



Universidade Federal da Bahia
Instituto de Química
Programa de Pós-graduação em Química

**Estudo mecanístico de reações entre espécies poluentes e
os radicais OH e O(³P)**

Adalberto Santana Lima Junior

Tese de Doutorado

Salvador/BA

2024

Adalberto Santana Lima Junior

Tese de Doutorado

**Estudo mecanístico de reações entre espécies
poluentes e os radicais OH e O(³P)**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, para a obtenção do título de Doutor em Química.

Salvador/BA

2024



TERMO DE APROVAÇÃO

ADALBERTO SANTANA LIMA JUNIOR

"Estudo mecanístico de reações envolvendo espécies poluentes e os radicais OH e O(³P)"

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Documento assinado digitalmente



TIAGO VINICIUS ALVES
Data: 07/05/2024 09:09:20-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Tiago Vinicius Alves _____
Doutorado em Ciências, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente



ROBERTO RIVELINO DE MELO MORENO
Data: 03/05/2024 12:39:21-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno _____
Doutorado em Física, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente



MATEUS FERNANDES VENANCIO
Data: 02/05/2024 15:00:13-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Mateus Fernandes Venâncio _____
Doutorado em Química, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente



YURI ALEXANDRE AOTO
Data: 02/05/2024 14:28:29-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Yuri Alexandre Aoto _____
Doutorado em Ciências, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal do ABC

Documento assinado digitalmente



ANA PAULA DE LIMA BATISTA
Data: 02/05/2024 13:00:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^{ca}. Dr^a. Ana Paula de Lima Batista _____
Doutorado em Ciências, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal de São Carlos

Salvador, 02 de maio de 2024.

Rua Barão de Jeremoabo, 147 – Campus Universitário de Ondina 40170-115 Salvador, BA
Tel: (71) 3283-6805
E-mail: secpqquim@ufba.br

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Santana Lima Junior, Adalberto
Estudo mecanístico de reações entre espécies
poluentes e os radicais OH e O(³P) / Adalberto
Santana Lima Junior. -- Salvador, 2024.
130 f. : il

Orientador: Tiago Vinicius Alves.
Tese (Doutorado - Doutorado em Química) --
Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química,
2024.

1. Cinética Química. 2. Química Teórica e
Computacional. 3. CUS. 4. CCUS. I. Vinicius Alves,
Tiago. II. Título.

Adalberto Santana Lima Junior

**Estudo mecanístico de reações entre espécies
poluentes e os radicais OH e O(³P)**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química,
Instituto de Química, da Universidade Federal da Bahia.

Aprovada em: _____

Banca examinadora:

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Assinatura: _____

Para Ilza (mãe) e Ises (noiva), das quais eu sou extensão.

Para as minhas sobrinhas, Isabelle Souza Lima (*In Memoriam*) e Ana Luiza Santos de Santana.

Agradecimentos

Agradeço a todos que contribuíram neste estágio e que me fizeram refletir sobre o que eu sou e o que desejo ser. Dentre essas pessoas destaco:

À minha professora, meu maior exemplo de profissional e psicóloga nos meus momentos de estresse na UFBA, Adelaide, que me ajudou a desenvolver o pensamento crítico e que contribuiu fundamentalmente para o meu crescimento como profissional da área da Química. Por estar presente nos meus momentos de alegria e tristeza na UFBA, por todo o apoio e incentivo, por me indicar os melhores caminhos, por todo o carinho que demonstra por mim.

Aos meus iniciadores no âmbito científico, Carlos Daniel e Denise Sá, por acreditarem no meu potencial, por todas as provocações, estímulos e desafios propostos sempre com toda a orientação e suporte, tenho muito amor por vocês!

Aos professores Petronílio Cedraz, Martins Cerqueira, José Luis, Maria de Lourdes e Frederico Guaré, que ajudaram no meu crescimento profissional além da docência, por meio também do exemplo de profissional e pelos quais eu tenho grande admiração.

Aos colegas, Ives Túlio, Daniel Moura, Joel Leitão, Maiara Passos, Igor Lins, Murillo Queiroz e Suelen Aquino, por me proporcionarem discussões, acadêmicas e não acadêmicas, proveitosas e por acreditarem e torcerem pelo meu sucesso.

Às minhas irmãs, Anailza Santana e Sandra Lima, por cuidarem de mim, por se importarem e nunca esquecerem que sou o caçula.

Ao meu primo Manoel Oliveira e ao meu sobrinho Leandro Souza, que fazem parte da minha vida desde sempre.

Às duas mulheres da minha vida, Ilza Lima e Ises Cabral, por todo o amor, companheirismo, compreensão, paciência, dedicação e apoio!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Tiago Vinicius Alves, pelos ensinamentos, motivações, pelas cobranças com o objetivo do meu crescimento profissional, por desenvolver pioneiramente um grupo de pesquisa em Química Teórica e Computacional na UFBA e me conceder a oportunidade de descobrir e iniciar minha formação na área!

À banca examinadora, pela disponibilidade, assim como pelas críticas fundamentais a este trabalho.

Ao Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas, do Instituto de Química-USP por disponibilizar o ambiente computacional utilizado neste trabalho.

Ao corpo docente e funcionários do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, por contribuírem na minha formação.

À FAPESB, pela bolsa concedida neste período.

À CAPES e CNPq, pela infraestrutura disponível no laboratório.

A todos que aqui não foram citados, mas que fizeram parte da minha história e que, portanto, fazem parte desta conquista!

LIMA JUNIOR, A. S., **Estudo mecanístico de reações entre espécies poluentes e os radicais OH e O(³P)**. 2024. 130 p. Tese de Doutorado - Programa de Pós-graduação em Química. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

Resumo

Neste estudo, a cinética para as reações $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}(\text{}^3\text{P})$, $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$ e $\text{CHOCHCHCH}_3 + \text{OH}$, foi investigada utilizando a teoria estatística unificada canônica (*Canonical Unified Statistical* - CUS). As reações estudadas são de interesse da Química Atmosférica e de Combustão, estão presentes nos mecanismos envolvidos em plasmas do tipo CH_4/CO_2 e CH_4/O_2 e apresentam a particularidade da formação de complexos reacionais, o que implica em uma complicação para o tratamento teórico da sua cinética. Descrevemos as superfícies de energia potencial (SEP's) utilizando a DFT no nível M06-2X/aug-cc-pVTZ, e refinamos a energética com o CCSD(T). A partir das SEP's, utilizamos diversas abordagens cinéticas para o tratamento das etapas elementares dos mecanismos reacionais, como a teoria do estado de transição convencional (*Transition State Theory* - TST), a teoria do estado de transição com coordenada de reação variável (*Variable Reaction Coordinate Transition State Theory* - VRC-TST), a teoria do estado de transição de longo alcance (*Long-Range Transition State Theory* - LR-TST) e a teoria do estado de transição variacional canônica com tunelamento de pequena curvatura (*Canonical Variational Transition state theory with Small Curvature Tunneling* - CVT/SCT), e obtivemos as constantes totais por meio da aproximação de estado estacionário (AEE) em associação com a teoria estatística unificada canônica (CUS). Realizamos o tratamento da anarmonicidade total por meio de um método perturbativo (HDCVPT2), e comparamos as descrições não-perturbadas (*Standard* - STD) e perturbadas (*Specific Reaction Path* - SRP). As constantes totais obtidas apresentam excelente correlação com os dados experimentais presentes na literatura, indicando inclusive, no caso das reações $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}(\text{}^3\text{P})$ e $\text{CHOCHCHCH}_3 + \text{OH}$, o produto principal e a que se referem os dados experimentais. Especificamente sobre o tratamento do mecanismo $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$, os dados obtidos em

nossa investigação confirmam a tendência apresentada em estudos teóricos presentes na literatura para a condição de altas pressões (*High Pressure* - HP). Com base na excelente descrição teórica destes mecanismos, este trabalho descreve os parâmetros estruturais, energéticos e espectroscópicos, das reações estudadas, bem como apresenta de forma inédita o tratamento cinético para duas delas, $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}(^3\text{P})$ e $\text{CHOCHCHCH}_3 + \text{OH}$.

Palavras-chave: Cinética Química, Química Teórica e Computacional, CUS, CCUS.

LIMA JUNIOR, A. S., **Mechanistic study of reactions between pollutant species and the radicals OH and O(³P)**. 2024. 130 p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

Abstract

In this study, the kinetics for the reactions: $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}(^3\text{P})$; $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$; and $\text{CHOCHCHCH}_3 + \text{OH}$, were investigated using the Canonical Unified Statistical theory (CUS). The reactions studied are of interest to Atmospheric and Combustion Chemistry and are present in the mechanisms involved in plasmas of the CH_4/CO_2 and CH_4/O_2 type and present the particularity of the formation of reaction complexes, which implies a complication for the theoretical treatment of its kinetics. We describe the Potential Energy Surfaces (PES) using DFT at the M06-2X/aug-cc-pVTZ level and confirm with single-points CCSD(T). From PES, we use several kinetic approaches such as the conventional Transition State Theory (TST), the Variable Reaction Coordinate Transition State Theory (VRC-TST), the Long-Range Transition State Theory (LR-TST), and the Canonical Variational Theory with Small Curvature Tunneling (CVT/SCT), to treat the elementary steps of reaction mechanisms, and obtained the total constants through the Steady State Approximation (SSA) in association with the canonical unified statistical theory (CUS). We realized the treatment total anharmonicity using a perturbative method (HDCVPT2) and compared these results with the unperturbed descriptions (*Standard* - STD). The total constants obtained present an excellent correlation with the experimental data present in the literature, even indicating, in the case of the reactions $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}(^3\text{P})$ and $\text{CHOCHCHCH}_3 + \text{OH}$, the main product and what refer to experimental data. Specifically regarding the treatment of the $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$ mechanism, the data obtained in our investigation confirm the trend presented in theoretical studies present in the literature for the high-pressure condition (HP). This work describes the structural, energetic, and spectroscopic parameters of the reactions studied, as well as presenting in an unprecedented way the kinetic treatment for two of them, $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}(^3\text{P})$ and $\text{CHOCHCHCH}_3 +$

OH.

Keywords: Kinetics, Computational Chemistry, CUS, CCUS.

Lista de Abreviaturas

AEE Aproximação do Estado Estacionário

Anh Anarmônico

CCSD(T) *Coupled-cluster* com Excitações Simples, Duplas e Triplas Perturbativas

CGTF *Contracted Gaussian-Type Functions* - Funções do Tipo Gaussiana Contraídas

CUS *Canonical Unified Statistical Theory* - Teoria Estatística Canônica Unificada

CVT *Canonical Variational Theory* - Teoria do Estado de Transição Variacional Canônica

DFT *Density Functional Theory* - Teoria do Funcional de Densidade

DBD *Dielectric Barrier Discharges* - Descarga em Barreira Dielétrica

DNL *Double Numerical Plus Polarization*

GGA *Generalized Gradient Approximation* - Aproximação do Gradiente Generalizado

GTO *Gaussian-type Orbitals* - Orbitais do Tipo Gaussianos

HDCVPT2 *Hybrid, Degeneracy-Corrected, second-order Vibrational Perturbation Theory* - Teoria de Perturbação Vibracional de Segunda-Ordem com Degenerescência Híbrida-Corrigida

HF Hartree-Fock

LDA *Local Density Approximation* - Aproximação da Densidade Local

LSDA *Local Spin Density Approximation* - Aproximação da Densidade de Spin Local

MD *Molecular Dynamic* - Dinâmica Molecular

MEP *Minimum energy paths* - Caminho de Energia Mínima

SEP Superfície de energia potencial

SCF *Self-consistent Field* - Teoria do Campo Autoconsistente

SCT *Small-Curvature Tunneling* - Tunelamento de Pequena Curvatura

SRP *Specific-Reaction Parameter* - Parâmetro Reacional Específico

STD *Standard* - Padrão

STO *Slater-type Orbitals* - Orbitais Tipo Slater

TST *Transition State Theory* - Teoria do Estado de Transição

VRC-TST *Variable-Reaction-Coordinate Transition State Theory* - Teoria do Estado de Transição com Coordenada de Reação Variável

VTST *Variational Transition State Theory* - Teoria do Estado de Transição Variacional

ZPE *Zero Point Energy* - Energia do Ponto Zero

Lista de Tabelas

2.1	Composição dos conjuntos de bases consistente na correlação, em termos de funções de bases contraídas e primitivas.	42
2.2	Funções difusas adicionais para as bases consistentes na correlação.	43
4.1	Comparação dos valores de energia relativa, incluindo correção do ponto zero, (em kcal/mol) dos mínimos sobre a superfície de energia potencial gerados pela reação (R1:) $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}({}^3\text{P})$, no nível M06-2X/aug-cc-pVTZ, deste estudo. O refinamento energético no nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, bem como os valores obtidos por Sun e colaboradores, também estão listados.	74
4.2	Frequências vibracionais harmônicas (em cm^{-1}) para os estados de transição gerados pela reação (R1:).	76
4.3	Comparação dos valores de entalpia para a geração dos produtos em (R1:) a 298 K ($\Delta_r H(298 \text{ K})$, em kcal/mol), nos níveis M06-2X/aug-cc-pVTZ, deste estudo, B3LYP/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p) e experimental.	79
4.4	Comparação entre valores de energia livre para a geração dos produtos P1, P2 e P3 a 298 K ($\Delta_r G(298 \text{ K})$, em kcal/mol), deste estudo e os obtidos experimentalmente.	80
4.5	Comparação dos valores de energia relativa, em kcal/mol, incluindo correção do ponto zero no nível M06-2X/aug-cc-pVTZ, dos mínimos sobre a superfície de energia potencial gerados pela reação (R2*:) $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$, deste estudo, com as investigações teóricas presentes na literatura.	82

4.6	Comparação dos valores de energia relativa, em kcal/mol, incluindo correção do ponto zero no nível M06-2X/aug-cc-pVTZ, dos estados de transição para a reação (R2*:) $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$, deste estudo, com as investigações teóricas presentes na literatura.	83
4.7	Frequências vibracionais harmônicas (em cm^{-1}) para os estados de transição gerados pela reação (R2*:)	86
4.8	Comparação entre valores de entalpia e energia livre para a geração dos produtos em (R2*:) a 298 K ($\Delta_r\text{H}(298\text{ K})$ e $\Delta_r\text{G}(298\text{ K})$, em kcal/mol), deste estudo e os presentes na literatura.	87
4.9	Comparação dos valores de energia relativa, em kcal/mol, incluindo correção do ponto zero no nível M06-2X/aug-cc-pVTZ, dos mínimos e estados de transição sobre a superfície de energia potencial gerados pela reação (R3:) $\text{CHOCHCHCH}_3 + \text{OH}$, deste estudo, com a investigação teórica presente na literatura.	90
4.10	Frequências vibracionais harmônicas (em cm^{-1}) para os estados de transição gerados pela reação (R3:)	91
4.11	Comparação entre valores de entalpia e energia livre para a geração dos produtos em (R3:) a 298 K ($\Delta_r\text{H}(298\text{ K})$ e $\Delta_r\text{G}(298\text{ K})$, em kcal/mol), deste estudo e os presentes na literatura.	92
4.12	Constantes de velocidade para as etapas elementares, k_{-b} e k_d ambas em s^{-1} , em função da temperatura (T), em Kelvin. Potência de 10 entre parênteses.	95
4.13	Constantes de velocidade, em $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$, para a formação do complexo pré-reativo (k^{outer}), do complexo como superfície divisora (k^{complex}) e de formação do intermediário a partir dos reagentes (k^{inner}), e constante total para a reação (R1:) $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}(^3\text{P})$, k^{CUS} , a cada temperatura (T), em Kelvin. Potência de 10 entre parênteses.	96

4.14	Comparação entre as constantes de velocidade totais ($\times 10^{-13}$), experimentais e calculadas neste estudo, em $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$, e temperatura (T), em Kelvin, para a reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_2$	98
4.15	Parâmetros de ajuste das constantes de velocidade totais para os modelos STD e SRP.	101
4.16	Constantes de velocidade para as etapas elementares, k_{-b} e k_d ambas em s^{-1} , da adição do radical OH ao carbono olefínico do ceteno, em função da temperatura (T), em Kelvin. Potência de 10 entre parênteses.	103
4.17	Constantes de velocidade, em $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$, para a formação do complexo pré-reativo (k^{outer}), do complexo como superfície divisora (k^{complex}), de formação do intermediário a partir dos reagentes (k^{inner}) e constante total para a adição do radical OH ao carbono olefínico do ceteno, k^{CUS} , a cada temperatura (T), em Kelvin. Potência de 10 entre parênteses.	104
4.18	Comparação entre as constantes de velocidade totais ($\times 10^{-11}$), experimentais e calculadas neste estudo, em $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$, e temperatura (T), em Kelvin, para a reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$	105
4.19	Constantes de velocidade, em $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$, para a formação do complexo pré-reativo (k^{outer}), do complexo como superfície divisora (k^{complex}), de formação do intermediário a partir dos reagentes (k^{inner}) e constante total para a adição do radical OH ao carbono carbonílico do ceteno, k^{CUS} , a cada temperatura (T), em Kelvin. Potência de 10 entre parênteses.	107
4.20	Parâmetros de ajuste das constantes de velocidade totais para os modelos STD e SRP.	111
4.21	Constantes de velocidade, em $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$, para a formação do complexo pré-reativo (k^{outer}), do complexo como superfície divisora (k^{complex}), de formação do intermediário a partir dos reagentes (k^{inner}) e constantes totais para a adição do radical OH aos carbonos alfa e beta do <i>trans</i> -crotonaldeído, k^{CUS} e k^{CCUS} , a cada temperatura (T), em Kelvin. Potência de 10 entre parênteses.	114

4.22	Comparação entre as constantes de velocidade totais ($\times 10^{-11}$), experimentais e calculadas neste estudo no modelo SRP, em $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$, e temperatura (T), em Kelvin, para as reações de adição do radical OH aos carbonos alfa e beta do $\text{CHOCHCHCH}_3\text{CO}$	115
4.23	Parâmetros de ajuste das constantes de velocidade totais para os modelos STD e SRP.	116

Lista de Figuras

1.1	Distribuição das matrizes energéticas mundiais, em termos percentuais (2020).	22
1.2	Distribuição das matrizes energéticas brasileiras, em termos percentuais (2021).	22
1.3	Comparação entre as matrizes energéticas Brasileira e Mundial (2020). . .	23
2.1	Esquema de trajetórias reacionais mostrando os possíveis caminhos de cruzamento do estado de transição. A reta contínua representa a superfície divisora (estado de transição) no ponto de sela e, a reta pontilhada, representa um estado de transição alternativo.	58
4.1	Energia relativa, considerando a correção da energia de ponto zero (ZPE), dos pontos estacionários sobre a superfície de energia potencial gerada pela reação (R1:) $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}(^3\text{P})$, obtida no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ.	73
4.2	Geometrias de equilíbrio para mínimos e estados de transição para a reação (R1:), no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ. Comprimentos das ligações em Å e ângulos em graus.	75
4.3	Energia relativa, considerando a correção da energia de ponto zero (ZPE), dos pontos estacionários sobre a superfície de energia potencial gerada pela reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$, obtida no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ. . .	81
4.4	Energia relativa, considerando a correção da energia de ponto zero (ZPE), dos pontos estacionários sobre a superfície de energia potencial gerada pela reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$, obtida no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ. . .	81

4.5	Geometrias de equilíbrio para os mínimos e estados de transição para a reação (R2* ^o), no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ. Comprimentos das ligações em Å e ângulos em graus.	84
4.6	Energia relativa, considerando a correção da energia de ponto zero (ZPE), dos pontos estacionários sobre a superfície de energia potencial gerada pela reação (R3:) CHOCHCHCH ₃ + OH, obtida no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ.	88
4.7	Geometrias de equilíbrio para os mínimos e estados de transição para a reação (R3:), no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ. Comprimento de ligação em Å e ângulos em graus.	91
4.8	Energia relativa, considerando a correção da energia de ponto zero (ZPE), obtido no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ, para o caminho de formação de P1 (CO ₂ + CH ₂).	93
4.9	Variação da energia livre de ativação em função da temperatura (K), para as etapas elementares envolvidas na formação de CO ₂ + CH ₂	97
4.10	Gráfico de Arrhenius para constante de velocidade térmica total calculada por diferentes abordagens, no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ, com valores experimentais disponíveis na literatura.	99
4.11	Energia relativa, considerando a correção da energia de ponto zero (ZPE), obtido no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ, para o caminho de formação de P4 (CH ₂ OH + CO).	102
4.12	Gráfico de Arrhenius para constante de velocidade térmica de adição do radical OH ao carbono olefínico do ceteno, calculada por diferentes abordagens, no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ, com valores experimentais disponíveis na literatura.	106
4.13	Perfil energético, considerando a correção da energia de ponto zero (ZPE), obtido no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ, para o caminho de formação de P1 (CO ₂ + CH ₃).	107

4.14	Gráfico de Arrhenius para constante de velocidade térmica de produção do CH_2COOH , calculada por diferentes abordagens, no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ, com valores teóricos disponíveis na literatura.	108
4.15	Gráfico de Arrhenius para constante de velocidade térmica para a abstração de hidrogênio do CH_2CO pelo radical OH, calculada por diferentes abordagens, no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ, com valores teóricos disponíveis na literatura.	109
4.16	Gráfico de Arrhenius para constante de velocidade térmica total para a reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$, calculada por diferentes abordagens, no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ, com valores disponíveis na literatura.	110
4.17	Gráficos de Arrhenius para constante de velocidade térmica total para a reação $\text{CHOCHCHCH}_3 + \text{OH}$, calculada por diferentes abordagens, no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ, com valores experimentais disponíveis na literatura.	112
4.18	Gráficos de Arrhenius para constante de velocidade térmica total para a reação $\text{CHOCHCHCH}_3 + \text{OH}$, calculada por diferentes abordagens, no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ, com valores experimentais disponíveis na literatura.	115

Sumário

1	Introdução	21
2	Fundamentos Teóricos	33
2.1	Aproximação de Born–Oppenheimer	34
2.2	O método de Hartree–Fock	36
2.3	Bases Atômicas	40
2.4	O Método de <i>Coupled-Cluster</i>	43
2.5	Teoria do Funcional da Densidade	46
2.6	Cinética Química	50
2.6.1	Aproximação do Estado Estacionário	52
2.6.2	Teoria do Estado de Transição	53
2.6.3	Teoria do Estado de Transição Variacional	58
2.6.4	Teoria Estatística Unificada Canônica	63
2.6.5	Teoria do Estado de Transição com Coordenada de Reação Variável	66
2.6.6	Teoria do Estado de Transição de Longo Alcance	67
3	Detalhes Computacionais	69
3.1	Metodologia de Estrutura Eletrônica	69
3.2	Metodologia de Cinética Química	70
4	Resultados e Discussões	72
4.1	Estrutura, Energética e Espectroscopia	72
4.1.1	(R1:) $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}(^3\text{P})$	72
4.1.2	(R2*:) $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$	80
4.1.3	(R3:) $\text{CHOCHCH}_3 + \text{OH}$	88

4.2	Cinética Química	93
4.2.1	(R1:) $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}(^3\text{P})$	93
4.2.2	(R2*:) $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$	101
4.2.3	(R3:) $\text{CHOCHCHCH}_3 + \text{OH}$	111
5	Considerações finais	117
	Referências Bibliográficas	119

Capítulo 1

Introdução

Ao longo da história humana, as matrizes energéticas foram consideravelmente aperfeiçoadas. Desde o uso controlado do fogo, há 400 mil anos, passando pelo uso da tração animal durante a Revolução Agrícola, há 12 mil anos, até as fontes energéticas modernas, impulsionadas pela Revolução Industrial entre os séculos XVIII e XIX. Após este período da história, enormes avanços científicos e tecnológicos impulsionaram e foram impulsionados pelo aperfeiçoamento dessas fontes de energia [1].

Devido ao aperfeiçoamento das matrizes energéticas nos últimos três séculos, o desenvolvimento e o seu uso na sociedade tornaram-se relevantes. Tal avanço culminou com o surgimento da área de Economia da Energia (*Energy Economics*) [2]. Atualmente, a relação entre consumo de energia e crescimento econômico é um dos tópicos mais populares na literatura da área [3–13].

Uma das motivações para inúmeros pesquisadores se concentrarem na relação entre o consumo de energia e o crescimento econômico, deve-se ao desenvolvimento sustentável. Com a crescente importância do desenvolvimento sustentável e a transição energética, estudos recentes têm se interessado pelos efeitos do uso de fontes renováveis sobre o crescimento econômico, tornando este tipo de matriz um dos componentes mais importantes da sustentabilidade energética mundial [3].

Uma fonte renovável de energia é um tipo recurso natural considerado inesgotável, como o vento, o sol, as correntes oceânicas e o biogás. Uma fonte não-renovável é um tipo de recurso natural que depende de processos em escala de tempo geológica para se

tornar disponível e, portanto, é considerado esgotável, a exemplo do petróleo, do carvão mineral e do gás natural (combustíveis fósseis). As Figuras (1.1) e (1.2), mostram que as matrizes energéticas no mundo e no Brasil, são compostas, principalmente, por fontes não-renováveis. Nota-se também que a matriz energética brasileira é mais renovável quando comparada à mundial [14], conforme ilustrado na Figura (1.3).

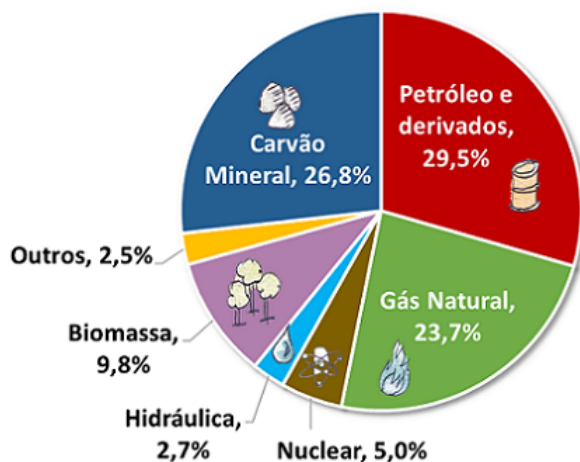


Figura 1.1: Distribuição das matrizes energéticas mundiais, em termos percentuais (2020).

Fonte: Empresa de Pesquisa Energética, 2022.

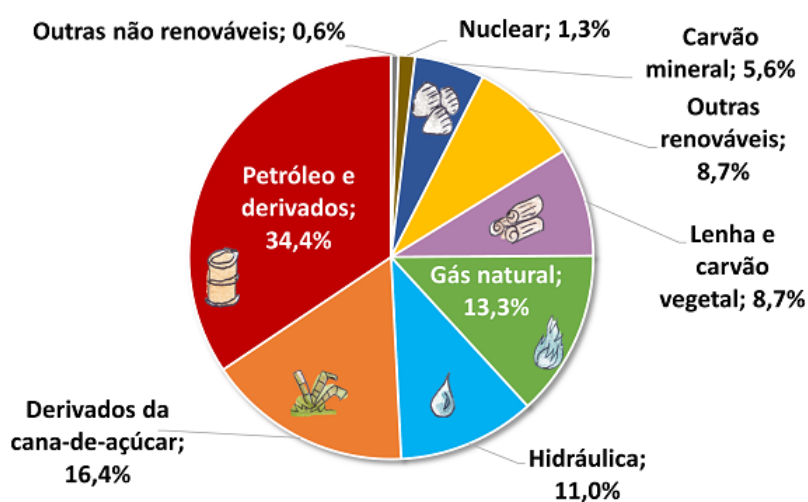


Figura 1.2: Distribuição das matrizes energéticas brasileiras, em termos percentuais (2021).

Fonte: Empresa de Pesquisa Energética, 2022.

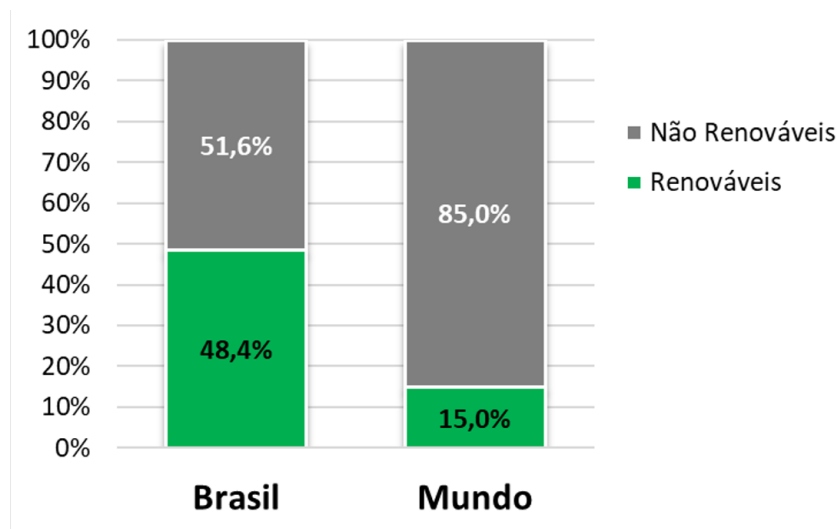


Figura 1.3: Comparação entre as matrizes energéticas Brasileira e Mundial (2020).

Fonte: Empresa de Pesquisa Energética, 2022.

A dinâmica entre o uso de fontes renováveis e não-renováveis de energia, tornou-se fundamental em nossos dias devido ao impacto climático causado pela emissão de gases estufa, associado à queima de combustíveis fósseis. A elevação acentuada da concentração desses gases na atmosfera, causada pela atividade humana (processos antropogênicos) nas últimas décadas, interferiu consideravelmente no clima do planeta, sendo necessário um tratado internacional para regulamentar a taxa máxima de emissão de gases estufa por país, conhecido como o Protocolo de Quioto [15]. Resumidamente, o Protocolo de Quioto estimula a redução da emissão dos gases estufa nos países membros por meio de ações básicas como:

- Reformar os setores de energia e transportes;
- Promover o uso de fontes energéticas renováveis;
- Eliminar mecanismos financeiros e de mercado inapropriados aos fins da Convenção;
- Limitar as emissões de metano no gerenciamento de resíduos e dos sistemas energéticos;
- Proteger florestas e outros sumidouros de carbono.

Dentre os gases estufa lançados na atmosfera, o dióxido de carbono (CO_2) e o metano (CH_4) estão entre os que apresentam as maiores taxas de emissão a partir de processos antropogênicos, bem como entre os que mais contribuem para o efeito estufa [16–19]. Neste sentido, diversos estudos têm se dedicado ao aperfeiçoamento das fontes renováveis de energia, que diminuam a emissão do CO_2 e do CH_4 . Entretanto, a emissão dos gases estufa não ocorre apenas a partir de processos antropogênicos, é um processo natural que está sendo acelerado pela atividade humana. Portanto, além de diminuir a emissão desses gases, é necessário desenvolver alternativas para remoção de excessos dessas espécies na atmosfera.

Os organismos fotossintetizantes, como plantas, algas, bactérias e plânctons, são os principais responsáveis pela fixação de carbono por meio do mecanismo de “sequestro” ou reciclagem do dióxido de carbono da atmosfera [20–22]. Coincidentemente, o uso generalizado dos combustíveis fósseis, principal fator antropogênico para o aumento da emissão de gases estufa, ocorre historicamente no mesmo período em que mais se desmata e polui os oceanos. Ou seja, no mesmo período em que destruimos os organismos fotossintetizantes que fixam o dióxido de carbono da atmosfera.

Além disso, a reciclagem do CO_2 resolve parte do problema, sendo necessário também a reciclagem do CH_4 . Neste contexto, e impulsionados pelo interesse dos países membros em diminuir sua pegada de carbono, diversos estudos surgiram na intenção de desenvolver métodos que auxiliassem na fixação de carbono. Uma das linhas de pesquisa mais promissoras é a que tem por objetivo a geração de combustíveis em alternativa aos fósseis por meio da oxidação do CH_4 utilizando CO_2 ou O_2 .

O metano é componente tanto do gás natural, uma fonte não-renovável, quanto do biogás, uma fonte considerada renovável [23, 24]. A reação entre CH_4 e CO_2 , e CH_4 e O_2 para a produção do chamado gás de síntese (*syngas*) ($\text{CO} + \text{H}_2$) é, ainda hoje, um processo bastante estudado na área da catálise [25–28]. Além disso, trabalhos envolvendo essas reações para a produção de hidrocarbonetos maiores, bem como compostos orgânicos oxigenados com potencial para servir como fonte energética, têm sido amplamente investigados [29–35].

Devido à estabilidade do CO_2 (energia de dissociação da ligação C-O da ordem de 162,5 kcal/mol) [36] e do CH_4 (energia de dissociação da ligação C-H de ≈ 104 kcal/mol) [37], reações envolvendo essas moléculas geralmente ocorrem via catálise e uma fonte térmica. Outra abordagem possível, e recentemente muito utilizada para a promoção dessas reações, é a utilização de plasmas não-térmicos ou plasmas-frios (*Cold Plasmas*).

Um plasma é comumente definido como um tipo de gás formado por partículas ionizadas. Em um plasma não-térmico, a temperatura dos elétrons pode ser da ordem de 10^5 K, enquanto a temperatura do gás permanece igual a do ambiente [38]. Desta forma, as colisões entre as partículas do gás podem produzir centenas de espécies reativas, neutras ou iônicas, à temperatura ambiente, que reagem por meio de milhares de caminhos possíveis, permitindo a obtenção de hidrocarbonetos e compostos orgânicos oxigenados (metanol, formaldeído, ceteno e ácidos carboxílicos) [37, 39–41]. A formação dos produtos, rendimento e seletividade, pode ser controlada pela composição e fluxo do gás que alimenta o reator, bem como a potência da descarga elétrica. Portanto, a tecnologia de plasmas não-térmicos tem potencial para revolucionar o processo de captura e reciclagem de CO_2 e CH_4 .

Em um trabalho recente, Bie e colaboradores [37] estudaram via métodos numéricos reportados por Hagelaar [42] e Brok [43], modelos para a conversão do metano na presença de O_2 e CO_2 utilizando uma técnica denominada descarga em barreira dielétrica (*Dielectric Barrier Discharges - DBD*). De acordo com Bie e colaboradores, cinco caminhos reacionais dominantes foram propostos para este processo:

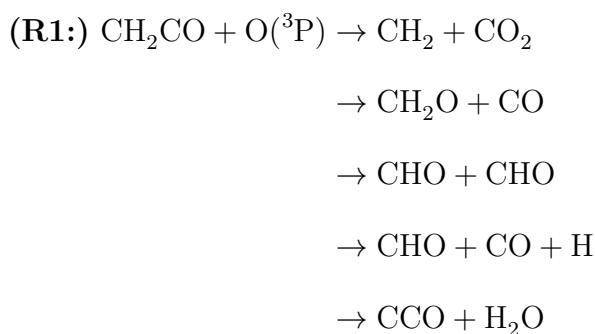
- Dissociação do metano por impacto de elétrons;
- Recombinação do radical CH_3 , e formação de C_xH_x e CH_3O_2 ;
- Formação de gás de síntese (*syngas*): CO e H_2 ;
- Formação de metanol e formaldeído;
- Conversão de CH_4 em compostos oxigenados.

No modelo proposto pelos pesquisadores, foram estudadas 1019 reações em fase gasosa envolvendo 75 espécies diferentes. Dentre estas reações, 157 envolvem espécies radicalares

e neutras, 48 são entre espécies radicalares e iônicas, 476 entre espécies neutras, e 338 entre espécies iônicas ou iônicas e neutras.

Dentre os compostos oxigenados constituinte de plasmas do tipo CH_4/CO_2 e CH_4/O_2 , a etenona, também chamada de ceteno (CH_2CO), apresenta relevância em química de combustão e atmosférica, por pertencer a uma classe de produtos secundários importantes na oxidação de hidrocarbonetos [44,45] e, conseqüentemente, constituir um dos principais poluentes derivados de processos antropogênicos [46]. Entre as reações de combustão envolvendo o ceteno, a oxidação via átomo de oxigênio no estado eletrônico fundamental ($\text{O}({}^3\text{P})$) (R1) e via radical OH (R2), são mecanismos promissores para a obtenção de intermediários oxigenados importantes, como o glioxal (CHOCHO).

Em uma descrição experimental, Carr e colaboradores [47] sugeriram a formação de cinco possíveis produtos da reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}({}^3\text{P})$, (R1), com base na entalpia para reações fotoquímicas entre o ceteno e espécies atômicas no estado fundamental.



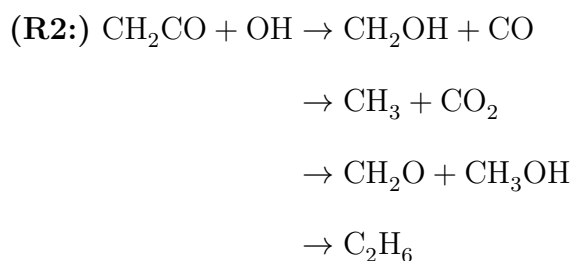
Em um outro estudo experimental, Washida e colaboradores [44] investigaram as reações entre o ceteno, e seus análogos metil-ceteno [CH_3CHCO], etil-ceteno [$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHCO}$] e dimetil-ceteno [$(\text{CH}_3)_2\text{CCO}$], com o átomo de oxigênio no estado eletrônico fundamental. Nesta investigação, foi utilizada uma mistura de CO_2 (3 Torr) e ceteno ($1 \approx 50$ mTorr) diluídos em Ar (500 Torr). O oxigênio atômico foi produzido via decomposição do CO_2 , por descarga de elétrons (600 keV), em condição análoga a um plasma. Os pesquisadores determinaram as constantes térmicas para a reação entre o ceteno e o $\text{O}({}^3\text{P})$, sendo $4,30 \pm 4,00 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/(\text{molécula}\cdot\text{s})$ a 298 K. Os autores também estimaram o fator pré-exponencial e a energia de ativação em $2,92 \pm 0,78 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $1,35 \pm$

0,15 kcal/mol, respectivamente. Por fim, concluíram que o produto majoritário da reação é o $\text{CH}_2 + \text{CO}_2$.

Em um estudo teórico, Sun *et al.* [45] investigaram os mecanismos da reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}(^3\text{P})$, no nível de teoria B3LYP/6-311+G(d,p), seguido de um refinamento energético utilizando QCISD(T)/6-311+G(3df,2p). Os autores identificaram os pontos estacionários sobre a superfície de energia potencial (*Potential Energy Surface - SEP*) para esta reação. Como principal resultado deste trabalho, os autores confirmaram o produto $\text{CH}_2 + \text{CO}_2$ como majoritário a 298 K, bem como os cinco possíveis caminhos para a reação.

Uma outra reação de combustão importante em que o ceteno é o substrato, e que pode ocorrer na atmosfera terrestre, envolve o radical OH. Em uma investigação experimental, Hatakeyama e colaboradores [48] estudaram a cinética das reações entre o ceteno, e seus análogos metil-ceteno [CH_3CHCO], etil-ceteno [$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHCO}$] e dimetil-ceteno [$(\text{CH}_3)_2\text{CCO}$], e o radical OH. Os pesquisadores monitoraram as variações nas concentrações das espécies por meio de medidas de espectroscopia na região infravermelho utilizando transformada de Fourier de caminho longo (*Long-Path Fourier Transform Infrared - LP-FTIR*). Como principal resultado, os autores ressaltaram a formação de produtos carbonilados, o par $\text{H}_2\text{CO} + \text{CHO}$ no caso da reação envolvendo o ceteno [$k = (1,8 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$], como majoritários nos processos.

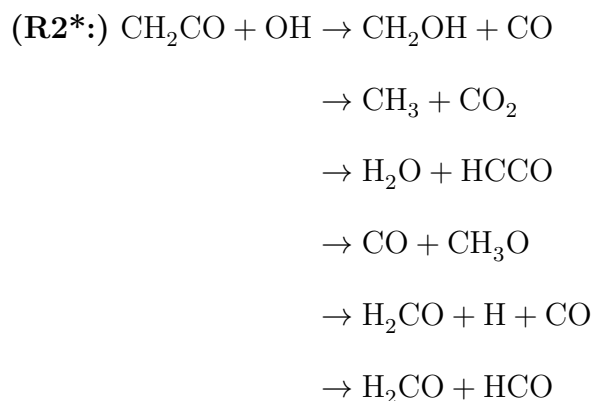
Em outra descrição experimental, Brown *et al.* [49] determinaram, via fluorescência de ressonância, quatro produtos para a reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$ (R2).



A formação dos dois últimos produtos em (R2) ocorre via reação entre dois radicais CH_3 e CH_2OH , respectivamente, gerados durante o processo. Os autores avaliaram ainda

a dependência da constante de velocidade com a pressão e a temperatura. Baseados em trabalhos anteriores com haloalcanos, concluíram que não há dependência significativa com a pressão e determinaram a constante de velocidade no limite de altas pressões, sendo $3,43 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ a 298 K.

Baseados no trabalho de Hatakeyama *et al.*, Oehlers e colaboradores [50] investigaram experimentalmente os produtos gerados pela reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$ por meio da técnica de ressonância magnética por laser no infravermelho distante (*Far Infrared Laser Magnetic Resonance* - FIR-LMR). Foram identificados seis diferentes produtos:



Em adição aos trabalhos anteriores, os autores determinaram 4 novos canais de saída, indicando três intermediários reacionais [CH_3CO_2 , $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{O}$ e $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}$] e concluíram que no regime de altas temperaturas ($T > 300 \text{ K}$) a constante total é praticamente independente da temperatura.

Em um trabalho experimental posterior, Grussdorf *et al.* [51] determinaram os produtos primários das reações do ceteno com os átomos de F e Cl, e com o radical OH. Os autores confirmaram os seis produtos listados em (R2*) e concluíram que a formação das espécies $\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$ é o canal principal para a reação.

Uma das primeiras descrições teóricas para a reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$ foi realizada por Hou e colaboradores [52]. No trabalho, com foco mecanístico e com base nos seis produtos possíveis, os autores otimizaram as geometrias e calcularam as frequências harmônicas dos pontos estacionários utilizando a teoria de perturbação de Moller-Plesset não restrita de

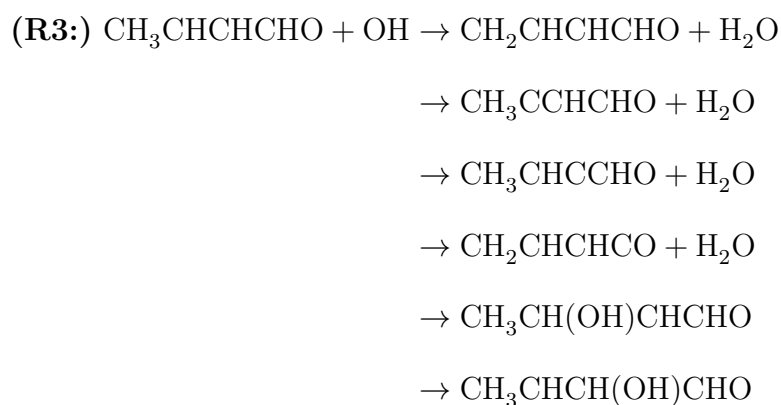
segunda ordem (*Unrestricted Møller-Plesset Second Order Perturbation* - UMP2), juntamente com o conjunto de base 6-31G(d,p), seguido de um refinamento energético com o método composto G3(MP2). Neste estudo, as frequências vibracionais foram escalonadas por um fator anarmônico de 0,95. Com base nas geometrias otimizadas, o rendimento relativo dos produtos foi estimado empregando o método Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus multicanal associada à teoria do estado de transição (RRKM-TST), em diferentes temperaturas (296, 500, 1500 e 3000 K) e, nas condições de baixas e altas pressões (1 e 760 Torr). Apenas quatro produtos, $\text{H}_2\text{O} + \text{HCCO}$, $\text{CO} + \text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CO}_2 + \text{CH}_3$ e CH_2COOH , foram observados, sendo o produto $\text{CO} + \text{CH}_2\text{OH}$ majoritário a baixas temperaturas e, o par $\text{H}_2\text{O} + \text{HCCO}$, dominante a altas temperatura, independentemente da condição de pressão.

Motivados pela importância das reações envolvendo o ceteno e radicais presentes na atmosfera e o baixo número de trabalhos teóricos sobre a reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$, Xu *et al.* [53] investigaram a dependência das constantes de velocidade com relação às variações de pressão e temperatura. Foi realizada a otimização de geometria e a obtenção das frequências harmônicas dos pontos estacionários no nível B2PLYP-D3/cc-pVTZ, seguido de um refinamento no nível CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12, partindo das geometrias otimizadas. Em seguida, foram determinadas as constantes cinéticas nas faixas entre 200 - 3000 K e 0,01 - 100 atm, utilizando o método RRKM-TST com equação mestra (RRKM-TST/ME). Os autores sustentaram o resultado de Hou e colaboradores [52] e confirmaram o produto $\text{H}_2\text{O} + \text{HCCO}$ como dominante a altas temperaturas e, o par $\text{CO} + \text{CH}_2\text{OH}$, majoritário a baixas temperaturas, também com um comportamento independente da pressão. Entretanto, demonstraram a dependência na variação da pressão para a formação competitiva entre o radical CH_2COOH e o par $\text{CO}_2 + \text{CH}_3$, sendo o radical majoritário a altas e o par a baixas pressões.

Em um estudo teórico mais recente, Savchenkova e colaboradores [54] revisitaram a reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$ a fim de aperfeiçoar os modelos de combustão de hidrocarbonetos e espécies oxigenadas. As geometrias dos pontos estacionários foram otimizadas no nível de teoria B3LYP/6-311G(d,p) e, a partir das geometrias otimizadas, foi realizado um

refinamento energético no nível CCSD(T)-F12/6-311G(d,p). As constantes de velocidade dependentes da temperatura e da pressão foram obtidas utilizando o método RRKM/ME-TST nas faixas de 300 - 3000 K e 0,01 - 100 atm. Dentre os produtos já apresentados para a reação, $\text{H}_2\text{O} + \text{HCCO}$, $\text{CO} + \text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CO}_2 + \text{CH}_3$ e CH_2COOH foram confirmados como os mais importantes. Além disso, os autores corroboraram as conclusões de Xu *et al.* acerca da dependência da constante de velocidade com relação às variações de pressão e temperatura.

Outra espécie carbonilada relacionada com implicação nas áreas ambiental e de química de combustão, e que está presente em plasmas do tipo CH_4/CO_2 e CH_4/O_2 , é o *trans*-crotonaldeído (CHOCHCHCH_3). O *trans*-crotonaldeído é um poluente atmosférico emitido por diferentes fontes antropogênicas como os motores a combustão e a indústria química [55]. Entre as vias de degradação atmosférica do *trans*-crotonaldeído, a reação com o radical OH é o processo dominante [56].



Nesta perspectiva, Atkinson e colaboradores [57, 58] estudaram experimentalmente a reação do *trans*-crotonaldeído com o radical OH. Em ambos os trabalhos, os autores obtiveram a constante total do processo à temperatura ambiente ou próxima (299 K), obtendo os valores de $(3,6 \pm 1,1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$ [58] e $(3,5 \pm 0,4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$ [57].

Em um trabalho experimental posterior, Orlando e Tyndall [59] realizaram uma aná-

lise mecanística da reação entre o radical OH e diferentes aldeídos insaturados, dentre estes o *trans*-crotonaldeído. Mais especificamente, os autores dividiram o processo em dois caminhos mecanísticos diferentes, os de abstração e os de adição. Para a reação $\text{CHOCHCHCH}_3 + \text{OH}$, os autores concluíram que os processos de adição e abstração ocorriam em paralelo e com igual extensão, sendo as constantes para a abstração de hidrogênio e adição numericamente iguais a $(1,7 \pm 0,5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 298 K.

Com o objetivo de avaliar a influência da pressão na constante de velocidade de uma série de reações envolvendo o radical OH e compostos alifáticos saturados e insaturados, Albaladejo *et al.* [60] realizaram um estudo experimental que envolveu a reação $\text{CHOCHCHCH}_3 + \text{OH}$. Os autores obtiveram as constantes de velocidade em uma faixa de pressão entre 100 - 400 Torr, à temperatura de 298 K. O estudo corrobora a reação com o radical OH como caminho dominante para a remoção do *trans*-crotonaldeído na atmosfera.

Baseado na importância das reações de oxidação parcial de aldeídos, Vega-Rodriguez e Alvarez-Idaboy [61] e El-Taher [62] realizaram investigações teóricas em que tratam a reação $\text{CHOCHCHCH}_3 + \text{OH}$. No primeiro, Vega-Rodriguez e Alvarez-Idaboy [61] estudaram as reações envolvendo aldeídos insaturados com o radical OH no nível M05-2X/6-311++G(d,p). Os pesquisadores determinaram as variações de entalpia e de energia livre para os canais de adição do radical OH aos carbonos α e β , bem como as abstrações dos hidrogênios aldólico, e γ carbonílico. Dentre os resultados, os autores apresentam as distribuições de produtos para as reações estudadas. No segundo estudo teórico que encontramos na literatura, El-Taher [62] realizou uma ampla investigação da superfície de energia potencial (SEP) no nível MP2(Full)/6-31G(d,p) seguido de um refinamento energético no nível CCSD(T)/cc-pVDZ com base nas geometrias otimizadas. Foram considerados dois possíveis processos, a abstração do hidrogênio aldólico pelo radical OH, e a adição do radical aos carbonos α e β . Como resultado, o autor determinou que o processo de abstração é mais energético que ambos os caminhos de adição no nível de teoria utilizado.

A estimativa das constantes de velocidade térmica é, certamente, um parâmetro valioso para a compreensão dos mecanismos apresentados acima. Uma vez que sua obtenção por métodos experimentais é uma tarefa complexa, a determinação teórica torna-se fundamental para construção e validação desses mecanismos. Dentro deste contexto, esta tese tem como objetivo principal investigar teoricamente os mecanismos de reações envolvendo espécies orgânicas oxigenadas poluentes e os radicais $O(^3P)$ e OH utilizando o estado-da-arte em termos de modelos cinéticos. Mais especificamente, foi realizada uma ampla investigação dos pontos estacionários (mínimos e estados de transição) gerados pelas reações $CH_2CO + O(^3P)$ (R1), $CH_2CO + OH$ (R2*) e $CHOCHCHCH_3 + OH$ (R3), seguido de tratamento cinético utilizando a Teoria do Estado de Transição Variacional Canônica, incluindo o efeito de tunelamento quântico de pequena curvatura (*Canonical Variational Theory/Small Curvature Tunneling* - CVT/SCT). Estas reações são de interesse nas áreas de química de combustão e atmosférica, e seus mecanismos apresentam a especificidade de complexos pré e/ou pós-reativos, particularidade que exigiu metodologicamente a aplicação da Teoria Estatística Unificada Canônica (*Canonical Unified Statistical* - CUS).

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

As propriedades de sistemas atômicos, moleculares e materiais são descritas pela mecânica quântica. Para isto, precisamos determinar as funções ou vetores dos estados estacionários do sistema em questão e, a partir destes, determinar sua evolução temporal. Os estados estacionários, no contexto não relativista, são obtidos resolvendo a equação de Schrödinger independente do tempo:

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

em que \hat{H} é o operador Hamiltoniano, Ψ a função de onda do estado estacionário, que permite-nos determinar várias propriedades do sistema.

A equação (2.1) apresenta solução exata apenas para sistemas contendo um elétron. Assim, uma solução possível é o desenvolvimento de aproximações teóricas para a obtenção de soluções para sistemas mais complexos. Deste modo, neste capítulo, faremos uma breve apresentação dos modelos e métodos aproximados para a resolução da equação de Schrödinger independente do tempo (2.1), fundamentais para a discussão dos resultados deste trabalho.

2.1 Aproximação de Born–Oppenheimer

Uma primeira aproximação utilizada para simplificar a resolução de problemas moleculares na mecânica quântica é a separação dos movimentos eletrônico e nuclear. Tal tratamento é possível uma vez que pode-se, por aproximação, considerar os núcleos atômicos como fixos, visto que, sua massa é consideravelmente maior que a massa dos elétrons. Embora tal separação despreze o acoplamento entre ambos os movimentos (nuclear e eletrônico), a resolução de uma equação de onda apenas para o movimento eletrônico torna-se viável. O movimento nuclear é resolvido por meio da aplicação de diferentes arranjos nucleares na energia eletrônica resultante, que é uma função das coordenadas nucleares, gerando uma Superfície de Energia Potencial (SEP), na qual os núcleos se movem. O tratamento descrito, muito utilizado na Química Quântica, é conhecido como aproximação de Born–Oppenheimer [63,64]. Para um sistema molecular, por exemplo, a equação de Schrödinger é escrita como:

$$\hat{H}_{\text{total}}\Psi_{\text{total}}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{\text{total}}\Psi_{\text{total}}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.2)$$

em que \vec{r} e \vec{R} são as coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente, e o operador Hamiltoniano total (\hat{H}_{total}):

$$\hat{H}_{\text{total}} = \hat{T}_{\text{el}} + \hat{T}_{\text{N}} + \hat{V}_{\text{el,el}} + \hat{V}_{\text{N,N}} + \hat{V}_{\text{N,el}} \quad (2.3)$$

composto pelos operadores de energia cinética referente ao movimento eletrônico (\hat{T}_{el}), de energia cinética referente ao movimento nuclear (\hat{T}_{N}), de energia potencial de repulsão eletrônica ($\hat{V}_{\text{el,el}}$), de energia potencial de repulsão nuclear ($\hat{V}_{\text{N,N}}$), e pelo operador de energia potencial de atração núcleos-elétrons ($\hat{V}_{\text{N,el}}$).

Um dos motivos para utilizar a aproximação de Born-Oppenheimer, deve-se a complexidade do operador Hamiltoniano descrito pela equação (2.3). A aproximação descrita acima, permite-nos a simplificar o Hamiltoniano em:

$$\hat{H}_{\text{total}} = \hat{H}_{\text{el}} + \hat{T}_{\text{N}} \quad (2.4)$$

em que \hat{T}_N é o operador de energia cinética nuclear e \hat{H}_{el} o operador Hamiltoniano eletrônico, para um sistema de N -elétrons e M -núcleos, descrito por:

$$\hat{H}_{\text{el}} = \hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{el,el}} + \hat{V}_{N,N} + \hat{V}_{N,\text{el}} \quad (2.5)$$

Explicitamente, a equação (2.5) pode ser escrita, em unidade atômicas, como:

$$\hat{H}_{\text{el}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (2.6)$$

em que Z_A é o número atômico do núcleo A , $R_A - r_i$ a distância do i -ésimo elétron ao núcleo A , $r_i - r_j$ a distância entre os elétrons i e j , e $R_A - R_B$ a distância entre os núcleos A e B .

Desse modo, podemos determinar a equação de Schrödinger eletrônica através da aplicação da função de onda eletrônica à direita do \hat{H}_{el} . A função de onda total, pode ser, então, escrita por:

$$\Psi_{\text{total}}(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_N(\vec{R}) \Psi_{\text{el}}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.7)$$

O Hamiltoniano eletrônico, quando aplicado à esquerda da função de onda eletrônica, gera como autovalor a energia eletrônica, em função das coordenadas nucleares, ou seja:

$$\hat{H}_{\text{el}} \Psi_{\text{el}}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{\text{el}}(\vec{R}) \Psi_{\text{el}}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.8)$$

Pode-se perceber pela equação (2.6), que o operador de energia eletrônica depende parametricamente das coordenadas nucleares. Deste modo, a energia eletrônica terá uma dependência em relação às coordenadas nucleares $[E_{\text{el}}(\vec{R})]$. Sendo assim, um conjunto de energias obtidas para valores fixos de distância internuclear gera uma SEP, representando o potencial sobre o qual os núcleos se movem.

Conhecido o potencial no qual os núcleos se movem, podemos resolver a equação de Schrödinger para o movimento nuclear, e obter a energia total para o sistema, através da

expressão:

$$[\hat{T}_{N,N} + E_{\text{el}}(\vec{R})]\Psi_N(\vec{R}) = E_{\text{total}}\Psi_N(\vec{R}) \quad (2.9)$$

Utilizando a equação (2.9), é possível obter informações sobre os movimentos vibracional e rotacional do sistema em estudo e, conseqüentemente, definir suas propriedades espectroscópicas. Nas secções seguintes, apresentaremos de forma sucinta, os principais métodos de estrutura eletrônica, utilizados para a resolução da equação de Schrödinger eletrônica para sistemas atômicos e moleculares, aplicados nesta tese.

2.2 O método de Hartree–Fock

A aproximação de Hartree–Fock (HF), ou do Campo Autoconsistente (*Self–Consistent Field* - SCF), é um método de estrutura eletrônica considerado como o ponto de partida para formalismos mais acurados, capazes de recuperar de forma efetiva os efeitos de correlação eletrônica [64, 65], (discutidos mais adiante). Deste modo, faremos uma demonstração sucinta dos principais aspectos do método de HF, que servirá de base para a apresentação de outras abordagens.

Por se tratar de um método de estrutura eletrônica, o formalismo HF foi desenvolvido, considerando a aproximação de Born–Oppenheimer e, portanto, baseia-se na resolução da equação (2.8), com o objetivo de determinar os autovalores e autofunções do Hamiltoniano eletrônico. Na apresentação deste texto, os efeitos relativísticos serão ignorados e o momento de spin intrínseco do elétron adicionado à função de onda eletrônica de maneira *ad hoc*. As funções para as duas orientações de spin do elétron são comumente simbolizadas por $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, em que ω simboliza a variável na função de spin, cujos autovalores do operador \hat{S}_z são $+1/2$ e $-1/2$, respectivamente. Ambas as funções satisfazem a condição de ortonormalidade, descritas por:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad (2.10)$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (2.11)$$

A função de onda eletrônica deverá ser uma função das variáveis espaciais e de spin, portanto, a função resultante é um produto das partes espacial (x, y, z) e de spin (ω) . Deste modo, podemos escrever a função de onda de uma partícula, chamada de spin-orbital, como:

$$\phi(x, y, z, \omega) = \begin{cases} \psi(x, y, z)\alpha(\omega) \\ \text{ou} \\ \psi(x, y, z)\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.12)$$

Um sistema de n -partículas indistinguíveis, com momento angular de spin semi-inteiro devem ser antissimétricas com relação à permutação das coordenadas espaciais e de spin. Matematicamente, isso significa dizer que ao aplicar um operador de permutação das coordenadas espacial e de spin (\hat{P}_{12}) em (2.12), a função de onda troca de sinal, ou seja:

$$\hat{P}_{12}\phi(x_1, x_2, \dots, x_N) = -\phi(x_2, x_1, \dots, x_N) \quad (2.13)$$

em que a ϕ é uma função de onda multieletrônica e x_n representa o conjunto de variáveis do n -ésimo elétron. Para que satisfaça o princípio de antissimetria, a função de onda pode ser escrita na forma de um determinante, uma vez que trocam de sinal devido à permutação de duas linhas ou colunas.

A função de onda, chamada de função de onda determinantal, foi proposta inicialmente pelo físico norte-americano John Clarke Slater, e pode ser representada por:

$$\Phi_0(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_N(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \phi_2(x_N) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

em que $1/(N!)^{1/2}$ é a constante de normalização e $\{\phi_i\}$ é uma base ortonormal de spin-

orbitais. É possível observar em (2.14) que permutar as coordenadas de dois elétrons significa trocar duas linhas do determinante de Slater e, conseqüentemente, mudar o sinal do determinante. De modo análogo, caso dois elétrons de mesmo componente de spin estejam associados ao mesmo spin-orbital, será equivalente a duas colunas deste determinante serem iguais e, assim sendo, igual a zero. Essa propriedade está de acordo com o que se conhece pelo Princípio de Exclusão de Pauli.

A primeira aproximação no método de Hartree–Fock é considerar a função de onda descrita por um único determinante de Slater. Deste modo, a essência da aproximação de HF é determinar variacionalmente o melhor conjunto de spin-orbitais para a descrição do sistema atômico/molecular. Mais especificamente, a energia eletrônica pode ser descrita por:

$$E_0[\{\Phi\}] = \langle \Phi_{el} | \hat{H}_{el} | \Phi_{el} \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle] \quad (2.15)$$

em que os termos $\langle ab | ab \rangle$ e $\langle ab | ba \rangle$ são as integrais de Coulomb e de troca, respectivamente, escritas explicitamente em unidades atômicas por:

$$\langle ab | ab \rangle = \left\langle \phi_a(x_1) \phi_b(x_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_a(x_1) \phi_b(x_2) \right\rangle \quad (2.16)$$

e

$$\langle ab | ba \rangle = \left\langle \phi_a(x_1) \phi_b(x_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_b(x_1) \phi_a(x_2) \right\rangle \quad (2.17)$$

O termo \hat{h} , da equação (2.15), é o operador hamiltoniano para um elétron, escrito por:

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^n \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} \quad (2.18)$$

O objetivo então é minimizar a energia variacionalmente, restringindo a condição de ortonormalidade entre os spin-orbitais [67], resultando em um conjunto de equações de autovalores, conhecidas por equações de Hartree–Fock (2.19), ou seja:

$$\hat{F}(x_i)\phi_a(x_i) = \varepsilon_a\phi_a(x_i) \quad (2.19)$$

em que \hat{F} é o operador de Fock de um elétron, definido por:

$$\hat{F}(x_i) = \hat{h}_i(x_i) + \sum_{b=1}^n [\hat{J}_b(x_i) - \hat{K}_b(x_i)] \quad (2.20)$$

Podemos perceber na equação (2.20) que \hat{F} é dependente dos operadores de Coulomb, $\hat{J}_b(x_i)$, e de Troca, $\hat{K}_b(x_i)$, representados de forma explícita, respectivamente, por:

$$\hat{J}_b(x_i)|\phi_a(x_i)\rangle = \left\langle \phi_b(x_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_b(x_j) \right\rangle |\phi_a(x_i)\rangle \quad (2.21)$$

$$\hat{K}_b(x_i)|\phi_a(x_i)\rangle = \left\langle \phi_b(x_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_a(x_j) \right\rangle |\phi_b(x_i)\rangle \quad (2.22)$$

Na equação de Hartree–Fock, nota-se que o operador de Fock é dependente da própria solução da equação, além de existir uma equação para cada orbital molecular dependente dos demais orbitais moleculares embutido em \hat{F} . Portanto, a equação (2.19) deve ser resolvida de forma iterativa e autoconsistente.

Os orbitais moleculares (ϕ_i) podem ser descritos por uma expansão de funções-base conhecidas, em uma formulação matricial da equação de Hartree-Fock proposta por Roothan [68] e Hall [69], como:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^k c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (2.23)$$

em que μ é o índice que varre o conjunto, χ_{μ} são as funções-base conhecidas e $c_{\mu i}$ os coeficientes a serem determinados. A substituição da expansão (2.23) nas várias etapas das equações de Hartree-Fock, levam à formulação matricial, conhecida como a equação de Hartree–Fock–Roothaan–Hall, escrita por:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (2.24)$$

em que \mathbf{F} é a representação dos elementos da matriz de Fock, \mathbf{C} é a matriz dos coeficientes $c_{\mu i}$, \mathbf{S} é a matriz de recobrimento e ϵ é a matriz diagonal das energias orbitais.

Uma limitação do método HF, se deve à suposição de que a função de onda é representada por um único determinante de Slater. Em particular, cada elétron está sujeito a um potencial efetivo que representa a interação desse elétron com um potencial médio dos demais elétrons do sistema, conseqüentemente, o HF não descreve as interações elétron-elétron. Desse modo, a partir da energia obtida pela resolução exata da equação de Hartree–Fock–Roothan–Hall, define-se como energia de correlação eletrônica a diferença entre essa energia HF e o valor que seria obtido pela resolução exata da equação de Schrödinger não-relativística, como:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}} \quad (2.25)$$

Os métodos de estrutura eletrônica pós-Hartree–Fock têm como principal objetivo a recuperação da energia de correlação eletrônica. Nas seções seguintes apresentaremos aproximações que recuperam de forma efetiva esta energia.

2.3 Bases Atômicas

Como descrito na seção anterior, comumente utiliza-se um conjunto de funções-base para a expansão dos orbitais moleculares, de modo que, quanto mais completa for a expansão dos orbitais em termos da função-base, mais próximo se estará da solução exata de Hartree–Fock. Os orbitais do tipo Slater (*Slater-type Orbitals* – STO) e as funções do tipo gaussiana (*Gaussian-type Orbitals* – GTO), são comumente utilizados como funções de base nos cálculos de estrutura eletrônica.

Os orbitais STO, são comumente descritos por:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}^{\text{STO}}(r, \theta, \varphi) = NY_l^m(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.26)$$

em que N é uma constante de normalização e $Y_l^m(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos reais. As funções GTO's, por sua vez, são escritas em coordenadas esféricas polares por:

$$\chi_{n,l,m}^{GTO}(r, \theta, \varphi) = NY_l^m(\theta, \varphi)r^{2n-l-2}e^{-\alpha r^2} \quad (2.27)$$

ou em coordenadas cartesianas, por:

$$\chi_{l_x, l_y, l_z}^{GTO}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\alpha r^2} \quad (2.28)$$

em que l_x , l_y e l_z são inteiros e positivos e sua soma indica o número quântico de momento angular da GTO. Devido à dependência quadrática em relação a r na equação (2.27), as funções do tipo gaussianas decaem mais rapidamente do que uma função exponencial pura. Esta característica das funções do tipo gaussianas pode ser compensada ao agruparmos as funções GTO's a fim de representar as STO's. Embora este procedimento aumente o número de integrais de dois elétrons a serem calculadas, resulta em funções mais fáceis e rápidas de serem obtidas relativamente às STO's, quando posicionadas em diferentes centros atômicos.

A base mínima representa o menor conjunto possível, com uma função para cada tipo de orbital atômico. Para o hidrogênio e o hélio, por exemplo, esta base contém apenas uma função do tipo s , para o nitrogênio, apresenta duas funções do tipo s e uma função do tipo p , com três componentes: p_x , p_y e p_z . A descrição do sistema pode ser melhorada, ampliando o número de funções por orbital atômico a ser descrito. Nestes casos, o número de funções da base mínima são dobrados, triplicados, e assim por diante, gerando as funções do tipo dupla-zeta (DZ), tripla-zeta(TZ) e etc.

Pode-se reduzir o número de parâmetros otimizados em um cálculo utilizando funções do tipo gaussianas, agrupando subconjuntos referentes a diferentes regiões espaciais. Desse modo, as funções gaussianas primitivas (*Primitive Gaussian-Type Orbitals* - PGTO), são combinadas linearmente dentro de um conjunto menor de funções, gerando as funções do tipo gaussianas contraídas (*Contracted Gaussian-Type Orbitals* - CGTO), descritas por:

$$\chi_i(CGTO) = \sum_{\eta=1}^b d_{\eta} X_{\eta}(PGTO) \quad (2.29)$$

A contração de uma base é denotada em graus, que é o número de funções primitivas

combinadas na CGTO. Numa representação típica:

$$(10s4p1d/4s1p) \rightarrow [3s2p1d/2s1p]$$

em que a representação da base entre parênteses é o número de funções primitivas que foram contraídas na combinação linear representada pelas funções entre colchetes. Nesta notação, os orbitais dos átomos não-hidrogenóides são representados antes da barra e os do hidrogênio após a barra.

Dunning e colaboradores [70, 71] desenvolveram conjuntos de bases que recuperam de forma sistemática a energia de correlação dos elétrons de valência. Esses conjuntos de bases foram denominados consistentes na correlação (cc), e são representados pela sigla cc-pVnZ ($n = D, T, Q, 5, \dots$), em que n representa o conjunto do tipo dupla-zeta (D), tripla-zeta (T), quadrupla-zeta(Q), e assim por diante. A composição dessas bases em termos de funções primitivas e contraídas é mostrada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Composição dos conjuntos de bases consistente na correlação, em termos de funções de bases contraídas e primitivas.

Base	Hidrogênio		1°Período	
	Contr.	Prim.	Contr.	Prim.
cc-pVDZ	2s1p	4s	3s2p1d	9s4p
cc-pVTZ	3s2p1d	5s	4s3p2d1f	10s5p
cc-pVQZ	4s3p2d1f	6s	5s4p3d2f1g	12s6p
cc-pV5Z	5s4p3d2f1g	8s	6s5p4d3f2g1h	14s8p
	2°Período		3°Período	
	Contr.	Prim.	Contr.	Prim.
cc-pVDZ	4s3p2d	12s8p	5s4p1d	14s11p5d
cc-pVTZ	5s4p3d1f	15s9p	6s5p1d	20s13p7d
cc-pVQZ	6s5p4d2f1g	16s11p	7s6p1d	21s16p9d
cc-pV5Z	7s6p5d3f2g1h	20s12p	8s7p1d	26s17p9d

Nas bases consistentes na correlação (cc), quando se incluem funções difusas, importantes para o tratamento mais acurado de regiões de dissociação, adiciona-se o prefixo “aug” (*augmented*) na nomenclatura do conjunto de base. A Tabela 2.2 lista a composição das funções difusas adicionais às descritas na Tabela 2.1.

Tabela 2.2: Funções difusas adicionais para as bases consistentes na correlação.

Base	Hidrogênio	1°Período	2°Período	3°Período
aug-cc-pVDZ	1s1p	1s1p1d	1s1p1d	1s1p1d1f
aug-cc-pVTZ	1s1p1d	1s1p1d1f	1s1p1d1f	1s1p1d1f1g
aug-cc-pVQZ	1s1p1d1f	1s1p1d1f1g	1s1p1d1f1g	1s1p1d1f1g1h
aug-cc-pV5Z	1s1p1d1f1g	1s1p1d1f1g1h	1s1p1d1f1g1h	1s1p1d1f1g1h1i

2.4 O Método de *Coupled-Cluster*

O objetivo principal dos métodos pós-Hartree–Fock é recuperar a energia de correlação eletrônica. Dentre as aproximações existentes, temos a aproximação *Coupled-Cluster* (CC), proposta por Coester e Kümmel [72, 73], desenvolvida por Čížek [74].

A ideia central do CC envolve a expansão da função de onda de vários elétrons nos denominados operadores de *cluster*. Inicialmente, são calculadas as interações dos elétrons de cada *cluster*, em seguida, as interações entre os elétrons de diferentes *clusters*. A função de onda CC pode ser escrita:

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (2.30)$$

em que Φ_0 é a função de onda Hartree–Fock, \hat{T} é o operador de excitação. Este operador gera todos os determinantes excitados por meio da promoção de elétrons descritos pela função de onda de referência (Φ_0) para orbitais virtuais. Podemos escrever \hat{T} explicitamente pela soma dos operadores de *cluster*:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n \quad (2.31)$$

em que \hat{T}_1 e \hat{T}_2 são os operadores de um e dois corpos, respectivamente, escritos explicitamente como:

$$\hat{T}_1 = \sum_{ar} t_a^r \hat{a}^\dagger \hat{a}_a \quad (2.32)$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{(2!)^2} \sum_{ab} \sum_{rs} t_{ab}^{rs} \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_a \hat{a}_b \quad (2.33)$$

Generalizando, o operador de *cluster* de n -ordem pode ser escrito:

$$\hat{T}_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{abc\dots rst\dots} t_{abc\dots}^{rst\dots} \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t^\dagger \dots \hat{a}_a \hat{a}_b \hat{a}_c \dots \quad (2.34)$$

em que \hat{T}_n é formado por n pares de operadores de criação e aniquilação, produzindo excitações de n -ordem. Os coeficientes t_a^r e t_{ab}^{rs} são as amplitudes para os operadores correspondentes. Para obter uma função explícita da função de onda CC, evidenciando seus termos, é necessário realizar a seguinte expansão:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \dots \quad (2.35)$$

que possibilita escrever a função de onda como:

$$\begin{aligned} \Psi_{CC} &= \Phi_0 + \hat{T}_1 \Phi_0 + \hat{T}_2 \Phi_0 + \dots \\ &= +\frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \Phi_0 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 \Phi_0 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 \Phi_0 + \dots \\ &= +\frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 \Phi_0 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \hat{T}_2 \Phi_0 + \frac{1}{2} \hat{T}_1 \hat{T}_2^2 \Phi_0 + \frac{1}{3!} \hat{T}_2^3 \Phi_0 + \dots \\ &= +\dots \end{aligned} \quad (2.36)$$

em que os termos $\hat{T}_n \Phi_0$ são as contribuições de *cluster* conectadas e os termos que envolvem produtos de operadores são contribuições de *cluster* desconectadas.

Devido às interações de dois elétrons contidas no hamiltoniano, a contribuição conectada mais importante é a do termo $\hat{T}_2\Phi_0$. O termo conectado de terceira ordem, $\hat{T}_3\Phi_0$ é importante, sobretudo em sistemas com alta densidade eletrônica, a exemplo de anéis aromáticos, partículas com sistema pi conjugado, ou ligações múltiplas. As contribuições de ordem superior são, em geral, muito menos significantes. Entre os termos desconectados, o mais importante é o $\frac{1}{2}\hat{T}_2^2\Phi_0$, haja vista que potências maiores do operador de *cluster* possam ser significativos para sistemas maiores.

Como as excitações simples (de modo isolado) não melhoram a descrição HF, o modelo mais simples da aproximação CC é com o operador de excitação dupla (*Coupled-cluster Doubles* - CCD), em que \hat{T} é truncado como:

$$\hat{T}_{\text{CCD}} = \hat{T}_2 \quad (2.37)$$

A função de onda CCD inclui todos os operadores de *cluster* (conectados e desconectados) envolvendo \hat{T}_2 :

$$\Psi_{\text{CCD}} = e^{\hat{T}_2}\Phi_0 = \Phi_0 + \hat{T}_2\Phi_0 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2\Phi_0 + \frac{1}{3!}\hat{T}_2^3\Phi_0 + \dots \quad (2.38)$$

A energia, para este caso, é dada por:

$$E_{\text{CCD}} = E_{\text{HF}} + \sum_{a>b} \sum_{r>s} \langle ab || rs \rangle t_{ab}^{rs} \quad (2.39)$$

Para obter E_{CCD} é necessário determinar as amplitudes t_{ab}^{rs} . As amplitudes são dadas por equações obtidas pela projeção da equação de Schrödinger no subespaço dos determinantes duplamente excitados. As equações algébricas para as amplitudes formam um sistema que é característico dos métodos CC. A resolução deste sistema é feito iterativamente, constituindo a maior dificuldade do método.

Outras aproximações CC são obtidas truncando o operador \hat{T} de diferentes formas. Como a aproximação com operadores de excitação simples e dupla (*Coupled-cluster Singles and Doubles* - CCSD):

$$\hat{T}_{\text{CCSD}} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 \quad (2.40)$$

e a aproximação com operadores de excitação simples, dupla e tripla (*Coupled-cluster Singles, Doubles and Triples* - CCSDT):

$$\hat{T}_{\text{CCSDT}} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \quad (2.41)$$

A aproximação descrita em (2.41) é uma boa aproximação da função de onda exata, contudo, devido ao alto custo computacional da inclusão do operador \hat{T}_3 , geralmente as excitações triplas são consideradas de forma aproximada. O modo mais comum de aproximação é com a estimativa perturbativa de triplas conectadas (*Coupled-cluster Singles and Doubles with Perturbative Estimative for Connected Triples* – CCSD(T)), que apresenta precisão intrínseca (desvio no limite CBS) próxima da precisão química, sem um aumento significativo do custo computacional em relação ao CCSD.

2.5 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* - DFT) é um importante método para o estudo da estrutura eletrônica de sólidos e moléculas. O método da DFT busca determinar a estrutura eletrônica por meio de uma distribuição da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. O desenvolvimento de funcionais eficientes nos permite obter resultados cada vez mais precisos, comparáveis aos métodos *ab initio*, com a vantagem de ser computacionalmente mais barato.

A DFT baseia-se em um teorema provado por Hohenberg e Kohn [79] em 1964. De acordo com o teorema, *a energia e todas as propriedades de uma molécula no estado fundamental são determinadas unicamente pela densidade eletrônica no estado fundamental*. Desse modo, os autores mostraram que existe uma correspondência entre a densidade eletrônica e a energia da molécula, no entanto, uma dificuldade inerente ao método é que, a princípio, o funcional que conecta essas duas quantidades não é conhecido. O caminho, então, é descobrir os funcionais que melhor descrevem a densidade eletrônica.

Pode-se, então, definir um funcional universal:

$$F[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle \quad (2.42)$$

uma vez que T e V_e podem ser aplicados de forma geral a todos os sistemas eletrônicos. . Sob um dado potencial externo $v(r)$ [80, 81], a energia total pode ser escrita como:

$$E_v[\rho] = \int v(r)\rho(r)dr + F[\rho] \quad (2.43)$$

Em seus estudos, Kohn e Sham [82] desenvolveram um formalismo para a aplicação da teoria do funcional da densidade à química. A ideia básica consistiu em escrever uma expressão para a energia explicitando a repulsão elétron-elétron e definindo uma nova função universal $G[\rho]$:

$$E_v[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + \int \rho(r)\rho(r')dr \quad (2.44)$$

com

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.45)$$

em que $T_s[\rho]$ é o funcional de energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem e têm a mesma densidade eletrônica do sistema de elétrons que interagem. $E_{xc}[\rho]$ inclui os termos de interação elétron-elétron não-clássica (troca e correlação) e a parte residual da energia cinética, $T[\rho] - T_s[\rho]$, em que $T[\rho]$ é a energia cinética exata para o sistema de elétrons que interagem.

De acordo com Kohn e Sham podemos utilizar, como referência, um sistema de elétrons que não interagem a partir de um Hamiltoniano que tenha um potencial efetivo, como:

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{ef}}(r) \quad (2.46)$$

A função de onda Ψ^{KS} para esse sistema de referência de elétrons que não interagem, descrito pelo Hamiltoniano da equação (2.46), é obtida de forma semelhante à do método

HF. Os orbitais Kohn–Sham ϕ^{KS} são obtidos a partir da equação de Schrödinger de um elétron, de acordo com:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{ef}}\right)\phi^{\text{KS}} = \varepsilon_i\phi^{\text{KS}} \quad (2.47)$$

O potencial efetivo é obtido minimizando a expressão para a energia, equação (2.44), com a restrição de que as funções de um elétrons sejam ortonormais:

$$v_{\text{ef}}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{\text{xc}}(rc) \quad (2.48)$$

Na representação de Kohn–Sham o potencial v_{xc} é definido como a derivada funcional da energia total de troca-correlação [80,84], dada por:

$$v_{\text{xc}}(r) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \quad (2.49)$$

As equações (2.47), (2.48) e (2.49) representam um esquema Kohn–Sham autoconsistente (KS-SCF).

Uma variedade de tipos de funcionais tem surgido na literatura para buscar o tipo de funcional E_{xc} que melhor descreve cada sistema. Na Aproximação da Densidade Local (*Local Density Approximation* - LDA), é considerado que a densidade varia pouco localmente e, que pode ser tratada como um gás uniforme de elétrons. As energias de troca e correlação são separadas em duas partes, uma de troca E_x e outra de correlação E_c . Cada uma dessas energias é escrita em termos da densidade de energia, ε_x e ε_c :

$$E_{\text{xc}}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_x\rho(r)dr + \int \rho(r)\varepsilon_c\rho(r)dr \quad (2.50)$$

com o potencial $v_{\text{xc}}(r)$ dado por:

$$v_{\text{xc}}(r) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} = \varepsilon_{\text{xc}}[\rho(r)] + \rho(r)\frac{\delta\varepsilon_{\text{xc}}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \quad (2.51)$$

No caso em que a densidade dos elétrons α é diferente dos β , a aproximação LDA é substituída pela Aproximação da Densidade de Spin Local (*Local Spin Density Approximation* - LSDA).

tion - LSDA). Em sistema de camada fechada LSDA e LDA são iguais e as energias de troca para os dois casos podem ser escritas como:

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -C_x \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (2.52)$$

$$\varepsilon_x^{\text{LDA}}[\rho] = -C_x \rho^{4/3}(r) \quad (2.53)$$

$$E_x^{\text{LSDA}}[\rho] = -2^{1/3} C_x \int [\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3}](r) dr \quad (2.54)$$

$$\varepsilon_x^{\text{LSDA}}[\rho] = -2^{1/3} C_x [\rho_\alpha^{1/3} + \rho_\beta^{1/3}] \quad (2.55)$$

em que, $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$.

A fim de melhorar os resultados fornecidos pelos funcionais do tipo LSDA, são incluídas correções do gradiente da densidade eletrônica no funcional $E_{xc}[\rho]$. A inclusão deste gradiente é importante para levar em consideração a não-homogeneidade da densidade eletrônica efetiva. Logo, define-se um gradiente de densidade como:

$$s = \frac{|\nabla\rho(r)|}{2k_F\rho} \quad (2.56)$$

em que $k_F = (3\pi^2)^{1/3}$. O parâmetro s indica a não-homogeneidade local da densidade e o funcional de troca apresenta a seguinte forma geral:

$$E_x^{\text{GGA}}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r) F(s) dr \quad (2.57)$$

As diferentes formas de $F(s)$ definem os diferentes funcionais de troca e correlação e o conjunto desses funcionais é conhecido como aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation* - GGA). Uma expansão do gradiente generalizado em termos de segunda ordem, bem como a consideração da densidade da energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem também podem ser realizadas. Esses funcionais são conhecidos como meta-GGA.

Por fim, os métodos híbridos HF/DFT foram propostos para incorporar a não localidade do método DFT. A exemplo de funcionais dentro dessa classe que possuem destaques em cálculos de altura de barreira de reações químicas temos o B3LYP [85], BB1K [86], MPWB1K [87] e M06-2X [88]. A ideia dos funcionais híbridos é incluir parte do termo de troca exato do método de HF no funcional GGA ou meta-GGA. Nestes casos, a energia de troca e correlação é expressa como uma função da média do buraco de troca-correlação $\bar{\rho}_{xc}(r, r')$:

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{|r - r'|} \rho(r) \bar{\rho}_{xc}(r, r') dr dr' \quad (2.58)$$

Na proposta de Becke [89, 90], por exemplo, o buraco de troca correlação é definido por:

$$\bar{\rho}_{xc}(r, r') = \int_0^1 \rho_{xc}^{-\lambda}(r, r') d\lambda \quad (2.59)$$

Os métodos híbridos melhoram significativamente os funcionais de troca e correlação e a forma mais simples de resolver a equação (2.59) é considerar o funcional linear em relação a λ .

2.6 Cinética Química

A cinética química é uma área da físico-química que estuda a velocidade das reações químicas, e os fatores que a influenciam, como concentração das substâncias e temperatura, por exemplo. A dinâmica química, de modo geral, busca compreender e explicar como ocorre a interação de átomos, moléculas ou íons nessas reações. A cinética e a dinâmica química são de enorme importância para diversos campos da ciência para além da química, como a engenharia, biologia, geologia, por exemplo.

Considerando a seguinte equação química para uma reação geral:



em que ν_A e ν_B são os coeficientes estequiométricos dos reagentes A e B, e ν_Y e ν_Z são os coeficientes estequiométricos dos produtos Y e Z.

Geralmente, uma reação química ocorre em mais de uma etapa, envolvendo a formação de um ou mais intermediários. Cada etapa da reação global é conhecida como etapa ou reação elementar. O mecanismo da reação global é formado por uma série de etapas elementares [91].

A velocidade da reação é dada pela variação da concentração das substâncias na mistura reacional em função do tempo, $v(t)$, como:

$$v(t) = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\nu_Y} \frac{d[Y]}{dt} = +\frac{1}{\nu_Z} \frac{d[Z]}{dt} \quad (2.61)$$

em que, os sinais negativos indicam que os reagentes estão sendo consumidos durante a reação química, enquanto que o sinal positivo indica que os produtos estão sendo formados.

A relação entre $v(t)$ e as concentrações das espécies químicas envolvidas é denominada lei de velocidade, e deve ser determinada experimentalmente [92]. Desse modo, uma expressão empírica para a lei de velocidade de uma reação pode ser escrita como:

$$v(t) = k[A]^m[B]^n \quad (2.62)$$

em que m e n são a ordem de reação em relação aos reagentes A e B, respectivamente, e k é a constante de velocidade de reação. A ordem total para uma reação química é dada pela soma dos coeficiente m e n .

Em 1899, o químico Svante Arrhenius desenvolveu uma expressão para a constante de velocidade em função da temperatura, que ficou conhecido como a Equação de Arrhenius [93], descrita por:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.63)$$

ou em sua forma alternativa:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.64)$$

em que R é a constante dos gases, E_a é a energia de ativação e A é o fator pré-exponencial, que contabiliza a frequência de colisões e suas orientações.

Nesta seção, apresentaremos brevemente as fundamentações teóricas de outras importantes abordagens cinéticas: a Aproximação do Estado Estacionário, a Teoria do Estado de Transição (*Transition State Theory* - TST) e a Teoria do Estado de Transição Variacional (*Variational Transition State Theory* - VTST).

2.6.1 Aproximação do Estado Estacionário

As reações químicas podem envolver mecanismos complexos e muitas vezes de difícil compreensão. Esses mecanismos, como descrito acima, envolvem mais de uma etapa elementar. Dada a complexidade de algumas reações, a busca por soluções para as equações cinéticas pode ser obtida por meio de aproximações. A aproximação do estado estacionário, convenientemente, apresenta-se como uma forma simples e eficiente para resolução analítica das equações cinéticas para reações complexas.

Nesta aproximação, originalmente proposta por Chapman e Underhill [94], considera-se a concentração dos intermediários invariante em relação ao tempo, ou seja, matematicamente:

$$\frac{d[I]}{dt} = 0 \quad (2.65)$$

em que $[I]$ é a concentração do intermediário. Dessa forma, podemos obter relações matemáticas entre as concentrações dos intermediários e reagentes, e obter uma expressão para a lei de velocidade.

Nos casos em que o mecanismo da reação é extremamente complexo, a aproximação do estado estacionário pode fornecer leis de velocidade complicadas, assim, o uso de outras aproximações pode se fazer necessário [91].

2.6.2 Teoria do Estado de Transição

A Teoria do Estado de Transição (*Transition State Theory* - TST) foi proposta na década de 30 por Eyring [95,96] e, por Evans e Polanyi [97], como a primeira tentativa teórica de prever as constantes absolutas de velocidade de reação. Posteriormente, Wigner [98], discutiu a relação entre a TST e as teorias dinâmicas. Apresentaremos de forma breve a discussão e o formalismo para reações em fase gasosa, foco de nosso estudo.

Rigorosamente, a forma correta de calcular a constante absoluta para a velocidade de uma reação química deve ser:

- resolver a equação eletrônica de Schrödinger independente do tempo para um número grande de configurações dos núcleos, suficiente para gerar uma superfície de energia potencial (SEP) completa para a reação; e
- utilizar a SEP para efetuar cálculos de trajetória clássica para uma ampla variedade de estados iniciais dos reagentes e calcular a média dos resultados para obter a constante cinética (k).

además, podem ser incluídas correções aos cálculos de trajetória para tratar efeitos de natureza não-clássica, como o tunelamento quântico.

A TST prescinde a necessidade de cálculos de trajetória e impõe que a SEP seja conhecida apenas nas regiões dos reagentes e do estado de transição. Um modelo convencional de SEP para uma reação apresenta uma região de reagentes e uma região de produtos separadas por uma barreira energética. A TST supõe uma superfície divisora localizada na região entre as regiões de reagentes e produtos, passando por um ponto de sela primário da SEP. Para o desenvolvimento do formalismo matemático na TST, alguns postulados são considerados [99]:

- A aproximação de Born–Oppenheimer é válida;
- A distribuição de energia para as partículas reagentes e do estado de transição está de acordo com a distribuição estatística de Maxwell–Boltzmann;

- Os sistemas moleculares reagentes que cruzam a superfície divisora de energia potencial (estado de transição) na direção dos produtos não retornam no sentido dos reagentes;
- Efeitos quânticos podem ser adicionados pela substituição das funções de partição clássicas, resultantes das suposições acima, por funções de partição da mecânica quântica;
- No estado de transição, o movimento ao longo da coordenada de reação deve ser separado dos outros movimentos;
- É considerado um pré-equilíbrio entre os reagentes e estado de transição.

Considerando uma reação elementar em que X^\ddagger é definido como o estado de transição, representada pela equação química:



com base no segundo postulado e considerando que X^\ddagger está em equilíbrio com A e B, podemos escrever:

$$\frac{N^\ddagger}{N_A N_B} = \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-\Delta\varepsilon_0^\ddagger/k_B T} \quad (2.67)$$

em que N^\ddagger e N_R são os números de partículas de X^\ddagger e do reagente R, respectivamente, Q^\ddagger e Q_R são as funções de partição molecular de X^\ddagger e do reagente R, respectivamente, e em que:

$$\Delta\varepsilon_0^\ddagger = \varepsilon_0(X^\ddagger) - \varepsilon_0(A) - \varepsilon_0(B) \quad (2.68)$$

é a diferença entre a energia de X^\ddagger em seu estado fundamental e as energias dos reagentes em seus estados fundamentais. A grandeza $\Delta\varepsilon_0^\ddagger$ difere da altura de barreira clássica devido à consideração das energias vibracionais de ponto zero de X^\ddagger , A e B. Dividindo o número de partículas em (2.67) pela constante de Avogadro e, uma unidade de volume ($N_M V$),

convertemos o número de partículas em uma concentração molar, podendo reescrever a equação como:

$$\frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} = \frac{Q^\ddagger/N_M V}{(Q_A/N_M V)(Q_B/N_M V)} e^{-\Delta\varepsilon_0^\ddagger/k_B T} \quad (2.69)$$

em que a grandeza $Q_W/N_M V$ pode ser reescrita como Φ_W , que representa a função de partição por unidade de volume para uma espécie W, podendo ser estado de transição ou reagentes.

$$\frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} = \frac{\Phi^\ddagger}{(\Phi_A)(\Phi_B)} e^{-\Delta\varepsilon_0^\ddagger/k_B T} \quad (2.70)$$

Podemos associar o quociente apresentado em (2.69) a uma constante de pré-equilíbrio entre X^\ddagger e os reagentes (K^\ddagger). A grandeza K^\ddagger não deve ser confundida com uma constante de equilíbrio. A suposição do equilíbrio químico não se aplica ao caso em estudo porque, de acordo com o terceiro postulado aqui apresentado para a TST, as partículas que cruzam a superfície divisora não retornam aos reagentes. Em vez disso, a suposição da TST é que o estado de transição está em equilíbrio térmico com os reagentes, ou seja, que o estado de transição é populado de acordo com a distribuição de Boltzmann apropriada à temperatura do sistema.

Um estado de transição não-linear com N átomos apresenta três graus de liberdade translacionais, três graus de liberdade rotacionais e $3N-6$ graus de liberdade vibracionais. A estrutura de *equilíbrio* do estado de transição está sobre um ponto de sela. Como a estrutura fica em um caminho de energia mínima (*Minimum Energy Path* - MEP), o ponto de sela é um ponto de energia potencial (V) mínima para todas as coordenadas, exceto uma, para qual ele é um ponto de máximo. Esta coordenada é definida como da reação (coordenada de reação).

Como a SEP apresenta uma inclinação para baixo ao longo da coordenada de reação para um dos lados do ponto de sela (no sentido de formação dos produtos), não existe força restauradora para esse modo vibracional, que se apresenta como um modo vibracional anômalo, com frequência imaginária. O movimento nuclear ao longo dessa coordenada,

então, quebra o estado de transição em produtos. A coordenada de reação pode ser ilustrada na forma de uma linha sobre o mapa de contorno de energia potencial sobre a qual a superfície divisora da TST é orientada perpendicularmente.

A função de partição do estado de transição, Q^\ddagger , pode ser escrita como um produto de funções de partição translacional, rotacional, vibracional e eletrônico:

$$Q^\ddagger = Q_{\text{tr}}^\ddagger Q_{\text{rot}}^\ddagger Q_{\text{vib}}^\ddagger Q_{\text{el}}^\ddagger \quad (2.71)$$

em que Q_{vib}^\ddagger pode ser escrita como um produto das funções de partição para o movimento vibracional anômalo ao longo da coordenada de reação (Q_{cr}) e para os modos vibracionais comuns ($Q_{\text{vib}}^{\ddagger'}$). Dadas estas considerações, podemos ainda reescrever (2.71) como:

$$Q^\ddagger = Q_{\text{cr}} Q^{\ddagger'} \quad (2.72)$$

$$Q^{\ddagger'} = Q_{\text{tr}}^\ddagger Q_{\text{rot}}^\ddagger Q_{\text{vib}}^{\ddagger'} Q_{\text{el}}^\ddagger \quad (2.73)$$

A função Q_{cr} corresponde ao movimento translacional ao longo da coordenada de reação. Esse movimento distingue-se do movimento translacional no espaço tridimensional por ser um movimento interno dos núcleos no estado de transição, ou seja, um em relação ao outro. A função de partição para uma partícula em translação em uma caixa unidimensional de comprimento a é dada por:

$$Q_{\text{cr}} = \frac{(2\pi m k_B T)^{1/2} a}{2h} \quad (2.74)$$

em que a é curto o suficiente para evitar que o potencial varie significativamente ao longo da coordenada de reação e m é a massa efetiva para o movimento ao longo da coordenada de reação. Podemos, então, reescrever (2.72) como:

$$Q^\ddagger = \frac{(2\pi m k_B T)^{1/2} a Q^{\ddagger'}}{2h} \quad (2.75)$$

Como a TST supõe que todas as partículas que atravessam a superfície divisora são

transformadas em produtos, é necessário apenas que calculemos a velocidade em que estas partículas cruzam a superfície divisora para determinarmos a velocidade da reação. Seja v_{cr} o componente de velocidade de uma dada partícula ao longo da coordenada de reação, a velocidade (v) em termos de mols por unidade de volume pode ser escrita como:

$$v = \frac{N^\ddagger \langle v_{cr} \rangle}{N_M V a} \quad (2.76)$$

$$v = \frac{[X^\ddagger] \langle v_{cr} \rangle}{a} \quad (2.77)$$

em que $\langle v_{cr} \rangle$ é o valor médio de v_{cr} . Escrevendo (2.69) em função de $[X^\ddagger]$ e substituindo em (2.77), temos:

$$v = \frac{\langle v_{cr} \rangle}{a} \frac{Q^\ddagger / N_M V}{(Q_A / N_M V)(Q_B / N_M V)} e^{-\Delta \varepsilon_0^\ddagger / k_B T} [A][B] \quad (2.78)$$

o valor médio de v_{cr} é conhecido, sendo:

$$\langle v_{cr} \rangle = \left(\frac{2k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (2.79)$$

substituindo (2.79) e (2.75) em (2.78), temos:

$$v = \frac{1}{a} \left(\frac{2k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{(2\pi m k_B T)^{1/2} a}{2h} \frac{Q^\ddagger / N_M V}{(Q_A / N_M V)(Q_B / N_M V)} e^{-\Delta \varepsilon_0^\ddagger / k_B T} [A][B] \quad (2.80)$$

Simplificando (2.80) e, com base na lei de velocidade para uma reação elementar do tipo $A + B \rightarrow$ produtos ($v = k[A][B]$), temos que $k = v/([A][B])$, logo, a constante de velocidade TST pode ser escrita como:

$$k^{\text{TST}}(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{\Phi^\ddagger}{\Phi_A \Phi_B} e^{-\Delta \varepsilon_0^\ddagger / k_B T} \quad (2.81)$$

em que Φ^\ddagger é a função de partição por unidade de volume para o estado de transição (ponto de sela) e Φ_A e Φ_B são as funções de partição por unidade de volume para os reagentes,

vide (2.70).

2.6.3 Teoria do Estado de Transição Variacional

A teoria do estado de transição é capaz de fornecer a constante de velocidade absoluta. Esta determinação será válida sempre que o fluxo de espécies que cruzam a superfície divisora, que separa o estado de transição dos produtos, seja apenas no sentido de formação dos produtos. Porém, se uma trajetória reacional cruzar a superfície divisora mais de uma vez, essa contribuição adicional da mesma trajetória será computada no valor da constante de velocidade, embutindo um erro à constante teórica que superestimarão o fenômeno.

Essas situações são denominadas de recruzamentos e são ilustradas pela Figura (2.1), que ilustra seis possíveis trajetórias reacionais. Podemos observar que apenas os caminhos 1 e 4 cruzam o estado de transição, representado pela reta contínua, apenas uma vez, já as demais trajetórias cruzam o estado de transição mais de uma vez.

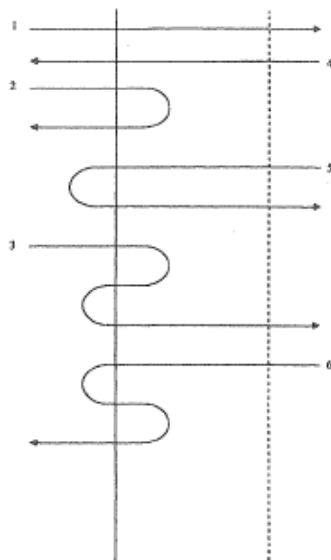


Figura 2.1: Esquema de trajetórias reacionais mostrando os possíveis caminhos de cruzamento do estado de transição. A reta contínua representa a superfície divisora (estado de transição) no ponto de sela e, a reta pontilhada, representa um estado de transição alternativo.

Fonte: Steinfeld e colaboradores [99]

O estado de transição alternativo, identificado na Figura (2.1) pela reta pontilhada,

sugere que podemos considerar diferentes posições para a superfície divisora e calcular a constante de velocidade para cada uma delas [99]. Dessa forma, surge a Teoria do Estado de Transição Variacional (*Variational Transition State Theory* - VTST) [98, 100].

O caminho para contabilizar os efeitos de recruzamento perpassa por definir o MEP e localizar variacionalmente a superfície divisora que minimize os recruzamentos. Desse modo, se faz necessário definir um estado de transição generalizado (*Generalized Transition state* - GT) como um hiperplano com $6N-2$ dimensões fixo sobre a coordenada de reação a ser traçada. Matematicamente, podemos definir um hamiltoniano para o estado de transição generalizado como:

$$H^{\text{GT}}(q_1, \dots, q_{3N-1}, p_1, \dots, p_{3N-1}; z = z^*) = H(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}) - \frac{p_z^2}{2\mu} \quad (2.82)$$

em que \mathbf{q} são as $3N$ coordenadas generalizadas escaladas por massa, \mathbf{p} são os momentos conjugados e \mathbf{z} indica as coordenadas de reação locais. O H^{GT} é definido removendo a energia cinética associada ao movimento da coordenada de reação local (z) do hamiltoniano total e fixando o valor de z em um valor específico z^* . O fluxo unidirecional ($F^{\text{GT}}(T, z^*)$) através do estado de transição generalizado fixo em $z = z^*$ é dado por:

$$F^{\text{GT}}(T, z^*) = \rho_0 k_B T \int_{\text{GT}} e^{-H/k_B T} d^{6N-2}\tau \quad (2.83)$$

em que GT indica que a integral é realizada sobre o estado de transição generalizado. Para uma reação bimolecular ($A + B \rightarrow \text{produtos}$) a constante de velocidade para o estado de transição generalizado clássico é o fluxo por unidade de volume, dividido pelo produto das concentrações dos reagentes, ou seja,

$$k^{\text{GT}}(T) = \frac{\rho_0 k_B T \int_{\text{GT}} e^{-H/k_B T} d^{6N-2}\tau}{N_A N_B / V} \quad (2.84)$$

Podemos utilizar a seguinte relação com a função de partição clássica:

$$Q^W(T) = \frac{1}{h^{3N}} \int_W e^{-H/k_B T} d^{6N-2}\tau \quad (2.85)$$

podemos também definir a função de partição clássica por unidade de volume como:

$$\Phi^W(T) = Q^W(T)/V \quad (2.86)$$

Para o estado de transição generalizado, um dos graus de liberdade (a coordenada de reação) é fixada e o zero local de energia é escolhido como o potencial clássico V_{RP} avaliado em $z = z^*$ sobre o caminho de reação (*Reaction Path* - RP). A função de partição clássica para o estado de transição generalizado por unidade de volume pode ser escrita, então, como:

$$\Phi^{\text{GT}} = \frac{\int_{\text{GT}} e^{-(H-V_{RP})/k_B T} d^{6N-2}\tau}{V h^{3N-1}} \quad (2.87)$$

O hamiltoniano total pode ser escrito como uma soma dos hamiltonianos dos reagentes, H_A e H_B , e usando:

$$N_w^R = \rho_0^w h^{3N_w} V Q^w \quad (2.88)$$

em que N_w^R é o número de átomos em w ($N_A^R + N_B^R = N$); e a constante $\rho_0 = \rho_0^A \rho_0^B$, obtemos:

$$\Phi^w = \frac{\int_w e^{-H^w/k_B T} d^{6N-2}\tau}{V h^{3N_w}} \quad (2.89)$$

em que w é A ou B , w representa que a integral de volume é realizada sobre a região dos reagentes, e H^w é o hamiltoniano do reagente w . Reescrevendo (2.84) utilizando as equações (2.85)-(2.88), temos:

$$k^{\text{GT}}(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{\Phi^{\text{GT}}}{\Phi_A \Phi_B} e^{-V_{\text{RP}}(z=z^*)/k_B T} \quad (2.90)$$

Uma escolha conveniente para o caminho de reação é o MEP em coordenadas isoinerciais. A coordenada de reação global (s) é a distância sinalizada ao longo do MEP. Um valor positivo de s representa a direção no sentido dos produtos, $s = 0$ é o ponto de sela, e um valor negativo de s representa a direção no sentido dos reagentes. A superfície

divisora intercepta o MEP na coordenada de reação s^* . Na teoria do estado de transição variacional canônica, ou simplesmente teoria variacional canônica (*Canonical Variational Theory* - CVT) a posição da superfície divisora é otimizada variacionalmente para minimizar a constante do estado de transição generalizado $k^{GT}(T)$, desde que o fluxo local unidirecional seja o limite superior do fluxo reativo global. A constante CVT é computada como:

$$k^{CVT}(T) = k^{GT}(T, s_*^{CVT}) = \min_s k^{GT}(T, s) \quad (2.91)$$

o que leva à seguinte equação para a constante de velocidade CVT:

$$k^{GT}(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{\Phi^{GT(s=s^*)}}{\Phi^A \Phi^B} e^{-V_{MEP}^{CVT}(s=s^*)/k_B T} \quad (2.92)$$

Efeitos Quânticos e Desdobramentos da CVT

Para diversas reações químicas, a introdução de efeitos quânticos no movimento sobre a coordenada de reação pode resultar em valores da constante térmica mais precisos. O desenvolvimento de fatores de correção de tunelamento multidimensionais, bem como a definição da energia potencial vibracional adiabática do estado fundamental foram essenciais para a descrição mais acurada deste parâmetro.

O tunelamento é um processo mecânico-quântico em que uma partícula apresenta uma probabilidade finita de passar através de uma barreira, mesmo que a sua energia seja mais baixa que a altura da barreira. O fenômeno de tunelamento é significativo para reações envolvendo espécies leves (como o hidrogênio ou os íons hidreto) a baixas temperaturas, contribuindo com a magnitude da constante reacional.

Os modelos matemáticos para tratar o fenômeno podem ser divididos em duas classes: modelos unidimensionais e modelos multidimensionais. Os modelos multidimensionais incluem a variação das frequências vibracionais ao longo do caminho da reação, como incluído pelo último termo em (2.94), os modelos unidimensionais não fazem essa inclusão no seu tratamento. Dentre os modelos multidimensionais, o tunelamento de pequena curvatura (*Small-Curvature Tunneling* - SCT) se apresenta como satisfatório ao nosso

caso e discutiremos brevemente seu formalismo matemático a seguir.

O movimento da coordenada de reação é acoplado aos demais graus de liberdade, e a curvatura do MEP no sistema de coordenadas ponderadas por massa é uma manifestação do acoplamento. O acoplamento gera um efeito centrífugo interno que move o caminho de tunelamento para o lado côncavo do caminho de reação, levando a caminhos de transmissão mais curtos que o MEP. Ou seja, a maior consequência da curvatura do caminho reacional é que o caminho de transmissão não precisa seguir o MEP [101, 102]. Para considerar este efeito, em casos que a curvatura seja pequena, é possível utilizar uma massa efetiva que depende da curvatura do caminho da reação, resultando no modelo SCT.

O tunelamento de pequena curvatura (*Small-Curvature Tunneling* - SCT) foi desenvolvido por Thrular e colaboradores [103]. Uma expressão para essa correção pode ser dada em função da probabilidade de tunelamento de pequena curvatura $P^{\text{SCT}}(E)$ para as energias abaixo do máximo na curva de energia potencial do estado fundamental (V_a^{G}) por:

$$\kappa^{\text{SCT}}(T) = \frac{1}{k_B T} e^{\frac{V_a^{\text{G}}}{k_B T}} \int_0^\infty P^{\text{SCT}}(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (2.93)$$

em que V_a^{G} é a energia potencial vibracional adiabática para o estado fundamental, dada em função do potencial do caminho de energia mínima e da soma das energias vibracionais ortogonais do ponto-zero, $\varepsilon^{\text{G}}(s)$, por:

$$V_a^{\text{G}} = V_{\text{MEP}}(s) + \varepsilon^{\text{G}}(s) \quad (2.94)$$

A aplicação do coeficiente de transmissão SCT (2.93), à constante de velocidade CVT fornece valores mais precisos e, conseqüentemente, uma melhor resposta teórica:

$$k^{\text{CVT/SCT}}(T) = \kappa^{\text{SCT}}(T) k^{\text{CVT}}(T) \quad (2.95)$$

ou ainda utilizando uma notação diferente:

$$k^{\text{CVT/SCT}}(T) = \kappa^{\text{SCT}}(T) \Gamma^{\text{CVT}}(T) k^{\text{TST}}(T) \quad (2.96)$$

em que $\Gamma^{\text{CVT}}(T)$ é o coeficiente de recruzamento, de modo que podemos escrever:

$$k^{\text{CVT}}(T) = \Gamma^{\text{CVT}}(T)k^{\text{TST}}(T) \quad (2.97)$$

O coeficiente $\Gamma^{\text{CVT}}(T)$ pode ser chamado efeito variacional, pois, é responsável pela diferença entre a VTST e a TST, quando ambas são aplicadas sem considerar o tunelamento. O coeficiente de recruzamento pode ser escrito como:

$$\Gamma^{\text{CVT}}(T) = \frac{Q^{\text{VT}}e^{-V^{\text{VT}}/k_B T}}{Q^\ddagger e^{-V^\ddagger/k_B T}} \quad (2.98)$$

em que Q^{VT} é a função de partição vibracional do estado de transição variacional, Q^\ddagger é a função de partição vibracional do ponto de sela (estado de transição convencional), V^{VT} é a energia potencial do estado de transição variacional e V^\ddagger é a energia potencial do ponto de sela (estado de transição convencional).

O desvio do coeficiente $\Gamma^{\text{CVT}}(T)$ da unidade, é uma medida da extensão em que a VTST é responsável por romper com a suposição de não-recruzamento da TST. Por exemplo, um coeficiente de recruzamento de 0,9 significa que 10% do fluxo através do estado de transição convencional não contribui para unidirecionalmente porque o gargalo dinâmico deve ser definido variacionalmente. Isso significa que 10% do fluxo através da superfície divisora convencional não é reativo porque não passa pelo estado de transição variacional, que apresenta energia livre de ativação mais alta [101].

2.6.4 Teoria Estatística Unificada Canônica

A teoria estatística unificada canônica (*Canonical Unified Statistical* – CUS) foi proposta inicialmente por Garret e Truhlar [104]. O modelo que compõe esta teoria surge para tratar efeitos de recruzamento adicionais ao tratamento CVT, por meio da consideração de dois ou mais gargalos dinâmicos em série. Esta consideração possibilita o tratamento de reações com mais de uma etapa elementar (mecanismo), inclusive com a formação de complexos pré e pós-reativos. Em nossa breve apresentação deste arcabouço teórico, nos limitaremos à discussão do caso de dois estados de transição em série, situação comum aos

nossos tratamentos na pesquisa, no entanto, a generalização pode ser feita para quantas superfícies divisoras existirem ao longo do caminho reacional.

Para o caso de duas superfícies divisoras em série, podemos definir as regiões dos estados de transição como *inner* e *outer*. A região *outer* corresponde à localização da barreira centrífuga e na maioria dos casos relatados é tratada apenas via potencial de interação de longo alcance [101]. A região *inner* corresponde às interações químicas de curto alcance. Em geral, a região *inner* fornece as barreiras de energia livre mais altas a altas temperaturas, e a região *outer* a baixas temperaturas.

A CUS foi desenvolvida como uma extensão da teoria estatística unificada (*Unified statistical* - US) de Miller para ensembles microcanônicos, que por sua vez está baseada na análise de ramificação de Hirschfelder e Wigner [104,105]. Nesta teoria, os fluxos locais são calculados para as superfícies divisoras em ambos os gargalos dinâmicos envolvidos no processo e também para uma superfície divisora entre eles. A constante CUS para o caso de dois estados de transição em série é dada por:

$$k^{\text{CUS}}(T) = \Gamma^{\text{CUS}}(T)k^{\text{CVT}}(T) \quad (2.99)$$

em que $\Gamma^{\text{CUS}}(T)$ é o coeficiente de recruzamento CUS, que inclui correções de recruzamento adicionais à constante CVT. O fator Γ^{CUS} é calculado por:

$$\Gamma^{\text{CUS}}(T) = \frac{q^{\text{max}}(T)}{q^{\text{max}}(T) + q^{\text{CVT}}(T) - q^{\text{max}}(T)q^{\text{CVT}}(T)/q^{\text{min}}(T)} \quad (2.100)$$

em que $q^{\text{CVT}}(T)$ é a função de partição rovibracional para o estado de transição variacional canônico (localizado em s_*^{CVT} , que corresponde ao ponto mais alto ao longo do MEP do estado de transição generalizado), $q^{\text{max}}(T)$ caracteriza o segundo ponto de mais alta energia do MEP (localizado em s_*^{max}), e $q^{\text{min}}(T)$ é para o mínimo local entre s_*^{CVT} e s_*^{max} . As três funções de partição são escritas considerando o zero de energia como sendo o potencial mínimo dos reagentes (V_{MEP} em $s = -\infty$). Lembrando que a relação entre a função de partição do estado de transição generalizado baseada no zero de energia como sendo o valor de V_{MEP} do potencial sobre o MEP ($Q^{\text{GT}}(T, s)$), e a função de partição

rovibracional baseada na definição formal do zero de energia ($q^{\text{GT}}(T, s)$) é dada por:

$$q^{\text{GT}}(T, s) = e^{-V_{\text{MEP}(s)}/k_B T} Q^{\text{GT}}(T, s) \quad (2.101)$$

No caso em que s_*^{CVT} , s_*^{max} e s_*^{min} coincidem, há apenas um máximo local ao longo da coordenada de reação, e o coeficiente de cruzamento CUS é a unidade ($\Gamma^{\text{CUS}}(T) = 1$).

A constante CUS pode ser expressa também utilizando constantes cinéticas para a passagem pelo estado de transição variacional de mais alta energia (k^{outer}), pelo estado de transição variacional de segunda mais alta energia (k^{inner}) e considerando o mínimo local (complexo) k^{C} ou k^{complex} , ao longo do MEP, como:

$$\frac{1}{k^{\text{CUS}}} = \frac{1}{k^{\text{outer}}} + \frac{1}{k^{\text{inner}}} - \frac{1}{k^{\text{complex}}} \quad (2.102)$$

As constantes *inner* e *complex* podem ser calculadas por meio da teoria do estado de transição convencional (TST) ou variacional (VTST), a constante *outer* é, comumente, uma constante de longo alcance [106] calculada via teoria do estado de transição com coordenada de reação variável (*Variable-reaction-coordinate transition state theory* – VRC-TST) [107, 108], teoria do estado de transição de longo alcance (*Longe-range transition state theory* – LR-TST) [106] ou o modelo de esferas rígidas. No caso em que existem múltiplas reações ramificadas após o complexo, (2.102) pode ser generalizada como:

$$\frac{1}{k^{\text{CCUS}}} = \frac{1}{k^{\text{outer}}} + \frac{1}{\sum_i k_i^{\text{inner}}} - \frac{1}{k^{\text{complex}}} \quad (2.103)$$

em que k_i^{inner} é a constante para a i ésima reação paralela após o complexo, e 2.103 é chamada de constante para o modelo estatístico unificado canônico competitivo (*Competitive canonical unified statistical* – CCUS).

2.6.5 Teoria do Estado de Transição com Coordenada de Reação Variável

A teoria do estado de transição com coordenada de reação variável (*Variable-reaction-coordinate transition state theory* - VRC-TST) foi proposta por Klippenstein [107] e demonstrou ser consideravelmente útil para estimativa de parâmetros cinéticos em processos associativos sem barreira [108, 109]. Na VRC-TST, os modos vibracionais são classificados como fixos e transitivos. As frequências dos modos vibracionais dos reagentes são consideradas fixas em relação à reação. Os modos transitivos consistem de todos os modos vibracionais com exceção dos modos fixos e os modos translacionais e rotacionais totais. Durante a associação, os modos transitivos são convertidos dos modos translacionais e rotacionais livres dos reagentes infinitamente separados para os modos vibracionais e rotacionais totais das espécies associadas [101].

A constante de velocidade no limite de altas pressões dada pela VRC-TST para a associação bimolecular ($A + B \rightarrow$ complexo ou produto) é:

$$k(T) = \frac{g_e h^2}{(2\pi\mu k_B T)^{3/2}} \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma^\ddagger Q_A Q_B} \iint_{E,J} e^{-E/k_B T} N(E, J, s) dE dJ \quad (2.104)$$

em que g_e é a razão entre as funções de partição eletrônica do estado de transição e o produto das funções de partição eletrônica dos reagentes, a razão dos números de simetria rotacionais $\sigma_1 \sigma_2 / \sigma^\ddagger$ é 0,5 se as espécies reagentes são iguais, e 1 se diferentes, Q_A e Q_B são as funções de partição rotacionais dos reagentes sem a consideração do número de simetria, μ é a massa reduzida para o movimento translacional relativo à associação dos reagentes, e $N(E, J, s)$ é o número de estados acessíveis com energia E e momento angular total J , sobre a coordenada de reação s .

Na VRC-TST, a coordenada de reação é definida por pontos pivôs, que são utilizados para orientar os fragmentos [101, 110, 111]. A localização dos pontos pivôs é uma etapa crítica para o cálculo da constante de velocidade. A VRC-TST, geralmente, fixa a localização dos pontos pivôs nos centros de massa dos fragmentos (espécies reagentes), numa aproximação denominada VRC-TST unifacetada. Nesta aproximação, cada fragmento é

orientado por apenas um ponto pivô, denotamos suas coordenadas como $\mathbf{P1}$ e $\mathbf{P2}$ e a coordenada da reação é definida como $s = |P1 - P2|$. No modelo multifacetado, cada reagente pode ter mais que um ponto pivô, portanto, a aproximação da definição por meio do centro de massa dos fragmentos não é aplicável. A distância entre um ponto pivô no reagente 1 e outro ponto pivô no reagente 2 é indicada como r_{ij} , em que i indica os pontos pivôs sobre o reagente 1, e j indica os pontos pivôs sobre o reagente 2. A coordenada de reação s é definida como o valor mínimo de r_{ij} :

$$s = \min\{r_{ij}\} \quad (2.105)$$

O número de estados $N(E, J, s)$ é calculado como:

$$N(E, J, s) = \langle N_q(E, J, s) \rangle_\Omega \quad (2.106)$$

em que $\langle N_q(E, J, s) \rangle_\Omega$ indica a média sobre todas as possíveis orientações dos dois reagentes e da orientação do vetor s , s é definido como um vetor que conecta dois pontos pivôs, um em cada fragmento, e o subscrito q indica uma orientação específica de todo o sistema. A média é realizada sobre uma amostragem Monte Carlo (randômica) sobre todo o espaço de fase correspondente a um dado s .

2.6.6 Teoria do Estado de Transição de Longo Alcance

A teoria do estado de transição de longo alcance (*Long-range transition state theory* - LR-TST) foi proposta por Georgievski e Klippenstein [106] com o objetivo de estimar constantes de velocidade em processos associativos sem barreira. A aproximação da LR-TST consiste no pressuposto que a baixas temperaturas os graus de liberdade vibracional dos fragmentos reativos são desacoplados dos rotacional e suas contribuições para as funções de partição dos fragmentos e do estado de transição, podem ser cancelados [106]. Trataremos brevemente sobre o caso canônico, baseado em um *ensemble* em que o estado é definido a partir da temperatura. A constante de velocidade LR-TST tem, então, a seguinte forma:

$$k(T) = (8\pi)^{1/2} \mu^{-1/2} T^{1/2} N_T^\ddagger \quad (2.107)$$

em que μ é a massa reduzida do sistema, e N_T^\ddagger representa o número de estados possíveis para o estado de transição canônico, que é expresso como:

$$N_T^\ddagger = \eta_T^\ddagger T^{-2/n} V_0^{2/n} \quad (2.108)$$

em que n é um termo associado ao potencial e η_T^\ddagger é o número de estados correspondente a um sistema de referência com $T = 1$ K e $V_0 = 1$. Substituindo (2.108) em (2.107), obtemos:

$$k(T) = (8\pi)^{1/2} \eta_T^\ddagger \mu^{-1/2} V_0^{2/n} T^{1/2-2/n} \quad (2.109)$$

em que V_0 é uma constante que depende fundamentalmente da natureza da interação dos fragmentos reagentes. Para o caso de fragmentos interagentes polares, o termo do potencial é em R^3 e V_0 é o produto dos momentos de dipolo, de modo que $n = 3$ e $V_0 = d_1 d_2$, logo, podemos reescrever (2.109) como:

$$k(T) = C \mu^{-1/2} (d_1 d_2)^{2/3} T^{-1/6} \quad (2.110)$$

em que $C = (8\pi)^{1/2} \eta_T^\ddagger$, uma constante adimensional que para o nosso caso, utilizando teorias cujos modelos são baseados em *ensembles* canônicos, é igual a 6,88.

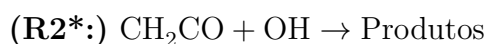
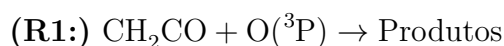
Capítulo 3

Detalhes Computacionais

Neste capítulo, serão brevemente apresentados os pacotes de programas utilizados, bem como a sequência empregada para o desenvolvimento da pesquisa.

3.1 Metodologia de Estrutura Eletrônica

Como apresentado no final do Capítulo 1, o objetivo deste trabalho é investigar teoricamente os mecanismos de reações envolvendo espécies orgânicas oxigenadas poluentes e os radicais $O(^3P)$ e OH . Neste sentido, o passo inicial é a definição dos caminhos reacionais envolvidos nas reações de interesse, ou seja, a descrição acurada das superfícies de energia potencial (SEPs). Para isso, realizamos cálculos de otimização de geometria e de frequências vibracionais harmônicas para todos os pontos estacionários gerados pelas reações propostas:



Para estas determinações estruturais utilizamos o funcional da densidade M06-2X [88] juntamente com o conjunto de bases aug-cc-pVTZ [112]. O funcional escolhido é para-

metrizado para determinação de propriedades termodinâmicas e cinéticas e foi aplicado em estudos anteriores do nosso grupo de pesquisa [113, 114]. O conjunto de bases foi considerado suficiente para os sistemas estudados.

Para validar a metodologia a ser utilizada nos cálculos de cinética, realizamos cálculos *single-point* no nível de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, a partir das geometrias otimizadas na etapa anterior. Todos os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados no pacote de programas Gaussian 09 [115].

3.2 Metodologia de Cinética Química

O objetivo deste trabalho é investigar teoricamente os mecanismos de reações complexas, envolvendo um amplo conjunto de reações elementares. Neste sentido, o passo inicial é a descrição acurada da SEP, seguido da determinação das constantes de velocidade das etapas elementares do mecanismo e, por fim, a determinação da constante total da reação.

Para o cálculo das constantes totais das reações propostas, associamos duas metodologias: a aproximação do estado estacionário e a Teoria Estatística Canônica Unificada (*Canonical Unified statistical* - CUS). A aproximação do estado estacionário foi utilizada para simplificar os sistemas de equações diferenciais associados aos tratamentos dos mecanismos reacionais. O tipo de sistema de interesse neste trabalho, reações envolvendo as espécies $O(^3P)$ e OH, geralmente envolve a formação de complexos pré-reativos devido à interação dos elétrons não-ligantes destes radicais com os substratos. Desse modo, é necessário um modelo que possibilite a consideração destes complexos no seu tratamento, em nosso caso, esse modelo está na CUS. Para as reações estudadas, determinamos os complexos pré-reativos e utilizando a CUS, consideramos a formação do complexo a partir dos reagentes por meio de (2.102).

Neste estudo, as constantes k^{inner} foram estimadas por meio da Teoria do Estado de Transição Variacional Canônica (CVT) incluindo o efeito de tunelamento quântico de pequena curvatura (SCT), utilizando o programa Pilgrim 2.0 [116, 117]. As constantes de associação (k^{outer}) foram estimadas a partir da VRC-TST [101, 118, 119], utilizando o programa Polyrate [120–122], ou pela aplicação da LR-TST, utilizando a equação e os

parâmetros apresentados na subseção 2.6.6. As constantes k^{complex} foram calculadas pela TST convencional. Todas as constantes para as etapas elementares foram determinadas na faixa de 200-2000 K.

Baseados em estudos recentes [123,124], determinamos um fator de escalonamento para a correção da anarmonicidade sobre a energia do ponto zero, λ^{ZPE} , equação (3.1), denominado aqui como parâmetro reacional específico (*Specific-Reaction-Parameter* - SRP) para os estados de transição envolvidos nas etapas determinantes de cada mecanismo, a fim de realizar uma correção de anarmonicidade total do sistema.

$$\lambda^{\text{ZPE}} = \lambda^{\text{Anh}} \cdot \lambda^{\text{H}} \quad (3.1)$$

em que λ^{Anh} é a correção anarmônica, λ^{H} é a correção para a inexatidão do modelo teórico (valor tabelado) [125]. Para o nível M06-2X/aug-cc-pVTZ o valor de λ^{H} é igual a 0,971.

O fator de escalonamento λ^{Anh} é calculado pela razão entre a energia de ponto zero anarmônica e a harmônica. As energias de ponto zero anarmônica, foram calculadas utilizando a Teoria de Perturbação Vibracional de Segunda-Ordem com Degenerescência Híbrida-Corrigida (*Hybrid, Degeneracy-Corrected, second-order Vibrational Perturbation Theory* - HDCVPT2) [126–130], implementado no pacote Gaussian 09. Na discussão, os resultados para o modelo sem a correção de anarmonicidade serão seguidos da sigla STD (*Standard*) e os resultados com a correção de anarmonicidade sobre a energia de ponto zero por SRP.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo, apresentaremos os resultados obtidos para o estudo mecanístico das reações (R1:) $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}(^3\text{P})$, (R2*:) $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$ e (R3:) $\text{CHOCHCHCH}_3 + \text{OH}$. Mais especificamente, discutimos os parâmetros energéticos e estruturais dos mínimos e estados de transição localizados sobre as superfícies de energia potencial (SEP's). A seguir, apresentamos os parâmetros de cinética química, determinados a partir dos caminhos reacionais traçados por meio dos mínimos e estados de transição.

4.1 Estrutura, Energética e Espectroscopia

Realizamos cálculos de otimização de geometria e frequências vibracionais para todos os pontos estacionários, utilizando o nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ. Nas seções a seguir, faremos uma discussão sobre a estrutura, a energética e a natureza de todos os pontos estacionários gerados pelas reações propostas.

4.1.1 (R1:) $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}(^3\text{P})$

O perfil energético para a reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}(^3\text{P})$ está ilustrado na Figura 4.1. Tal como descrito no perfil, consideramos neste estudo apenas espécies que se correlacionam com a superfície tripleto, sendo possível a descrição de quatro produtos: $\text{CHO} + \text{CHO}$, $\text{CO} + \text{H} + \text{CHO}$, $\text{CHCO} + \text{OH}$, e $\text{CO}_2 + \text{CH}_2$. Como podemos observar, o produto $\text{CO}_2 + \text{CH}_2$ é o mais estável dentre os descritos neste nível de teoria. Nesta seção, faremos uma

discussão das propriedades energéticas e estruturais dos pontos estacionários relevantes, ressaltando a importância do produto mais estável. Na seção seguinte, utilizaremos os resultados da avaliação energética para o cálculo da constante de velocidade.

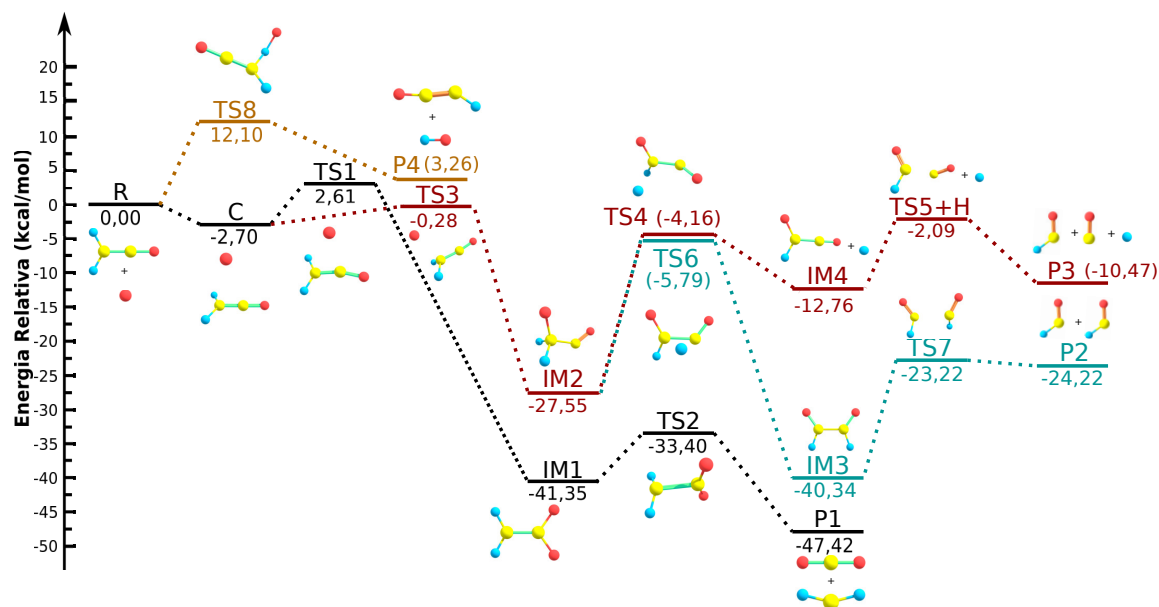


Figura 4.1: Energia relativa, considerando a correção da energia de ponto zero (ZPE), dos pontos estacionários sobre a superfície de energia potencial gerada pela reação (R1:) $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}(^3\text{P})$, obtida no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Com base no perfil da Figura 4.1, três caminhos são possíveis inicialmente: um referente à adição do $\text{O}(^3\text{P})$ ao carbono carbonílico, passando pelo TS1, levando ao intermediário IM1; outro referente à adição do $\text{O}(^3\text{P})$ ao carbono alfa, passando pelo TS3, levando ao intermediário IM2; e um último referente à abstração de um dos hidrogênios do ceteno, passando pelo TS8 e formando o produto P4 ($\text{CHCO} + \text{OH}$). Ambos os estados de transição referentes aos caminhos de adição apresentam energia mais alta que o complexo de entrada.

Tendo em vista que a descrição do complexo pré-reativo é inédita na literatura, avaliaremos sua influência na cinética desta reação. A Tabela 4.1 apresenta a comparação entre as energias relativas dos mínimos e estados de transição, incluindo a correção da energia de ponto zero, obtidos neste estudo e os obtidos por Sun e colaboradores [45], a única descrição na literatura até o momento. O complexo pré-reativo encontra-se em um nível de energia mais baixo do que os reagentes, em ambos os níveis de teoria utilizados neste trabalho. Baseado na geometria otimizada e, nos modos associados às frequências

mais baixas, concluímos que o complexo está associado apenas aos processos de adição.

Tabela 4.1: Comparação dos valores de energia relativa, incluindo correção do ponto zero, (em kcal/mol) dos mínimos sobre a superfície de energia potencial gerados pela reação (R1:) $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}(^3\text{P})$, no nível M06-2X/aug-cc-pVTZ, deste estudo. O refinamento energético no nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, bem como os valores obtidos por Sun e colaboradores, também estão listados.

Espécies	DFT ^a	CCSD(T) ^b	Ref [45] ^c	Ref [45] ^d
R: $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O} (^3\text{P})$	0	0	0	0
C: $[\text{O}\cdots\text{CH}_2\text{CO}]$	-2,70	-1,21		
P1: $\text{CH}_2 + \text{CO}_2$	-47,42	-43,29	-46,32	-48,38
P2: $\text{CHO} + \text{CHO}$	-24,82	-23,20	-29,13	-25,73
P3: $\text{H} + \text{CO} + \text{CHO}$	-10,47	-4,02	-9,06	-7,84
P4: $\text{CHCO} + \text{OH}$	3,26	7,14		
IM1	-41,35	-44,54	-46,76	-46,12
IM2	-27,55	-29,56	-29,11	-29,05
IM3	-40,34	-39,91	-47,20	-41,85
IM4: $\text{HC}(\text{CO})\text{O} + \text{H}$	-12,76	-4,82	-12,56	-7,66
TS1	2,61	3,17	12,06	12,64
TS2	-33,40	-31,11	-34,01	-33,84
TS3	-0,28	1,04	22,07	18,90
TS4	-4,16	-0,01	-6,88	-2,20
TS5 + H	-2,99	4,63	-2,81	1,07
TS6	-5,79	-2,52	12,81	11,86
TS7	-23,22	-21,19		
TS8	12,10	17,82		

^a M06-2X/aug-cc-pVTZ

^b CCSD(T)/aug-cc-pVTZ

^c B3LYP/6-311+G(d,p)

^d QCISD(T)/6-311+G(3df,2p)

Uma análise da Tabela 4.1 revela que na comparação entre as energias relativas obtidas em nosso estudo e no de Sun e colaboradores [45], os pontos estacionários TS1, TS3 e TS6

apresentam uma acentuada discordância, o que implica a necessidade de uma investigação mais rigorosa.

O TS1 está envolvido no processo de adição do $O(^3P)$ ao carbono carbonílico do ceteno, que leva ao caminho de formação de P1 ($CH_2 + CO_2$). A altura de barreira obtida em nosso trabalho, 2,61 kcal/mol, subestima em 9,45 e 10,03 kcal/mol os valores obtidos por Sun *et al.* [45], nos níveis de teoria B3LYP/6-311+G(d,p) e QCISD(T)/6-311+G(3df,2p), respectivamente. Nossa estimativa CCSD(T)/aug-cc-pVTZ foi de 3,17 kcal/mol.

Estruturalmente, observamos que a distância C1-O6 no TS1, que representa a ligação a ser formada, possui comprimento de 1,976 Å. Este valor subestima em 0,110 Å o valor encontrado por Sun e colaboradores (2,086 Å) no nível B3LYP/6-311+G(d,p). O ângulo O3-C1-C2 para a estrutura otimizada neste trabalho foi de 163,7°, valor que subestima em apenas 1,1° o determinado por Sun *et al.* (164,8°) no nível B3LYP/6-311+G(d,p). A Figura 4.2 apresenta, detalhadamente, os parâmetros estruturais para os reagentes, intermediários, produtos e estados de transição obtidos em nosso estudo.

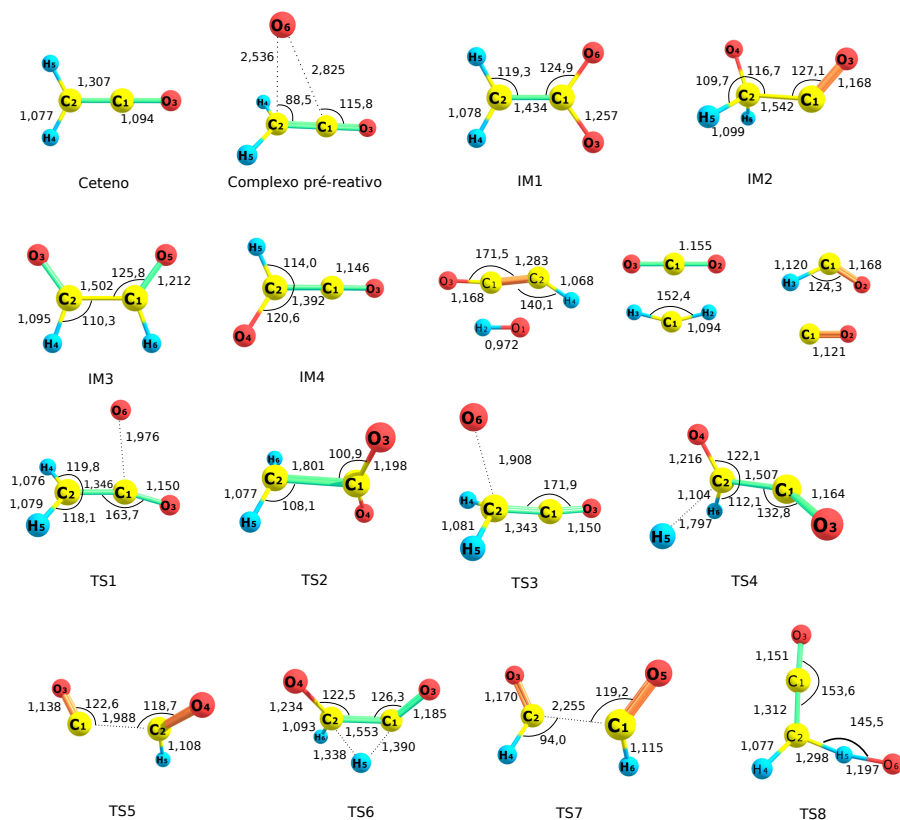


Figura 4.2: Geometrias de equilíbrio para mínimos e estados de transição para a reação (R1:), no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ. Comprimentos das ligações em Å e ângulos em graus.

Com relação às frequências vibracionais para o TS1, os valores que obtivemos apresentam boa correlação com os obtidos por Sun e colaboradores no nível B3LYP/6-311+G(d,p). A frequência imaginária obtida em nosso estudo apresenta a maior discrepância, superestimando em 182 cm^{-1} o valor calculado pelos pesquisadores. A Tabela 4.2 reúne as frequências vibracionais harmônicas, em cm^{-1} , obtidas neste trabalho e por Sun e colaboradores para os estados de transição.

Tabela 4.2: Frequências vibracionais harmônicas (em cm^{-1}) para os estados de transição gerados pela reação (R1):.

Espécies	M06-2X/aug-cc-pVTZ	B3LYP/6-311+G(d,p) ^a
TS1	543 <i>i</i> , 240, 293, 431, 504, 642,	361 <i>i</i> , 243, 302, 425, 492, 633,
	983, 1116, 1407, 2184, 3178, 3295	984, 1110, 1404, 2163, 3169, 3280
TS2	337 <i>i</i> , 208, 322, 589, 597, 640,	455 <i>i</i> , 16, 248, 324, 583, 588,
	817, 1199, 1294, 2020, 3182, 3379	662, 1182, 1251, 2032, 3135, 3367
TS3	416 <i>i</i> , 159, 400, 458, 460, 870,	371 <i>i</i> , 160, 412, 433, 529, 878,
	1036, 1097, 1394, 2243, 3157, 3242	1036, 1078, 1382, 2193, 3144, 3224
TS4	807 <i>i</i> , 158, 228, 425, 525, 550,	756 <i>i</i> , 158, 206, 388, 502, 548,
	765, 981, 1326, 1634, 2041, 3008	779, 959, 1327, 1542, 1999, 2939
TS5	370 <i>i</i> , 88, 258, 334, 640, 1176,	303 <i>i</i> , 83, 261, 324, 628, 1149,
	1938, 2091, 2936	1875, 2060, 2839
TS6	1297 <i>i</i> , 262, 429, 668, 723, 779,	1365 <i>i</i> , 187, 605, 633, 741, 951,
	1091, 1328, 1497, 1677, 1845, 3110	1143, 1183, 1377, 1686, 1851, 3028
TS7	191 <i>i</i> , 121, 189, 258, 374, 743,	
	1076, 1080, 1905, 1966, 2818, 2821	
TS8	1960 <i>i</i> , 100, 302, 477, 498, 581	
	848, 993, 1171, 1321, 2201, 3255	

^a Ref. [45]

Como pode ser observado, as propriedades estruturais do estado de transição TS1, otimizado neste trabalho, são muito semelhantes às determinadas por Sun e colaboradores [45]. Logo, atribuímos a discrepância energética observada apenas à diferença no

nível de cálculo utilizado em nossa estimativa (M06-2X/aug-cc-pVTZ) e na dos autores (B3LYP/6-311+G(d,p)). O funcional M06-2X é parametrizado para contabilizar interações de longo alcance [88], enquanto o funcional B3LYP não é designado especificamente para a determinação dessas propriedades. Desse modo, acreditamos que a descrição energética realizada em nossa investigação fornece os dados mais acurados.

O caminho que leva à formação de P1, passa por IM1 e em seguida TS2. Os valores de energia relativa que obtivemos para ambos os pontos estacionários apresentam melhor concordância com os de Sun *et al.* que a comparação com o TS1. Entretanto, ainda apresentam certa discrepância que não é explicada por diferença estrutural, o que reforça nossa hipótese dos níveis de teoria distintos ser o fator primário para explicar a diferença energética observada.

O TS3 está relacionado à adição do O(³P) ao carbono alfa carbonílico do ceteno, que leva ao caminho de formação de um intermediário comum (IM2) aos caminhos de formação de P2 e P3. A energia relativa do TS3, -0,28 kcal/mol, diverge consideravelmente das obtidos por Sun *et al.* [45], subestimando em 23,11 e 19,94 kcal/mol os valores B3LYP/6-311+G(d,p) e QCISD(T)/6-311+G(3df,2p), respectivamente. Nossa estimativa CCSD(T)/aug-cc-pVTZ foi de 1,04 kcal/mol.

No trabalho de Sun e colaboradores, bem como o nosso valor CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, a passagem pelo TS3 é uma etapa com barreira em relação aos reagentes, visto que, o estado de transição apresenta energia mais alta do que os reagentes. No nível de teoria utilizado para os cálculos de otimização de geometria e frequências vibracionais em nosso estudo (M06-2X/aug-cc-pVTZ), esta etapa não apresenta barreira energética em relação aos reagentes.

Uma observação pertinente envolve a comparação entre os dados de energia relativa do TS1 e do TS3 no estudo de Sun e colaboradores. O TS3 apresenta energia relativa mais alta que o TS1. Analisando comparativamente a estrutura dos estados de transição, esperamos que a energia relativa do TS1 seja mais alta, visto que, há uma maior proximidade entre os átomos de oxigênio a ser adicionado e o já presente na estrutura, contribuindo para aumentar a interação repulsiva entre os elétrons não-ligantes destes átomos no TS1

quando comparado ao TS3. Perspectiva que é corroborada nos dados que obtivemos, uma vez que em nosso estudo a energia relativa para o TS1 é mais alta que para o TS3.

Para o produto P1, $\text{CH}_2 + \text{CO}_2$, a energia relativa obtida no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ foi de -47,42 kcal/mol, valor que superestima em 4,13 kcal/mol o obtido no cálculo *single point* CCSD(T)/aug-cc-pVTZ. O valor obtido no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ está em boa concordância com os obtidos por Sun e colaboradores [45], superestimando em 1,10 kcal/mol o valor B3LYP/6-311+G(d,p) e subestimando em 0,98 kcal/mol o QCISD(T)/6-311+G(3df,2p).

Para o produto P2, 2CHO, obtivemos como energia relativa -24,82 kcal/mol, valor que subestima em 4,31 e 0,91 kcal/mol os obtidos por Sun *et al.* [45] nas aproximações DFT e QCISD(T), respectivamente. Nosso valor CCSD(T)/aug-cc-pVTZ foi de -23,20 kcal/mol.

A energia relativa para o produto P3, $\text{CHO} + \text{H} + \text{CO}$, foi de -10,47 kcal/mol, valor que superestima em 1,41 e 2,63 kcal/mol os obtidos por Sun *et al.* [45] nos níveis B3LYP/6-311+G(d,p) e QCISD(T)/6-311+G(3df,2p), respectivamente. Nossa estimativa CCSD(T)/aug-cc-pVTZ foi de -4,02 kcal/mol.

O produto P1 é o mais estável a 298 K, o que pode ser observado a partir da análise das entalpias e energias livres de reação (Tabelas 4.3 e 4.4) e em trabalhos disponíveis na literatura. Washida e colaboradores [44], em um trabalho experimental, determinaram a constante de velocidade para a reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}(^3\text{P})$ a partir da variação da pressão de CO_2 no sistema, uma evidência da importância do produto $\text{CH}_2 + \text{CO}_2$ na cinética dessa reação. Evidência que é corroborada e ressaltada no estudo teórico de Sun *et al.* [45] ao confirmarem o produto P1 como mais estável, e concluírem que o caminho dominante da reação total deve ser o que leva à sua formação.

Como podemos observar tanto nos resultados experimentais obtidos por Washida e colaboradores [44], Carr e colaboradores [47] e DeMore *et al.* [131], quanto nos valores teóricos no estudo de Sun *et al.* [45], a formação dos três produtos, a 298 K, é exotérmica, destacando-se o maior valor de energia liberada como calor para a formação de P1 ($\text{CO}_2 + \text{CH}_2$) (**R1**).

O valor obtido para a entalpia da reação 1 a 298 K, apresenta boa correlação com os ob-

tidos teoricamente por Sun e colaboradores [45], superestimando em apenas 0,7 kcal/mol o valor B3LYP/6-311+G(d,p) e subestimando em 6,6 kcal/mol o MP2/6-311+G(d,p), encontrados pelos pesquisadores. O valor que obtivemos também é comparável aos experimentais, subestimando em 4,0 e 2,6 kcal/mol o obtido por Carr e colaboradores [47] e DeMore e colaboradores [131], respectivamente, e superestimando em 1,7 kcal/mol o obtido por Washida *et al.* [44].

Tabela 4.3: Comparação dos valores de entalpia para a geração dos produtos em (R1:) a 298 K ($\Delta_r H(298\text{ K})$, em kcal/mol), nos níveis M06-2X/aug-cc-pVTZ, deste estudo, B3LYP/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p) e experimental.

Produtos	M06-2X	B3LYP ^a	MP2 ^a	Experimental
P1	-47,0	-46,3	-53,6	-51 ^b ; -45,3 ^c ; -49,6 ^d
P2	-24,3	-28,1	-28,6	-31 ^b ; -37,6 ^c ; -28,6 ^d
P3	-8,8	-8,0	-19,3	-12 ^b ; -15,6 ^c

^a Ref. [45]

^b Ref. [47]

^c Ref. [44]

^d Ref. [131]

Para a produção de 2 CHO, o valor obtido para a entalpia de reação a 298 K, é comparável aos obtidos teoricamente por Sun e colaboradores [45], subestimando em 3,8 e 4,3 kcal/mol os valores B3LYP/6-311+G(d,p) e MP2/6-311+G(d,p), respectivamente. Em comparação aos valores experimentais, o nosso resultado subestima em 6,7, 13,3 e 4,3 kcal/mol os encontrados por Carr e colaboradores [47], Washida e colaboradores [44] e DeMore e colaboradores [131], respectivamente.

Com relação à entalpia da reação para a formação do produto P3 a 298 K, o resultado que obtivemos apresenta melhor correlação com o obtido por Sun *et al.* no nível de teoria B3LYP/6-311+G(d,p), superestimando em apenas 0,8 kcal/mol o obtido pelos pesquisadores, e subestimando em 10,5 kcal/mol o seu valor MP2/6-311+G(d,p). Nosso resultado subestima em 3,2 e 6,8 kcal/mol os valores experimentais obtidos por Carr e colaboradores [47] e Washida e colaboradores [44], respectivamente.

As energias livres a 298 K obtidas para as reações, são comparáveis às determinadas por Baulch e colaboradores [132]. O valor que obtivemos para a reação 1 superestima em

apenas 0,1 kcal/mol o experimental. O resultado obtido para as reações 2 e 3 apresentam maior discrepância, ambas subestimando em 3,1 kcal/mol os valores obtidos por Baulch *et al.*. Como podemos perceber, os dados de energia livre confirmam o produto P1 como mais estável a 298 K, visto que, partindo dos mesmos reagentes, é formado a partir do caminho com maior variação de energia livre.

Tabela 4.4: Comparação entre valores de energia livre para a geração dos produtos P1, P2 e P3 a 298 K ($\Delta_r G(298\text{ K})$, em kcal/mol), deste estudo e os obtidos experimentalmente.

Produtos	M06-2X	Experimental ^a
1	-47,9	-47,8
2	-18,6	-21,7
3	-27,8	-30,9

^a Ref. [132]

Dado que o produto P1 ($\text{CO}_2 + \text{CH}_2$) é o mais estável a 298 K, apoiados em Sun e colaboradores [45] e Washida e colaboradores [44], partiremos da suposição de que o caminho para sua formação governa a reação e, portanto, que o tratamento de seu mecanismo deve explicar quase que completamente a cinética e dinâmica química da reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}(^3\text{P})$.

4.1.2 (R2*:) $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$

O perfil para a reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$ está ilustrado nas Figuras (4.3) e (4.4). Baseados nos artigos revisados para esta reação e, fixando a multiplicidade das espécies descritas como dubleto, consideramos os seguintes produtos: $\text{H} + \text{CH}(\text{OH})\text{CO}$, $\text{H} + \text{HCOCHO}$, $\text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$, $\text{CH}(\text{CHO})\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$, $\text{CO} + \text{CH}_3\text{O}$, $\text{CH}_3 + \text{CO}_2$, $\text{OCCH} + \text{H}_2\text{O}$, CH_2COOH . Como podemos observar, o produto $\text{CH}_3 + \text{CO}_2$ é o mais estável dentre os descritos no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Com base nas Figuras (4.3) e (4.4), três caminhos são possíveis inicialmente: um referente à adição do OH ao carbono carbonílico, passando pelo TS1, levando a um radical do ácido acético; outro referente à adição do OH ao carbono alfa, passando pelo TS3, levando ao intermediário $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}$; e um último referente à abstração de um dos

hidrogênios do ceteno, passando pelo TSabs e formando o produto $\text{CHCO} + \text{H}_2\text{O}$. Ambos os estados de transição referentes aos caminhos de adição apresentam energia mais alta que o complexo de entrada. As Tabela (4.5) e (4.6) listam uma comparação entre as energias relativas dos mínimos e estados de transição, incluindo a correção da energia do ponto zero, obtidos neste estudo e os obtidos por Xu e colaboradores [53], Savchenkova *et al.* [54] e Hou *et al.* [52].

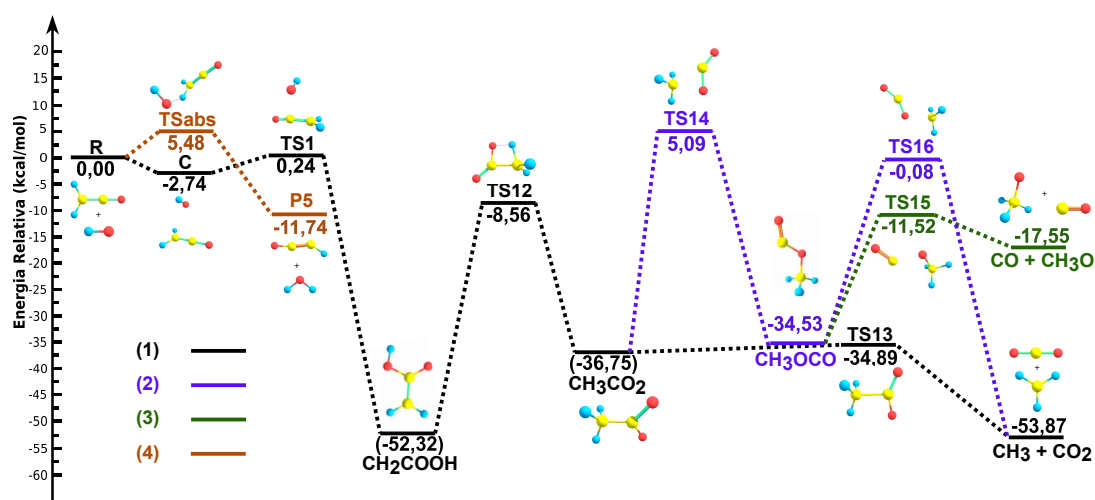


Figura 4.3: Energia relativa, considerando a correção da energia de ponto zero (ZPE), dos pontos estacionários sobre a superfície de energia potencial gerada pela reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$, obtida no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ.

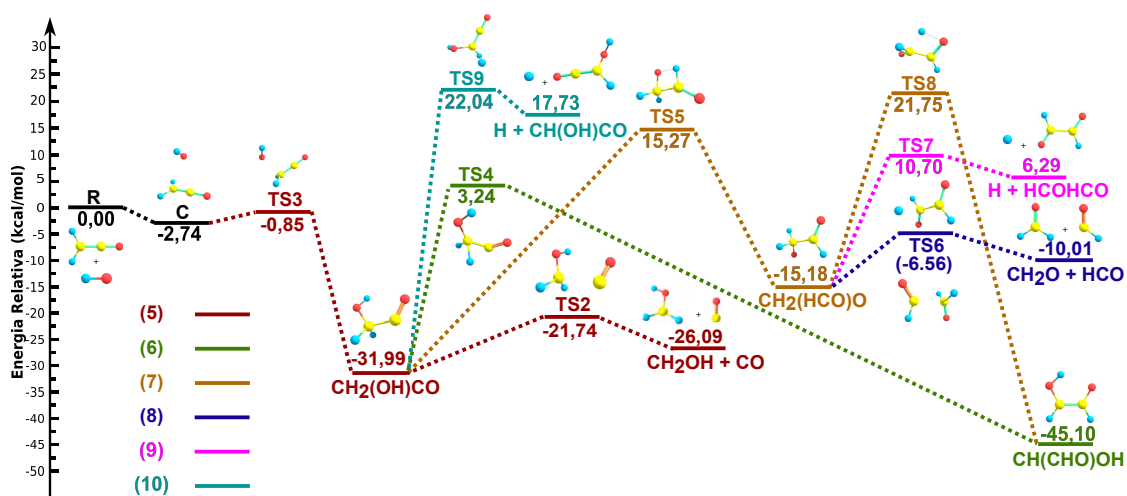


Figura 4.4: Energia relativa, considerando a correção da energia de ponto zero (ZPE), dos pontos estacionários sobre a superfície de energia potencial gerada pela reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$, obtida no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Tabela 4.5: Comparação dos valores de energia relativa, em kcal/mol, incluindo correção do ponto zero no nível M06-2X/aug-cc-pVTZ, dos mínimos sobre a superfície de energia potencial gerados pela reação (R2*:) $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$, deste estudo, com as investigações teóricas presentes na literatura.

Espécies	DFT ^a	CCSD(T) ^b	CCSD(T)-F12 ^c	CCSD(T)-F12 ^d	MP2 ^e
R: $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$	0	0	0	0	0
C: $[\text{HO}\cdots\text{CH}_2\text{CO}]$	-2,74	-3,23	-1,2	-1,4	
P1: $\text{CH}_3 + \text{CO}_2$	-53,87	-56,35	-56,5	-56,7	-56,2
P2: $\text{CO} + \text{CH}_3\text{O}$	-17,15	-20,62	-19,3	-19,1	-17,9
P3: $\text{HCCO} + \text{H}_2\text{O}$	-11,74	-11,73	-12,5	-12,4	-11,5
P4: $\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$	-26,09	-29,24	-28,3	-28,1	-26,8
P5: $\text{CH}(\text{CHO})\text{OH}$	-45,10	-48,66	-43,6	-43,6	-41,4
P6: $\text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$	-10,01	-13,04	-13,9	-13,9	-13,2
P7: $\text{HCOHCO} + \text{H}$	6,29	6,10	3,5	3,2	4,3
P8: $\text{CH}(\text{OH})\text{CO} + \text{H}$	17,73	21,35	18,9	18,6	19,4
CH_2COOH	-52,32	-56,42	-46,9	-52,2	-44,8
CH_3CO_2	-36,75	-45,11	-40,7	-40,7	-36,1
CH_3OCO	-34,53	-39,54	-34,4	-34,5	-32,8
$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}$	-31,99	-37,53	-32,6	-32,5	-30,7
$\text{CH}_2(\text{HCO})\text{O}$	-15,18	-19,41	-15,1	-14,8	-9,1

^a M06-2X/aug-cc-pVTZ

^b CCSD(T)/aug-cc-pVTZ

^c CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12 Ref. [53]

^d CCSD(T)-F12/6-311G(d,p) Ref. [54]

^e MP2/6-31G(d,p) Ref. [52]

O complexo pré-reativo encontra-se em um nível de energia mais baixo do que os reagentes em ambos os níveis de teoria utilizados neste trabalho. Baseado na geometria otimizada e nos modos associados às frequências mais baixas, concluímos que o complexo está associado apenas aos processos de adição. A análise das Tabelas (4.5) e (4.6) revela que na comparação entre as energias relativas obtidas em nosso estudo e nos de Xu e colaboradores [53] e Savchenkova *et al.* [54], o TS1 apresenta uma acentuada discordância, o que implica a necessidade de uma avaliação mais rigorosa.

Tabela 4.6: Comparação dos valores de energia relativa, em kcal/mol, incluindo correção do ponto zero no nível M06-2X/aug-cc-pVTZ, dos estados de transição para a reação (R2*:) $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$, deste estudo, com as investigações teóricas presentes na literatura.

Espécies	DFT ^a	CCSD(T) ^b	CCSD(T)-F12 ^c	CCSD(T)-F12 ^d	MP2 ^e
TSabs	5,48	6,86	6,5	4,8	8,7
TS1	0,24	-2,65	-0,3	-0,5	1,1
TS12	-8,56	-11,56	-10,0	-9,8	-7,3
TS13	-34,89	-38,75	-35,7	-35,7	-33,8
TS14	5,09	0,50	3,7	3,9	6,4
TS15	-11,52	-16,42	-12,9	-12,2	-11,3
TS16	-0,08	-2,22	0,1	3,3	-0,4
TS3	-0,85	-2,65	-0,4	-0,7	1,0
TS2	-21,74	-24,71	-21,5	-21,2	-19,8
TS4	3,24	2,28	4,5	4,5	12,5
TS5	15,27	11,77	14,0	15,1	17,0
TS6	-6,56	-9,01	-6,9	-6,6	-5,0
TS7	10,70	10,22	8,8	8,7	11,8
TS8	21,75	22,14	21,5	21,8	24,0
TS9	22,04	23,94	20,3	20,5	21,3

^a M06-2X/aug-cc-pVTZ

^b CCSD(T)/aug-cc-pVTZ

^c CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12 Ref. [53]

^d CCSD(T)-F12/6-311G(d,p) Ref. [54]

^e MP2/6-31G(d,p) Ref. [52]

O complexo pré-reativo encontra-se em um nível de energia mais baixo do que os reagentes em ambos os níveis de teoria utilizados neste trabalho. Baseado na geometria otimizada e nos modos associados às frequências mais baixas, concluímos que o complexo está associado apenas aos processos de adição. A análise das Tabelas (4.5) e (4.6) revela que na comparação entre as energias relativas obtidas o radical CH_2COOH apresenta acentuada discordância com os dados obtidos por Xu e colaboradores [53] e Hou *et al.* [52] e o radical CH_3CO_2 com os valores das investigações de Xu e colaboradores [53] e

Savchenkova *et al.* [54], o que implica a necessidade de uma investigação mais rigorosa.

O radical CH_2COOH , é formado a partir dos reagentes por meio da adição do radical OH ao carbono carbonílico do ceteno, em uma etapa que envolve o TS1. Além de intermediário reacional, o CH_2COOH é também considerado produto desta reação por Xu *et al.* [53] devido à sua importância energética, por ser uma espécie derivada da molécula do ácido acético (CH_3COOH). Estruturalmente, as geometrias otimizadas por Xu e colaboradores [53] e Hou *et al.* [52] diferem da encontrada em nossa investigação com relação à posição do hidrogênio ligado ao oxigênio da hidroxila, que está em oposição ao oxigênio da carbonila com um diedro HOCO igual a 180° , enquanto a que encontramos apresenta o mesmo diedro igual a 0° . A Figura (4.5) apresenta as estruturas otimizadas para os mínimos e estados de transição em nossa pesquisa. Com base nos níveis energéticos, podemos concluir que a geometria otimizada em nossa pesquisa é mais estável, pois os valores encontrados pelos pesquisadores superestimam em 5,42 kcal/mol (Xu *et al.*) e 7,52 kcal/mol (Hou *et al.*) o valor obtido em nossa investigação.

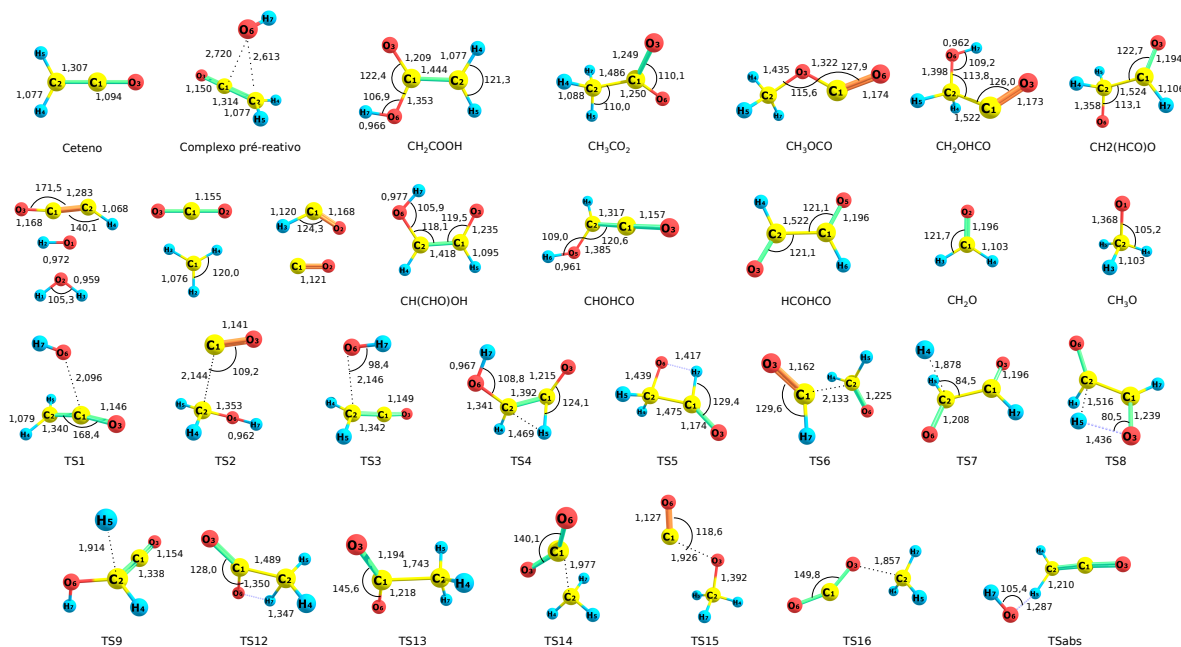


Figura 4.5: Geometrias de equilíbrio para os mínimos e estados de transição para a reação (R2*), no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ. Comprimentos das ligações em Å e ângulos em graus.

O radical CH_3CO_2 , é formado a partir do radical CH_2COOH por meio de uma trans-

ferência de hidrogênio entre o oxigênio e o carbono olefínico, em uma etapa que envolve o TS12. Estruturalmente, as geometrias otimizadas por Xu e colaboradores [53] e Savchenkova *et al.* [54] não diferem da encontrada em nossa investigação. Atribuímos essas diferenças observadas nos valores energéticos, portanto, aos níveis de cálculo utilizados nas diferentes análises. Os funcionais utilizados pelos pesquisadores na otimização de geometria, B2LYP-D3 (Xu *et al.*) e B3LYP (Savchenkova *et al.*), não são especificamente parametrizados para a obtenção de propriedades termodinâmicas, enquanto que o M06-2X, funcional utilizado em nossa pesquisa, é parametrizado para a obtenção destas propriedades e das cinéticas, esta última sendo nosso objetivo. As demais discrepâncias entre os resultados de energia relativa obtidas em nossa investigação e nos estudos aqui citados, inclusive com relação aos estados de transição, são menos significantes. A Tabela (4.7) reúne as frequências vibracionais harmônicas, em cm^{-1} , obtidas neste trabalho e por Xu e colaboradores para os estados de transição.

O par $\text{CH}_3 + \text{CO}_2$, é o produto mais estável em todos os estudos teóricos presentes na literatura e em nossa investigação. Em nosso estudo, o produto apresenta energia relativa igual a $-53,87 \text{ kcal/mol}$, obtida no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ, valor que superestima em $2,63 \text{ kcal/mol}$, $2,83 \text{ kcal/mol}$ e $2,33 \text{ kcal/mol}$ os obtidos por Xu e colaboradores [53], Savchenkova *et al.* [54] e Hou *et al.* [52], respectivamente. Embora o produto $\text{CH}_3 + \text{CO}_2$ seja o mais estável, o caminho de mais baixa energia que leva à sua formação é complexo, passando pela formação de um intermediário (CH_2COOH , $-52,32 \text{ kcal/mol}$) tão estável quanto o produto, em seguida, por um estado de transição com altura de barreira de $43,76 \text{ kcal/mol}$ no nível M06-2X/aug-cc-pVTZ, e subsequentemente por um novo intermediário e outro estado de transição para finalmente formar o produto.

Comparativamente, os produtos $\text{CHCO} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{CH(OH)CO} + \text{H}$, CH(CHO)OH , via caminho 6, e $\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$, apresentam mecanismos de formação muito mais simples do ponto de vista do número de etapas. Dentre estes, os produtos $\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$, e CH(CHO)OH , são os mais estáveis. Em comparação com $\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$, o caminho de formação de CH(CHO)OH é mais energético.

Tabela 4.7: Frequências vibracionais harmônicas (em cm^{-1}) para os estados de transição gerados pela reação (R2^*).

Espécies	M06-2X/aug-cc-pVTZ	B2LYPD3/cc-pVTZ ^a
TSabs	1643i, 93, 162, 318, 457, 507, 586, 824, 932, 1138, 1298, 1537, 2218, 3272, 3811	1562i, 98, 177, 334, 478, 508, 561, 818, 960, 1152, 1316, 1623, 2170, 3268, 3783
TS2	364i, 109, 153, 373, 384, 616, 952, 1093, 1221, 1370, 1498, 2076, 3122, 3252, 3869	327i, 85, 147, 363, 388, 628, 974, 1097, 1193, 1387, 1505, 1984, 3116, 3258, 3830
TS3	243i, 89, 181, 430, 464, 526, 695, 756, 1001, 1153, 1404, 2241, 3200, 3306, 3801	169i, 96, 170, 427, 459, 490, 712, 760, 1007, 1132, 1409, 2190, 3205, 3303, 3774
TS4	1365i, 205, 518, 601, 727, 814, 1064, 1221, 1230, 1334, 1476, 1766, 1953, 3251, 3811	1399i, 200, 514, 597, 721, 797, 1028, 1209, 1215, 1333, 1464, 1749, 1892, 3260, 3758
TS5	1836i, 188, 491, 638, 677, 1002, 1041, 1082, 1136, 1286, 1471, 1965, 2018, 3059, 3113	2021i, 165, 489, 638, 685, 976, 1008, 1080, 1134, 1296, 1490, 1908, 2006, 3047, 3098
TS6	233i, 42, 195, 395, 440, 729, 1094, 1123, 1238, 1486, 1653, 2000, 2911, 2954, 3012	314i, 31, 233, 331, 594, 757, 1108, 1137, 1241, 1472, 1624, 1899, 2886, 2905, 2961
TS7	869i, 140, 294, 341, 406, 563, 869, 1068, 1074, 1335, 1379, 1751, 1963, 3024, 3036	913i, 151, 288, 336, 435, 557, 875, 1056, 1076, 1337, 1380, 1748, 1783, 2956, 2974
TS8	1737i, 230, 388, 627, 701, 810, 937, 1066, 1255, 1314, 1365, 1593, 1716, 2875, 3159	1584i, 209, 356, 553, 667, 807, 899, 1047, 1184, 1303, 1343, 1579, 1671, 2822, 3140
TS9	739i, 220, 273, 318, 436, 572, 682, 752, 1050, 1186, 1255, 1436, 2225, 3188, 3851	242i, 216, 235, 343, 360, 530, 648, 699, 1036, 1174, 1292, 1418, 2175, 3202, 3775
TS1	374i, 214, 272, 321, 449, 502, 624, 707, 1000, 1131, 1411, 2212, 3190, 3309, 3809	260i, 203, 260, 318, 437, 486, 603, 677, 998, 1125, 1416, 2167, 3207, 3325, 3777
TS12	1961i, 410, 526, 555, 665, 945, 1001, 1047, 1113, 1184, 1400, 1858, 2049, 3152, 3266	2044i, 406, 514, 544, 635, 931, 994, 1042, 1108, 1153, 1409, 1800, 2008, 3140, 3251
TS13	312i, 126, 338, 598, 620, 854, 899, 1162, 1298, 1421, 1465, 1893, 3102, 3232, 3268	641i, 116, 389, 559, 611, 958, 977, 1068, 1328, 1438, 1487, 1811, 3088, 3201, 3226
TS14	996i, 106, 234, 412, 677, 918, 975, 1222, 1312, 1450, 1475, 1965, 3085, 3188, 3246	1071i, 42, 389, 558, 611, 958, 977, 1068, 1328, 1438, 1487, 1811, 3088, 3201, 3226
TS15	463i, 91, 143, 210, 326, 1016, 1146, 1165, 1422, 1437, 1515, 2187, 3015, 3085, 3118	387i, 95, 166, 208, 322, 1004, 1136, 1169, 1431, 1441, 1528, 2098, 3004, 3070, 3100
TS16	1877i, 48, 227, 397, 633, 778, 799, 983, 1135, 1434, 1441, 2084, 3098, 3272, 3273	2304i, 34, 242, 370, 650, 773, 806, 919, 1132, 1445, 1451, 1990, 3111, 3284, 3286

^a Ref. [53]

A formação direta de $\text{CH}(\text{CHO})\text{OH}$ via o intermediário $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}$ ocorre por meio de um estado de transição com energia relativa mais alta que a dos reagentes, enquanto

que a formação de $\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$ através do mesmo intermediário ocorre a partir de um estado de transição com energia relativa muito mais baixa. Desse modo, em concordância com Xu *et al.*, temos evidências teóricas para supor que o par $\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$ seja produto majoritário para a reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$.

Baulch e colaboradores [132], determinaram experimentalmente as variações de entalpia e de energia livre para 4 dos oitos produtos considerados em nossa investigação: P1, $\text{CH}_3 + \text{CO}_2$, P3, $\text{CHCO} + \text{H}_2\text{O}$, P4, $\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$, e P6, $\text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$. Os dados, bem como sua comparação com as estimativas teóricas obtidas em nossa investigação e na de Hou *et al.*, são apresentados na Tabela (4.8).

Tabela 4.8: Comparação entre valores de entalpia e energia livre para a geração dos produtos em (R2*:) a 298 K ($\Delta_r\text{H}(298\text{ K})$ e $\Delta_r\text{G}(298\text{ K})$), em kcal/mol), deste estudo e os presentes na literatura.

Produto	$\Delta_r\text{H}(298\text{ K})$	$\Delta_r\text{G}(298\text{ K})$	$\Delta_r\text{H}(298\text{ K})^a$	$\Delta_r\text{H}(298\text{ K})^b$	$\Delta_r\text{G}(298\text{ K})^b$
P1: $\text{CH}_3 + \text{CO}_2$	-53,96	-53,87	-56,19	-56,60	-55,32
P2: $\text{CH}_3\text{O} + \text{CO}$	-17,88	-18,51	-18,31		
P3: $\text{CHCO} + \text{H}_2\text{O}$	-11,42	-12,10	-11,30	-13,17	-14,41
P4: $\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$	-26,17	-27,10	-27,01	-28,20	-29,33
P5: $\text{CH}(\text{CHO})\text{OH}$	-46,89	-36,42	-43,19		
P6: $\text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$	-10,09	-11,76	-13,41	-13,41	-14,01
P7: $\text{H} + \text{HCOHCO}$	6,12	8,55	5,09		
P8: $\text{H} + \text{CH}(\text{OH})\text{CO}$	17,63	20,03	20,29		
$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}$	-33,32	-23,82	-32,00		
$\text{CH}_2(\text{HCO})\text{O}$	-16,66	-6,99	-10,49		
CH_2COOH	-53,98	-43,69	-46,10		
CH_3CO_2	-38,16	-29,16	-37,40		
CH_3OCO	-35,76	-26,72	-34,11		

^a MP2/6-31G(d,p) Ref. [52]

^b Ref. [132]

Como pode ser observado, a correlação entre os dados teóricos obtidos em nossa investigação e as obtidas experimentalmente por Baulch *et al.* é excelente, com diferenças menores que 3 kcal/mol. A comparação com os dados teóricos obtidos por Hou e colaboradores [52] no nível MP2/6-31G(d,p), revela discrepâncias mais acentuadas. Atribuímos

essas diferenças aos níveis de cálculo. Como nosso objetivo final é a descrição cinética, consideramos o nível de cálculo utilizado, M06-2X/aug-cc-pVTZ, como suficiente e eficiente para a descrição teórica da energética dos processos. Na discussão sobre a cinética para este mecanismo, consideraremos o produto P4, $\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$, como majoritário, dado o que foi discutido acima, e apresentaremos também resultados para as formações do produto de abstração P3, $\text{CHCO} + \text{H}_2\text{O}$, e do intermediário CH_2COOH , visto que, há dados teóricos presentes na literatura que nos possibilitam comparações.

4.1.3 (R3:) $\text{CHOCHCHCH}_3 + \text{OH}$

O perfil para a reação (R3:) $\text{CHOCHCHCH}_3 + \text{OH}$ está ilustrado na Figura (4.6). Neste estudo, foram considerados seis produtos: dois referentes à adição do radical hidroxila aos carbonos α e β -carbonílicos, Ad- α e Ad- β , respectivamente; e quatro referentes às abstrações dos hidrogênios aldólico, α , β e γ , P1, P2, P3 e P4, respectivamente. Como podemos observar, o Ad- β é o produto mais estável dentre os descritos no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ.

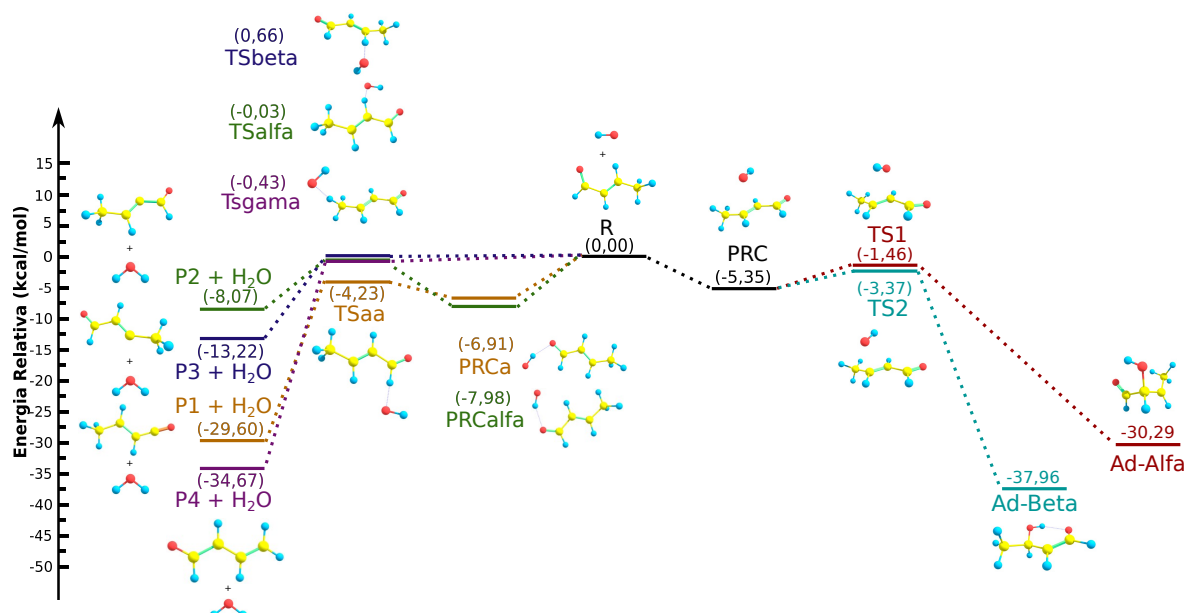


Figura 4.6: Energia relativa, considerando a correção da energia de ponto zero (ZPE), dos pontos estacionários sobre a superfície de energia potencial gerada pela reação (R3:) $\text{CHOCHCHCH}_3 + \text{OH}$, obtida no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Com base na Figura (4.6), seis caminhos são possíveis inicialmente. Um referente

à adição do OH ao carbono α -carbonílico, passando pelo TS1, levando ao produto de adição α , outro referente à adição do OH ao carbono β -carbonílico, passando pelo TS2, levando ao produto de adição β , ambos partindo do mesmo complexo pré-reativo (PRC), e quatro caminhos referentes às abstrações possíveis, destacando-se os caminhos para a abstração do hidrogênio α -carbonílico e do hidrogênio aldólico, que apresentam complexos pré-reativos específicos, PRCalfa e PRCa, respectivamente.

Uma explicação possível para não termos encontrado complexos pré-reativos para as abstrações dos hidrogênios beta e gama carbonílicos em nossa busca, deve ser a distância destes hidrogênios em relação aos elétrons π da carbonila e dupla ligação, nas estruturas dos respectivos estados de transição, o que inviabiliza a interação de van der Waals entre o radical hidroxila e o aldeído e, conseqüentemente, a formação de complexos para estes canais de abstração.

A Tabela (4.9) apresenta a comparação entre as energias relativas dos mínimos e estados de transição, incluindo a correção da energia de ponto zero, obtidos neste estudo, e os obtidos por El-Taher [62] no nível MP2/aug-cc-pVTZ. Observa-se na Tabela (4.9) que ampliamos a investigação da superfície de energia potencial feita por El-Taher para a reação descrita, ao considerarmos mais caminhos de abstração. El-Taher considerou apenas a abstração do hidrogênio aldólico, dispensando a análise da abstração dos hidrogênios extra carbonílicos. Portanto, mesmo o complexo pré-reativo para a abstração em α apresenta sua primeira descrição teórica em nossa investigação.

Pode-se observar que as maiores discrepâncias entre os nossos dados e os obtidos pelo pesquisador ocorrem justamente no caminho de abstração do hidrogênio aldólico, portanto, cabe uma investigação acerca das estruturas otimizadas, a fim de procurar evidências que justifiquem essas diferenças. Ressaltamos que as geometrias apresentadas no estudo foram otimizadas no nível MP2(Full)/6-31G(d,p) e, em seguida, foi realizado um refinamento para a obtenção dos dados energéticos no nível CCSD(T)/cc-pVDZ no caso do canal de abstração. Os parâmetros estruturais para os reagentes, intermediários, produtos e estados de transição obtidos em nosso estudo são apresentados na Figura (4.7).

Tabela 4.9: Comparação dos valores de energia relativa, em kcal/mol, incluindo correção do ponto zero no nível M06-2X/aug-cc-pVTZ, dos mínimos e estados de transição sobre a superfície de energia potencial gerados pela reação (R3:) $\text{CHOCHCHCH}_3 + \text{OH}$, deste estudo, com a investigação teórica presente na literatura.

Espécies	DFT ^a	CCSD(T) ^b	MP2 ^c	CCSD(T) ^d
R: $\text{CHOCHCHCH}_3 + \text{OH}$	0	0	0	0
PRC	-5,35	-5,32	-3,4	
PRCa	-6,91	-9,01		-6,8
PRCalfa	-7,98			
Ad-Alfa	-30,29	-30,75	-34,2	
Ad-Beta	-37,96	-38,96	-37,4	
P1 + H ₂ O	-29,60	-25,26		-21,9
P2 + H ₂ O	-8,07	-5,83		
P3 + H ₂ O	-13,22	-10,40		
P4 + H ₂ O	-34,67	-32,95		
TS1	-1,46	-3,20	-2,5	
TS2	-3,37	-5,34	-4,4	
TSaa	-4,23	-3,95		0,52
TSalfa	-0,03			
TSbeta	0,66			
TSgama	-0,43			

^a M06-2X/aug-cc-pVTZ

^b CCSD(T)/aug-cc-pVTZ

^c MP2/aug-cc-pVTZ Ref. [62]

^d CCSD(T)/cc-pVDZ Ref. [62]

Estruturalmente, observamos que a distância C8-H13 no TSaa, que representa a ligação a ser clivada, possui comprimento de 1,138 Å. Este valor subestima em 0,039 Å o encontrado por El-Taher (1,177 Å) no nível MP2(Full)/6-31G(d,p). Nossa estimativa para a distância O10-H13, que representa a ligação a ser formada, superestima em 0,228 Å o valor obtido por El-Taher (1,440 Å). O ângulo H13-O10-H11 para a estrutura otimizada neste trabalho foi de 93,0°, valor que subestima em apenas 1,9° o determinado por El-Taher (94,9°) no nível MP2(Full)/6-31G(d,p).

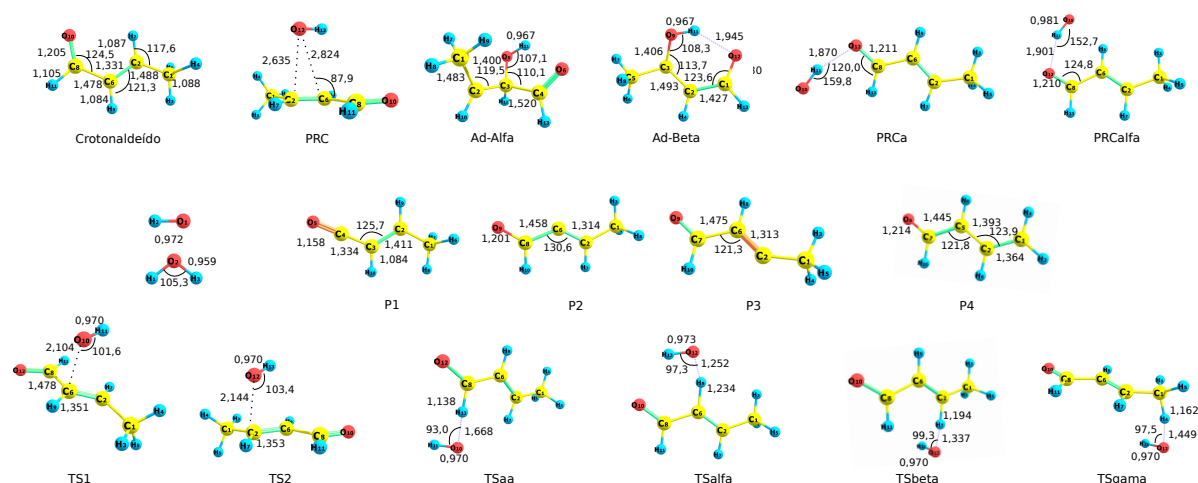


Figura 4.7: Geometrias de equilíbrio para os mínimos e estados de transição para a reação (R3:), no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ. Comprimento de ligação em Å e ângulos em graus.

A diferença mais acentuada consiste na distância entre os átomos de oxigênio e hidrogênio que serão ligados, sendo que em nosso caso a distância superestima o valor obtido por El Taher. Esse fato pode justificar o dado de menor estabilidade da estrutura obtida pelo pesquisador, uma vez que, no nível de teoria utilizado, a maior proximidade entre os fragmentos pode ter contribuído para a repulsão eletrônica, tornando a estrutura menos estável que em nossa investigação. No estudo não foram disponibilizadas as frequências vibracionais harmônicas para os estados de transição, disporemos na Tabela (4.10) apenas as frequências imaginárias para servir de guia para estudos futuros.

Tabela 4.10: Frequências vibracionais harmônicas (em cm^{-1}) para os estados de transição gerados pela reação (R3:).

Espécie	M06-2X/aug-cc-pVTZ
TS1	372i
TS2	377i
TSaa	347i
TSalfa	1617i
TSbeta	1063i
TSgama	907i

Vega-Rodriguez e Alvarez-Idaboy [61], também estudaram teoricamente a energética desta reação no nível M05-2X/6-311++G(d,p), determinando os valores de variação de entalpia e de energia livre para alguns canais. Os dados, bem como a comparação com os valores obtidos em nosso estudo, estão dispostos na Tabela (4.11).

Tabela 4.11: Comparação entre valores de entalpia e energia livre para a geração dos produtos em (R3:) a 298 K ($\Delta_r H(298\text{ K})$ e $\Delta_r G(298\text{ K})$, em kcal/mol), deste estudo e os presentes na literatura.

Produto	$\Delta_r H(298\text{ K})$	$\Delta_r G(298\text{ K})$	$\Delta_r H(298\text{ K})^a$	$\Delta_r G(298\text{ K})^a$
Ad-alfa	-31,34	-21,69	-26,03	-16,92
Ad-beta	-39,45	-28,94	-34,38	-24,97
P1 + H ₂ O	-29,02	-31,10	-27,25	-28,33
P2 + H ₂ O	-7,66	-9,05		
P3 + H ₂ O	-12,80	-14,21		
P4 + H ₂ O	-34,65	-35,09	-33,36	-33,93

^a M05-2X/6-311++G(d,p) (Ref. [61])

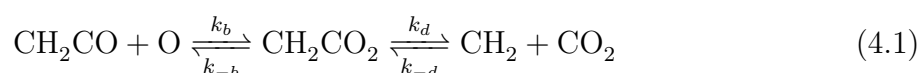
Como pode ser observado, há uma boa correlação entre os dados teóricos de variação de entalpia e energia livre obtidos em nossa investigação e os obtidos por Vega-Rodriguez e Alvarez-Idaboy [61], com discordâncias menores que 3 kcal/mol à exceção do produto Ad-alfa. O funcional utilizado pelos pesquisadores pertence ao mesmo grupo de funcional que utilizamos em nossa investigação, contudo, o M06-2X apresenta ao menos 32 parâmetros empiricamente otimizados adicionais no funcional de correlação de troca, em comparação com o M05-2X [133, 134].

4.2 Cinética Química

4.2.1 (R1:) CH₂CO + O(³P)

Conforme discutido na seção anterior, aproximaremos o tratamento cinético da reação CH₂CO + O(³P), a partir da formação do produto principal (mais estável), CH₂ + CO₂ (P1). Além de ser o produto mais estável, a formação de P1 é o caminho de energia mínima devido ao menor número de etapas a partir o intermediário reacional (apenas 1 em comparação com os demais caminhos descritos que apresentam 2), e à menor energia do estado de transição após o intermediário reacional. Desse modo, calculamos a constante total para a reação a partir da análise do caminho de formação de P1 (Figura 4.8). Para isso, utilizamos duas abordagens: a aproximação do estado estacionário (AEE) e a teoria estatística canônica unificada (*Canonical Unified Statistical* - CUS).

Inicialmente, utilizamos a AEE e suprimimos a dependência da concentração do complexo reacional, (4.1), para simplificar a resolução do sistema de equações acopladas.



A participação do complexo pré-reativo foi contabilizada na análise CUS, possibilitando a avaliação da sua influência no processo reacional como um todo.

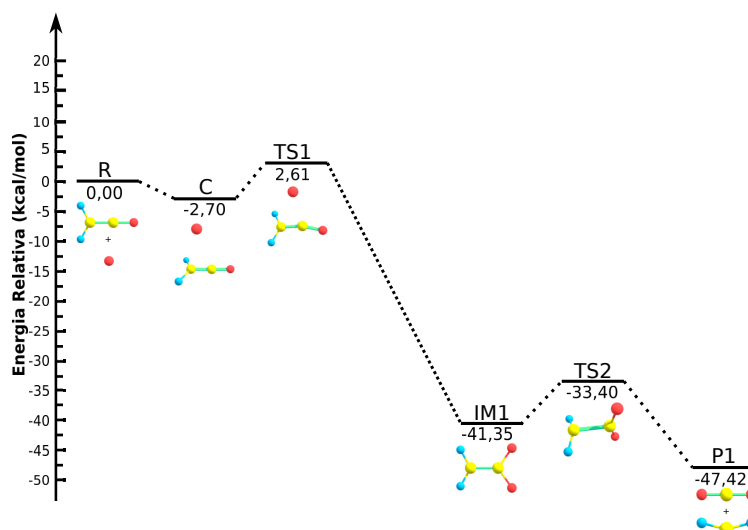


Figura 4.8: Energia relativa, considerando a correção da energia de ponto zero (ZPE), obtido no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ, para o caminho de formação de P1 (CO₂ + CH₂).

Consideramos um equilíbrio entre os reagentes e o intermediário (IM1), e entre o IM1 e os produtos. Dessa forma, a velocidade de formação de CO_2 é dada por:

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k_d[\text{IM1}] - k_{-d}[\text{CO}_2][\text{CH}_2] \quad (4.2)$$

em que $[\text{CO}_2][\text{CH}_2]$ e $[\text{IM1}]$ representam as populações dos produtos e intermediário, respectivamente. A população do intermediário é determinada, de acordo com a AEE, considerando que a variação da população do intermediário no tempo é zero:

$$\frac{d[\text{IM1}]}{dt} = k_b[\text{CH}_2\text{CO}][\text{O}] + k_{-d}[\text{CO}_2][\text{CH}_2] - k_d[\text{IM1}] - k_{-b}[\text{IM1}] = 0 \quad (4.3)$$

evidenciando e colocando (4.3) em função do termo $[\text{IM1}]$, temos que:

$$[\text{IM1}] = \frac{k_b[\text{CH}_2\text{CO}][\text{O}] + k_{-d}[\text{CO}_2][\text{CH}_2]}{k_d + k_{-b}} \quad (4.4)$$

Substituindo (4.4) em (4.2), determinamos a velocidade de formação dos produtos a partir da população dos reagentes como:

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k_d \left(\frac{k_b[\text{CH}_2\text{CO}][\text{O}] + k_{-d}[\text{CO}_2][\text{CH}_2]}{k_d + k_{-b}} \right) - k_{-d}[\text{CO}_2][\text{CH}_2] \quad (4.5)$$

A primeira parcela de (4.5) tem como denominador a soma $k_d + k_{-b}$. Como podemos observar na Tabela 4.12, os valores de k_{-b} são muito menores comparativamente aos de k_d , na faixa de temperatura estudada. Deste modo, podemos considerar que o denominador é, simplesmente, k_d . Logo, (4.5) reduz-se a:

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k_b[\text{CH}_2\text{CO}][\text{O}] \quad (4.6)$$

ou seja, a constante cinética total é numericamente igual à constante para a etapa de formação do intermediário reacional (k_b), na faixa de temperatura estudada. Embora a equação (4.6) pareça simples, a determinação de k_b deve considerar a formação de um complexo reacional e a passagem por um estado de transição. Para tanto, utilizamos a teoria estatística unificada canônica (CUS).

Tabela 4.12: Constantes de velocidade para as etapas elementares, k_{-b} e k_d ambas em s^{-1} , em função da temperatura (T), em Kelvin. Potência de 10 entre parênteses.

T	k_{-b}	k_d
200	2,97(-34)	1,58(05)
298	7,29(-19)	5,40(07)
500	7,12(-06)	1,13(10)
700	2,56	1,13(11)
1000	3,94(04)	6,48(11)
1300	7,26(06)	1,67(12)
1500	7,38(07)	2,54(12)
1800	9,12(08)	4,01(12)
2000	3,21(09)	5,03(12)

A constante de velocidade na teoria CUS pode ser expressa como:

$$\frac{1}{k^{\text{CUS}}} = \frac{1}{k^{\text{outer}}} + \frac{1}{k^{\text{inner}}} - \frac{1}{k^{\text{complex}}} \quad (4.7)$$

em que k^{outer} é a constante de formação do complexo $[\text{O}\cdots\text{CH}_2\text{CO}]$ a partir dos reagentes, k^{inner} é a constante de formação do intermediário a partir dos reagentes e k^{complex} é a constante de formação do intermediário assumindo o complexo pré-reativo como uma superfície divisora (estado de transição). Desse modo, a constante obtida (k^{CUS}) considera a formação e passagem pelo complexo pré-reativo e pelo estado de transição para a formação do intermediário IM1, logo, trata-se da constante k_b .

Para este mecanismo, estimamos a constante de complexação (k^{outer}) a partir da teoria do estado de transição variacional com coordenada de reação variável (*variable-reaction-coordinate transition state theory* - VRC-TST). Para este caso, definimos um ponto pivô sobre o átomo de oxigênio e um sobre cada átomo de carbono do ceteno. Para o cálculo da constante k^{complex} , utilizamos a TST convencional. Para tanto, omitimos a frequência vibracional 52 cm^{-1} por considerarmos similar ao modo correlacionado com o caminho de adição, recalculamos a correção de energia do ponto zero desconsiderando esse modo

normal e calculamos a constante TST utilizando a expressão (2.81). A constante k^{inner} foi obtida utilizando a teoria CVT/SCT, como já mencionado. Apresentamos na Tabela 4.13 os valores de k^{outer} , k^{inner} e k^{complex} , bem como os valores da constante total, calculados via modelo CUS (k^{CUS}), na faixa de temperatura de 200-2000 K.

Tabela 4.13: Constantes de velocidade, em $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$, para a formação do complexo pré-reativo (k^{outer}), do complexo como superfície divisora (k^{complex}) e de formação do intermediário a partir dos reagentes (k^{inner}), e constante total para a reação (R1:) $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}(\text{}^3\text{P})$, k^{CUS} , a cada temperatura (T), em Kelvin. Potência de 10 entre parênteses.

T	k^{outer}	k^{complex}	k^{inner}	k^{CUS}	T	k^{outer}	k^{complex}	k^{inner}	k^{CUS}
200	6,95(-10)	8,75(-08)	2,99(-14)	2,99(-14)	700	2,50(-10)	4,39(-09)	3,25(-12)	3,21(-12)
230	5,50(-10)	4,08(-08)	5,69(-14)	5,69(-14)	800	2,36(-10)	4,51(-09)	4,64(-12)	4,56(-12)
250	5,04(-10)	2,77(-08)	8,28(-14)	8,28(-14)	900	2,27(-10)	4,76(-09)	6,27(-12)	6,11(-12)
275	4,58(-10)	1,89(-08)	1,26(-13)	1,26(-13)	1000	2,21(-10)	5,12(-09)	8,11(-12)	7,83(-12)
298	4,25(-10)	1,42(-08)	1,77(-13)	1,77(-13)	1100	2,16(-10)	5,56(-09)	1,02(-11)	9,76(-12)
300	4,53(-10)	1,39(-08)	1,82(-13)	1,82(-13)	1200	2,14(-10)	6,07(-09)	1,24(-11)	1,17(-11)
325	3,94(-10)	1,10(-08)	2,51(-13)	2,51(-13)	1300	2,12(-10)	6,64(-09)	1,48(-11)	1,39(-11)
350	3,71(-10)	9,05(-09)	3,36(-13)	3,36(-13)	1400	2,11(-10)	7,27(-09)	1,73(-11)	1,60(-11)
375	3,51(-10)	7,75(-09)	4,37(-13)	4,36(-13)	1500	2,11(-10)	7,96(-09)	2,00(-11)	1,83(-11)
400	3,59(-10)	6,84(-09)	5,54(-13)	5,53(-13)	1600	2,11(-10)	8,71(-09)	2,29(-11)	2,07(-11)
425	3,22(-10)	6,18(-09)	6,86(-13)	6,85(-13)	1700	2,12(-10)	9,52(-09)	2,59(-11)	2,31(-11)
450	3,11(-10)	5,70(-09)	8,36(-13)	8,34(-13)	1800	2,13(-10)	1,04(-08)	2,90(-11)	2,56(-11)
475	3,01(-10)	5,33(-09)	1,00(-12)	9,97(-13)	1900	2,14(-10)	1,13(-08)	3,23(-11)	2,81(-11)
500	3,06(-10)	5,06(-09)	1,19(-12)	1,19(-12)	2000	2,16(-10)	1,23(-08)	3,56(-11)	3,06(-11)
600	2,72(-10)	4,50(-09)	2,09(-12)	2,08(-12)					

Observando os valores de constantes de velocidade térmica, notamos que no intervalo de 200-600 K, k^{CUS} é numericamente igual à k^{inner} . Para as temperaturas acima de 600 K neste estudo, os valores de k^{CUS} diferem levemente dos de k^{inner} , entretanto, dada a pequena variação, a constante total pode ser considerada dependente apenas da constante *inner*. Essa observação é uma evidência de que o complexo pré-reativo não influencia na constante total nas condições estudadas, ou seja, que o único gargalo dinâmico para a reação é a passagem pelo estado de transição TS1 a partir dos reagentes. Outra evidência que corrobora essa suposição pode ser obtida na comparação dos valores de energia livre

de ativação (ΔG^\ddagger , Equação 4.8), de cada etapa (Figura 4.9).

$$\Delta G^\ddagger = -k_B T \ln \frac{hC^\circ k}{k_B T} \quad (4.8)$$

em que k_B é a constante de Boltzmann, h é a constante de Planck, C° é a concentração (em molécula/cm³) correspondente ao estado padrão (1 bar), e k é a constante cinética da etapa em questão.

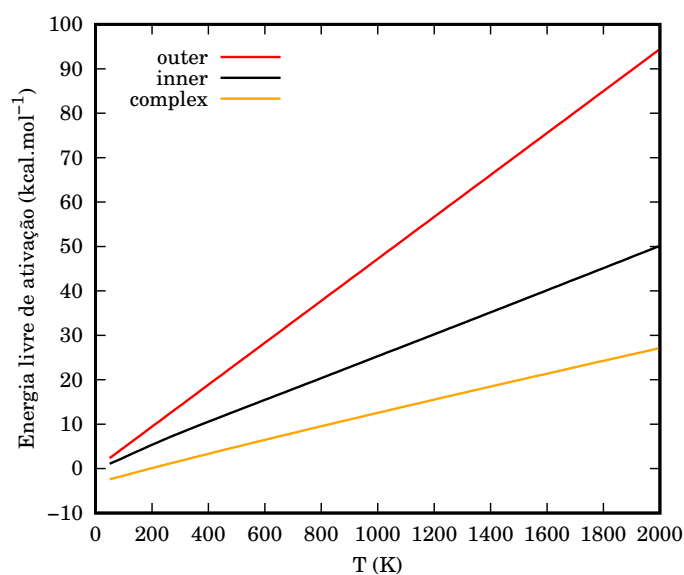


Figura 4.9: Variação da energia livre de ativação em função da temperatura (K), para as etapas elementares envolvidas na formação de $\text{CO}_2 + \text{CH}_2$.

É possível observar a partir da Figura 4.9 que, em toda a faixa de temperatura estudada neste trabalho, a energia livre de ativação da etapa *inner* é maior que zero. Isso indica que a constante CUS não pode ser simplificada à consideração, simplesmente, da etapa de associação, sendo necessário utilizar a expressão completa [135]. Desse modo, e considerando os valores em nosso estudo, a etapa *inner* é preponderante e domina o valor da constante total.

Tendo em vista a importância da etapa *b* (*inner*) no processo, e baseados em trabalhos recentes [123,124], determinamos um fator de escalonamento λ^{ZPE} para o TS1, utilizando (3.1), igual a 0,945. Para o cálculo da constante com correção da anarmonicidade, substituímos λ^{H} por λ^{ZPE} no Pilgrim e recalculamos k^{inner} .

A Tabela 4.14 apresenta as constantes totais obtidas a partir do modelo CUS (k^{CUS}), bem como as constantes totais levando em consideração a correção de anarmonicidade

(k^{SRP}), em comparação com os resultados experimentais.

Tabela 4.14: Comparação entre as constantes de velocidade totais ($\times 10^{-13}$), experimentais e calculadas neste estudo, em $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$, e temperatura (T), em Kelvin, para a reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_2$.

T	k^{CUS}		k_T Exp. ^a	k_T Exp. ^b	k_T Exp. ^c	k_T Exp. ^d
	k^{STD}	k^{SRP}				
230	0,57	1,82	$1,53 \pm 0,55$	$1,98 \pm 1,70$	$1,55 \pm 1,40$	
250	0,83	2,45	$1,93 \pm 0,20$	$2,50 \pm 1,90$	$1,97 \pm 1,50$	
275	1,26	3,42		$3,21 \pm 2,00$	$2,52 \pm 1,50$	$6,08 \pm 0,20$
296	1,73	4,45	$3,15 \pm 0,46$			
298	1,77	4,49	$4,30 \pm 4,00$			
300	1,82	4,59		$3,94 \pm 2,00$	$3,10 \pm 1,50$	$6,95 \pm 0,20$
325	2,51	5,99		$4,69 \pm 2,00$	$3,69 \pm 1,50$	
350	3,36	7,60		$5,45 \pm 2,00$	$4,28 \pm 1,50$	
361	4,12	8,55	$4,76 \pm 1,09$			
375	4,36	9,43	$4,78 \pm 1,09$	$6,20 \pm 2,00$	$4,88 \pm 1,50$	
400	5,53	11,52		$6,95 \pm 2,00$	$5,46 \pm 1,50$	
425	6,85	13,69		$7,68 \pm 2,00$	$6,03 \pm 1,50$	
450	8,34	16,20	$6,44 \pm 0,93$	$8,39 \pm 2,00$	$6,57 \pm 1,50$	
475	9,97	18,89		$9,09 \pm 2,00$		
500	11,90	21,82		$9,76 \pm 2,00$		

^a Ref. [44]

^b Ref. [136]

^c Ref. [137]

^d Ref. [138]

As curvas STD e SRP (Figura 4.10) apresentam o mesmo comportamento em função da temperatura, seguindo a tendência dos valores experimentais, e convergindo para os mesmos valores a altas temperaturas. Os valores de $k^{\text{CUS/SRP}}$ a baixas temperaturas apresentam excelente correlação com os obtidos experimentalmente por Baulch *et al.* [136]. Por exemplo, o valor que obtivemos a 250 K, $2,45 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$, é muito próximo ao obtido pelos pesquisadores, $(2,50 \pm 1,90) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$. De modo

análogo, os valores de $k^{\text{CUS/STD}}$ seguem a tendência dos obtidos experimentalmente por Washida e colaboradores [44] e Cvetanović *et al.* [137], apresentando-se dentro da faixa de erro experimental dos pesquisadores sobretudo na região de temperaturas mais baixas.

A Figura 4.10 ilustra um gráfico de Arrhenius para os dados obtidos neste estudo, comparando-os com os resultados experimentais presentes na literatura. Os resultados de nossa investigação apresentam excelente concordância com os obtidos experimentalmente (ambas as curvas apresentam-se dentro da faixa de erro dos valores experimentais em grande parte do intervalo, em acordo não só com a magnitude da constante, como também com a tendência dos resultados experimentais), sendo a primeira descrição teórica da cinética para a reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}(^3P)$. É importante destacar que não há na literatura informações sobre o comportamento experimental da constante total a baixas temperaturas para a reação estudada, e nosso trabalho pode implicar em uma motivação para este tipo de estudo.

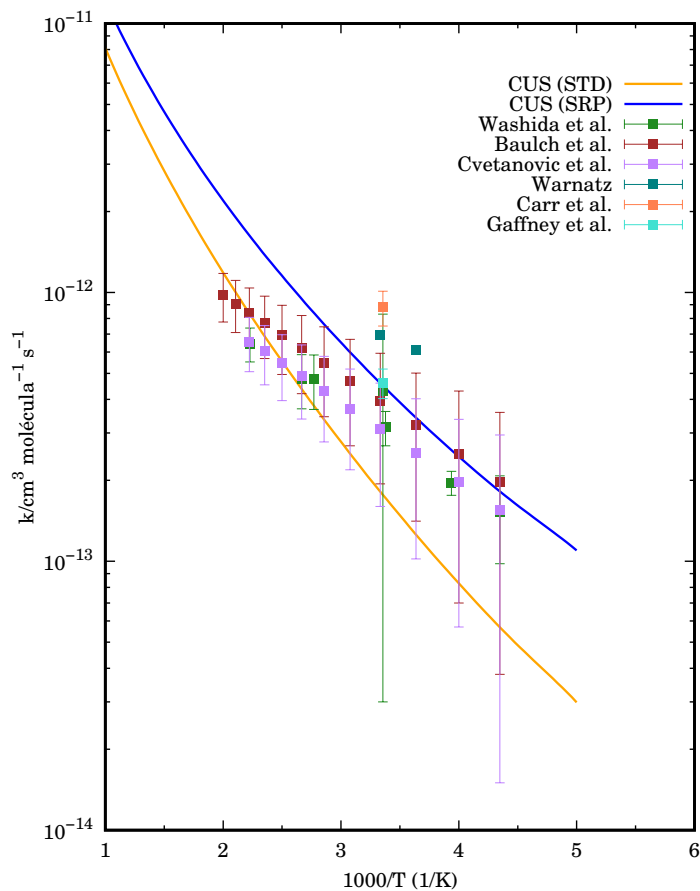


Figura 4.10: Gráfico de Arrhenius para constante de velocidade térmica total calculada por diferentes abordagens, no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ, com valores experimentais disponíveis na literatura.

A concordância entre os modelos teóricos propostos em nossa investigação e os resultados experimentais, suportam a hipótese de que as constantes obtidas experimentalmente são em referência à formação do produto $\text{CH}_2 + \text{CO}_2$, em acordo com Washida e colaboradores [44]. Contraditoriamente, Carr *et al.* [47] propõem que a constante determinada em sua pesquisa refere-se à formação do par $\text{CHO} + \text{CHO}$, dado que a concentração do aduto glioxal (CHOCHO) no estado excitado foi muito maior em seu experimento. Entretanto, nossa estimativa para a constante térmica de formação do par $\text{CHO} + \text{CHO}$, passando pela adição ao carbono olefínico e formação do glioxal no estado excitado é da ordem de $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, duas ordens de magnitude maior que a constante reportada pelos pesquisadores. Atribuímos esta diferença à complexidade do mecanismo.

A adição ao carbono olefínico, que leva ao canal de formação do par $\text{CHO} + \text{CHO}$ (P2), é energeticamente mais favorável em comparação à adição ao carbono carbonílico, que leva ao canal de formação do par $\text{CH}_2 + \text{CO}_2$ (P1). Entretanto o produto P1 é formado diretamente a partir do IM1, enquanto que para a formação de P2 é necessário o rearranjo de IM2 para a formação do glioxal (IM3) e posteriormente a clivagem da ligação carbono-carbono, em uma etapa com barreira mais alta que a de clivagem da ligação carbono-carbono para a formação de P1 via IM1. Portanto, embora o glioxal apresente maior concentração no meio reacional, como indicado pela técnica espectroscópica utilizada por Carr e colaboradores, a constante medida pelos pesquisadores possivelmente refere-se à formação do par $\text{CO}_2 + \text{CH}_2$ (P1).

Adicionalmente, estimamos os fatores para a equação de Arrhenius modificada de 3 parâmetros, Equação 4.9 e Tabela 4.15. Estes parâmetros são importantes para possíveis investigações futuras, experimentais ou teóricas, sobre a reação.

$$k(T) = AT^n \exp^{-B/T} \quad (4.9)$$

O valor de energia de ativação obtido com a correção anarmônica (SRP) (1,66 kcal/mol a 298 K) apresenta boa concordância com o resultado obtido experimentalmente por Washida e colaboradores ($1,35 \pm 0,15$ kcal/mol).

Tabela 4.15: Parâmetros de ajuste das constantes de velocidade totais para os modelos STD e SRP.

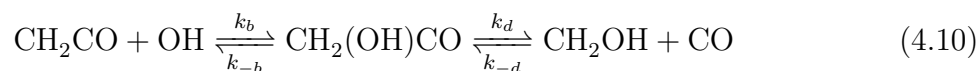
Modelo	A	n	B
STD	1,46(-16)	1,68	736
SRP	1,12(-16)	1,75	485

4.2.2 (R2*:) CH₂CO + OH

A cinética para a reação entre o ceteno e o radical OH, já apresenta descrição teórica na literatura. Dentre os trabalhos, destaca-se o de Xu e colaboradores [53] por fazer uma descrição cinética mais completa de cada um dos três canais de entrada: adição ao carbono carbonílico, adição ao carbono olefínico e abstração. Como ambos os processos de adição apresentam a formação de complexo pré-reativo, utilizamos em nosso tratamento a CUS, inicialmente não considerada pelos autores.

De forma análoga ao tratamento do mecanismo para o produto principal na reação envolvendo o ceteno e o átomo de oxigênio no estado eletrônico fundamental, podemos aproximar a constante cinética total para a formação do produto majoritário (CH₂OH + CO), à constante para a etapa de formação do intermediário reacional (CH₂(OH)CO). Esta aproximação é válida também para este canal de adição devido à barreira de retorno, dos intermediários de adição para os reagentes, ser muito alta, como pode ser observado pela Figura (4.11). Como consequência, a constante de retorno é muito menor que as constantes direta e para a formação dos produtos, simplificando o mecanismo como no caso da reação CH₂CO + O(³P).

Consideramos um equilíbrio entre os reagentes e o intermediário (CH₂(OH)CO), e dele com os produtos



Dessa forma, a velocidade de formação de CO é dada por:

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_d[\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}] - k_{-d}[\text{CH}_2\text{OH}][\text{CO}] \quad (4.11)$$

em que $[\text{CH}_2\text{OH}][\text{CO}]$ e $[\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}]$ representam as populações dos produtos e intermediário, respectivamente. Determinamos a população do intermediário utilizando a AEE, considerando que a variação da população do intermediário no tempo é zero:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}]}{dt} &= k_b[\text{CH}_2\text{CO}][\text{OH}] + k_{-d}[\text{CH}_2\text{OH}][\text{CO}] \\ &= -k_d[\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}] - k_{-b}[\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}] = 0 \end{aligned} \quad (4.12)$$

evidenciando e colocando (4.12) em função do termo $[\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}]$, chegamos a:

$$[\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}] = \frac{k_b[\text{CH}_2\text{CO}][\text{OH}] + k_{-d}[\text{CH}_2\text{OH}][\text{CO}]}{k_d + k_{-b}} \quad (4.13)$$

Substituindo (4.13) em (4.11), determinamos uma expressão para a velocidade de formação dos produtos a partir da população dos reagentes:

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_d \left(\frac{k_b[\text{CH}_2\text{CO}][\text{OH}] + k_{-d}[\text{CH}_2\text{OH}][\text{CO}]}{k_d + k_{-b}} \right) - k_{-d}[\text{CH}_2\text{OH}][\text{CO}] \quad (4.14)$$

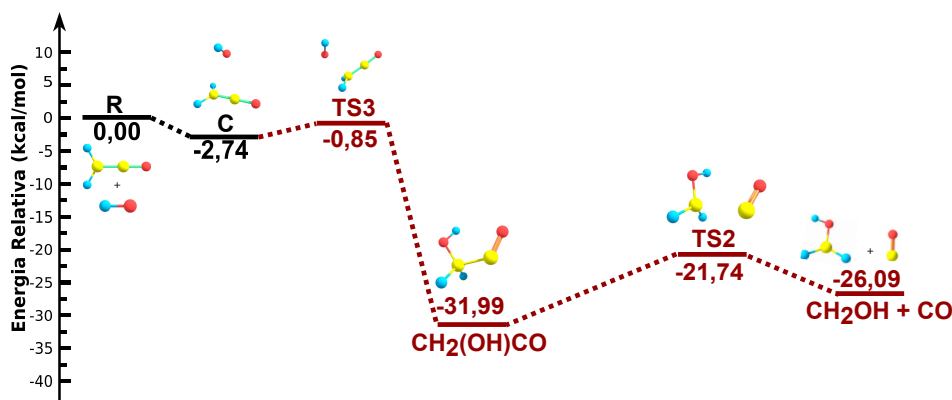


Figura 4.11: Energia relativa, considerando a correção da energia de ponto zero (ZPE), obtido no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ, para o caminho de formação de P4 ($\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$).

A primeira parcela de (4.14) tem como denominador a soma $k_d + k_{-b}$. Como podemos observar na Tabela 4.16, os valores de k_{-b} são muito menores comparativamente aos de k_d , na faixa de temperatura estudada. Deste modo, podemos considerar que o denominador é, simplesmente, k_d . Logo, (4.14) reduz-se a:

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_b[\text{CH}_2\text{CO}][\text{OH}] \quad (4.15)$$

ou seja, a constante cinética total é numericamente igual à constante para a etapa de formação do intermediário reacional (k_b), na faixa de temperatura estudada. Como no tratamento do mecanismo para a reação anterior, utilizamos a CUS para o cálculo da constante de forma acurada.

Tabela 4.16: Constantes de velocidade para as etapas elementares, k_{-b} e k_d ambas em s^{-1} , da adição do radical OH ao carbono olefínico do ceteno, em função da temperatura (T), em Kelvin. Potência de 10 entre parênteses.

T	k_{-b}	k_d
200	5,28(-22)	5,98(01)
298	1,60(-10)	4,40(05)
500	6,27(-01)	8,78(08)
700	8,14(03)	2,33(10)
1000	1,08(07)	2,74(11)
1300	5,40(08)	1,01(12)
1500	3,09(09)	1,79(12)
1800	2,06(10)	3,27(12)
2000	5,32(10)	4,34(12)

Para este mecanismo, estimamos a constante de complexação (k^{outer}) a partir da teoria do estado de transição de longo alcance (*Longe-range transition state theory* - LR-TST), dada a complexidade e custo computacional para a estimativa empregando VRC-TST. Para este caso, utilizamos a aproximação dos fragmentos reacionais que apresentam dipolo permanente. Para o cálculo da constante k^{complex} , utilizamos a TST convencional. Para tanto, omitimos a frequência vibracional 77 cm^{-1} por considerarmos similar ao modo

correlacionado com o caminho de adição, recalculamos a correção de energia do ponto zero desconsiderando esse modo normal e calculamos a constante TST utilizando a expressão (2.81). A constante k^{inner} foi obtida utilizando a teoria CVT/SCT, como já mencionado. Apresentamos na Tabela 4.17 os valores de k^{outer} , k^{inner} e k^{complex} , bem como os valores da constante total, calculados via modelo CUS (k^{CUS}), na faixa de temperatura de 200-2000 K.

Tabela 4.17: Constantes de velocidade, em $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$, para a formação do complexo pré-reativo (k^{outer}), do complexo como superfície divisora (k^{complex}), de formação do intermediário a partir dos reagentes (k^{inner}) e constante total para a adição do radical OH ao carbono olefínico do ceteno, k^{CUS} , a cada temperatura (T), em Kelvin. Potência de 10 entre parênteses.

T	k^{outer}	k^{complex}	k^{inner}	k^{CUS}	T	k^{outer}	k^{complex}	k^{inner}	k^{CUS}
200	5,27(-10)	1,81(-08)	2,13(-11)	2,05(-11)	1000	4,03(-10)	1,12(-09)	1,03(-11)	1,01(-11)
250	5,08(-10)	5,16(-09)	1,36(-11)	1,32(-11)	1100	3,97(-10)	1,28(-09)	1,14(-11)	1,12(-11)
298	4,93(-10)	2,51(-09)	1,04(-11)	1,03(-11)	1200	3,91(-10)	1,46(-09)	1,27(-11)	1,24(-11)
300	4,93(-10)	2,45(-09)	1,04(-11)	1,02(-11)	1300	3,86(-10)	1,68(-09)	1,41(-11)	1,37(-11)
350	4,80(-10)	1,55(-09)	8,79(-12)	8,68(-12)	1400	3,81(-10)	1,93(-09)	1,56(-11)	1,51(-11)
400	4,70(-10)	1,16(-09)	7,96(-12)	7,88(-12)	1500	3,77(-10)	2,21(-09)	1,73(-11)	1,66(-11)
450	4,61(-10)	9,68(-10)	7,52(-12)	7,46(-12)	1600	3,73(-10)	2,53(-09)	1,90(-11)	1,82(-11)
500	4,53(-10)	8,70(-10)	7,33(-12)	7,27(-12)	1700	3,69(-10)	2,88(-09)	2,09(-11)	1,99(-11)
600	4,39(-10)	8,02(-10)	7,39(-12)	7,33(-12)	1800	3,66(-10)	3,27(-09)	2,30(-11)	2,17(-11)
700	4,28(-10)	8,20(-10)	7,81(-12)	7,74(-12)	1900	3,62(-10)	3,70(-09)	2,51(-11)	2,36(-11)
800	4,19(-10)	8,86(-10)	8,47(-12)	8,38(-12)	2000	3,59(-10)	4,18(-09)	2,74(-11)	2,56(-11)
900	4,10(-10)	9,87(-10)	9,31(-12)	9,19(-12)					

Determinamos um fator de escalonamento λ^{ZPE} para o TS3, utilizando 3.1, igual a 0,967. Para o cálculo da constante com correção da anarmonicidade, substituímos λ^H por λ^{ZPE} no Pilgrim e recalculamos k^{inner} .

A Tabela 4.18 apresenta as constantes totais obtidas a partir do modelo CUS (k^{CUS}), em comparação com os resultados experimentais. As curvas STD e SRP (Figura 4.12) apresentam o mesmo comportamento em função da temperatura. Em relação aos valores experimentais, as curvas seguem a tendência dos valores experimentais obtidos por Baulch e colaboradores [136] para temperaturas inferiores a 500 K, e divergem na região de altas

temperaturas.

Tabela 4.18: Comparação entre as constantes de velocidade totais ($\times 10^{-11}$), experimentais e calculadas neste estudo, em $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$, e temperatura (T), em Kelvin, para a reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$.

T (K)	$k^{\text{CUS}} \text{ SRP}$	$k_{T\text{Exp}}^a$	$k_{T\text{Exp}}^b$	$k_{T\text{Exp}}^c$	$k_{T\text{Exp}}^d$	$k_{T\text{Exp}}^e$	$k_{T\text{Exp}}^f$	$k_{T\text{Exp}}^g$
296	11,5	$15,7 \pm 0,2$	$34,69 \pm 0,04$			$12,0 \pm 0,2$		
298	12,0	$15,5 \pm 0,2$	$34,31 \pm 0,04$	$9,96 \pm 0,17$	$18,0 \pm 0,2$		$15,0 \pm 0,2$	
300	12,3	$15,3 \pm 0,2$	$33,9 \pm 0,7$					$17,0 \pm 0,2$
350	10,3	$12,0 \pm 0,2$	$26,6 \pm 0,4$					
400	9,17	$10,0 \pm 0,2$	$22,2 \pm 0,1$					
450	8,56	$8,70 \pm 0,04$	$20,7 \pm 0,1$					
500	8,25	$7,76 \pm 0,04$						
600	8,19	$6,55 \pm 0,04$						
700	8,56	$5,80 \pm 0,04$						
800	9,19	$5,30 \pm 0,06$						
900	10,0	$4,93 \pm 0,06$						
1000	11,0	$4,66 \pm 0,06$						

^a Ref. [136]; ^b Ref. [49]; ^c Ref. [51]; ^d Ref. [48]; ^e Ref. [50]; ^f Ref. [58]; ^g Ref. [138];

Os dados experimentais apresentados por Baulch *et al.* foram obtidos sob baixas pressões, uma condição diferente do tratamento de altas pressões feito em nossa investigação. Portanto, atribuímos essa diferença na tendência entre os nossos e os dados dos pesquisadores às discrepâncias nas condições de pressão. A pressão influencia diretamente na constante de velocidade em reações no estado gasoso, visto que, a pressão é um indicativo da quantidade de partículas reagentes e, portanto, numa dada condição de temperatura, a população destas que terá energia suficiente para reagir. Grosso modo, como nossos dados consideram uma modelagem em altas pressões, a quantidade de partículas reagentes com energia mínima para reagir deve ser maior que no experimento proposto para obtenção dos dados. Logo, as nossas constantes térmicas devem superestimar as obtidas por Baulch e colaboradores, sobretudo em altas temperaturas. Os valores de $k^{\text{CUS/SRP}}$ a baixas temperaturas apresentam excelente correlação com os obtidos experimentalmente por Baulch *et al.* [136]. De modo análogo, as curvas SRP e STD apresentam-se dentro da faixa de erro experimental dos valores obtidos experimentalmente por Oehlers e colaboradores [50] e Grussdorf *et al.* [51], respectivamente.

A Figura (4.12) ilustra um gráfico de Arrhenius para os dados obtidos comparando-os com os resultados experimentais presentes na literatura. Os resultados de nossa investigação apresentam excelente concordância com os obtidos experimentalmente.

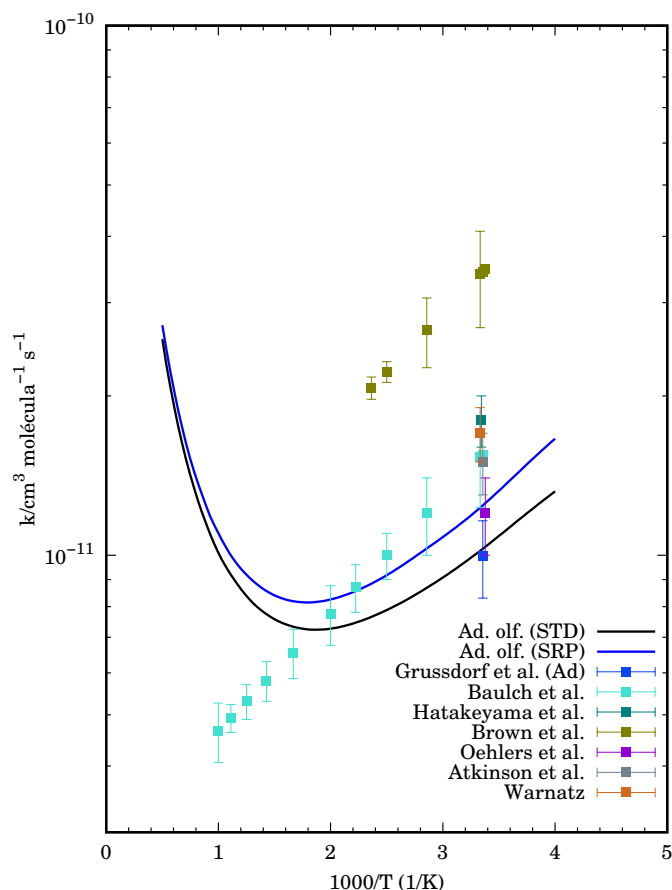


Figura 4.12: Gráfico de Arrhenius para constante de velocidade térmica de adição do radical OH ao carbono olefínico do ceteno, calculada por diferentes abordagens, no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ, com valores experimentais disponíveis na literatura.

Para o cálculo da constante de produção do radical do ácido acético (CH_2COOH), também consideramos o modelo da CUS dado a formação do complexo pré-reativo (4.13). Calculamos as constantes utilizando os mesmos modelos teóricos que empregamos no tratamento da adição do radical OH ao carbono olefínico. A adição ao carbono carbonílico tem como principal produto o radical do ácido acético, o intermediário CH_2COOH , como aponta Savchenkova e colaboradores [54]. Apresentamos na Tabela 4.19 os valores de k^{outer} , k^{inner} e k^{complex} , bem como os valores da constante total, calculados via modelo CUS (k^{CUS}), na faixa de temperatura de 200-2000 K.

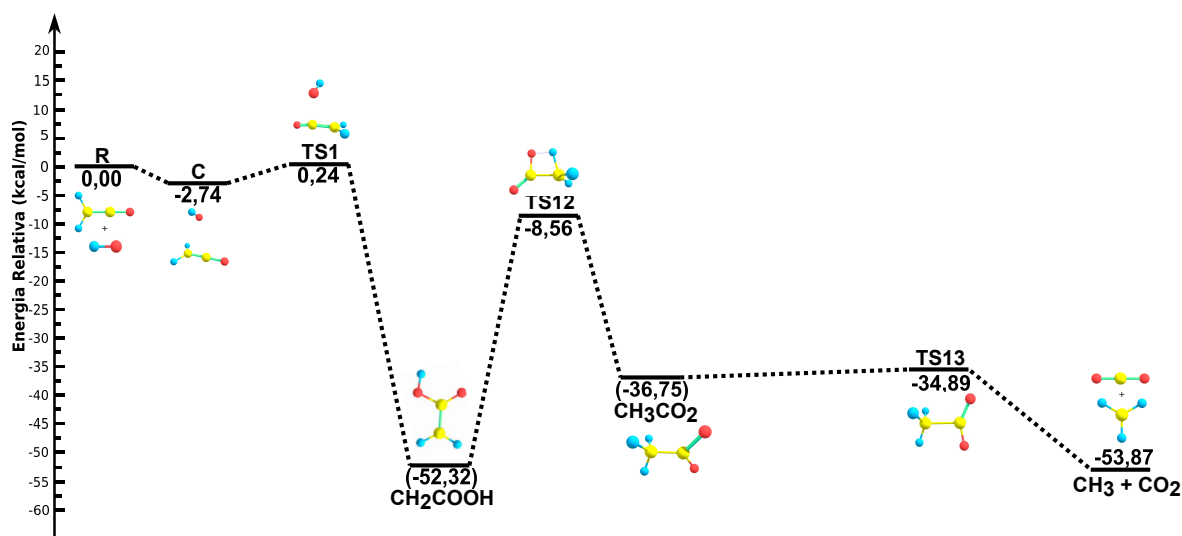


Figura 4.13: Perfil energético, considerando a correção da energia de ponto zero (ZPE), obtido no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ, para o caminho de formação de P1 ($\text{CO}_2 + \text{CH}_3$).

Tabela 4.19: Constantes de velocidade, em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, para a formação do complexo pré-reativo (k^{outer}), do complexo como superfície divisora (k^{complex}), de formação do intermediário a partir dos reagentes (k^{inner}) e constante total para a adição do radical OH ao carbono carbonílico do ceteno, k^{CUS} , a cada temperatura (T), em Kelvin. Potência de 10 entre parênteses.

T	k^{outer}	k^{complex}	k^{inner}	k^{CUS}	T	k^{outer}	k^{complex}	k^{inner}	k^{CUS}
200	5,27(-10)	1,81(-08)	8,92(-13)	8,91(-13)	1000	4,03(-10)	1,12(-09)	3,08(-12)	3,07(-12)
250	5,21(-10)	1,75(-08)	8,98(-13)	8,96(-13)	1100	3,97(-10)	1,28(-09)	3,59(-12)	3,57(-12)
298	4,95(-10)	2,49(-09)	9,33(-13)	9,31(-13)	1200	3,91(-10)	1,46(-09)	4,15(-12)	4,11(-12)
300	4,93(-10)	2,45(-09)	9,30(-13)	9,29(-13)	1300	3,86(-10)	1,68(-09)	4,75(-12)	4,71(-12)
350	4,81(-10)	1,28(-09)	9,93(-13)	9,93(-13)	1400	3,81(-10)	1,93(-09)	5,41(-12)	5,35(-12)
400	4,70(-10)	1,16(-09)	1,08(-12)	1,08(-12)	1500	3,77(-10)	2,21(-09)	6,13(-12)	6,05(-12)
450	4,60(-10)	9,85(-10)	1,17(-12)	1,17(-12)	1600	3,73(-10)	2,53(-09)	6,90(-12)	6,79(-12)
500	4,53(-10)	8,70(-10)	1,29(-12)	1,29(-12)	1700	3,69(-10)	2,88(-09)	7,73(-12)	7,59(-12)
600	4,39(-10)	8,02(-10)	1,55(-12)	1,55(-12)	1800	3,66(-10)	3,27(-09)	8,62(-12)	8,44(-12)
700	4,28(-10)	8,20(-10)	1,86(-12)	1,86(-12)	1900	3,62(-10)	3,70(-09)	9,57(-12)	9,34(-12)
800	4,19(-10)	8,86(-10)	2,22(-12)	2,22(-12)	2000	3,59(-10)	4,18(-09)	1,06(-11)	1,03(-11)
900	4,10(-10)	9,87(-10)	2,63(-12)	2,62(-12)					

Como podemos observar de forma específica na Figura (4.14), os dados obtidos em nossa pesquisa apresentam excelente concordância com os apresentados por Xu et al.

[53] no nível CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12//B2PLYP-D3/cc-pVTZ e utilizando a teoria RRKM/ME, na condição de altas pressões. O valor do fator de escalonamento λ^{ZPE} para o TS1, Figura (4.13), referente à correção de anarmonicidade total foi igual a 0,956.

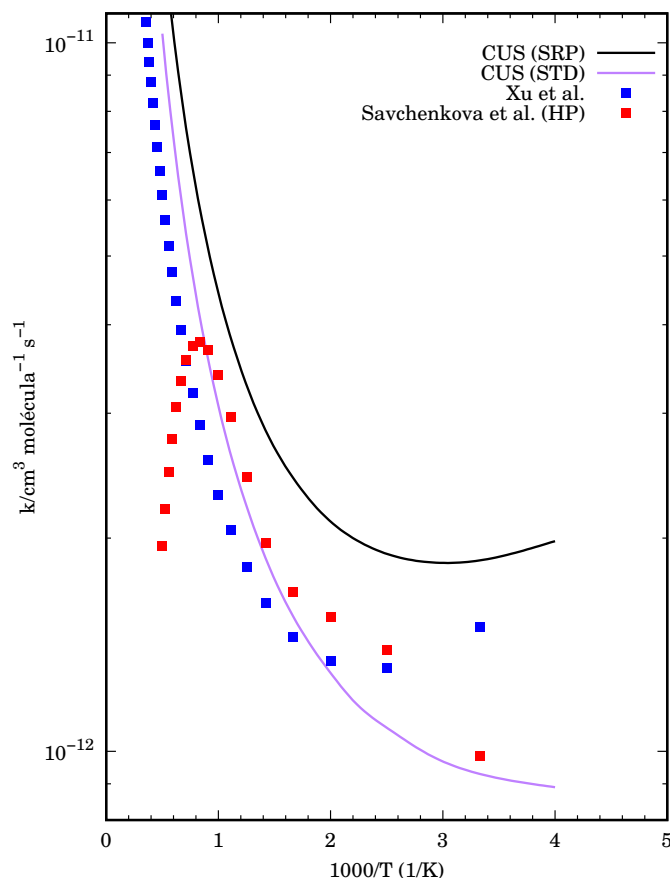


Figura 4.14: Gráfico de Arrhenius para constante de velocidade térmica de produção do CH_2COOH , calculada por diferentes abordagens, no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ, com valores teóricos disponíveis na literatura.

Os dados obtidos por Savchenkova e colaboradores no nível de teoria CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12//B3LYP/6-311G(d,p), utilizando a teoria RRKM/ME na condição de altas pressões, apresentam divergência na tendência para temperaturas acima de 1000 K. Como o método de cinética utilizado para obtenção das constantes pelos pesquisadores é o mesmo que o utilizado por Xu e colaboradores, acreditamos que se deve aos diferentes níveis de cálculo de estrutura eletrônica.

A Figura (4.15) apresenta o gráfico de Arrhenius para a reação de abstração de um dos hidrogênios do ceteno pelo radical OH, bem como a comparação com dados teóricos obtidos por Xu *et al.* e Savchenkova e colaboradores, nas respectivas abordagens teóricas

e condições de pressão já mencionadas, por Cavalotti *et al.* [139] no nível M06-2X/aug-cc-pVTZ utilizando o código EStokTP para a obtenção das constantes, e por Christensen e colaboradores [140] utilizando simulações computacionais baseadas em dados experimentais coletados a diferentes tempos de reação. O valor do fator de escalonamento λ^{ZPE} para o TSabs, referente à correção de anarmonicidade total foi igual a 0,937.

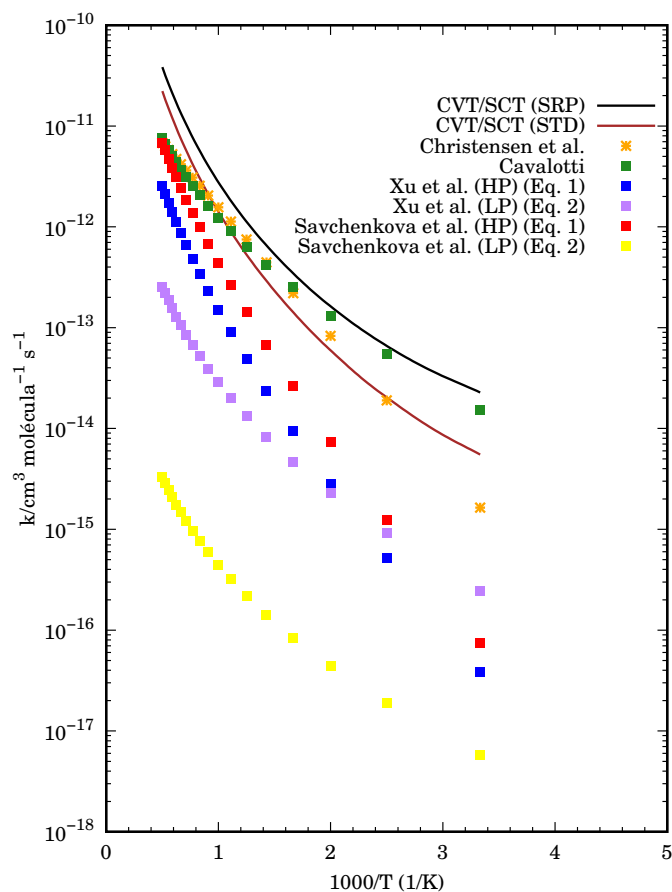


Figura 4.15: Gráfico de Arrhenius para constante de velocidade térmica para a abstração de hidrogênio do CH₂CO pelo radical OH, calculada por diferentes abordagens, no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ, com valores teóricos disponíveis na literatura.

Os dados obtidos em nosso estudo estão em excelente concordância com os obtidos por Cavalotti *et al.* [139], principalmente com correção sobre a anarmonicidade da energia do ponto zero. Atribuímos essa correlação ao nível de cálculo de estrutura eletrônica, igual ao utilizado em nossa investigação. A tendência dos dados segue o padrão obtido em outras investigações, ocorrendo divergências devido ao tipo de abordagem para obtenção das constantes, sendo em condições de pressão distintas, e mesmo devido ao uso de aproximações de tunelamento, visto que é um processo envolvendo a transferência de

próton. Apenas Xu e colaboradores e Savchenkova e colaboradores explicitam o uso da aproximação de pequena curvatura (SCT), também utilizada em nossa análise.

Considerando os três processos distintos, calculamos uma constante total somando as constantes CUS para as etapas de adição e a constante CVT/SCT para o processo de abstração, e comparamos, juntamente com a constante de produção do par $\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$, com os valores experimentais, Figura (4.16).

Considerando a tendência observada nos gráficos de Arrhenius apresentados anteriormente, fica evidente pela análise da Figura (4.16) que a formação do produto P4 domina a constante total. Esse fato aliado à boa correlação com os dados experimentais, sobretudo a temperaturas inferiores a 500 K, indica que as constantes obtidas nos estudos empíricos se referem à formação do par $\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$.

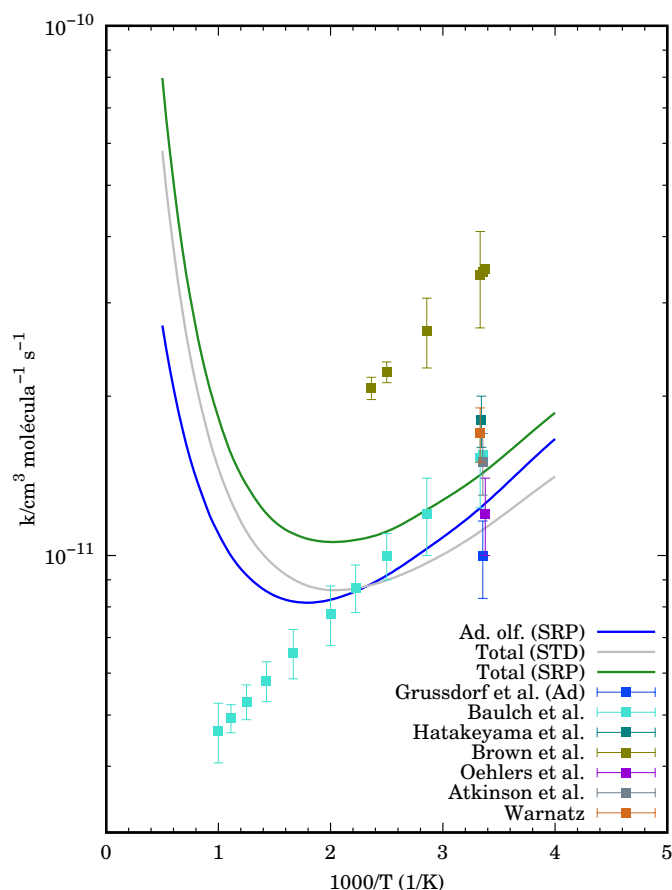


Figura 4.16: Gráfico de Arrhenius para constante de velocidade térmica total para a reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$, calculada por diferentes abordagens, no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ, com valores disponíveis na literatura.

Estimamos os fatores para a equação de Arrhenius modificada de 3 parâmetros, Tabela

(4.20), para os dados obtidos em nossa pesquisa acerca das adições e abstração. Como já ressaltamos, estes parâmetros são importantes para possíveis investigações futuras, experimentais ou teóricas, sobre a reação.

Tabela 4.20: Parâmetros de ajuste das constantes de velocidade totais para os modelos STD e SRP.

Reação	Modelo	A	n	B
Ad. carb.	STD	8,20(-19)	2,11	568
	SRP	5,73(-19)	2,19	749
Ad. olef.	STD	3,09(-18)	2,03	1034
	SRP	2,89(-18)	2,04	1088
Abs.	STD	1,01(-23)	3,78	-447
	SRP	8,96(-24)	3,84	-97
Total	STD	7,60(-21)	2,90	1388
	SRP	1,67(-21)	3,13	1520

4.2.3 (R3:) CHOCHCHCH₃ + OH

Para a descrição cinética da reação entre o *trans*-crotonaldeído e o radical OH também utilizamos o modelo da CUS devido à formação de complexos nos canais de entrada. Em nossa descrição, consideramos 2 canais de adição, com 1 complexo em comum, e 4 canais de abstração, dos quais apenas 2 apresentam complexo de entrada, Figura (4.6). Como alguns produtos estão em níveis de energia muito próximos, e os dados experimentais disponíveis na literatura para esta reação não indicam o produto majoritário para o processo, inicialmente traçamos as curvas de Arrhenius correspondentes a todos os seis processos em comparação com os dados experimentais, Figura (4.17). As constantes para as adições α e β -carbonílicas, bem como as abstrações aldólica e α -carbonílica, são constantes CUS, visto que, os processos ocorrem com formação de complexos de entrada. Ainda para as adições, como os produtos apresentam energia muito próxima, ambos os estados de transição partem do mesmo complexo e apresentam energia relativa mais baixa que

os reagentes, calculamos uma constante CUS competitiva (CCUS), com base na Equação (2.103).

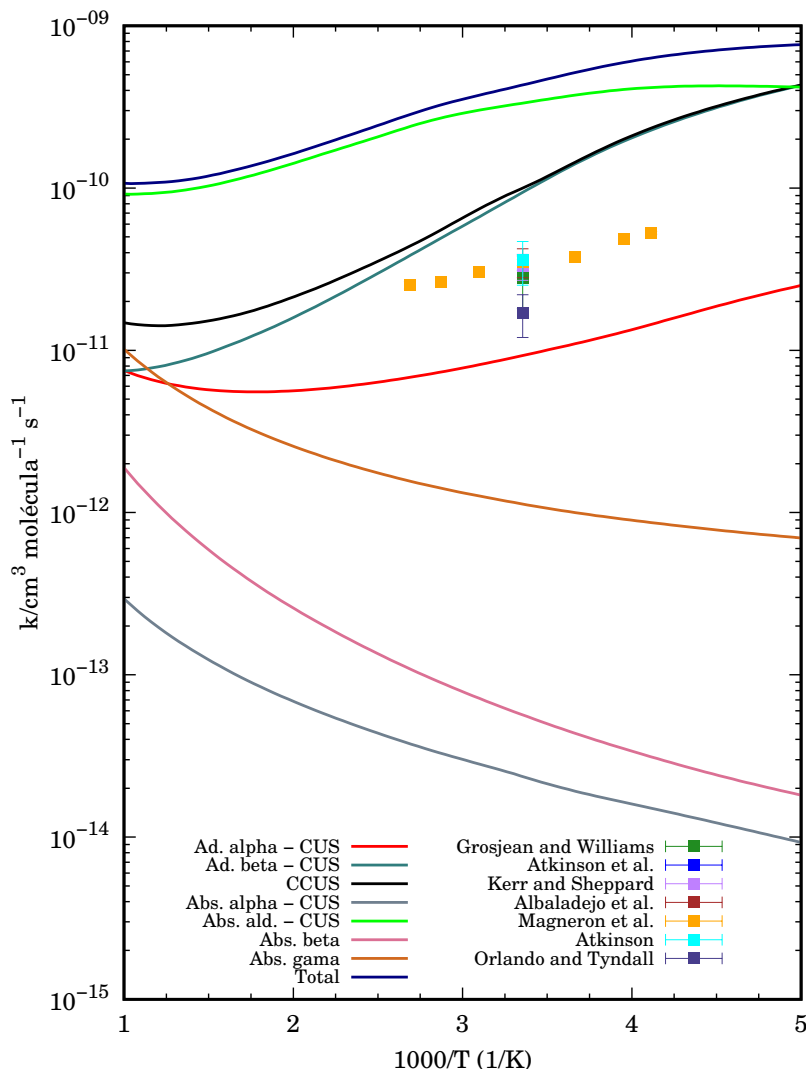


Figura 4.17: Gráficos de Arrhenius para constante de velocidade térmica total para a reação $\text{CHOCHCHCH}_3 + \text{OH}$, calculada por diferentes abordagens, no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ, com valores experimentais disponíveis na literatura.

Para estes mecanismos, estimamos a constante de complexação (k^{outer}) a partir da teoria do estado de transição de longo alcance (LR-TST). Para este caso, utilizamos a aproximação dos fragmentos reacionais que apresentam dipolo permanente. Para o cálculo da constante k^{complex} , utilizamos a TST convencional. Para tanto, omitimos as frequências vibracionais 124 cm^{-1} , 32 cm^{-1} e 87 cm^{-1} dos complexos de entrada referentes às adições, e abstrações aldólica e α -carbonílica, respectivamente, por considerarmos similares aos modos correlacionados com os respectivos caminhos de reação. Recalculamos a correção

de energia do ponto zero desconsiderando esse modo normal e calculamos a constante TST. A constante k^{inner} foi obtida utilizando a teoria CVT/SCT.

Como é possível observar na Figura (4.17), as descrições para as adições, bem como a constante competitiva, são as que mais se aproximam dos dados reportados experimentalmente. Praticamente todas as abstrações apresentam constantes com valores de uma a três ordens de grandeza inferiores aos dados experimentais, com exceção da abstração do hidrogênio aldólico, que apresenta constantes que superestimam em quase uma ordem de grandeza os resultados empíricos. Isso pode ser explicado tendo em vista que em nossa descrição, o estado de transição associado ao processo de abstração aldólica apresenta a menor barreira de energia potencial dentre as abstrações. Desse modo, a energia mínima necessária para que o processo ocorra é menor e, portanto, o processo ocorre mais rapidamente, implicando no valor da constante de velocidade térmica.

Aproximamos o tratamento às adições e ao modelo competitivo, uma vez que as constantes calculadas teoricamente para estes processos se aproximam mais dos resultados experimentais. Apresentamos na Tabela (4.21) os valores de k^{outer} , k^{inner} e k^{complex} , bem como as constantes totais, calculadas via modelo CUS (k^{CUS}) e CCUS (k^{CCUS}), na faixa de temperatura de 200-2000 K para as adições α e β -carbonílicas.

Para refinar o tratamento cinético, realizamos a correção da anarmonicidade total da constante utilizando os fatores de escalonamento λ^{ZPE} de 0,960 e 0,962 para recalculamos as constantes *inner* referentes às adições α e β -carbonílicas, respectivamente. A Tabela (4.22) apresenta as constantes totais obtidas a partir dos modelos CUS (k^{CUS}) e CCUS (k^{CCUS}), levando em consideração a correção de anarmonicidade (SRP), em comparação com os resultados experimentais.

A Figura (4.18) resume os resultados de cinética obtidos neste estudo para as constantes de velocidade térmica, comparando-as com as obtidas experimentalmente até o presente momento. A tendência dos resultados de nossa investigação apresenta excelente concordância com os obtidos experimentalmente, sendo a primeira descrição teórica da cinética para a reação esta reação.

Tabela 4.21: Constantes de velocidade, em $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$, para a formação do complexo pré-reativo (k^{outer}), do complexo como superfície divisora (k^{complex}), de formação do intermediário a partir dos reagentes (k^{inner}) e constantes totais para a adição do radical OH aos carbonos alfa e beta do *trans*-crotonaldeído, k^{CUS} e k^{CCUS} , a cada temperatura (T), em Kelvin. Potência de 10 entre parênteses.

T (K)	k^{outer}	k^{complex}	k^{inner} Ad. α	k^{inner} Ad. β	k^{CUS} Ad. α	k^{CUS} Ad. β	k^{CCUS}
200	4,29(-10)	1,55(-06)	1,15(-10)	1,08(-08)	9,05(-11)	4,13(-10)	4,13(-10)
250	4,69(-10)	1,39(-07)	4,51(-11)	1,40(-09)	4,12(-11)	3,52(-10)	3,55(-10)
298	4,70(-10)	3,21(-08)	2,61(-11)	3,94(-10)	2,47(-11)	2,16(-10)	2,23(-10)
300	5,08(-10)	3,05(-08)	2,56(-11)	3,77(-10)	2,44(-11)	2,18(-10)	2,26(-10)
350	5,26(-10)	1,11(-08)	1,78(-11)	1,54(-10)	1,73(-11)	1,21(-10)	1,31(-10)
400	5,43(-10)	5,53(-09)	1,41(-11)	8,18(-11)	1,37(-11)	7,20(-11)	8,27(-11)
450	5,76(-10)	3,35(-09)	1,21(-11)	5,14(-11)	1,18(-11)	4,78(-11)	5,81(-11)
500	6,07(-10)	2,33(-09)	1,09(-11)	3,63(-11)	1,08(-11)	3,47(-11)	4,46(-11)
600	6,65(-10)	1,47(-09)	9,92(-12)	2,27(-11)	9,83(-12)	2,23(-11)	3,18(-11)
700	7,18(-10)	1,14(-09)	9,79(-12)	1,72(-11)	9,74(-12)	1,70(-11)	2,66(-11)
800	7,68(-10)	1,00(-09)	1,01(-11)	1,45(-11)	1,01(-11)	1,44(-11)	2,44(-11)
900	8,14(-10)	9,53(-10)	1,07(-11)	1,32(-11)	1,07(-11)	1,31(-11)	2,38(-11)
1000	8,59(-10)	9,50(-10)	1,15(-11)	1,25(-11)	1,15(-11)	1,25(-11)	2,39(-11)
1100	9,00(-10)	9,77(-10)	1,25(-11)	1,22(-11)	1,25(-11)	1,22(-11)	2,47(-11)
1200	9,40(-10)	1,03(-09)	1,36(-11)	1,22(-11)	1,36(-11)	1,22(-11)	2,58(-11)
1300	9,79(-10)	1,10(-09)	1,49(-11)	1,24(-11)	1,49(-11)	1,24(-11)	2,73(-11)
1400	1,02(-09)	1,18(-09)	1,63(-11)	1,28(-11)	1,63(-11)	1,27(-11)	2,90(-11)
1500	1,05(-09)	1,28(-09)	1,78(-11)	1,32(-11)	1,78(-11)	1,32(-11)	3,09(-11)
1600	1,09(-09)	1,39(-09)	1,95(-11)	1,38(-11)	1,94(-11)	1,37(-11)	3,30(-11)
1700	1,12(-09)	1,52(-09)	2,12(-11)	1,44(-11)	2,11(-11)	1,43(-11)	3,53(-11)
1800	1,15(-09)	1,67(-09)	2,31(-11)	1,51(-11)	2,30(-11)	1,50(-11)	3,78(-11)
1900	1,18(-09)	1,82(-09)	2,51(-11)	1,58(-11)	2,49(-11)	1,57(-11)	4,04(-11)
2000	1,21(-09)	2,00(-09)	2,72(-11)	1,66(-11)	2,70(-11)	1,65(-11)	4,32(-11)

Destacamos que não há na literatura informações sobre o comportamento experimental da constante total a baixas temperaturas para a reação estudada, e nosso trabalho pode implicar em uma motivação para este tipo de estudo.

Tabela 4.22: Comparação entre as constantes de velocidade totais ($\times 10^{-11}$), experimentais e calculadas neste estudo no modelo SRP, em $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$, e temperatura (T), em Kelvin, para as reações de adição do radical OH aos carbonos alfa e beta do $\text{CHOCHCHCH}_3\text{CO}$.

T(K)	k^{CUS} Ad. α SRP	k^{CUS} Ad. β SRP	k^{CCUS} SRP	$k_{T\text{Exp}}^a$	$k_{T\text{Exp}}^b$	$k_{T\text{Exp}}^c$	$k_{T\text{Exp}}^d$	$k_{T\text{Exp}}^e$
243	4,92	79,14	80,27	$5,30 \pm 0,11$				
253	4,23	61,08	65,95	$4,88 \pm 0,19$				
298	2,51	24,28	24,49	$3,48 \pm 0,15$	$2,81 \pm 1,00$	$3,50 \pm 0,38$	$3,30 \pm 0,60$	$1,70 \pm 0,50$
323	2,04	15,99	16,81	$3,06 \pm 0,14$				
348	1,73	11,29	12,34	$2,64 \pm 0,08$				
372	1,53	8,52	9,64	$2,52 \pm 0,13$				

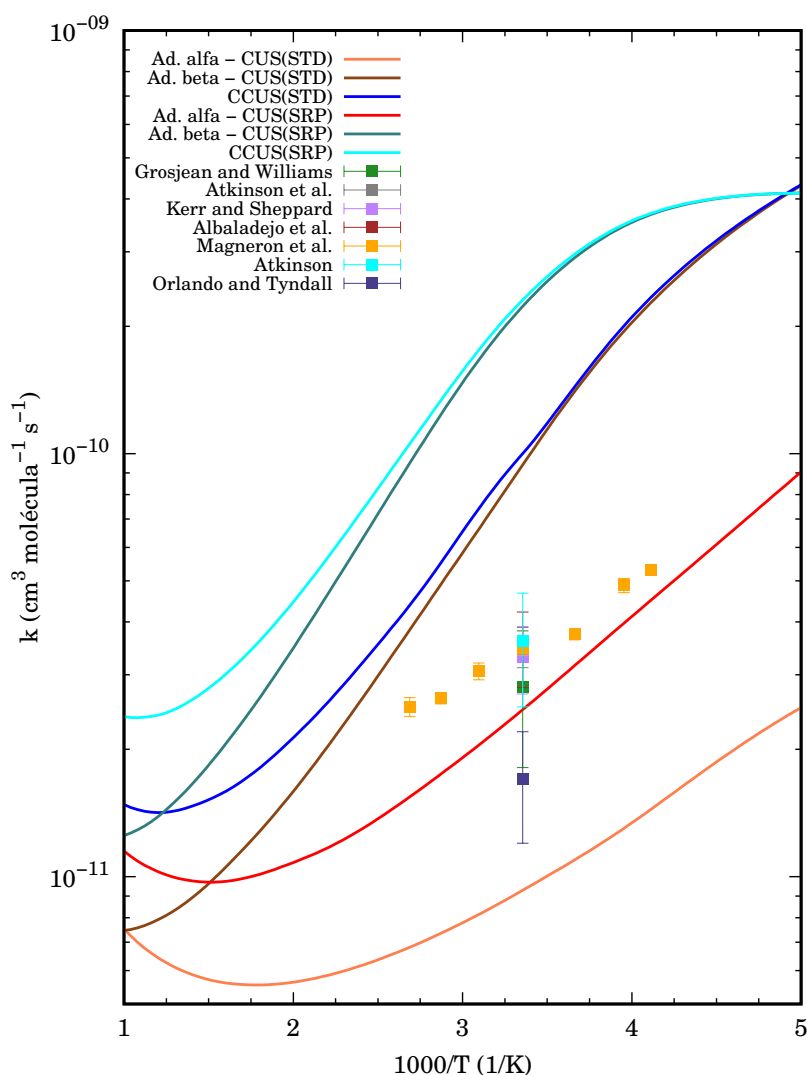
^a Ref. [56];^b Ref. [141];^c Ref. [57];^d Ref. [142];^e Ref. [59];

Figura 4.18: Gráficos de Arrhenius para constante de velocidade térmica total para a reação $\text{CHOCHCHCH}_3 + \text{OH}$, calculada por diferentes abordagens, no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ, com valores experimentais disponíveis na literatura.

Como podemos observar analisando a Figura (4.18), a tendência e os valores para o modelo teórico CUS (SRP) para a adição em α está em excelente concordância com os dados experimentais. Como as investigações experimentais não apontam um produto específico, podemos supor, com base em nossa análise, que o produto descrito pelos dados empíricos se trata do produto de adição do radical hidroxila ao carbono α -carbonílico. Embora o produto de adição α seja o terceiro mais estável dentre os considerados no nível de teoria utilizado em nossa investigação, podemos explicar a preferência na formação deste aduto com base no fato de o carbono α -carbonílico apresentar baixa densidade eletrônica, devido ao efeito indutivo retirador de elétrons da carbonila diretamente ligada a este carbono, e conseqüentemente apresentar carga parcial positiva mais acentuada em relação ao carbono β . Como se trata de uma reação de adição de um radical, a força de atração entre o centro de carga parcial positiva mais acentuada, carbono α -carbonílico, e o radical OH é mais intensa que no caso da interação com o carbono β -carbonílico, e favorece o processo de formação do aduto α .

Estimamos os fatores para a equação de Arrhenius modificada de 3 parâmetros, para os dados obtidos em nossa pesquisa acerca das adições, Tabela (4.23). Como já ressaltamos, estes parâmetros são importantes para possíveis investigações futuras, experimentais ou teóricas, sobre a reação.

Tabela 4.23: Parâmetros de ajuste das constantes de velocidade totais para os modelos STD e SRP.

Reação	Modelo	A	n	B
Ad.	STD	4,37(-19)	2,23	1239
	SRP	3,38(-19)	2,29	1506
Ad.	STD	5,75(-19)	2,06	2143
	SRP	5,30(-18)	1,82	2172
CCUS	STD	3,31(-20)	2,57	2139
	SRP	5,30(-18)	1,82	2172

Capítulo 5

Considerações finais

Neste projeto de tese, determinamos os parâmetros estruturais, energéticos e espectroscópicos dos mínimos e estados de transição gerados na superfície de energia potencial para as reações (R1:) $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}(^3\text{P})$, (R2*:) $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$ e (R3:) $\text{CHOCHCHCH}_3 + \text{OH}$, no nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ. Em seguida, realizamos um estudo cinético para as reações propostas. Determinamos as constantes para as etapas elementares por meio da Teoria do Estado de Transição convencional (TST), Teoria do Estado de Transição Variacional Canônica (CVT) com correção de tunelamento de pequena curvatura (SCT), Teoria do Estado de Transição Variacional com Coordenada de Reação Variável (VRC-VTST) e Teoria do Estado de Transição de Longo Alcance (LR-TST). Aplicamos a Aproximação do Estado Estacionário (AEE) e o modelo matemático proposto pela Teoria Estatística Canônica Unificada (CUS) para o cálculo da constante total para os caminhos que apresentam complexo pré-reativo. O estudo e aplicação do modelo proposto pela CUS, foi fundamental para o desenvolvimento do projeto de pesquisa e foi uma contribuição importante para o nosso grupo de pesquisa, pois nos permite o tratamento cinético de canais que apresentem complexos pré e pós-reativos. Adicionalmente, consideramos a correção anarmônica por meio do fator de escalonamento λ^{Anh} . As constantes totais obtidas em nossa investigação dos sistemas propostos estão em excelente concordância com os valores experimentais, incluindo a tendência apresentada pelas curvas.

Na análise da reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}(^3\text{P})$, destacamos a excelente concordância com os valores experimentais na faixa de temperatura comparada, indicando uma descrição

consistente da estrutura eletrônica e um tratamento acurado da cinética para reação. Ressaltamos a abordagem inédita para a cinética desta reação em nossa investigação. Sobre a descrição para a reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$, salientamos a excelente concordância com as descrições teóricas já presentes na literatura, sobretudo na condição de altas pressões, bem como com os resultados experimentais. Isso é um indicativo de que a escolha do nível de cálculo de estrutura eletrônica e abordagem cinética aplicadas foram suficientes para a descrição do processo reacional. Sinalizamos que esta foi a primeira descrição teórica para a cinética da reação $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$ utilizando a teoria estatística unificada canônica, e que os resultados apresentaram excelente correlação com os obtidos pela teoria RRKM na condição de altas pressões. Acerca da reação $\text{CHOCHCHCH}_3 + \text{OH}$, apontamos a ampliação da descrição da superfície de energia potencial com a inclusão das abstrações dos hidrogênios α e β , inéditos na literatura, bem como o complexo para a abstração do hidrogênio α -carbonílico. Destacamos a conclusão a que chegamos em nossa análise, quanto à indicação dos dados experimentais sobre esta reação se referirem à formação do produto de adição α -carbonílica, em vista da excelente correlação de nossas constantes para este processo e os dados experimentais. Por fim, destacamos como perspectivas futuras para a ampliação do nosso estudo, a análise da variação da pressão nos processos reacionais em conjunto ao cálculo da constante total via o modelo proposto pela teoria CUS.

Referências Bibliográficas

- [1] A. L. SOUTO, *Khan Academy* (2019), Disponível em: <https://pt.khanacademy.org/science/7-ano/desenvolvimento-tecnologico/as-maquinas-termicas/a/evolucao-do-uso-da-energia-ao-longo-da-historia>. Visitado em: 26 de agosto de 2021.
- [2] P. SALAS, Literature Review of Energy-Economics Models, Regarding Technological Change and Uncertainty, 4CMR Working Paper Series 003, University of Cambridge, Department of Land Economy, Cambridge Centre for Climate Change Mitigation Research, 2013.
- [3] C. T. TUGCU, I. OZTURK e A. ASLAN, *Energy Economics* **34**, 1942 (2012).
- [4] J. PAYNE, *Journal of Economic Studies* **37**, 53 (2010).
- [5] I. OZTURK, *Energy Policy* **38**, 340 (2010).
- [6] A. OMRI, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **38**, 951 (2014).
- [7] N. APERGIS e J. PAYNE, *Energy Economics* **31**, 211 (2009).
- [8] N. APERGIS e J. E. PAYNE, *Energy Economics* **34**, 733 (2012).
- [9] N. BOWDEN e J. E. PAYNE, *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy* **5**, 400 (2010).
- [10] B. T. EWING, R. SARI e U. SOYTAS, *Energy Policy* **35**, 1274 (2007).
- [11] C.-C. LEE, *Energy Policy* **34**, 1086 (2006).

- [12] I. OZTURK, *Energy Policy* **38**, 340 (2010).
- [13] U. SOYTAS e R. SARI, *Energy Economics* **25**, 33 (2003).
- [14] EPE, *Empresa de Pesquisa Energética* (2020), Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>. Visitado em: 26 de agosto de 2021.
- [15] K. PROTOCOL, *UNFCCC Website. Available online: http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php (accessed on 1 January 2011)* (1997).
- [16] Y. ZHANG, C. HU, J. ZHANG, W. DONG, Y. WANG, L. SONG et al., *Zhongguo Shengtai Nongye Xuebao/Chinese Journal of Eco-Agriculture* **19**, 966 (2011).
- [17] W.-C. WANG e G. MOLNAR, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **90**, 12971 (1985).
- [18] D. W. KWEKU, O. BISMARCK, A. MAXWELL, K. A. DESMOND, K. B. DANSO, E. A. OTI-MENSAH, A. T. QUACHIE e B. B. ADORMAA, *Journal of Scientific research and reports* , 1 (2017).
- [19] H. RODHE, *Science* **248**, 1217 (1990).
- [20] I. JOHNSON e R. COBURN, *Prime Facts, Industry and Investment, NSW Government* (2010).
- [21] M. F. FACHRUL, A. RINANTI e D. I. HENDRAWAN, *International Journal* **16**, 40 (2019).
- [22] H. DUCKLOW e M. FASHAM, Bacteria in the greenhouse: modeling the role of oceanic plankton in the global carbon cycle, volume 23 of *Environmental microbiology*, pp. 131–422, Wiley-Liss Inc, 1992.
- [23] K. BIERNAT, W. GIS e I. SAMSON-BRĘK, *Silniki Spalinowe* **51** (2012).

- [24] Y. VASUDEVAN, D. GOVINDHARAJ, G. P. UDAYAKUMAR, A. GANESAN e N. SIVARAJASEKAR, A review on the production of biogas from biological sources, in *Sustainable development in energy and environment*, pp. 1–12, Springer, 2020.
- [25] C. PALMER, D. C. UPHAM, S. SMART, M. J. GORDON, H. METIU e E. W. MCFARLAND, *Nature Catalysis* **3**, 83 (2020).
- [26] Y. SONG, E. OZDEMIR, S. RAMESH, A. ADISHEV, S. SUBRAMANIAN, A. HARALE, M. ALBUALI, B. A. FADHEL, A. JAMAL, D. MOON et al., *Science* **367**, 777 (2020).
- [27] K. WITTICH, M. KRÄMER, N. BOTTKKE e S. A. SCHUNK, *ChemCatChem* (2020).
- [28] A. ABDULRASHEED, A. A. JALIL, Y. GAMBO, M. IBRAHIM, H. U. HAMBALI e M. Y. S. HAMID, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **108**, 175 (2019).
- [29] W. BAOWEI, Y. ENCUI, X. GENHUI e H. JINKU, *Chinese Journal of Chemical Engineering* **15**, 44 (2007).
- [30] R. ZHANG, L. SONG, H. LIU e B. WANG, *Applied Catalysis A: General* **443**, 50 (2012).
- [31] Z.-J. ZUO, X.-Y. GAO, P.-D. HAN, S.-Z. LIU e W. HUANG, *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 27500 (2016).
- [32] Y. FENG, J. ZHU, S. WANG, L. YU, Z. HE, Y. QIAN e X. LU, *The Journal of Physical Chemistry A* **125**, 5976 (2021).
- [33] A. AĞIRAL, T. NOZAKI, M. NAKASE, S. YUZAWA, K. OKAZAKI e J. H. GARDENIERS, *Chemical engineering journal* **167**, 560 (2011).
- [34] H. MACHRAFI, S. CAVADIAS e J. AMOUROUX, CO₂ valorization by means of Dielectric Barrier Discharge, in *Journal of Physics: Conference Series*, volume 275, p. 012016, IOP Publishing, 2011.
- [35] Z. CHENG, D. S. BASER, V. SHAH, J. A. FAN e L.-S. FAN, *Energy & Fuels* **34**, 15370 (2020).

- [36] R. SNOECKX e A. BOGAERTS, *Chemical Society Reviews* **46**, 5805 (2017).
- [37] C. DE BIE, J. VAN DIJK e A. BOGAERTS, *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 22331 (2015).
- [38] C.-J. LIU, G.-H. XU e T. WANG, *Fuel Processing Technology* **58**, 119 (1999).
- [39] A. H. KHOJA, M. TAHIR e N. A. S. AMIN, *Energy Conversion and Management* **183**, 529 (2019).
- [40] E. CLEIREN, S. HEJKERS, M. RAMAKERS e A. BOGAERTS, *ChemSusChem* **10**, 4025 (2017).
- [41] Y.-P. ZHANG, Y. LI, Y. WANG, C.-J. LIU e B. ELIASSON, *Fuel Processing Technology* **83**, 101 (2003).
- [42] G. J. M. HAGELAAR, *Modeling of microdischarges for display technology*, Technische Universiteit Eindhoven Eindhoven, 2000.
- [43] W. BROK, J. VAN DIJK, M. BOWDEN, J. VAN DER MULLEN e G. KROESEN, *Journal of Physics D: Applied Physics* **36**, 1967 (2003).
- [44] N. WASHIDA, S. HATAKEYAMA, H. TAKAGI, T. KYOGOKU e S. SATO, *The Journal of Chemical Physics* **78**, 4533 (1983).
- [45] H. SUN, Y.-Z. TANG, Z.-L. WANG, X.-M. PAN, Z.-S. LI e R.-S. WANG, *International journal of quantum chemistry* **105**, 527 (2005).
- [46] R. ATKINSON e J. N. PITTS, *The Journal of Chemical Physics* **67**, 2492 (1977).
- [47] R. CARR JR, I. GAY, G. GLASS e H. NIKI, *The Journal of Chemical Physics* **49**, 846 (1968).
- [48] S. HATAKEYAMA, S. HONDA, N. WASHIDA e H. AKIMOTO, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **58**, 2157 (1985).
- [49] A. C. BROWN, C. E. CANOSA-MAS, A. D. PARR e R. P. WAYNE, *Chemical physics letters* **161**, 491 (1989).

- [50] C. OEHLERS, F. TEMPS, H. G. WAGNER e M. WOLF, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **96**, 171 (1992).
- [51] J. GRUSSDORF, J. NOLTE, F. TEMPS e H. G. WAGNER, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **98**, 546 (1994).
- [52] H. HOU, B. WANG e Y. GU, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2**, 2329 (2000).
- [53] B. XU, J. GARREC, A. NICOLLE, M. MATRAT e L. CATOIRE, *The Journal of Physical Chemistry A* **123**, 2483 (2019), PMID: 30852895.
- [54] A. S. SAVCHENKOVA, A. S. SEMENIKHIN, I. V. CHECHET, S. G. MATVEEV, A. M. MEBEL e A. A. KONNOV, *Combustion and Flame* **218**, 28 (2020).
- [55] T. E. GRAEDEL, D. T. HAWKINS e L. D. CLAXTON, *Atmospheric chemical compounds: sources, occurrence and bioassay*, Elsevier, 2012.
- [56] I. MAGNERON, R. THEVENET, A. MELLOUKI, G. LE BRAS, G. MOORTGAT e K. WIRTZ, *The Journal of Physical Chemistry A* **106**, 2526 (2002).
- [57] R. ATKINSON, S. M. ASCHMANN e J. N. PITTS, *International Journal of Chemical Kinetics* **15**, 75 (1983).
- [58] R. ATKINSON, *Chemical Reviews* **86**, 69 (1986).
- [59] J. J. ORLANDO e G. S. TYNDALL, *The Journal of Physical Chemistry A* **106**, 12252 (2002).
- [60] J. ALBALADEJO, B. BALLESTEROS, E. JIMÉNEZ, P. MARTIN e E. MARTINEZ, *Atmospheric environment* **36**, 3231 (2002).
- [61] A. VEGA-RODRIGUEZ e J. R. ALVAREZ-IDABOY, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 7649 (2009).
- [62] S. EL-TAHER, *Canadian Journal of Chemistry* **87**, 1716 (2009).
- [63] B. SUTCLIFFE, *The Nuclear Motion Problem in Molecular Physics*, volume 28 of *Advances in Quantum Chemistry*, pp. 65–80, Academic Press, 1997.

- [64] N. H. MORGON e K. R. COUTINHO, *Métodos de química teórica e modelagem molecular*, Editora Livraria da Física, 2007.
- [65] F. JENSEN, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley; Sons, Inc., USA, 2006.
- [66] W. PAULI, *Physical Review* **58**, 716 (1940).
- [67] A. SZABO e N. S. OSTLUND, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Inc., Mineola, first edição, 1996.
- [68] C. C. J. ROOTHAAN, *Reviews of Modern Physics* **23**, 69 (1951).
- [69] G. G. HALL e J. E. LENNARD-JONES, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **205**, 357 (1951).
- [70] T. H. DUNNING, *The Journal of Chemical Physics* **90**, 1007 (1989).
- [71] R. A. KENDALL, T. H. DUNNING e R. J. HARRISON, Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions, 1992.
- [72] F. COESTER, *Nuclear Physics* **7**, 421 (1958).
- [73] F. COESTER e H. KÜMMEL, *Nuclear Physics* **9**, 225 (1958).
- [74] J. ČÍŽEK, *The Journal of Chemical Physics* **45**, 4256 (1966).
- [75] L. CHENG, J. GAUSS, B. RUSCIC, P. B. ARMENTROUT e J. F. STANTON, *Journal of Chemical Theory and Computation* **13**, 1044 (2017), PMID: 28080054.
- [76] M. E. HARDING, T. METZROTH, J. GAUSS e A. A. AUER, *Journal of Chemical Theory and Computation* **4**, 64 (2008), PMID: 26619980.
- [77] J. GAUSS e J. F. STANTON, *Chemical Physics Letters* **276**, 70 (1997).
- [78] P. HOBZA, H. L. SELZLE e E. W. SCHLAG, *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 18790 (1996).

- [79] P. HOHENBERG e W. KOHN, *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- [80] N. H. MORGON e R. CUSTODIO, *Química Nova* **18**, 44 (1994).
- [81] J. D. M. VIANNA, S. CANUTO e A. FAZZIO, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [82] W. KOHN e L. J. SHAM, *Physical Review* **140** (1965).
- [83] A. J. COHEN, P. MORI-SÁNCHEZ e W. YANG, *Chemical Reviews* **112**, 289 (2012).
- [84] K. MORGON, N. H. e COUTINHO, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2007.
- [85] P. J. STEPHENS, F. J. DEVLIN, C. F. CHABALOWSKI e M. J. FRISCH, *The Journal of Physical Chemistry* **98**, 11623 (1994).
- [86] Y. ZHAO, B. J. LYNCH e D. G. TRUHLAR, *The Journal of Physical Chemistry A* **108**, 2715 (2004).
- [87] Y. ZHAO e D. G. TRUHLAR, *The Journal of Physical Chemistry A* **108**, 6908 (2004).
- [88] Y. ZHAO e D. G. TRUHLAR, *Theoretical Chemistry Accounts* **120**, 215 (2007).
- [89] A. D. BECKE, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [90] A. D. BECKE, *The Journal of Chemical Physics* **98**, 5648 (1993).
- [91] I. N. LEVINE, *Físico-Química*, volume 2, LTC, 2012.
- [92] D. A. MCQUARRIE e J. D. SIMON, *Physical Chemistry: A Molecular Approach*, University Science Books, Suasalito, 1997.
- [93] S. R. LOGAN, *Journal of Chemical Education* **59**, 279 (1982).
- [94] D. L. CHAPMAN e L. K. UNDERHILL, *Journal of the Chemical Society, Transactions* **103**, 496 (1913).

- [95] H. EYRING, *Journal of Chemical Physics* **3**, 107 (1935,).
- [96] H. EYRING, *Transactions of the Faraday Society* **34**, 41–48 (1938).
- [97] M. G. EVANS e M. POLANYI, *Transactions of the Faraday Society* **31**, 875 (1935).
- [98] E. WIGNER, *Transactions of the Faraday Society* **34**, 29–41 (1938).
- [99] J. I. STEINFELD, J. S. FRANCISCO e W. L. HASE, *Chemical Kinetics and Dynamics*, Editora Livraria da Física, Upper Saddle River, 1999.
- [100] J. HORIUTI, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **13**, 210–216 (1938).
- [101] J. L. BAO e D. G. TRUHLAR, *Chem. Soc. Rev.* **46**, 7548 (2017).
- [102] A. G. S. DE OLIVEIRA FILHO, *Estudo teórico da reação $O(^3P) + HBr$: Superfícies de energia potencial, cinética e dinâmica*, PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2012.
- [103] W.-P. HU, Y.-P. LIU e D. G. TRUHLAR, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **90**, 1715 (1994).
- [104] B. C. GARRETT e D. G. TRUHLAR, *The Journal of Chemical Physics* **76**, 1853 (1982).
- [105] J. O. HIRSCHFELDER e E. WIGNER, *The Journal of Chemical Physics* **7**, 616 (2004).
- [106] Y. GEORGIEVSKII e S. J. KLIPPENSTEIN, *The Journal of Chemical Physics* **122**, 194103 (2005).
- [107] S. J. KLIPPENSTEIN, *The Journal of Chemical Physics* **96**, 367 (1992).
- [108] S. J. KLIPPENSTEIN, *The Journal of Physical Chemistry* **98**, 11459 (1994).
- [109] Y. GEORGIEVSKII e S. J. KLIPPENSTEIN, *The Journal of Physical Chemistry A* **107**, 9776 (2003).

- [110] Y. GEORGIEVSKII e S. J. KLIPPENSTEIN, *The Journal of Chemical Physics* **122**, 194103 (2005).
- [111] J. L. BAO, X. ZHANG e D. G. TRUHLAR, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **113**, 13606 (2016).
- [112] K. E. YOUSAF e K. A. PETERSON, *Chemical Physics Letters* **476**, 303 (2009).
- [113] M. O. PASSOS e T. V. ALVES, *Chemical Physics Letters* **801**, 139723 (2022).
- [114] J. L. NASCIMENTO, M. H. QUEIROZ, R. RIVELINO e T. V. ALVES, *The Journal of Chemical Physics* **160**, 114302 (2024).
- [115] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, B. MENNUCCI, G. A. PETERSON, H. NAKATSUJI, M. CARICATO, X. LI, H. P. HRATCHIAN, A. F. IZMAYLOV, J. BLOINO, G. ZHENG, J. L. SONNENBERG, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, T. VREVEN, J. A. MONTGOMERY, J. E. PERALTA, F. OGLIARO, M. BEARPARK, J. J. HEYD, E. BROTHERS, K. N. KUDIN, V. N. STAROVEROV, R. KOBAYASHI, J. NORMAND, K. RAGHAVACHARI, A. RENDELL, J. C. BURANT, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, M. COSSI, N. REGA, J. M. MILLAM, M. KLENE, J. E. KNOX, J. B. CROSS, V. BAKKEN, C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERTS, R. E. STRATMANN, O. YAZYEV, A. J. AUSTIN, R. CAMMI, C. POMELLI, J. W. OCHTERSKI, R. L. MARTIN, K. MOROKUMA, V. G. ZAKRZEWSKI, G. A. VOTH, P. SALVADOR, J. J. DANNENBERG, S. DAPPRICH, A. D. DANIELS, O. FARKAS, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, J. CIOSLOWSKI e D. J. FOX, Gaussian 09 Revision D.01, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [116] D. FERRO-COSTAS, D. G. TRUHLAR e A. FERNÁNDEZ-RAMOS, Pilgrim - version 1.0, 2019.
- [117] D. FERRO-COSTAS, D. G. TRUHLAR e A. FERNÁNDEZ-RAMOS, *Computer Physics Communications* **256**, 107457 (2020).

- [118] Y. GEORGIEVSKII e S. J. KLIPPENSTEIN, *The Journal of Chemical Physics* **118**, 5442 (2003).
- [119] Y. GEORGIEVSKII e S. J. KLIPPENSTEIN, *The Journal of Physical Chemistry A* **107**, 9776 (2003).
- [120] J. ZHENG, J. L. BAO, R. MEANA-PAÑEDA, S. ZHANG, B. J. LYNCH, J. C. CORCHADO, Y.-Y. CHUANG, P. L. FAST, W.-P. HU, Y.-P. LIU, G. C. LYNCH, K. A. NGUYEN, C. F. JACKELS, A. F. RAMOS, B. A. ELLINGSON, V. S. MELISSAS, J. VILLÀ, I. ROSSI, E. L. COITIÑO, J. PU, T. V. ALBU, A. RATKIEWICZ, R. STECKLER, B. C. GARRETT, A. D. ISAACSON e D. G. TRUHLAR, Polyrate-version 2017, University of Minnesota: Minneapolis (2017).
- [121] A. W. JASPER, S. J. KLIPPENSTEIN e L. B. HARDING, *The Journal of Physical Chemistry A* **111**, 8699 (2007), PMID: 17696414.
- [122] A. D. ISAACSON, D. G. TRUHLAR, S. N. RAI, R. STECKLER, G. C. HANCOCK, B. C. GARRETT e M. J. REDMON, *Computer Physics Communications* **47**, 91 (1987).
- [123] L. G. GAO, J. ZHENG, A. FERNÁNDEZ-RAMOS, D. G. TRUHLAR e X. XU, *Journal of the American Chemical Society* **140**, 2906 (2018), PMID: 29299932.
- [124] X. GUO, R. M. ZHANG, L. G. GAO, X. ZHANG e X. XU, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 24458 (2019).
- [125] I. M. ALECU, J. ZHENG, Y. ZHAO e D. G. TRUHLAR, *Journal of Chemical Theory and Computation* **6**, 2872 (2010), PMID: 26616087.
- [126] H. NIELSEN, The Vibration-rotation Energies of Molecules and their Spectra in the Infra-red, in *Atoms III—Molecules I/Atome III—Moleküle I*, pp. 173–313, Springer, 1959.
- [127] K. M. KUHNER, D. G. TRUHLAR e A. D. ISAACSON, *The Journal of chemical physics* **104**, 4664 (1996).

- [128] J. BLOINO, M. BICZYSKO e V. BARONE, *Journal of Chemical Theory and Computation* **8**, 1015 (2012).
- [129] M. IAN, *Molecular Spectroscopy: Modern Research* , 115.
- [130] Q. ZHANG, P. N. DAY e D. G. TRUHLAR, *The Journal of chemical physics* **98**, 4948 (1993).
- [131] W. B. DEMORE, S. P. SANDER, D. M. GOLDEN, R. F. HAMPSON, M. J. KURYLO, C. J. HOWARD, A. R. RAVISHANKARA, C. E. KOLB e M. J. MOLINA, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, Unknown, 1997.
- [132] D. L. BAULCH, C. T. BOWMAN, C. J. COBOS, R. A. COX, T. JUST, J. A. KERR, M. J. PILLING, D. STOCKER, J. TROE, W. TSANG, R. W. WALKER e J. WARNATZ, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **34**, 757 (2005).
- [133] J. N. BURGHARTZ, M. SOYUER e K. A. JENKINS, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* **44**, 100 (1996).
- [134] R. N. DOMINEY, N. S. LEWIS, J. A. BRUCE, D. C. BOOKBINDER e M. S. WRIGHTON, *Journal of the American Chemical Society* **104**, 467 (1982).
- [135] L. ZHANG, D. G. TRUHLAR e S. SUN, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **117**, 5610 (2020).
- [136] D. BAULCH, C. COBOS, R. COX, C. ESSER, P. FRANK, T. JUST, J. KERR, M. PILLING, J. TROE, J. WARNATZ e R. WALKER, *J.Phys.Chem.Ref.Data* **21** (1992) 3, pp. 411-734 **21** (1992).
- [137] R. J. CVETANOVIĆ, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **16**, 261 (1987).
- [138] J. WARNATZ et al., *Springer-Verlag, New York* **1**, 1 (1984).

- [139] C. CAVALLOTTI, M. PELUCCHI e A. FRASSOLDATI, *Proceedings of the Combustion Institute* **37**, 539 (2019).
- [140] M. CHRISTENSEN e A. A. KONNOV, *Combustion and Flame* **178**, 97 (2017).
- [141] D. GROSJEAN e E. L. WILLIAMS, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* **26**, 1395 (1992).
- [142] J. A. KERR e D. W. SHEPPARD, *Environmental Science & Technology* **15**, 960 (1981), PMID: 22284009.