Si-O), localizada em aproximadamente 700 cm<sup>-1</sup> e 740 cm<sup>-1</sup> para os grupos C<sub>2v</sub> e C<sub>s</sub>, respectivamente, e outra banda de  $\nu_s$  (O-H) localizada na região dos espectros acima de 3900 cm<sup>-1</sup> para os mesmos grupos pontuais destacados.

Um dos motivos relacionados à mudança da aparência das curvas espectroscópicas na região do espectro descrita acima, refere-se ao decréscimo de simetria na ordem D<sub>2d</sub>→S<sub>4</sub>→C<sub>2v</sub>→C<sub>s</sub>, que são acompanhados por um aumento no número de modos ativos no IV, já que os grupos pontuais S<sub>4</sub>, C<sub>2v</sub> e C<sub>s</sub> são subgrupos de D<sub>2d</sub> e essas espécies devem, portanto, correlacionar-se com aquela de maior ordem. A tabela 4.5 apresenta a correlação das representações irreduzíveis do grupo mais simétrico, D<sub>2d</sub>, para as representações dos grupos de menor simetria.

**Tabela 4.5.**Tabela de correlação entre espécies de D<sub>2d</sub>, S<sub>4</sub>, C<sub>2v</sub> e C<sub>s</sub> [60].

D <sub>2d</sub>	S <sub>4</sub>	C <sub>2v</sub>	C <sub>s</sub>
<b>A<sub>1</sub></b>	A	A <sub>1</sub>	A'
<b>A<sub>2</sub></b>	A	A <sub>2</sub>	A''
<b>B<sub>1</sub></b>	B	A <sub>2</sub>	A''
<b>B<sub>2</sub></b>	B	A <sub>1</sub>	A'
<b>E</b>	E	B <sub>1</sub> + B <sub>2</sub>	A' + A''

---

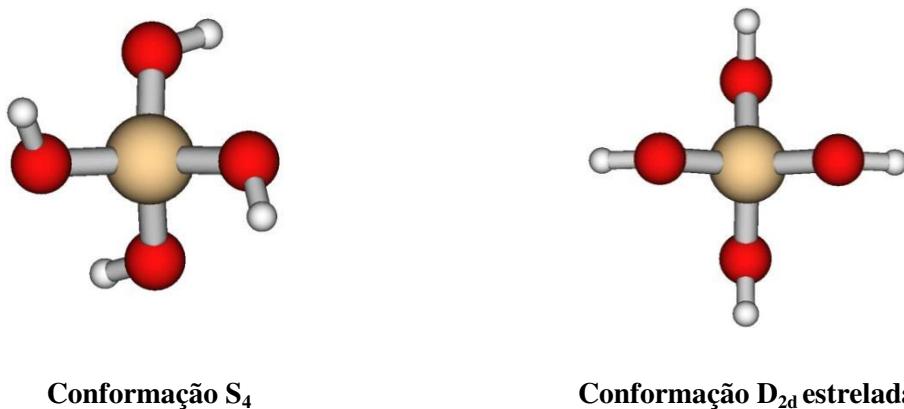
Nota-se que, enquanto o modo E se mantém no subgrupo  $S_4$ , este é desdobrado em  $B_1 + B_2$ , no grupo  $C_{2v}$ , e nos modos  $A' + A''$ , em  $C_s$ . O decréscimo de simetria  $D_{2d} \rightarrow S_4$  ocorre reduzindo dois elementos de simetria do grupo de maior ordem,  $C_2'$  e  $\sigma_d$ . Para redução do grupo pontual  $D_{2d} \rightarrow C_{2v}$  há a perda de três elementos de simetria,  $S_4$ ,  $C_2'$  e  $\sigma_d$ , enquanto que na redução da espécie de maior ordem na de menor,  $D_{2d} \rightarrow C_s$ , quatro dos cinco elementos de simetria pertencentes a  $D_{2d}$  foram reduzidos,  $S_4$ ,  $C_2$ ,  $C_2'$ ,  $\sigma_d$ . A cisão do modo vibracional E nos grupos  $C_{2v}$  e  $C_s$ , ocasionada devido à quebra de simetria, bem como o surgimento da banda referente ao modo de estiramento simétrico  $v_{\text{Si-O}}$  nos grupos pontuais  $C_{2v}$  e  $C_s$ , até então inativa nos grupos  $D_{2d}$  e  $S_4$ , são as principais causas da mudança no perfil das curvas espectroscópicas de um grupo pontual a outro, como pode ser visualizada nas Figuras 4.8.

O espectro  $D_{2d}$  na Figura 4.8 apresenta três bandas em  $788$ ,  $859$  e  $957\text{ cm}^{-1}$ , sendo esta última a mais intensa. As bandas em  $788$  e  $859\text{ cm}^{-1}$  se devem aos modos predominantemente de deformação angular  $\delta(\text{Si-O-H})$ . A banda em  $957\text{ cm}^{-1}$  se refere aos modos predominantemente de estiramento  $v(\text{Si-O})$ . No espectro  $S_4$ , houve uma superposição das duas primeiras bandas (observadas no espectro  $D_{2d}$ ), levando ao aparecimento de uma banda mais intensa em  $841\text{ cm}^{-1}$  referente ao modo de deformação angular  $\delta(\text{Si-O-H})$ . Uma segunda banda, bastante intensa, é observada no espectro  $S_4$  em  $993\text{ cm}^{-1}$  sendo atribuída a modos de estiramento  $v(\text{Si-O})$  assimétrico. Quando analisamos os espectros  $C_{2v}$  e  $C_s$ , concluímos que ocorre um desdobramento de ambas as bandas referentes aos modos de deformação angular  $\delta(\text{Si-O-H})$  e estiramento  $v(\text{Si-O})$ , levando ao surgimento de quatro bandas na região de  $700$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

Desta forma, predizemos que o espectro da molécula do  $\text{Si(OH)}_4$  possui a aparência da curva do espectro em fase gasosa da molécula com grupo pontual  $S_4$ , uma vez que o estudo conformacional do mesmo relatou que a estrutura do ácido silícico em sua conformação mais estável pertence ao grupo de simetria  $S_4$ .

### 4.3.Hidrólise Incompleta do TEOS

Como discutido no Capítulo 1, o processo de hidrólise do TEOS se dá através da substituição parcial ou total dos grupos etóxi ( $\cdot\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) por grupos hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ ). Enquanto a substituição total dos grupos etóxi por hidroxil resulta na formação do ácido silícico, o processo de substituição parcial gera os seguintes produtos de hidrólise incompleta:  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{OH})$ ,  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{OH})_3$  com diferentes conformações. Para construção dos diferentes tipos de conformações do sistema  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}(\text{OH})_n$  (com  $n$  variando entre 1-3) foi adotado, por convenção, o esqueleto molecular  $\text{S}_4$  e  $\text{D}_{2d}$  estrelada do ácido silícico,  $\text{Si}(\text{OH})_4$  como estruturas de partida (Figura 4.9).



**Figura 4.9.** Estruturas conformacionais de partida,  $\text{S}_4$  e  $\text{D}_{2d}$  estrelada do produto de hidrólise completa,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

Partindo do esqueleto molecular  $\text{S}_4$  da molécula do  $\text{Si}(\text{OH})_4$  foram geradas as estruturas conformacionais de cada um dos diferentes produtos de hidrólise incompleta do TEOS que, em seguida, tiveram suas geometrias otimizadas para determinação da estrutura de equilíbrio, como podem ser vistas nas estruturas A da Figura 4.10. Em contrapartida, para o esqueleto molecular  $\text{D}_{2d}$  foram aplicados dois critérios de construção das estruturas moleculares desses produtos. O primeiro critério se assemelha ao descrito anteriormente, no qual os átomos contidos no tetraedro  $\text{SiO}_4$  são congregados os átomos de hidrogênio ligados a este foram substituídos por grupos etil (estruturas B, Figura 4.10). O segundo critério adotado parte das estruturas otimizadas dos produtos de hidrólise incompleta obtidas no

critério anterior, formando então, diferentes estruturas a partir das rotações de diferentes ângulos diedros (estruturas C e D, Figura 4.10).

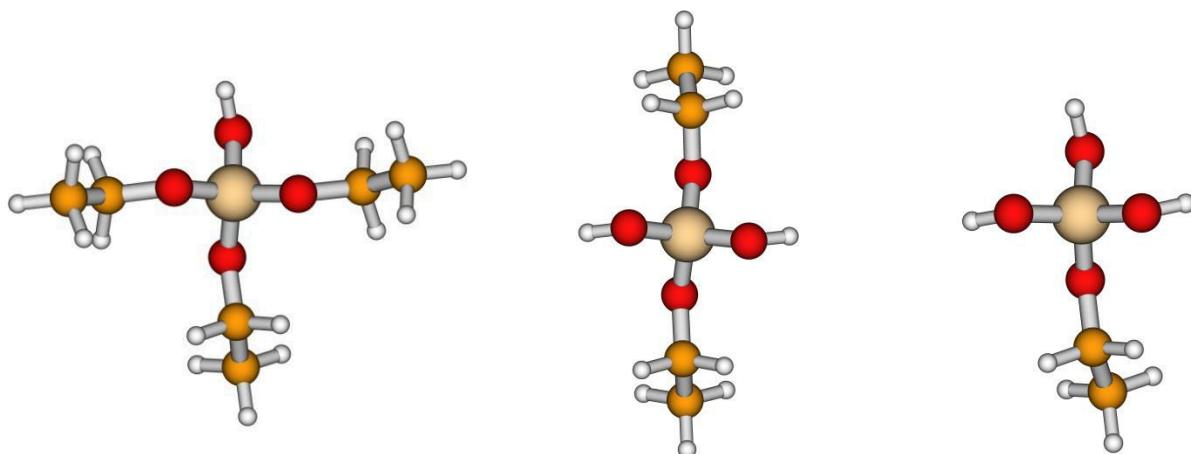


n=1

n=2

n=3

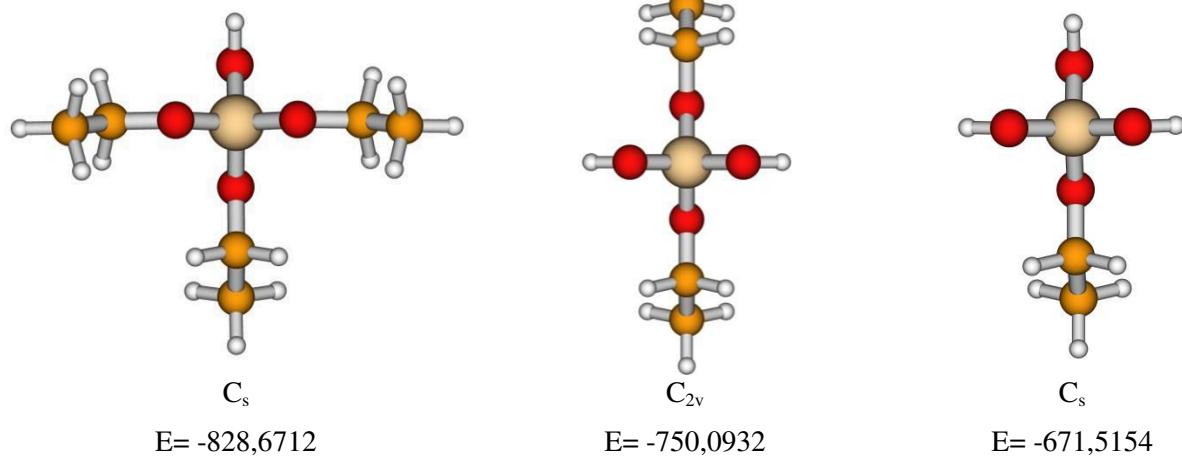
Estruturas A



$\text{C}_1$   
E= -828,6715

$\text{C}_2$   
E= -750,0936  
Estruturas B

$\text{C}_1$   
E= -671,5156

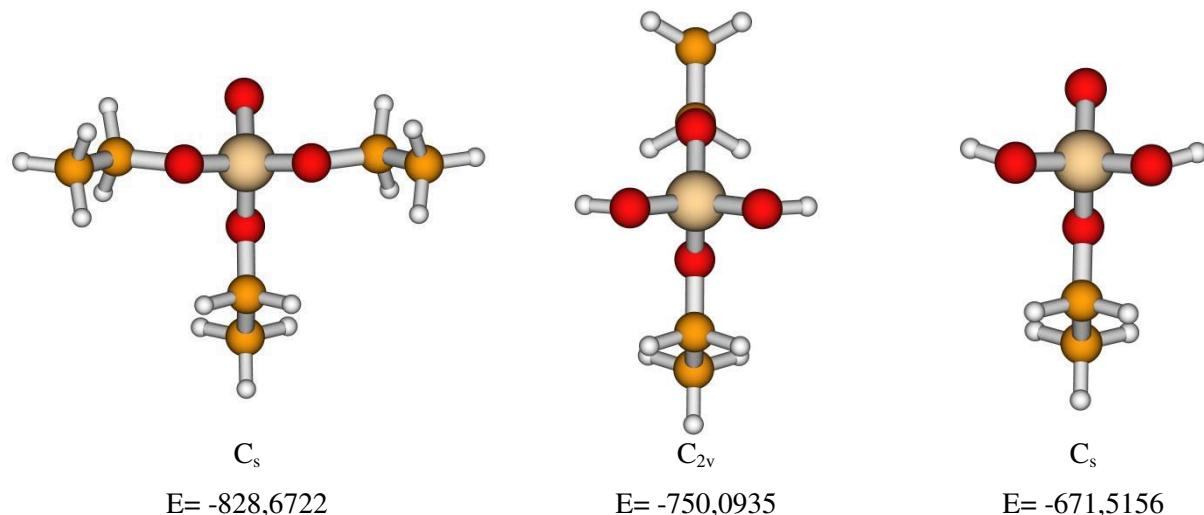


$\text{C}_s$   
E= -828,6712

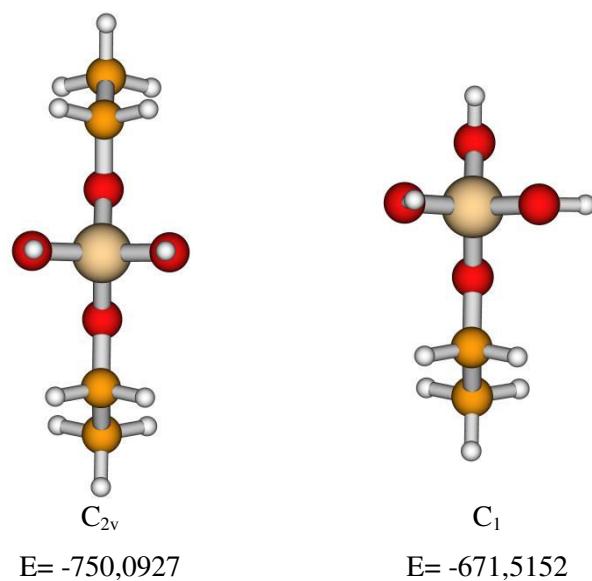
$\text{C}_{2v}$   
E= -750,0932

$\text{C}_s$   
E= -671,5154

### Estruturas C



### Estruturas D



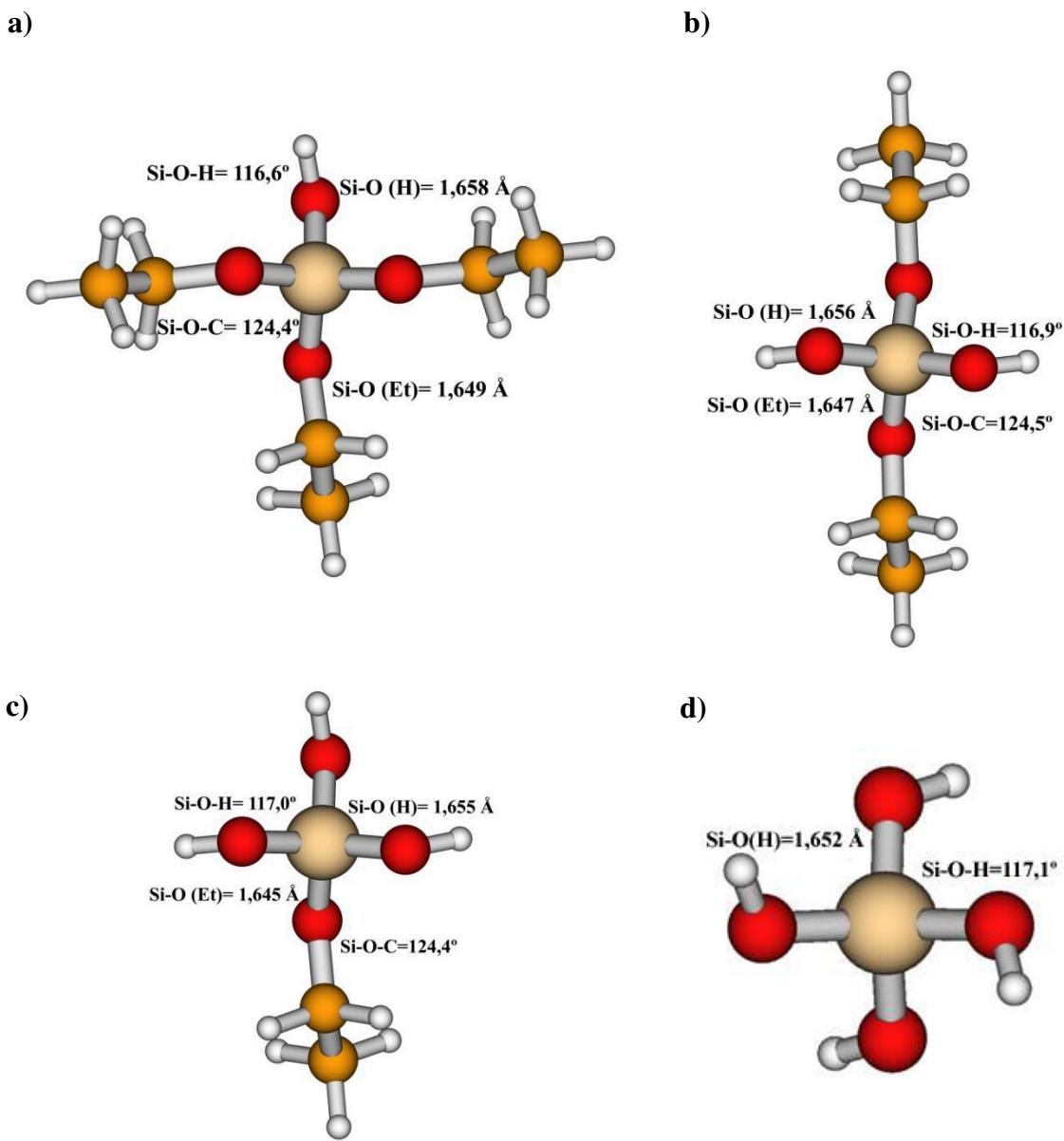
**Figura 4.10.** Estruturas de equilíbrio para os produtos de hidrólise incompleta do TEOS com os seus respectivos grupos pontuais e valores de energias, em Hartree.

Dante dos resultados apresentados, observa-se que para cada produto de hidrólise são formadas estruturas de equilíbrio com diferentes grupos pontuais, porém com uma pequena diferença nos valores de energia obtidos em cada molécula para os distintos confôrmeros. Com isso, sabendo que a estrutura molecular de equilíbrio do TEOS resulta na

---

conformação S<sub>4</sub> como relatada no início deste capítulo e confirmada por estudos de espectroscopia [61,62] e decomposição térmica em fase gasosa [63]. Da mesma forma, para a molécula do ácido silícico [11-13,22,24,25,29,63], a sequência de substituições dos grupos etóxi (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) por grupos hidroxil (-OH) não altera a estrutura do tetraedro SiO<sub>4</sub> para as geometrias de equilíbrio dos produtos de hidrólise incompleta e, desta forma, prevalece as estruturas conformacionais provenientes do esqueleto molecular S<sub>4</sub> tanto para o TEOS como para seus produtos de hidrólise (Figura 4.11).

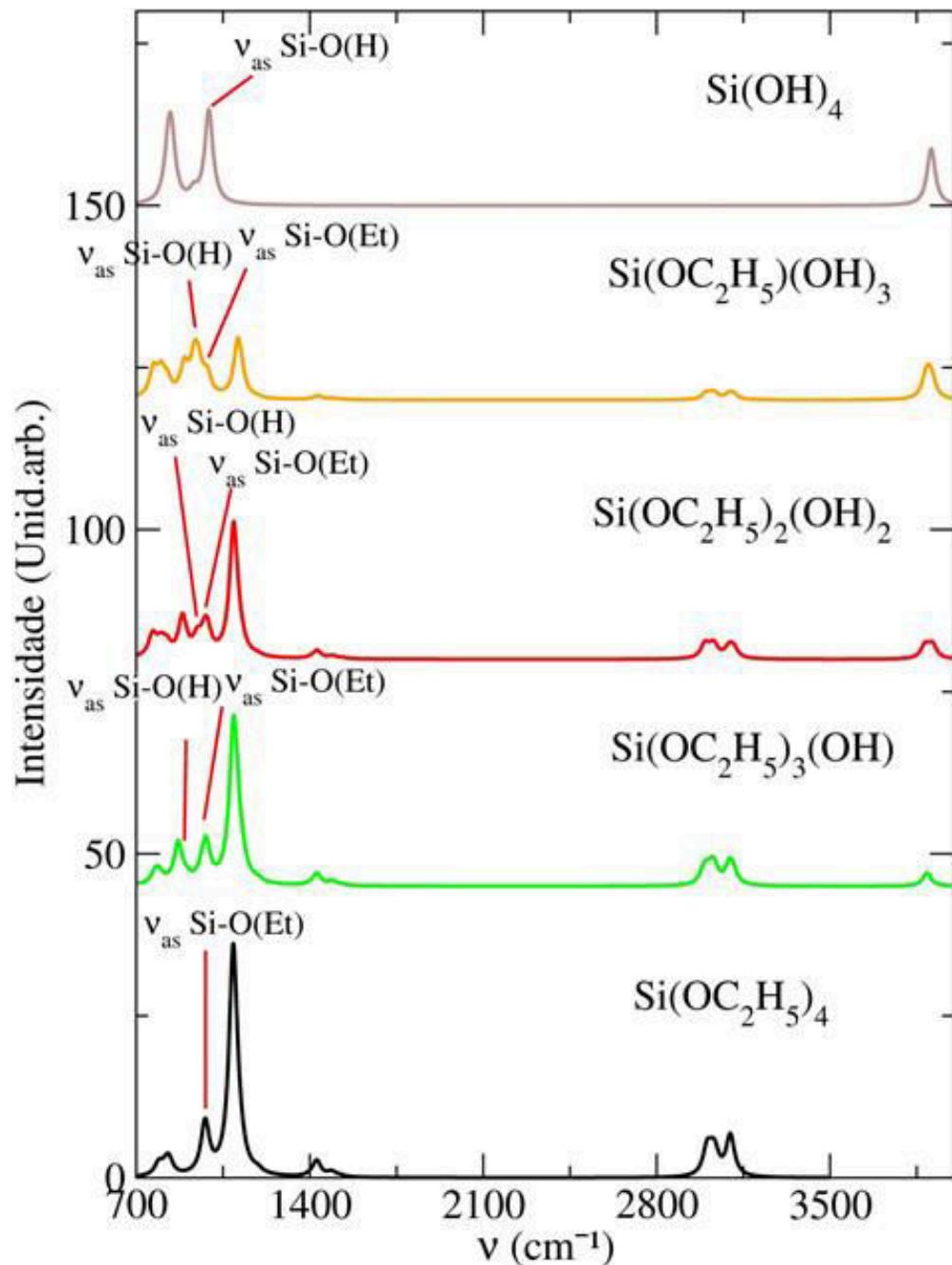
Analisa-se que, as ligações Si-O(Et) das estruturas de equilíbrio **a**, **b** e **c** da Figura 4.11 são substituídas por valores ligeiramente maiores em Si-O(H) em cada uma destas estruturas, como observado, por exemplo, para o produto em **b**, de qual apresenta o comprimento de ligação Si-O(Et) de 1,647 Å sendo substituído por um valor maior, 1,656 Å em Si-O(H). Esta diferença observada nos comprimentos de ligação Si-O entre os grupos mais volumoso (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) e com menor volume (-OH) pode ser explicada pela interação hiperconjugativa dos orbitais  $\sigma$ SiO com os orbitais de valência antiligante  $\sigma^*$  CO que também contribui para este encurtamento, além das interações com  $\sigma^*$  SiO que constituem o principal fator deste encurtamento das ligações [24]. Outra característica observada nos produtos de hidrólise do TEOS refere-se ao decréscimo no ângulo de ligação Si-O-H quando comparado ao ângulo Si-O-C. Verifica-se, por exemplo, na estrutura **a** da Figura 4.11 que o ângulo Si-O-C cujo valor de 124,4° foi substituído por um valor menor em Si-O-H, 116,6°, ocasionado pela maior interação do átomo de hidrogênio contido no eixo Si-O com o átomo de oxigênio contido em um plano perpendicular a este, fato observado para as demais estruturas conformacionais.



**Figura 4.11.** Estruturas de equilíbrio do sistema  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}(\text{OH})_n$  com seus respectivos valores de comprimento de ligação em Angstrom e ângulos de ligação em graus. **a)**  $n=1$ , **b)**  $n=2$ , **c)**  $n=3$ , **d)**  $n=4$ .

Em sequência à análise de substituição Et/H no sistema molecular  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}(\text{OH})_n$ , mudanças nos espectros vibracionais destes produtos também são observadas. Desta forma, espectros de infravermelho na região de  $700\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  foram calculados para os produtos de hidrólise completa e incompleta do TEOS com o intuito de analisar o modo

vibracional  $\nu_{as}$ Si-O, uma vez que o mesmo não é verificado em estudos experimentais, como relatado no Capítulo 1 deste trabalho. Os espectros vibracionais podem ser vistos na Figura 4.12.



**Figura 4.12.** Espectros vibracionais do sistema  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}(\text{OH})_n$ ,  $n=1-4$ , com destaque para o modo vibracional  $\nu_{as}$  Si-OX, ( $\text{X}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{H}$ ).

Verifica-se na Figura 4.12, que as frequências vibracionais correspondentes aos modos vibracionais  $\nu_{as}$  Si-O, seja ele ligado ao átomo de hidrogênio ou ao grupo etil, aumentam seus valores, sofrendo um deslocamento hipsocrômico, isto é, são deslocados de  $5,0 \text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, para o modo  $\nu_{as}$  Si-O (Et) e de  $40,0 \text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, para o modo  $\nu_{as}$  Si-O (H), para região do espectro eletromagnético na faixa de frequências maiores, ou seja, próximas do azul (do inglês blue shift) à medida que os grupos etóxi vão sendo substituídos por grupos hidroxil. Este deslocamento é caracterizado por uma série de fatores, dentre elas destaca-se o efeito da redução da massa reduzida provocada pela diminuição do número de grupos SiOX ( $X=C_2H_5, H$ ). Em outras palavras, o aumento na massa reduzida leva a uma diminuição na frequência vibracional do modo vibracional em estudo,  $\nu_{as}$  Si-O como pode ser observada na seguinte expressão:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{\kappa}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}},$$

onde:

$\nu$  = frequência vibracional;

$\kappa$  = constante de força dos átomos da molécula;

$\mu$  = massa reduzida. Sendo esta representada pela seguinte expressão:  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ , a qual é a média massiva para cada átomo da molécula.

O deslocamento sequencial do modo vibracional  $\nu_{as}$  Si-OX ( $X=C_2H_5, H$ ) dos produtos de hidrólise do TEOS aparece em concordância com os espectros experimentais de outro alcoxisilano, o TMOS, considerando o modo vibracional  $\nu_s$  Si-O [34-37]. Segundo Lippert e colaboradores [35], quanto mais hidrolisado o produto de hidrólise estiver, maior o valor da frequência referente ao modo simétrico  $\nu_s$  Si-O(Me) na espectroscopia Raman, conforme pode ser visto no deslocamento dos valores das bandas atribuídas a este modo, 673, 696 e  $726 \text{ cm}^{-1}$ , para os produtos  $Si(OCH_3)_3(OH)$ ,  $Si(OCH_3)_2(OH)_2$  e  $Si(OCH_3)(OH)_3$ ,

---

respectivamente. Apesar do modo vibracional determinado experimentalmente ser distinto daquele observado nos cálculos teóricos, o modo  $\nu_{as}$  Si-O(Et) está de bom acordo com o modo simétrico, pois foi observado um acréscimo para os valores correspondentes a esta banda, de  $978,5\text{ cm}^{-1}$  observada no TEOS para  $978,5\text{ cm}^{-1}$ ,  $985,4\text{ cm}^{-1}$  e  $986,2\text{ cm}^{-1}$ , para os produtos de hidrólise incompleta  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3(\text{OH})$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OH})_3$ , respectivamente, bem como para o modo  $\nu_{as}$  Si-O(H) para os produtos de hidrólise incompleta e completa, de  $904,1\text{ cm}^{-1}$  para o produto  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3(\text{OH})$ , para  $945,3\text{ cm}^{-1}$ ,  $952,2\text{ cm}^{-1}$  e  $992,7\text{ cm}^{-1}$  para os demais produtos  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OH})_3$  e  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , respectivamente.

Baseado nos resultados obtidos, podemos, portanto concluir, que a metodologia de cálculo selecionada, DFT/B3LYP/6-311+G(d,p), foi capaz de descrever adequadamente o deslocamento hipsocrômico do modo vibracional  $\nu_{as}$  Si-O à medida que o produto de hidrólise fica cada vez mais hidrolisado, servindo, dessa maneira, de auxílio para os experimentalistas na descrição do sistema molecular  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}(\text{OH})_n$ , com  $n$  variando entre 1-4, uma vez que não se sabe ao certo qual o produto de hidrólise é gerado durante todo processo sol-gel. Um dos principais auxílios que os métodos computacionais oferecem na determinação de qual produto de hidrólise é formado, referem-se ao aumento da intensidade do modo vibracional  $\nu_{as}$  Si-O(H) no aumento do número de grupos etóxi substituídos por grupos hidroxil, como observado na Figura 4.12, facilitando na caracterização do produto final gerado. Importante enfatizar que esse deslocamento de valores de frequência não foi ainda descrito na literatura.

---

# **Capítulo 5:**

## **Conclusão**

---

A análise conjunta dos resultados apresentados no primeiro momento deste trabalho permite-nos concluir que a construção das curvas de energia potencial para diferentes confôrmeros, é uma ferramenta auxiliar robusta para determinação da estrutura molecular de equilíbrio de uma molécula simples ou mesmo um sistema molecular mais complexo. Esta afirmação é condizente com os nossos resultados, uma vez que através das curvas de energias potenciais construídas, pudemos selecionar a estrutura de equilíbrio referente ao isômero conformacional S<sub>4</sub>, que corresponde à simetria encontrada a partir dos cálculos de otimização de geometria.

Diante disso, pode-se concluir que o estudo conformacional de uma determinada molécula auxilia na previsão correta da estrutura de equilíbrio que produz o espectro experimental. Esse entendimento foi interpretado neste trabalho através da análise conformacional da molécula do Si(OH)<sub>4</sub>, que por sua vez apresenta a conformação S<sub>4</sub> como a mais estável em energia, desta forma o espectro esperado para a molécula do ácido silício possui a aparência da curva espectroscópica do grupo S<sub>4</sub>.

Para a análise vibracional do sistema Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4-n</sub>(OH)<sub>n</sub>, n=1-4, realizada no segundo momento deste trabalho, foi verificada a importância do uso de ferramentas computacionais, em destaque para o método DFT/B3LYP/6-311+G(d,p), para averiguar o crescimento sequencial nos valores da frequência para o modo vibracional  $\nu_{as}$  SiO, uma vez que este modo não é observado experimentalmente.

---

# **Referências Bibliográficas**

---

---

## REFERÊNCIAS

- [1] Brinker, C.J.; Scherer, G.W. *Sol-gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*; Academic Press: San Diego, 1990.
- [2] Hiratsuka, R.S.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H.; *Química Nova* 18 (1995) 171.
- [3] Réfega, R.J.M *Nanopartículas para Aplicação Biomédica*. INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO, 2010.
- [4] Brinker, C.J. *Journal of Non-Crystalline Solids* 100 (1988) 31.
- [5] Jerônimo, P.C.A. *Sensores ópticos de matriz sol-gel com interesse na análise farmacêutica e clínica*. UNIVERSIDADE DO PORTO, 2005.
- [6] Morgan, W.L.; Winstead, C. *Journal of applied physics* 92 (2002) 1663.
- [7] de Lima, P.T.; Bertram, C.A. *Revista Química Nova*, 21 (1998) 608.
- [8] Palmeira, J.V.N. *Desenvolvimento e optimização de um sensor de fibra óptica para determinação da concentração de oxigénio*. UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA, 2009.
- [9] Ferreira, G. *Aplicação de sílica organicamente modificada em sistema de extração em fase sólida de íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em meio aquoso*. UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA, 2009.
- [10] Alfaya, A.A.S.; Kubota, L.T. *Química Nova* 25 (2002) 835.
- [11] Sauer, J. *Chemical Physics Letters* 97 (1983) 275.
- [12] McIntosh, G.J. *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012) 996.
- [13] Sauer, J. *Physical Chemistry* 91 (1987) 2315.
- [14] Demianenko, E.; Grebenyuk, A.; Lobanov, V. *Chemical Physics Letters* 515 (2011) 274.
- [15] Perez, L.D.; Florez, E.; Mark, J.E.; Lopez, B.L. *Polym. Int.* 58 (2009) 811.
- [16] Cornell, R.M.; Giovanoli, R.; Schindler, P.W. *Clays Clay Miner.* 35 (1987) 21.

- 
- [17] Swedlund, P.J.; Miskelly, G.M.; McQuillan, A.J. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (2009) 4199.
- [18] Swedlund, P.J.; Webster, J.G. *Water Res.* 33 (1999) 3413.
- [19] Tossel, J. A. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (2005) 283.
- [20] Trinh, T.T.; Jansen, A. P.; Santen, R.A. *Journal Phys. Chem. B* 110 (2006) 23099.
- [21] Henschel, H.; Schneider, A.M.; Prosenc, M.H. *Chem. Mater.* 22 (2010) 5105.
- [22] McIntosh, G.J.; Swedlund, P.J.; Söhnle, T. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011) 2314.
- [23] Ignatyev, I.S.; Partal, F.; López González, J.J. *Spectrochimica Acta Part A* 60 (2004) 1169.
- [24] Ignatyev, I.S.; Montejo, M.; Ureña, F.P.; Sundius, T.; González, J.J.L. *Vibrational Spectroscopy* 40 (2006) 1.
- [25] Ferris, K.F. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 257 (1992) 499.
- [26] Gordon, M.S.; Carroll, M.T. *Computational Materials Science* 1 (1993) 161.
- [27] Zhou, M.; Zhang, L.; Lu, H.; Shao, L.; Chen, M. *Journal of Molecular Structure* 605 (2002) 249.
- [28] Murashov, V.V.; Leszczynski, J. *Journal Physical Chemistry A* 103 (1999) 1228.
- [29] Sefcik, J.; Goddard, W.A. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (2001) 4435.
- [30] Collins, G.A.D.; Cruickshank, W.J.; Breeze, A. *Journal Homepage* (1972).
- [31] Pandey, R.; Coolidge, M.; Lauderdale, W. *Chemical Physics Letters* 220 (1994) 337.
- [32] Kubicki, J.D.; Xiao, Y.; Lasaga, A.C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57 (1993) 3847.
- [33] Bennett, M.D.; Wolters, C.J.; Brandstadt, K.F.; Tecklenburg, M.M.J. *Journal of Molecular Structure* 1023 (2012) 204.
- [34] Artaki, I.; Bradley, Zerda, T.W.; Jonas, J. *Journal of Phsysical Chemistry* 89 (1985) 4399.

- 
- [35] Lippert, J.L.; Melpolder, S.B.; Kelts, L.W. *J. Non-Cryst. Solids* 104 (1988) 139.
- [36] Mulder, C.A.M.; Damen A.A.J.M. *J. Non-Crist. Solids* 93 (1987) 169.
- [37] Matsuyama, I.; Satoh, S.; Katsumoto, M.; Susa, K. *J. Non-Crist. Solids* 135 (1991) 22.
- [38] Rino, J.P.; Studart, N. *Química Nova* 24 (2001) 838.
- [39] Morgan, H.N.; Coutinho, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Editora Livraria de Física, São Paulo, 2007.
- [40] Viana, J.D.M.; Fazzio, A.; Canuto, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [41] Trsic M.; Pinto, M.F.S. *Química Quântica: Fundamentos e Aplicações*. Manole, Barueri ,2009.
- [42] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, Odense University, Odense, Denmark, 1999.
- [43] Alcácer, L. *Introdução à química quântica computacional*. Coleção Ensino da ciência e da Tecnologia. IST Press, Lisboa – 2007
- [44] Lewars, E. *Computational chemistry – Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*. Kluwe Academic Publishers, New York, 2004.
- [45] Parr, R.G; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, New York: Oxford University Press, 1989.
- [46] Junior, J.R.L. *Estudo Teórico e Experimental de CFC's e HCFC's Isolados em Matrizes Criogênicas*. UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, 2008.
- [47] Duarte, H.A. *Química Nova* 24 (2001) 501.
- [48] Morgan, N.H; Custódio, R. *Química Nova* 18 (1995) 44.
- [49] Segura, M; Tamayo, M; Espejo, C. *Revista Colombiana de Física* 39 (2007).
- [50] Hohenberg, P; Kohn, W. *Physical Review B* 136 (1964)864.
- [51] Kohn, W.; Sham, L.J. *Physical Review A* 140 (1965) 1133.
- [52] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Physical Review B* 31 (1988) 785.

- 
- [53] Roothaan, C.C.J. Rev. Mod. Physical 23 (1951) 69.
- [54] Barros, C.L. Conjunto de bases gaussianas de qualidade dupla zeta para os átomos de Rb até Xe. UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO, 2010.
- [55] Pereira, A.M. Estudo ab-initio e DFT das nitrosaminas. UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, 2008.
- [56] M.W.Schmidtet al. J.Comput. Chem 14 (1993) 1347.
- [57] Matos, M.J.S. Estudo Das Interações De Van Der Waals No Contexto Da Teoria Do Funcional Da Densidade E Aplicações Em Nanoestruturas. UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, 2009.
- [58] Kogikosi, S.J.; de Souza, J.S.; Homem-de-Mello, P.; Martinho, H.; Alves, W.A. Química Nova 35 (2012) 1264.
- [59] Cotton, F.A. Chemical applications of group theory. John Wiley & Sons, 1990.
- [60] Wilson, E.Bright. Molecular Vibrations - The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra, 1955.
- [61] van der Vis, M.G.M.; Konings, R.J.M.; Oskam, A.; Snoeck, T.L. Journal of Molecular Structure 274 (1992) 47.
- [62] van der Vis, M.G.M.; Cordfunke, E.H.P, Konings, R.J.M. Journal de Physique IV 3 (1993) 75.
- [63] Weerapong, P.; Shraddha, S.; Shirley, R.; Sander, M.; West, R.H.; Kraft, M. Journal Phys. Chem. A 113 (2009) 9041.
- [64] Carteret, C. Spectrochimica Acta Part A 64 (2006) 670.

