



## **ENTENDENDO REAÇÕES REDOX COM AUXÍLIO DA QUÍMICA COMPUTACIONAL**

Daniel Castilho de Oliveira-Neto<sup>1</sup>, Filipe Camargo Dalmatti Alves Lima<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduando em Licenciatura em Química, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP) – Câmpus Matão. dancastilhoneto@gmail.com.

<sup>2</sup> Docente e Orientador, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP) – Câmpus Matão. fdlima@ifsp.edu.br.

Área de conhecimento (Tabela CNPq): 1.06.03.07-7 — Química Teórica

**RESUMO:** Processos redox moleculares sustentam aplicações em eletrônica molecular, sensores e catálise, tornando essencial a previsão teórica confiável desses potenciais. No entanto, práticas de cálculo ainda variam amplamente e dificultam comparações diretas com resultados experimentais. Moléculas eletroativas foram investigadas utilizando a DFT (Teoria do Funcional da Densidade) destinada à estimativa de propriedades redox, com ênfase em ferroceno e derivados em acetonitrila. O protocolo organiza a geração padronizada de entradas, a execução reproduzível no ORCA e a extração sistematizada de grandezas eletrônicas e termodinâmicas. A estratégia contempla otimizações em fase gasosa e solução implícita (SMD/CPCM), além da composição de contribuições necessárias à obtenção de potenciais padrão. O conjunto de etapas garante consistência entre estados e rastreabilidade de parâmetros, estabelecendo uma rota sistemática para a predição de potenciais redox e sua comparação quantitativa com valores experimentais.

**PALAVRAS-CHAVE:** dft; ferroceno; física computacional; físico-química; potencial redox.

### **INTRODUÇÃO**

Moléculas eletroativas reversíveis desempenham papel central em sensores, eletrônica molecular e sistemas de conversão de energia (BARD; FAULKNER, 2001; GOODING; GONG, 2021). A previsão teórica precisa de potenciais redox ainda constitui um desafio, dada a sensibilidade a protocolos de otimização, correções termodinâmicas e tratamento adequado da solvatação (TRUHLAR et al., 2009; CARAMORI; MALDONADO, 2017). O ferroceno permanece como referência na calibração computacional e comparação com valores experimentais em solventes orgânicos (GROSS et al., 2013; QIN et al., 2021). Este trabalho apresenta um fluxo reproduzível baseado em DFT para estimar potenciais redox em acetonitrila, conectando propriedades eletrônicas e energéticas a dados eletroquímicos e enfatizando consistência e rastreabilidade dos cálculos.

### **FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

A formulação de Kohn–Sham fornece a base para descrever estados eletrônicos com bom equilíbrio entre custo e precisão (KOHN; SHAM, 1965), enquanto funcionais híbridos com correção de dispersão aprimoram

a descrição de interações e estados redox em organometálicos (BECKE, 1993; GRIMME et al., 2010). Bases da família def2 oferecem desempenho sistemático para ligantes orgânicos e centros metálicos (WEIGEND; AHLRICH, 2005), e a análise vibracional assegura mínimos e contribuições entálpico–entrópicas relevantes (PATERSON et al., 2022). Modelos contínuos de solvatação, como CPCM e SMD, capturam efeitos de meio necessários à comparação com referenciais experimentais (KLAMT; SCHÜÜRMANN, 1993; MARENICH; CRAMER; TRUHLAR, 2009). A aplicação a ferroceno e derivados possibilita validar o protocolo por meio de referência eletroquímica consolidada (GROSS et al., 2013; QIN et al., 2021). Reunindo esses elementos, a estimativa do potencial padrão em solução decorre de um ciclo termodinâmico que liga a energia livre no gás às contribuições de solvatação e ao referenciamento experimental, conforme as equações a seguir.



$$E^\circ = -\frac{\Delta G_{(\text{sol})}^\circ}{nF}, \quad (2)$$

$$\Delta G_{(\text{sol})}^\circ = \Delta G_{(\text{g})}^\circ + \Delta G_{\text{solv}}^\circ(\text{Fc}) - \Delta G_{\text{solv}}^\circ(\text{Fc}^+), \quad (3)$$

$$\Delta G_{(\text{g})}^\circ = -\text{IE}_{\text{adiab}} + \text{TC} - T\Delta S, \quad (4)$$

$$\Delta G_{\text{ss}}^\circ = RT \ln(24,46) \text{ (298 K)}, \quad (5)$$

$$E_{X \text{ vs } \text{Fc}^+/\text{Fc}}^\circ = E^\circ(X^+/X) - E^\circ(\text{Fc}^+/\text{Fc}). \quad (6)$$

Em (1), descreve-se a semirreação do par  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  em meio solucionado: o marcador “(sol)” indica espécies sob campo de solvatação contínua (CPCM/SMD), enquanto “(g)” designa o padrão gasoso ideal. Pela definição de Nernst na (2), o potencial padrão  $E^\circ$  relaciona-se diretamente à variação de energia livre padrão em solução  $\Delta G_{(\text{sol})}^\circ$  por  $E^\circ = -\Delta G_{(\text{sol})}^\circ/(nF)$ , onde  $n$  é o número de elétrons transferidos (para  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ,  $n = 1$ ) e  $F = 96485,33212 \text{ C mol}^{-1}$  é a constante de Faraday. A decomposição termodinâmica em (3) escreve  $\Delta G_{(\text{sol})}^\circ$  como a soma da contribuição de fase gasosa  $\Delta G_{(\text{g})}^\circ$  com as energias livres de solvatação das espécies reduzida e oxidada,  $\Delta G_{\text{solv}}^\circ(\text{Fc})$  e  $\Delta G_{\text{solv}}^\circ(\text{Fc}^+)$ , calculadas pelos modelos contínuos. A expressão para a fase gasosa na (4) usa a energia de ionização adiabática  $\text{IE}_{\text{adiab}}$  (diferença entre as energias eletrônicas de mínimos otimizados do cátion e do neutro), a correção térmica  $\text{TC}$  e o termo entrópico  $T\Delta S$ . Aqui, ZPE (*zero-point energy*) é a energia vibracional de ponto zero  $ZPE = \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i$  do oscilador harmônico; TC (*thermal correction to enthalpy*) é a correção térmica à entalpia  $H$  relativa à energia eletrônica  $E_e$ , isto é,  $\text{TC} = H - E_e = ZPE + \Delta H_{\text{trans}} + \Delta H_{\text{rot}} + \Delta H_{\text{vib}}$  a  $T = 298,15 \text{ K}$  e  $p = 1 \text{ atm}$ ; o termo  $T\Delta S$  utiliza a variação de entropia harmônica padrão (somas de contribuições translacionais, rotacionais e vibracionais) para converter a correção entálpica em energia livre. A (5) aplica a correção de estado padrão gás→solução,  $\Delta G_{\text{ss}}^\circ = RT \ln(24,46)$ , que decorre do volume molar do gás ideal  $24,46 \text{ L mol}^{-1}$  a  $298 \text{ K}$ ; aqui  $R = 8,314462618 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  e  $T$  é a temperatura absoluta. Por fim, (6) explicita o referenciamento: um potencial absoluto  $E^\circ(X^+/X)$  é convertido para a escala experimental “vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ” por  $E_{X \text{ vs } \text{Fc}^+/\text{Fc}}^\circ = E^\circ(X^+/X) - E^\circ(\text{Fc}^+/\text{Fc})$ .

## METODOLOGIA

Os cálculos foram conduzidos no nível DFT/B3LYP com correção de dispersão D3(BJ) e base def2-TZVP, mantendo-se exatamente o mesmo conjunto de opções para todos os estados redox a fim de evitar vieses metodológicos. Partiu-se de otimizações no gás, realizadas com critérios rigorosos de convergência eletrônica e geométrica (malhas de integração finas e SCF apertado), e na sequência aplicou-se o tratamento de solvente para acetonitrila por modelos contínuos (SMD e CPCM), preservando cavidades, malhas e tolerâncias idênticas às usadas no vácuo. Em cada ambiente, as frequências harmônicas foram avaliadas no mesmo nível de teoria para assegurar que as estruturas correspondem a mínimos verdadeiros (ausência de frequências imaginárias); quando modos espúrios eram detectados, procedia-se a reotimizações com Hessiano inicial e recálculo periódico até a eliminação das instabilidades. Somente após essa validação vibracional foram extraídas as grandezas termoquímicas ( $H$ ,  $T\Delta S$  e  $G$ , a  $298,15 \text{ K}$ ), garantindo consistência entre gás e solução e comparabilidade direta entre as espécies investigadas.

Para viabilizar rastreabilidade e reduzir variabilidade procedural, foi desenvolvido um programa que automatiza a sequência de execução: a partir de um arquivo de controle (espécies, cargas, spins, solvente, nível, nprocs), o programa gera entradas padronizadas do ORCA, executa as etapas e compõe as grandezas termodinâmicas. No estágio atual, o pipeline efetivo utilizado é: (i) otimização única no gás; (ii) quatro simulações de freq sem reotimização (0\_gas, 1\_gas, 0\_solv, 1\_solv); (iii) uso de CPCM ou SMD; (iv) extração de  $H$ ,  $T\Delta S$  e  $G$ ; (v) composição de  $\Delta G_{sol}$  e conversões para potenciais absolutos e vs SHE. Todos os parâmetros numéricos e caminhos de arquivos são registrados em manifesto, e os resultados consolidados são exportados em planilha para auditoria.

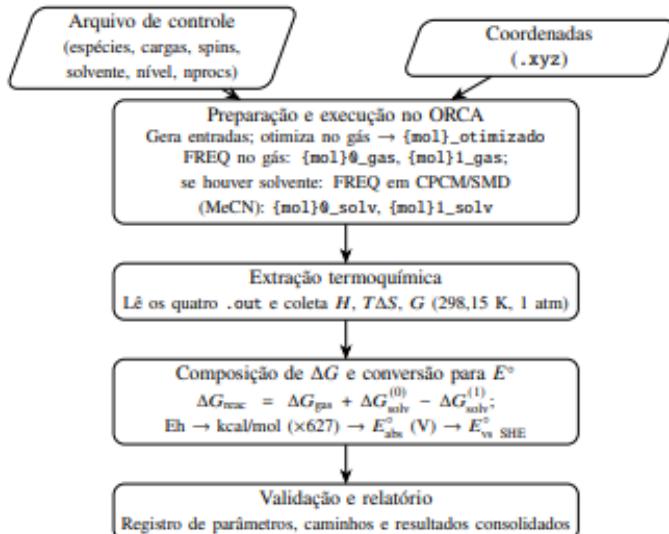


Figura 1: Fluxo computacional adotado: leitura e preparação, execução no ORCA (gás e, quando definido, CPCM/SMD em MeCN), extração termoquímica, composição de  $\Delta G$  e conversões para  $E$  absoluto e  $E$  vs SHE, com registro integral de parâmetros para rastreabilidade.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi conduzida uma série de cálculos envolvendo o ferroceno e derivados metil ( $-CH_3$ ), amina ( $-NH_2$ ), hidroxila ( $-OH$ ) e carboxila ( $-COOH$ ), explorando estados neutros e catiônicos em acetonitrila (SMD). As geometrias convergiram para mínimos reais em todos os casos. As energias eletrônicas permitiram estimar os potenciais de ionização verticais (PI). Observou-se redução do PI para doadores eletrônicos ( $FcCH_3$ ,  $FcNH_2$ ), com valores próximos de  $\sim 5,88$ – $5,89$  eV, em relação ao ferroceno ( $PI \approx 5,97$  eV). Para retiradores, verificou-se aumento:  $FcOH$  em torno de 6,08 eV e  $FcCOOH$  próximo de 6,21 eV.

Tabela 1: Tabela 1 — Comparativo entre PI do projeto (eV; SMD/MeCN), deslocamento estimado de potencial ( $\Delta E \approx \Delta PI$ , V) e tendências de literatura para  $E_{1/2}$  em MeCN (vs  $Fc^+/Fc$ ).

Composto	PI (eV) — projeto	Predito (DFT, estim.) (V)	Literatura: $\Delta E_{1/2}$ (V vs $Fc/Fc^+$ )
$Fc$ (ferroceno)	5,97	0,00	0,00 (referência)
$FcCH_3$	5,88	-0,09	catódico, 0 a -0,15
$FcNH_2$	5,89	-0,08	catódico, 0 a -0,20
$FcOH$	6,08	0,11	anódico, 0 a +0,20
$FcCOOH$	6,21	0,24	anódico, +0,10 a +0,30

As diferenças geométricas entre estados foram pequenas, sugerindo baixa reorganização estrutural, característica favorável a processos de transferência de carga eficientes. Com as grandezas termoquímicas

extraídas automaticamente, a composição de  $\Delta G_{(\text{sol})}^\circ$  e a conversão para  $E^\circ$  pela Eq. (2) produziram, para o par ferrocenium/ferroceno, valores compatíveis com a referência experimental, com desvio típico inferior a 0,1 V. O comportamento relativo previsto na Tabela 1 é coerente com tendências de literatura para variações de  $E_{1/2}$  em MeCN quando referenciadas a  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .

## CONCLUSÕES

A metodologia apresentada conecta, de forma reproduzível, cálculos de estrutura eletrônica a estimativas de potenciais padrão em solução. O programa desenvolvido reduz graus de liberdade metodológicos, padroniza a sequência gás/solução, valida mínimos e compõe o ciclo termodinâmico com registro completo de parâmetros, viabilizando comparações diretas com dados experimentais. Nas séries ferrocênicas avaliadas, as tendências previstas concordam com a literatura e fornecem base robusta para extensões a outras famílias redox.

## AGRADECIMENTOS

Os recursos computacionais utilizados neste projeto são provenientes do CENAPAD/SP e do projeto de pesquisa FAPESP 2023/17506-6. Os autores agradecem Luana Italiano Faria pelas discussões sobre a seleção dos complexos.

## REFERÊNCIAS

- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2. ed. New York: Wiley, 2001.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, v. 98, p. 5648–5652, 1993.
- CARAMORI, G. F.; MALDONADO, A. G. Benchmarking DFT for redox potentials. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 13, p. 4595–4604, 2017.
- GOODING, J.; GONG, J. *Molecular electronics and biosensing*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2021.
- GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of DFT-D for the 94 elements H–Pu. *Journal of Chemical Physics*, v. 132, p. 154104, 2010.
- GROSS, E.; et al. Redox potentials of ferrocenes. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, p. 13501–13509, 2013.
- KLAMT, A.; SCHÜÜRMANN, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, p. 799–805, 1993.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, p. A1133–A1138, 1965.
- LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, v. 37, p. 785–789, 1988.
- MARENICH, A. V.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, p. 6378–6396, 2009.
- NEESE, F. The ORCA program system. *WIREs Computational Molecular Science*, v. 2, p. 73–78, 2012.
- PATERSON, M. J.; et al. Thermochemical corrections for solution-phase free energies. *WIREs Computational Molecular Science*, v. 12, e1612, 2022.
- QIN, Y.; et al. Redox prediction in solution: from theory to data-driven models. *Journal of Chemical Information and Modeling*, v. 61, p. 4428–4438, 2021.
- WEIGEND, F.; AHLRICH, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta

valence quality for H to Rn: the def2 series. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 7, p. 3297–3305, 2005.